



Génération d'impulsions haute tension et étude de son impact sur l'évaporation par effet de champ en Sonde Atomique Tomographique

Loïc Rousseau

► To cite this version:

Loïc Rousseau. Génération d'impulsions haute tension et étude de son impact sur l'évaporation par effet de champ en Sonde Atomique Tomographique. Energie électrique. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMR079 . tel-03644247

HAL Id: tel-03644247

<https://theses.hal.science/tel-03644247v1>

Submitted on 19 Apr 2022

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

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



HAL Authorization

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité GENIE ELECTRIQUE

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Génération d'impulsions haute tension et étude de son impact sur l'évaporation par effet de champ en Sonde Atomique Tomographique

**Présentée et soutenue par
Loïc ROUSSEAU**

**Thèse soutenue publiquement le 10/12/2021
devant le jury composé de**

M. Abdelkrim BENCHAIIB	Chercheur HDR – CNAM / SuperGrid Institute – Lyon	Rapporteur
M. Khalid HOUMMADA	Professeur des Universités – IM2NP – Marseille	Rapporteur
M. Baptiste GAULT	Groupe Leader / Professeur – MPIE / ICL – Düsseldorf	Examineur
M. Xavier SAUVAGE	Directeur de recherche CNRS – GPM – Rouen	Examineur
M. François VURPILLOT	Professeur des Universités – GPM – Rouen	Directeur de thèse
M. Kambiz TEHRANI	Enseignant Chercheur – IRSEEM / ESIGELEC – Rouen	Co-encadrant de thèse

Thèse dirigée par Pr. François VURPILLOT - Laboratoire Groupe de Physique des Matériaux (GPM) - UMR CNRS 6634 - Université et INSA de Rouen - Normandie Université

Co-encadrée par Dr. Kambiz TEHRANI - Laboratoire IRSEEM/ ESIGELEC - Normandie Université

L'impossible recule toujours quand on marche vers lui.

Antoine de Saint-Exupéry

Remerciements

Je tiens tout d’abord à remercier François VURPILLOT, directeur de thèse et Kambiz TEHRANI, co-encadrant de thèse, pour m’avoir proposé ce sujet et accepté de le diriger. Merci pour votre patience et votre pédagogie qui m’ont permis d’évoluer durant ces trois années. Ce travail est sans aucun doute le fruit de nos nombreuses discussions.

Je tiens à remercier l’ensemble des membres du jury d’avoir évalué ce travail : Xavier SAUVAGE pour avoir examiné ce travail et m’avoir fait l’honneur d’accepter la présidence de ce jury ; Abdelkrim BENCHAIIB et Khalid HOUMMADA pour avoir accepté d’en être les rapporteurs et Baptiste GAULT pour avoir accepté d’examiner ce travail. Je vous remercie pour vos remarques et questions pertinentes sur mon sujet.

Je souhaite également remercier toutes les personnes du laboratoire GPM avec qui j’ai pu échanger et qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail. Je remercie plus particulièrement l’ensemble de l’équipe d’instrumentation scientifique (ERIS) pour m’avoir partagé leur expérience et leur aide. Merci pour leur bienveillance et leur bonne humeur.

Merci à mes collègues de bureau GPM (anciens et actuels) pour les différents échanges et surtout pour les bons moments et délires de veilles de vacances. C’était une belle aventure. Merci à mes collègues et ami(e)s de l’ESIGELEC pour leur soutien et échanges. Merci pour ces moments de bonne humeur.

Enfin, je remercie ma famille et plus particulièrement mes parents et ma soeur qui m’ont toujours soutenu tout au long de mes études et qui m’ont permis d’en arriver ici aujourd’hui. Je remercie aussi ma compagne pour sa patience, son soutien, son aide... Merci pour tout.

Merci à toutes et tous.

Remerciements

Introduction générale	1
1 La Sonde Atomique Tomographique : les principes physiques	7
1.1 Introduction	9
1.2 Génération de champ électrique et projection ionique	10
1.3 Évaporation par effet de champ	13
1.4 Spectrométrie de masse à temps de vol	20
1.5 Évolutions instrumentales de la sonde atomique	25
1.6 Conclusion	32
2 Les générateurs d’impulsions pour la Sonde Atomique Tomographique	39
2.1 Introduction	41
2.2 Intégration du générateur d’impulsions dans la sonde atomique	42
2.3 Création d’une impulsion	44
2.4 Générateurs d’impulsions utilisés au laboratoire GPM	51
2.5 Design d’un nouveau générateur d’impulsions	57
2.6 Modélisation du commutateur de puissance et intégration dans le générateur d’impulsions	61
2.7 Conclusion	68
3 La Sonde Atomique Tomographique : étude des effets dynamiques	75
3.1 Introduction	76
3.2 Méthodologie	78
3.3 Influence de l’amplitude de l’impulsion	83
3.4 Étude de différentes formes d’impulsions	92
3.5 Vers une réduction des effets dynamiques	97

3.6	Conclusion	103
4	Vers un nouvel usage de la Sonde Atomique Tomographique	109
4.1	Introduction	110
4.2	Nouvelle méthode de mesure des hauteurs de barrières d'énergie	111
4.3	Spectroscopie des phénomènes d'évaporation par effet de champ	119
4.4	Conclusion	130
5	Optimisation des performances de la Sonde Atomique Tomographique	133
5.1	Introduction	134
5.2	Montage et calibration de l'instrument	135
5.3	Validation du fonctionnement du montage instrumental	140
5.4	Conclusion	144
	Conclusion générale	146
	Annexes	150
	Liste des abréviations	156
	Résumé / Abstract	158

La Sonde Atomique Tomographique est une technique d'analyse des matériaux connue par une petite communauté scientifique. Nous pouvons facilement comprendre qu'elle est utilisée pour étudier les atomes dans la matière. Mais pour quels objectifs ? Comment fonctionne cet outil ? Essayons de l'expliquer simplement.

Prenons l'exemple du secteur aéronautique. L'objectif premier d'un avion est de transporter le plus de passagers ou de marchandises possible sur des distances parfois importantes. Un des enjeux majeur concerne l'allègement de l'appareil, pour y intégrer de nouvelles fonctionnalités ou augmenter de la charge utile. En effet, plus la structure d'un appareil sera lourde, plus le dimensionnement du système de propulsion devra être important. Cela signifie plus de besoins techniques et économiques, mais aussi plus de consommation en énergie. Les conséquences sont directes sur les coûts de production, d'utilisation, de maintenance, mais aussi sur la préservation environnementale. Il est important de réduire au maximum ces facteurs pour que les compagnies aériennes puissent se développer, tout en respectant les critères de sécurité, fiabilité et durabilité des appareils.

Ainsi, chaque décision sur le choix des matériaux et des technologies utilisés aura un impact non négligeable sur la conception et l'utilisation du véhicule. La réduction du poids global n'étant possible que par la réduction du poids des différentes parties le constituant, plusieurs secteurs industriels travaillent ensemble pour innover et trouver les meilleurs compromis.

C'est pourquoi, des matériaux tels que le bois ou l'acier ont été remplacés par des alliages métalliques et des matériaux composites pour réaliser les ailes ou le fuselage des avions. Ces derniers sont plus légers, plus faciles à manipuler et plus résistants face aux contraintes de vol (ex : pression, température). Les alliages métalliques sont principalement à base d'Aluminium, dans lesquels d'autres éléments sont ajoutés : Cuivre, Lithium, Argent ou Magnésium. Les matériaux composites sont des assemblages de fibres d'au moins deux composants non miscibles et dont les propriétés se complètent. La réalisation d'un nouveau matériau dépend de la quantité de chaque élément, mais aussi du processus de fabrication qu'il est impératif de maîtriser pour obtenir les caractéristiques requises.

L'allègement de la structure peut aussi se faire à travers le choix d'équipements électroniques

et électriques embarqués adaptés. Dans ce cas, la contrainte de poids est intimement liée à leur volume qui a un impact sur le dimensionnement des systèmes dans lesquels ils sont intégrés et donc sur le dimensionnement global de l'appareil. De ce fait, les technologies en électronique de puissance évoluent vers des technologies nanoélectroniques capables de répondre à ces besoins. Les composants électroniques sont miniaturisés mais doivent conserver les mêmes propriétés de tenue en puissance, température, ou fréquence d'utilisation. C'est pourquoi les matériaux comme le Silicium sont remplacés par du Carbure de Silicium ou du Nitrure de Gallium dans les interrupteurs de puissance. Ici encore, la quantité de chacune des espèces chimiques ainsi que le processus de fabrication doivent être maîtrisées pour optimiser le dispositif électronique.

A travers ces deux exemples, nous remarquons que chaque environnement d'étude est très complexe. De plus, il est important de prévoir son évolution au cours du temps. Le lien avec la recherche fondamentale est essentiel pour le développement de toutes ces technologies. En effet, la compréhension des interactions entre les atomes dans la matière, permet d'établir les propriétés physiques du matériau final (dureté, vieillissement, élasticité etc.), pour ensuite développer de nouveaux procédés de fabrication adaptés aux besoins. Ceci n'est possible que par le développement d'outils numériques et d'instruments scientifiques permettant d'observer, d'analyser et de manipuler la matière à l'échelle atomique. C'est pourquoi depuis plusieurs années, la Sonde Atomique Tomographique a une place importante en Science des Matériaux, car c'est le seul instrument capable d'analyser la composition chimique de la matière en trois dimensions avec une résolution proche de l'atome, soit dix milliardième de mètre, de manière routinière.

Sans entrer dans les détails, nous allons expliquer son fonctionnement en prenant l'exemple d'un matériau métallique. L'échantillon est préparé sous la forme de très petite aiguille, contenant des millions d'atomes liés par une force électrostatique. Le rayon de l'apex est environ de $50nm$, soit dix mille fois plus petit que le diamètre d'un cheveu.

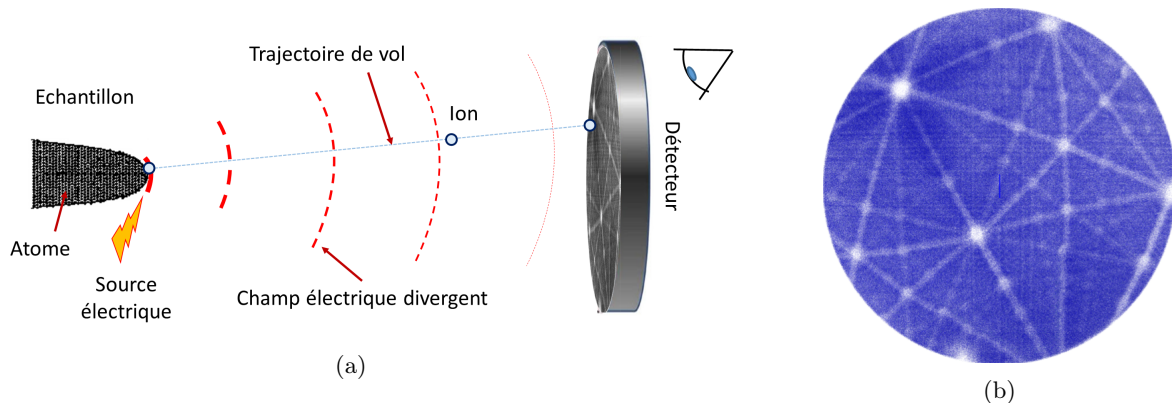


FIGURE 1 – (a) Schéma simplifié du principe de la sonde atomique. (b) Image expérimentale d'impacts d'ions Al^+ sur le détecteur provenant d'une analyse d'Al pur réalisée en LEAP. Les sous-densités (blanches) sont la signature de la structure cristallographique [1]

Pour réaliser une analyse, une source de tension est appliquée sur l'échantillon et un détecteur est positionné en face (figure 1.a). Il peut se représenter comme un quadrillage avec un axe vertical y et un axe horizontal x . Lorsque la tension appliquée est suffisamment importante,

les atomes de surface sont arrachés et deviennent des ions projetés vers le détecteur [2]. La technique de sonde atomique tomographique est donc destructive.

L'ensemble des points d'impacts sur le détecteur forme une image de la surface de l'apex grossie environ d'un à dix millions de fois (figure 1.b). Ce grossissement est lié au champ électrique divergent créé à l'apex et à la distance entre la pointe et le détecteur. Par analogie avec la microscopie optique, l'échantillon joue à la fois le rôle d'émetteur et de lentille. La couleur des points correspond à la nature élémentaire de l'ion détecté. Pour un matériau pur, tous les points ont la même couleur (figure 1.b). Lorsqu'il s'agit d'un alliage, il y a autant de couleurs que d'éléments différents.

Grâce au développement d'algorithmes de reconstruction, il est possible de visualiser l'échantillon en trois dimensions (figure 2). Cela donne accès à la composition et structure intrinsèque du matériau pour définir ses propriétés physiques. A des fins industrielles, cela permet de choisir le matériau adapté ou modifier sa structure et son contenu pour le projet à développer.

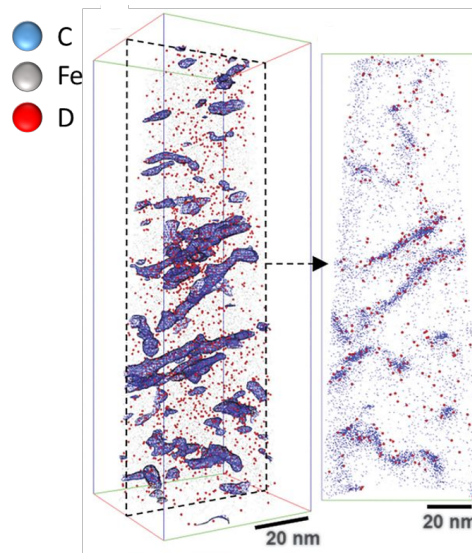


FIGURE 2 – (gauche) Observation d'un volume reconstruit d'un acier martensitique chargé en deutérium (D) analysé en Sonde Atomique [3]. (rouge) Deutérium (D), (gris) Fer (Fe), (bleu) 2% de Carbone (C). Cet échantillon contient une forte densité de dislocations décorées de carbone. (droite) Tranche de 5 nm d'épaisseur montrant les éléments. Les atomes de deutérium sont principalement localisés autour des dislocations.

Comme tout instrument, la Sonde Atomique Tomographique actuelle est encore perfectible en optimisant chacun des éléments la composant : la génération d'impulsions, la géométrie de l'instrument, le détecteur etc. Trois objectifs sont importants dans le processus de développement :

- Comptabiliser [4] : détecter un maximum d'ions dans l'échantillon pour avoir un minimum de perte d'information
- Identifier [4] : définir la nature élémentaire de chaque ion détecté
- Positionner [5] : définir la position exacte des atomes à l'origine des impacts d'ions sur le détecteur

Ce sujet de thèse a pour ambition d'apporter des solutions pour optimiser la quantification

et l'identification des ions à travers des études approfondies sur la génération de l'impulsion haute tension et des phénomènes d'évaporations par effet de champ associés.

Ce mémoire est rédigé d'une manière peu conventionnelle en raison des deux univers d'études sur lesquels les recherches s'appuient : les phénomènes physiques dans la sonde atomique et l'électronique de puissance permettant de générer le champ électrique.

Le chapitre 1 introduit plus en détail la technique de Sonde Atomique Tomographique et les principes physiques sur lesquels la technique repose. Ces notions sont fondamentales pour l'évolution de l'instrument. La fin du chapitre sera consacrée aux principales avancées techniques réalisées afin de définir nos axes de recherches.

Le chapitre 2 est plus indépendant de l'application de la sonde atomique. Il sera consacré à l'électronique de puissance permettant la création des impulsions à haute tension répétées à haute fréquence. En fonction des observations issues du chapitre 1, nous orienterons nos recherches pour définir notre cahier des charges afin de concevoir un générateur d'impulsions. Nous terminerons ce chapitre par une modélisation de ce générateur afin de vérifier les propriétés de l'impulsion.

Le chapitre 3 est le cœur de ce sujet. Grâce à une modélisation précise de l'instrument, nous comprendrons plus en détail les conséquences de la variation de champ électrique créée par l'impulsion sur la trajectoire des ions entre la pointe et le détecteur. Grâce à l'adaptation de méthodes d'analyses existantes, nous visualiserons et quantifierons ces effets dynamiques. Cela nous permettra de proposer plusieurs pistes d'optimisations pour générer une impulsion.

Par ailleurs dans cette étude nous révélerons une autre utilisation inattendue de la Sonde Atomique Tomographique. En effet, dans le chapitre 4 nous montrerons l'importance de la forme des pics de masse qui nous donnent accès aux mécanismes d'évaporations par effet de champs. Cela nous a permis de développer une nouvelle méthode d'analyse des matériaux à partir des données actuelles de Sonde Atomique Tomographique.

Enfin dans le chapitre 5, nous réaliserons un nouveau montage du générateur d'impulsions sur la sonde atomique banc de test du laboratoire et nous validerons les nouvelles performances de l'instrument.

Références

- [1] M. P. Moody, B. Gault, L. T. Stephenson, D. Haley, and S. P. Ringer, “Qualification of the tomographic reconstruction in atom probe by advanced spatial distribution map techniques,” *Ultramicroscopy*, vol. 109, pp. 815–824, June 2009.
- [2] F. Vurpillot, “Field Ion Emission Mechanisms,” in *Atom Probe Tomography*, pp. 17–72, Elsevier, 2016.
- [3] Y.-S. Chen, H. Lu, J. Liang, A. Rosenthal, H. Liu, G. Sneddon, I. McCarroll, Z. Zhao, W. Li, A. Guo, and J. M. Cairney, “Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates,” *Science*, vol. 367, pp. 171–175, Jan. 2020. Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Report.
- [4] W. Lefebvre-Ulrikson, ed., *Atom probe tomography : put theory into practice*. London : Academic Press, 2016. OCLC : ocn957184547.
- [5] G. Da Costa, “Chapter Six - Atom Probe Tomography : Detector Issues and Technology,” in *Atom Probe Tomography* (W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, eds.), pp. 155–181, Academic Press, Jan. 2016.

La Sonde Atomique Tomographique : les principes physiques

Sommaire

1.1	Introduction	9
1.2	Génération de champ électrique et projection ionique	10
1.2.1	Champ électrique à l'extrémité d'une pointe	10
1.2.2	Trajectoires ioniques et formation d'une image	10
1.2.2.1	Modélisations analytiques	11
1.2.2.2	Modélisations numériques	12
1.3	Évaporation par effet de champ	13
1.3.1	Description phénoménologique	14
1.3.2	Modèles numériques ab-initio	15
1.3.3	Modèle actuel	17
1.3.4	Modes d'évaporation	18
1.3.4.1	Évaporation par impulsions laser	18
1.3.4.2	Évaporation par impulsions de tension	19
1.3.4.3	Bilan	19
1.4	Spectrométrie de masse à temps de vol	20
1.4.1	Détermination de la nature de l'ion	20
1.4.2	Construction d'un spectre de masse	21
1.4.2.1	Forme qualitative d'un spectre de masse	22
1.4.2.2	Forme analytique d'un spectre de masse	23
1.4.3	Spectre de masse et résolution en masse	24
1.5	Évolutions instrumentales de la sonde atomique	25
1.5.1	De l'impulsion sur pointe à l'impulsion sur contre-électrode	25
1.5.2	Moyens de compensation d'énergie	26
1.5.2.1	Le réflectron	27
1.5.2.2	La double électrode : post-accélération et post-décélération	28
1.5.3	Étude des formes d'impulsions	29
1.5.3.1	Impulsions de tension subnanosecondes carrées	29
1.5.3.2	Couplage d'une impulsion laser avec une impulsion de tension	31

1.6 Conclusion	32
---------------------------------	-----------

1.1 Introduction

Au début des années 70, la première sonde atomique (Atom Probe) a été inventée à la Pennsylvania State University par Müller, Panitz et MacLane [1]. Cet instrument d'analyse est une innovation majeure pour la science des matériaux. De prime abord, bien que la technique utilisée [2, 3] soit très différente des autres moyens de microscopie, le fonctionnement et l'utilisation de l'instrument sont très simples et requièrent peu de connaissances physiques. Un échantillon est préparé sous la forme d'une fine aiguille, dont le rayon de courbure de l'apex est de quelques dizaines de nanomètre. L'application d'un potentiel électrique de quelques kilovolts sur l'échantillon produit un champ électrique intense, de plusieurs V/nm , par l'effet de pointe [4]. Ce champ électrique en bout de pointe est de l'ordre de grandeur des champs électriques internes aux molécules et atomes. La technique de sonde atomique exploite trois principes physiques :

- L'évaporation par effet de champ [4] : le champ électrique intense permet l'évaporation par effet de champ des atomes de surface, qui provoque l'érosion de la pointe atome par atome.
- Le grandissement de la surface analysée [5] : un détecteur est placé en face de l'échantillon et récolte les atomes. Le grandissement de l'appareil, de l'ordre du million, est lié à l'accélération des ions dans une distribution de champ électrique divergente à proximité de la pointe. En effet, l'échantillon est aussi l'optique de ce microscope. Sa haute résolution spatiale permet la localisation de la position des atomes en surface de l'échantillon.
- La spectrométrie de masse à temps de vol [6] : pour chaque ion détecté, les temps de vol sont calculés pour déterminer leur rapport masse sur état de charge. Cela permet de caractériser les espèces élémentaires dans un échantillon.

Durant les années 80 et 90 [7, 8], plusieurs évolutions majeures ont transformé ce microscope à haute résolution spatiale en un instrument de pointe pour analyser différentes structures de matériaux, comme par exemple : les métaux (acier, base aluminium etc.), les semi-conducteurs (transistor, LED etc.) ou les matériaux pour l'optique [9, 10]. L'analyse 3D des profils de concentration est devenue possible grâce à l'évolution du détecteur d'ions [5], sensible en position et en temps, avec une résolution proche de l'échelle ultime de l'atome. Les premières générations de sondes atomiques 3D ont été inventées par Cerezo, Godfrey et Smith [11], et Blavette et al. [12]. La technique porte maintenant le nom de Sonde Atomique Tomographique (SAT) ou Atom Probe Tomography (APT) en Anglais, pour souligner le processus de reconstruction pour produire les images des volumes analysés. Néanmoins, les trois principes physiques fondamentaux de la sonde atomique sont restés identiques.

Dans ce chapitre, nous détaillerons ces trois principes et les conséquences sur les performances de l'instrument, en particulier sur l'analyse par spectrométrie de masse à temps de vol qui est le coeur de cette thèse.

1.2 Génération de champ électrique et projection ionique

Cette première partie introduit différents phénomènes liés au champ électrique. Dans un premier temps, une approche générale explique comment le champ électrique nécessaire à l'évaporation par effet de champ est produit à l'extrémité d'un échantillon. La conséquence sur la projection des particules chargées sera expliquée par la suite.

1.2.1 Champ électrique à l'extrémité d'une pointe

Le champ électrique en sonde atomique [4] est régi par l'effet de pointe et l'application des équations de Maxwell. L'échantillon est préparé sous la forme d'une fine aiguille, dont l'extrémité peut être modélisée par un cône de quelques microns de long et dont l'apex globalement hémisphérique, présente un rayon de courbure de quelques dizaines de nanomètre ($20 - 100nm$). Une tension positive V est appliquée sur l'échantillon placé dans un environnement ultra-vide de $10^{-10}mbar$. Les charges et les lignes de champ électriques sont concentrées à l'apex. Cette extrémité peut être assimilée à une surface sphérique polarisée dans l'espace libre. Le champ électrique F en surface d'une sphère chargée s'exprime facilement par l'application du théorème de Gauss ($F = V/R$). Ainsi, avec un potentiel électrique de plusieurs kilovolts, ce champ électrique peut atteindre plusieurs dizaines de V/nm ($10 - 60V/nm$). Ces valeurs sont similaires au champ interne des molécules et atomes.

Ce modèle est bien sûr très approximatif et réducteur. Néanmoins, une relation linéaire entre le potentiel, le rayon de courbure et le champ est conservée dans les descriptions actuelles. Ainsi l'approximation du champ électrique réel appliqué à la pointe est définie par l'équation 1.1 [4] :

$$F = \frac{V}{k_f R} \quad (1.1)$$

Avec V le potentiel (positif) appliqué, R le rayon de l'apex de la pointe. Le facteur de champ k_f , classiquement compris entre 2 et 8 [13, 14, 15, 16], dépend principalement de la géométrie réelle de l'émetteur et de son environnement, par exemple l'angle de cône de la pointe ; et de la géométrie électrostatique de la sonde atomique, comme par exemple la distance pointe / contre-électrode. Ce facteur k_f n'est donc pas une constante, mais une semi-constante faiblement variable, qu'il est nécessaire d'évaluer pour chaque configuration de sonde atomique. Si de nombreux modèles analytiques ont été développés pendant les années 50 à 80 [17], la définition de ce paramètre nécessite des modèles numériques plus avancés [18].

1.2.2 Trajectoires ioniques et formation d'une image

Lorsqu'un ion quitte la surface de la pointe, il est rapidement accéléré dans la distribution de champ divergente produite par l'échantillon polarisé. La restitution de l'image sur le détecteur est principalement due à la compréhension de la distribution de champ électrique entre la pointe et le détecteur qui définit la trajectoire des ions.

1.2.2.1 Modélisations analytiques

Les premières méthodes classiques utilisent des algorithmes dont les expressions de champ autour de l'échantillon sont représentées par un modèle hyperboloïdal [19] ou paraboloidal [20, 21] en raison de l'approximation du sommet de la pointe représentée par une surface sphérique de rayon R sur un cône tronqué avec un angle de cône α . Ces deux modèles les plus courants ont été comparés dans une étude menée par Moy et al.[22]. Plusieurs formes de pointes sont simulées, puis comparées à des formes réelles de pointes taillées par électrochimie. Il est montré que le modèle paraboloidal semble être le plus adapté pour représenter la forme d'un échantillon. La figure 1.1 schématise le modèle paraboloidal de la distribution du champ entre la pointe et le détecteur, permettant de calculer les trajectoires des ions.

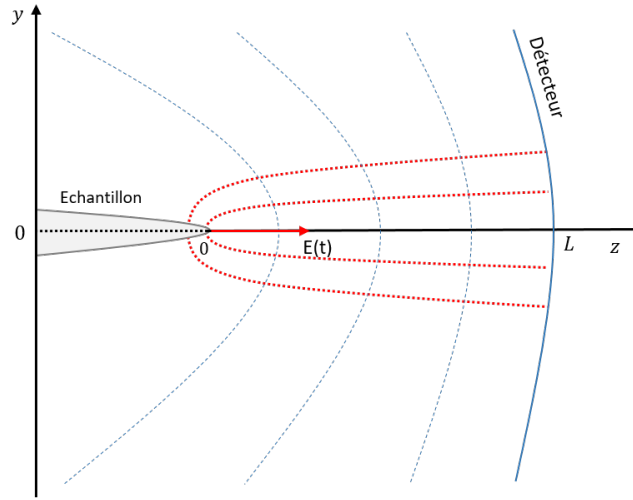


FIGURE 1.1 – Schéma d'un modèle paraboloidal. Les flèches rouges représentent les lignes de champ électrique, les pointillés bleus représentent les surfaces équipotentielles.

Cette représentation simplifiée et symétrique (selon l'axe z) de l'échantillon dans son environnement a permis d'écrire les premières équations standards du mouvement d'un ion suivant les axes (y, z) par rapport à la distribution du champ électrique [23, 24]. Celles-ci sont calculées à partir d'une équation différentielle du second ordre (équation 1.2) :

$$2[\phi(y, z) - 1] \frac{dy^2}{dz^2} = \left[\frac{d\phi(y, z)}{dy} - \frac{d\phi(y, z)}{dz} \frac{dy}{dz} \right] (1 + \left| \frac{dy}{dz} \right|^2) \quad (1.2)$$

Avec : $\phi(y, z)$ un paramètre adimensionné et indépendant du potentiel V , $\phi = 1$ en tout point de l'émetteur et $\phi = 0$ en tout point sur le détecteur ; $z = r \cos(\theta)$ and $y = r \sin(\theta)$ en coordonnées polaires.

Il est alors possible d'obtenir les trajectoires des ions par intégration numérique de l'équation 1.2. Notons que la trajectoire définie est indépendante de la charge n , de la masse m , et du potentiel V appliqué [24]. Les paramètres importants sont la géométrie de la pointe et du détecteur.

Néanmoins, cela a permis de développer les premiers algorithmes de reconstruction. À partir de l'image obtenue sur le détecteur par les points d'impact (X, Y) , une loi projection inverse

donne la position réelle des points (x, y) des atomes sur la surface la pointe considérée hémisphérique (figure 1.2) [25]. Un point de projection P est défini à une distance ξR de la surface de l'apex A .

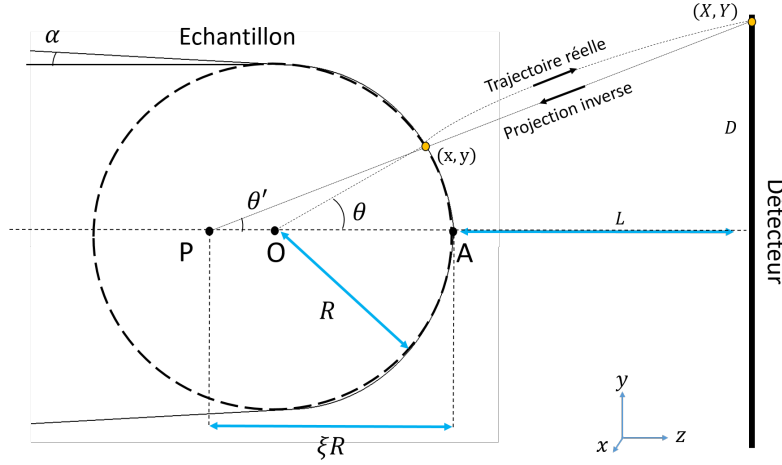


FIGURE 1.2 – Création d'une image par projection inverse de la pointe (non à l'échelle). P : point de projection, O : origine, A : apex de la pointe

La projection quasi-stéréographique [25, 26] donne au premier ordre les relations suivantes (équation 1.3) :

$$\begin{cases} x = \frac{X}{M} = \frac{X}{L}\xi R \\ y = \frac{Y}{M} = \frac{Y}{L}\xi R \end{cases} \quad (1.3)$$

Avec M le facteur de grandissement et ξ le facteur de compression ($1 \leq \xi \leq 2$). Cette compression de trajectoire est créée par l'application d'un champ électrique variable autour de la pointe. Les relations entre l'angle théorique de départ θ , l'angle de reconstruction (ou de projection) θ' et le facteur de compression ξ sont déterminées au premier ordre suivant l'équation 1.4 :

$$\begin{cases} \theta' = \arctan\left(\frac{Y_P}{L}\right) \\ \theta = \xi\theta' \end{cases} \quad (1.4)$$

1.2.2.2 Modélisations numériques

Avec le développement de matériaux plus complexes, ces modèles analytiques peuvent donner des artefacts de reconstruction [17, 18]. En effet, la distribution de champ est considérée homogène sur la surface de l'apex et la géométrie exacte de l'instrument est difficile à prendre en compte.

Des méthodes numériques plus proches des phénomènes physiques en jeu ont été développées pour calculer des trajectoires d'ions. L'objectif étant de mieux comprendre l'évolution de la morphologie de la pointe, mais aussi les mécanismes de diffusion de surface précédant l'évaporation par effet de champ. Ces différents modèles sont discutés dans la littérature [17, 27].

Pour l'étude de certains paramètres de reconstruction très dépendants de l'environnement

électrostatique d'analyse, tels que le facteur de champ k_f ou encore le facteur de compression ξ , il est nécessaire de réaliser des modèles géométriques précis. En effet, dans les méthodes numériques précédentes, ces derniers coefficients sont souvent considérés constants car la prise en compte de l'environnement électrostatique de la chambre d'analyse est très complexe. C'est pour cela qu'un premier modèle géométrique [18] a été réalisé sur un logiciel commercial Lorentz-2E [28], pour étudier et quantifier la dépendance de ces deux paramètres par rapport à divers facteurs relatifs à la géométrie de la sonde atomique et de l'échantillon. Ces travaux ont permis de formuler des relations empiriques qui permettent de prédire leurs valeurs en connaissant la configuration de l'instrument.

Dans notre étude [29], nous cherchons à approfondir les effets spatiaux et temporels créés par la variation de champ sur la trajectoire des ions. Nous avons choisi d'adapter un modèle géométrique issus des travaux de Loi et al. [18], pour simuler les effets des impulsions électriques sur l'évaporation par effet de champ des ions. La figure 1.3 montre une simulation du champ électrique sur la pointe de rayon $R = 60nm$ et d'angle $\theta = 87^\circ$, sur laquelle est appliquée une tension continue de $V_{DC} = 5kV$. Ce potentiel crée un champ électrique intense de $F = 30V/nm$ à l'apex de la pointe.

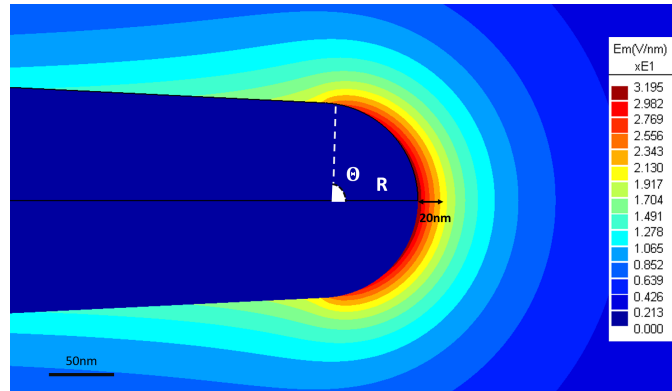


FIGURE 1.3 – Modélisation réalisée sur le logiciel Lorentz-2E. L'échantillon de rayon d'apex de $60nm$ est soumis à un potentiel positif de $V_{DC} = 5kV$. Cela crée un champ électrique de $F = 30V/nm$

Grâce à cette méthode nous approfondirons les phénomènes d'aberrations chromatiques (déviations de trajectoire dépendantes des espèces) [30], mais aussi de déficit en énergie accentué par la fraction d'impulsion employée (équation 1.7) [29]. Ces études seront expliquées plus en détails dans le chapitre 3. Notons que ce modèle se rapproche d'un modèle paraboloidal. Les lignes de champ sont calculées grâce une Boundary Element Method (BEM, Annexes 1) [31] pour prendre avec exactitude la forme de la pointe et des autres surfaces : contre-électrode, structure de la sonde atomique etc. (chapitre 3, figure 3.1).

1.3 Évaporation par effet de champ

Le principe fondamental de la sonde atomique est l'évaporation par effet de champ. Bien que ce terme ne soit pas le plus adapté au phénomène physique de la transformation d'un matériau passant d'un état solide à un état ionique, il est visuel et décrit de façon simplifiée

cet évènement.

1.3.1 Description phénoménologique

Ce mécanisme permet sous l'effet d'un champ électrique intense, d'arracher "un par un" les atomes de surface de l'échantillon (figure 1.4.a), qui sont rapidement évaporés par effet de champ et projetés dans la distribution divergente de champ électrique régnant près de l'échantillon. Ce processus est traduit expérimentalement par une loi d'Arrhenius classique [32], pour laquelle le flux d'évaporation ϕ (équation 1.5) est dépendant de la température T appliquée à l'échantillon et du seuil d'énergie Q que l'atome devra franchir pour s'évaporer par effet de champ.

$$\phi = A \exp\left(\frac{-Q(F)}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

Avec A une constante et k_B la constante de Boltzmann. Cette barrière d'énergie diminue en fonction du champ électrique. Le schéma présenté sur la figure 1.4.b, montre cette évolution qui est le centre d'intérêt des discussions depuis ces 60 dernières années.

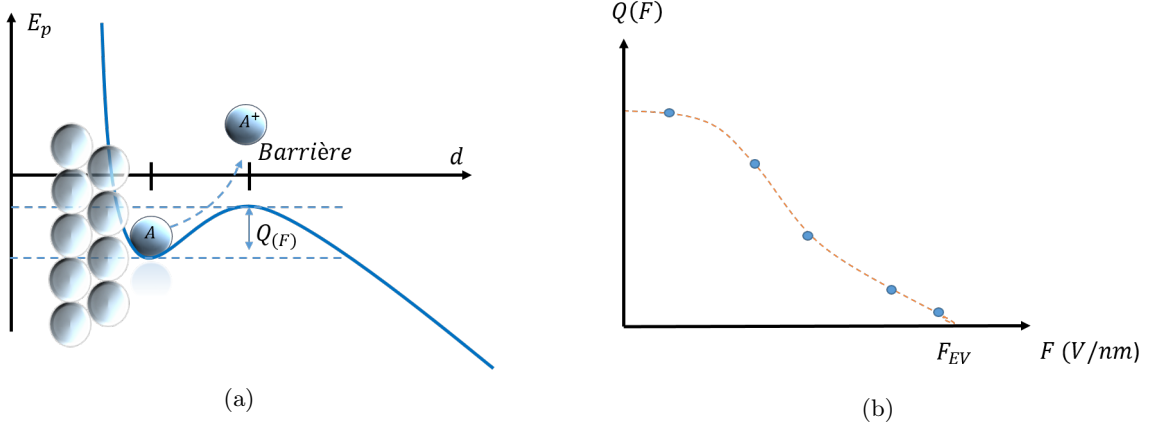


FIGURE 1.4 – (a) Représentation simplifiée du processus d'évaporation par effet de champ. L'atome A est confiné dans un puits d'énergie dont la hauteur Q_A correspond au seuil à franchir pour que l'atome soit arraché de la surface de la pointe sous la forme d'un ion A^+ . Cela se produit lorsque le champ électrique est intense : $F \sim F_{EV}$. (b) Graphique simplifié de la variation de la barrière d'énergie en fonction du champ électrique appliqué sur la pointe. L'atome s'évapore par effet de champ lorsque la barrière d'énergie correspond à une fraction d'électron volt (eV) pour un champ F proche du champ d'évaporation F_{EV}

Il a été décrit phénoménologiquement par E.W. Muller en 1951 [3], comme le passage thermodynamique d'un atome lié à la surface, à un ion détaché de la pointe. De façon très empirique, l'évaporation par effet de champ d'un matériau donné est contrôlée par deux paramètres physiques : la température T et le champ électrique F existants en surface de l'échantillon. Ces paramètres ont une influence directe sur les performances de l'instrument, telle que la résolution en masse ou bien les paramètres de reconstructions. Historiquement, plusieurs modèles d'évaluation de la barrière d'énergie en fonction du champ appliqué ont été développés [32, 33, 34, 35, 36]. Ceux-ci bien que largement utilisés par la communauté, sont très simplifiés et peu représentatifs des réelles observations expérimentales. Nous ne détaillerons pas ces différentes méthodes que nous pouvons retrouver dans la littérature [4, 37].

1.3.2 Modèles numériques ab-initio

A l'échelle atomique, les distributions du champ électrique et des charges ne sont pas homogènes. La compréhension des phénomènes d'évaporation par effet de champ nécessite de prendre en compte les interactions physiques entre les noyaux atomiques et les électrons constituant la matière. En effet, le déplacement d'un atome sur la surface a des conséquences sur son environnement qui ne peuvent être négligées. La non trivialité du phénomène contraint les modèles d'évaporation à prendre en compte tous ces paramètres pour être au plus proche des phénomènes physiques. Pour cela, des modèles ab-initio sont développés depuis le début des années 2000.

Le modèle numérique 3D de Sanchez et al. [38] représente l'évaporation d'une couche atomique d'Aluminium Al(111). Le volume analysé consiste en une double surface de 4x4 atomes sur une profondeur de 5 couches atomiques (figure 1.5.a). L'atome d'aluminium (Al) étudié est placé au milieu de la cellule. Un champ électrique est créé par l'application d'une charge positive $+q$ en surface et d'une charge équivalente négative $-q$ aux limites du volume à quelques Angströms de la surface (figure 1.5). Pour définir l'évolution du champ, une approximation de densité locale (LDA) de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) est appliquée.

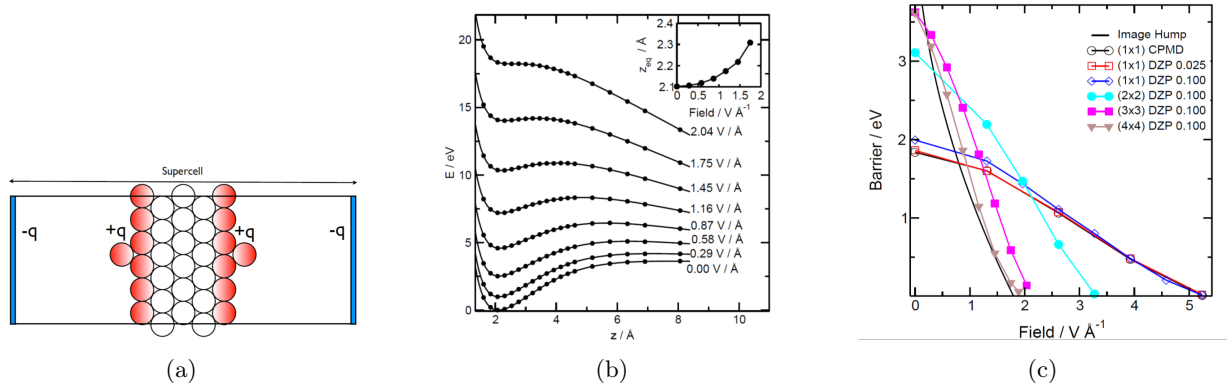


FIGURE 1.5 – Figures issues de [38]. (a) Modèle géométrique de la surface d'Al/Al(111), (b) Énergie en fonction de la distance de l'adatom qui s'évapore à la surface pour différents champs appliqués. (c) Evolution de la barrière d'énergie $Q(F)$ pour différents modèles de simulation. Le modèle 4x4 est celui représentant le mieux ce phénomène.

Pour chaque valeur de charge (ou de champ électrique) injectée dans le volume simulé, l'énergie totale de l'atome d'aluminium s'évaporant est calculée en fonction de son déplacement par rapport à la surface d'équilibre vers l'espace libre. Le résultat de la simulation est présenté sur la figure 1.5.b. Lorsqu'il n'y a pas de champ, le modèle montre un état énergétique stable à environ 0.2nm de la surface. Les forces attractives coulombiennes de liaison entre les atomes et les forces inter-atomiques répulsives des noyaux se compensent. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la forme de la barrière change. Le puits de potentiel diminue, jusqu'à s'effacer pour un champ électrique critique de $20V/nm$. A cet instant, l'état stable est loin de la surface, l'atome est évaporé par effet de champ. La figure 1.5.c, montre l'évolution de la barrière Q en fonction du champ F appliqué. Le résultat trouvé par la simulation 4x4 est en accord avec les valeurs de champ d'évaporation que l'on peut trouver expérimentalement, soit environ $20V/nm$.

Un second modèle développé par Ono et al [39, 40] définit l'évolution de $Q(F)$ pour une surface de Tungstène W(011) ou Molybdène Mo(011). Les valeurs trouvées sont proches des valeurs expérimentales. Pour le W(011) le champ d'évaporation est d'environ $60V/nm$ pour une valeur expérimentale de $57V/nm$. Pour le Mo(011), la valeur trouvée est de $50V/nm$ pour $46V/nm$ expérimentalement.

Jusque très récemment, les modèles ab-initio continuent de se perfectionner pour décrire avec plus de rigueur les interactions et les variations énergétiques à la surface du matériau. Les modèles actuels [41, 42] prennent en compte les relaxations de surface et les mouvements préliminaires à l'évaporation. Comme le montre la figure 1.6.a [42], le processus exact de l'évaporation par effet de champ d'un atome est complexe. Il comporte deux étapes qui ne peuvent être décrites par de simples considérations analytiques. Il est montré une forte possibilité de déplacement (rolling-up) de l'atome sur la surface de la pointe avant d'être évaporé par effet de champ.

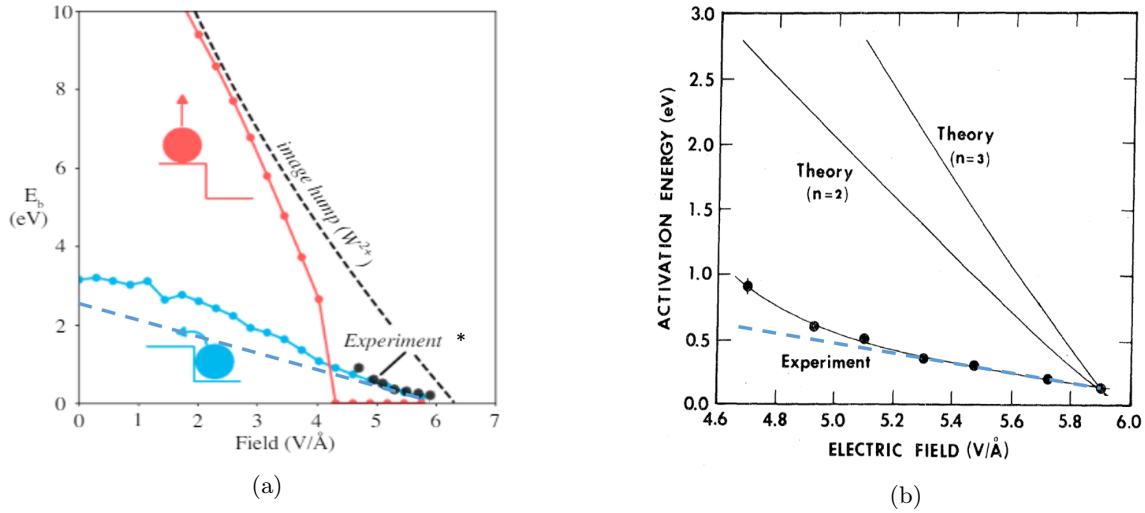


FIGURE 1.6 – Figures issues de [42]. (a) Evolution de la barrière d'énergie en fonction du champ électrique appliqué pour du W(10 8 1). En bleu, la variation de la barrière provoqué par un mouvement de l'atome sur la surface. En rouge, le modèle est établi pour un adatom arraché sur un bord de terrasse. Le modèle est comparé à des résultats expérimentaux (*) issus de [43], et à un calcul théorique de la hauteur de barrière du W^{2+} suivant le modèle de Müller. (b) Résultats expérimentaux issus de [43]. Une aide visuelle (lignes pointillées) est ajoutée pour montrer l'évolution linéaire de la barrière d'énergie pour des champs proches du champ d'évaporation.

Les résultats des simulations (figure 1.6.a) montrent une grande concordance de l'évolution de la barrière d'énergie du tungstène avec les résultats expérimentaux réalisés par Kellogg et al. [43] sur un échantillon de tungstène pur (figure 1.6.b). Dans la zone usuelle d'application ($\sim 0.8F_{EV}$) de l'évaporation par effet de champ, l'évolution de $Q(F)$ peut être approchée par une équation linéaire, que nous définirons dans le paragraphe suivant.

Le dernier modèle développé par Ohnuma [44] (figure 1.7.a), s'est intéressé aux phénomènes d'évaporation pour le Fe, Cu, Si, et Mn dans une structure Fe en incluant le phénomène de mouvement de surface de l'atome avant l'évaporation par effet de champ. Il est clairement montré que la hauteur de la barrière d'énergie diffère en fonction des espèces chimiques et de la structure du matériau. Sur le graphique (figure 1.7.b) [44], il est intéressant de constater une

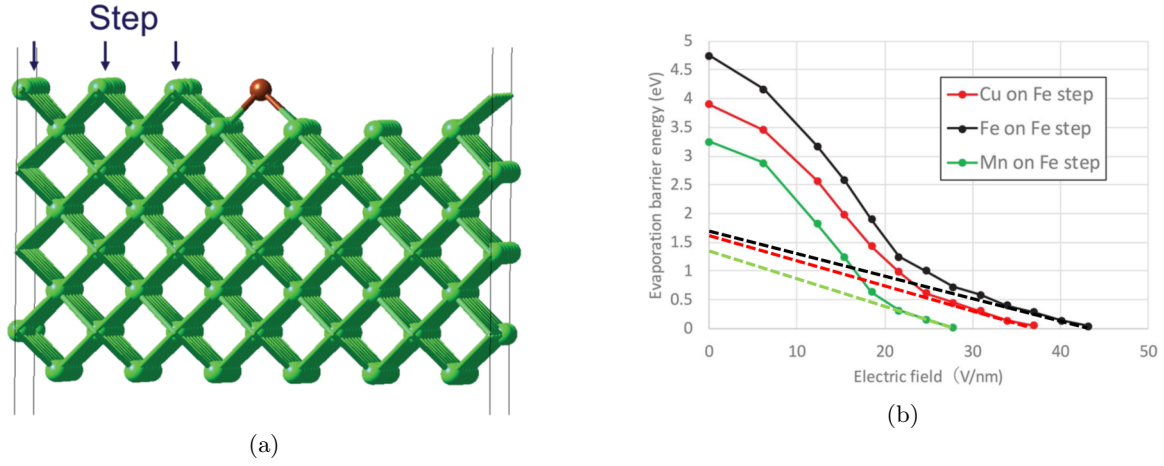


FIGURE 1.7 – Figures issues de [44]. (a) Structure d'un atome de cuivre Cu évaporé par effet de champ sur un matériau de Fer $Fe(001)$, (b) Résultat de l'évolution de la barrière d'énergie en fonction du champ électrique pour le Fe (noir), le Cu (rouge) et le Mn (vert). Une aide visuelle (lignes pointillées) est ajoutée pour montrer l'évolution linéaire de la barrière d'énergie pour des champs proches du champ d'évaporation.

nouvelle fois que l'évolution $Q(F)$ peut être approchée par une équation linéaire pour des champs proches du champ d'évaporation. Les valeurs de barrière d'énergie ainsi trouvées à champ nul sont situées entre 1 et $2eV$.

1.3.3 Modèle actuel

Dans la pratique actuelle, l'approche la plus simple et la plus courante suppose une diminution linéaire de la barrière d'énergie de hauteur C pour un champ électrique $F > 0.8F_{EV}$ et à basse température ($20-80K$). Ces paramètres correspondent aux ordres de grandeur utilisés en sonde atomique. Expérimentalement, seuls deux cas de mesure de la barrière d'énergie sont bien documentés : Rh [45] et W[43]. Ces matériaux sont des métaux réfractaires, pour lesquels il est possible de contrôler le champ d'évaporation sur une large gamme de températures appliquées au moyen d'un protocole complexe. Les résultats sont présentés sur le graphique (figure 1.8).

Pour vérifier cette constatation, nous avons réalisé une expérience similaire sur un échantillon d'Aluminium pur, pour lequel nous avons fait des mesures à différentes températures de 25K à 100K. La barrière d'énergie mesurée expérimentalement correspond bien à une droite linéaire qui peut être modélisée par l'équation 1.6 :

$$Q(F) = C(1 - \frac{F}{F_{EV}}) \quad (1.6)$$

Où C (aussi noté Q_0) est l'énergie d'activation, F le champ électrique appliqué sur la pointe et F_{EV} le champ d'évaporation propre au matériau. Dans l'équation 1.6, C est le paramètre principal puisque le champ F appliqué est facilement estimé à partir des mesures de tension appliquée sur la pointe. Sur la figure 1.6, les barrières d'énergie à champ nul sont : $C_W = 2.7eV$, $C_{Rh} = 1.7eV$, $C_{Al} = 0.5eV$. Nous reviendrons sur cette méthode expérimentale dans le chapitre 4.

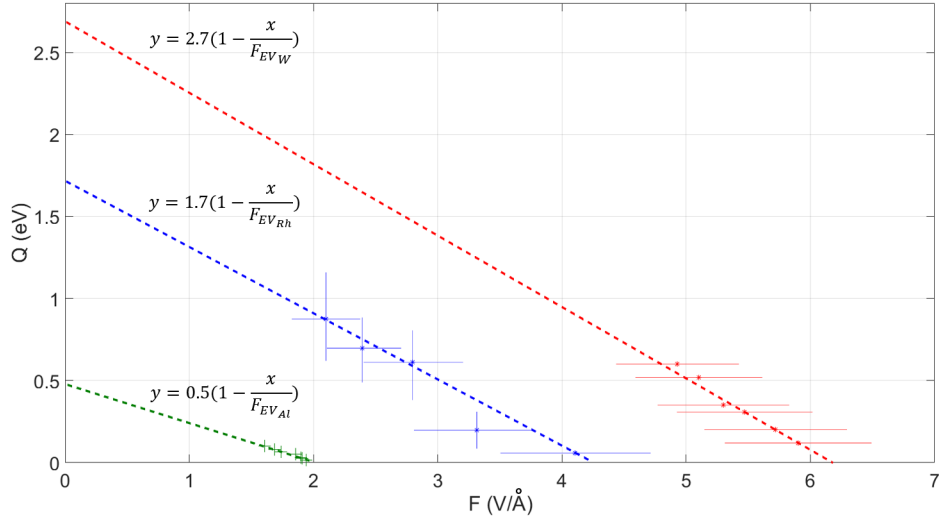


FIGURE 1.8 – Données expérimentales de l'évolution de la barrière d'énergie en fonction du champ d'évaporation pour le Rhodium *Rh* [45] (bleu) et le tungstène *W* [43] (rouge). Chaque point correspond à une température à laquelle la barrière Q est mesurée pour un champ d'évaporation F correspondant. En pointillé, il est présenté l'équation linéaire suivant l'équation 1.3. (vert) résultat expérimental pour un échantillon d'Aluminium *Al* pur réalisé sur un LEAP 5000

1.3.4 Modes d'évaporation

Aujourd'hui, deux types de sonde atomique sont développées pour déclencher l'évaporation par effet de champ des atomes.

1.3.4.1 Evaporation par impulsions laser

Les sondes atomiques à impulsions laser [46, 47] sont principalement destinées aux matériaux isolants et semi-conducteurs qui ne permettent pas un bon passage d'une impulsion électrique. L'échantillon est placé dans une chambre à ultra-vide ($2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$) afin de négliger toutes les interactions avec les particules environnantes sur les trajectoires des ions en vol. Une tension continue (V_{DC}) et une température initiale (T) y sont appliquées. Cela crée un champ électrique environnant proche du champ d'évaporation ($F \sim 0.8 F_{EV}$), mais insuffisant évaporer les atomes. Pour déclencher le processus, un faisceau laser va produire une impulsion thermique de l'ordre de quelques picosecondes sur l'échantillon. Cette élévation de température peut se représenter sous la forme d'une onde gaussienne, mais l'évolution réelle dépend des caractéristiques d'échauffement et de refroidissement de l'échantillon [46, 48]. Comparé au mode d'évaporation par impulsion de tension, cette méthode présente quelques désavantages. L'évaporation des atomes n'est pas produite au maximum de l'impulsion. Cela crée une dispersion en temps visible par une traîne importante des pics de masse. De plus, l'échauffement local sur l'apex dépendant de la focalisation et de l'intensité du laser, crée un champ électrique environnant non homogène sur la surface de la pointe. Cela dégrade les performances spatiales de la sonde atomique [49].

1.3.4.2 Évaporation par impulsions de tension

Les sondes à impulsions de tension sont quant à elles utilisées pour les matériaux conducteurs, tels que les métaux. Les conditions initiales sont les mêmes que précédemment, l'échantillon est placé dans une chambre ultra-vide, porté à basse température ($T < 100K$) et soumis à un potentiel continu positif. Des impulsions nanosecondes de tension sont ajoutées pour réduire la barrière d'énergie à une fraction d'électron-volt (eV) afin d'évaporer les atomes [50]. Leur amplitude V_p de l'ordre du kilovolt correspond à une fraction f_p du potentiel continu V_{DC} appliqué sur l'échantillon. Ainsi le potentiel total V s'exprime (équation 1.7) [4] :

$$V = V_{DC}(1 + f_p) = V_{DC} + V_p \quad (1.7)$$

Notons que $f_p = V_p/V_{DC}$, est fixée en début d'expérience entre 10 et 30%.

Le caractère aléatoire du processus d'évaporation se représente par une loi d'Arrhenius [4], qui exprime la probabilité d'évaporation d'un atome sur une impulsion utile (équation 1.6). Ce flux d'évaporation est principalement dépendant de la valeur du champ électrique F à l'extrémité de la pointe (équation 1.1). Il est considéré que le maximum de probabilité d'évaporation par effet de champ d'un atome K_{max} se réalise lorsque $F = F_{EV}$ pour une tension $V = V_{max}$. Le taux d'évaporation, peut alors s'écrire (équation 1.8) :

$$\frac{K(t)}{K_{max}} \propto \exp\left(-\frac{Q(F(t))}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{C}{k_B T} \left(1 - \frac{V(t)}{V_{max}}\right)\right) \quad (1.8)$$

Si on note, $f(t)$ la représentation temporelle de l'impulsion et $\alpha_p = V_p/(V_{DC} + V_p)$ la contribution d'impulsion, alors l'équation 1.8, se simplifie comme suit (équation 1.9) :

$$\frac{K(t)}{K_{max}} \propto \exp(-a\alpha_p(1 - f(t))) \quad (1.9)$$

Avec $a = C/k_B T$; k_B est la constante de Boltzmann ($8,617.10^{-5} eV.K^{-1}$), T est la température (K).

L'équation 1.9 montre que plusieurs paramètres agissent fortement sur l'évolution du flux d'évaporation. La variation étant exponentielle (équation 1.5), l'amplitude du flux est très sensible à la forme de l'impulsion de tension proche de son maximum. La largeur du flux d'évaporation dépend de la largeur de l'impulsion de tension $f(t)$, tel que $dt_p = 5dt$ (figure 1.11). Le produit $a\alpha_p$ doit être maximisé, pour réduire cette période de flux. Si l'on considère $\alpha_p \ll a$ et C comme un paramètre non variable (intrinsèque au matériau), il faut agir sur la température T d'évaporation qui doit être la plus petite possible. Cela permet aussi de réduire l'agitation thermique des atomes en surface de la pointe [4].

1.3.4.3 Bilan

Dans la zone d'application ($F > 0.8F_{EV}$) [4, 37, 51] et en combinant les équations 1.5 et 1.6, la rapport F/F_{EV} montre une évolution linéaire en fonction de la température T (équation 1.10), telle que :

$$\frac{F}{F_{EV}} = 1 - aT \quad (1.10)$$

La représentation graphique (figure 1.9) résume les paramètres clés de l'évaporation par effet de champ suivant l'équation 1.10.

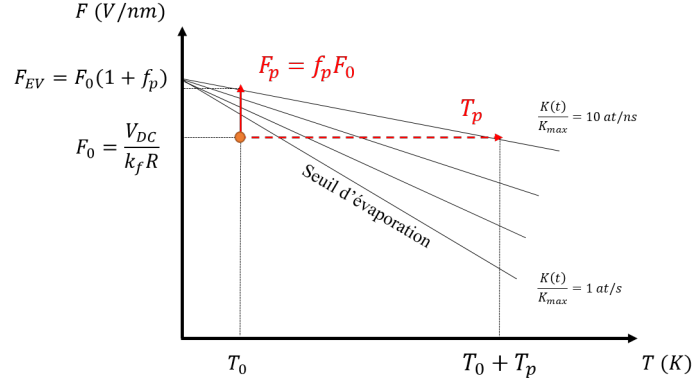


FIGURE 1.9 – Graphique représentant l'évolution du rapport F/F_{EV} en fonction de la température T [4]. L'atome est à un champ électrique constant sur lequel il faut ajouter une impulsion de tension (sonde à impulsion de tension) ou une impulsion de chaleur (sonde laser)

Ainsi pour un champ électrique F_0 et une température T_0 , l'atome sera à un niveau d'énergie stable. Il sera arraché de la surface, soit par une impulsion de tension augmentant le champ électrique; soit par une impulsion laser augmentant la température locale. La droite $F(T)$ représente le champ électrique mesuré pour conserver un taux d'évaporation constant. Expérimentalement, il est fixé à 0.01 at/pulse .

1.4 Spectrométrie de masse à temps de vol

La sonde atomique (figure 1.10) utilise le principe de spectrométrie de masse à temps de vol [6] pour déterminer le rapport masse sur état de charge des ions détectés. La quantification de ces particules élémentaires est possible grâce au tracé d'un spectre de masse.

1.4.1 Détermination de la nature de l'ion

La majorité des ions partent vers le détecteur lorsque l'impulsion est à son maximum. Leur vitesse initiale est nulle et la période d'accélération (quelques $10 - 100 \text{ ps}$) des ions entre la pointe et la contre-électrode (placée à $10 - 60 \mu\text{m}$ de la pointe) est négligée par rapport au temps de vol t_f . Ainsi, ils acquièrent instantanément toute l'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ induite par l'énergie potentielle $E_p = ne(V_{DC} + V_p)$.

Le rapport masse sur état de charge expérimental $M = m/n$ est déterminé (équation 1.11) en utilisant la loi de conservation de l'énergie $E_c = E_p$ [6].

$$M = \frac{m}{n} = 2eV \frac{t_f^2}{L^2} = 2e \frac{V_{DC}(1 + \alpha_p)}{L^2} (t_f - t_0)^2 \quad (1.11)$$

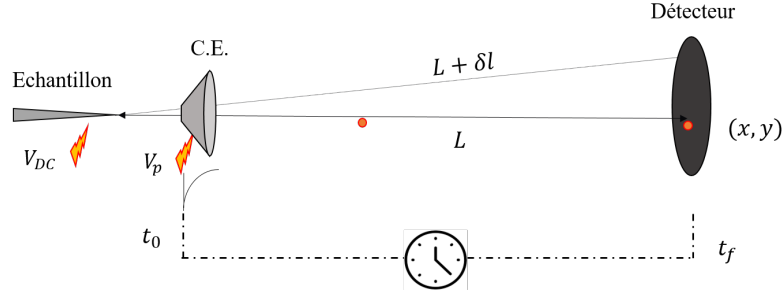


FIGURE 1.10 – Schéma d'un sonde atomique et illustration du principe de spectrométrie de masse à temps de vol

Le temps de vol réel (tof) est défini par le temps (t_f) correspondant à l'enregistrement de l'impact sur le détecteur corrigé par le temps (t_0) synchronisé avec le maximum de l'impulsion (figure 1.11). L est la distance de vol entre la pointe et le détecteur. e est la charge électronique et n correspond à l'état de charge. Notons que la charge $n = 1^+, 2^+, 3^+ \dots$ provient du nombre de post-ionisation que l'ion a subi. Elle peut être prédite grâce aux courbes de Kingham [52].

1.4.2 Construction d'un spectre de masse

Cette mesure du rapport masse sur état de charge appliquée expérimentalement (équation 1.11) n'est qu'une approximation [6]. Elle ne prend pas en compte la variation de l'impulsion qui est considérée à son maximum. Hors, il est difficile de connaître avec précision le temps de départ des ions, comme le montre l'équation 1.6. Les ions peuvent partir un peu avant ou un peu après t_0 sur une période δt (figure 1.11, zone verte) introduisant un léger déficit en énergie δ (figure 1.11, zone jaune) par rapport au potentiel maximum V_p (figure 1.11). Celui-ci est entre 5 et 10% du maximum de l'impulsion.

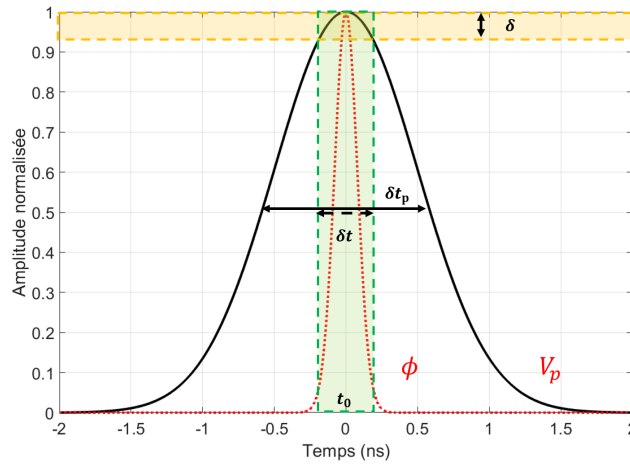


FIGURE 1.11 – Graphique de la tension d'impulsion V_p (noir), impulsion gaussienne $\sigma = 0.5 ns$ et du flux d'évaporation correspondant (rouge) calculé suivant l'équation 1.9 avec les paramètres $a = 200$ et $\alpha_p = 20\%$

Dans l'idéal, le spectre de masse présenterait des pics en forme d'un Dirac : la hauteur (l'axe des ordonnées) représenterait le nombre d'éléments de l'espèce chimique identifiée sur l'axe des abscisses. Comme l'explique les paragraphes suivants, la forme réelle d'un pic de masse

est dépendante de la forme de l'impulsion, du flux d'évaporation (équation 1.5), ainsi que de l'espèce contenue dans l'échantillon.

1.4.2.1 Forme qualitative d'un spectre de masse

Si l'on prend en compte le potentiel réel $V = V(1 - \delta)$ appliqué à l'évaporation et que l'erreur de dispersion sur le temps de départ ($< 1\text{ns}$) est négligée par rapport au temps de vol de l'ion, alors l'équation 1.11 devient (équation 1.12) :

$$\frac{m}{n} = 2eV(1 - \delta) \frac{tof^2}{L^2} \quad (1.12)$$

Si l'on considère $M_0 = m_0/n_0$ comme la valeur théorique associée à l'élément détecté, alors l'évolution au premier ordre de la masse expérimentale M en fonction du déficit δ correspond à l'équation 1.13.

$$M \sim M_0(1 + \delta) \quad (1.13)$$

De plus, comme la quantité d'ions est proportionnelle au flux d'évaporation par effet de champ ϕ , nous pouvons représenter un pic de masse comme sur la figure 1.12. L'évolution de la traîne de masse dépend du déficit δ créé par l'impulsion de tension. Comme nous l'avons remarqué, l'évolution du champ F autour de l'apex de la pointe est proportionnelle à la tension appliquée V (équation 1.1). Ainsi, le déficit δ peut s'écrire (équation 1.14) :

$$\delta \sim 1 - \frac{F}{F_{EV}} \quad (1.14)$$

A partir de cette équation 1.14, il est possible d'écrire les équations 1.5 et 1.6 en fonction de δ et de tracer la distribution équivalente du flux d'évaporation ϕ et de la barrière d'énergie Q (figure 1.12).

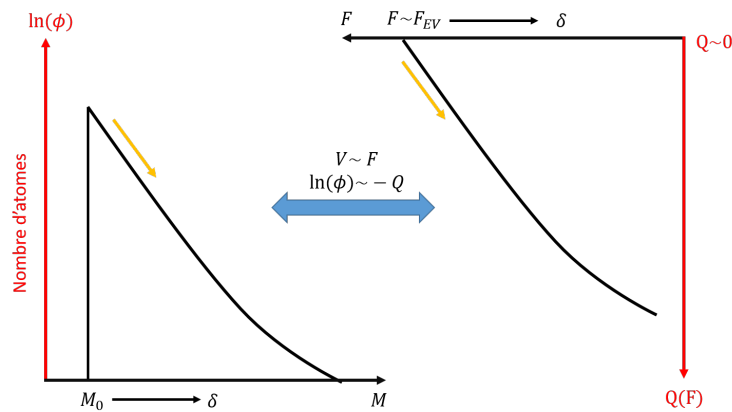


FIGURE 1.12 – Forme qualitative d'un pic de masse. L'évolution de la masse dépend du déficit en énergie δ . La quantité d'ions constituant le pic est liée à la variation du flux d'évaporation (équation 1.5). Cependant, l'évolution du champ électrique F est proportionnelle à la tension appliquée sur l'échantillon, et le flux d'évaporation ϕ est lié à la barrière d'énergie $Q(F)$. Ce schéma montre une relation étroite entre l'évolution de la traîne du pic de masse et la barrière d'énergie en fonction du champ électrique F

Cette construction qualitative montre que la forme du pic de masse expérimental est étroitement liée à l'évolution de la barrière d'énergie $Q(F)$ qui est intrinsèque au matériau.

1.4.2.2 Forme analytique d'un spectre de masse

Ce phénomène de déficit en énergie a été analytiquement calculé par Zhao et al. [53] à partir de l'équation du flux d'évaporation ϕ (équation 1.5). Proche de son maximum, l'impulsion de champ électrique expérimentale peut être considérée comme une gaussienne d'un écart-type $\sigma < 1ns$. Elle se modélise sous la forme (équation 1.15) :

$$f(t) = \exp\left(\frac{-t^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.15)$$

En la combinant dans l'équation 1.9, et en supposant $a\alpha_p \gg 1$; le taux d'évaporation s'écrit de la manière suivante (équation 1.16) :

$$\frac{K(t)}{K_{max}} \sim \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma'^2}\right) \quad (1.16)$$

Avec $\sigma' = \sigma \sqrt{(k_B T)/(\alpha_p C)} \sim 0.2\sigma$. En utilisant la même approximation que l'étude de Zhao et al.[54], on peut écrire la distribution théorique approximative des ions qui s'évaporent avec un décalage δ_E par rapport au champ maximum (équation 1.17).

$$D_\delta^F = \exp\left(\frac{-a\delta}{\sqrt{\pi a \delta}}\right) \quad (1.17)$$

La figure 1.13 représente la distribution en énergie issue de l'équation 1.17.

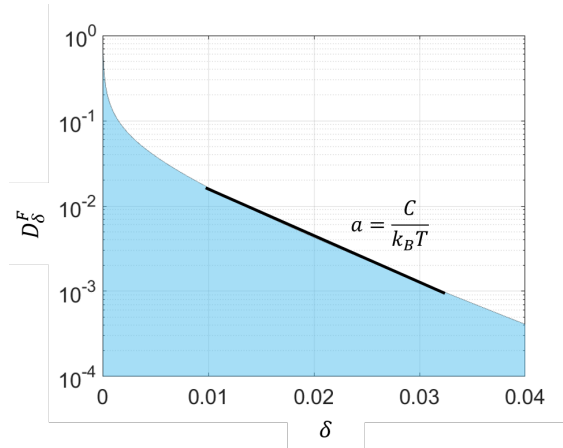


FIGURE 1.13 – Simulation du spectre en énergie en échelle log calculé à partir de l'équation 1.11 avec $\delta_E = 1/50000$. La traîne du pic peut être approximée par une équation linéaire dont la pente au coefficient a

Le tracé de la distribution D_δ^F en échelle logarithmique montre un pic avec une traîne linéaire de coefficient négatif $a = C/k_B T$ (figure 1.13). Il est intéressant de constater que la valeur théorique de cette pente donne une indication sur la hauteur et l'évolution de la barrière d'énergie C , car la température d'analyse T est connue. Nous y reviendrons plus en détail dans le chapitre 4.

1.4.3 Spectre de masse et résolution en masse

Un spectre de masse est calculé à l'aide de l'équation 1.11 (ex. : figure 1.14). Chaque pic de masse représente une quantité d'atomes évaporés par effet de champ. Il est important d'avoir une bonne résolution, i.e. un pic de masse fin, pour être capable de distinguer deux ions de rapport masse sur état de charge proche.

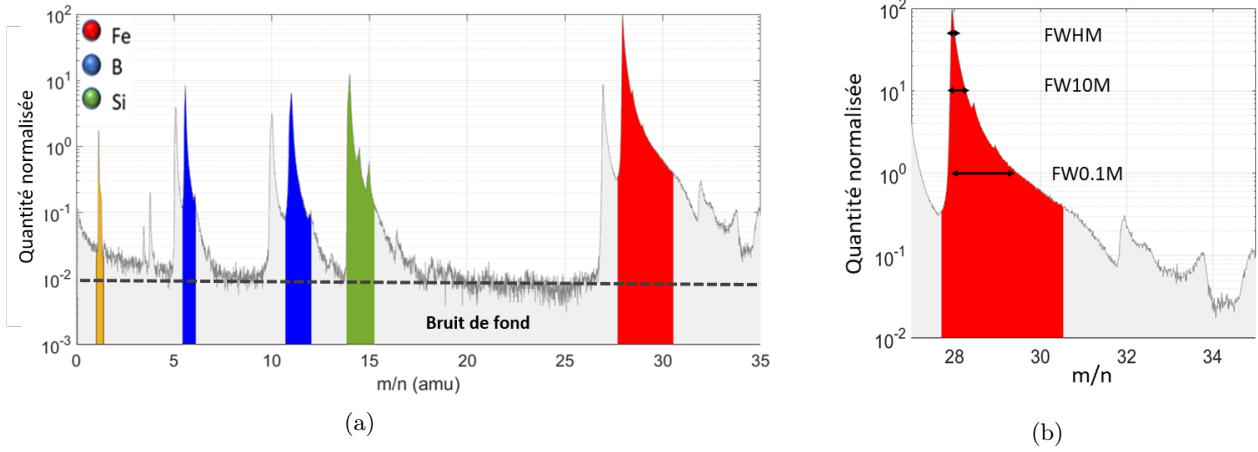


FIGURE 1.14 – (a) Exemple d'un spectre de masse expérimental FeBSi amorphe réalisé avec un LEAP 5000 $F = 30V/nm$: (jaune) H^+ , (bleu) B^{2+} , B^+ , (vert) Si^{2+} , (rouge) Fe^{2+} . (b) Pic de Fe^{2+} montrant les hauteurs de résolution en masse à 50%, 10% et 1%

La performance de l'instrument est définie par sa résolution en masse, calculée à mi-hauteur (FWHM), à 10% (FW10M) et à 1% (FW0.1M) pour chacun des pics de masse. Elle qualifie la finesse du pic. Plus elle est élevée et plus l'analyse par la sonde atomique est pertinente. Les erreurs induites par la nature de l'impulsion (amplitude, finesse, forme et reproductibilité de l'impulsion) peuvent dégrader la résolution de masse. Il est important de pouvoir les quantifier pour connaître la résolution maximale de l'instrument.

L'erreur relative en énergie dV/V provient principalement de nature aléatoire du départ des ions qui n'est pas au maximum de l'impulsion. L'erreur relative en temps dt/t est composée de la dispersion sur le temps de départ des ions et de la précision électronique de l'instrument dans le calcul des temps de vol ($\sim 25 - 100ps$) [6]. Les trajectoires de vol n'étant pas uniquement sur l'axe optique, la distance de vol L varie. Cette erreur relative est notée $(\delta L/L)$. Ce dernier paramètre se corrige grâce à la fonction de "Bowl" [6] qui est extraite des valeurs expérimentales : les temps de vol des ions sont recalculés en fonction du point d'impact par rapport au centre du détecteur.

La résolution en masse $M/\delta M$ est estimée par la somme quadratique de ces erreurs (équation 1.18)

$$\frac{M}{\delta M} > \frac{1}{\sqrt{\sum (\frac{\delta V^2}{V^2} + 2\frac{\delta t^2}{t^2} + \frac{\delta L^2}{L^2})}} \quad (1.18)$$

Le tableau 1.1 présente la résolution en masse des pics H^+ , B^{2+} , B^+ et Fe^{2+} associée à la figure 1.14.

TABLE 1.1 – Résolution des pics de masse : jaune H^+ , bleu B^{2+} , B^+ , vert Si^{2+} , rouge Fe^{2+} (figure 1.1)

Pic de masse	H^+	B^{2+}	B^+	Si^{2+}	Fe^{2+}
Résolution 50%	30	80	85	120	400
Résolution 10%	5	30	40	55	95
Résolution 1%	NA	8	10	20	30

Nous pouvons remarquer à la lecture du tableau 1.1 que cette résolution dépend aussi de la masse de l'ion. La résolution des pics se dégrade nettement pour les ions légers, tels que le H^+ ou le B^{2+} . Cela est principalement causé par l'impulsion de tension. Nous l'étudierons plus en détail dans le chapitre 3.

1.5 Évolutions instrumentales de la sonde atomique

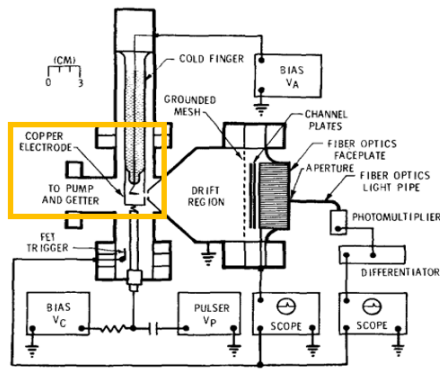
L'optimisation de la résolution en masse de l'instrument a nécessité quelques astuces techniques pour minimiser les erreurs dans les calculs des spectres de masse. Au fur et à mesure des évolutions technologiques et de la compréhension des phénomènes, la sonde atomique a évolué [55]. Les paragraphes ci-dessous montrent les principales études de génération et de contrôle du champ électrique afin de réduire le déficit en énergie des ions.

1.5.1 De l'impulsion sur pointe à l'impulsion sur contre-électrode

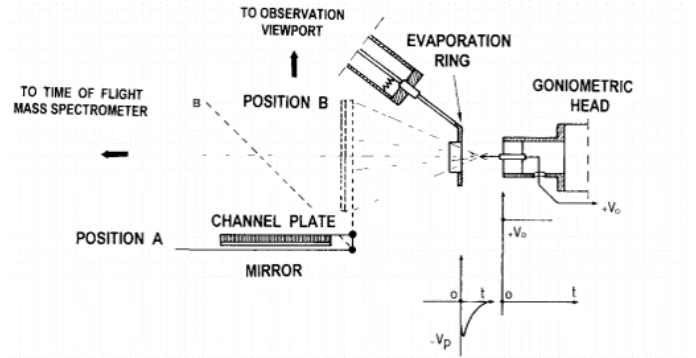
Au début des années 70, Panitz et al. [1] propose l'utilisation d'une électrode en forme de cône trouée en son centre entourant l'échantillon pour propager l'impulsion haute tension (figure 1.15.a).

Le concept a été repris puis appliqué expérimentalement sur une sonde atomique développée à Rouen [56] (figure 1.15.b). Il s'agit d'un anneau en cuivre, troué en son centre et placé devant la pointe, sur lequel une impulsion haute tension négative est appliquée. La pointe quant à elle est polarisée par tension positive. Les ions arrachés de la surface de la pointe, passent à travers l'anneau, pour être récupérés par le détecteur. Cette avancée a résolu quelques difficultés instrumentales. En effet, l'impulsion de tension était jusqu'alors appliquée positivement sur la pointe et couplée à la haute tension. La désadaptation d'impédance engendrée sur le circuit de propagation du signal rend le contrôle du flux d'évaporation et de la forme de l'impulsion difficile. La contre-électrode a permis de découpler la génération de l'impulsion par rapport à la génération de la haute tension continue. Cela permet de faciliter la propagation du signal, mais aussi de diminuer la tension nécessaire pour évaporer par effet de champ les atomes de surface en diminuant la distance pointe/contre-électrode. Les performances de la sonde atomique en sont améliorées car le contrôle du champ électrique est plus facile.

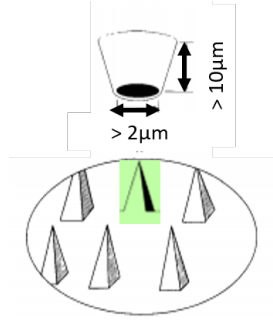
C'est en 1993, lors de la conférence de Nagoya [57], que la Local Electrode fût présentée pour la première fois à la communauté scientifique (figure 1.15.c). Elle est alors utilisée sous le nom de local extraction-electrode dans les sondes atomiques à balayage (scanning atom probe), car elle se positionne devant l'échantillon à analyser. Cela permet d'extraire uniquement les ions de la pointe grâce à un champ d'évaporation localisé précisément.



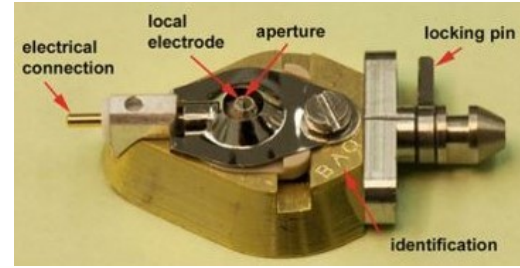
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 1.15 – (a) Sonde atomique avec le premier concept de contre-électrode qui entoure l'échantillon [1] (b) La contre-électrode est sous la forme d'un anneau en cuivre placé devant l'échantillon [56] (c) Présentation de la "Local Electrode" utilisée dans la sonde atomique à balayage (Scanning Atom Probe) [57]. L'échantillon à analyser est représenté en vert (d) Local électrode utilisée dans le LEAP développé par Cameca [37]

Dans les sondes atomiques modernes, la conception de la Local Electrode est généralement utilisée (figure 1.15.d) et vient donner le nom des sondes atomiques telles que les LEAP (Local Electrode Atom Probe) développées par Cameca [58, 59], .

D'un point de vue géométrique cette local électrode est en forme de cône avec une ouverture de diamètre variable. Dans le LEAP, elle est positionnée à quelques micro-mètres de la pointe afin de conserver un grand angle d'observation. Ainsi les ions passent à travers la contre-électrode pour atteindre le détecteur. Expérimentalement, les distances optimales entre la pointe et la Local Electrode sont de 30 à 40 μm et l'ouverture est du même ordre de grandeur. Notons que l'augmentation de ces valeurs a une influence directe sur l'amplitude de l'impulsion à fournir pour créer le champ électrique suffisant à l'évaporation par effet de champ.

Dans le chapitre 3, nous reprendrons la configuration actuelle d'un LEAP 5000 droit avec cette Local Electrode (figure 1.15.d). Cette configuration de sonde atomique nous permettra d'approfondir les trajectoires de vol des ions.

1.5.2 Moyens de compensation d'énergie

La résolution en masse de la sonde atomique droite (figure 1.10) est limitée par l'utilisation des impulsions de tension qui sont la principale source de dégradation des spectres de masse [54, 60, 61, 62, 63]. Plusieurs études ont été réalisées pour compenser le déficit en énergie engendré par l'impulsion appliquée sur la contre-électrode.

Comme le montre la figure 1.11, les ions partent lorsque l'impulsion est proche de son maximum. Leur vitesse de vol n'est pas la même et l'énergie cinétique acquise ne correspond pas au maximum de l'énergie potentielle appliquée sur l'échantillon. De plus, la variation de champ électrique proche de la pointe accentue ces erreurs de mesure et se visualisent par un élargissement des pics sur le spectre de masse [6, 63].

1.5.2.1 Le réflectron

Pour pallier à cela, les instruments ont rapidement été équipés de dispositifs de compensation d'énergie tels que la lentille de Poschenrieder [60, 64, 65, 66, 56], remplacée par un réflectron [67, 68] sur les instruments modernes qui est adapté pour les analyses à grand angle [37]. Il a aussi l'avantage d'être stigmatique.

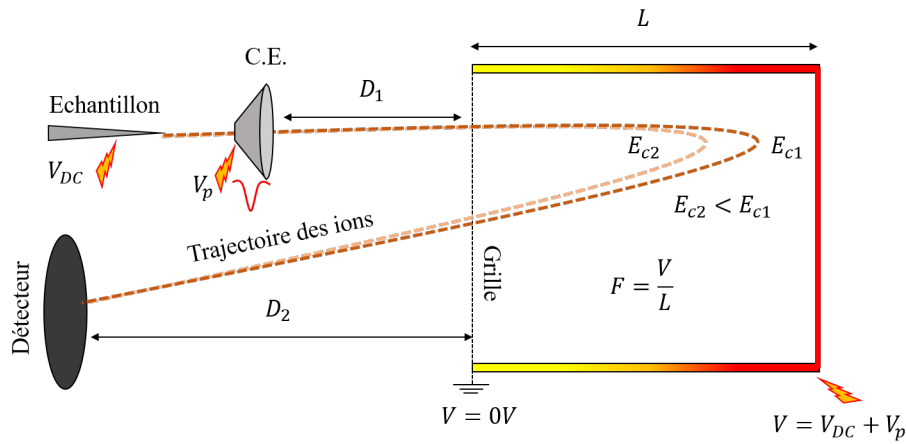


FIGURE 1.16 – Schéma de principe d'une sonde atomique avec un réflectron. Le champ électrique F appliqué est homogènement réparti et est calculé à partir du potentiel total appliqué pour l'évaporation par effet de champ $V = V_{DC} + V_p$. Les zones D1 et D2 sont des zones de vol libre

Comme le montre la figure 1.16, il s'agit d'un miroir électrostatique placé en face de la contre-électrode. La grille en entrée est mise à la masse et l'électrode à l'arrière du réflectron est polarisée à la tension V . Cela crée un champ électrique uniformément réparti dans le dispositif.

Pour une énergie potentielle donnée avec un déficit en énergie δ , l'ion va acquérir une énergie cinétique $E_C = neV(1 - \delta)$. Le réflectron étant polarisé à l'image du champ électrique total généré sur la pointe, l'ion aura une trajectoire modifiée et proportionnelle à l'énergie potentielle qu'il aura reçue. Par exemple, si l'on considère deux ions avec deux énergies cinétiques différentes : $E_{C1} > E_{C2}$. Le premier parcourra une distance plus grande que le deuxième. Le temps de vol des deux ions est logiquement modifié et se détermine suivant la formule (équation 1.19).

$$t_f = \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{2ne}{m}V}} \right) \left(\frac{D}{\sqrt{1 - \delta}} + 4L\sqrt{1 - \delta} \right) \quad (1.19)$$

Avec δ le déficit en énergie et $D = D_1 + D_2$.

Ainsi tous les ions d'un même rapport masse sur état de charge sont détectés avec le même temps de vol.

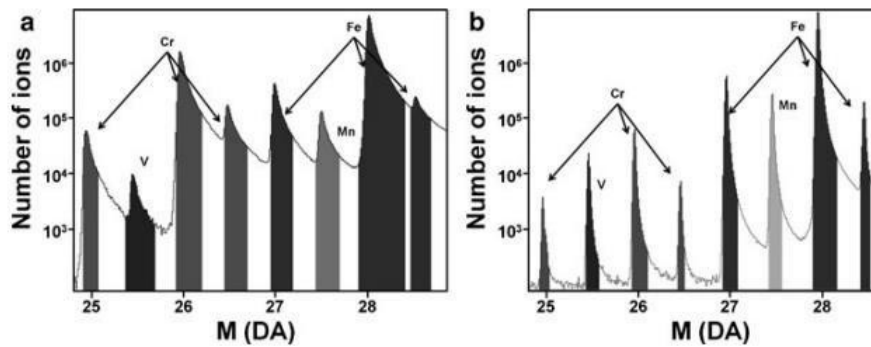


FIGURE 1.17 – Spectres de masse sans réflectron (gauche) et avec réflectron (droite) réalisés avec un LEAP 3000 [69]

Cependant, bien que la résolution des spectres de masse soit grandement améliorée comparée à ceux produits en sonde atomique droite (figure 1.17), le réflectron introduit des erreurs temporelles [70] et de légères déviations de trajectoires qui dégradent la résolution spatiale ($1 - 3nm$) de l'instrument [68]. Le rendement de détection est lui aussi dégradé à cause de la grille présente sur le système. Il est d'environ 50% alors qu'il est de 80% pour les sondes atomiques droites, car il ne dépend que de la transparence du détecteur [5].

1.5.2.2 La double électrode : post-accélération et post-décélération

En 1996, Tom Kelly [62] a proposé les effets de la post-accélération (figure 1.18) pour optimiser la résolution des spectres de masse.

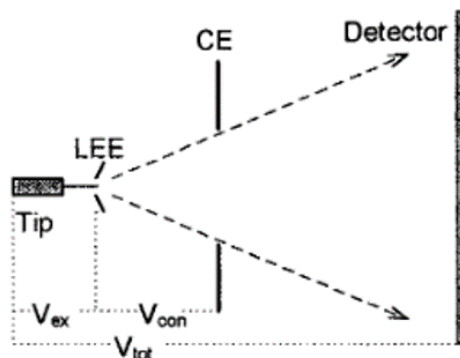


FIGURE 1.18 – Schéma d'une sonde atomique utilisant la post-accélération [62]

La réduction de l'écart des énergies cinétiques (ou du déficit en énergie) se fait en accélérant les ions une seconde fois, grâce à une seconde électrode polarisée. Cependant, l'amélioration de la résolution en masse demande un fort potentiel à appliquer sur la seconde électrode. Dans l'étude menée par Bajikar et al. [71], il est montré que le potentiel de la seconde électrode devait atteindre $9kV$ pour un potentiel d'évaporation à $80V$ sur la Local Electrode. Il est alors difficile de contrôler le champ électrique généré par la local électrode. La distance entre les deux électrodes doit être importante pour isoler les interférences de champ électrique. Un montage utilisant la post-accélération a été réalisé au laboratoire GPM [72]. La résolution en masse a

été augmentée à 800 FWHM et 200 FWTM. Mais elle reste limitée sur une certaine gamme de masse d'ions et est très dépendante de la forme de l'impulsion de tension appliquée sur la local électrode.

En 2000, des études sont réalisées pour exploiter les effets de la post-décélérations (figure 1.19), afin de réduire la différence de déficit en énergie des ions et optimiser le spectre de masse. La seconde électrode est alors mise à la masse [73].

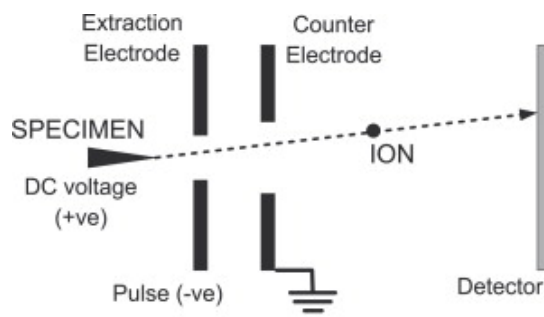


FIGURE 1.19 – Schéma d'une sonde atomique utilisant la post-décélération [74]

Cette technique a été exploitée par le laboratoire d'Oxford. Il est montré que la post-décélération permet de rendre symétrique l'évolution de l'énergie cinétique des ions en fonction du temps de départ sur l'impulsion [74]. C'est à dire que le maximum d'énergie cinétique de l'ion, coïncide avec le maximum de l'énergie potentielle appliquée sur la pointe. Cependant si la post-décélération est trop importante, la variation de vitesse des ions par rapport à leur temps de départ sur l'impulsion peut redevenir asymétrique. Les distances séparant la pointe, l'extraction électrode et la contre-électrode sont importantes pour optimiser la résolution en masse de l'instrument.

1.5.3 Étude des formes d'impulsions

Depuis le milieu des années 1990, des études sur l'optimisation de la forme de l'impulsion [75] et de la résolution en masse de l'instrument [71] sont en cours. Il est montré que la largeur d'impulsion appliquée sur la Local Electrode doit être la moins large possible pour minimiser les effets d'accélération et de décélération provoqués sur la trajectoire des ions [75]. La forme privilégiée est double-exponentielle, car elle présente un front de montée rapide ($< 200ps$) qui permet de réduire la dispersion en temps sur le départ des ions [71].

Le contrôle de l'impulsion de tension est un sujet de recherche majeur depuis plusieurs années, dans la communauté de la sonde atomique. Les paragraphes ci-dessous présentent les études les plus récentes sur l'optimisation et le contrôle du champ d'évaporation d'une sonde atomique droite.

1.5.3.1 Impulsions de tension subnanosecondes carrées

L'étude menée par Zhao et al. [53] a remis en question la forme que devait avoir l'impulsion de tension grâce à une étude approfondie de effets dynamiques créés par la variation du champ

électrique proche de la pointe. Il est montré que le déficit en énergie généré par la forme quasi-gaussienne des impulsions peut être fortement réduit, si celle-ci est de forme carrée. Cependant la largeur à mi-hauteur de l'impulsion qui jusqu'alors est de $1 - 3\text{ ns}$ en moyenne, doit être de quelques centaines de picosecondes. En effet, rappelons que si nous appliquons la formule du flux d'évaporation (équation 1.5), les atomes s'évaporent par effet de champs sur tout le maximum de l'impulsion (figure 1.20). En utilisant cette forme d'impulsion, la dispersion temporelle causée par la largeur du flux d'évaporation devient prédominante dans la dégradation de la résolution en masse. A t_0 fixé au maximum du plateau, il est impossible de connaître avec précision le temps de départ de l'ion, d'où la nécessité d'une impulsion carrée sub-nanoseconde.

Ainsi en connaissant cette contrainte et suite à une étude approfondie de différents types de générateurs, il a été utilisé un générateur utilisant une diode opto-électronique (figure 2.16). Le déclenchement de l'impulsion électrique se fait via une impulsion laser sur le semi-conducteur. L'impulsion obtenue correspond à la figure 1.20.a.

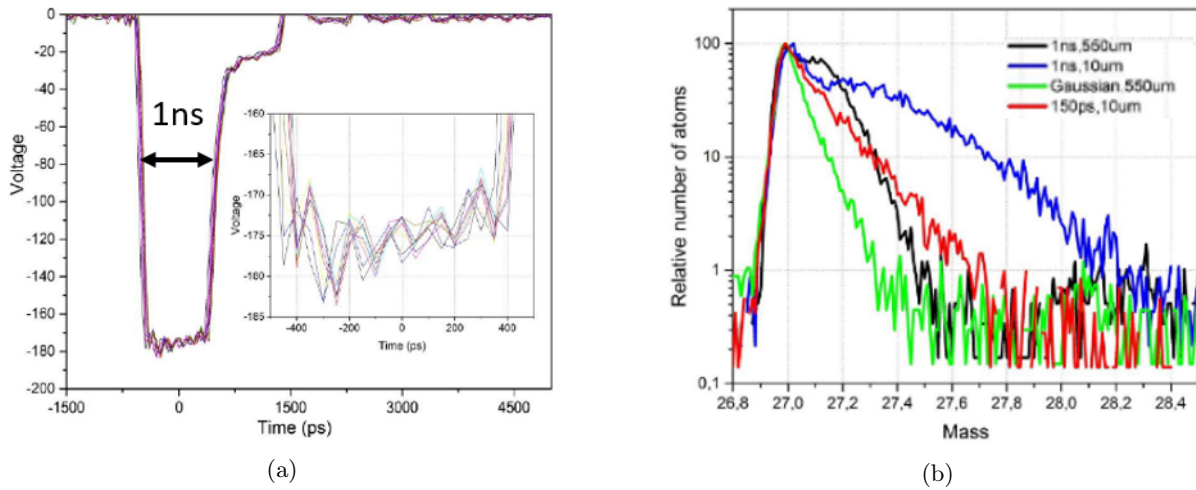


FIGURE 1.20 – Résultats expérimentaux provenant de [53]. (a) Mesures successives de l'impulsion de tension et zoom sur le maximum de l'impulsion. La largeur à mi-hauteur est de 1 ns (b) Spectre de masse expérimentale Al^+ avec différentes impulsions et différentes distances pointe/contre-électrode. La résolution en masse d'une impulsion gaussienne de largeur 600 ps est meilleure que l'impulsion carrée de largeur 1 ns ou 150 ps .

Cette étude [53] a montré que pour une impulsion aussi courte ($\leq 1\text{ ns}$), la distance pointe / contre-électrode influence la résolution du spectre de masse (courbes noire et bleue). Il y a donc un optimum à trouver pour réduire les effets dynamiques causées par la contre-électrode. Pour les impulsions ultra-courtes, il est souhaitable que la contre-électrode soit la plus proche possible de la pointe (quelques dizaines de micromètre).

Il est intéressant de constater que le spectre de masse noir (figure 1.20.b) reprend la forme de l'impulsion. En comparant ce résultat expérimental avec le résultat d'une impulsion gaussienne délivrée par un générateur FID (figure 2.12), nous remarquons que l'optimisation des spectres de masse qui en théorie était importante, s'est avérée moins bonne que prévue. Il est conclu que les ondulations sur plateau de l'impulsion détériorent grandement le spectre de masse, car la variation de flux (équation 1.6) variant en exponentielle, montre tous les défauts de l'impulsion. Dans le chapitre 3, nous approfondirons les influences de cette forme d'impulsion

sur les trajectoires des ions.

1.5.3.2 Couplage d'une impulsion laser avec une impulsion de tension

La seconde étude [54] consiste à coupler une impulsion laser à l'impulsion de tension et de les synchroniser pour déclencher l'évaporation par effet de champ. Cela est équivalent à évaporer pendant un champ électrique constant, au maximum de l'impulsion de tension, pour limiter le déficit en énergie. De plus le flux d'évaporation sera modifié, ce qui diminuera l'importance des ondulations du plateau et donc théoriquement réduira le bruit sur le spectre de masse [54].

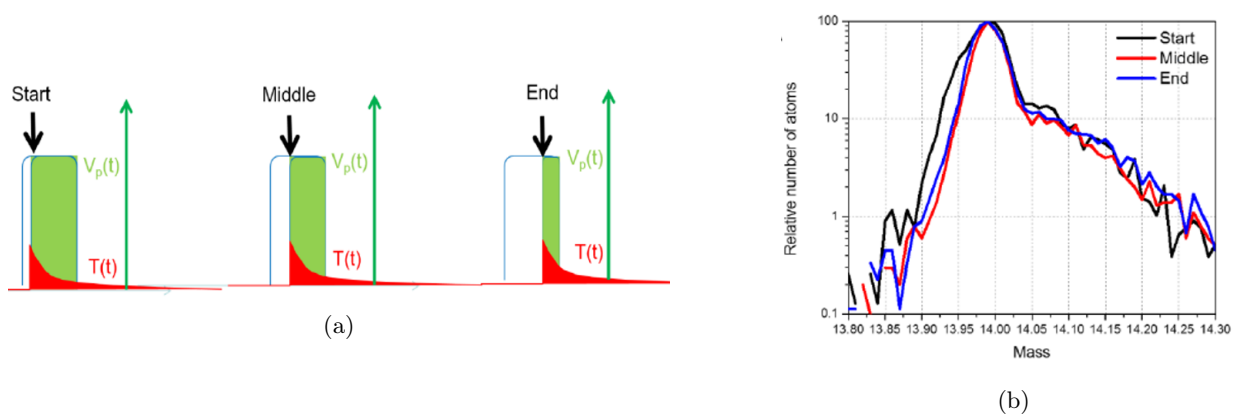


FIGURE 1.21 – (a) Synchronisation de l'impulsion de laser (rouge) avec le début, le milieu et la fin du maximum de l'impulsion de tension (vert). (b) Spectre de masse Al^{2+} pour les trois cas d'études : (noir) début, (rouge) milieu, (bleu) fin [54].

Trois cas ont été considérés (figure 1.21.a). L'impulsion laser est synchronisée avec le début, le milieu et la fin du plateau (maximum) de l'impulsion. Cela donne trois spectres de masse de résolution équivalentes (figure 1.21.b). La synchronisation de l'impulsion laser avec l'impulsion de tension n'influence pas le résultat. Nous reviendrons sur ce résultat dans le chapitre 3.

Pour montrer l'impact du couplage des deux impulsions sur l'amélioration de la résolution en masse, le cas du tungstène est étudié avec trois modes d'évaporation différents : impulsion de tension seule, impulsion laser seule et couplage des deux comme montré sur la figure 1.21.

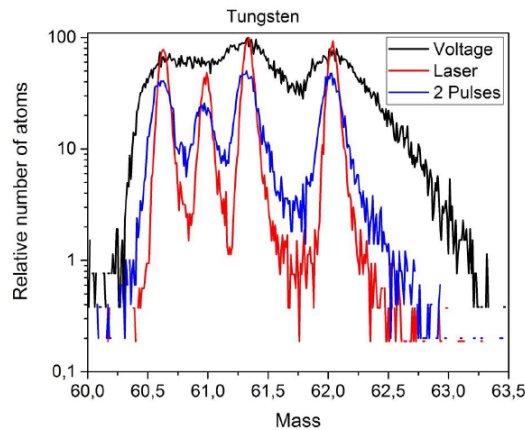


FIGURE 1.22 – Spectres de masse expérimentaux de W^{3+} [54] réalisés avec trois méthodes : (noir) impulsion de tension carrée de $400ps$, (rouge) impulsion laser de $50fs$, (bleu) couplage des deux impulsions

En comparant les trois spectres de masse (figure 1.22), la solution utilisant une source laser donne la meilleure résolution en masse (rouge). En effet, l'évaporation des atomes est déclenchée par une impulsion thermique à champ électrique considéré constant, il n'y a pas de déficit en énergie. Le couplage d'une impulsion de tension synchronisée avec l'impulsion laser (figure 1.22, bleu) est un bon compromis. L'impulsion laser permet de sélectionner une période sur l'impulsion pour évaporer par effet de champ les atomes. Cela réduit le déficit en énergie, car le champ électrique est considéré constant sur cette courte période.

1.6 Conclusion

Comme nous pouvons le constater dans la littérature, l'optimisation des performances de la sonde atomique est complexe.

D'une part, cela relève d'une bonne compréhension des phénomènes physiques. Les mécanismes d'évaporation étudiés par des expériences dédiées [45, 43] ou bien par des calculs complexes [41] démontrent la difficulté de généraliser la théorie du champ d'évaporation pour différents matériaux (ex : alliages) et structures (ex : précipités).

D'autre part, la génération du champ électrique et le contrôle de l'impulsion de tension sont complexes [59]. La géométrie de la contre-électrode et sa position par rapport à la pointe doivent être correctement adaptées pour obtenir un bon contrôle des caractéristiques de l'impulsion et donc du champ local autour de la pointe. Mais aussi, pour éviter toutes perturbations créées par la variation de champ électrique sur la trajectoire de vol, créées par le passage de l'impulsion.

La principale problématique des sondes à impulsion de tension réside dans la nature même de l'impulsion. Le départ aléatoire des ions proche du maximum de l'impulsion et la variation de champ électrique proche de la pointe, introduisent des effets dynamiques qui accentuent les erreurs de temps de vol et de trajectoire. Plusieurs outils logiciels et développements instrumentaux ont été réalisés pour tenter de corriger ces défauts, mais l'optimisation d'un paramètre se fait au détriment d'un autre.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de contrôler l'impulsion de tension en amplitude, en durée de conduction et en fréquence de répétition. Au regard des études précédentes [53], la forme carrée est privilégiée, mais d'autres formes seront aussi étudiées. Nous réaliserons une étude portant sur les effets dynamiques créés par différentes formes d'impulsion, afin de trouver un compromis réalisable expérimentalement pour optimiser les performances d'une sonde atomique droite.

Références

- [1] J. A. Panitz, “The 10 cm Atom Probe,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 44, pp. 1034–1038, Aug. 1973.
- [2] E. W. Muller, “Elektronenmikroskopische Beobachtungen von Feldkathoden,” *Zeitschrift fur Physik*, vol. 106, pp. 541–550, Sept. 1937.
- [3] E. W. Muller, “Das Feldionenmikroskop,” *Zeitschrift fur Physik*, vol. 131, pp. 136–142, Mar. 1951.
- [4] F. Vurpillot, “Field Ion Emission Mechanisms,” in *Atom Probe Tomography*, pp. 17–72, Elsevier, 2016.
- [5] G. Da Costa, “Chapter Six - Atom Probe Tomography : Detector Issues and Technology,” in *Atom Probe Tomography* (W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, eds.), pp. 155–181, Academic Press, Jan. 2016.
- [6] C. Pareige, W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, “Time-of-Flight Mass Spectrometry and Composition Measurements,” in *Atom Probe Tomography*, pp. 123–154, Elsevier, 2016.
- [7] D. Blavette and X. Sauvage, “Early Developments and Basic Concepts,” in *Atom Probe Tomography*, pp. 1–15, Elsevier, 2016.
- [8] A. Cerezo, P. H. Clifton, M. J. Galtrey, C. J. Humphreys, T. F. Kelly, D. J. Larson, S. Lozano-Perez, E. A. Marquis, R. A. Oliver, G. Sha, K. Thompson, M. Zandbergen, and R. L. Alvis, “Atom probe tomography today,” *Materials Today*, vol. 10, pp. 36–42, Dec. 2007.
- [9] E. A. Marquis, M. Bachhav, Y. Chen, Y. Dong, L. M. Gordon, and A. McFarland, “On the current role of atom probe tomography in materials characterization and materials science,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 17, pp. 217–223, Oct. 2013.
- [10] S. M. Reddy, D. W. Saxey, W. D. A. Rickard, D. Fougereuse, S. D. Montalvo, R. Verberne, and A. v. Riessen, “Atom Probe Tomography : Development and Application to the Geosciences,” *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 44, no. 1, pp. 5–50, 2020. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/ggr.12313>.
- [11] A. Cerezo, T. J. Godfrey, and G. D. W. Smith, “Application of a position-sensitive detector to atom probe microanalysis,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 59, pp. 862–866, June 1988.
- [12] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. M. Sarrau, M. Bouet, and A. Menand, “The tomographic atom probe : A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument

- on an atomic scale,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 64, pp. 2911–2919, Oct. 1993. Publisher : American Institute of Physics.
- [13] R. Gomer, “Field Emissions and Field Ionization,” *Harvard University Press, Cambridge*, p. 5, 1961.
- [14] T. Sakurai and E. W. Müller, “Field calibration using the energy distribution of a free-space field ionization,” *Journal of Applied Physics*, vol. 48, pp. 2618–2625, June 1977.
- [15] F. Vurpillot, M. Gruber, G. Da Costa, I. Martin, L. Renaud, and A. Bostel, “Pragmatic reconstruction methods in atom probe tomography,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, pp. 1286–1294, July 2011.
- [16] S. T. Loi, B. Gault, S. P. Ringer, D. J. Larson, and 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, pp. 107–113, Sept. 2013.
- [17] F. Vurpillot and C. Oberdorfer, “Modeling Atom Probe Tomography : A review,” *Ultramicroscopy*, vol. 159, pp. 202–216, Dec. 2015.
- [18] B. Gault, S. T. Loi, V. J. Araullo-Peters, L. T. Stephenson, M. P. Moody, S. L. Shrestha, R. K. Marceau, L. Yao, J. M. Cairney, and S. P. Ringer, “Dynamic reconstruction for atom probe tomography,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, pp. 1619–1624, Nov. 2011.
- [19] C. F. Eyring, S. S. Mackeown, and R. A. Millikan, “Fields Currents from Points,” *Physical Review*, vol. 31, pp. 900–909, May 1928. Publisher : American Physical Society.
- [20] J. A. Becker, “The use of the field emission electron microscope in adsorption studies of W on W and Ba on W,” *The Bell System Technical Journal*, vol. 30, pp. 907–932, Oct. 1951. Conference Name : The Bell System Technical Journal.
- [21] D. Larson, P. Camus, and T. Kelly, “Simulated electron beam trajectories toward a field ion microscopy specimen,” *Applied Surface Science*, vol. 67, pp. 473–480, Apr. 1993.
- [22] C. K. S. Moy, G. Ranzi, T. C. Petersen, and S. P. Ringer, “Macroscopic electrical field distribution and field-induced surface stresses of needle-shaped field emitters,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, pp. 397–404, May 2011.
- [23] C. M. C. d. Castilho, “Ion trajectories in atom probe field ion microscopy and gas field ion sources,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 32, pp. 2261–2265, Sept. 1999.
- [24] R. Smith and J. M. Walls, “Ion trajectories in the field-ion microscope,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 11, pp. 409–419, Mar. 1978.
- [25] H. Southworth and J. Walls, “The projection geometry of the field-ion image,” *Surface Science*, vol. 75, pp. 129–140, July 1978.

- [26] B. Gault, M. P. Moody, F. de Geuser, G. Tsafnat, A. La Fontaine, L. T. Stephenson, D. Haley, and S. P. Ringer, “Advances in the calibration of atom probe tomographic reconstruction,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 034913, Feb. 2009. Publisher : American Institute of Physics.
- [27] F. Vurpillot, “Chapter Seven - Three-Dimensional Reconstruction in Atom Probe Tomography : Basics and Advanced Approaches,” in *Atom Probe Tomography* (W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, eds.), pp. 183–249, Academic Press, Jan. 2016.
- [28] “Lorentz-2E, 2020,” in <https://www.integratedsoft.com/>, 2020.
- [29] L. Rousseau, A. Normand, F. F. Morgado, L. Stephenson, B. Gault, K. Tehrani, and F. Vurpillot, “Dynamic Effects in Voltage Pulsed Atom Probe,” *Microscopy and Microanalysis*, pp. 1–14, Nov. 2020.
- [30] E. A. Marquis and F. Vurpillot, “Chromatic Aberrations in the Field Evaporation Behavior of Small Precipitates,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 14, pp. 561–570, Dec. 2008.
- [31] C. Brebbia and L. Wrobel, “Computer Methods in Fluids,” *Pentech Press, Ltd*, pp. pp. 26–48, 1980.
- [32] E. W. Muller, “Field Desorption,” *Physical Review*, vol. 102, pp. 618–624, May 1956.
- [33] R. Gomer, “Field Desorption,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, pp. 341–345, Aug. 1959.
- [34] R. G. Forbes, “Charge hopping and charge draining : Two mechanisms of field desorption,” *Surface Science*, vol. 102, pp. 255–263, Jan. 1981.
- [35] H. Kreuzer and K. Nath, “Field evaporation,” *Surface Science*, vol. 183, pp. 591–608, May 1987.
- [36] E. R. McMullen and J. P. Perdew, “Theory of field evaporation of the surface layer in jellium and other metals,” *Physical Review B*, vol. 36, pp. 2598–2606, Aug. 1987.
- [37] M. K. Miller and R. G. Forbes, *Atom-Probe Tomography*. Boston, MA : Springer US, 2014.
- [38] C. Sánchez, A. Lozovoi, and A. Alavi, “Field-evaporation from first-principles,” *Molecular Physics*, vol. 102, pp. 1045–1055, May 2004.
- [39] T. Ono and K. Hirose, “First-principles study on field evaporation for silicon atom on Si(001) surface,” *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 1568–1571, Feb. 2004.
- [40] T. Ono, T. Sasaki, J. Otsuka, and K. Hirose, “First-principles study on field evaporation of surface atoms from W(011) and Mo(011) surfaces,” *Surface Science*, vol. 577, pp. 42–46, Feb. 2005. arXiv : cond-mat/0410034.
- [41] C. Freysoldt, A. Mishra, M. Ashton, and J. Neugebauer, “Density Functional Modelling of Field Evaporation,”

- [42] M. Ashton, A. Mishra, J. Neugebauer, and C. Freysoldt, “*Ab initio* Description of Bond Breaking in Large Electric Fields,” *Physical Review Letters*, vol. 124, p. 176801, Apr. 2020.
- [43] G. L. Kellogg, “Measurement of activation energies for field evaporation of tungsten ions as a function of electric field,” *Physical Review B*, vol. 29, pp. 4304–4312, Apr. 1984.
- [44] T. Ohnuma, “First-Principles Calculation of the Evaporation Field and Roll-up Effect of M (M = Fe, Cu, Si, and Mn) on the Fe (001) and Fe Step Structure,” *Microscopy and Microanalysis : The Official Journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada*, pp. 1–7, Mar. 2021.
- [45] N. Ernst, “Experimental investigation on field evaporation of singly and doubly charged rhodium,” *Surface Science*, vol. 87, pp. 469–482, Aug. 1979.
- [46] T. F. Kelly, A. Vella, J. H. Bunton, J. Houard, E. P. Silaeva, J. Bogdanowicz, and W. Vandervorst, “Laser pulsing of field evaporation in atom probe tomography,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 18, pp. 81–89, Apr. 2014.
- [47] A. Vella and J. Houard, “Laser-Assisted Field Evaporation,” in *Atom Probe Tomography*, pp. 251–278, Elsevier, 2016.
- [48] J. Houard, A. Vella, F. Vurpillot, and B. Deconihout, “Optical near-field absorption at a metal tip far from plasmonic resonance,” *Physical Review B*, vol. 81, Mar. 2010.
- [49] A. Cerezo, P. Clifton, A. Gombert, and G. Smith, “Aspects of the performance of a femtosecond laser-pulsed 3-dimensional atom probe,” *Ultramicroscopy*, vol. 107, pp. 720–725, Sept. 2007.
- [50] A. Menand and D. Blavette, “Temperature dependence of Iridium field evaporation rate,” *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 47, pp. C7–17–C7–20, Nov. 1986.
- [51] M. Wada, “On the thermally activated field evaporation of surface atoms,” *Journal de Physique Colloques*, vol. 45, no. C9, pp. C9–89–C9–94, 1984.
- [52] D. R. Kingham, “The post-ionization of field evaporated ions : A theoretical explanation of multiple charge states,” *Surface Science*, vol. 116, pp. 273–301, Apr. 1982.
- [53] L. Zhao, A. Normand, F. Delaroche, B. Ravelo, and F. Vurpillot, “Pulse shaping optimization for improving atom probe tomography,” *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 386, pp. 47–53, July 2015.
- [54] L. Zhao, A. Normand, J. Houard, I. Blum, F. Delaroche, O. Latry, B. Ravelo, and F. Vurpillot, “Optimizing Atom Probe Analysis with Synchronous Laser Pulsing and Voltage Pulsing,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 23, pp. 221–226, Apr. 2017.
- [55] T. F. Kelly and M. K. Miller, “Atom probe tomography,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, p. 031101, Mar. 2007.

- [56] J. Sarrau, F. Danoix, B. Deconihout, M. Bouet, A. Menand, and D. Blavette, “The Rouen energy-compensated atom probe,” *Applied Surface Science*, vol. 76-77, pp. 367–373, Mar. 1994.
- [57] O. Nishikawa and M. Kimoto, “Toward a scanning atom probe — computer simulation of electric field -,” *Applied Surface Science*, vol. 76-77, pp. 424–430, Mar. 1994.
- [58] “CAMECA, 2020,” in <https://www.cameca.com>, 2020.
- [59] T. F. Kelly and D. J. Larson, “Local Electrode Atom Probes,” *Materials Characterization*, vol. 44, pp. 59–85, Jan. 2000.
- [60] E. W. Müller and S. Krishnaswamy, “Energy deficits in pulsed field evaporation and deficit compensated atom-probe designs,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 45, pp. 1053–1059, Sept. 1974.
- [61] M. K. Miller, “The effects of local magnification and trajectory aberrations on Atom Probe analysis,” *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 48, pp. C6–565–C6–570, Nov. 1987.
- [62] T. F. Kelly, P. P. Camus, D. J. Larson, L. M. Holzman, and S. S. Bajikar, “On the many advantages of local-electrode atom probes,” *Ultramicroscopy*, vol. 62, pp. 29–42, Jan. 1996.
- [63] L. Zhao, *Evaporation par effet de champ contrôlée précisément par effet électro-optique : application au développement de la sonde du futur*. thesis, Rouen, Jan. 2016.
- [64] W. Poschenrieder, “Multiple—focusing time of flight mass spectrometers Part I. Tofms with equal momentum acceleration,” *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, vol. 6, pp. 413–426, June 1971.
- [65] W. Poschenrieder, “Multiple-focusing time-of-flight mass spectrometers Part II. TOFMS with equal energy acceleration,” *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, vol. 9, pp. 357–373, Sept. 1972.
- [66] B. Deconihout, A. Menand, M. Bouet, and J. Sarrau, “Performance of an energy compensated time-of-flight mass spectrometer,” *Surface Science*, vol. 266, pp. 523–528, Apr. 1992.
- [67] A. Cerezo, T. J. Godfrey, S. J. Sijbrandij, G. D. W. Smith, and P. J. Warren, “Performance of an energy-compensated three-dimensional atom probe,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 69, pp. 49–58, Jan. 1998.
- [68] E. Bémont, A. Bostel, M. Bouet, G. Da Costa, S. Chambreland, B. Deconihout, and K. Hono, “Effects of incidence angles of ions on the mass resolution of an energy compensated 3D atom probe,” *Ultramicroscopy*, vol. 95, pp. 231–238, May 2003.
- [69] B. Gault, ed., *Atom probe microscopy*. No. 160 in Springer series in materials science, New York : Springer, 2012. OCLC : ocn775406154.

- [70] M. R. Scheinfein and D. N. Seidman, “Time aberrations of uniform fields : An improved reflectron mass spectrometer for an atom-probe field-ion microscope,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 64, pp. 3126–3131, Nov. 1993.
- [71] S. Bajikar, D. Larson, P. Camus, and T. Kelly, “Mass Resolution Enhancement in Local-Electrode Atom Probes : A Preliminary Study Using Field Emitter Arrays,” *Journal de Physique IV Proceedings*, vol. 06, no. C5, pp. C5–303–C5–308, 1996. Publisher : EDP Sciences.
- [72] B. Deconihout, R. Saint-Martin, C. Jarnot, and A. Bostel, “Improvement of the mass resolution of the atom probe using a dual counter-electrode,” *Ultramicroscopy*, vol. 95, pp. 239–249, May 2003.
- [73] A. Cerezo, T. J. Godfrey, M. Huang, and G. D. W. Smith, “Design of a scanning atom probe with improved mass resolution,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, pp. 3016–3023, Aug. 2000.
- [74] N. Grennan-Heaven, A. Cerezo, T. Godfrey, and G. Smith, “Optimisation of a scanning atom probe with improved mass resolution using post deceleration,” *Ultramicroscopy*, vol. 107, pp. 705–712, Sept. 2007.
- [75] D. Larson, P. Camus, and T. Kelly, “Optimal field pulsing for atom probes with counter electrodes,” *Applied Surface Science*, vol. 94-95, pp. 434–441, Mar. 1996.

Les générateurs d'impulsions pour la Sonde Atomique Tomographique

Sommaire

2.1	Introduction	41
2.2	Intégration du générateur d'impulsions dans la sonde atomique	42
2.2.1	Fonctionnement d'une sonde atomique	42
2.2.2	Modèle de circuit électrique équivalent	43
2.3	Création d'une impulsion	44
2.3.1	Définition	44
2.3.2	Matériaux semi-conducteurs	45
2.3.2.1	Propriétés des matériaux semi-conducteurs	45
2.3.2.2	Figures de mérite des matériaux semi-conducteurs	46
2.3.3	Interrupteurs de puissance	47
2.3.3.1	Interrupteurs à commutation naturelle	48
2.3.3.2	Interrupteurs à commutation forcée	49
2.4	Générateurs d'impulsions utilisés au laboratoire GPM	51
2.4.1	Générateurs commerciaux	51
2.4.1.1	Générateur à diodes ultra-rapides	51
2.4.1.2	Générateur à dynistors	52
2.4.2	Générateurs conçus au laboratoire	53
2.4.2.1	Générateur à module MOSFET	53
2.4.2.2	Générateur à diodes opto-électroniques	55
2.4.3	Bilan	56
2.5	Design d'un nouveau générateur d'impulsions	57
2.5.1	Choix du composant SiC-MOSFET	57
2.5.2	Choix de la topologie de générateur d'impulsions	58
2.5.2.1	Générateur Blumlein	58
2.5.2.2	Générateur de Marx	59
2.5.3	Bilan	61
2.6	Modélisation du commutateur de puissance et intégration dans le générateur d'impulsions	61

2.6.1	Modélisation du SiC-MOSFET	61
2.6.1.1	Caractéristiques statiques	62
2.6.1.2	Caractéristiques dynamiques	64
2.6.2	Modélisation du générateur d'impulsions	66
2.7	Conclusion	68

2.1 Introduction

En dehors des différentes applications industrielles utilisant des générateurs d'impulsions très haute fréquence ($\geq 10^6 Hz$) et basse puissance ($\leq 10^5 W$) ou très haute puissance ($\geq 10^5 W$) et basse fréquence ($\leq 10^4 Hz$), des domaines d'activité tels que la biologie, la médecine, le traitement des eaux, utilisent des générateurs d'impulsions avec des caractéristiques proches de celles nécessaires pour la sonde atomique. En biologie, la technique d'électrovaporisation [1, 2] est utilisée pour la perméabilisation des cellules. Elle permet d'introduire des molécules ou des protéines dans les cellules, de fusionner des cellules, mais aussi de pasteuriser ou réaliser l'ablation de tissus. Les impulsions couramment générées sont de quelques nano/micro/millisecondes, et ont une amplitude variant du millivolt au kilovolt [3]. Le domaine du traitement des eaux [4, 5] est vaste et recouvre une dizaine d'applications industrielles et environnementales. Les processus de traitement apportés sont par exemple : la stérilisation, l'électrolyse. En général les impulsions utilisées sont de l'ordre de la pico/nano/micro-seconde et les tensions sont de l'ordre du volt au kilovolt. En sonde atomique, des impulsions de l'ordre du kilovolt sont utilisées pour évaporer par effet de champ les atomes de surface [6] afin d'étudier les caractéristiques physiques des matériaux métalliques. La largeur d'impulsion doit être la plus courte possible pour réduire l'incertitude sur le temps de départ des atomes (figure 1.11). Expérimentalement, elles sont de l'ordre de la centaine de pico-secondes à la nanoseconde. De plus, le générateur doit être capable de fonctionner en haute fréquence ($\geq 100 kHz$). En effet, pour obtenir une bonne statistique dans l'analyse d'un échantillon, il faut plusieurs centaines de milliers d'atomes. La fréquence de répétition de ces impulsions haute tension influence directement sur la rapidité de l'expérience. En moyenne, on compte une impulsion utile toutes les 100 impulsions, cela donne un taux d'évaporation de $0.01 at/pulse$. La fréquence agit aussi sur le niveau de bruit dans le spectre de masse, dû à l'évaporation préférentielle qui peut survenir si la fraction d'impulsion est faible. Les ions ne partent pas sur le maximum de l'impulsion et sont caractérisés de façon non corrélée avec l'impulsion. Ils font donc partie du bruit de fond [7].

Ces trois applications ont un point commun, la recherche du contrôle de l'impulsion : temps de montée/descente, largeur à mi-hauteur, amplitude et la fréquence de répétition. Ces paramètres de performance, en plus de la qualité de la forme de l'impulsion et de la conception robuste et polyvalente du générateur d'impulsions, ont permis de grandes avancées dans l'électronique de puissance. Dans ce chapitre, nous étudierons la génération d'impulsions pour la sonde atomique. Tout d'abord, nous exposerons l'instrument comme un système dans lequel nous intégrerons le générateur d'impulsions et expliquerons son rôle. Ensuite, nous comprendrons la création d'une impulsion qui est principalement dépendante des caractéristiques du matériaux semi-conducteur et du type d'interrupteur choisi. Cela mènera à une comparaison des différents générateurs d'impulsions utilisés au sein du laboratoire. Face aux performances et limites de ces derniers, nous proposerons un compromis entre performance et capacité de réalisation pour la sonde atomique. Enfin, nous modéliserons l'interrupteur de puissance et l'intégrerons dans la topologie choisie pour vérifier la qualité de la forme d'impulsion.

2.2 Intégration du générateur d'impulsions dans la sonde atomique

La conception et le développement d'une Sonde Atomique Tomographique est relativement complexe. L'optimisation des performances d'analyses s'obtiennent suite à des études approfondies des phénomènes physiques appliquées à l'échantillon et une optimisation des différents sous-systèmes que comprend l'instrument. L'impulsion haute tension étant générée par un générateur d'impulsions, il est d'abord important de comprendre son intégration au sein de ce système pour définir l'environnement d'étude.

2.2.1 Fonctionnement d'une sonde atomique

Le schéma de principe ci-dessous (figure 2.1), montre le fonctionnement de la sonde atomique dans sa configuration classique.

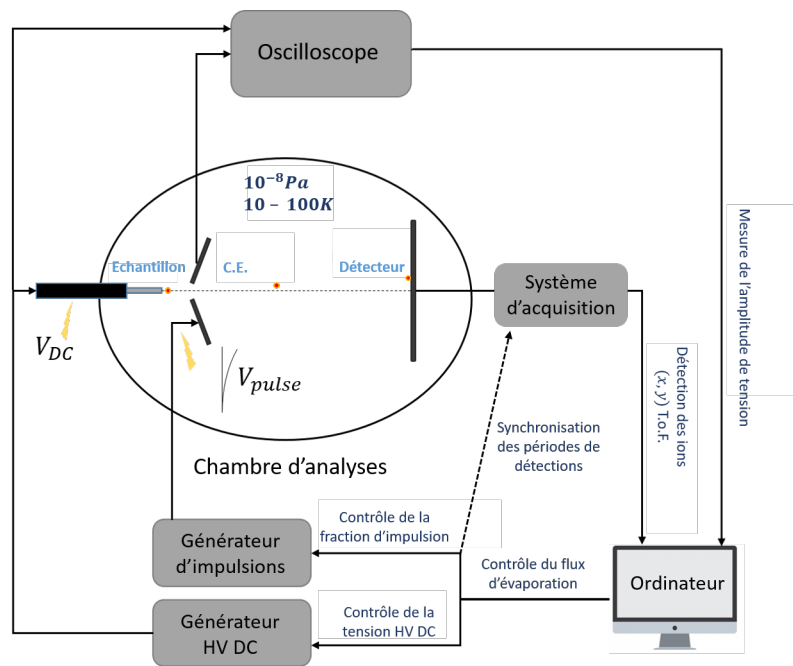


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de la Sonde Atomique Tomographique

Les générateurs haute tension et d'impulsions sont en amont de ce système. Le potentiel continu (positif) est appliqué sur la pointe et les impulsions (négatives) sur la contre-électrode (C.E.). Cela génère un champ électrique intense qui permet l'évaporation par effet de champ des atomes en surface de l'échantillon [8]. Il est possible d'obtenir une mesure du signal d'impulsion grâce à un oscilloscope. En aval de la sonde atomique, un détecteur [9] récupère les ions, dont les signaux des impacts (x, y et tof) sont transmis au système d'acquisitions pour être sauvegardés.

L'ordinateur, via le logiciel d'acquisition, est l'élément central de la sonde. Il met en relation les différentes composantes pour initialiser, contrôler et faire évoluer les conditions d'analyse en fonction de l'évolution de l'expérience. Au début, les paramètres de tension, de fraction d'impulsion, de taux (vitesse) d'évaporation sont initialisés. Les périodes de détection et de gé-

nération d'impulsions sont synchronisées. L'objectif est que pour chaque impulsion, le système d'acquisitions soit actif pour détecter les impacts d'ions sur le détecteur. Enfin, un t_0 correspondant au maximum de l'impulsion, est défini. Celui-ci sera utilisé dans le calcul des spectres de masse (équation 1.11). Les autres conditions expérimentales dans la chambre d'analyse (niveau de vide, température sur l'échantillon) sont initialisées manuellement par l'utilisateur en début d'analyse. Au cours de l'expérience, l'évaporation par effet de champ arrache les atomes de surface "un à un" et érode la pointe faisant accroître le rayon de l'apex. Pour conserver un champ d'évaporation constant, le logiciel fait évoluer la tension au cours du temps. En cas de défaillance du système ou de fracture de l'échantillon, le logiciel d'acquisition stoppe l'instrument.

2.2.2 Modèle de circuit électrique équivalent

Nous allons maintenant nous intéresser au circuit électrique équivalent du montage actuel de la sonde atomique pour générer le champ électrique [10]. Il peut être représenté comme suit (figure 2.2) :

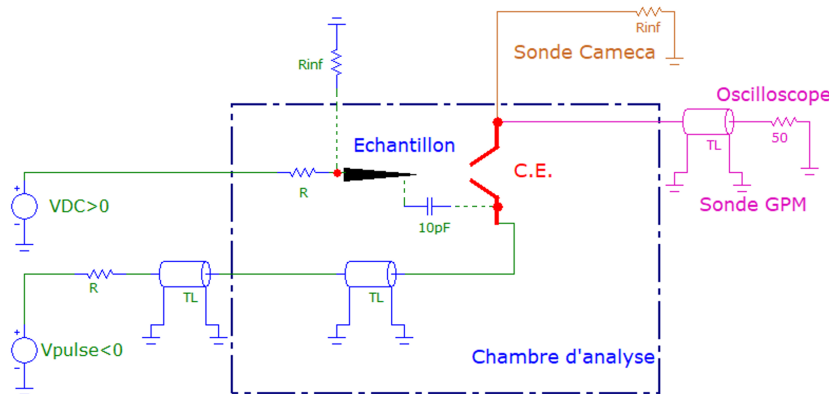


FIGURE 2.2 – Schéma de la configuration instrumentale des générateurs d'impulsions et de tension continue pour produire un champ électrique en surface de la pointe. Les lignes pointillées représentent les composants électroniques équivalents du circuit. Sur les sondes atomiques développées par Cameca, la C.E. est un système réflexif (impédance infinie, orange). Les sondes atomiques développées au laboratoire GPM ont une C.E. permettant la propagation de l'impulsion jusqu'à un oscilloscope (magenta)

Le générateur de tension continue est connecté directement sur le porte échantillon. La tension délivrée est généralement entre $10 - 15kV$ suivant les critères d'évaporation ($\sim 0.8F_{EV}$). Le générateur d'impulsions est connecté à une ligne de transmission haute tension extérieure à l'instrument. Celle-ci est prolongée par une seconde ligne de transmission compatible ultra-vide (UHV) dans la chambre d'analyse, qui est connectée à la Local Electrode (figure 1.15) en cuivre. Celle-ci peut se modéliser par une capacité de $C = 10pF$. Pour les sonde atomiques développée au laboratoire, l'impulsion peut être récupérée par une chaîne d'atténuation pour être caractérisée sur un oscilloscope.

2.3 Création d'une impulsion

Maintenant que nous avons compris l'utilisation du générateur d'impulsions, nous allons nous intéresser à la création d'une impulsion haute tension.

2.3.1 Définition

Un circuit d'impulsions fonctionne en deux temps [11]. Pendant la première période, il accumule de l'énergie sur un certain temps, puis il la libère sur une plus courte période. Cela produit une impulsion (figure 2.3.b).

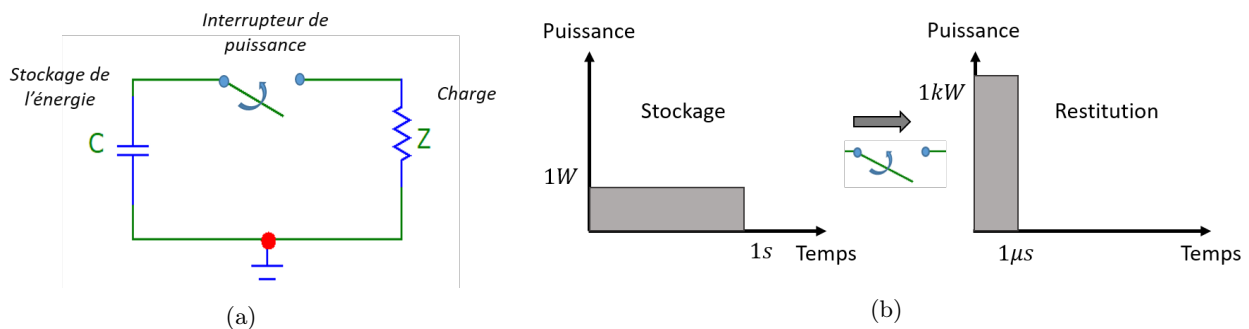


FIGURE 2.3 – (a) Schéma d'un circuit d'impulsions à stockage capacitif. (b) Création d'une impulsion : l'énergie est stockée puis restituée sur un court délai grâce à la commutation de l'interrupteur.

Le circuit basique (figure 2.3.a) pour générer une impulsion est composé d'un élément de stockage : capacitif ou inductif. L'impulsion est générée sur la charge d'impédance Z , par l'intermédiaire d'un interrupteur de puissance. Ce composant est la clé du circuit d'impulsions, car il détermine les principales caractéristiques du système.

Dans un cas de fonctionnement idéal, lorsque l'interrupteur est ouvert, le courant ne circule pas. La représentation équivalente est une résistance infinie. Lorsqu'il est fermé, le courant le traverse sans la création de pertes. La représentation équivalente est un fil de résistance nulle. Les états intermédiaires à l'ouverture ou la fermeture sont instantanés.

En réalité, cela est plus complexe car un interrupteur dépend de plusieurs paramètres définis lors de sa conception [12]. Il possède une résistance à l'état fermé (R_{ON}) et ouvert (R_{OFF}). S'il est composé de plusieurs couches, alors des effets capacitifs parasites (C_{para}) sont créés sur chaque interface. Enfin, les bornes de connections au circuit électronique créent des effets inductifs parasites (L_{para}). Cela détermine les caractéristiques de tenue en courant et en tension et limite la vitesse et la fréquence de commutation.

Ces trois composantes parasites : résistance, capacité, inductance sont au cœur des recherches en électronique de puissance pour minimiser les pertes par conduction et à la commutation. Les prochains paragraphes expliquent plus en détail les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs qui sont majoritairement utilisés pour la fabrication des interrupteurs de puissance, afin de déterminer leurs performances et limites d'applications.

2.3.2 Matériaux semi-conducteurs

De nos jours, les matériaux semi-conducteurs sont les plus utilisés dans la fabrication des interrupteurs de puissances tels que les transistors ou les diodes etc. Les premiers composants utilisaient le Si (Silicium) comme matériau principal, car il est peu onéreux et facile à travailler. Dans des perspectives d'amélioration en termes de rendement de conversion, de fréquence de commutation, de tenue en tension et de tenue en température, les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite, dits grands gap, sont devenus le centre des recherches [13]. De par leurs propriétés physiques et électriques nettement supérieures à celles du Si, ils offrent de nouvelles perspectives pour la réduction globales des interrupteurs, tout en améliorant les performances. En effet, leurs caractéristiques de conduction et de commutation restent stables lors des variations de température [13, 14].

2.3.2.1 Propriétés des matériaux semi-conducteurs

Le tableau 2.1 [15] montre les propriétés physiques du matériau semi-conducteur Si, face aux matériaux large bande GaN (Nitrure de Gallium) et SiC (Carbure de Silicium). Nous avons restreint le matériau SiC au politype 4H-SiC qui est le plus employé en électronique de puissance. Il existe aussi le 3C- et 6H-SiC [16]. Le diamant (C) est mis à titre d'ouverture vers les nouvelles technologies à bande ultra-large (UWBG) [13, 15].

TABLE 2.1 – Propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs : Si, GaN, SiC, C [15]

Caractéristique	Unité	Si	GaN	4H-SiC	C
		Silicium	Nitrure de gallium	Carbure de Silicium	Diamant
E_g	eV	1.1	3.45	3.20	5.47
E_c	$MV.cm^{-1}$	0.3	5	2.8	10
ϵ_r	-	11.9	8.9	9.66	5.7
μ_n	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	1500	1500	1000	4500
ν_{sat}	$10^7 cm.s^{-1}$	1.1	2.5	1.9	2.5
λ	$W.m^{-1}.K^{-1}$	150	130	490	2200

La bande interdite, E_g , définit la tenue en température du réseau cristallin. En effet, lorsque la température s'élève, les porteurs de charge initialement dans la bande de valence s'agitent et sont susceptibles de franchir la bande interdite pour passer dans la zone de conduction. On remarque ici l'intérêt de matériaux tels que le GaN ou le SiC qui ont une bande interdite trois fois plus grande que celle du Si. Cela permet leur utilisation dans des conditions à haute température car les porteurs sont moins sujets à l'agitation thermique.

Le champ critique E_c avant le claquage (destruction) du matériau est directement lié à la tenue en tension. Plus il est élevé, plus le matériau tiendra la haute tension. Ainsi, pour une même épaisseur de la zone de conduction, les matériaux semi-conducteurs grand gaps ont une meilleure tenue en tension. Cela a permis dans un second plan, la réduction du volume des commutateurs et donc la réduction des pertes par conduction pour limiter les échauffements thermiques.

La mobilité des porteurs de charge μ_n (électrons) et μ_p (trous) influent sur la résistance

à l'état passant de l'interrupteur. Elle dépend de plusieurs paramètres intrinsèques (pureté, structure cristallographique) et extrinsèques (température).

La vitesse de saturation ν_{sat} , détermine la capacité du composant à fonctionner en haute fréquence. Plus la vitesse de saturation est élevée, plus le commutateur est apte à fonctionner en haute fréquence.

Enfin le dernier critère est la conductivité thermique λ . Elle détermine la résistance thermique du matériau et donc du commutateur. Plus le matériau a une conductivité thermique élevée, plus il est capable de dissiper la chaleur produite par les pertes par conduction ou commutation, ce qui réduit l'élévation en température. On recherche la résistance thermique la plus faible possible.

2.3.2.2 Figures de mérite des matériaux semi-conducteurs

D'un point de vue théorique, les performances des matériaux définies précédemment, peuvent être comparées par des figures de mérites bien connues en électronique de puissance. Cela permet de montrer les avantages de chaque matériau suivant l'application souhaitée : fréquence, puissance, température.

En 1965, Johnson [17] définit la capacité du matériau semi-conducteur pour les applications à haute fréquence et forte puissance (équation 2.1). Pour cela il prend en compte la vitesse de saturation et la largeur du champ critique. Ce facteur doit être le plus grand possible.

$$JFOM = \frac{E_C \nu_{sat}}{2\pi} \quad (2.1)$$

En 1972, Keyes [18] montre les limites du matériau face à la température d'utilisation (équation 2.2). Cela montre les limites de commutation de l'interrupteur de puissance. Ainsi, il prend en compte la vitesse de saturation et la permittivité thermique du matériau.

$$KFOM = \lambda \sqrt{\frac{c \nu_{sat}}{4\pi \epsilon_r}} \quad (2.2)$$

Avec c la vitesse de la lumière.

Dans le cadre des applications basses puissances, Baliga [19] a défini en 1989, un facteur de mérite montrant la tenue en tension du composant (équation 2.3). Ainsi, l'objectif est de réduire les pertes par conduction causées par la résistance du matériau à l'état passant. Il prend en compte la mobilité électronique et la largeur du champ critique.

$$BFOM = \epsilon_r \mu_n E_C^3 \quad (2.3)$$

Avec l'augmentation en fréquence des applications électroniques, il a fallu tenir compte des pertes à la commutation qui deviennent prédominantes sur les pertes par conduction. En 1982, Baliga définit un autre facteur de mérite (équation 2.4) :

$$BHFO M = \epsilon_r \mu_n E_C^2 \quad (2.4)$$

En utilisant ces équations 2.1 à 2.4, les performances des matériaux semi-conducteurs présentés dans le tableau (2.1) peuvent être calculées. Le tableau (2.2) compare le résultat de ces figures de mérites.

TABLE 2.2 – Figure de mérite des matériaux semi-conducteurs : Si, GaN, SiC, C calculés à partir du tableau 2.1

Figure de Merite	Si	GaN	4H-SiC	C
JFOM	1	35	15	75
KFOM	1	1.5	5	30
BFOM	1	3500	440	53200
BHFOM	1	280	60	3300

Au regard de ces figures de mérite, le diamant est de loin le meilleur matériau [13, 15, 20]. Sa mobilité électronique μ_n élevée, sa faible constante diélectrique ϵ_r , cumulées à un champ critique E_c et une conductivité thermique λ très supérieurs aux matériaux large bande GaN ou Si, devraient permettre une réduction considérable des pertes par conduction et par commutation. Cela se confirme lors du calcul des figures de mérites montrées dans le tableau 2.2. Le diamant présente des résultats nettement supérieurs. Bien que non exploité par les industries, il offre de très bonnes perspectives pour les différentes applications en électronique de puissance [20, 21, 22, 23].

Nous pouvons comparer les performances du GaN et du SiC qui composent tous deux des substrats pour l'industrie actuelle. Le SiC est préféré pour les applications fortes puissances, car il a une capacité de dissipation de la chaleur cinq fois supérieure au GaN. Ce dernier est privilégié dans les applications très hautes fréquences pour des puissances moyennes. Ces deux matériaux semi-conducteurs sont des concurrents directs, mais les propriétés intrinsèques et la maturité technologique des composants SiC en font le plus pertinent pour notre application.

2.3.3 Interrupteurs de puissance

Il existe deux catégories d'interrupteurs de puissance suivant leurs caractéristiques de commutation : spontanée (naturelle) ou commandée (forcée). L'organigramme ci-dessous (figure 2.4) présente ces composants utilisés dans les circuits d'impulsions.

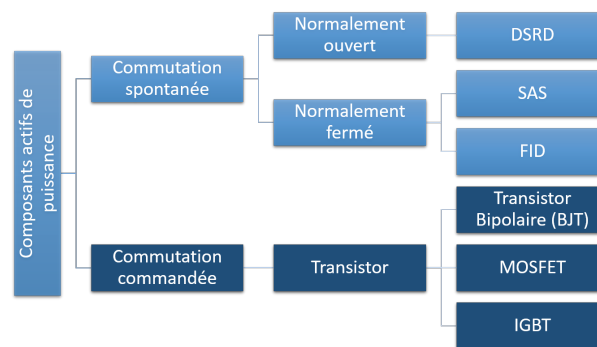


FIGURE 2.4 – Organigramme des interrupteurs de puissances utilisés dans les circuits d'impulsions

2.3.3.1 Interrupteurs à commutation naturelle

Le plus simple des interrupteurs à semi-conducteur est la diode [24], aussi appelée jonction PN (figure 2.5.a). Ce composant à commutation naturelle se retrouve dans la majorité des circuits électroniques. Ces caractéristiques (figure 2.5.b) sont définies grâce au matériau semi-conducteur qui la compose et au dopage de chacune des jonctions.

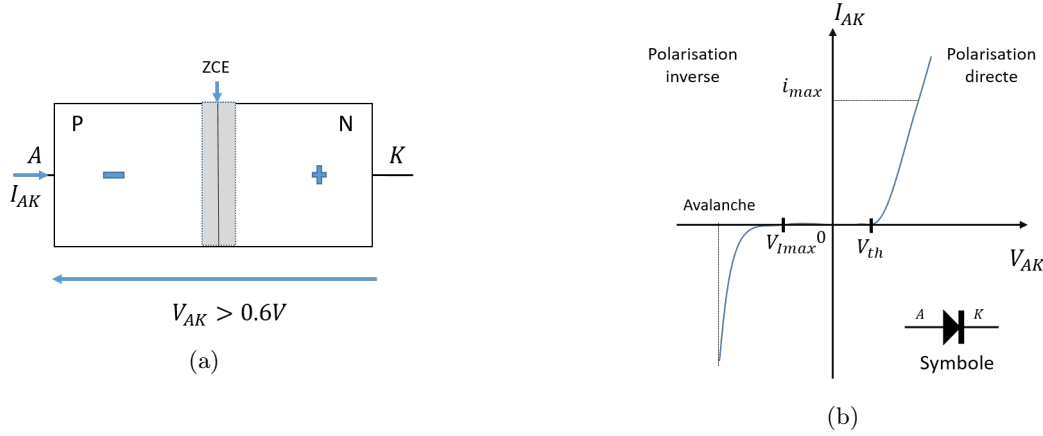


FIGURE 2.5 – (a) Schéma d'une jonction PN (b) Courbe caractéristique d'une diode réelle

La zone P (anode) est dépourvue d'un ou plusieurs électrons. La zone dopée N (cathode) a un excédant d'électrons. A l'état ouvert une zone neutre, dépeuplée de porteur mobiles est appelée Zone de Charge d'Espace (ZCE). L'application d'une tension positive V_{AK} rend la diode conductrice, lors que celle-ci dépasse le seuil de conduction ($\sim 0.6V$ pour le Si). Lors de la polarisation du dipôle, les électrons de la zone N, viennent combler les trous de la zone P. A l'état passant, le courant direct I_{AK} est limité au courant direct maximal de la diode. Dans le cas où la tension V_{AK} est négative la diode est à l'état ouvert. Dans cet état, la tension inverse V_{AK} est limitée par la tension inverse maximale qui caractérise le phénomène de claquage par effet avalanche. Il peut provoquer la destruction de l'interrupteur, si la structure de la diode n'est pas adaptée pour ces conditions d'utilisation.

Dans cette thèse, nous considérerons trois diodes couramment utilisées dans les circuits d'impulsions haute tension : les DSRD, les SAS et les FID. Les DSRD (Drift Step Recovery Diodes) sont des diodes ultra-rapides créées au laboratoire Ioffe Institute (Saint Petersburg, Russie) au début des années 1980. Il s'agit de jonction PN complétée par une jonction P^+ du côté de l'anode, et d'une jonction N^+ du côté de la cathode. Ces deux bandes plus fortement dopées, permettent d'amplifier la vitesse de commutation de la diode. La DSRD est une diode à ouverture rapide ("fast-opening switch") capable de produire des impulsions gaussiennes de l'ordre du kilovolt, de $1.5ns$ de largeur à mi-hauteur et de temps de montée de 0.5 à $1ns$ [25, 26, 27]. Elle est peut être complétée par une diode SAS (Silicon Avalanche Switch) qui est une diode rapide à la fermeture ("fast-closing switch") pour comprimer l'impulsion et réduire les temps de commutation d'une centaine de picosecondes en exploitant le phénomène d'avalanche. Les FID (Fast Ionization Dynistors) [28, 29] ont des caractéristiques de commutation équivalentes aux diodes SAS. Leur structure crée des impulsions très courtes ($< 1ns$).

2.3.3.2 Interrupteurs à commutation forcée

La deuxième catégorie d'interrupteur désigne les composants à commutation commandée. C'est à dire qu'un circuit de commande est utilisé pour ouvrir ou fermer l'interrupteur. Les transistors sont les composants les plus répandues dans les circuits d'impulsions. Leurs limites d'applications dépendent de leur structure.

Le transistor bipolaire (BJT) [24] est l'équivalent de deux jonctions PN (diodes) montées en tête bêche. Il existe deux types de transistors. Les transistors type N ont une structure PNP, inversement, les transistors de type P ont une structure NPN (figure 2.6). La jonction centrale est appelée la base (B), bornée par l'émetteur (E) et le collecteur (C). Sur le symbole électronique, l'émetteur est repéré par une flèche qui indique le sens du courant et donc le type de transistor. Si la flèche est dans le sens base vers émetteur, alors le transistor est de type NPN. La polarisation d'un transistor nécessite deux alimentations : une de commande pour la Base et une de puissance (côté circuit) pour le collecteur.

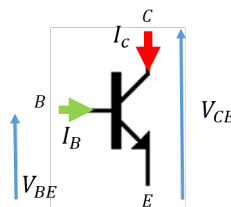


FIGURE 2.6 – Mise en commutation d'un transistor bipolaire NPN

Le BJT est contrôlable en courant. La commutation est possible en appliquant un courant I_B sur la base, ce qui permet le passage d'un courant plus fort I_C vers l'émetteur. Le sens du courant I_B dépend du type de la base, il est positif pour une base du type P et négatif pour une base de type N. Ce courant est multiplié par un coefficient β tel que : $I_C = \beta I_B$. Les transistors sont souvent utilisés dans des circuits d'amplification, ou pour des applications à haute puissance et faible fréquences ($\leq 100Hz$).

Sur cette base, deux structures sont développées les MOSFETs (Metal Oxide SemiConductor Field Effect Transistor) et les IGBTs (Insulate Gate Bipolar Transistor) [24]. Ces composants sont contrôlés en tension, ce qui les rend plus facile d'utilisation dans les circuits de puissance. La structure du MOSFET (figure 2.7) est celle d'un transistor NPN ou PNP sur laquelle on ajoute une grille G entre le drain D et la source S. Cette grille métallique est isolée du substrat par un oxyde.

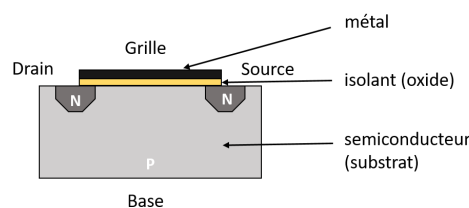


FIGURE 2.7 – Schéma de la structure d'un MOSFET type N

Le fonctionnement repose sur l'effet du champ électrique appliqué sur la structure métal-oxyde-semiconducteur c'est-à-dire la grille, l'isolant (dioxyde de silicium) et la couche semi-conductrice, aussi appelée substrat. Contrairement au transistor bipolaire, le transistor MOSFET est un composant unipolaire, il ne fait appel qu'à un seul type de porteurs de charge N ou P ce qui définit le type de structure. Le MOSFET de type N a le Drain et la Source dopés N et un substrat dopé P.

La mise en conduction du MOSFET se fait soit par enrichissement du canal grâce à une alimentation positive, soit par déplétion (appauvrissement) grâce à une polarisation négative entre la grille et la source. Les MOSFETs à enrichissement sont les plus utilisés, car ils sont non conducteurs en l'absence d'une tension de grille (normally off). Cela rend leur intégration plus simple et sécurisée dans les circuits de puissance. A l'inverse les MOSFETs à appauvrissement ont un canal conducteur en l'absence d'une tension de grille (normally on). Les MOSFETs sont utilisés pour des applications à haute fréquence et de moyennes puissances. Nous détaillerons leur fonctionnement dans la suite de ce chapitre.

Pour des applications nécessitant le passage d'un courant plus élevé, une structure intermédiaire telle que l'IGBT est préférée. Ce composant combine les avantages des deux technologies précédentes. Il conserve de faibles pertes par conduction de part sa structure bipolaire tout en ayant une commande de commutation plus simple comme le MOSFET.

Le graphique ci-dessous, représente les niveaux d'utilisations de ces types d'interrupteurs [13, 30].

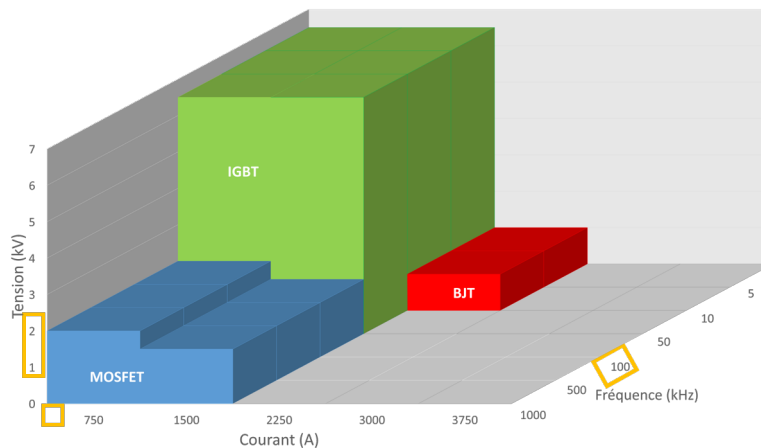


FIGURE 2.8 – Niveau d'utilisation des interrupteurs commandés suivant la tension, le courant et la fréquence. Les carrés jaunes montre les niveaux d'application en tension, courant et fréquence utilisés pour la sonde atomique.

Dans notre application nous avons besoin d'une fréquence d'utilisation de 100kHz minimum, pour un niveau de tension de l'ordre du kilovolt appliqué sur une résistance $R = 50\Omega$. Le courant nécessaire est donc inférieur à 100A . Par conséquent les caractéristiques de fonctionnement du MOSFET en font un composant privilégié pour les circuits d'impulsions rapides.

2.4 Générateurs d'impulsions utilisés au laboratoire GPM

Les générateurs utilisés au laboratoire sont capables de fonctionner sur la gamme 1 à 100kHz et délivrent des tensions variant de 1 à 4kV. Quelques technologies d'interrupteurs de puissance sont compatibles avec ces recommandations : les diodes haute tension ultra-rapides et les MOSFETs de puissance. A travers leur intégration dans différentes topologies de générateurs, les caractéristiques d'impulsions diffèrent. Afin de comprendre nos motivations pour l'étude d'une nouvelle topologie de générateur d'impulsions, nous allons exposer quatre générateurs qui sont utilisés au sein du laboratoire GPM.

2.4.1 Générateurs commerciaux

Bien qu'il soit difficile de connaître la topologie exacte du circuit électronique des générateurs commerciaux, nous évoquerons le principe de base pour générer une impulsion à partir de leur interrupteur de puissance et nous montrerons la forme de l'impulsion du générateur disponible au laboratoire GPM.

2.4.1.1 Générateur à diodes ultra-rapides

Ce générateur utilise les avantages de la commutation rapide des diodes DSRD et SAS pour créer des impulsions haute tension. L'étude de Merensky et al. [26] montre un circuit de commande pour créer une impulsion.

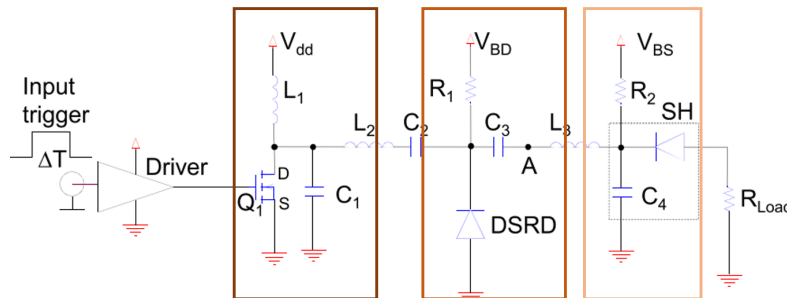


FIGURE 2.9 – Circuit d'impulsions utilisant les diode DSRD et SAS [26]. SH (Shaping Head) est composé de la diode SAS et d'une capacité $C_4 = 1pF$.

Ce générateur fonctionne en trois étapes. Premièrement, la fermeture du MOSFET de puissance permet de créer l'impulsion haute tension. Celle-ci est transformée par deux étapes : une première fois par la DSRD, puis par la diode SAS. Cette dernière ayant des caractéristiques de commutation plus rapide que la DSRD, permet de réduire le front de montée de l'impulsion en sortie du générateur. En associant en série/parallèle ce type de circuit, il est possible d'augmenter l'amplitude et le courant de l'impulsion délivrée en sortie du générateur [25].

Dans cette thèse, nous avons utilisé un générateur commercial PPG4/100 de chez MEGAIM-PULSE [31], composé de ce type de technologie (DSRD et SAS) pour valider le fonctionnement d'une sonde atomique (chapitre 5). Ce générateur répond aux critères d'utilisation standard en sonde atomique. L'amplitude délivrée varie de 0 à 4kV, la fréquence d'utilisation est de 100kHz.

L'impulsion a une forme gaussienne de largeur $1.5ns$ et de temps de montée 500 à $600ps$. L'impulsion est bien définie et ne présente aucune ondulation, ce qui est un point important pour le contrôle du flux d'évaporation.

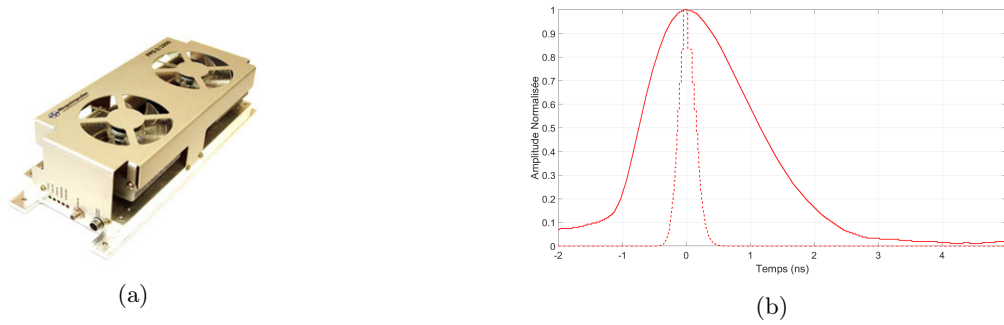


FIGURE 2.10 – (a) Générateur d'impulsions PPG 4/100 [31] (b) Impulsion produite par le générateur (courbe continue) et flux d'évaporation associé (courbe pointillée) suivant l'équation 1.9

Toutefois ce générateur présente un inconvénient pour notre étude. La forme de l'impulsion n'est pas modifiable et nous ne connaissons pas la topologie exacte de cet appareil. La polarité de l'impulsion générée est uniquement positive. L'inversion de polarité nécessite un montage inverseur ajouté en sortie du générateur d'impulsions (Annexe 2).

2.4.1.2 Générateur à dynistors

Le circuit ci-dessous [28] montre un circuit de commande basique permettant la création d'une impulsion avec un FID sur une charge R_L . La capacité de stockage C est initialement chargée par une tension V . Lorsque le FID entre en conduction, l'impulsion laisse le passage d'un fort courant de charge à ses bornes. Le condensateur C_s est utilisé pour séparer le circuit de commande et le circuit de puissance. Le FID et la charge sont séparés par une inductance L_s pour améliorer l'efficacité de la propagation de l'impulsion.

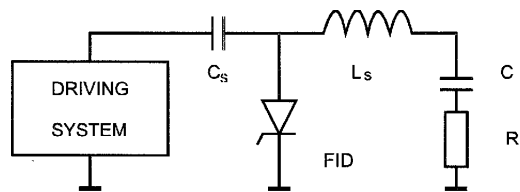


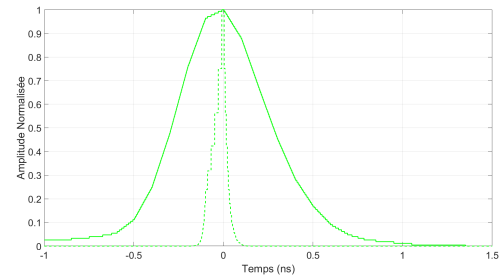
FIGURE 2.11 – Circuit d'impulsions utilisant le FID [28]

Au laboratoire, deux types de générateurs commerciaux FID GmbH [32] sont utilisés. Un générateur produisant des impulsions négatives de l'ordre de $600ps$ (figure 2.6) et un autre produisant des impulsions positives de $1.5ns$. La forme des impulsions est équivalente à une gaussienne.

Une nouvelle fois, l'accès au circuit de ce générateur est impossible. Le générateur est contrôlable en amplitude et en fréquence, mais les caractéristiques et la forme de l'impulsion sont non modifiables. Cette topologie est limitée à une tension de $3kV$. Dans le chapitre 5, nous utiliserons le générateur positif pour comparer ses performances avec le générateur PPG4/100 (figure



(a)



(b)

FIGURE 2.12 – (a) Générateur d'impulsions FID [32] (b) Impulsion produite par le générateur (courbe continue) et flux d'évaporation associé (courbe pointillée) suivant l'équation 1.9

2.10) lors de son utilisation pour la sonde atomique.

2.4.2 Générateurs conçus au laboratoire

La nécessité d'avoir l'accès aux paramètres d'impulsions : forme, temps de montée/descente, amplitude, fréquence de répétition est très difficile avec les générateurs commerciaux. Alors au sein du laboratoire, des études ont été réalisées pour concevoir des générateurs d'impulsions.

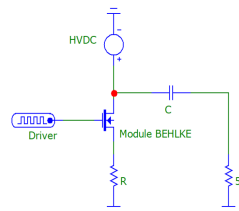
2.4.2.1 Générateur à module MOSFET

Comme évoqué, les MOSFETs de puissance sont des interrupteurs dont la commutation est commandée contrairement aux diodes. L'association en série de plusieurs MOSFETs permet d'augmenter la puissance commutée et de supporter les tensions élevées. Cette mise en série est obligatoire pour les applications à haute tension et haute fréquence. Par ailleurs, il peut-être plus rentable d'associer plusieurs MOSFET en série plutôt que d'utiliser un composant HT unique qui présente une résistance à l'état passant trop importante [11].

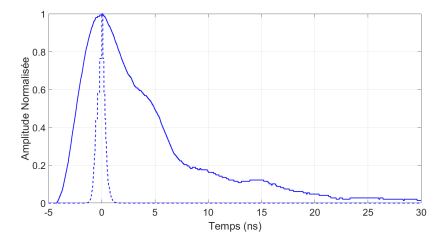
Un circuit simple utilisant un module Si-MOSFET de chez BEHLKE [33] a été réalisé il y a quelques années au sein du laboratoire. Celui-ci intégré dans un simple circuit capacitif (figure 2.9. c) permet de produire une impulsion de forme double exponentielle (figure 2.9.b).



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.13 – (a) Module BEHLKE [33] (b) Schéma simplifié du circuit électronique (c) Impulsion produite par le générateur (courbe continue) et flux d'évaporation associé (courbe pointillée) suivant l'équation 1.9

Ce générateur a pour avantage de produire une impulsion dont le front de montée est raide ($< 5ns$). La largeur d'impulsion est quant à elle fixe et dépendante de la caractéristique du module utilisé. Il est possible d'agir sur le front descendant de l'impulsion en fonction des

éléments capacitifs de l'ensemble du montage sur la sonde atomique. Cela comprend les capacités parasites du module, la longueur de câble et d'autres capacités parasites du circuit. Il est donc difficile de contrôler réellement le front descendant de l'impulsion avec ce montage. Ainsi comparé aux générateurs d'impulsions PPG (figure 2.10) et FID (figure 2.12), l'impulsion est beaucoup plus large, asymétrique et moins bien définie. Cela se répercute sur la résolution des spectres de masse. De plus, ce générateur reste limité en fréquence de répétition ($10kHz$) et le module nécessite une alimentation haute tension pour générer l'impulsion.

Un autre module BEHLKE [33] (non disposé au sein du laboratoire GPM) permet de contrôler la largeur et le front de descente de l'impulsion. En configuration push-pull (figure 2.14), la commutation synchronisée des MOSFETs (M1 et M2), permet de générer une impulsion de forme carrée.

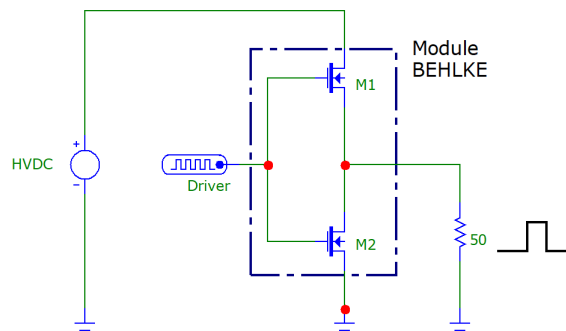


FIGURE 2.14 – Schéma électronique simplifié d'un générateur d'impulsions utilisant un module BELHKE en configuration push-pull

Le front de montée est contrôlé par la fermeture de l'interrupteur M1 (M2 ouvert). Le front de descente est contrôlé par la fermeture de l'interrupteur M2 (M1 ouvert). Bien sûr, les capacités parasites du montage peuvent interférer sur la forme de l'impulsion finale. Ce module BEHLKE génère des impulsions dont la largeur minimale est de $50ns$. Contrairement aux générateurs commerciaux (PPG et FID) précédents, le montage nécessite une alimentation haute tension pour générer l'impulsion. Il serait difficile d'avoir un contrôle total de la forme de l'impulsion, car nous ne maîtriserons pas tous les composants de ce module. De plus, le coût de l'équipement est élevé. Nous n'avons pas choisi cette technologie pour la sonde atomique.

Dans ce module, les interrupteurs M1 et M2 sont des Si-MOSFETs connectés en série/parallèle pour augmenter les tenues en tension et en courant. Il est possible d'utiliser des composants MOSFETs (M1, M2) uniques pour réaliser le montage push-pull, à condition qu'ils soient adaptés à la haute tension. Par exemple, en utilisant des composants SiC-MOSFETs, la tenue en tension maximale du générateur serait d'environ $1kV$ [34]. L'amplitude de l'impulsion est donc peu évolutive avec cette simple configuration. Ainsi ce montage push-pull n'est pas le plus adapté pour notre utilisation sur la sonde atomique.

2.4.2.2 Générateur à diodes opto-électroniques

Comme évoqué dans le chapitre 1, une étude menée par Zhao et al. [35] a montré la nécessité de produire une impulsion sub-nanoseconde, de forme carrée dont les caractéristiques peuvent être contrôlées. Pour cela, il a utilisé des diodes opto-électroniques déclenchées par une impulsion laser et les a intégrées dans plusieurs topologies de générateurs d'impulsions.

Dans un premier temps, un circuit simple a été défini : une diode GaAs ou Si est connectée à une ligne de transmission (figure 2.15.a). L'objectif est de comparer les performances de deux interrupteurs. En faisant varier l'énergie laser, l'amplitude et la forme de l'impulsion évoluent jusqu'à l'obtention d'une impulsion carrée ultracourte ($\leq 1ns$) de quelques centaines de volts.

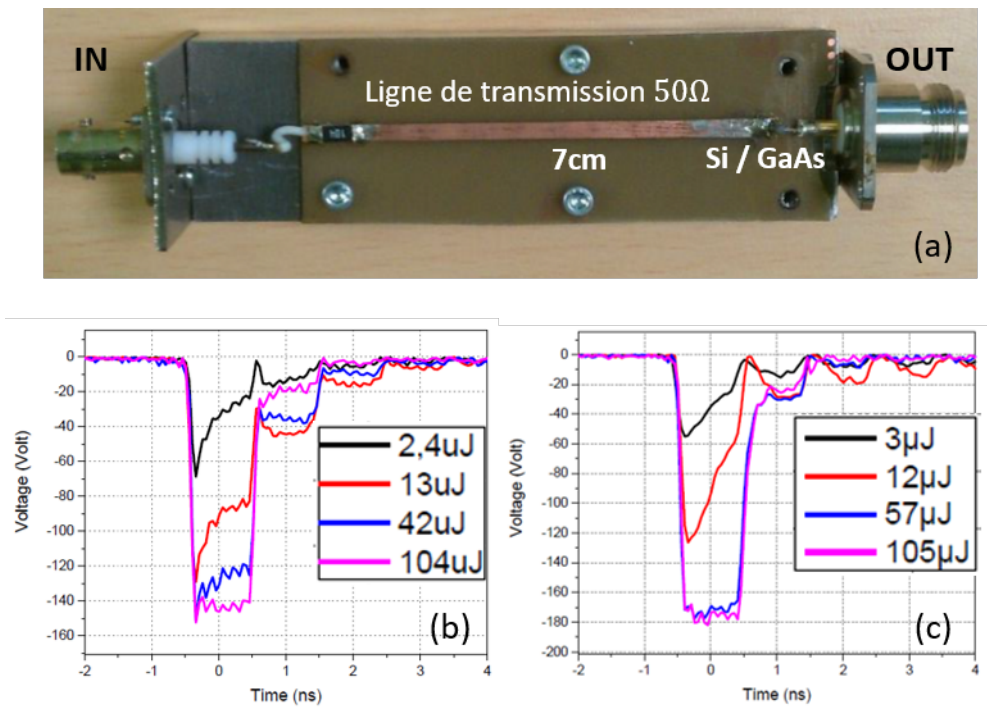
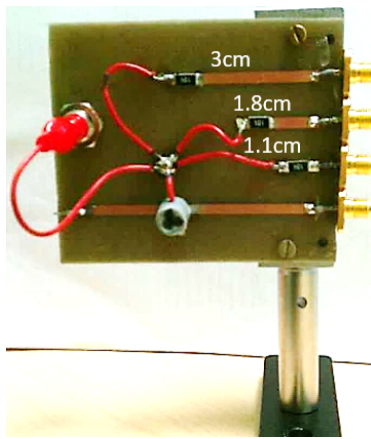


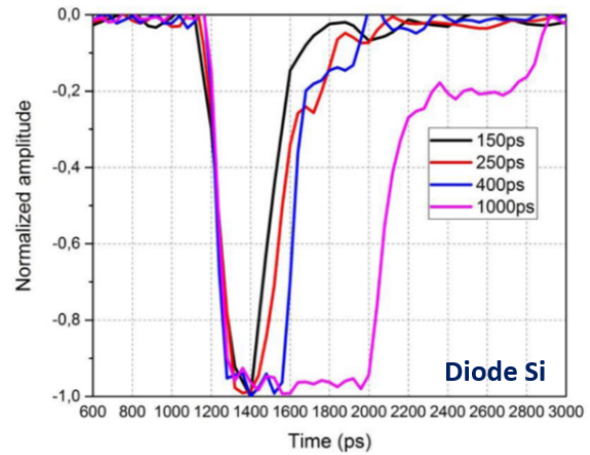
FIGURE 2.15 – (a) Générateur d'impulsions réalisé au sein du laboratoire GPM avec diode opto-électroniques Si ou GaAs. Formes d'impulsions obtenues grâce à l'application de différentes énergies laser pour une diode opto-électronique (b) GaAs et (c) Si. La forme des impulsions est carrée / Temps de montée $t_r = 470ps$ / Temps de descente $t_f = 720ps$ / durée d'impulsion à mi-hauteur $T_w = 1ns$

Suivant les graphiques montrés sur la figure 2.15, la diode Si produit une meilleure forme d'impulsion (figure 2.15.c) que la diode GaAs (figure 2.15.b). Une impulsion de forme carrée est générée grâce à une énergie laser de $105\mu J$. Deux problématiques restent à résoudre. Premièrement, la largeur de l'impulsion est fixe et dépendante de la longueur de la ligne de transmission. Deuxièmement, des ondulations sont présentes sur le plateau de l'impulsion. Ce qui peut dégrader le spectre de masse (figure 1.20).

Un second générateur est conçu pour contrôler la largeur d'impulsion. La diode Si est intégrée dans un circuit comprenant quatre lignes de transmission de différentes tailles (figure 2.16.a). Cela permet de produire des impulsions variant de $150ps$ à $1ns$. L'énergie laser et la tension d'alimentation définissent l'amplitude de l'impulsion, qui est dirigée sur une des lignes de transmission pour moduler la largeur sans trop de déformation.



(a)



(b)

FIGURE 2.16 – (a) Générateur d'impulsions avec diode opto-électroniques Si (b) Variation de la largeur d'impulsion en fonction de la longueur de la ligne de transmission

Ce dernier générateur fonctionne à une fréquence limite de 30kHz . Il produit des impulsions dont l'amplitude est inférieure à 1kV et présentant toujours des ondulations sur le maximum. Cela limite son utilisation pour la sonde atomique. Cependant, l'inversion de polarisation de l'impulsion est possible en changeant le sens de connexion la diode Si. Dans la littérature [36, 37, 38], plusieurs montages permettent la création d'impulsions ultracourtes utilisant la commutation opto-électronique. Ces derniers sont relativement complexes et fonctionnent à de faibles fréquences ($< 100\text{kHz}$).

2.4.3 Bilan

Cette comparaison des différents générateurs disponibles au GPM, montre la difficulté d'obtenir une impulsion de forme bien définie, sans ondulation, symétrique, contrôlable en durée et répétable à haute fréquence. Ces caractéristiques sont directement dépendantes du choix de l'interrupteur de puissance et de la topologie du circuit électronique.

Les générateurs commerciaux ont pour principal avantage de produire une forme et des caractéristiques d'impulsions bien définies. Mais l'accès au circuit électronique est impossible ce qui rend limité leur utilisation pour notre étude.

Les générateurs conçus au laboratoire permettent de moduler ces caractéristiques au détriments de la forme de l'impulsion qui est moins bien définie.

Suite aux conclusions issues du chapitre 1, nous avons remarqué l'intérêt d'utiliser une impulsion de forme carrée. Cette forme d'impulsion dépend à la fois de l'interrupteur de puissance, mais surtout de la topologie du générateur utilisé. L'étude de Zhao et al.[35] a montré qu'il était difficile d'obtenir une impulsion de forme carrée et sans ondulation en utilisant des diodes opto-électroniques. C'est pourquoi dans ce travail de thèse, l'objectif est de réaliser un générateur d'impulsions de forme carrée, contrôlable avec un minimum d'ondulations possible sur le plateau. Ainsi, la technologie SiC-MOSFET est préférée dans un premier lieu, en raison de la rapidité de commutation.

2.5 Design d'un nouveau générateur d'impulsions

Dans le cas de notre application, nous souhaitons produire une impulsion de tension de $1kV$ minimum répétée à une fréquence de $100kHz$. Ainsi les composants disponibles dans l'industrie tels que le SiC-MOSFET présentent de meilleures caractéristiques que les Si MOSFET [39]. En effet, l'intégration du SiC dans une structure de type MOSFET permet la réduction des pertes par conduction et à la commutation du composant. La bonne conductivité thermique du matériau facilite son intégration dans les circuits de puissance.

2.5.1 Choix du composant SiC-MOSFET

Suivant les constructeurs, les propriétés des SiC-MOSFET diffèrent. Afin de qualifier leurs performances théoriques plusieurs figures de mérites ont été développées.

En 1989, Baliga et al. [19] a évalué les pertes totales P , telles que (équation 2.5) :

$$P = P_{conduction} + P_{commutation} = I_{on}^2 R_{on} + C_{in} V_G^2 f \quad (2.5)$$

Avec I_{on} le courant à l'état passant, R_{on} la résistance à l'état passant, V_G la tension de grille, C_{in} la capacité de grille et f la fréquence de commutation. Cela a permis de définir une première évaluation de la figure de mérite par le produit de la résistance R_{on} et de la capacité de grille C_{in} (équation 2.6) :

$$f_B = \frac{1}{R_{on} C_{in}} \quad (2.6)$$

Ce facteur f_B doit être maximisé pour que les pertes soient minimisées. Cependant les paramètres pris en compte ne représentent pas correctement le fonctionnement en haute fréquence du transistor. C'est pourquoi en 1995, Kim et al. [40] et en 2004 Huang et al. [41] ont modifié cette équation ; mais le résultat reste non satisfaisant, car l'évaluation des pertes est simplifiée.

Aujourd'hui le facteur de mérite favorisé [12] dans l'industrie est défini comme (équation 2.7) :

$$FOM = R_{on} Q_G \quad (2.7)$$

Il est estimé que la réduction des pertes par conduction est possible en minimisant R_{on} . Notons que plus R_{on} est élevé plus le composant va chauffer, c'est pourquoi il est préféré une petite résistance. Les pertes par conduction sont évaluées par la charge de la grille Q_G . Ces deux paramètres se retrouvent dans les fiches techniques des fabricants.

Une évaluation plus précise des pertes nécessite de prendre plusieurs paramètres dépendants du circuit et du MOSFET dans une application définie. Les pertes réelles doivent tenir compte des pertes par conduction et à la commutation, des pertes créées par la diode de recouvrement et la grille de charge. Celles-ci varient, en fonction de la fréquence d'utilisation et de la durée de conduction du MOSFET [12].

Néanmoins pour définir les performances théoriques du composant SiC-MOSFET, nous avons calculé ce produit (équation 2.7) pour différents interrupteurs capables de supporter une tension de $1kV - 1.2kV$. Le graphique (figure 2.17) ci-dessous montre une comparaison des performances théoriques des différents composants provenant des fournisseurs CREE [42], IXYS [43], STMicroelectronics [44] et INFINEON [45] qui sont bien représentés dans le domaine de l'électronique de puissance et des impulsions. Nous remarquons que le facteur de mérite (théorique) diffère d'un fabricant à l'autre pour un même niveau de tension fixé à $1.2kV$.

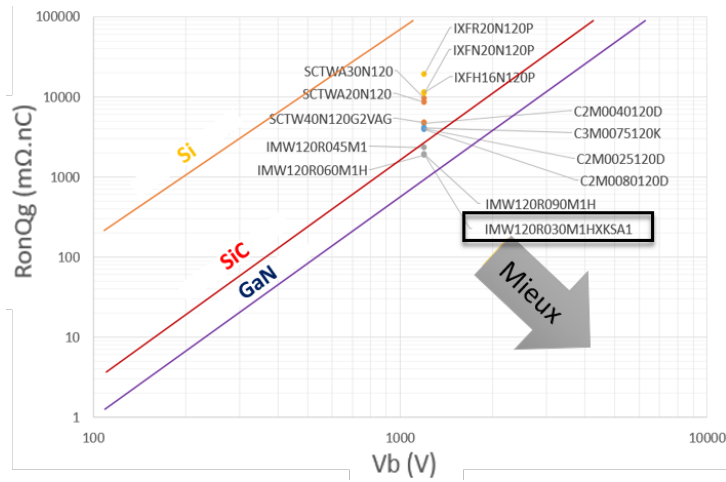


FIGURE 2.17 – Graphique représentant les figures de mérite $R_{on}Q_G$ de différents MOSFET SiC 1200V. Bleu : CREE [42], Orange : STMicroelectronics [44], Jaune : IXYS [43], Gris : INFINEON [45]

Nous avons choisi la technologie, CoolSiC-MOSFET de chez INFINEON. L'intérêt de cette structure de MOSFET est la réduction des pertes à la commutation et par conduction, grâce à la réduction de la capacité de grille et de la résistance R_{on} [39, 45, 46, 47], comparée aux autres structures disponibles.

2.5.2 Choix de la topologie de générateur d'impulsions

Deux topologies connues permettent de produire des impulsions de forme carrée : le générateur Blumlein et le générateur de Marx.

2.5.2.1 Générateur Blumlein

Le générateur Blumlein inventé par Alan Blumlein [48] est l'un des plus connus pour créer une impulsion de forme carrée. La topologie de base (figure 2.18) nécessite une alimentation continue haute tension, d'un interrupteur de puissance S , deux lignes de transmission et d'une charge.

Ce générateur fonctionne en deux phases [49]. Pendant la phase de charge, l'interrupteur S est mis hors tension (ouvert) et l'alimentation haute tension continue V_{DC} , charge les lignes de transmission T1 et T2. Durant la phase de décharge, l'interrupteur est fermé et les lignes de transmission sont déchargées dans la charge connectée à la sortie. Pour générer des impulsions

de forme carrée, l'impédance de la charge doit être parfaitement adaptée au circuit. Elle est définie suivant les impédances des lignes de transmission. Dans le cas d'une ligne de transmission de 50Ω , la charge devra présenter une impédance de 100Ω , soit deux fois l'impédance des lignes de transmission. La durée de l'impulsion correspond à la somme des temps de propagation des lignes de transmission. Si une ligne de transmission à une caractéristique de temps de propagation de $5ns$, l'impulsion à la charge fera $10ns$ de largeur à mi-hauteur. Les temps de montée et de descente de l'impulsion sont fortement dépendants des caractéristiques de l'interrupteur de puissance. Il est habituellement utilisé des diodes à commutation rapide, ou des MOSFETs.

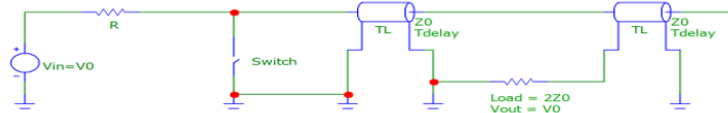


FIGURE 2.18 – Circuit d'impulsions de type Blumlein

Pour augmenter l'amplitude de l'impulsion, il suffit d'augmenter le nombre d'étages du générateur et d'adapter proportionnellement l'impédance de la charge [50].

Ce montage présente deux défauts majeurs [50, 51]. Premièrement, la charge doit être la plus adaptée possible suivant la formule $Z_l = nZ_0$ (avec n le nombre de lignes de transmission, et Z_0 l'impédance de la ligne) pour éviter toutes réflexions, ondulations ou pertes sur le signal de sortie, détériorant l'impulsion. Le second défaut est qu'il est limité à des fréquences d'utilisation inférieures à $100kHz$, car les inductances parasites (de couplages ou des lignes de transmission) peuvent générer du bruit sur le signal.

2.5.2.2 Générateur de Marx

Le générateur de Marx inventé par Erwin Marx en 1924 [52], est très réputé pour la génération d'impulsions très haute tension. Les premières générations [53, 54] de générateur utilisaient des éclateurs à gaz, ou des tubes à vide comme interrupteurs. La figure 2.19 montre la topologie conventionnelle du circuit d'impulsions.

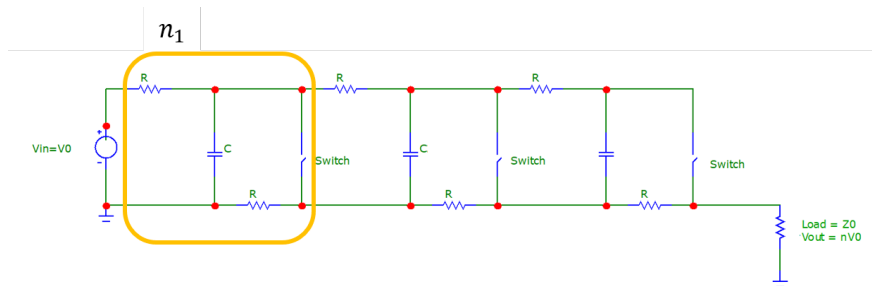


FIGURE 2.19 – Topologie d'un générateur de Marx conventionnel

Chaque cellule de commutation (n_i) est associée en parallèle est isolée avec une résistance haute impédance. Le fonctionnement est le suivant : les condensateurs C sont chargés en parallèle par les résistances de charge haute impédance R jusqu'à la tension d'entrée V_0 . Une

fois cette période terminée, le déclenchement synchronisé de la fermeture des interrupteurs de puissance génère une impulsion d'amplitude nV_0 à la charge. Ce circuit comporte plusieurs limites. Les temps de charge sont longs et la fréquence d'utilisation est limitée à $0.1Hz$. Les performances du générateur sont limitées par les résistances de charges et une courte durée de vie des éclateurs à gaz.

Pour pallier à ces difficultés et grâce à l'évolution des technologies en électronique de puissance, les interrupteurs sont remplacés par des composants à semi-conducteur tels que les transistors à avalanche [54, 55], les IGBTs ou les MOSFETs [54, 56] et les résistances de charge à haute impédance sont remplacées par des diodes (figure 2.20). Le fonctionnement du générateur est le même que précédemment.

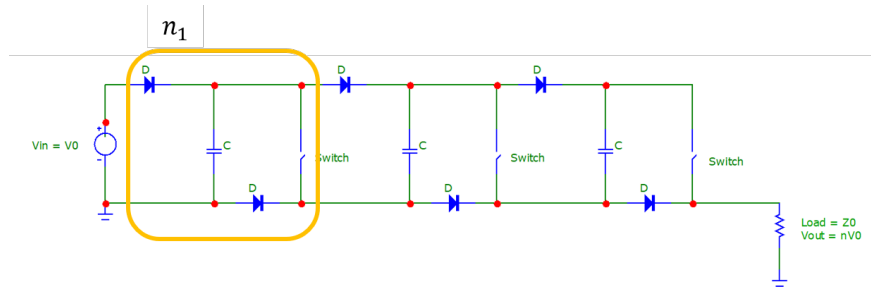


FIGURE 2.20 – Topologie d'un générateur de Marx simple deuxième génération

Cela a permis de réduire les pertes dans le circuit ainsi que le temps de charge pour augmenter la fréquence de répétition des impulsions et l'efficacité générateur. L'utilisation des interrupteurs MOSFETs ou IGBT permet de maîtriser la génération de l'impulsion grâce à un meilleur contrôle de la fermeture, mais surtout de l'ouverture de ces composants. En effet, les éclateurs à gaz s'ouvrent lorsque le courant devient nul. Par la suite, cette version a évolué en remplaçant la moitié des diodes du circuit par des interrupteurs commandés tels que les MOSFETs ou IGBT. Cela a permis de supprimer la tension de sortie pendant la période de charge des condensateurs.

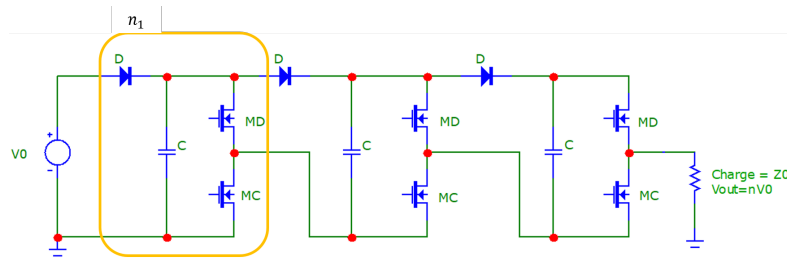


FIGURE 2.21 – Topologie du générateur de Marx utilisant des SiC-MOSFETs

La figure 2.21 montre cette topologie. Le principe de fonctionnement est le même. Les condensateurs se chargent en parallèles, lorsque les MOSFETs M_C sont fermés et les MOSFETs M_D sont ouverts. L'impulsion se crée lorsque les MOSFETs M_C s'ouvrent et les MOSFETs M_D se ferment. La principale difficulté de ce montage réside dans la commande des interrupteurs. Il est donc important de veiller à leur bonne synchronisation pour éviter tout court-circuit ou dégradation de l'impulsion.

Cette topologie présente plusieurs avantages [56]. Grâce à l'utilisation des MOSFETs, le générateur peut fonctionner en haute fréquence et l'impulsion est totalement contrôlable en temps de montée et de descente, en largeur à mi-hauteur. La création d'une impulsion de forme proche du carrée est ainsi possible. L'amplitude de l'impulsion est modifiable grâce au contrôle de la tension d'entrée V_0 et à l'ajout ou la suppression d'un ou plusieurs étages. De plus il n'y a pas besoin d'adapter l'impédance de la charge pour propager l'impulsion.

2.5.3 Bilan

Nous avons choisi la technologie d'interrupteur MOSFET CoolSiC IMW120R045M1 de chez INFINEON [45] pour l'intégrer dans le circuit de Marx présenté en figure 2.21, afin de créer une impulsion de forme carrée.

Les caractéristiques d'impulsions attendues présenteront des durées de commutation supérieures à $10ns$. Nous allons maintenant modéliser ce générateur avec les caractéristiques au plus proches de la réalité afin de vérifier la qualité de la forme et du contrôle de l'impulsion.

2.6 Modélisation du commutateur de puissance et intégration dans le générateur d'impulsions

La modélisation du générateur de Marx est une étape intermédiaire avant sa réalisation. Grâce à la simulation quasi-réelle du circuit électronique, nous pourrions prédire la forme de l'impulsion. Dans ce paragraphe nous allons tout d'abord modéliser le MOSFET, qui est le composant principal pour la création de l'impulsion. Puis nous l'intégrerons dans la topologie du générateur de Marx.

2.6.1 Modélisation du SiC-MOSFET

La modélisation d'un SiC-MOSFET comporte plusieurs étapes. Une modélisation des caractéristiques statiques. Celles-ci définissent les zones de fonctionnement du composant et l'évolution du courant I_{DS} en fonction de la tension du circuit V_{DS} et de la commande de la grille V_{GS} , lors de sa mise en conduction. Ensuite, les caractéristiques dynamiques sont tracées pour évaluer l'influence des éléments parasites capacitifs et inductifs, sur la commutation à la fermeture et à l'ouverture du SiC-MOSFET.

Dans la littérature, il existe plusieurs niveaux de modélisation [57, 58, 59, 60, 61]. Le plus basique représente le comportement simple de l'interrupteur : ouvert ou fermé. Peu de paramètres sont pris en compte pour modéliser le composant [62]. Les modèles les plus complexes prennent en compte un grand nombre de paramètres physiques. Ces modèles sont souvent coûteux en calculs. Ils sont principalement utilisés pour l'étude des pertes ou la compréhension des phénomènes physiques à la commutation, l'étude du vieillissement [59, 60].

Dans notre cas, nous avons réalisé un modèle comportemental du MOSFET en prenant en compte les paramètres physiques du composant que nous pourrions retrouver sur la fiche technique

du fabricant. Nous avons utilisé l'interface Matlab/Simulink [63] pour représenter le composant SiC-MOSFET.

2.6.1.1 Caractéristiques statiques

Dans le premier modèle du composant SiC-MOSFET IMW120R045 [45] nous avons paramétré un composant MOSFET issu de la bibliothèque Simscape Simpower. Nous l'avons ensuite intégré dans un circuit (figure 2.22.a) pour tracer les courbes caractéristiques $I_{DS} = f(V_{DS}, V_{GS})$ et $I_{DS} = f(V_{GS})$ (figure 2.22.b).

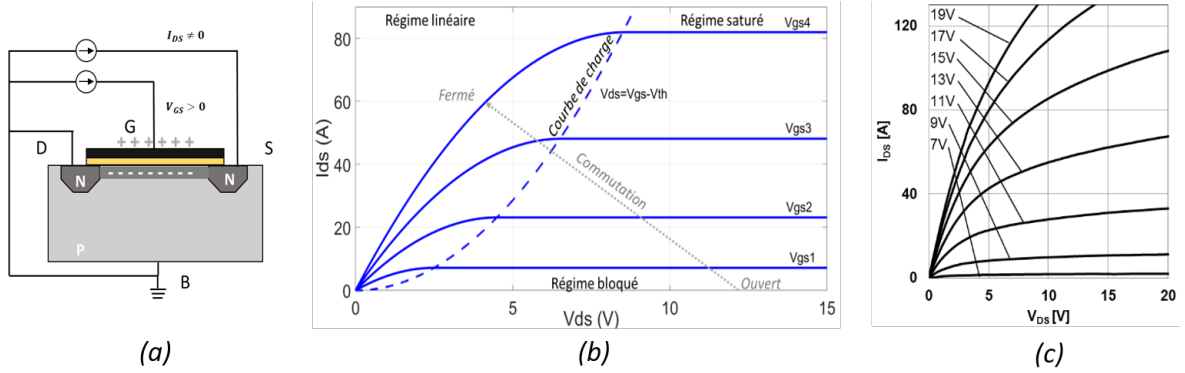


FIGURE 2.22 – (a) Schéma simplifié de la mise en conduction d'un MOSFET type N. (b) Courbes statiques du MOSFET IMW120R045M1 [45] modélisées sur Matlab/Simulink en utilisant la bibliothèque simscape. (trait plein) courbes caractéristiques $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour différents V_{GS} : $V_{GS1} = 7V$, $V_{GS2} = 9V$, $V_{GS3} = 11V$, $V_{GS4} = 13V$. (pointillés noirs) caractéristique de Charge $I_{DS} = f(V_{GS})$. (pointillés gris) Phase de mise en conduction du MOSFET est une aide visuelle non à l'échelle. (c) Courbes caractéristiques $I_{DS} = f(V_{DS})$ réalisées pour une température de $25^\circ C$ issues de la fiche technique du fabricant [45].

En comparant le résultat de simulation (figure 2.22.b) par rapport à la fiche technique (figure 2.22.c), nous pouvons constater que le modèle n'est pas satisfaisant. La zone en régime saturé n'est pas représentative du comportement du SiC-MOSFET. En effet, la modélisation de ce composant utilise les équations issues des travaux de Shichman-Hodges [64], qui est appropriée pour les composants Si MOSFETs classiques, mais pas les composants de puissance tels que les SiC-MOSFETs. La simplicité de la représentation des courants et des tensions montre des limites lors de la modélisation du composant en mode saturé. Néanmoins, cette représentation nous permet d'introduire les équations de l'évolution du courant I_{DS} dans un MOSFET.

Lorsque la tension de grille est inférieure à la tension de seuil $V_{GS} \leq V_{TH}$, le MOSFET ne conduit pas (équation 2.8) :

$$I_{DS} = 0 \quad (2.8)$$

Dans la zone de régime linéaire ou zone ohmique, la caractéristique de courant I_{DS} varie proportionnellement à la tension V_{DS} . L'équation 2.9 est valable lorsque $0 < V_{DS} < (V_{GS} - V_{TH})$:

$$I_{DS} = K \left((V_{GS} - V_{TH}) - \frac{V_{DS}}{2} \right) (1 + \lambda V_{DS}) \quad (2.9)$$

Le changement de mode de conduction du MOSFET entre le régime linéaire et le régime

saturé est délimité par la courbe de charge (figure 2.23, pointillés bleus) qui montre l'évolution du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{DS} aux bornes du MOSFET. Dans la zone de régime saturé, le MOSFET est à l'état passant et le courant le traversant s'exprime par l'équation 2.10. Il est fixe, ou quasi invariant, quelle que soit la tension V_{DS} . Lorsque $0 < (V_{GS} - V_{TH}) < V_{DS}$ alors :

$$I_{DS} = \frac{K}{2}(V_{GS} - V_{TH})^2(1 + \lambda V_{DS}) \quad (2.10)$$

Dans ces équations : K est un facteur de gain et λ est un paramètre de modulation du canal. Comme nous pouvons le remarquer, le facteur de gain est une constante et l'évolution de la profondeur et largeur du canal n'est pas pris en compte dans ces calculs. De plus, lors de la simulation de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{DS})$, la prise en compte du facteur de température est mal gérée par ce modèle.

Afin d'optimiser le niveau de modélisation du MOSFET IMW120R045M1 (figure 2.24), le composant est créé à partir d'une Netlist PSpice issue du fabricant INFINEON [45]. Cette modélisation de niveau 3 prend en compte les paramètres physiques du composant, ainsi que le paramètre de température. Afin de vérifier la bonne modélisation du composant, nous avons caractérisé le MOSFET avec les courbes avec les courbes statiques : $I_D V_{DS}$ (figure 2.23. a,b) et $I_D V_{GS}$ (figure 2.23.c).

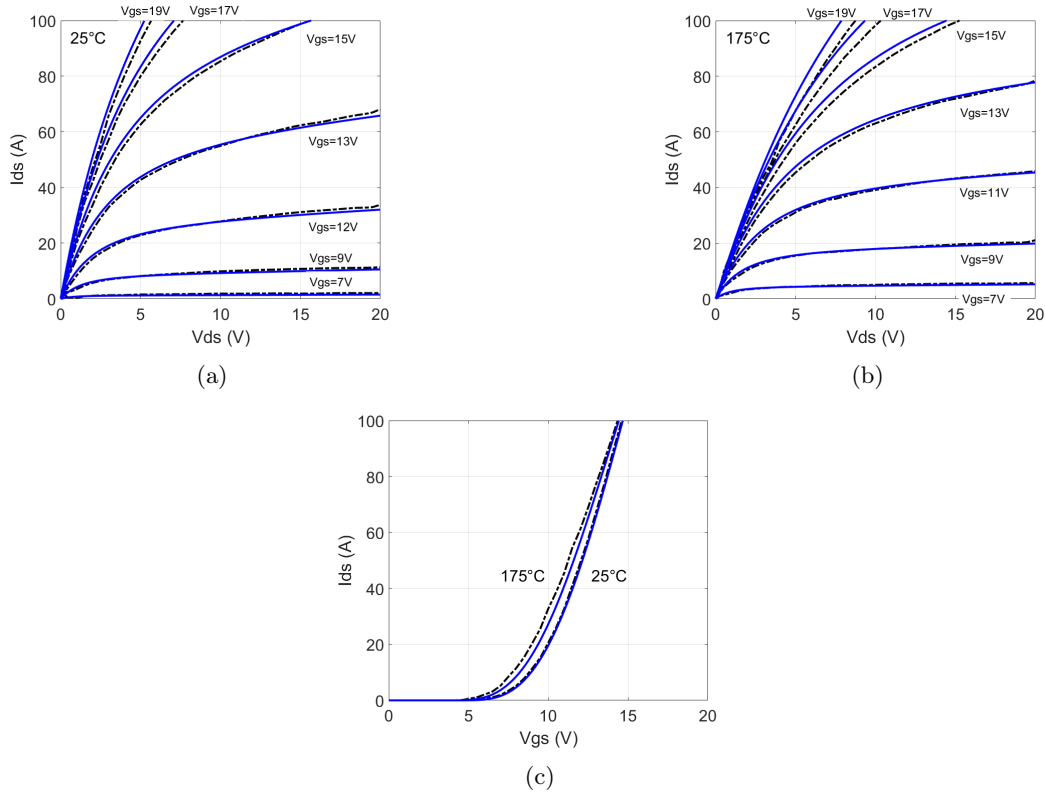


FIGURE 2.23 – Courbes caractéristiques issues de la modélisation du MOSFET IMW120R045M1 [45] $I_{DS} = f(V_{DS})$ (a) à 25°C (b) à 175°C, (c) Courbes caractéristiques $I_{DS} = f(V_{GS})$. (bleu) résultats de la modélisation, (noir) références issues de la fiche technique

Nous remarquons une bonne corrélation entre les données issues de la fiche technique (figure

2.23, noir) et la simulation (figure 2.23, bleu).

2.6.1.2 Caractéristiques dynamiques

Le schéma ci-dessous (figure 2.24) représente la structure électronique complète d'un MOSFET. Nous pouvons noter les inductances parasites (L_D , L_G , L_S) [65], les capacités parasites (C_{GD} , C_{GS} , C_{DS}), ainsi que les résistances (R_D , R_G , R_S). Le MOS représente une source de courant qui évolue selon les équations 2.8 à 2.10.

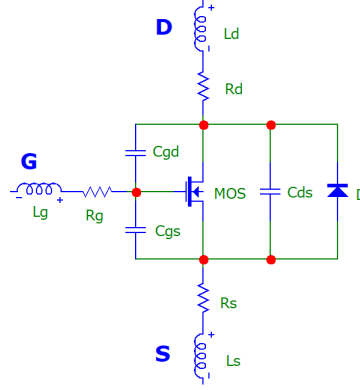


FIGURE 2.24 – Structure d'un SiC-MOSFET comprenant les capacités et inductances parasites

Le comportement dynamique d'un MOSFET (figure 2.26) est principalement dépendant des capacités parasites du MOSFET : C_{GD} , C_{GS} , C_{DS} . Sur les fiches techniques des composants celles-ci ne sont pas directement représentées. Elles sont déterminées à partir des capacités C_{iss} , C_{oss} , C_{rss} qui représentent respectivement [66, 67], la capacité d'entrée, de sortie et de transfert inverse. Les relations sont les suivantes (équation 2.11) :

$$\begin{cases} C_{iss} = C_{GS} + C_{GD} \\ C_{oss} = C_{DS} + C_{GD} \\ C_{rss} = C_{GD} \end{cases} \quad (2.11)$$

La capacité d'entrée C_{iss} composée des capacités de grilles du MOSFET, doit être chargée et déchargée rapidement pour ne pas dégrader la vitesse de commutation. La capacité de sortie C_{oss} informe de la rapidité de décharge et donc de la mise hors conduction du MOSFET. Cette capacité peut avoir un effet négatif sur les circuits : résonance entre l'inductance parasite et la capacité de sortie, provoquant des ondulations sur le signal d'impulsion. La capacité de transfert inverse C_{rss} , est couramment appelée capacité de Miller. Elle est l'un des principaux paramètres affectant les temps de montée et de descente de la tension pendant la commutation. Elle définit la durée du plateau Miller. Ces capacités sont non linéaires, leurs évaluations précises nécessitent des simulations prenant en compte les paramètres physiques intrinsèques au MOSFET.

Nous pouvons évaluer les caractéristiques théoriques à la fermeture (i.e. mise en conduction) du MOSFET grâce aux caractéristiques de la fiche technique [45]. Celles-ci nous intéressent particulièrement pour définir la rapidité du front de montée de l'impulsion haute tension et le temps minimum de la commande du MOSFET. La commutation du MOSFET entre l'état

ouvert (non passant) et l'état fermé (passant) se fait grâce à la commande de la tension de grille V_{GS} . La fermeture du MOSFET se déroule en trois phases comme le montre la modélisation théorique du composant MOSFET IMW120R045M1 (figure 2.25). Les équations [24] utilisent les paramètres de la fiche technique du fabricant [45].

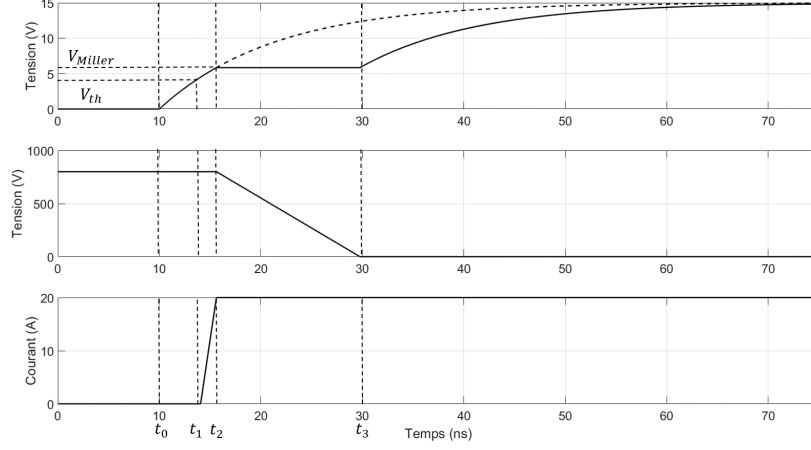


FIGURE 2.25 – (courbes continues) Commutation théorique du MOSFET IMW120R045M1 simulée via les paramètres de la fiche technique [45] suivant les équations 2.12 à 2.15. (courbes pointillées) Evolution théorique de la tension est issue de l'équation 2.16

A l'état initial (entre 0 et t_0) le MOSFET est bloqué :

$$\begin{cases} V_{GS} = 0V \\ V_{DS} = 800V \\ I_{DS} = 0A \end{cases} \quad (2.12)$$

Entre l'état t_0 et t_1 , le MOSFET est dans une phase de sous-seuil, la tension de grille V_{GS} croît jusqu'à la tension ($V_{TH} = 4.5V$). Le MOSFET est toujours dans un état similaire à l'état bloqué : quelle que soit la valeur de V_{DS} , le courant de drain $I_{DS} = 0$. Le courant de commande de grille I_G charge le condensateur d'entrée C_{iss} . La fin de la période se définit par l'équation 2.13 :

$$t_1 = R_G C_{iss} \ln \left(\frac{V_{GS}}{V_{GS} - V_{TH}} \right) \quad (2.13)$$

Lorsque la tension de seuil V_{TH} est atteinte, le MOSFET passe en zone active. Le courant de drain I_{DS} évolue jusqu'à la valeur finale. Le MOSFET entre dans la zone linéaire de fonctionnement. La tension de charge atteint la tension de Miller V_{Miller} . La fin de la période se définit par l'équation 2.14 :

$$t_2 = R_G C_{iss} \ln \left(\frac{V_{GS}}{V_{GS} - V_{Miller}} \right) \quad (2.14)$$

Le plateau Miller constitue un supplément de charge à fournir à la commande pour que le transistor change d'état. Quand la tension V_{DS} atteint la tension $V_{DS(on)} = I_{DS} R_{DS(on)}$, la tension V_{GS} évolue vers son niveau final. La caractéristique de charge totale (Q_G) informe sur

le potentiel nécessaire pour commuter le transistor. Cette période entre t_2 et t_3 est définie par l'équation 2.15 :

$$t_3 = \frac{Q_G R_G}{V_{GS} - V_{Miller}} \quad (2.15)$$

Au-delà de ce temps, le courant de grille continue de charger C_{GD} et V_{GS} atteint la valeur finale définie par la commande (ici 15V). Le MOSFET est à l'état passant.

Les caractéristiques de commutation peuvent être simplifiées par l'équation 2.16 :

$$\begin{cases} V_{GS}(t) = V_{GS} \left(1 - e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \right) \\ \tau = R_G C_{iss} \end{cases} \quad (2.16)$$

Cette tension de grille évolue de façon exponentielle, suivant deux paramètres principaux la résistance de grille R_G et la capacité de charge C_{iss} intrinsèque au composant. La durée du changement d'état est déterminée par $\tau = 70ns$, comme le montre la représentation simplifiée (pointillés sur la figure 2.25).

Notons que la résistance de grille est un paramètre variable. Elle comprend la résistance de grille intrinsèque au MOSFET (ici $R_{Gint} = 4\Omega$) et la résistance externe variable entre le driver (commande) et le composant (ici $R_{Gext} = 2\Omega$). Cette résistance permet de limiter le courant en entrée de la grille du MOSFET. En réduisant (ou augmentant) cette dernière, il est possible d'augmenter (ou diminuer) la rapidité de commutation. En contrepartie, le composant est plus ou moins sensible aux parasites et des oscillations peuvent apparaître sur le signal de sortie.

2.6.2 Modélisation du générateur d'impulsions

Nous avons décidé de réaliser trois étages en intégrant la modélisation utilisant la NETLIST [45] du composant MOSFET IMW120R045M1 pour les MOSFETs M_D et M_C (figure 2.26). Rappelons que le générateur de Marx fonctionne en deux temps, les capacités sont chargées en parallèle pour emmagasiner l'énergie. Puis celle-ci est restituée par une décharge en série vers la charge. La synchronisation de la commande des interrupteurs de puissance est importante pour éviter tout court-circuit et la destruction du générateur.

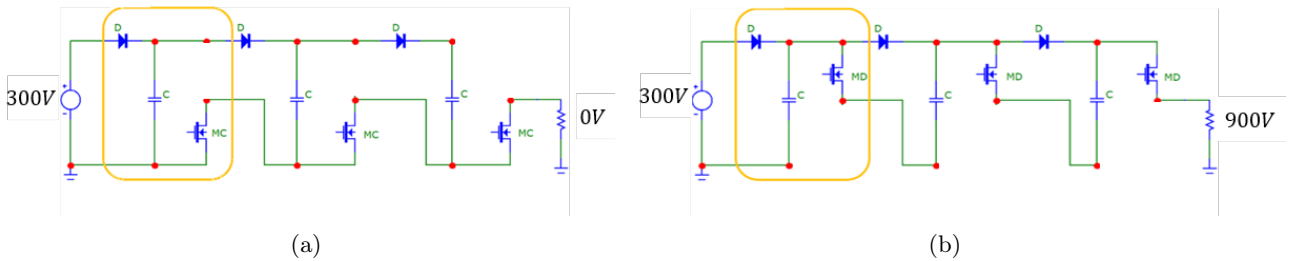


FIGURE 2.26 – Topologie du générateur de Marx (a) en charge, (b) en décharge

La durée d'impulsion est définie par le temps de conduction du MOSFET M_D . Le temps minimal de la commande V_{GS} est de 70ns pour le composant MOSFET IMW120R045M1. La valeur des capacités dans le circuit est déterminée en fonction de l'énergie à fournir et de la

durée de l'impulsion [11, 68]. Elle se calcule comme suit (équation 2.17)

$$C \geq \frac{2nt_{on}}{R_L(1 - \Delta V^2)} \quad (2.17)$$

En considérant que le générateur est composé de 3 étages et que la durée d'impulsion est au maximum de $100ns$ sur une charge de $R = 50\Omega$, nous avons choisi une capacité de $C = 1\mu F$ pour chaque étage. La tension en entrée du circuit est fixée à $300V$, alors la tension de sortie sera de $900V$ (figure 2.27).

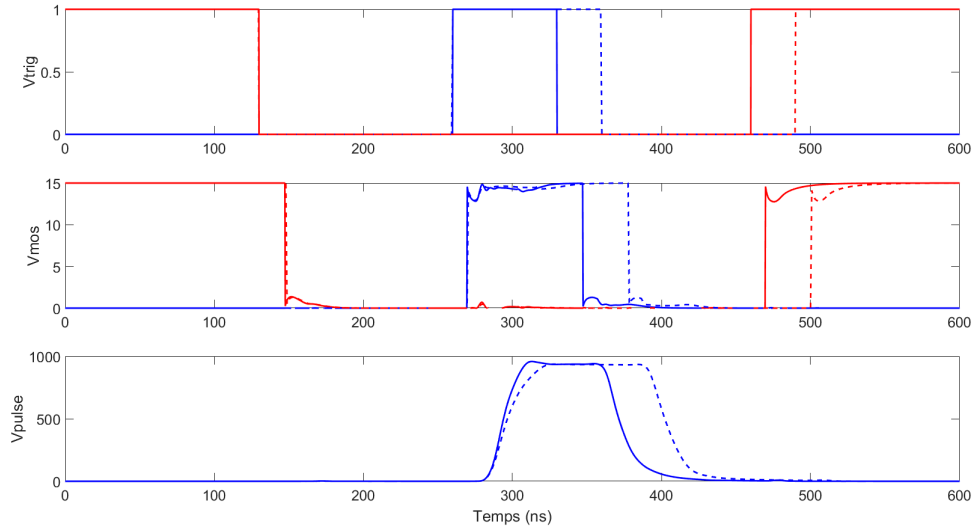


FIGURE 2.27 – Formation de l'impulsion produit par le générateur de Marx : $70ns$ courbe continue, $100ns$ courbe pointillée. (1) V_{trig} : Commande des drivers M_D (bleu) et M_C (rouge). (2) V_{mos} : Tension de grille V_{GS} associée. (3) V_{pulse} : Impulsion haute tension mesurée sur la charge Z_0

Les circuits de commande des MOSFETs M_D (haut) et M_C (bas) sont synchronisés de façon à n'avoir aucune commutation simultanée des MOSFETs M_D et M_C . Un délais de $130ns$ est initialisé entre les commandes d'ouverture et de fermeture des MOSFETs M_D et M_C . La figure 2.27 présente les graphiques de la commande (haut), de la réponse du driver (milieu) et de l'impulsion de tension en sortie du générateur d'impulsions (bas).

Comme le montre ces courbes, une première simulation utilise une commande d'impulsion d'une durée de $70ns$ (lignes solides), puis une seconde utilise une commande de $100ns$ (lignes pointillées). Dans les deux cas, la tension V_{GS} évolue jusqu'à la tension définie de $15V$, ce qui déclenche l'impulsion haute tension. L'amplitude de l'impulsion est d'environ $900V$ conformément à nos attentes. Notons qu'il sera difficile de réduire la durée du maximum de l'impulsion haute tension à une valeur inférieure à $70ns$. Nous étudierons les conséquences de cette forme d'impulsion dans le chapitre 3.

2.7 Conclusion

En sonde atomique, il est nécessaire de produire des impulsions ultra-courtes pour contrôler le flux d'évaporation et principalement la durée d'évaporation par effet de champ des atomes. La génération d'une impulsion nanoseconde haute tension ($1 - 2kV$) pouvant être répétée à haute fréquence ($100kHz$) est un sujet sans cesse en développement pour plusieurs applications, dont la sonde atomique qui est notre centre d'intérêt.

L'étude des principaux composants utilisés dans les générateurs d'impulsions montre qu'il y a un compromis à faire lors de leurs intégrations dans le circuit d'impulsions. Les paramètres de tenue en tension, courant et fréquence d'utilisation des interrupteurs de puissance sont dépendants de plusieurs facteurs : le matériau semi-conducteur utilisé, la structure du composant et le mode de commutation (naturel ou commandé). Cela définit les caractéristiques du circuit de commande, la stratégie de commande et la conception du circuit de puissance.

Les diodes ultra-rapides utilisées dans les générateurs commerciaux du GPM produisent des impulsions de forme gaussienne adaptées aux critères de la sonde atomique. Cependant ces technologies rendent difficile le contrôle des paramètres de l'impulsion. En intégrant une diode opto-électronique sur une ligne de transmission, il est possible de moduler la forme et la largeur d'impulsion, en raison de la qualité du signal, d'une faible amplitude et fréquence de répétition. Le contrôle de ce type d'interrupteur est complexe.

Le second groupe de composants est contrôlable à l'ouverture et à la fermeture. Parmi ceux-ci, les SiC-MOSFETs et les MOSFETs de puissance offrent des possibilités intéressantes pour la sonde atomique. Intégrés dans un circuit capacitif simple, tel que le générateur à module BEHLKE, la forme d'impulsion est plus large que les générateurs précédents. Lorsque le MOSFET est intégré dans un circuit adapté, il devient possible de contrôler les paramètres de l'impulsion.

Nous avons choisi la technologie SiC-MOSFET pour ces performances de tenue en tension, en température et en fréquence. Ce commutateur est intégré dans un générateur de Marx pour produire une impulsion dont les caractéristiques peuvent évoluer. L'amplitude de l'impulsion en sortie du générateur est contrôlée par la tension d'entrée et le nombre d'étages du générateur. La largeur de l'impulsion est définie par les temps de conduction des MOSFETs.

La difficulté porte maintenant sur l'intégration de ce générateur dans la sonde atomique. La durée d'impulsion supérieure à une dizaine de nanoseconde est large par rapport aux générateurs utilisés. Pour cela, il est intéressant d'étudier les conséquences d'une impulsion sur l'évaporation par effet de champ des atomes. C'est pourquoi le prochain chapitre portera sur l'étude des effets dynamiques provoqués par différentes formes d'impulsions haute tension sur la trajectoire des ions. Nous pourrions ainsi associer une forme d'impulsion à un spectre de masse et comprendre l'influence des différents paramètres d'une impulsion : amplitude, largeur, forme etc.. Cela nous permettra de comparer les performances d'utilisation des générateurs présentés pour optimiser les performances de la sonde atomique.

Références

- [1] J. C. Weaver, K. C. Smith, A. T. Esser, R. S. Son, and T. Gowrishankar, “A brief overview of electroporation pulse strength–duration space : A region where additional intracellular effects are expected,” *Bioelectrochemistry*, vol. 87, pp. 236–243, Oct. 2012.
- [2] M. Reberšek and D. Miklavčič, “Advantages and Disadvantages of Different Concepts of Electroporation Pulse Generation,” *Automatika*, vol. 52, pp. 12–19, Jan. 2011.
- [3] P. Butkus, A. Murauskas, S. Tolvaišienė, and V. Novickij, “Concepts and Capabilities of In-House Built Nanosecond Pulsed Electric Field (nsPEF) Generators for Electroporation : State of Art,” *Applied Sciences*, vol. 10, p. 4244, June 2020.
- [4] X. Guo, D. Zheng, and F. Blaabjerg, “Power Electronic Pulse Generators for Water Treatment Application : A Review,” *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 35, pp. 10285–10305, Oct. 2020.
- [5] R. N. Arshad, Z. Abdul-Malek, A. Munir, Z. Buntat, M. H. Ahmad, Y. M. Jusoh, A. E.-D. Bekhit, U. Roobab, M. F. Manzoor, and R. M. Aadil, “Electrical systems for pulsed electric field applications in the food industry : An engineering perspective,” *Trends in Food Science & Technology*, vol. 104, pp. 1–13, Oct. 2020.
- [6] B. Deconihout, R. Saint-Martin, C. Jarnot, and A. Bostel, “Improvement of the mass resolution of the atom probe using a dual counter-electrode,” *Ultramicroscopy*, vol. 95, pp. 239–249, May 2003.
- [7] C. Pareige, W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, “Chapter Five - Time-of-Flight Mass Spectrometry and Composition Measurements,” in *Atom Probe Tomography* (W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, eds.), pp. 123–154, Academic Press, Jan. 2016.
- [8] F. Vurpillot, “Field Ion Emission Mechanisms,” in *Atom Probe Tomography*, pp. 17–72, Elsevier, 2016.
- [9] G. Da Costa, “Chapter Six - Atom Probe Tomography : Detector Issues and Technology,” in *Atom Probe Tomography* (W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, eds.), pp. 155–181, Academic Press, Jan. 2016.
- [10] L. Rousseau, A. Normand, K. Tehrani, and F. Vurpillot, “Characterization of a High Voltage and High Frequency pulse generator configuration for Atom Probe,” in *2020 IEEE 15th International Conference of System of Systems Engineering (SoSE)*, (Budapest, Hungary), pp. 193–198, IEEE, June 2020.
- [11] J. Fernando Silva, L. Redondo, and W. C. Dillard, “Solid-State Pulsed Power Modulators and Capacitor Charging Applications,” in *Power Electronics Handbook*, pp. 593–640, Elsevier, 2018.

- [12] S. Havanur, “Rethinking the Power MOSFET Figure of Merit - Technical Articles,” *Bodo’s Power Syst.*, pp. pp. 52–55, Mar. 2017.
- [13] J. Y. Tsao, S. Chowdhury, M. A. Hollis, D. Jena, N. M. Johnson, K. A. Jones, R. J. Kaplar, S. Rajan, C. G. V. d. Walle, E. Bellotti, C. L. Chua, R. Collazo, M. E. Coltrin, J. A. Cooper, K. R. Evans, S. Graham, T. A. Grotjohn, E. R. Heller, M. Higashiwaki, M. S. Islam, P. W. Juodawlkis, M. A. Khan, A. D. Koehler, J. H. Leach, U. K. Mishra, R. J. Nemanich, R. C. N. Pilawa-Podgurski, J. B. Shealy, Z. Sitar, M. J. Tadjer, A. F. Witulski, M. Wraback, and J. A. Simmons, “Ultrawide-Bandgap Semiconductors : Research Opportunities and Challenges,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 4, Jan. 2018.
- [14] J. Millan, P. Godignon, X. Perpina, A. Perez-Tomas, and J. Rebollo, “A Survey of Wide Bandgap Power Semiconductor Devices,” *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 29, pp. 2155–2163, May 2014.
- [15] H. Umezawa, “Recent advances in diamond power semiconductor devices,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 78, pp. 147–156, May 2018.
- [16] C. Codreanu, M. Avram, E. Carbunescu, and E. Iliescu, “Comparison of 3C–SiC, 6H–SiC and 4H–SiC MESFETs performances,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 3, pp. 137–142, Mar. 2000.
- [17] E. Johnson, “Physical limitations on frequency and power parameters of transistors,” in *IRE International Convention Record*, vol. 13, (New York, NY, USA), pp. 27–34, Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1965.
- [18] R. Keyes, “Figure of merit for semiconductors for high-speed switches,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 60, no. 2, pp. 225–225, 1972.
- [19] B. Baliga, “Power semiconductor device figure of merit for high-frequency applications,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 10, pp. 455–457, Oct. 1989.
- [20] S. Shikata, “Single crystal diamond wafers for high power electronics,” *Diamond and Related Materials*, vol. 65, pp. 168–175, May 2016.
- [21] H. Umezawa, T. Matsumoto, and S. Shikata, “Diamond Metal–Semiconductor Field-Effect Transistor With Breakdown Voltage Over 1.5 kV,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 35, pp. 1112–1114, Nov. 2014.
- [22] J. Liu, H. Ohsato, X. Wang, M. Liao, and Y. Koide, “Design and fabrication of high-performance diamond triple-gate field-effect transistors,” *Scientific Reports*, vol. 6, Dec. 2016.
- [23] Y. Kitabayashi, T. Kudo, H. Tsuboi, T. Yamada, D. Xu, M. Shibata, D. Matsumura, Y. Hayashi, M. Syamsul, M. Inaba, A. Hiraiwa, and H. Kwarada, “Normally-Off C–H Diamond MOSFETs With Partial C–O Channel Achieving 2-kV Breakdown Voltage,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 38, pp. 363–366, Mar. 2017.

- [24] T. D. C. Busarello, M. G. Simões, and J. A. Pomilio, “Semiconductor Diodes and Transistors,” in *Power Electronics Handbook*, pp. 15–48, Elsevier, 2018.
- [25] L. M. Merensky, A. F. Kardo-Sysoev, D. Shmilovitz, and A. S. Kesar, “Efficiency Study of a 2.2 kV, 1 ns, 1 MHz Pulsed Power Generator Based on a Drift-Step-Recovery Diode,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 41, pp. 3138–3142, Nov. 2013.
- [26] L. M. Merensky, A. F. Kardo-Sysoev, D. Shmilovitz, and A. S. Kesar, “The Driving Conditions for Obtaining Subnanosecond High-Voltage Pulses From a Silicon-Avalanche-Shaper Diode,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 42, pp. 4015–4019, Dec. 2014.
- [27] A. S. Kesar, Y. Sharabani, I. Shafir, S. Zoran, and A. Sher, “Characterization of a Drift-Step-Recovery Diode Based on All Epi-Si Growth,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 44, pp. 2424–2428, Oct. 2016.
- [28] V. Efanov, V. Karavaev, A. Kardo-Sysoev, and I. Tchashnikov, “Fast ionization dynistor (FID)-a new semiconductor superpower closing switch,” in *Digest of Technical Papers. 11th IEEE International Pulsed Power Conference (Cat. No.97CH36127)*, vol. 2, (Baltimore, MA, USA), pp. 988–991, IEEE, 1997.
- [29] I. Grekhov, S. Korotkov, A. Stepaniants, D. Khristyuk, V. Voronkov, and Y. Aristov, “High-power semiconductor-based nano and subnanosecond pulse Generator with a low delay time,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 33, pp. 1240–1244, Aug. 2005.
- [30] A. Nakagawa, “Evolution of silicon power devices and challenges to material limit,” in *2006 25th International Conference on Microelectronics*, (Belgrade, Serbia and Montenegro), pp. 158–165, IEEE, 2006.
- [31] “Megaimpulse , 2020,” in <http://www.megaimpulse.com>, 2020.
- [32] “FID GmbH, 2020,” in <http://www.fidtechnology.com>, 2020.
- [33] “BEHLKE, 2020,” in <http://www.behlke.com>, 2020.
- [34] I. W. Davies, C. Merla, A. Casciati, M. Tanori, A. Zambotti, M. Mancuso, J. Bishop, M. White, C. Palego, and C. P. Hancock, “Push–pull configuration of high-power MOS-FETs for generation of nanosecond pulses for electroporation of cells,” *International Journal of Microwave and Wireless Technologies*, vol. 11, pp. 645–657, Sept. 2019.
- [35] L. Zhao, *Evaporation par effet de champ contrôlée précisément par effet électro-optique : application au développement de la sonde du futur*. thesis, Rouen, Jan. 2016.
- [36] M. Kenaan, S. E. Amari, A. Silve, C. Merla, L. M. Mir, V. Couderc, D. Arnaud-Cormos, and P. Leveque, “Characterization of a 50-ohm Exposure Setup for High-Voltage Nanosecond Pulsed Electric Field Bioexperiments,” *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. 58, pp. 207–214, Jan. 2011. Conference Name : IEEE Transactions on Biomedical Engineering.

- [37] S. El Amari, M. Kenaan, C. Merla, B. Vergne, D. Arnaud-Cormos, P. Leveque, and V. Couderc, “Kilovolt, Nanosecond, and Picosecond Electric Pulse Shaping by Using Optoelectronic Switching,” *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 22, pp. 1577–1579, Nov. 2010.
- [38] B. Vergne, V. Couderc, and P. Leveque, “A 30-kHz Monocycle Generator Using Linear Photoconductive Switches and a Microchip Laser,” *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 20, pp. 2132–2134, Dec. 2008.
- [39] M. Liang, T. Q. Zheng, and Y. Li, “Performance evaluation of SiC MOSFET, Si CoolMOS and IGBT,” in *2014 International Power Electronics and Application Conference and Exposition*, (Shanghai, China), pp. 1369–1373, IEEE, Nov. 2014.
- [40] Il-Jung Kim, S. Matsumoto, T. Sakai, and T. Yachi, “New power device figure of merit for high-frequency applications,” in *Proceedings of International Symposium on Power Semiconductor Devices and IC’s : ISPSD ’95*, (Yokohama, Japan), pp. 309–314, Inst. Electr. Eng. Japan, 1995.
- [41] A. Huang, “New Unipolar Switching Power Device Figures of Merit,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 25, pp. 298–301, May 2004.
- [42] “CREE, 2020,” in <https://www.wolfspeed.com>, 2020.
- [43] “IXYS, 2020,” in <https://www.ixys.com>, 2020.
- [44] “STMicroelectronics, 2020,” in <https://www.st.com>, 2020.
- [45] “Infineon, 2020,” 2020.
- [46] S. Tiwari, O.-M. Midtgard, and T. M. Undeland, “Comparative evaluation of a commercially available 1.2 kV SiC MOSFET module and a 1.2 kV Si IGBT module,” in *IECON 2016 - 42nd Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, (Florence, Italy), pp. 1093–1098, IEEE, Oct. 2016.
- [47] D. Peters, T. Basler, B. Zippelius, T. Aichinger, W. Bergner, R. Esteve, D. Kueck, and R. Siemienieć, “The new CoolSiC™ Trench MOSFET Technology for Low Gate Oxide Stress and High Performance,” p. 7.
- [48] “Improvements in or relating to apparatus for generating electrical impulses,” June 1947.
- [49] K. G. DEEPAK, “Design and construction of double-Blumlein HV pulse power supply,” June 2000.
- [50] J. Mendes, L. M. Redondo, H. Canacsinh, M. Vieira, and J. Rossi, *Modelling of n-Stage Blumlein Stacked Lines for Bipolar Pulse Generation*, vol. 372. Jan. 2012. Journal Abbreviation : IFIP Advances in Information and Communication Technology Pages : 402 Publication Title : IFIP Advances in Information and Communication Technology.

- [51] M. Joler, C. Christodoulou, and E. Schamiloglu, “Limitations to compacting a parallel-plate Blumlein pulse-forming line,” *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering*, vol. 18, pp. 176–186, Mar. 2008.
- [52] E. Marx, “Versuche über die Prüfung von Isolatoren mit Spannungsstößen,” *Elektrotechnische Zeitschrift*, pp. 25 : 652–654, 1924.
- [53] J. Lehr and P. Ron, *Foundations of pulsed power technology*. Piscataway, NJ : Hoboken, New Jersey : IEEE Press ; Wiley, 2017. OCLC : on1007815642.
- [54] A. Tokuchi, W. Jiang, K. Takayama, T. Arai, T. Kawakubo, and T. Adachi, “Development of MOSFET based Marx Generator with self-proved gate power,” p. 5.
- [55] P. Krishnaswamy, A. Kuthi, P. Vernier, and M. Gundersen, “Compact Subnanosecond Pulse Generator Using Avalanche Transistors for Cell Electroperturbation Studies,” *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 14, pp. 873–877, Aug. 2007.
- [56] L. Redondo, J. F. Silva, P. Tavares, and E. Margato, “All Silicon Marx-bank Topology for High-voltage, High-frequency Rectangular Pulses,” in *2005 IEEE 36th Power Electronics Specialists Conference*, (Recife), pp. 1170–1174, IEEE, 2005.
- [57] G. V. Angelov and K. K. Asparuhova, “MOSFET simulation using matlab implementation of the EKV model,” p. 6, 2006.
- [58] N. M’Sirdi, K. Frifita, E. Baghaz, A. Naamane, and M. Boussak, “State Space Models for Power SiC MOSFET,” in *International Conference on Electronic Engineering and Renewable Energy (ICEERE’2018)* (springer, ed.), vol. 1, (Oujda, Morocco), Apr. 2018.
- [59] H. A. Mantooth, K. Peng, E. Santi, and J. L. Hudgins, “Modeling of Wide Bandgap Power Semiconductor Devices—Part I,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 62, pp. 423–433, Feb. 2015.
- [60] E. Santi, K. Peng, H. A. Mantooth, and J. L. Hudgins, “Modeling of Wide-Bandgap Power Semiconductor Devices—Part II,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 62, pp. 434–442, Feb. 2015.
- [61] Y. Zhou, Y. Li, and B. Wang, “Spice modeling of 4H-SiC MOSFET based on the advanced mobility model,” in *2016 IEEE 4th Workshop on Wide Bandgap Power Devices and Applications (WiPDA)*, (Fayetteville, AR), pp. 1–7, IEEE, 2016.
- [62] T. Patel, “Comparison of Level 1, 2 and 3 MOSFET’s,” 2014. Publisher : Unpublished.
- [63] “Matlab, 2020,” in <https://www.mathworks.com>, 2020.
- [64] H. Shichman and D. Hodges, “Modeling and simulation of insulated-gate field-effect transistor switching circuits,” *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, vol. 3, pp. 285–289, Sept. 1968.

- [65] J. Li, M. Cui, Y. Du, J. Ke, and Z. Zhao, “Influence of Parasitic Inductances on Switching Performance of SiC MOSFET,” *E3S Web of Conferences*, vol. 64, p. 04005, 2018.
- [66] P.-O. Jeannin, *Le transistor MOSFET en commutation : Application aux associations série et parallèle de composants à grille isolée*. PhD thesis. Modélisation MOSFET mise en série et parallèle.
- [67] J. Fabre, “Étude et mise en œuvre de modules de puissance MOSFET SiC pour leurs futures utilisations dans des convertisseurs ferroviaires,” p. 160.
- [68] W. Carey and J. Mayes, “Marx generator design and performance,” in *Conference Record of the Twenty-Fifth International Power Modulator Symposium, 2002 and 2002 High-Voltage Workshop.*, (Hollywood, CA, USA), pp. 625–628, IEEE, 2002.

La Sonde Atomique Tomographique : étude des effets dynamiques

Sommaire

3.1	Introduction	76
3.2	Méthodologie	78
3.2.1	Modélisation électrostatique du LEAP	78
3.2.2	Simulation des trajectoires et réalisation des spectres de masse	79
3.2.3	Étude des évènements multiples	80
3.2.4	Bilan	83
3.3	Influence de l'amplitude de l'impulsion	83
3.3.1	Évolution de l'énergie cinétique	83
3.3.2	Influence de la fraction d'impulsion sur la résolution en masse	85
3.3.3	Visualisation des effets dynamiques par la méthode de Saxey	86
3.3.3.1	Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques	86
3.3.3.2	Comparaison des résultats expérimentaux et simulés	87
3.3.4	Conséquences des effets dynamiques sur les trajectoires de vol	88
3.4	Étude de différentes formes d'impulsions	92
3.4.1	Influence de la largeur d'impulsion	92
3.4.2	Comparaison des générateurs d'impulsions du GPM	95
3.5	Vers une réduction des effets dynamiques	97
3.5.1	Génération de l'impulsion sur la pointe	97
3.5.1.1	Influence de l'amplitude d'impulsion	97
3.5.1.2	Influence de la largeur d'impulsion	98
3.5.2	Impulsion de forme carrée	99
3.5.3	Couplage de deux impulsions	102
3.6	Conclusion	103

3.1 Introduction

Les performances de la Sonde Atomique Tomographique reposent sur sa résolution en masse et sa résolution spatiale.

Dans l'idéal, le spectre de masse expérimental présenterait des pics en forme de Dirac dont la hauteur (axe des ordonnées) représenterait le nombre d'éléments de l'espèce élémentaire identifiée par le rapport masse sur état de charge (axe des abscisses). Cela est physiquement impossible car plusieurs phénomènes s'exercent : mécanismes de diffusion ou mouvements des atomes de surface (rolling-up) avant l'évaporation par effet de champ [1], ainsi que des effets dynamiques créés par la variation de champ qui modifie la vitesse de vol des ions [2, 3]. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, les pics de masse ont généralement une forme triangulaire en échelle logarithmique (figure 1.12). La traîne de masse quasi-linéaire représente le déficit en énergie créé par le départ des ions proche du maximum de l'impulsion (figure 1.11) [4]. La finesse du pic de masse est définie par sa résolution quantifiée à mi-hauteur (FWHM), à 10% et à 1% [5]. Elle doit être suffisante pour distinguer les isotopes ou d'autres éléments dont les rapports de masse sur état de charge sont très proches, mais aussi pour identifier un élément chimique par rapport au bruit de fond.

La principale cause de l'élargissement des pics de masse est l'utilisation de l'impulsion de tension appliquée sur la contre-électrode, qui permet de déclencher le processus d'évaporation par effet de champ. Afin de pallier à cela, plusieurs moyens de compensation d'énergie ont été développés, mais le seul encore utilisé est le réflectron [6]. Rappelons que ce dernier est équivalent à un miroir électrostatique dont le champ électrique est proportionnel au champ électrique appliqué sur la pointe. Les trajectoires des ions sont modifiées en fonction de leur énergie cinétique (i.e. vitesse). Ainsi tous les ions d'une même espèce ont un temps de vol équivalent lors de l'impact sur le détecteur. Ce type de sonde atomique présente une meilleure résolution en masse (figure 1.17) au détriment d'une résolution spatiale et d'une efficacité (rendement) de détection qui sont moins bonnes que la sonde atomique droite.

Ce chapitre est consacré à l'étude des performances de la sonde atomique droite LEAP 5000 [7]. Des optimisations [8] ont été réalisées il y a plus de 20 ans, en utilisant le concept de la Local Electrode (figure 1.15) proposé par Kelly et al. [9]. La géométrie de l'instrument a été conçue pour minimiser les erreurs d'énergie pour les ions de masse moyenne (environ 30 amu). Par exemple, la résolution expérimentalement atteinte pour un pic d' Al^+ ($m/n = 27$) ou de Fe^{2+} ($m/n = 28$) est de 500 FWHM [8] pour des analyses à basse température ($T < 100K$) et au centre du détecteur [2, 5, 10]. En dehors de cette gamme de matériaux, les performances sont moins bien documentées théoriquement et expérimentalement. En effet, les enjeux portent maintenant sur l'analyse précise des éléments légers tels que l'Hydrogène [11, 12, 13, 14], des solutés comme le Bore [15], le Carbone ou l'Azote [16, 17] ou encore d'autres éléments pour la conception de nouveaux matériaux [18].

L'étude la plus récente sur ce sujet est celle de Zhao et al. [2] qui montre l'influence de plusieurs formes d'impulsions sur la trajectoire de l'ion. Les résultats de simulations démontrent que

la forme optimale de l'impulsion doit être un créneau de quelques centaines de pico-seconde de large. Cependant l'application expérimentale sur un échantillon d'Aluminium donne une résolution en masse moins bonne que prévue (figure 1.20) et cela reste difficilement compréhensible. Cela peut provenir des ondulations sur le plateau de l'impulsion ou du modèle de simulation qui présente quelques limites. En effet, il s'agit d'un système d'équations physiques qui ne prend pas en compte l'environnement réel de la sonde atomique et qui est valable pour un seul type d'ion Al^+ .

Les problématiques prédominantes de ce travail portent sur la forme idéale que doit avoir l'impulsion haute tension et sur la configuration électronique de l'instrument pour générer le champ d'évaporation. Grâce à une modélisation géométrique précise réalisée sur le logiciel Lorentz-2E [19], l'environnement électrostatique du LEAP 5000 est au plus proche de la réalité. Les simulations spatio-temporelles des trajectoires sont réalisées pour une large gamme d'ions de masse légère à lourde ($1 < M < 100$). Une première étude portera sur l'influence de l'amplitude de l'impulsion. L'interprétation des résultats se fera grâce à l'étude des spectres de masse, une étude du diagramme de corrélation en énergie (diagramme de Saxey [20]) et une étude des aberrations chromatiques. Ces démonstrations seront appuyées par une comparaison avec des résultats expérimentaux. Puis nous généraliserons les effets dynamiques pour comprendre l'influence de divers paramètres d'impulsion (largeur à mi-hauteur et forme) sur l'évolution du déficit en énergie des ions et la forme des pics de masse. Finalement, plusieurs propositions d'améliorations seront étudiées pour trouver une configuration expérimentalement réalisable.

3.2 Méthodologie

L'étude des effets dynamiques se décompose en deux phases. La simulation des trajectoires est réalisée sur le Logiciel Lorentz-2E, après avoir modélisé l'environnement électrostatique du LEAP 5000 (Annexe 1). Ensuite, les résultats sont analysés sur Matlab [21] pour tracer les spectres de masse, les diagrammes de Saxey [20] et étudier les aberrations chromatiques.

3.2.1 Modélisation électrostatique du LEAP

La modélisation de la sonde droite LEAP 5000 [7] est réalisée sur le logiciel commercialisé Lorentz-2E. L'instrument est modélisé suivant une symétrie de révolution selon l'axe X (figure 3.1).

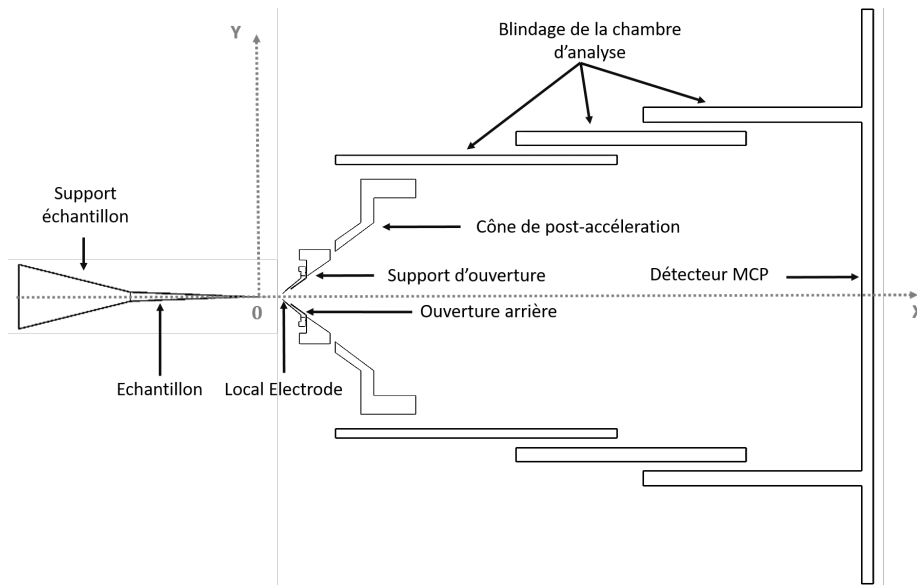


FIGURE 3.1 – Modélisation géométrique du LEAP 5000 suivant l'axe de symétrie X réalisée sur Lorentz-2E (non à l'échelle)

La pointe est modélisée avec des caractéristiques proches de l'expérimentale. Elle a une forme de cône dont le rayon de courbure de l'apex $R = 60nm$ et d'angle de cône $\alpha = 6^\circ$. La longueur de la pointe est de quelques millimètres. La contre-électrode est positionnée à $40\mu m$ de l'apex de la pointe avec un ouverture du même ordre de grandeur. L'ensemble de la pièce comprend la Local Electrode, le support d'ouverture arrière et le cône de post-accélération. La figure 1.15 présentée dans le chapitre 1 montre cet élément. La zone de vol est délimitée par les parois de blindage et le détecteur positionné à une distance $L = 10cm$ de la pointe. La zone de détection présente un diamètre $D = 70mm$.

Le champ électrique est simulé par une "Boundary Element Method" (BEM) [22] qui prend en compte avec précision le champ électrique sur la surface des différents objets (Annexe 1). Dans la configuration classique du LEAP, la tension continue positive est appliquée sur la pointe et l'impulsion sur la Local Electrode. Le reste de l'instrument est mis à la masse. Le champ électrique est calculé spatialement et temporellement pour prendre en compte la variation de l'impulsion. A l'apex de la pointe le champ électrique se visualise comme sur la figure 1.3

présentée dans le chapitre 1. Il est très intense en bout de pointe, où l'évaporation par effet de champ se produit et décroît rapidement sur la surface du cône.

3.2.2 Simulation des trajectoires et réalisation des spectres de masse

Pour calculer un spectre de masse au plus proche des résultats expérimentaux, l'impulsion est échantillonnée en 1000 points qui correspondent à 1000 temps de départ t_d à un potentiel V étant la somme de la tension continue V_{DC} appliquée et de l'amplitude de l'impulsion $V_p(t)$ (équation 1.7). Pour simplifier l'étude, l'apex de la pointe est positionné à l'origine du repère (coordonnées $(0,0)$). Les caractéristiques des ions sont initialisées dans un fichier "émetteur". On y retrouve : les coordonnées (x, y) , le temps de départ t_d , la masse atomique m et la charge électronique n . Les trajectoires des ions sont réalisées sur l'axe X (axe optique de l'instrument) pour définir la meilleure résolution en masse possible de l'instrument et négliger l'erreur en distance $\delta L/L$, bien qu'elle soit corrigible par post-traitement [23]. Elles sont calculées avec l'algorithme à pas variable Runge-Kutta d'ordre 5 (RK5) [24] pour tenir compte de la variation du champ électrique en fonction du temps et de la position de l'ion (Annexe 1). L'échantillonnage de la trajectoire est important entre la pointe et la contre-électrode car le champ électrique est variable, puis les points de mesures sont plus espacés car le champ électrique est stable. Pour chaque point de mesures, il est enregistré : les coordonnées (x, y) , la vitesse de l'ion, le temps de vol et le champ électrique perçu par l'ion.

L'ensemble des données de simulations de trajectoires réalisées sur Lorentz-2E est analysé sur Matlab. L'application du théorème de conservation de l'énergie (équation 1.11) permet de tracer la variation de la masse en fonction du temps de départ (figure 3.2, bleu). A chaque ion, il est associé une probabilité correspondant au flux d'évaporation ϕ (figure 3.2, marron) calculée selon la loi d'Arrhénius (équation 1.9).

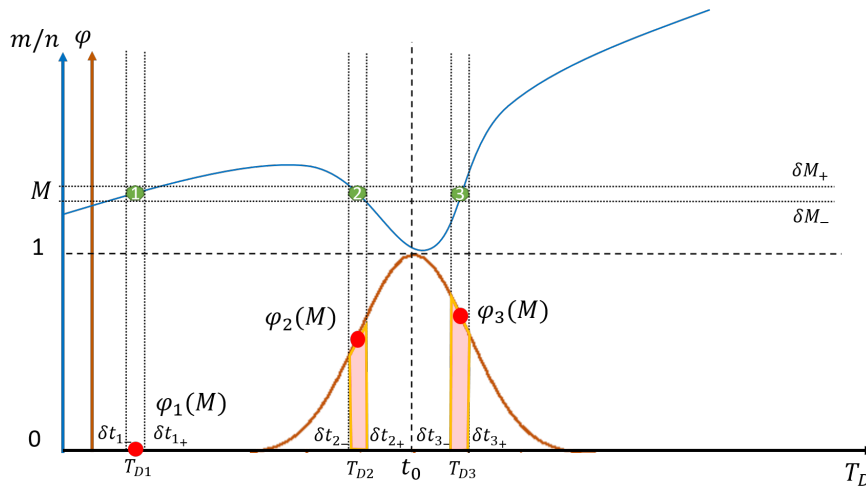


FIGURE 3.2 – Méthodologie de réalisation des spectres de masse. (bleu) Variation de la masse en fonction du temps de départ de l'ion. (marron) Variation du flux d'évaporation en fonction du temps (équation 1.9).

Grâce à cela, il est possible de tracer un spectre de masse. Pour chaque intervalle $(M, \delta M)$, il existe plusieurs zones (figure 3.2, points verts 1,2,3) d'intersection $(T_{D,i}, \delta t_i)_{i=1,N}$ qu'il faut

ajouter avec leur probabilité (φ_i) respective. Pour chacune des masses, il est estimé un δt_i (figure 3.2, zone orange) pour évaluer la quantité $N_i(M)$ d'ions à ajouter. La relation entre δM et δt_i est $\Delta M \sim (\delta M / \delta t_i) \delta t_i$. La dérivée $(dM/dt)_i$ est calculée numériquement en utilisant la liste (M, T_D) . Le nombre d'atomes pour chacune des masses est donné par l'équation 3.1 :

$$N(M) = \sum_i^n \varphi_i(M) dt_i(M) = \sum_i^n \frac{\varphi_i(M)}{(\frac{dM}{dt})_i} \Delta M \quad (3.1)$$

Notons que cette procédure néglige la dispersion temporelle induite par le temps de départ des ions et l'erreur de mesure induite par l'électronique d'acquisition. Pour se rapprocher des résultats expérimentaux, une incertitude de $0.005 amu$ est ajoutée.

3.2.3 Étude des évènements multiples

L'application de l'impulsion haute tension permet théoriquement d'arracher un à un les atomes de la surface de la pointe. Mais au cours d'une expérience, il se peut qu'un paquet d'atomes partent en même temps sur une impulsion. Cela est défini comme un coup multiple. Des simulations montrent que ces évènements sont dépendants du flux d'évaporation et peuvent s'expliquer par une distribution non homogène du champ électrique causée par la rugosité de la surface de la pointe [25]. Les atomes qui s'évaporent simultanément sont situés dans des régions de la surface où le champ électrique est similaire ou lorsqu'un atome s'évapore entraînant l'évaporation rapide des atomes voisins par une variation rapide de champ électrique local.

En fin d'analyse, il est possible de quantifier ces évènements grâce à un histogramme présentant la quantité relative du nombre d'atomes détectés par impulsion. A titre d'exemple, la figure 3.3 montre le résultat d'analyse d'un échantillon de FeBSi amorphe présenté dans le chapitre 1 (figure 1.14). L'histogramme montre que 85% des détections correspondent à une détection d'un seul ion et que 15% correspondent à une détection d'un évènement multiple.

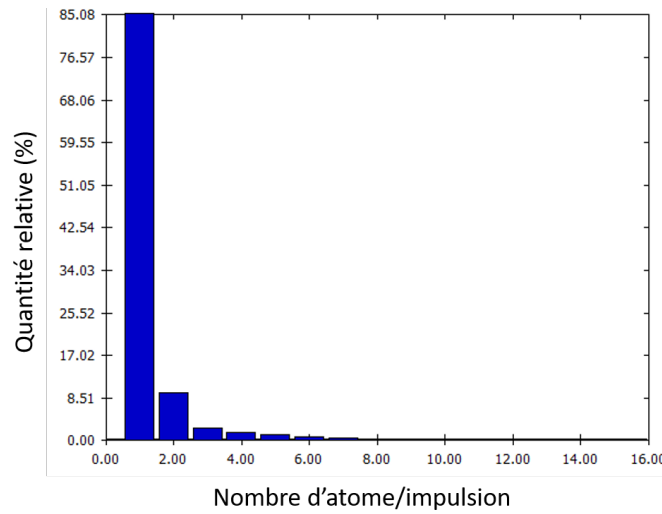


FIGURE 3.3 – Histogramme montrant la quantité relative du nombre d'atome évaporés par impulsion sur un échantillon de FeBSi amorphe analysé avec un LEAP5000 (figure 1.14)

Le diagramme de corrélation en énergie, autrement appelé diagramme de Saxey [20] est habituellement utilisé en sonde laser pour montrer les effets thermiques de l'impulsion laser. Pour les mettre en évidence, il suffit de tracer le ratio masse sur charge des ions détectés les uns par rapport aux autres. L'évaporation par effet champ corrélée donne lieu à des traînes partant du couple de masses théoriques (M_1, M_2) existant dans l'échantillon, inclinées vers le haut droit du graphique (ex. : figure 3.4). Dans les matériaux covalents ou ioniques, ce diagramme de corrélation peut mettre en évidence la présence d'une dissociation d'une molécule en deux fragments.

Pour la première fois, cette méthode de Saxey [20] est appliquée dans le cas de la sonde atomique à impulsion de tension. La forme de la trace permet de dissocier l'impact de la dispersion en temps δt et du déficit en énergie δV créé par l'impulsion de tension. Prenons l'exemple d'un couple d'ions (H^+, Fe^{2+}) ou (H^+, B^{2+}) de masse respective $M_1 = m_1/n_1$ et $M_2 = m_2/n_2$ partis simultanément de la surface de la pointe. Cela donne lieu à deux impacts sur le détecteurs avec des masses mesurées M_1^D et M_2^D . Nous pouvons comprendre la corrélation en masse dans l'analyse expérimentale de Saxey dans le cas d'un décalage temporel de $+\delta t$ ou dans le cas d'un décalage de tension $-\delta V$.

Dans le premier cas, en intégrant l'erreur δt dans l'équation 1.11 les masses mesurées sont (équation 3.2) :

$$\begin{cases} M_1^D = 2e \frac{V}{L^2} (t_1^D)^2 \\ M_2^D = 2e \frac{V}{L^2} (t_2^D)^2 \end{cases} \quad (3.2)$$

avec les temps de vols mesurés t_1^D et t_2^D (équation 3.3) :

$$\begin{cases} t_1^D = t_1 + \delta t = (M_1 \frac{L^2}{2eV})^{1/2} + \delta t \\ t_2^D = t_2 + \delta t = (M_2 \frac{L^2}{2eV})^{1/2} + \delta t \end{cases} \quad (3.3)$$

tel que si $\delta t/t$ est petit, alors (équation 3.4) :

$$\begin{cases} M_1^D = M_1(1 + \frac{2\delta t}{t_1}) = M_1(1 + 2(\frac{2eV}{L^2})^{1/2} \frac{\delta t}{M_1^{1/2}}) \\ M_2^D = M_2(1 + \frac{2\delta t}{t_2}) = M_2(1 + 2(\frac{2eV}{L^2})^{1/2} \frac{\delta t}{M_2^{1/2}}) \end{cases} \quad (3.4)$$

La représentation graphique de ces masses normalisées ($\mu_1 = M_1^D/M_1$) en fonction de ($\mu_2 = M_2^D/M_2$) montre une droite de pente $(M_1/M_2)^{1/2}$. La figure 3.4 montre l'exemple des couples d'ions (H^+, Fe^{2+}) et (H^+, B^{2+}) .

La dispersion en temps est dépendante de la masse des deux ions. Plus la différence de masse est marquée, plus la pente de la traîne montre l'impact de ce phénomène. Dans le cas du couple (H^+, Fe^{2+}) , les ions H^+ présentent une dispersion en masse importante comparée aux ions Fe^{2+} . Ce type de signature est visible sur les diagrammes de Saxey réalisés avec une sonde atomique laser et représente les atomes évaporés par effet de champ sur la traîne thermique.

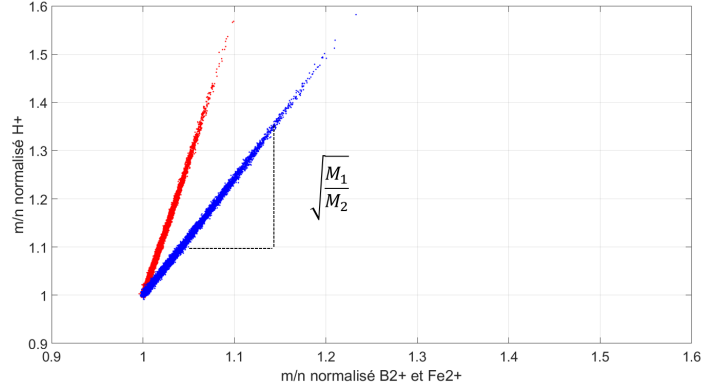


FIGURE 3.4 – Diagramme de Saxey théorique de l'erreur en temps dt sur le calcul des masses pour les couples d'ions (H^+, Fe^{2+}) (rouge) et (H^+, B^{2+}) (bleu)

Dans le second cas, en intégrant l'erreur δV dans l'équation 1.11, les masses mesurées sont (équation 3.5) :

$$\begin{cases} M_1^D = 2e \frac{V}{L^2} (t_1^D)^2 \\ M_2^D = 2e \frac{V}{L^2} (t_2^D)^2 \end{cases} \quad (3.5)$$

avec les temps de vols mesurés t_1^D et t_2^D (équation 3.6) :

$$\begin{cases} (t_1^D)^2 = M_1 \frac{L^2}{2e(V-\delta V)} \\ (t_2^D)^2 = M_2 \frac{L^2}{2e(V-\delta V)} \end{cases} \quad (3.6)$$

tel que si $\delta V/V$ est petit, alors (équation 3.7) :

$$\begin{cases} M_1^D = M_1(1 + \frac{\delta V}{V}) \\ M_2^D = M_2(1 + \frac{\delta V}{V}) \end{cases} \quad (3.7)$$

En représentant le graphique (figure 3.5) des masses normalisées ($\mu_1 = M_1^D/M_1$) en fonction de ($\mu_2 = M_2^D/M_2$), on obtient une droite de facteur 1.

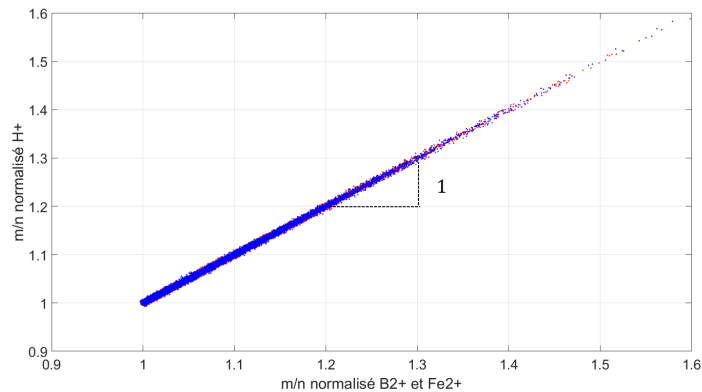


FIGURE 3.5 – Diagramme de Saxey théorique de l'erreur en potentiel δV sur le calcul des masses pour le couple d'ions (H^+, Fe^{2+}) (rouge) et (H^+, B^{2+}) (bleu)

Dans l'exemple des couples (H^+, Fe^{2+}) et (H^+, B^{2+}) , la traîne de dispersion en tension est

la même. Cela signifie que le déficit en énergie d'un ion est indépendant de sa masse.

3.2.4 Bilan

Au cours de ce chapitre, la structure géométrique de l'instrument ne changera pas, afin de visualiser les effets dynamiques de plusieurs formes d'impulsion. Seuls les paramètres de simulations du champ électrique et des trajectoires, ainsi que les fichiers "émetteurs" seront adaptés en fonction de l'étude. L'étude théorique de Saxey sera utilisée comme élément de comparaison avec les résultats expérimentaux et simulés présentés ci-après.

3.3 Influence de l'amplitude de l'impulsion

Ce paragraphe permet d'introduire les conséquences de l'amplitude de l'impulsion sur la vitesse de vol des ions. Nous prendrons pour exemple un échantillon de FeBSi. Ce matériau a été choisi car il présente deux avantages. Premièrement, il est possible d'étudier le comportement d'une large gamme d'ions H^+ ($1amu$), B^{2+} ($5.5amu$), B^+ ($11amu$), Si^{2+} ($14amu$), Fe^{2+} ($28amu$). Deuxièmement, la présence du Bore dans les phases accentue l'évaporation simultanée d'ions sur le détecteur [15, 25]. Ainsi, la statistique est suffisamment importante pour représenter un diagramme de Saxey expérimental.

Nous visualiserons l'impact de ces effets dynamiques sur la forme des spectres de masse et nous représenterons les diagrammes de Saxey. Enfin nous étudierons les aberrations chromatiques (i.e. les déviations de trajectoires des ions) et définirons les paramètres de reconstruction suivant la méthode expliquée dans le chapitre 1 (équations 1.3 et 1.4).

Les résultats expérimentaux ont été réalisés sur un LEAP 5000XS droit utilisant une fraction d'impulsion de 20% et une température de 50K. Le taux de détection est de $0.005at/pulse$. Le spectre de masse expérimental (figure 1.14) a été optimisé à l'aide du logiciel Cameca IVAS en utilisant la méthode conventionnelle de correction de Bowl [26]. Ainsi, les erreurs systématiques sur la longueur de vol en fonction des positions d'impact sur le détecteur sont minimisées. Les simulations sont réalisées suivant la méthode préalablement expliquée. L'impulsion de tension utilisée est de forme double exponentielle avec un front de montée de $1.06ns$ et une largeur à mi-hauteur de $2ns$ (ex : figure 3.7, courbe noire). L'amplitude de l'impulsion varie de $V_p = 500V$ à $V_p = 2kV$ pour un potentiel total $V = 5kV$ appliqué sur la pointe.

3.3.1 Évolution de l'énergie cinétique

En mode d'évaporation avec une tension continue (i.e. à champ électrique constant), les ions sont progressivement accélérés puis conservent une vitesse constante jusqu'au détecteur. En conséquence, la trajectoire de l'ion peut être séparée en deux parties : la zone d'accélération de la pointe vers la contre-électrode, puis la zone de vol libre ($F \sim 0V/nm$) de la contre-électrode vers le détecteur.

La contre-électrode agit comme un blindage entre les deux zones, pourtant lorsqu'une impulsion de tension négative est appliquée sur la Local Electrode, un gradient de champ négatif est visible sur les 2 – 3mm après celle-ci. Dans les conditions standards d'expérience, les ions traversent la zone d'accélération en une fraction de nanoseconde. Ainsi lorsque l'ion passe la contre-électrode (figure 3.6, numéro 1), il entre dans une zone de décélération car l'impulsion n'est pas terminée. Cette zone s'arrête à la fin du cône de post-accélération (figure 3.6, numéro 2). L'ion atteint sa vitesse finale dans la zone de vol libre jusqu'au détecteur (figure 3.6, numéro 3).

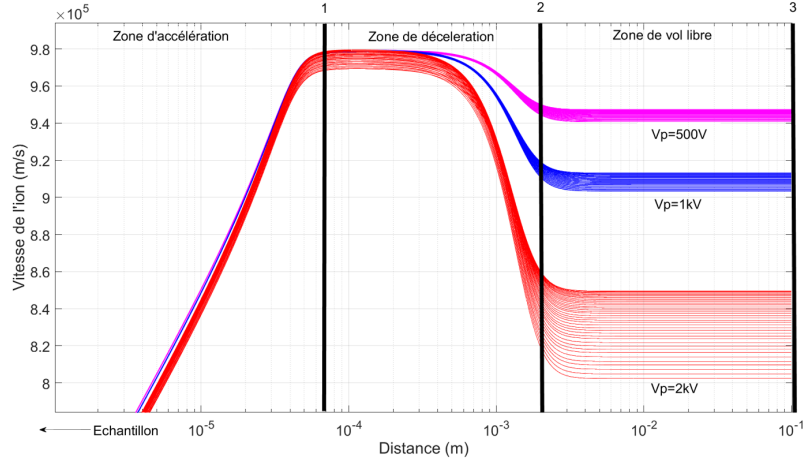


FIGURE 3.6 – Vitesse en fonction de la distance pour les ions H^+ pour différentes amplitudes d'impulsion : 500V (magenta)- 1kV (bleu)- 2kV (rouge), appliquée sur la contre-électrode. Chaque ligne correspond à un ion évaporé qui a quitté l'échantillon à un temps de départ (t_d) précis correspondant à une énergie potentielle définie sur l'impulsion. L'augmentation de l'amplitude amplifie les effets dynamiques en amplifiant la décélération due au champ négatif après la contre-électrode. Point 1 : Local Electrode / Point 2 : cône de post-accélération / Point 3 : Détecteur. Les trajectoires sont calculées sur l'axe optique de l'instrument et les ions sont partis des coordonnées (0,0).

La figure 3.6 montre les vitesses des ions H^+ en fonction de la distance parcourue pour différentes amplitudes d'impulsion : $V_p = 500V$ pour $V_{DC} = 4.5kV$ (figure 3.6, magenta) à $V_p = 2kV$ pour $V_{DC} = 3kV$ (figure 3.6, rouge). Chaque courbe correspond à un ion pour un temps de départ sur l'impulsion. Lorsque l'atome d'hydrogène est arraché avec une vitesse initialement nulle, il est accéléré sur une période d'environ $100ps$. Lorsqu'il franchit la contre-électrode, l'impulsion haute tension n'est pas terminée et le champ électrique n'est pas nul. Plus l'amplitude de l'impulsion est élevée et plus l'ion H^+ sera freiné. Cette variation de vitesse est valable pour tous les ions H^+ , B^{2+} , B^+ et Fe^{2+} . Suivant leur masse et instant de départ sur l'impulsion, les effets dynamiques sur les trajectoires sont différents. Les ions Fe^{2+} sont moins sensibles à cette variation de champ après la contre-électrode car ils sont plus lents.

Le graphique (figure 3.7) présente la différence entre l'énergie potentielle E_p générée par l'impulsion (noir) et l'énergie cinétique E_c acquise par les ions H^+ (vert), B^{2+} (rouge), B^+ (bleu) et Fe^{2+} (magenta). Dans cet exemple, l'impulsion utilisée a une amplitude de $V_p = 500V$ pour une tension continue est de $V_{DC} = 4.5kV$. Pour l'ensemble des ions, l'énergie cinétique acquise suit la forme de l'énergie potentielle E_p . Les effets dynamiques se quantifient par le

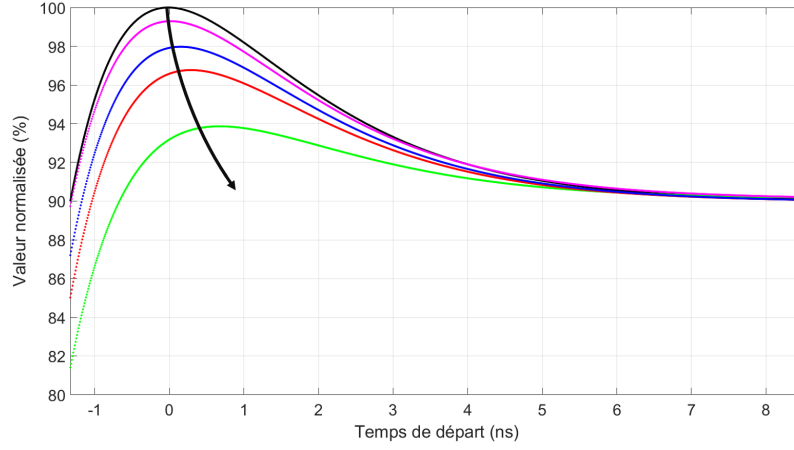


FIGURE 3.7 – Énergie cinétique de Fe^{2+} (magenta), B^+ (bleu), B^{2+} (rouge) et H^+ (vert) comparée à l'énergie potentielle (noir) pour $\alpha_p = 10\%$. Les calculs sont réalisés suite à la simulation des trajectoires des ions sur Lorentz-2E. Les trajectoires sont calculées sur l'axe optique de l'instrument et les ions sont partis des coordonnées (0,0). Le déficit en énergie peut être interprété comme la différence entre la référence et l'énergie cinétique de l'ion. Ce déficit est plus important pendant la première partie du maximum de l'impulsion et plus élevé pour les ions légers (par exemple H^+). Les effets dynamiques introduisent un décalage temporel du maximum d'énergie cinétique par rapport au maximum de l'impulsion. Ce décalage est plus fort pour les masses légères.

décalage temporel des maxima d'énergie cinétique E_c par rapport au maximum de l'impulsion (flèche noire) et le déficit en énergie : différence entre E_p et E_c . Ceux-ci sont nettement visibles pour les ions légers comme les ions H^+ (vert), et plus importants sur le front montant de l'impulsion.

3.3.2 Influence de la fraction d'impulsion sur la résolution en masse

Les graphiques ci-dessous (figures 3.8.a et 3.9.a) montrent la variation normalisée de la masse (courbes continues) en fonction du temps de départ pour les ions H^+ et Fe^{2+} pour deux impulsions : $V_p = 500V$ ($\alpha_p = 10\%$) en bleu et $V_p = 1000V$ ($\alpha_p = 20\%$) en rouge. Par soucis de lisibilité, les résultats pour les autres amplitudes ne sont pas représentés. Ils sont visibles sur les spectres de masses associés (figures 3.8.b et 3.9.b).

L'évaporation par effet de champ est un processus aléatoire suivant une loi d'Arrhénius (équation 1.9) associée à l'impulsion (figure 3.8.a et 3.9.a, pointillé). Les masses prédominantes dans la construction des spectres de masse sont comprises dans l'intervalle dt associé au flux d'évaporation. L'évolution de la masse est liée à l'énergie cinétique de l'ion (équation 1.11). Il est cohérent de retrouver un décalage temporel de l'évolution des masses pour les ions H^+ . Autrement dit, la masse minimale (i.e. énergie cinétique maximale) n'est pas centrée en t_0 au maximum de l'impulsion (i.e. énergie potentielle maximale). Cela crée une asymétrie visible par rapport à t_0 et se visualise par un dôme sur le pic de masse. Le déficit en énergie se quantifie par la hauteur dV et représente la différence de masse ou la largeur de la traîne de masse.

Concernant le Fe^{2+} , la forme du pic de masse est peu dépendante de l'amplitude d'impulsion. L'ion étant plus lourd, il est moins sensible à la variation du champ électrique : il y a peu de variation de vitesse sur la trajectoire de vol. L'évolution de l'énergie cinétique des ions en

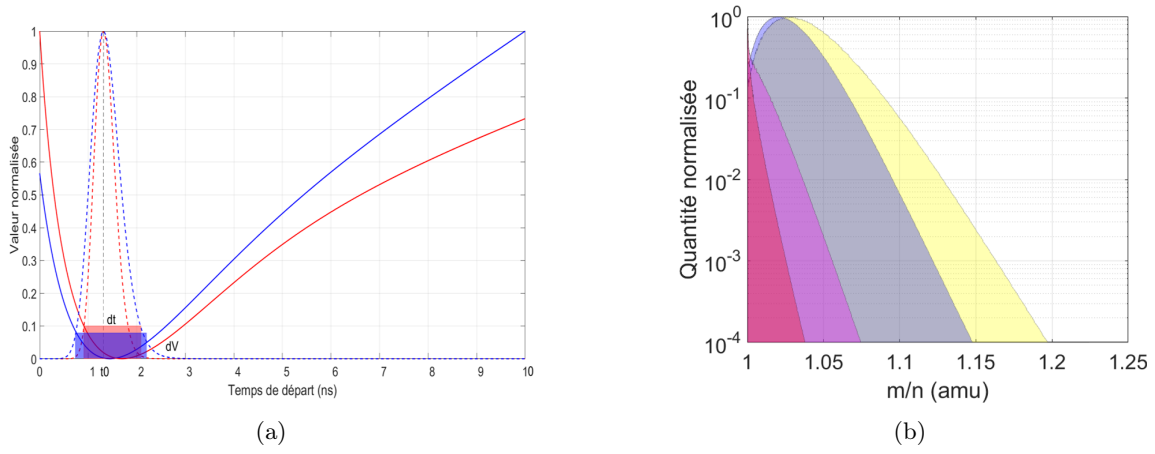


FIGURE 3.8 – (a) Courbe continue : Variation de la masse des ions en fonction du temps de départ sur l'impulsion. Courbe pointillée : champ d'évaporation correspondant pour une impulsion de 500V (bleu) et 1000V (rouge). (b) Spectre de masse H^+ pour les impulsions 500V (rouge), 1000V (magenta), 1500V (bleu), 2000V (jaune). Les pics de masse sont corrigés sur la valeur théorique pour mettre en avant l'influence de l'amplitude d'impulsion sur la forme du pic de masse

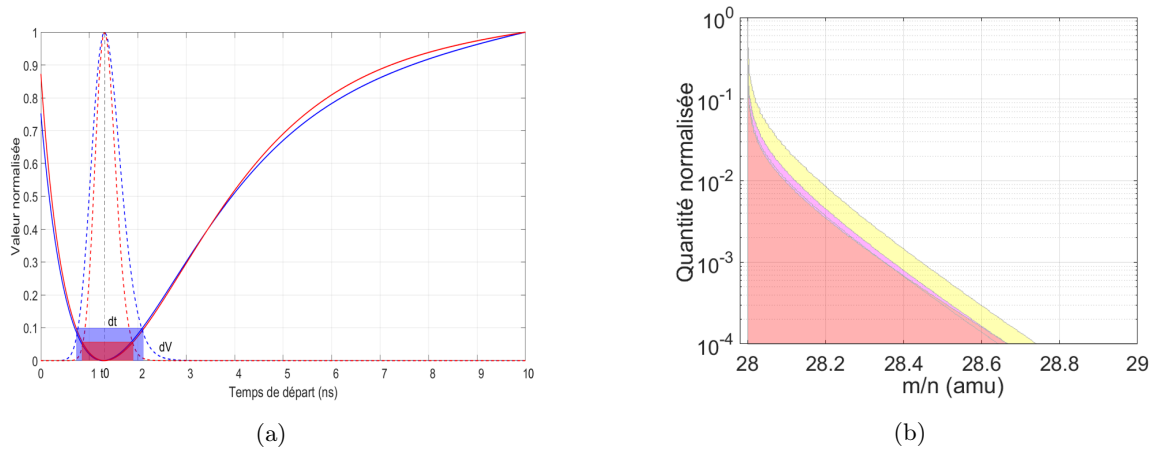


FIGURE 3.9 – (a) Courbe continue : Variation de la masse des ions en fonction du temps de départ sur l'impulsion. Courbe pointillée : champ d'évaporation correspondant pour une impulsion de 500V (bleu) et 1000V (rouge). (b) Spectre de masse Fe^{2+} pour les impulsions 500V (rouge), 1000V (magenta), 1500V (bleu), 2000V (jaune). Les pics de masse sont corrigés sur la valeur théorique pour mettre en avant l'influence de l'amplitude d'impulsion sur la forme du pic de masse

fonction de leur temps de départ est proche de l'énergie potentielle, ce qui donne une variation de masse centrée en t_0 .

3.3.3 Visualisation des effets dynamiques par la méthode de Saxey

Dans ce paragraphe, nous allons comparer la forme du digramme de Saxey expérimental avec les calculs théoriques démontrés (équations 3.4 et 3.7). Ensuite, nous ferons de même avec les résultats de simulations de trajectoires réalisées sur Lorentz-2E.

3.3.3.1 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

Le diagramme en énergie présenté sur la figure 3.10 est associé au spectre de masse présenté sur la figure 1.14. Dans l'échantillon de FeBSi amorphe, l'évaporation par coups multiples

représente 15% de la quantité totale d'atomes (figure 3.3). Les ions (B^+ , B^{2+}) s'évaporent fortement en coups multiples, d'où la nette visualisation de la trace (figure 3.10 gauche). La seconde traîne (H^+ , Fe^{2+}) est moins importante (figure 3.10 gauche) car l'hydrogène est difficilement quantifiable et présent en très petite quantité.

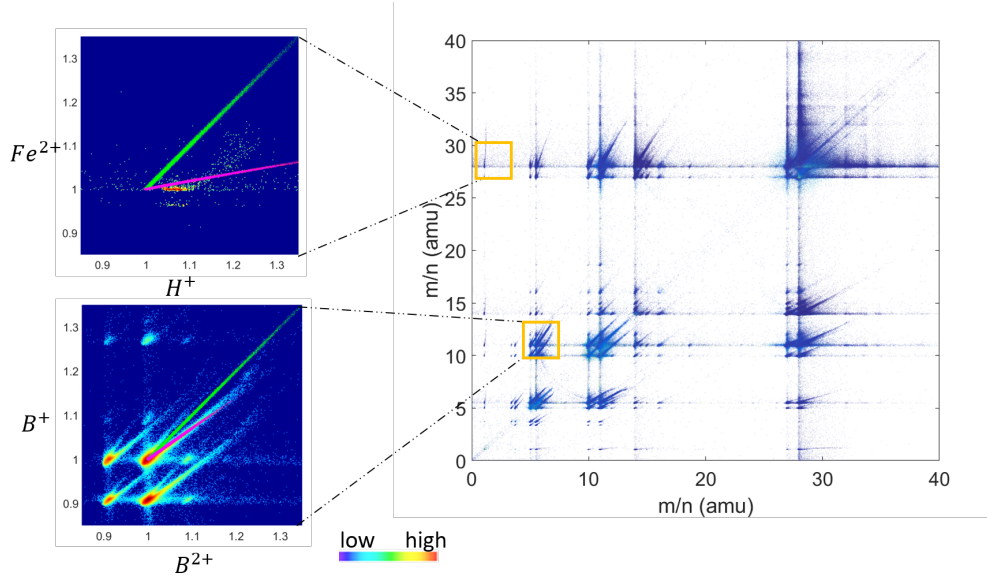


FIGURE 3.10 – A droite : Graphique de corrélation du FeBSi amorphe correspondant au spectre de masse de la figure 1.14. Les données ont été obtenues pour une fraction d'impulsion $f_p = 20\%V_{DC}$. La densité de points représente la quantité d'événements corrélés. A gauche : Vues rapprochées et normalisées du graphique. Elles représentent les événements de co-évaporation (Fe^{2+} , H^+) (en haut) et (B^+ , B^{2+}) (en bas). L'échelle de couleurs représente l'importance de ces événements. La ligne verte représente la variation $\delta V/V$ par rapport à l'équation 3.7 (pente= 1). La ligne magenta représente la variation $\delta t/t$ par rapport à l'équation 3.4 (pente = $\sqrt{m1/m2}$)

La signature particulière visible sur cette expérience montre une incohérence avec les résultats théoriques précédemment expliqués (équations 3.4 et 3.7). La traîne théorique de déficit en énergie (figure 3.10, vert) non compatible avec le résultat expérimental, montre que le déficit en énergie est dépendant de la masse de l'ion. L'équation 3.7 est donc erronée expérimentalement. La traîne théorique de dispersion en temps (figure 3.10, magenta) montre une meilleure concordance pour deux ions dont le ratio masse sur charge est proche, comme le couple (B^+ , B^{2+}). Dès que la différence de masse s'accroît, tel que le couple (H^+ , Fe^{2+}), cela n'est plus vrai.

Ainsi la forme de virgule renseigne sur les effets dynamiques. Cette forme particulière dépend de la forme de l'impulsion et explique la dégradation en masse des pics des éléments légers. Plus la virgule est large, plus les effets dynamiques sont visibles dans le couple d'ions et moins les résultats théoriques (équations 3.4 et 3.7) convergent avec les résultats expérimentaux.

3.3.3.2 Comparaison des résultats expérimentaux et simulés

Les événements corrélés correspondent à un couple d'ions partant en même temps de la surface de la pointe. Pour obtenir le diagramme de Saxey suite aux simulations des trajectoires (figures 3.11.b, d), il suffit de tracer l'évolution de la masse d'un ion par rapport à un autre pour le même temps de départ sur l'impulsion. La taille des points est déterminée en fonction

de l'amplitude du champ électrique appliqué sur la pointe. Plus le point est marqué, plus la probabilité d'évaporation par effet de champ est importante (équation 1.9).

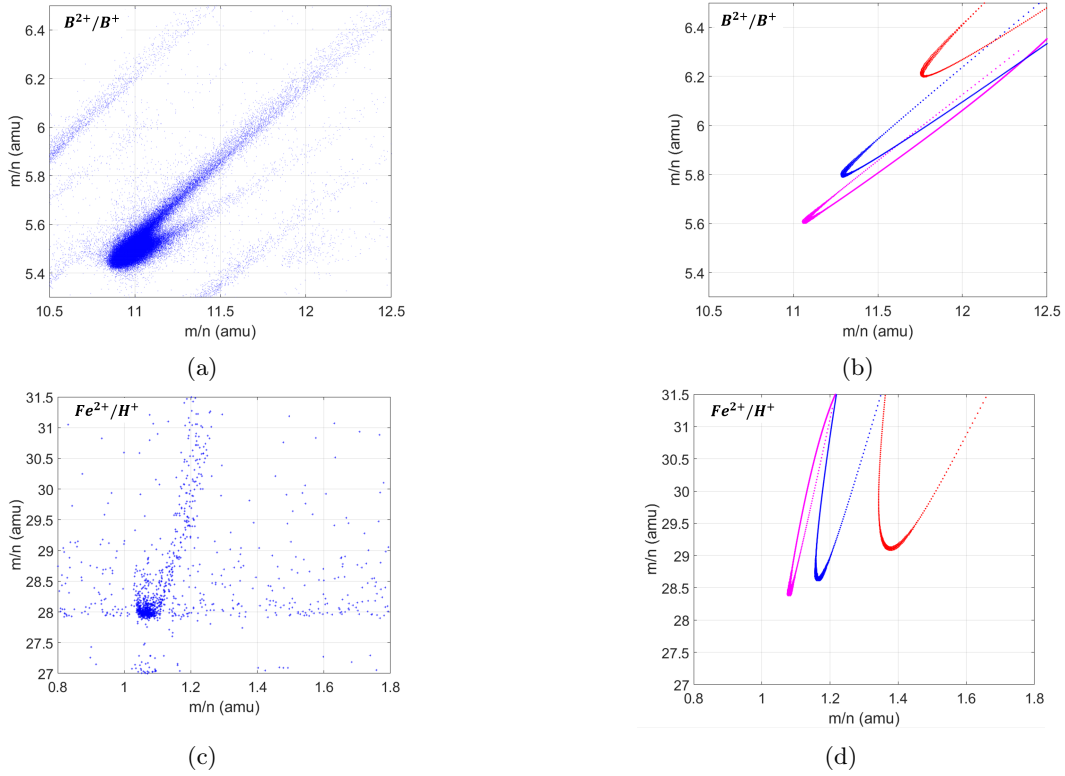


FIGURE 3.11 – Diagramme de Saxey d'un alliage FeBSi amorphe correspondant au spectre de masse de la figure 1.14. Données expérimentales (a) (B^{2+}, B^+) et (c) (Fe^{2+}, H^+). Les données expérimentales sont corrigées en masse sur le logiciel IVAS. Résultats simulés sur Lorentz-2E de (b) (B^+, B^{2+}) et (d) (Fe^{2+}, H^+). L'impulsion est appliquée sur la contre-électrode ($V_p \leq 0$). Rouge : $V_p = 2kV$ - ($\alpha_p = 40\%$); bleu : $V_p = 1kV$ - ($\alpha_p = 20\%$); magenta : $V_p = 500V$ - ($\alpha_p = 10\%$). Les résultats expérimentaux présentent une bonne corrélation avec les résultats simulés

Les figures 3.11.b, 3.11.d montrent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux (figures 3.11a, c). Comme expliqué dans le paragraphe précédent, la forme de la virgule dépend fortement de la différence de masse des ions et de l'amplitude de l'impulsion. Lorsque l'impulsion est appliquée sur la contre-électrode, le théorème de conservation de l'énergie n'est pas applicable. Si nous supposons que l'accélération est instantanée, le couple d'ions devrait avoir le même déficit en énergie δ comme démontré dans l'équation 3.7. Mais cette relation n'est plus vraie, car les effets dynamiques sont dépendants de la masse de l'ion. L'ion le plus rapide (ion léger) acquiert moins d'énergie que l'ion le plus lent (ion lourd).

Le fort accord visuel entre le modèle et l'analyse expérimentale de Saxey indique que les effets dynamiques sont les principales causes de l'élargissement des pics de masse des ions légers. Ceux-ci doivent être pris en compte lors de l'interprétation des données expérimentales.

3.3.4 Conséquences des effets dynamiques sur les trajectoires de vol

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1 au paragraphe 1.2.2, les atomes sont arrachés de la surface de la pointe par l'impulsion haute tension, puis les ions sont projetés vers le

détecteur dans un champ électrique divergent. Grâce à une projection quasi-stéréographique [27], il est possible de définir les relations entre les points d'impact (X, Y) sur le détecteur et les points d'origine sur la pointe (x, y) .

Pour montrer l'influence de la variation du champ électrique sur la trajectoire des ions, nous avons conservé l'impulsion de forme double exponentielle d'amplitude $V_p = 1kV$, pour une tension continue $V_{DC} = 4kV$. Les mouvements atomiques locaux avant l'évaporation par effet de champ (ex. : mécanisme de diffusion ou le rolling-up) qui pourraient perturber à la fois l'environnement électrostatique et les trajectoires des ions [28] ne sont pas considérés. L'apex de la pointe est échantillonné en 20 points (x, y) définis de manière homogène. Cela correspond à un angle de départ θ pour chaque ion. Le départ de chaque ion (H^+ , B^{2+} , B^+ , Fe^{2+}) est imposé au maximum de l'impulsion à $t_d = t_0$.

Comme le montre la figure 3.12, le détecteur récolte six points d'impacts pour les quatre espèces, le champ de vision de l'échantillon est de 25° , cohérent avec les données expérimentales.

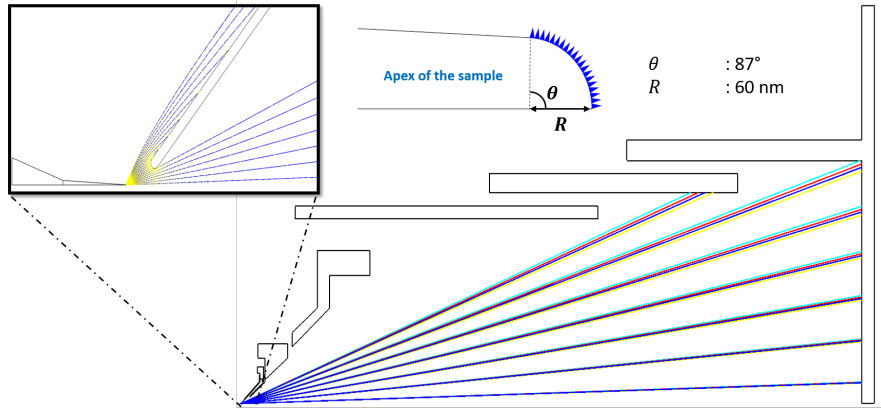


FIGURE 3.12 – Représentation des trajectoires pour les ions : Fe^{2+} (jaune), B^+ (bleu), B^{2+} (rouge), et H^+ (cyan) pour une impulsion de 1kV. (haut) Vue rapprochée des trajectoires entre la pointe et la contre-électrode. La courbure des trajectoires correspond au facteur de compression ξ .

L'application de l'impulsion négative sur la contre-électrode est responsable de la divergence des trajectoires. Les ions légers plus sensibles à la variation de champ ont une trajectoire modifiée vers l'extérieur du détecteur (figure 3.12, couleur cyan).

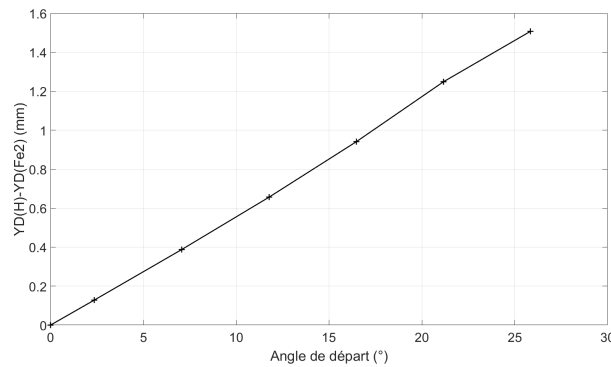


FIGURE 3.13 – Evolution de la différence des points d'impacts sur le détecteur des ions H^+ et Fe^{2+} en fonction de l'angle de départ sur la pointe

Ainsi, pour deux ions de masse différente partant de la même position (x, y) de l'apex de la pointe au même temps de départ t_d , la position finale (X, Y) sur le détecteur sera différente. Comme le montre la figure 3.13, l'écart entre les impacts de Fe^{2+} et H^+ croît linéairement en fonction de l'angle de départ θ . Sur l'axe X , à $\theta = 0^\circ$, il n'y a pas de différence de trajectoire. La figure 3.14, représente la fonction de Bowl [26] : les temps de vol sont plus longs lorsque les ions sont projetés vers l'extérieur du détecteur. Cette fonction permet de corriger l'erreur en distance de vol dL/L dans le tracé des spectres de masse.

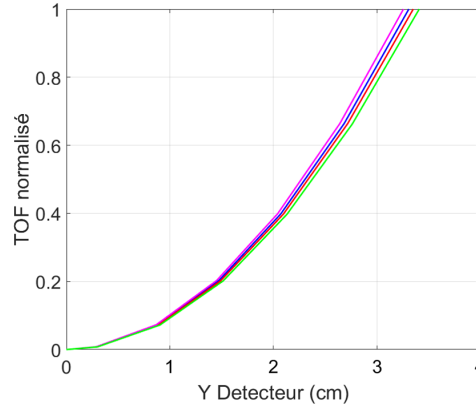


FIGURE 3.14 – Fonction de Bowl : Temps de vol (TOF) de l'ion associé à la distance de l'impact de l'ion par rapport au centre du détecteur. Fe^{2+} (magenta), B^+ (bleu), B^{2+} (rouge), and H^+ (vert).

Grâce à la simulation précise des trajectoires des ions, il est possible de quantifier pour la première fois les principaux paramètres utilisés lors du processus de reconstruction en fonction de la masse de chaque espèce. Nous définissons le facteur k représentant la pente de la droite $Y_D = f(\theta)$ pour chaque ion. En appliquant les équations 1.3 et 1.4 montrées dans le chapitre 1, nous calculons le rapport entre la position Y_D sur le détecteur et la position y sur l'échantillon pour obtenir le facteur de grandissement M . Enfin le facteur de compression des trajectoires est calculé.

Ces trois paramètres sont différents en fonction des ions, et varient linéairement en fonction de $\sqrt{m/n}$ associé à l'ion. Le tableau 3.1 présente les résultats de ces calculs.

TABLE 3.1 – Paramètres de reconstruction en fonction de la masse des ions

Ions	Mass (amu)	$k \times 10^{-3}$	ξ	$M \times 10^6$
Fe^{2+}	28	1.257	1.424	1.229
B^+	11	1.276	1.412	1.248
B^{2+}	5.5	1.293	1.395	1.264
H^+	1	1.315	1.373	1.286

Pour visualiser les aberrations chromatiques, le graphique suivant (figure 3.15) représente la variation du point d'impact Y_D sur détecteur en fonction de la masse de l'ion. L'évaporation par effet de champ à tension continue V_{DC} ne crée pas de variation de champ électrique, il n'y a pas de différence de trajectoire. Le point d'impact Y_D est le même pour tous les ions (figure 3.15, lignes noires).

Lorsqu'une impulsion est appliquée sur la contre-électrode, il y a une variation de champ

responsable des aberrations chromatiques. Les ions les plus légers sont plus influencés et projetés vers l'extérieur du détecteur. La déviation de trajectoire est amplifiée lorsque les ions légers partent avec un grand angle de départ (figure 3.15, lignes bleues) ou lorsque la fraction d'impulsion augmente.

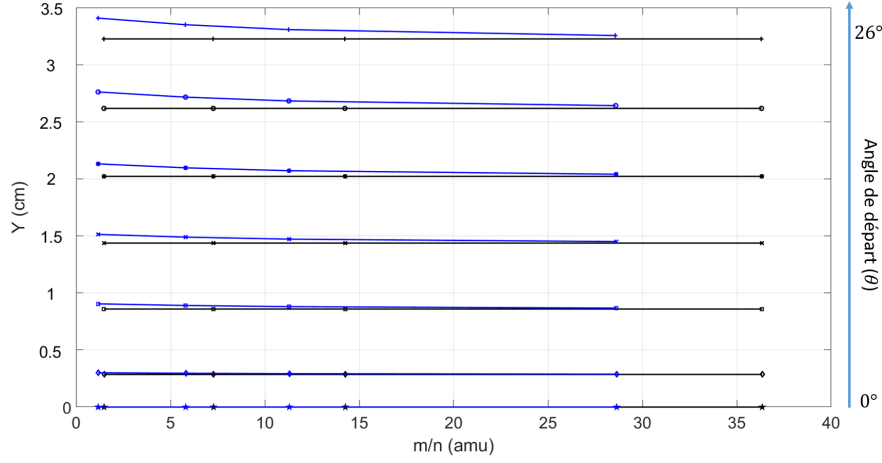


FIGURE 3.15 – Position Y sur le détecteur en fonction de la masse de l'ion à $V_{DC} = 4kV$ (noir) et avec une impulsion de $V_p = 1kV$ (bleu).

Pour conclure, l'aberration chromatique peut être représentée par un simple schéma (figure 3.16) d'un détecteur avec les impacts d'un précipité composé de deux éléments de rapport masse sur état de charge très différents : Fe^{2+} (magenta) et H^+ (vert) .

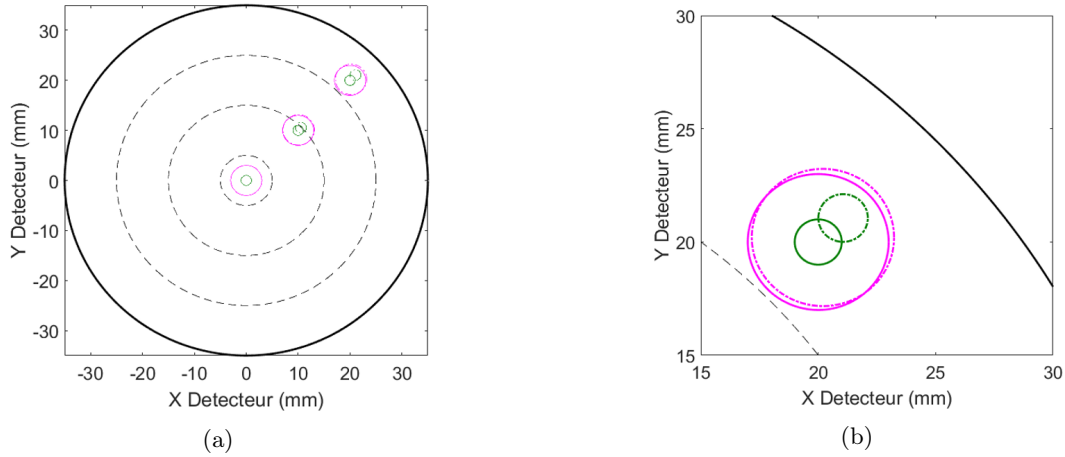


FIGURE 3.16 – (a) Représentation schématisée de l'aberration chromatique d'un précipité de (Fe^{2+}, H^+) (magenta/vert) basée sur les résultats du tableau 3.1. Les positions idéales des précipités sont représentées par des cercles continus : $R_H = 1mm$ et $R_{Fe} = 3mm$. Les projections avec les effets dynamiques sont représentées par les cercles pointillés. Les aberrations chromatiques sont plus visibles vers l'extérieur du détecteur. L'erreur induite sur la position de H^+ est d'environ 5% et l'erreur induite sur la position de Fe^{2+} est inférieure à 1%. (b) Zoom sur le précipité à l'extérieur du détecteur.

L'aberration chromatique (figure 3.16, cercles pointillés) apparaît comme la différence de grandissement des deux cercles et une transposition du centre du cercle par rapport une évaporation par effet de champ à tension continue (figure 3.16, cercles pleins). Cela a un impact sur la reconstruction 3D de l'échantillon, en particulier pour les petits précipités [28].

3.4 Étude de différentes formes d'impulsions

Cette étude théorique a pour objectif d'approfondir les effets dynamiques pour plusieurs formes d'impulsions d'amplitude $V_p = 1kV$, appliquées sur la contre-électrode. La tension continue sur la pointe est de $V_{DC} = 4kV$. Dans ces conditions, les effets dynamiques créés par la variation du champ électrique sont minimisés. Les trajectoires sont étudiées sur l'axe optique X pour obtenir la meilleure résolution en masse possible de l'instrument [5]. Suite à ces simulations réalisées sur Lorentz-2E, nous étudierons les courbes d'énergie cinétiques et les spectres de masse sur Matlab.

3.4.1 Influence de la largeur d'impulsion

La largeur de l'impulsion est un paramètre important pour la résolution en masse de l'instrument. Elle est directement liée à l'incertitude sur le temps de départ des ions, qui ajoute une erreur dt supplémentaire dans le calcul de la résolution en masse (équation 1.18). Plus l'impulsion est large, plus l'incertitude est importante. Rappelons que la largeur du flux d'évaporation (équation 1.9) associée est environ cinq fois plus petite que la largeur de l'impulsion.

Pour cette étude, il est choisi une impulsion de forme gaussienne idéale de différentes largeurs comprises entre $200fs$ et $10ns$. Chaque impulsion est échantillonnée en un nombre de temps de départ suffisant pour caractériser leur forme. Les effets dynamiques sont étudiés pour une large gamme d'ions : H^+ , Al^{3+} , Al^{2+} , Al^+ , W^{4+} , W^{3+} , W^{2+} , pour représenter les catégories d'ions légers ($M \leq 15amu$), de masses moyennes ($15amu \leq M \leq 35amu$) et lourds ($M \geq 35amu$). Par soucis de lisibilité, seuls les résultats pour les ions H^+ , Al^+ et W^{2+} sont présentés. Le comportement dynamique des autres ions évolue en fonction de sa catégorie.

La figure 3.17 montre le résultat des simulations. L'énergie potentielle est représentée en noire et sert de référence. L'énergie cinétique des ions H^+ est en vert, Al^+ en rouge et W^{2+} en bleu. La surface verte centrée sur le maximum de l'impulsion à t_0 est une aide visuelle pour définir la partie majeure composant les spectres de masse.

Au regard de ces courbes, les effets dynamiques peuvent être répartis en trois groupes suivant la largeur d'impulsion utilisée.

Le premier groupe comprend les impulsions de $200fs$ à $10ps$ (figure 3.17.a, b, c) et de manière générale les impulsions ultra-courtes inférieures à $100ps$. Il représente les effets dynamiques proche-pointe. La variation de champ électrique peut être considérée comme instantanée. L'ion est encore sur les premiers nanomètres devant la pointe, lorsque l'impulsion se termine. L'énergie cinétique acquise est très peu différente de l'énergie potentielle à tension continue V_{DC} . L'impulsion ultracourte produit un dt très petit mais ne donne aucune ou très peu d'énergie à l'ion. L'impulsion de $10ps$, montre des effets dynamiques importants créés dans la zone d'accélération. L'évolution de l'énergie cinétique est asymétrique par rapport au t_0 . Notons que le maximum d'énergie possible est atteint pour les ions partis sur le front montant de l'impulsion, avant t_0 .

Le deuxième groupe comprend les impulsions de $100ps$ à $1ns$ (figure 3.17 d, e). Les effets

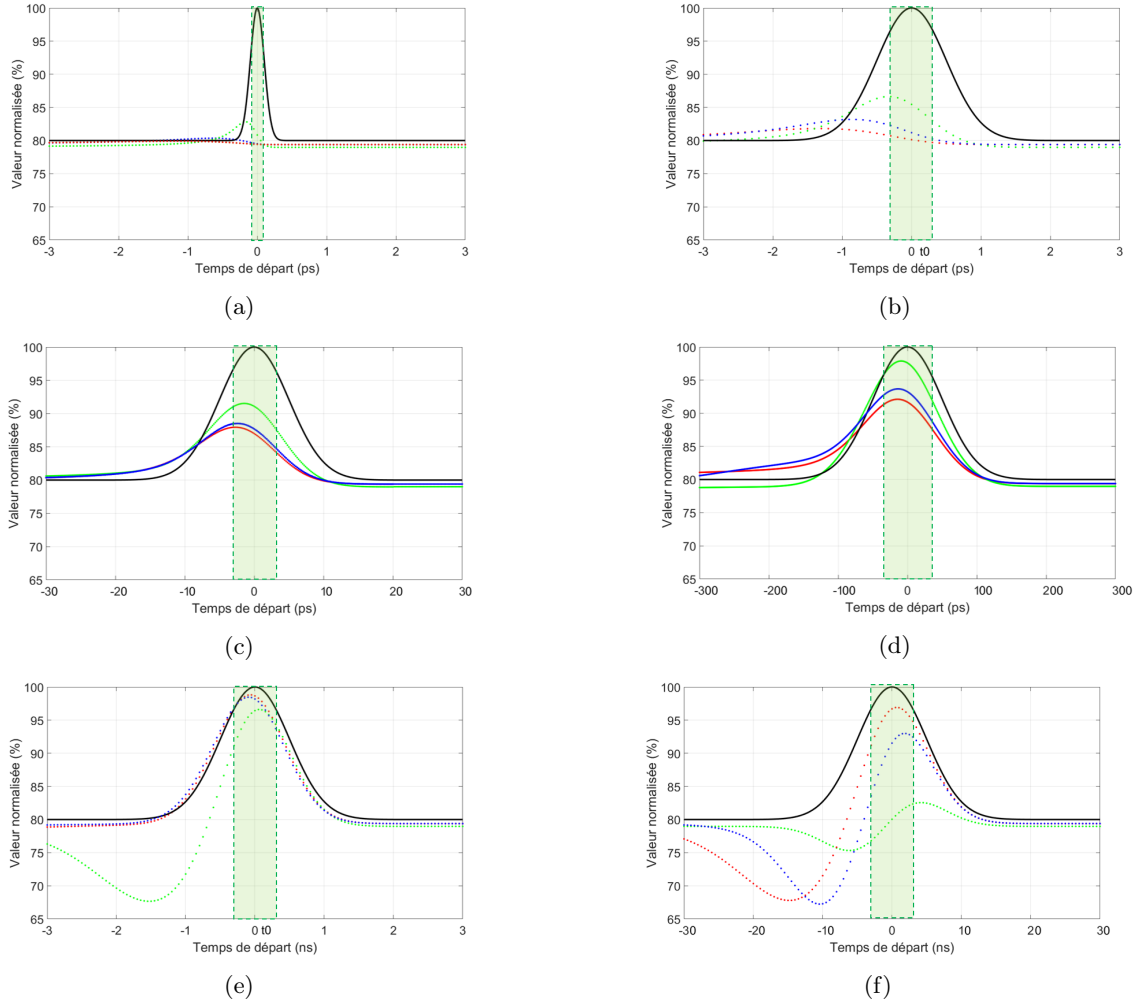


FIGURE 3.17 – Évolution de l'énergie cinétique des ions H^+ (vert), Al^+ (bleu), W^{2+} (rouge) en fonction de leur temps de départ sur l'impulsion. La zone verte est une aide visuelle pour définir la période d'évaporation par effet de champ des ions sur l'impulsion (noir). Les trajectoires sont simulées pour différentes largeurs d'impulsion : (a) $200fs$, (b) $1ps$, (c) $10ps$, (d) $100ps$, (e) $1ns$, (f) $10ns$

dynamiques se compensent : l'ion acquiert l'énergie dans la zone d'accélération, puis quand il passe la contre-électrode, l'impulsion est terminée. Il n'y a pas de décélération, sauf pour l'hydrogène lorsque l'impulsion est de $1ns$. Il est intéressant de remarquer que ces durées d'impulsion correspondent approximativement au temps de vol des ions dans la zone d'accélération. Dans le cas présenté, la distance pointe/contre-électrode est de $40\mu m$, le temps d'accélération de l'hydrogène ($H^+ = 1amu$) est de $40ps$ et celui du tungstène ($W^{2+} \sim 100amu$) est de $400ps$.

Lorsque l'impulsion est supérieure à $1ns$ (figure 3.17 e, d), les ions légers subissent en premier les effets dynamiques post-contre-électrode. Les ions partis avant t_0 , franchissent la contre-électrode avant que l'impulsion ne soit terminée. Ils sont accélérés puis freinés, accentuant le déficit en énergie. Lorsque l'impulsion est très large ($\geq 10ns$), toutes les catégories d'ions voient la variation de champ électrique après la contre-électrode. L'énergie cinétique acquise dans la zone d'accélération est perdue après la contre-électrode. Notons que le maximum d'énergie cinétique pour ces impulsions est atteint après t_0 (temps au maximum de l'impulsion).

Les résultats obtenus montrent des comportements dynamiques équivalents pour les ions

H^+ et W^{2+} qui ont une différence de masse d'environ deux ordres de grandeur. Les effets dynamiques visibles pour l'hydrogène lors d'une impulsion de $1ps$, sont les mêmes que ceux du W^{2+} pour une impulsion dix fois plus large (figures 3.17 b et c). Les mêmes constatations peuvent se faire pour les impulsions de $10ps$ et de $100ps$ (figures 3.17 c et d) ou de $1ns$ et de $10ns$ (figures 3.17 e et f). Ce comportement similaire est probablement liée entre le rapport de la vitesse de l'ion et de la rapidité de l'impulsion (front de montée/descente). En dehors de ces cas visuels, la variation des effets dynamiques (accélération/décélération) est fortement non linéaire et dépend de $\sqrt{M}$.

La figure 3.18 présente les spectres de masse de H^+ , Al^+ et W^{2+} associés aux simulations.

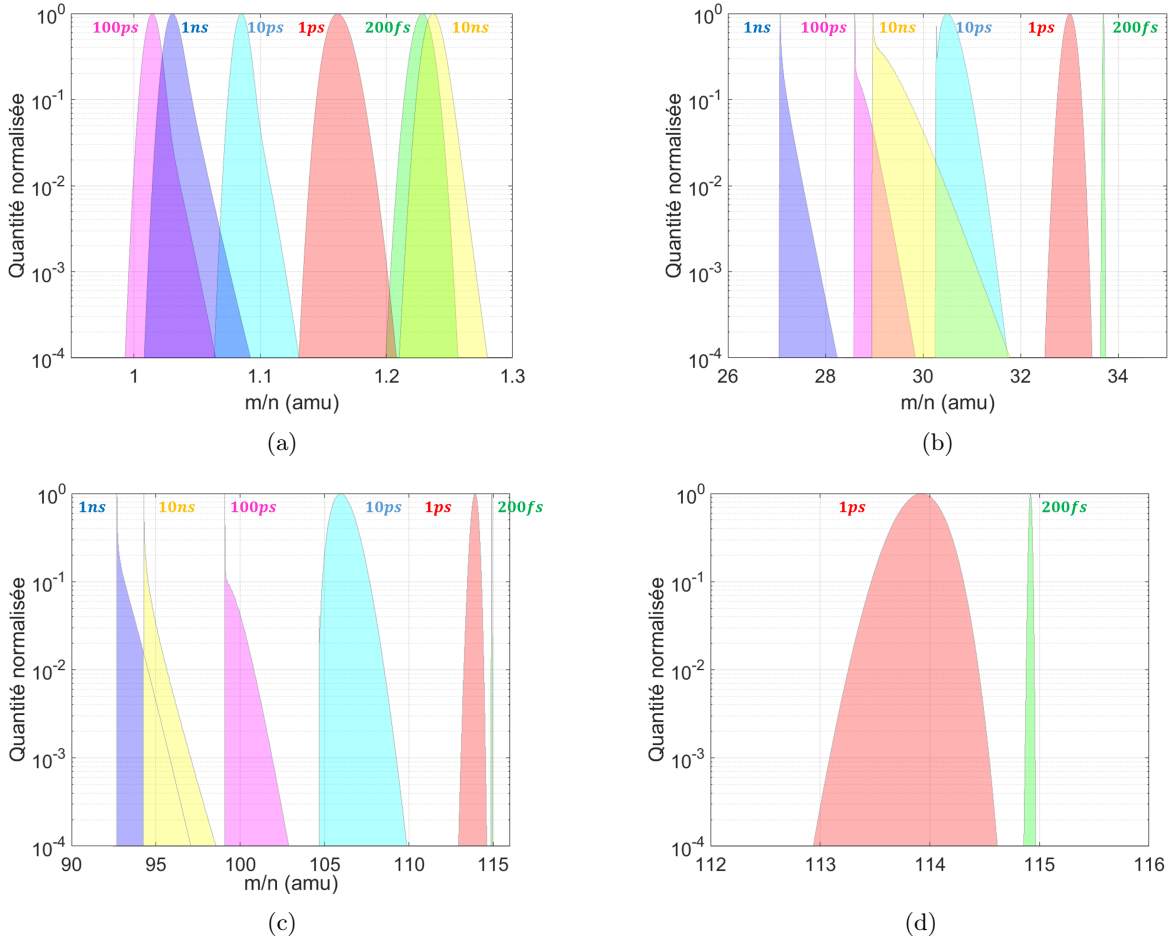


FIGURE 3.18 – Spectres des masse des ions (a) H^+ , (b) Al^+ , (c,d) W^+ calculés suivant l'équation 1.11 pour différentes largeurs d'impulsion : 200fs (vert), 1ps (rouge), 10ps (cyan), 100ps (magenta), 1ns (bleu), 10ns (jaune). L'amplitude de l'impulsion est de $V_p = 1kV$ appliquée négativement sur la contre-électrode, pour une tension continue de $V_{DC} = 4kV$.

Les pics de masse ne sont pas centrés sur la masse théorique pour mettre en avant l'évolution de la forme et de la position du pic en fonction des effets dynamiques.

La position du pic évolue de gauche vers la droite pour des impulsions de largeur inférieure à $1ns$ et inversement pour des impulsions de largeur supérieure à $1ns$. En effet, lorsque la largeur des impulsions courtes augmente, l'énergie cinétique des ions évolue et se rapproche du maximum de l'énergie potentielle disponible. Pour l'impulsion 200fs (figure 3.18, vert), les ions

n'ont pas d'énergie issue de l'impulsion, le pic de masse est calculé avec un potentiel équivalent $V = 4kV$. Pour l'impulsion de $1ns$, les ions ont acquis toute l'énergie potentielle, le pic de masse est proche de la valeur théorique. Lorsque l'impulsion est plus large (figure 3.18, jaune), les ions sont freinés après la contre-électrode, la position du pic de masse représente le déficit en énergie engendré.

La forme des spectres de masse évolue en fonction de la position du maximum de l'énergie cinétique par rapport au maximum de l'impulsion. Lorsque l'impulsion est ultra-courte (figure 3.18, vert et rouge), le maximum d'énergie cinétique se trouve avant t_0 . Le pic de masse est en forme de dôme très fin, avec une traîne inversée visible pour les ions lourds (ex : le W^{2+} , figure 3.18.d). Cette forme de dôme évolue sous la forme d'un pic de masse très arrondie, synonyme de forts effets dynamiques. Cela se visualise pour les pics d' Al^+ et W^{2+} de couleur cyan correspondants à une impulsion de $10ps$. Pour les impulsions de $100ps$ (figure 3.18, magenta) et $1ns$ (figure 3.18, bleu), les pics de masse sont mieux définis et présentent la meilleure résolution possible à 50%. Les maxima d'énergie cinétique coïncident avec les maxima d'énergie potentielle.

Lorsque l'impulsion est de $10ns$ (figure 3.18, jaune), le pic d'hydrogène est positionné au même endroit que le pic à $200fs$. Les ions partis avant t_0 sont fortement décélérés après la contre-électrode, et les ions partis après t_0 sont accélérés puis décélérés car ils sont plus rapides que le front descendant de l'impulsion. En finalité, pendant la période d'évaporation dt , les ions ont acquis très peu d'énergie. Les ions de masses moyenne et lourde sont moins touchés par les effets dynamiques de décélération. Les spectres de masse sont plus larges, car la dispersion temporelle au temps de départ devient prédominante dans le calcul de masse.

3.4.2 Comparaison des générateurs d'impulsions du GPM

Les simulations précédentes utilisent des formes d'impulsion idéales pour expliquer les facteurs influençant les effets dynamiques. Afin de comparer les performances des générateurs d'impulsions pour la sonde atomique, les caractéristiques réelles des impulsions sont utilisées pour simuler les trajectoires des ions. La forme double-exponentielle (figure 3.7, courbe noire) rappelle une forme d'impulsion délivrée par le générateur BEHLKE (figure 2.13). La forme de gaussienne se rapproche d'une forme d'impulsion générée par les générateurs d'impulsions à diodes ultra-rapides (DSRD) (figure 2.10) ou à FID (figure 2.12).

Les critères de simulation sont inchangés, les impulsions ont une amplitude $V_p = 1kV$ appliquée négativement sur la contre-électrode, pour une tension continue $V_{DC} = 4kV$ appliquée positivement sur la pointe. Les ions pris pour exemple sont le H^+ , B^{2+} , B^+ , Fe^{2+} . Le résultats ci-dessous (figure 3.19) représentent l'évolution de l'énergie cinétique des ions en fonction de leur temps de départ sur l'impulsion. Elle est comparée à l'énergie potentielle (figure 3.19, noire) délivrée par le générateur d'impulsions. L'aide visuelle dt (figure 3.19, vert), représente la période d'évaporation prédominante dans le calcul du spectre de masse. La zone dV (figure 3.19, rouge) montre le déficit en énergie théorique que devrait avoir les ions, sans les effets dynamiques.

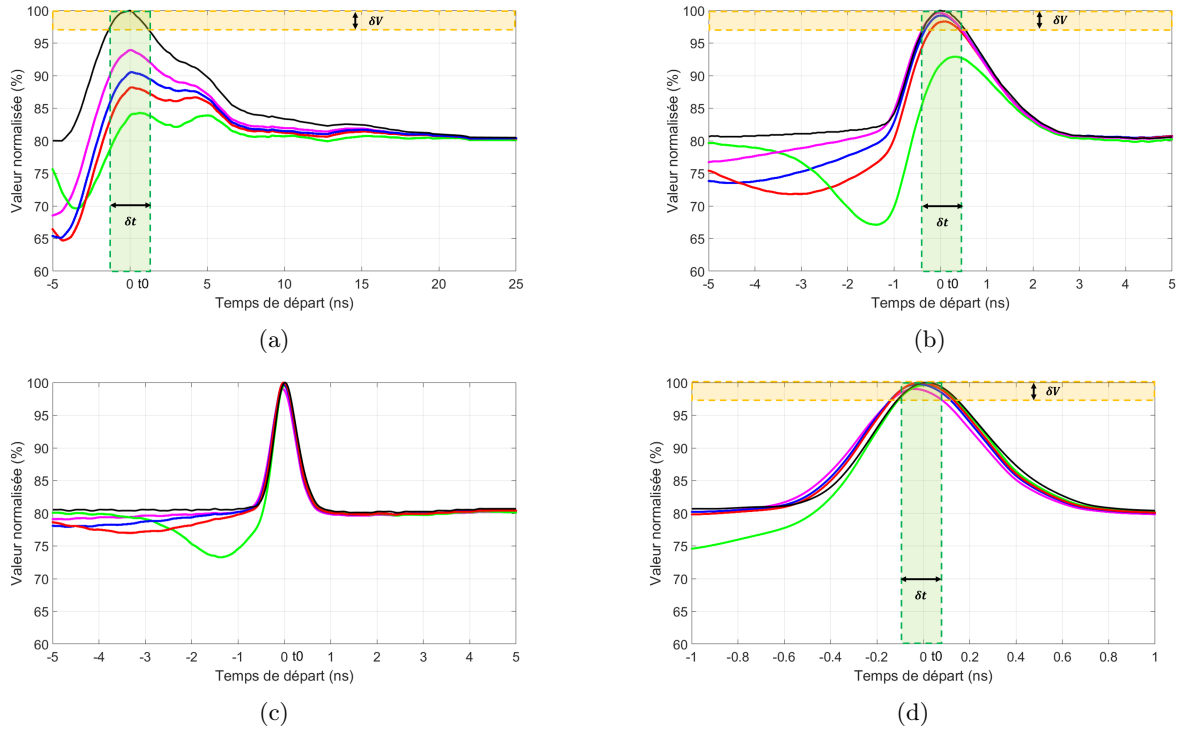


FIGURE 3.19 – Evolution de l'énergie cinétique des ions H^+ (vert), B^{2+} (rouge), B^+ (bleu) et Fe^{2+} (magenta) en fonction de leur temps de départ sur l'impulsion. La zone verte est une aide visuelle pour définir la période d'évaporation des ions sur l'impulsion (noir). Les trajectoires sont simulées pour les impulsions produites par : (a) le générateur BEHLKE, (b) le générateur PPG, (c,d) le générateur FID

La période d'évaporation est la plus importante pour le générateur BEHLKE, et la plus petite pour le générateur FID. Les effets dynamiques post-contre-électrode sont visibles pour ce premier générateur (figure 3.19.a), car l'impulsion n'est pas terminée au passage des ions. Les ions légers (ex : H^+ en vert) sont défavorisés et acquièrent peu d'énergie. La forme asymétrique de l'impulsion accentue l'asymétrie dans la variation de l'énergie cinétique. Le générateur PPG (figure 3.19.b) avec une largeur d'impulsion de $1.5ns$ et principalement le générateur FID (figure 3.19.c et d) avec une largeur d'impulsion de $600ps$ présentent moins d'effets dynamiques. L'énergie cinétique des ions coïncide avec l'énergie potentielle. Toutefois, l'ion H^+ présente des effets dynamiques post-contre-électrode dans le cas de l'impulsion produite par le générateur PPG. Ces effets dynamiques sont aussi visibles avec l'impulsion du générateur FID, mais n'entre pas en compte dans le calcul du spectre de masse.

Les spectres de masses sont réalisés pour les ions H^+ (figure 3.20.a) et Fe^{2+} (figure 3.20.b). Les pics de masse ne sont pas corrigés pour montrer la conséquence du déficit en énergie sur le calcul. Cette étude montre que les générateurs commerciaux FID et PPG sont deux équipements potentiels pour améliorer la résolution en masse de la sonde atomique. Dans la configuration étudiée, ils sont un bon compromis entre performance et résolution en masse. Bien que cela, soit peu visible sur le résultat de simulation, l'impulsion générée par le module BEHLKE n'est pas optimale pour l'amélioration de la sonde atomique. En effet, la forme de l'impulsion est asymétrique et plus large.

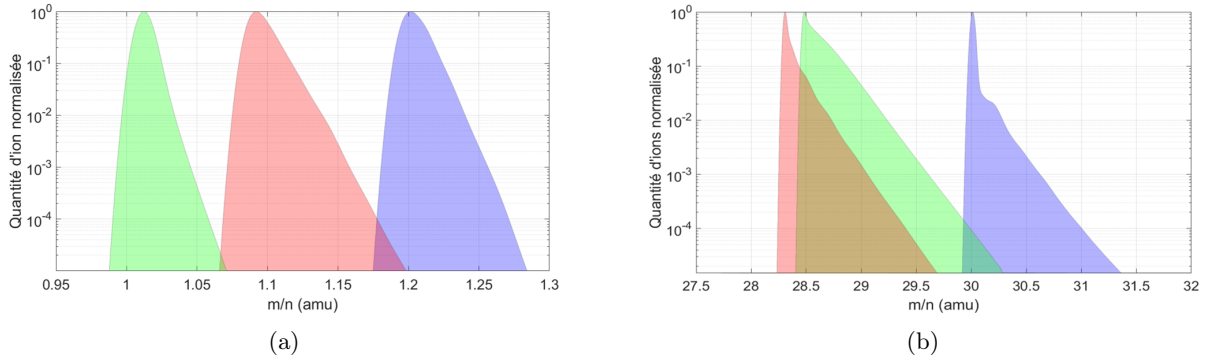


FIGURE 3.20 – Spectres des masse des ions (a) H^+ , (b) Fe^{2+} calculés suivant l'équation 1.11 pour différents générateurs d'impulsions : BEHLKE (bleu), PPG (rouge), FID (vert)

3.5 Vers une réduction des effets dynamiques

Dans la configuration de sonde atomique étudiée, plusieurs paramètres peuvent être modifiés pour réduire les effets dynamiques. Dans le cas où l'impulsion de tension ne change pas de caractéristiques (temps de montée/descente, largeur d'impulsion), il est possible d'ajuster la distance pointe contre-électrode. Ce travail est illustré dans l'étude Zhao et al. [29]. Il est aussi possible de travailler avec une faible fraction d'impulsion pour réduire l'influence de la variation de champ électrique. Cependant cela favorise l'évaporation préférentielle entre les impulsions car la tension continue, plus élevée, augmente le niveau de bruit sur les spectres de masse [30].

Dans cette étude, nous conservons la même géométrie de sonde atomique sans modifier la distance pointe/contre-électrode. Les paragraphes suivants présentent plusieurs pistes d'améliorations, soit en modifiant la configuration électronique de génération de l'impulsion, soit en modifiant la forme de l'impulsion.

3.5.1 Génération de l'impulsion sur la pointe

La première méthode est de générer une impulsion positive sur la pointe. Celle-ci est couplée à la tension continue positive V_{DC} . La contre-électrode est quant à elle mise à la masse. Ce couplage rappelle celui utilisé pour les premières sondes atomiques [8, 31]. La différence porte sur les performances des générateurs actuels qui produisent des impulsions dix fois plus courtes et sur l'ajout de la contre-électrode devant la pointe qui permet de réduire la distance d'accélération à quelques micromètres.

3.5.1.1 Influence de l'amplitude d'impulsion

Premièrement, nous allons étudier l'influence de l'amplitude d'impulsion par rapport à la tension continue. Afin de pouvoir comparer les résultats de simulation, nous utiliserons la même méthodologie que dans le paragraphe 3.3. Nous utiliserons l'impulsion double exponentielle dont nous ferons varier V_p de $500V$ à $2kV$ pour évaporer les ions H^+ , B^{2+} , B^+ , Fe^{2+} . La tension totale appliquée sur la pointe est $V = 5kV$.

Les résultats présentés (figure 3.21) montrent une nette amélioration de la forme du spectre

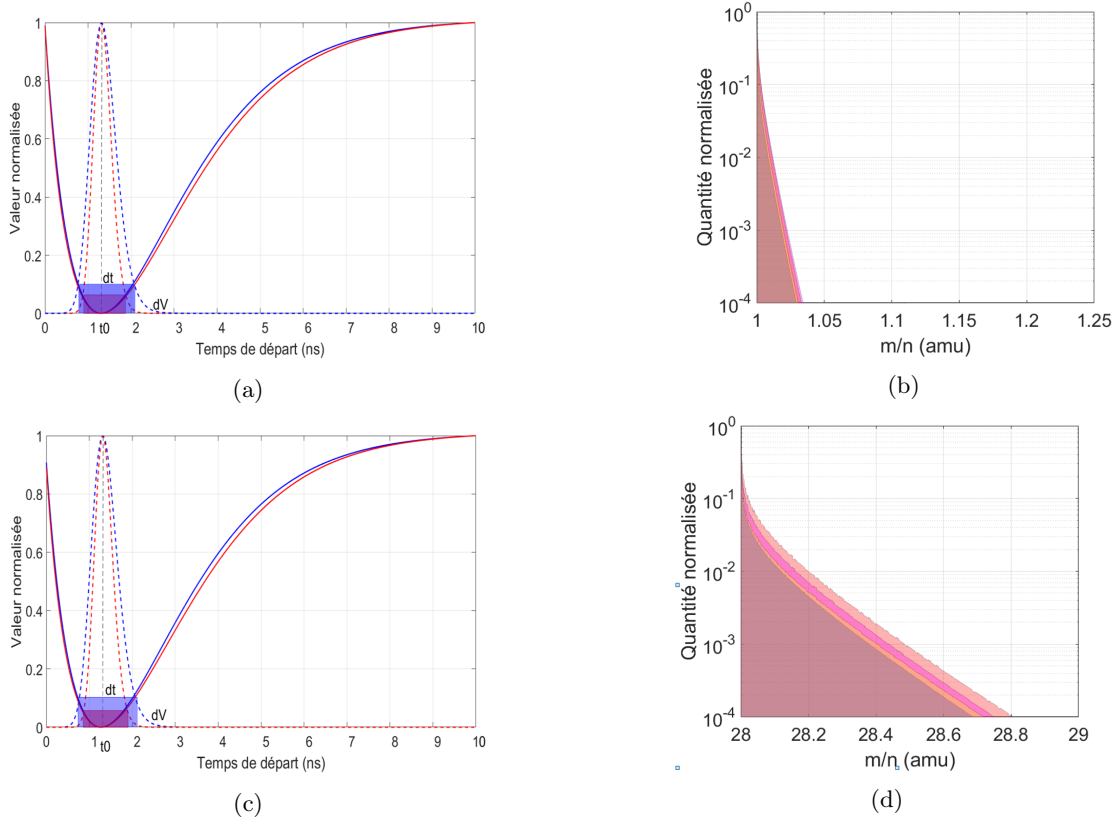


FIGURE 3.21 – (a, c) courbe continue : variation de la masse des ions en fonction du temps de départ sur l'impulsion. courbe pointillée : champ d'évaporation correspondant pour une impulsion de 500V (bleu) et 1000V (rouge). (b, d) Spectre de masse H^+ et Fe^{2+} pour les impulsions 500V rouge, 1000V magenta, 1500V bleu, 2000V jaune. Les pics de masse sont corrigés sur la valeur théorique pour mettre en avant l'influence de la fraction d'impulsion sur la résolution

de masse pour l'Hydrogène (figure 3.21.b). Au regard de la figure 3.21.a la variation de la masse en fonction du temps de départ est centrée par rapport au maximum du flux d'évaporation. Dans le cas du Fe^{2+} , il y a peu de changement dans la forme du spectre de masse (figure 3.21.d). En effet, cette catégorie d'ion de masse moyenne est peu sensible aux variations de champ électrique. La forme du spectre de masse devient indépendante de la fraction (amplitude) d'impulsion. En effet, l'ion ne passe qu'une fraction de nano-seconde dans un champ électrique variable élevé. Comme il n'y a plus de décélération après la contre-électrode, il acquiert une énergie cinétique équivalente à l'énergie potentielle.

3.5.1.2 Influence de la largeur d'impulsion

Pour étudier l'influence de la largeur d'impulsion, nous reprendrons les critères de simulations avec l'impulsion de forme gaussienne d'amplitude $V_p = 1kV$ pour une tension continue de $V_{DC} = 4kV$ (paragraphe 3.4.1). Les trajectoires sont calculées pour les ions : H^+ , Al^{3+} , Al^{2+} , Al^+ , W^{3+} , W^{2+} pour les différentes largeurs d'impulsion de $200fs$ à $10ns$. Les spectres de masses (figure 3.22) montrent les résultats pour les ions : H^+ , Al^+ et W^{2+} .

La forme des spectres de masse reste inchangée pour les impulsions ultra-courtes inférieures à $100ps$ (figure 3.22, vert, rouge, cyan). Cela est cohérent car pour ce type d'impulsion, les effets

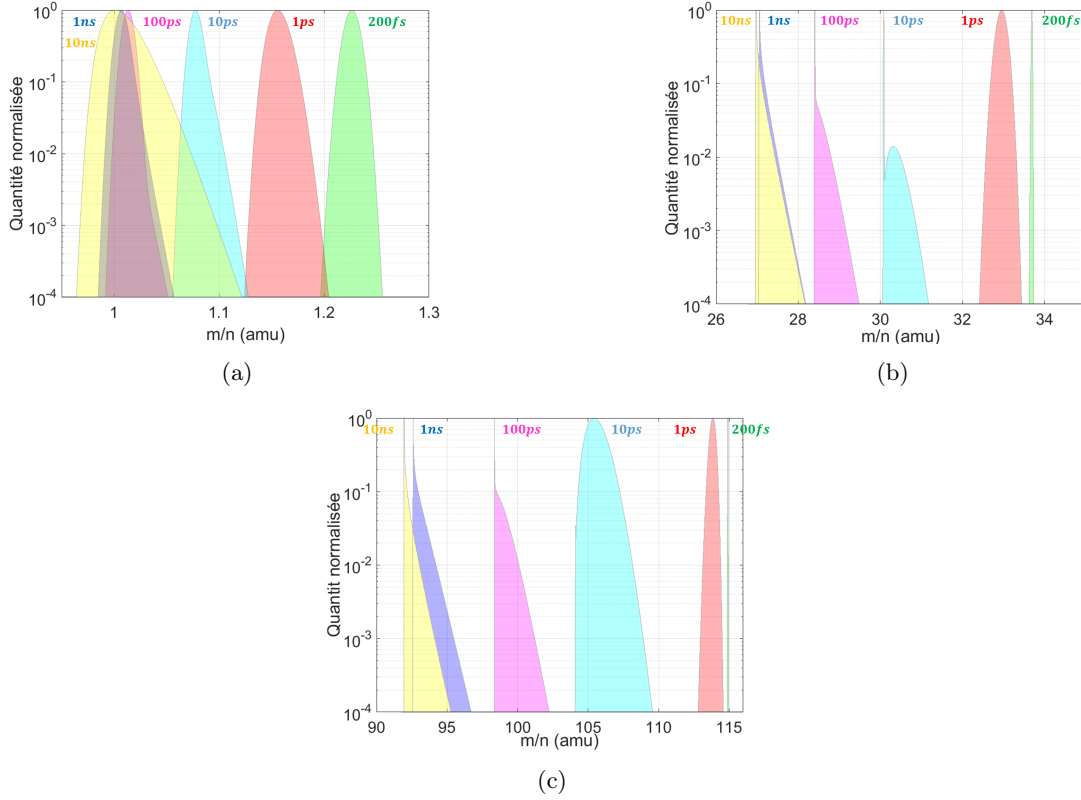


FIGURE 3.22 – Spectres des masse des ions (a) H^+ , (b) Al^+ , (c,d) W^+ calculés suivant l'équation 1.11 pour différentes largeurs d'impulsion : 200fs (vert), 1ps (rouge), 10ps (cyan), 100ps (magenta), 1ns (bleu), 10ns (jaune) ; d'amplitude 1kV appliquées sur la pointe avec une tension continue $V_{DC} = 4kV$.

dynamiques sont proches de la pointe. Lorsque les impulsions 100ps (figure 3.22, magenta) et 1ns (figure 3.22, bleu) sont utilisées, les pics de masse changent peu de forme, car les effets dynamiques sont similaires. Pour les impulsions supérieures à 1ns, il n'y a plus d'effets dynamiques post-contre-électrode. Les ions acquièrent toute l'énergie potentielle disponible. La largeur du spectre de masse dépend principalement de l'erreur sur le temps de départ qui prédomine dans ce cas. Cela est particulièrement visible sur le pic d'Hydrogène pour une impulsion de 10ns (figure 3.22, jaune).

3.5.2 Impulsion de forme carrée

L'étude de Zhao et al. [2] montre que l'utilisation de la forme d'impulsion nanoseconde gaussienne ou double exponentielle crée un déficit en énergie, responsable de la dégradation de la résolution des spectres de masse. A cela, nous avons montré que les effets dynamiques amplifient de manière significative les variations de vitesse des ions légers. Les auteurs ont montré que l'impulsion de forme carrée sub-nanoseconde appliquée négativement sur la contre-électrode permet en théorie une réduction importante du déficit en énergie, car les atomes s'évaporent uniquement sur le plateau de l'impulsion avec la même énergie potentielle [2]. Cette théorie n'a pas été confirmée dans les résultats expérimentaux. En effet, les simulations ne prenaient pas en compte la masse de l'ion, ni la géométrie exacte de l'instrument.

Pour approfondir cette étude, il est pris pour exemple le FeBSi avec les ions H^+ , B^{2+} , B^+ et Fe^{2+} , pour montrer les effets de la largeur du plateau (tableau 3.2) sur les trajectoires des ions. Les temps de montée/descente de l'impulsion sont arbitrairement choisis à un dixième de la largeur de celui-ci. L'amplitude de l'impulsion est de $V_p = 1kV$, pour une tension continue de $V_{DC} = 4kV$. L'impulsion est appliquée soit négativement sur la contre-électrode (figures 3.23 et 3.24, rouge), soit positivement sur la pointe (figures 3.23 et 3.24, bleu).

TABLE 3.2 – Caractéristiques des impulsions carrées utilisées dans les figures 3.23 et 3.24

Impulsion	a	b	c	d
Durée du plateau (ns)	0.1	1	10	100
Temps de montée/descente (ns)	0.01	0.1	1	10

Les résultats présentés sur les graphiques (figures 3.23 et 3.24) montrent l'évolution de la masse en fonction du temps de départ sur l'impulsion pour les ions H^+ et Fe^{2+} . Les zones 1 et 3 représentent les fronts montant et descendant de l'impulsion représentant un dixième de la largeur du plateau. La zone 2 illustre la période d'évaporation à champ électrique considéré comme constant.

Comme le montre la figure 3.23, l'évaporation de l'Hydrogène diffère suivant les configurations d'application de l'impulsion : sur pointe ou sur contre-électrode.

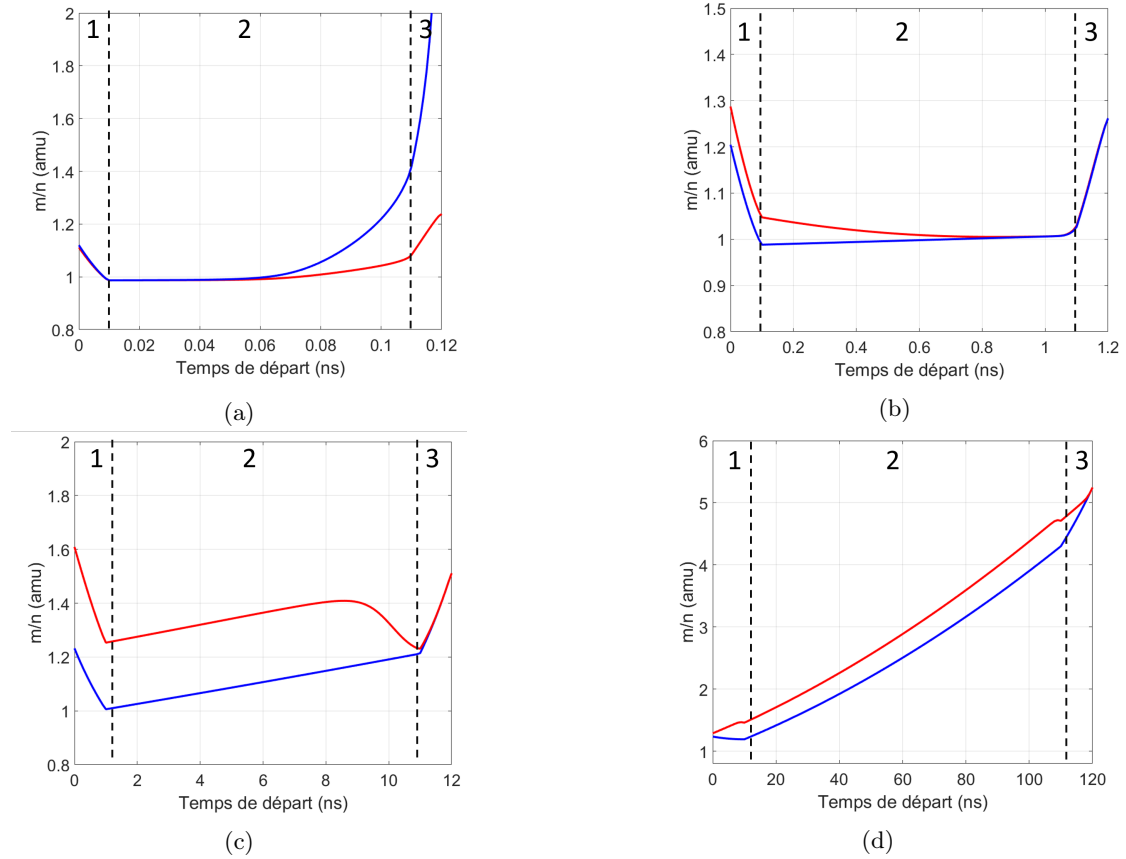


FIGURE 3.23 – Variation de la masse des ions H^+ en fonction du temps de départ sur différentes impulsions définies dans le tableau 3.2 : (a) $100ps$, (b) $1ns$, (c) $10ns$, (d) $100ns$ appliquée sur la contre-électrode (rouge) ou sur la pointe (bleu)

Lorsque celle-ci est appliquée sur la pointe (bleu), la variation de la masse suit la forme de l'impulsion. L'ion acquiert l'énergie cinétique en fonction de l'énergie potentielle disponible. Dans le cas d'une impulsion de $100ps$ les effets dynamiques sont visibles.

Dans la deuxième configuration, l'impulsion est appliquée sur la contre-électrode (rouge). Le comportement de l'hydrogène dépend de la largeur d'impulsion qui crée des effets dynamiques proche de la pointe ou post-contre-électrode. Pour l'impulsion de $100ps$ (figure 3.23.a), les effets dynamiques se compensent, la variation de la masse suit la forme de l'impulsion.

Pour l'impulsion $1ns$ (figure 3.23.b), les ions H^+ sont sensibles aux effets dynamiques sur la première moitié de l'impulsion ($500ps$). Ces ions sont freinés après la contre-électrode, car l'impulsion n'est pas terminée. Sur les $500ps$ restant, la mesure de la masse est stable. La largeur d'impulsion équivalente compense les effets dynamiques.

Lorsqu'une impulsion de $10ns$ est appliquée (figure 3.23.c), tous les ions H^+ sont freinés de manière homogène après la contre-électrode. L'amplitude de l'impulsion étant de $1kV$, les ions acquièrent une énergie cinétique équivalente à une énergie potentielle de $4kV$. Les effets dynamiques sont visibles sur les dernières nano-secondes du plateau.

Lorsque l'impulsion est très large ($> 10ns$) (figure 3.23.d), l'erreur sur le temps de départ prédomine sur les effets dynamiques. L'évolution de la masse ne suit plus la forme de l'impulsion, car les fronts de montée et de descente sont plus longs que le temps de vol entre la pointe et la contre-électrode ($\sim 40ps$).

Les interprétations sont similaires pour les ions Fe^{2+} (figure 3.24). La masse de l'ion étant plus lourde, il faut une impulsion plus large pour que les effets dynamiques soient équivalents, comme le montrent les figures 3.23.b et 3.24.c ou 3.23c et 3.24.d.

Cette étude montre que la forme d'impulsion carrée n'est pas sans conséquence sur les effets dynamiques créés sur la trajectoire des ions. Bien que la majorité des ions s'évaporent au maximum de l'impulsion avec un potentiel équivalent, la taille de l'impulsion quant à elle agit sur la variation de vitesse des ions. Cela peut expliquer en partie les résultats discutés dans le chapitre 1 pour la figure 1.20 [2].

Dans le cas où une impulsion laser est couplée avec une impulsion subnanoseconde carrée [32], l'évolution de la mesure de la masse dépendrait de l'endroit où le laser est synchronisé. Nous pouvons remarquer que la variation de la masse sur le plateau de l'impulsion est uniforme, c'est pour cela que la résolution du spectre de masse ne varie pas en fonction de la synchronisation de l'impulsion laser avec l'impulsion de tension (figure 1.21).

En conclusion, l'impulsion carrée a pour avantage de réduire le déficit en énergie des ions dans des conditions particulières. Nous pouvons remarquer l'intérêt de générer l'impulsion sur la pointe, pour réduire les effets dynamiques. Cependant dans le cas de la topologie de générateur d'impulsions proposé dans le chapitre 2, la largeur d'impulsion est de quelques dizaines de nano-secondes. Elle ne peut pas être utilisée seule pour déclencher l'évaporation par effet de champ, car la dispersion temporelle sur le temps de départ est prédominante dans la résolution en masse de l'instrument.

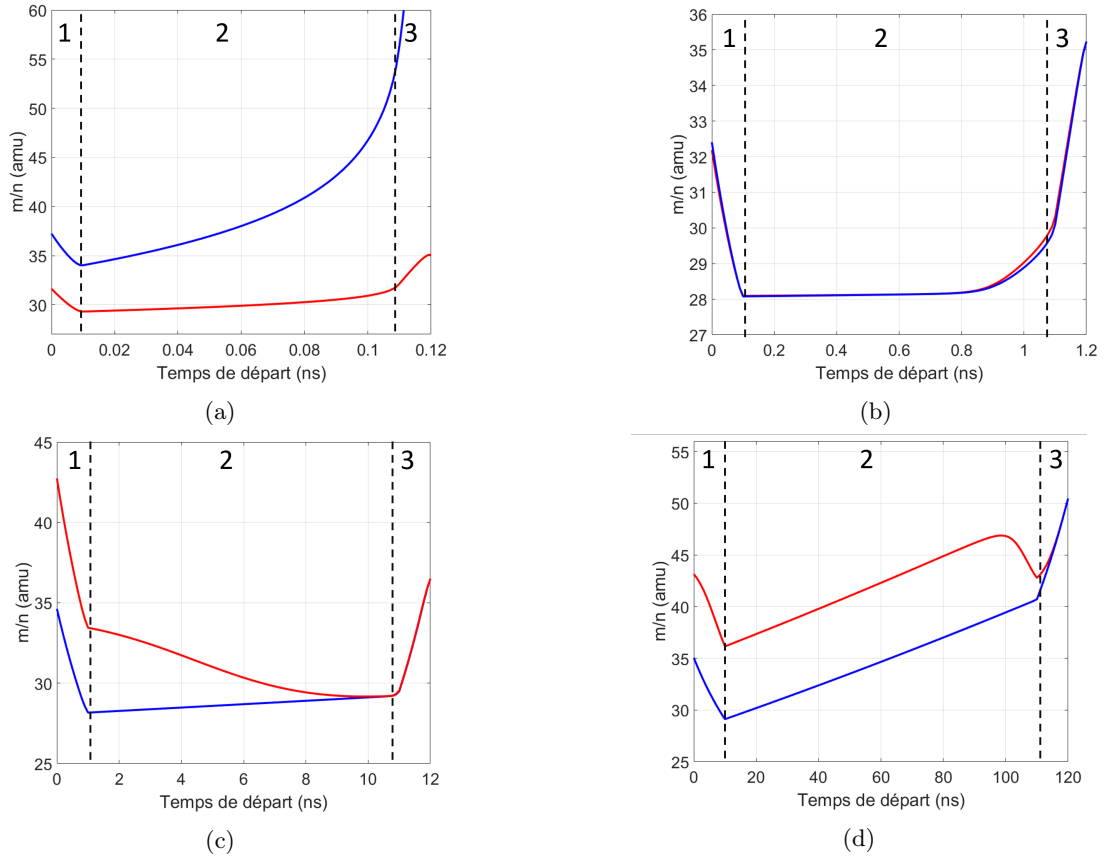


FIGURE 3.24 – Variation de la masse des ions Fe^{2+} en fonction du temps de départ sur différentes impulsions définies dans le tableau 3.2 : (a) $100ps$, (b) $1ns$, (c) $10ns$, (d) $100ns$ appliquée sur la contre-électrode (rouge) ou sur la pointe (bleu)

3.5.3 Couplage de deux impulsions

Dans la configuration actuelle du LEAP 5000 (figure 3.1), cette étude des effets dynamiques a confirmé que la bonne résolution du spectre de masse est dépendante de l'amplitude et de la largeur de l'impulsion.

Dans notre cas d'étude, nous avons choisi de créer un générateur d'impulsions à base de composants SiC-MOSFET. L'impulsion est large ($> 10ns$), ce qui ne permet pas l'utilisation seule de ce générateur. Une solution serait de bénéficier des effets positifs de chacune des formes d'impulsions carré et gaussienne, en les couplant. L'impulsion de forme carrée est générée positivement sur la pointe pour élever temporairement la tension continue sur une période supérieure à une dizaine de nanosecondes. L'impulsion de forme gaussienne sub-nanoseconde est générée négativement sur la contre-électrode, pour contrôler le flux d'évaporation sur une zone du plateau de l'impulsion carrée.

Dans l'exemple ci-dessous, la simulation utilise la forme d'impulsion gaussienne provenant du générateur d'impulsions FID et la forme d'impulsion carrée provenant du générateur de Marx. Les graphiques (figure 3.25) présentent l'évolution de l'énergie cinétique des ions (H^+ , Al^+ , W^{2+}) en fonction du temps de départ. La tension continue $V_{DC} = 3kV$, le générateur de Marx et le FID produisent une impulsion de $V_p = 1kV$ chacune. L'amplitude de l'impulsion

totale est de $V_p = 2kV$.

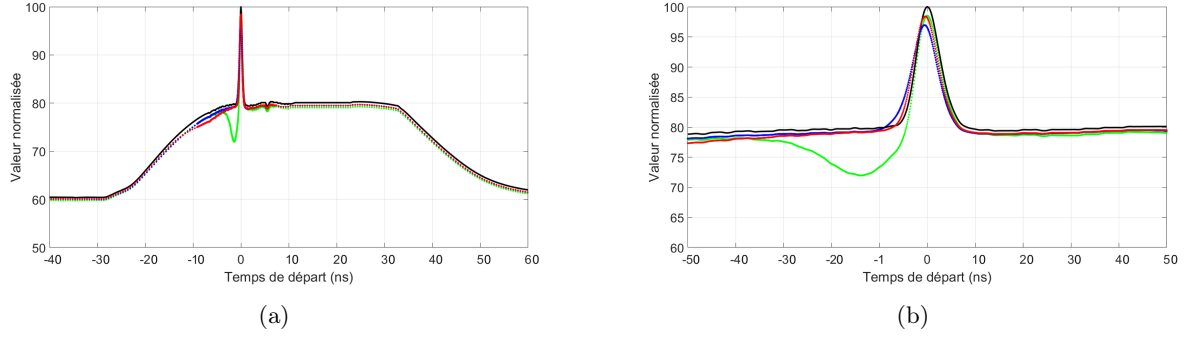


FIGURE 3.25 – Evolution de l'énergie cinétique des ions (H^+ (vert), Al^+ (bleu), W^{2+} (rouge) en fonction du temps de départ. L'impulsion (noir) est créée le générateur de Marx pour produire la forme carré et le générateur FID pour la forme gaussienne. (a) Visualisation de l'ensemble. (b) Zoom sur l'impulsion FID

Les résultats de ces simulations de trajectoires montrent que les effets dynamiques créés par ce couplage, sont équivalents à l'utilisation du générateur FID pour une impulsion de $V_p = 1kV$ appliquée sur la contre-électrode pour un potentiel $V_{DC} = 4kV$ (figure 3.19).

3.6 Conclusion

Ce chapitre met en avant une problématique fondamentale dans l'utilisation des générateurs d'impulsions de tension en sonde atomique : comment réduire les effets dynamiques créés par l'impulsion haute tension ? Les simulations des trajectoires des ions dans un LEAP 5000, appuyées par des résultats expérimentaux montrent que ceux-ci sont un facteur majeur de la forme et de la résolution en masse des spectres.

Dans la configuration classique du LEAP 5000, celle-ci est générée négativement sur la contre-électrode. Nous avons considéré la contre-électrode à une distance fixe de la pointe pour uniquement prendre en compte la variation des paramètres de l'impulsion sur les calculs de trajectoire : amplitude, forme, largeur à mi-hauteur, symétrie des temps de montée et de descente. Nous avons étudié trois catégories d'ions : les masses légères ($< 15amu$), moyennes ($15amu < M < 35amu$) et lourdes ($> 35amu$). Nous avons défini trois catégories d'effets dynamiques dans la configuration étudiée : proche pointe pour des impulsions courtes ($< 100ps$), post-contre-électrode pour des impulsions larges ($> 1ns$), et compensés pour des impulsions de largeur intermédiaire ($\sim 100ps - 1ns$).

Expérimentalement, il est impossible de connaître l'évolution de l'énergie cinétique réelle des ions, car leur temps de départ sur l'impulsion est inconnu. Cependant la forme du spectre de masse nous informe de l'importance des effets dynamiques.

Lorsque celui-ci présente une traîne quasi-linéaire, alors l'espèce identifiée est peu sensible aux effets dynamiques. La résolution en masse est principalement dépendante de l'évolution des conditions d'évaporation par effet de champ, i.e. de l'évolution de la barrière d'énergie en fonction du champ appliqué et de la température. Nous l'expliquerons plus en détail dans le chapitre 4.

La présence d'une forme de dôme au maximum du pic montre la présence d'effets dynamiques importants. Dans le cas des éléments lourds, cela est dû à des effets dynamiques proche de la pointe créés par une impulsion ultra-courte. Dans ce cas particulier, le sens de la traîne est inversé par rapport au sens conventionnel. Si nous comparons la forme du pic d' Al^+ ou de W^{2+} (figure 3.18) et à la forme du pic d' Al^+ dans l'étude menée par Vella et al. [33], nous pouvons remarquer des similitudes de résultats. Bien que l'impulsion terahertz ne soit pas une impulsion de tension, l'évaporation des atomes est déclenchée par une variation de champ appliqué sur la pointe, dont il est possible de calculer un équivalent en tension. Au cours de cette thèse, un modèle mathématique de l'impulsion terahertz a été appliqué sur Lorentz-2E, pour approfondir les effets dynamiques créés par cette impulsion (non montré). Les premiers résultats sont encourageants et nécessitent d'être approfondis pour vérifier les phénomènes.

Si ce dôme est visible pour des éléments légers, alors il s'agit d'effets dynamiques post-contre-électrode créés par une impulsion large. Souvent ces éléments sont difficilement quantifiables, il est donc difficile de le voir nettement sur un spectre de masse expérimentale. Si les résultats d'expérience contiennent des événements multiples (ex : FeBSi), il est possible d'observer les effets dynamiques grâce au diagramme de Saxey [3, 34].

Afin de corriger ces effets, nous avons approfondi les effets dynamiques avec une forme d'impulsion carrée. Lorsque celle-ci est courte ($< 1ns$), nous retrouvons des effets dynamiques importants sur les éléments de masse moyennes à lourdes. Lorsque l'impulsion est large ($> 10ns$), alors l'évolution de la masse pour toutes les catégories d'ions est dépendante de la dispersion en temps qui prédomine dans la résolution du spectre de masse. Ce type d'impulsion ne peut pas être utilisée seule dans une sonde atomique. Il est nécessaire de la coupler avec une impulsion nanoseconde de forme gaussienne ou une impulsion laser [32] (non étudié dans cette thèse). Ces deux solutions sont complexes à mettre en place expérimentalement. La meilleure solution est d'appliquer l'impulsion directement sur la pointe pour supprimer les effets dynamiques de freinage. Cette impulsion doit être symétrique, supérieure à $100ps$ pour éviter les effets dynamiques proche pointe et inférieure à $1ns$ pour que la dispersion sur le temps de départ soit insignifiante dans la résolution du spectre de masse. Dans le chapitre 5, nous réaliserons expérimentalement ce couplage avec les générateurs d'impulsions PPG ou FID pour générer un champ électrique directement sur la pointe.

Références

- [1] M. Ashton, A. Mishra, J. Neugebauer, and C. Freysoldt, “*Ab initio* Description of Bond Breaking in Large Electric Fields,” *Physical Review Letters*, vol. 124, p. 176801, Apr. 2020.
- [2] L. Zhao, A. Normand, F. Delaroche, B. Ravelo, and F. Vurpillot, “Pulse shaping optimization for improving atom probe tomography,” *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 386, pp. 47–53, July 2015.
- [3] L. Rousseau, A. Normand, F. F. Morgado, L. Stephenson, B. Gault, K. Tehrani, and F. Vurpillot, “Dynamic Effects in Voltage Pulsed Atom Probe,” *Microscopy and Microanalysis*, pp. 1–14, Nov. 2020.
- [4] E. W. Muller, “Das Feldionenmikroskop,” *Zeitschrift fur Physik*, vol. 131, pp. 136–142, Mar. 1951.
- [5] C. Pareige, W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, “Chapter Five - Time-of-Flight Mass Spectrometry and Composition Measurements,” in *Atom Probe Tomography* (W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, eds.), pp. 123–154, Academic Press, Jan. 2016.
- [6] A. Cerezo, T. J. Godfrey, S. J. Sijbrandij, G. D. W. Smith, and P. J. Warren, “Performance of an energy-compensated three-dimensional atom probe,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 69, pp. 49–58, Jan. 1998.
- [7] “CAMECA, 2020,” in <https://www.cameca.com>, 2020.
- [8] D. Larson, P. Camus, and T. Kelly, “Optimal field pulsing for atom probes with counter electrodes,” *Applied Surface Science*, vol. 94-95, pp. 434–441, Mar. 1996.
- [9] T. F. Kelly, P. P. Camus, D. J. Larson, L. M. Holzman, and S. S. Bajikar, “On the many advantages of local-electrode atom probes,” *Ultramicroscopy*, vol. 62, pp. 29–42, Jan. 1996.
- [10] B. Gault, M. P. Moody, F. De Geuser, A. La Fontaine, L. T. Stephenson, D. Haley, and S. P. Ringer, “Spatial Resolution in Atom Probe Tomography,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 16, pp. 99–110, Feb. 2010.
- [11] Y.-S. Chen, D. Haley, S. S. A. Gerstl, A. J. London, F. Sweeney, R. A. Wepf, W. M. Rainforth, P. A. J. Bagot, and M. P. Moody, “Direct observation of individual hydrogen atoms at trapping sites in a ferritic steel,” *Science*, vol. 355, pp. 1196–1199, Mar. 2017.
- [12] J. Takahashi, K. Kawakami, and Y. Kobayashi, “Application of atom probe tomography to fundamental issues of steel materials,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 51, pp. 12–16, Jan. 2019.
- [13] A. J. Breen, L. T. Stephenson, B. Sun, Y. Li, O. Kasian, D. Raabe, M. Herbig, and B. Gault, “Solute hydrogen and deuterium observed at the near atomic scale in high-strength steel,” *Acta Materialia*, vol. 188, pp. 108–120, Apr. 2020.

- [14] Y.-S. Chen, H. Lu, J. Liang, A. Rosenthal, H. Liu, G. Sneddon, I. McCarroll, Z. Zhao, W. Li, A. Guo, and J. M. Cairney, “Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates,” *Science*, vol. 367, pp. 171–175, Jan. 2020. Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Report.
- [15] F. Meisenkothen, E. B. Steel, T. J. Prosa, K. T. Henry, and R. Prakash Kolli, “Effects of detector dead-time on quantitative analyses involving boron and multi-hit detection events in atom probe tomography,” *Ultramicroscopy*, vol. 159, pp. 101–111, Dec. 2015.
- [16] W. Sha, L. Chang, G. D. W. Smith, Liu Cheng, and E. J. Mittemeijer, “Some aspects of atom-probe analysis of FeC and FeN systems,” *Surface Science*, vol. 266, pp. 416–423, Apr. 1992.
- [17] H. S. Kitaguchi, S. Lozano-Perez, and M. P. Moody, “Quantitative analysis of carbon in cementite using pulsed laser atom probe,” *Ultramicroscopy*, vol. 147, pp. 51–60, Dec. 2014.
- [18] G. Olson, “Designing a New Material World,” *Science*, vol. 288, pp. 993–998, May 2000.
- [19] “Lorentz-2E, 2020,” in <https://www.integratedsoft.com/>, 2020.
- [20] D. Saxey, “Correlated ion analysis and the interpretation of atom probe mass spectra,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, pp. 473–479, May 2011.
- [21] “Matlab, 2020,” in <https://www.mathworks.com>, 2020.
- [22] C. Brebbia and L. Wrobel, “Computer Methods in Fluids,” *Pentech Press, Ltd*, pp. pp. 26–48, 1980.
- [23] C. Pareige, W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, “Time-of-Flight Mass Spectrometry and Composition Measurements,” in *Atom Probe Tomography*, pp. 123–154, Elsevier, 2016.
- [24] J. Cash and A. Karp, “ACM Transactions on Mathematical Software,” pp. pp. 201–222, 1990.
- [25] F. De Geuser, B. Gault, A. Bostel, and F. Vurpillot, “Correlated field evaporation as seen by atom probe tomography,” *Surface Science*, vol. 601, no. 2, pp. 536 – 543, 2007. Publisher : Elsevier.
- [26] D. Larson, *Local electrode atom probe tomography : a user’s guide*. New York : Springer, 2013. OCLC : ocn870510635.
- [27] H. Southworth and J. Walls, “The projection geometry of the field-ion image,” *Surface Science*, vol. 75, pp. 129–140, July 1978.
- [28] E. A. Marquis and F. Vurpillot, “Chromatic Aberrations in the Field Evaporation Behavior of Small Precipitates,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 14, pp. 561–570, Dec. 2008.

- [29] L. Zhao, *Evaporation par effet de champ contrôlée précisément par effet électro-optique : application au développement de la sonde du futur*. thesis, Rouen, Jan. 2016.
- [30] F. Vurpillot, “Chapter Two - Field Ion Emission Mechanisms,” in *Atom Probe Tomography* (W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, eds.), pp. 17–72, Academic Press, Jan. 2016.
- [31] A. Cerezo, T. J. Godfrey, and G. D. W. Smith, “Application of a position-sensitive detector to atom probe microanalysis,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 59, pp. 862–866, June 1988. Publisher : American Institute of Physics.
- [32] L. Zhao, A. Normand, J. Houard, I. Blum, F. Delaroche, O. Latry, B. Ravelo, and F. Vurpillot, “Optimizing Atom Probe Analysis with Synchronous Laser Pulsing and Voltage Pulsing,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 23, pp. 221–226, Apr. 2017.
- [33] A. Vella, J. Houard, L. Arnoldi, M. Tang, M. Boudant, A. Ayoub, A. Normand, G. D. Costa, and A. Hideur, “High-resolution terahertz-driven atom probe tomography,” *Science Advances*, vol. 7, p. eabd7259, Feb. 2021. Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Research Article.
- [34] S. Katnagallu, F. F. Morgado, I. Mouton, B. Gault, and L. Stephenson, *Three-dimensional atomically-resolved analytical imaging with a field ion microscope*. Mar. 2021.

Vers un nouvel usage de la Sonde Atomique Tomographique

Sommaire

4.1	Introduction	110
4.2	Nouvelle méthode de mesure des hauteurs de barrières d'énergie	111
4.2.1	Evaluation de la pente des pics de masse	111
4.2.2	Application expérimentale	113
4.2.2.1	Extraction des barrières d'énergie dans les matériaux purs	114
4.2.2.2	Extraction des barrières d'énergie dans les alliages	117
4.3	Spectroscopie des phénomènes d'évaporation par effet de champ	119
4.3.1	Application à un matériau pur cristallin	119
4.3.1.1	Description qualitative du joint de grain $\Sigma 3$	120
4.3.1.2	Observation expérimentale des phénomènes d'évaporation sur le joint de grain $\Sigma 3$	120
4.3.1.3	Vérification de l'évolution des phénomènes d'évaporation au joint de grain $\Sigma 3$	123
4.3.1.4	Observation des phénomènes d'évaporation sur la structure globale	125
4.3.2	Application à un alliage	125
4.3.2.1	Echantillon de FeBSi recuit à 900°C	126
4.3.2.2	Echantillon de FeBSi recuit à 500°C	128
4.4	Conclusion	130

4.1 Introduction

La Sonde Atomique Tomographique est un instrument reconnu pour caractériser la micro-structure intrinsèque et la composition d'une large gamme de matériaux. La compréhension de leurs propriétés physiques, chimiques ou biologiques à l'échelle atomique est importante pour guider les industries dans la conception de nouveaux matériaux [1]. Cependant l'instrument ne permet pas de donner des informations précises sur l'énergie de la liaison entre les atomes à l'intérieur du matériau lui-même. Cela peut être abordé par d'autres techniques de microscopie telles que la microscopie électronique à balayage ou à transmission ((S)TEM) [2] et respectivement la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dans le TEM [3].

Malgré ces limitations, les données expérimentales ont toujours été indirectement utilisées pour discuter des mécanismes de liaison dans les matériaux pour essayer d'expliquer leurs propriétés [4, 5, 6]. Dans ce chapitre, nous montrerons comment de telles considérations énergétiques sont en réalité intrinsèquement présentes au sein des données, mais ont jusqu'à présent été ignorées ou même consciemment supprimées en ajoutant des dispositifs de compensation d'énergie (ex : le réflectron) [7].

Aujourd'hui l'instrument est optimisé pour l'analyse des espèces de masse moyenne à lourde ($> 15 amu$). En effet, la forme du pic de masse varie peu en fonction de l'amplitude de l'impulsion générée sur la contre-électrode. De ce fait, la traîne du pic de masse est quasi-linéaire et renseigne sur les principes physiques de l'évaporation par effet de champs intrinsèques au matériau. Ainsi dans les conditions classiques d'utilisation de la sonde atomique droite, le coefficient de la pente est intimement lié au coefficient de la barrière d'énergie des atomes.

Ce chapitre est divisé en deux parties. Premièrement, nous validerons une nouvelle méthode d'extraction des barrières d'énergie par la mesure des coefficients de pente des spectres de masse issus des données simulations de trajectoire, puis des données expérimentales. Nous comparerons ces résultats avec la littérature. Ensuite, nous montrerons comment utiliser les données expérimentales actuelles de sonde atomique pour analyser autrement les volumes reconstruits grâce aux informations contenues dans les traînes des spectres de masse. Cette nouvelle technique nommée Field Evaporation Energy Loss Spectroscopy (FEELS) peut être utilisée pour n'importe quelle analyse provenant d'une sonde atomique droite à impulsion de tension.

4.2 Nouvelle méthode de mesure des hauteurs de barrières d'énergie

Ce paragraphe présente la méthode analytique utilisée pour extraire les coefficients d'énergie de différents matériaux analysés dans un LEAP droit. Les résultats sont ensuite discutés et comparés avec des données issues de la littérature.

4.2.1 Evaluation de la pente des pics de masse

Dans le chapitre 3, les spectres de masse sont définis suivant la méthode exposée dans le paragraphe 3.2.2. Pour simplifier le traitement des données à l'issue des simulations de trajectoires réalisées sur Lorentz-2E, le coefficient $C/k_B T$ utilisé dans l'équation 1.9 est imposé à une valeur $a = 200$. Cela est équivalent à une expérience réalisée pour une température de $T = 80K$ avec un matériau dont la barrière d'énergie est de $C \sim 1eV$. La constante de Boltzmann est de $k_B = 8,617.10^{-5} eV.K^{-1}$.

La figure 4.1 montre le résultat pour les ions H^+ et Fe^{2+} pour une impulsion, de forme double exponentielle de 500V (bleu) et 1kV (rouge) et de 2ns de largeur à mi-hauteur, générée sur la contre-électrode. Le potentiel total utilisé est de $V = 5kV$.

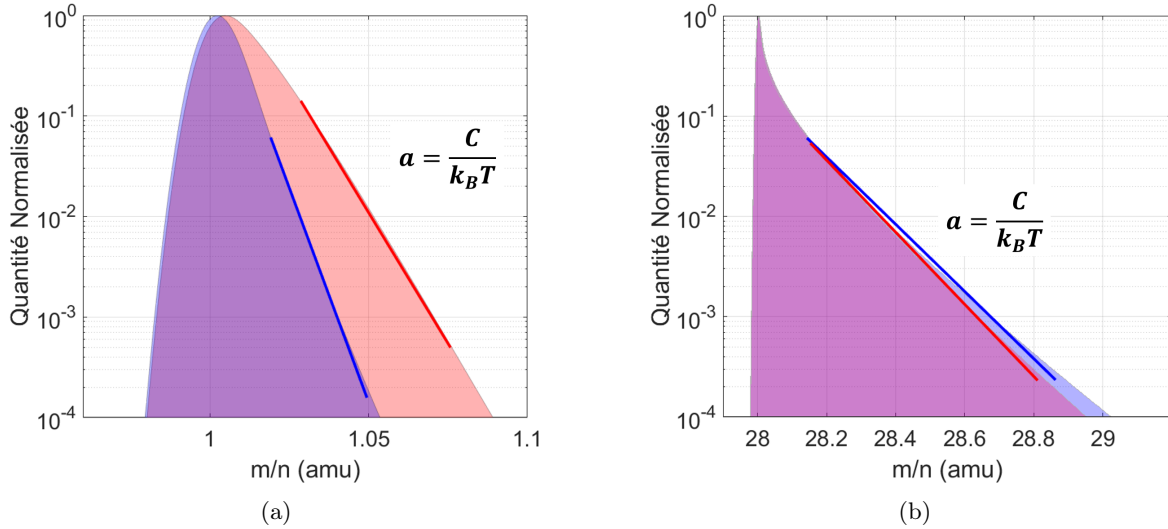


FIGURE 4.1 – Spectre de masse (a) H^+ et (b) Fe^{2+} pour une impulsion double exponentielle d'amplitude 500V (bleu) et 1kV (rouge) appliquée sur la contre-électrode. Les pentes de coefficient $C/k_B T$ sont représentées

En échelle logarithmique, ces pics de masse montrent une distribution linéaire. En fonction de la démonstration analytique expliquée dans le paragraphe 1.4.2 du chapitre 1, celle-ci est dépendante des propriétés du matériau (C) et de la température d'analyse (T) [8]. Nous devrions donc retrouver un facteur de pente de $a = 200$ pour toutes les traînes de masse indépendamment de l'impulsion et de la masse de l'ion. En raison des effets dynamiques, nous pouvons observer que celui-ci n'est pas identique pour les ions plus légers (figure 4.1.a). En effet, la pente de la traîne de masse dépend aussi de l'amplitude et de la forme de l'impulsion, de la configuration électrostatique de l'instrument et de la masse de l'ion [9].

Afin d'établir une évaluation précise, nous avons simulé les trajectoires sur Lorentz-2E pour une large gamme d'ions : H^+ , B^{2+} , Al^{3+} , B^+ , Al^{2+} , Si^{2+} , Al^+ , Fe^{2+} , W^{4+} , W^{3+} , W^{2+} ; et

mesuré le coefficient de pente grâce à l'équation 4.1 [10] :

$$\ln(D_N) = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{C}{k_B T}\right) - \frac{1}{2}\ln(\delta) - \left(\frac{C}{k_B T}\right)\delta \quad (4.1)$$

En échelle logarithmique, cette équation 4.1 est principalement composée d'un facteur de pente négatif dont le coefficient est $a = C/(k_B T)$.

La figure 4.2 représente la variation de la mesure de la pente des spectres en fonction de la masse des ions identifiés pour un potentiel de 500V (bleu) et de 1kV (rouge).

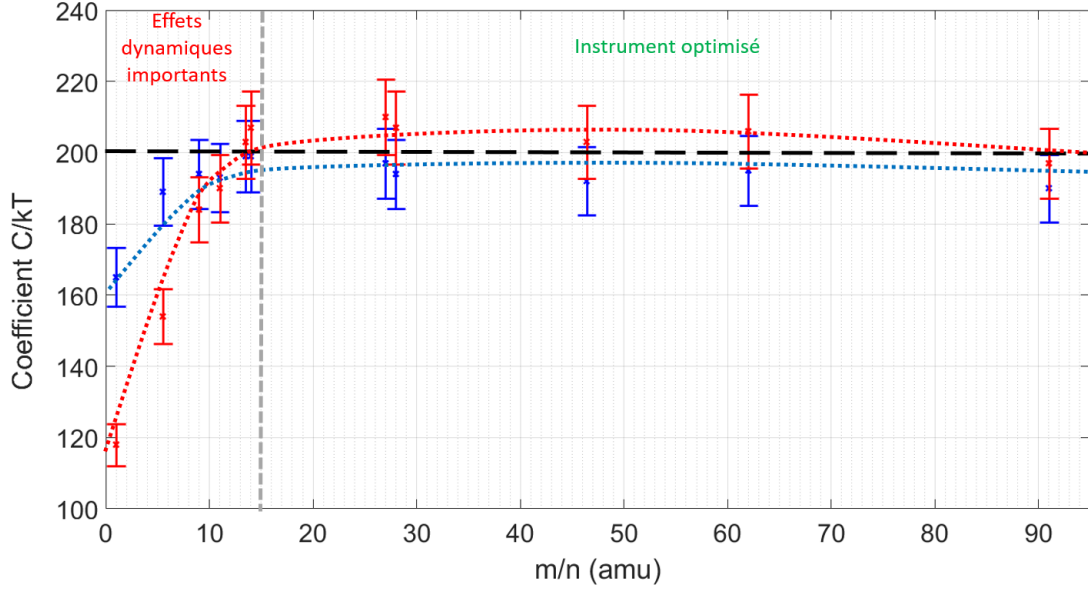


FIGURE 4.2 – Mesure du facteur de pente de la traîne de masse pour différents ions pour une contribution d'impulsion de $\alpha_p = 10\%$ (bleu) ou $\alpha_p = 20\%$ (rouge) appliquée sur la contre-électrode. La pente attendue $C/k_B T = 200$ est représentée par une ligne pointillée noire. Le pourcentage d'erreur sur chaque point est de 10%. Les lignes pointillées rouge et bleue représentent un guide visuel.

Les données du graphique (figure 4.2) sont reportées dans le tableau 4.1 :

TABLE 4.1 – Mesures simulées de la pente de la traîne de masse ($C/k_B T$) pour différents ions à différentes fractions d'impulsion appliquées sur la contre-électrode, extrait de la figure 4.2

	H^+	B^{2+}	Al^{3+}	B^+	Al^{2+}	Si^{2+}	Al^+	Fe^{2+}	W^{4+}	W^{3+}	W^{2+}
Mass (amu)	1	5.5	9	11	13.5	14	27	28	46.4	62	91
$\alpha_p = 10\%$	165	189	194	193	199	199	197	194	192	195	190
$\alpha_p = 20\%$	118	154	184	190	203	207	210	207	203	206	197

Suivant le tableau 4.1, nous constatons que la valeur théorique $a = 200$ est retrouvée lorsque les effets dynamiques sont minimisés dans l'instrument. Le coefficient est stable à $\pm 10\%$ en raison de l'approximation de la méthode de régression linéaire exponentielle. Aujourd'hui, le LEAP 5000 est optimisé pour les ions de masse moyenne à lourde ($m/n > 15 \text{amu}$). Pour les espèces légères, cette évaluation devient rapidement incertaine. Comme expliqué dans le chapitre 3, les effets dynamiques sont fortement visibles pour une gamme d'ions dont le rapport m/n est inférieur à 15amu , lorsque l'impulsion est appliquée sur la contre-électrode [9].

La meilleure solution identifiable à l'issue du chapitre 3 est de générer cette même impulsion sur la pointe pour s'affranchir des effets dynamiques post contre-électrode créés par l'impulsion, tout en conservant une traîne de pic linéaire. Comme le montre la figure 4.3, le coefficient $C/k_B T$ devient identique pour les deux impulsions 500V et 1kV et correspond à une valeur de $a = 200$.

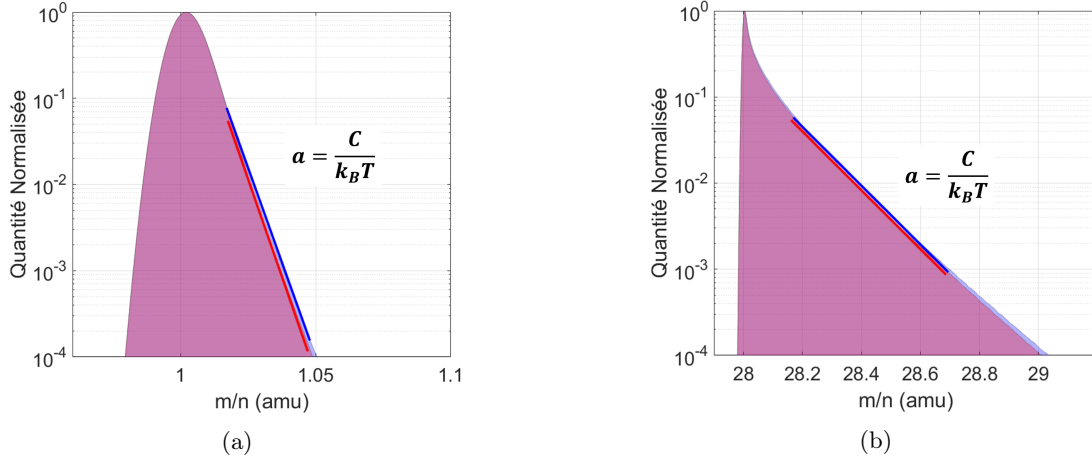


FIGURE 4.3 – Spectre de masse (a) H^+ et (b) Fe^{2+} pour une impulsion double exponentielle d'amplitude 500V (bleu) et 1kV (rouge) appliquée sur la pointe. Les pentes de coefficient $C/k_B T$ sont représentées

Notons que la précision de la mesure de la barrière d'énergie est indépendante de l'amplitude totale du champ électrique. Nous avons vérifié cette hypothèse en doublant le champ électrique 60V/nm ou en réduisant le champ électrique à 15V/nm en conservant les mêmes fractions d'impulsion (non montré).

4.2.2 Application expérimentale

Grâce à cette méthode d'évaluation (équation 4.1), il est possible d'extraire des informations sur les phénomènes d'évaporation par effet de champ à partir de la forme des spectres de masse expérimentaux. Ces mesures sont appliquées sur divers échantillons purs ou des alliages métalliques analysés dans différentes conditions de température. La figure 4.4 montre le résultat de ces estimations pour des éléments d'Al et Li dans un échantillon d'AlLi et des éléments de W dans un échantillon pur.

Notons que la mesure informe uniquement de la hauteur de la barrière d'énergie C . En aucun cas, il est possible d'obtenir des informations sur la valeur du champ d'évaporation F_{EV} avec cette méthode. En effet, expérimentalement la morphologie de la pointe s'adapte pour que le rapport F/F_{EV} soit toujours proche de 1 (équation 1.5) [10].

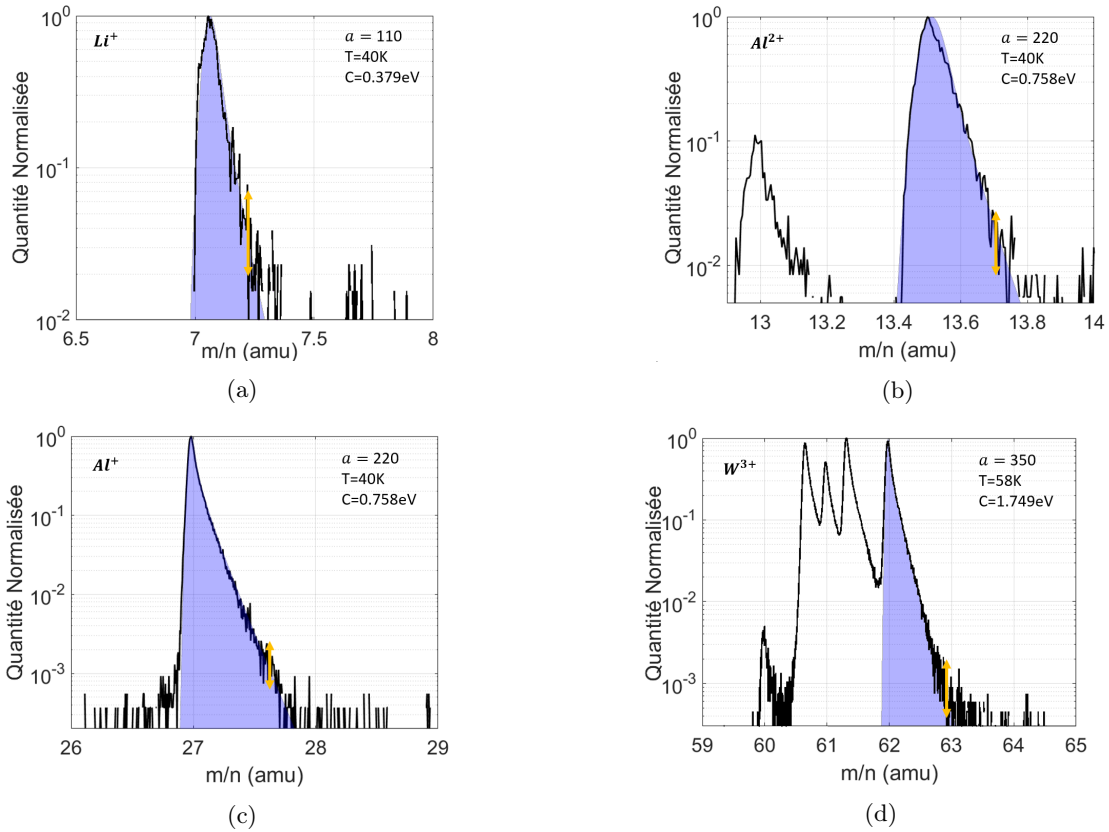


FIGURE 4.4 – Spectres de masse expérimentaux (noir) pour (a) Li^+ , (b) Al^{2+} , (c) Al^+ , (d) W^{3+} , dont la pente de la traîne est estimée à partir de l'équation 4.1 (bleu). La double flèche jaune est une aide visuelle pour montrer l'incertitude de l'estimation en bas de la traîne de masse. En fonction de l'approximation linéaire par rapport au niveau de bruit la mesure de la pente peut varier légèrement (environ 10%).

4.2.2.1 Extraction des barrières d'énergie dans les matériaux purs

Dans un premier temps nous avons appliqué cette méthode de mesure (équation 4.1) sur les matériaux purs : Aluminium (Al), Tungstène (W) et Nickel (Ni) ; afin de vérifier l'évolution de la barrière d'énergie en fonction de la température d'analyse. Les analyses sont réalisées sur un LEAP droit à impulsion de tension. Le tableau 4.2 montre ces résultats.

Nous avons comparé les résultats d' Al^+ (tableau 4.2) avec la méthode de mesure classique équivalente à celle appliquée par Kellogg [11] ou Ernst [12]. Celle-ci consiste à analyser les conditions d'évaporation en fonction du taux de détection ($DR\%$) et de la température appliquée (T). Pour cela, nous avons pris l'exemple de l'échantillon d'aluminium pur analysé à plusieurs températures (tableau 4.2).

Pour chaque mesure, nous avons comptabilisés 30 000 atomes. Les spectres de masse sont présentés sur la figure 5.7.a. Pour les quatre températures de 25K à 100K, le champ électrique F nécessaire pour évaporer les atomes est évalué à différents taux de détection : 0.05%, 0.1%, 0.3%, 0.5% et 1%. Une correction linéaire en tension est appliquée pour prendre en compte l'élargissement de l'apex de la pointe. Cela permet d'obtenir le graphique sur la figure 4.5.

Dans la suite, nous ne considérons pas la valeur à $DR = 0.05\%$, car à bas flux les atomes sont plus susceptibles se déplacer sur la surface avant l'évaporation par effet de champ. Cela

TABLE 4.2 – Mesures expérimentales de la pente $C/k_B T$ pour différents ions analysés à différentes températures sur un LEAP droit à impulsion de tension

Ions	M (amu)	Température (K)	Coefficient $\frac{C}{k_B T}$	C(eV)
Al^{2+}	13.5	25	95	0.204
		50	80	0.344
		80	65	0.414
		100	40	0.344
Al^+	27	25	120	0.25
		50	90	0.387
		80	70	0.48
		100	60	0.517
Ni^+	29	43	240	0.889
W^{4+}	46.4	58	350	1.749
W^{3+}	62	58	350	1.749

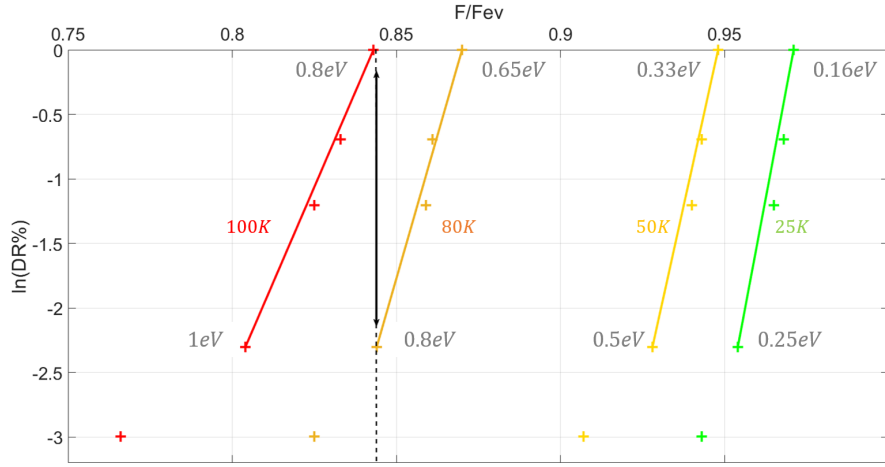


FIGURE 4.5 – Données expérimentales du taux de détection en fonction du champ pour Al^+ à 100K (rouge), 80K (orange), 50K (jaune) et 25K (vert) réalisées sur un LEAP5000XS. En gris : L'évaluation de la barrière d'énergie à différentes conditions de mesure.

augmente l'incertitude sur le temps d'évaporation.

Pour simplifier l'extraction de la hauteur de la barrière d'énergie, les données sont ajustées avec une équation linéaire (équation 4.2), dont la pente permet d'extraire la barrière d'énergie C .

$$\ln(\phi) = \ln(DR\%) = \frac{Q(F)}{k_B T} + C_1 = f\left(\frac{F}{F_{EV}}\right) \quad (4.2)$$

A même champ d'évaporation $F = 0.84 F_{EV}$ (figure 4.5, flèche noire), nous avons une différence de taux de détection d'un facteur 10 pour deux températures de 100K (figure 4.5, rouge) et 80K (figure 4.5, orange). En résolvant l'équation 4.2, nous obtenons la première valeur : $C = 0.8eV$. Ensuite, en supposant que la hauteur de la barrière d'énergie varie linéairement en fonction de la température, les autres coefficients sont définis (figure 4.5, valeurs grises) pour le taux de détection le plus élevé à $DR = 1\%$ et le plus faible à $DR = 0.1\%$. Enfin, il est possible de tracer l'évolution de Q en fonction de F , représentée en vert sur la figure 4.6. En comparant ces valeurs à celles du tableau 4.2, nous observons des résultats similaires.

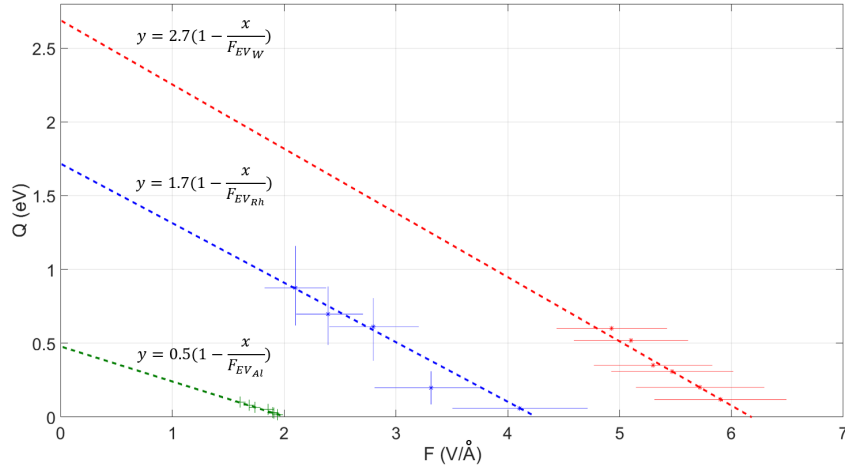


FIGURE 4.6 – Données expérimentales de l'évolution de la barrière d'énergie en fonction du champ d'évaporation pour le Rhodium *Rh* [12] (bleu) et le tungstène *W* [11] (rouge). Chaque point correspond à une température à laquelle la barrière Q est mesurée pour un champ d'évaporation F correspondant. En pointillé, il est présenté l'équation linéaire suivant l'équation 1.3. (vert) résultat expérimental pour un échantillon d'Aluminium *Al* pur réalisé sur un LEAP 5000

Les valeurs du tungstène (tableau 4.2) peuvent être comparées avec les données expérimentales présentées par Kellogg et Tsong [13] où $C = 1.8eV$. Cela valide également notre résultat trouvé à $1.749eV$.

La comparaison de nos résultats avec la littérature permet de valider notre approche. Cela démontre également la difficulté d'extraire une valeur unique de la barrière d'énergie C . Dans la méthode classique [11, 12], les valeurs de $Q(F)$ sont estimées à partir d'une expérience dédiée et pour des matériaux purs uniquement. De plus, les résultats peuvent être relativement incertains, car ils dépendent des conditions expérimentales et de la maîtrise des paramètres de l'instrument. Néanmoins, cela donne une bonne estimation de la hauteur de la barrière d'énergie. Dans notre approche, la mesure du facteur de pente de la traîne du pic de masse dépend principalement de la définition du spectre de masse et de la linéarité de la traîne. La valeur trouvée peut être légèrement sous-estimée ou sur-estimée. Mais elle est applicable à tout matériau analysé en sonde atomique droite utilisant des impulsions de tension. Cela permet une vérification rapide et précise des conditions d'évaporation.

Notons que les évaluations des pentes pour les pics W^{4+} et W^{3+} sont identiques. Nous pouvons suggérer que le mécanisme d'évaporation par effet de champ de ces deux ions est le même. Cela est en accord avec les observations de Kingham et al. [14]. Ce résultat est légèrement différent pour les ions Al^{2+} et Al^{+} . Cela peut s'expliquer par les effets dynamiques qui déforment le pic de masse. Néanmoins, les valeurs sont proches.

La valeur de la barrière d'énergie pour le Ni pur (tableau 4.2) peut être comparée à une étude récente de Hatzoglou et al. [15]. Dans cet article, les valeurs moyennes des barrières d'énergie pour le Fe, Cr, Ni et Cu dans différents alliages (NiCu, FeCrNi, FeCu) sont présentées. Les auteurs ont utilisé un modèle analytique soutenu par des mesures expérimentales pour démontrer le rôle de l'évaporation préférentielle dans la mesure de la composition des alliages

en fonction des conditions d'évaporation : température, fraction d'impulsion de tension, taux d'évaporation. Les résultats montrent que la barrière d'énergie C est définie pour différentes phases. Dans cette étude, ils obtiennent une barrière d'énergie pour le Ni variant de $C = 0.76eV$ dans NiCu à $C = 1.17eV$ dans FeCrNi. Nous avons obtenu une valeur du même ordre de grandeur : $C = 0.889eV$.

4.2.2.2 Extraction des barrières d'énergie dans les alliages

Les alliages pris pour exemple dans ce paragraphe sont AlLi (Aluminium-Litium) et AlAg (Aluminium-Argent). Les échantillons sont composés majoritairement d'Aluminium avec des précipités AlLi et AlAg. Les spectres de masse sont tracés à partir des volumes reconstruits dans lesquels les éléments constituant la matrice (i.e. matériau de base) et les précipités sont séparés. Comme cela il est possible de vérifier le comportement des phénomènes d'évaporation en fonction de la structure du matériau. La valeur du coefficient C est ensuite calculée en fonction de la température d'analyse de l'échantillon. Celle-ci évolue entre 0.3eV et 1eV (tableau 4.3), ce qui correspond aux ordres de grandeurs que nous pouvons retrouver dans la littérature.

TABLE 4.3 – Mesures expérimentales de la pente $C/k_B T$ pour différents ions analysés à différentes températures sur un LEAP droit à impulsion de tension

Ions	M (<i>amu</i>)	Matériau	Structure	Température (K)	Coefficient $\frac{C}{k_B T}$	C(eV)
Li^+	7	AlLi	Alliage	40	110	0.379
			Précipité	40	110	0.379
Al^{2+}	13.5	AlLi	Matrice	40	200	0.689
			Précipité	40	220	0.758
		AlAg	Matrice	80	130	0.896
			Précipité	80	120	0.827
Al^+	27	AlLi	Matrice	40	220	0.758
			Précipité	40	210	0.724
		AlAg	Matrice	80	125	0.862
			Précipité	80	120	0.827
Ag^+	107	AlAg	Matrice	80	50	0.345
			Précipité	80	80	0.552
	109	AlAg	Matrice	80	50	0.345
			Précipité	80	80	0.552

Dans l'alliage d'AlAg, nous trouvons une différence de barrière d'énergie entre les atomes Al (figure 4.7, bleu) et Ag (figure 4.7, vert). Cela est cohérent car les espèces sont différentes. Si nous considérons les ions Al^+ , nous ne trouvons pas de différence évidente entre la matrice ($C = 0.862eV$) et le précipité ($C = 0.827eV$). Cela est plus évident pour les valeurs d' Ag^+ (figure 4.7, spectre de masse Ag^+) qui sont plus élevées dans le précipité ($C = 0.552eV$) que dans la matrice ($C = 0.345eV$). Notons que ce résultat trouvé pour l'Argent dans l'alliage d'AgAl est du même ordre de grandeur que celui issu des données expérimentales pour un échantillon d'Ag pur présentées dans l'étude de Miller et al. [16]. La hauteur approximative de la barrière est $C \sim 0.4eV$ pour un champ d'évaporation $F_{EV} = 23V/nm$.

Ces observations peuvent aider à la compréhension des aberrations chromatiques (déviations de trajectoire des ions) dans les petits précipités. Une étude présentée par Marquis et al. [17] explique clairement ce phénomène par une simulation des trajectoire des ions. Pour cela, les

auteurs ont imposé un champ F_{EV} différent pour les atomes d'Ag et d'Al contenus dans le précipité et un troisième champ pour évaporer la matrice d'Al. Cette différence de champ électrique entre les atomes de la matrice et le précipité est responsable de l'aberration de trajectoire. De façon simplifiée, cela revient à imposer une barrière d'énergie différente suivant la nature de l'atome (Al ou Ag) et sa position dans la structure de l'échantillon (matrice ou précipité).

Une seconde étude réalisée par Oberdorfer et al. [18] montre que les différences de barrière d'énergie entre les atomes dans un alliage, ne créent pas les mêmes conditions d'évaporation par effet de champ. Les atomes ayant une barrière d'énergie plus élevée bougent sur la surface (rolling-up) et sont évaporés plus loin que leur position d'origine. Cela crée l'aberration chromatique. Dans cette étude, les auteurs prennent en compte la structure cristallographique de l'échantillon qui influence les trajectoires des ions avant l'évaporation par effet de champ. Dans le cas présenté de l'AlAg, ces phénomènes pourraient aussi être présents.

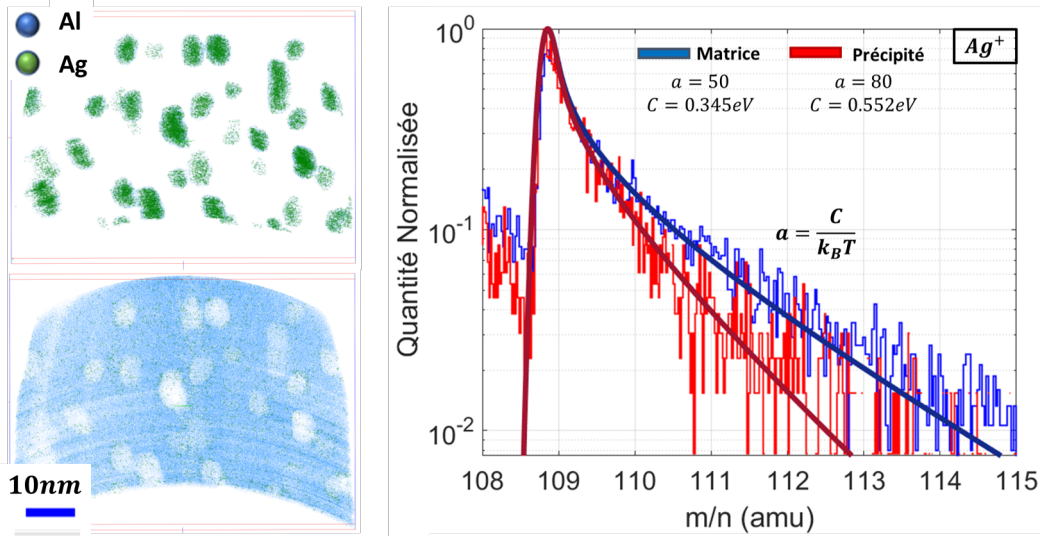


FIGURE 4.7 – Résultats expérimentaux d'AlAg analysé à $T = 80K$ et $f_p = 20\%$. Gauche : Visualisation du précipité d'AlAg (en haut) et de la matrice d'Al avec une quantité résiduelle d'Ag ($< 2\%$) (en bas). À droite : Mesure de la pente de la traîne du pic masse de Ag^+ pour extraire la barrière d'énergie C des atomes d'Ag contenus dans la matrice (bleu) ou dans le précipité (rouge). Ce résultat aide à comprendre les aberrations chromatiques.

Pour l'alliage AlLi avec des précipités de Li, la barrière d'énergie pour l' Al^+ est de $0.758eV$ et de $0.379eV$ pour le Li^+ . Il n'y a pas de différence évidente lorsque nous comparons les constantes énergétiques de chaque atome de la matrice et du précipité. Seulement, une petite différence est visible pour les ions Al^{2+} . La barrière d'énergie dans le précipité est de $0.758eV$ et dans la matrice de $0.689eV$. Ceci peut provenir de la forme de la traîne de masse (effets dynamiques et niveau de bruit) qui influence la précision de la mesure d'extraction du coefficient.

4.3 Spectroscopie des phénomènes d'évaporation par effet de champ

Nous venons de démontrer que lorsque les effets dynamiques sont minimisés et qu'il n'y a pas de modification de trajectoire des ions, alors l'évolution de la traîne de masse informe principalement des phénomènes physiques présents aux cours de l'évaporation par effet de champ. En effet, nous avons montré que la mesure de la pente des traînes de masse expérimentales s'avère donner une information précise de la hauteur de la barrière d'énergie en fonction de la température d'analyse. En plus de cette information, la traîne d'un spectre de masse montre l'évolution du déficit en énergie des atomes évaporés par effet de champ (chapitre 1, paragraphe 1.4.2). Les atomes partis avec le maximum d'énergie potentiel (i.e. au maximum de l'impulsion), se trouvent au maximum du pic de masse (équation 1.5). Les atomes évaporés à un champ d'évaporation plus faible sont partis avec moins d'énergie potentielle et se trouvent en bas de la traîne de masse.

Notre nouvelle approche d'analyse nommée Spectroscopie des Pertes d'Énergie par Évaporation par Effet de Champ ou Field Evaporation Energy Loss Spectroscopy (FEELS) utilise le spectre de masse pour montrer la dépendance des phénomènes d'évaporation en fonction d'un matériau et de ses propriétés chimiques ou structurales. Dans ce paragraphe, nous montrons comment utiliser ces informations pour réaliser une cartographie de l'évolution de ces déficits en énergie dans un volume reconstruit. Cette méthode d'analyse peut être déployée sur n'importe quelle sonde atomique à trajectoire de vol droite utilisant des impulsions de tension (exemple : le LEAP 5000). Elle est aussi utilisable sur les milliers de jeux de données existants pour récupérer des informations supplémentaires sur le matériau analysé. Quelques exemples d'applications sont présentés dans les prochains paragraphes.

4.3.1 Application à un matériau pur cristallin

L'analyse des structures cristallines en Sonde Atomique Tomographique est principalement réalisée grâce à la position des impacts des atomes sur le détecteur. Visuellement, les images sur le détecteur forment un motif spécifique représentant la structure cristalline suivant l'orientation de l'échantillon. Ce facettage de la surface de l'échantillon crée des champs électriques locaux plus intenses responsables d'aberrations de trajectoire. L'exploitation des données expérimentales est ensuite utilisée pour perfectionner les algorithmes de reconstruction ou pour extraire des informations microstructurelles [19, 20]. Cependant aucune observation précise des phénomènes d'évaporation par effet de champ associés à la cristallographie n'est possible en utilisant les données de sonde atomique de cette manière. Dans ce paragraphe, nous allons appliquer la technique de FEELS sur un échantillon d'aluminium pur.

Nous prendrons les données expérimentales d'un échantillon d'aluminium Al[110](111) présentant un joint de grain $\Sigma 3$. Celui-ci a été analysé dans un LEAP 5000XS à une température de 60K et utilisant une fraction d'impulsion de 15% [21].

4.3.1.1 Description qualitative du joint de grain $\Sigma 3$

Nous avons réalisé un modèle sphérique de la structure d'Aluminium Al[110](111). Le résultat est présenté à l'aide du logiciel OVITO (figure 4.8).

La figure de gauche présente une vue de la surface selon le plan (x,z). Les zones bleues foncées correspondent aux bords des terrasses où les atomes ont le moins de liaisons avec les proches voisins. Les zones plus claires montrent l'inverse. La figure centrale montre le plan (y,z). L'empilement des arrangements atomiques met en avant les deux pôles (111) et le joint de grain $\Sigma 3$.

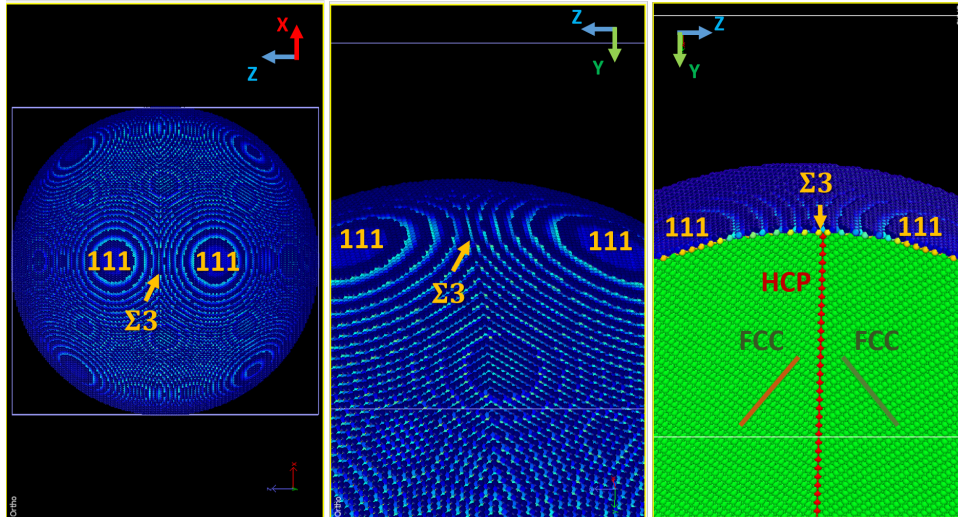


FIGURE 4.8 – Modélisation de l'apex d'une pointe d'Al [110](111) présentant un joint de grain $\Sigma 3$. Les données sont observées sur le logiciel OVITO. HCP : Hexagonal Closed Pack Crystal Structure / FCC : Face-Centered Cubic Crystal Structure

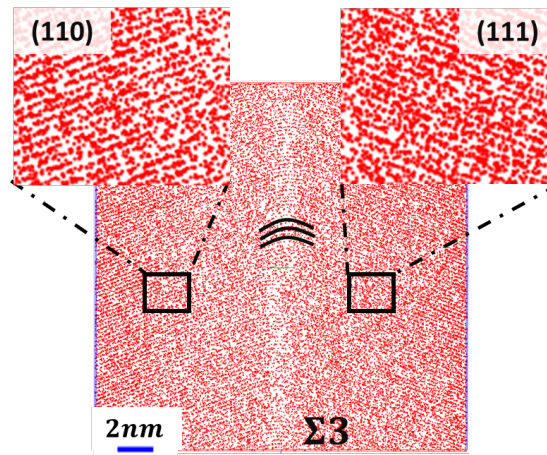
Le plan (y,z) à droite de la figure 4.8 montre une coupe du volume. Les lignes orange et verte montrent l'orientation des deux cristaux identifiés en vert. Ceux-ci ont une structure cubique face centrée (FCC), caractéristique de la structure cristallographique de l'aluminium. Nous pouvons remarquer que le joint de grain est précisément identifiable en rouge, car il présente une structure hexagonale compacte (HCP) différente du reste du volume.

Ainsi, la structure du joint de grain $\Sigma 3$ étant localement différente par rapport à la maille, les phénomènes d'évaporation associés sont différents.

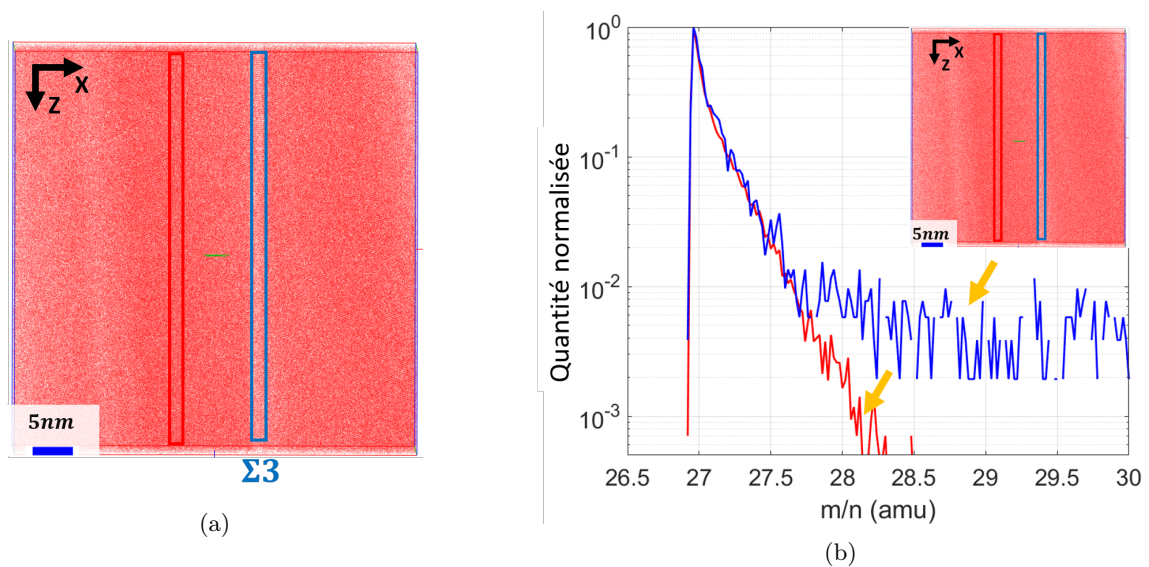
4.3.1.2 Observation expérimentale des phénomènes d'évaporation sur le joint de grain $\Sigma 3$

L'observation d'un joint de grain dans un échantillon est possible grâce à l'analyse de densité des impacts sur le détecteur. Le joint de grain est une région séparant deux structures cristallographiques différentes. Dans le volume reconstruit, il se visualise par une sous-densité d'atomes.

La figure 4.9 montre le joint de grain $\Sigma 3$ avec un agrandissement des plans atomiques orientés (110) et (111). En dehors de cette constatation, il est très difficile de connaître plus précisément les propriétés d'évaporation par effet de champ dans cette structure.

FIGURE 4.9 – Visualisation de la structure cristallographique d'un joint de grain $\Sigma 3$

Pour cela, nous utilisons la méthode de FEELS. La figure 4.10.a montre le volume reconstruit. Afin de différencier les phénomènes d'évaporations associés aux atomes dans le joint de grain et dans le cristal, deux spectres de masses sont tracés à partir deux volumes identifiés en bleu et respectivement en rouge (figure 4.10.b).

FIGURE 4.10 – (a) Sélection de volumes dans le volume d'analyse : (bleu) dans le joint de grain $\Sigma 3$, (rouge) dans le cristal. (b) Spectre de masse d' Al^+ associé aux deux volumes sélectionnés

L'échantillon étant un aluminium pur, il est cohérent de retrouver des pentes identiques sur la majeure partie de la traîne de masse. Cependant, les deux pentes se différencient nettement en bas de la traîne (figure 4.10, flèches jaunes). Cela montre une différence des niveaux d'énergie d'évaporation et/ou du processus d'évaporation des atomes.

Les atomes dans le joint de grains ont un déficit en énergie plus important. Cela pourrait provenir de mouvement de surface (rolling-up) plus importants avant l'évaporation par effet de champ. Ce qui peut expliquer la forme arrondie créée par les atomes dans le joint de grain (figure 4.9). En effet, selon l'étude d'Oberdorfer [18], la différence de barrière d'énergie des atomes et la structure cristallographique joue un rôle important dans les phénomènes d'évaporation. Notons

que la baisse de densité peut indiquer une variation de grandissement local induite par un champ d'évaporation légèrement plus élevé sur le joint de grain. Cette hypothèse sera vérifiée dans le paragraphe suivant.

Rappelons que le spectre de masse expérimental est le résultat de la contribution des deux pics identifiés précédemment (figure 4.10). Si nous identifions les atomes contenus dans le bas de la traîne de masse du spectre expérimental (figure 4.11.a, zone marron), nous pouvons remarquer que ceux-ci sont principalement localisés sur le joint de grain (figure 4.11.b, points marrons). Notons que les autres points marrons dans le volume représentent soit du bruit, soit des atomes dans le cristal évaporés dans des conditions équivalentes au joint de grain. La contribution du pic à 29 (AlH_2) peut être négligée, car la plage de valeur commence bien avant à $27.7amu$. De plus, ce pic est non visible dans le pic de masse issu du joint de grain $\Sigma 3$ (figure 4.10, bleu). Il est d'un ordre de grandeur inférieur à la mesure.

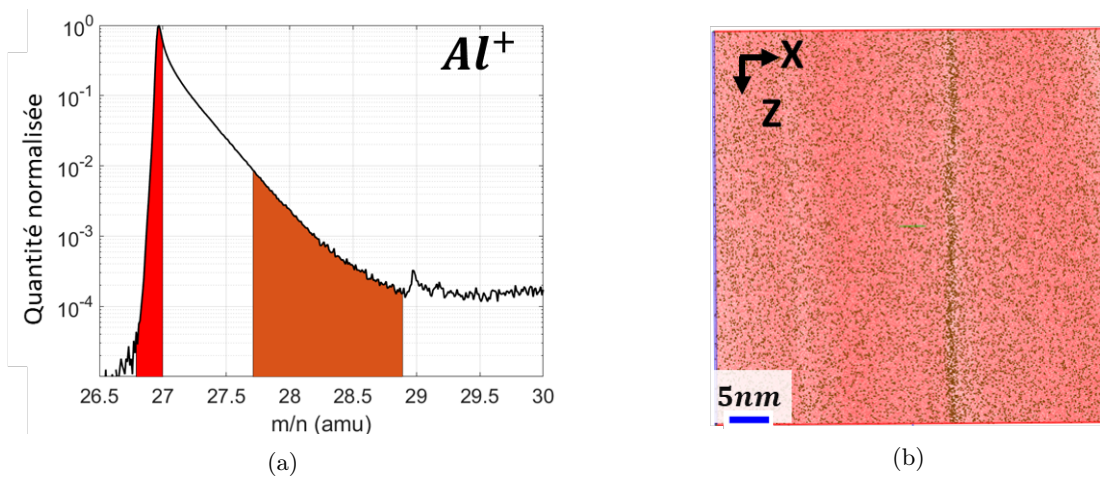


FIGURE 4.11 – (a) Spectre de masse d' Al^+ associé au volume, les atomes de la traîne sont identifiés en marron, les atomes ayant reçu le maximum d'énergie sont identifiés en rouge. (b) Volume reconstruit. Les atomes dans la traîne du pic sont principalement concentrés dans le joint de grain (marron).

Pour localiser précisément le joint de grain $\Sigma 3$, il suffit d'évaluer la quantité totale d'ions issus de la traîne de masse (figure 4.11.a, zone marron), par rapport à la quantité maximale (figure 4.11.a, zone rouge). La cartographie présentée sur la figure 4.12.b montre ce résultat. La concentration d'atomes de la traîne étant fortement localisée sur le joint de grain, celui-ci est mis en évidence par la spectroscopie. Cela confirme aussi la différence des phénomènes d'évaporation par effet de champ entre le joint de grain et le reste du volume.

Ce joint de grain a été identifié grâce à une technique de machine learning développée dans l'étude de Wei et al. (figure 4.12.a) [21]. L'objectif étant de l'observer de façon automatique et fiable. Nous observons une bonne cohérence entre ces deux résultats. La technique de spectroscopie ayant l'avantage de donner des informations supplémentaires.

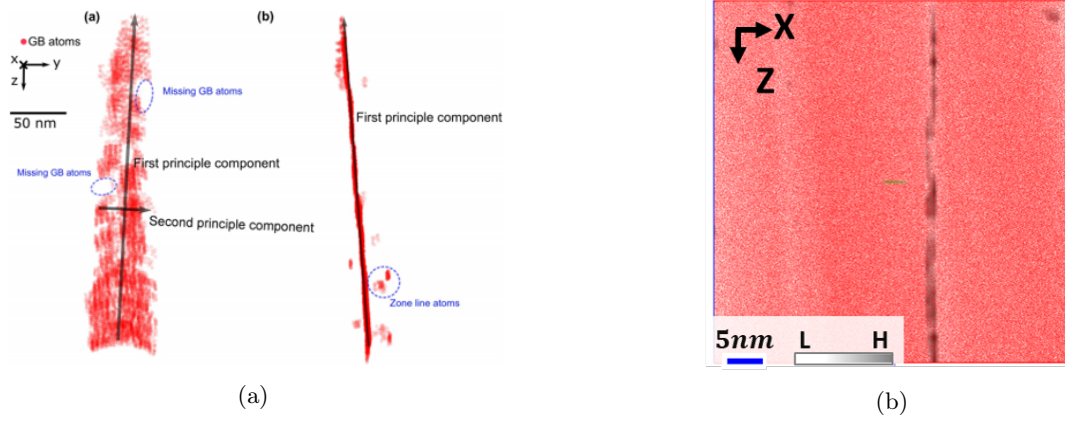


FIGURE 4.12 – (a) Joint de grain représenté par la méthode de machine learning [21] vue de face et vue de côté. La zone encadrée en jaune représente la section étudiée dans notre étude. (b) Joint de grain représenté par la méthode FEELS. Le haut pourcentage (noir) représente moins de 10% des atomes.

4.3.1.3 Vérification de l'évolution des phénomènes d'évaporation au joint de grain $\Sigma 3$

Afin de valider la différence d'évolution de la barrière d'énergie entre le joint de grain $\Sigma 3$ et le reste du volume, une étude DFT (Density Functionnal Theory) a été réalisée au laboratoire MPIE GmbH de Düsseldorf [22].

Le joint de grain $\Sigma 3$ est modélisé (figure 4.13.a) de façon périodique par un empilement d'atomes (A,B,C) définissant la séquence de chacun des deux grains composés de six rangées. Le premier cristal a pour séquence ABC (vert), le second cristal a pour séquence BAC (orange). Les rangées sont tiltées pour donner les deux orientations cristallographiques (110) et (111) représentées par les lignes verte et orange. La rupture des séquences met en évidence la localisation des deux joints de grain CB et CA (lettres rouges).

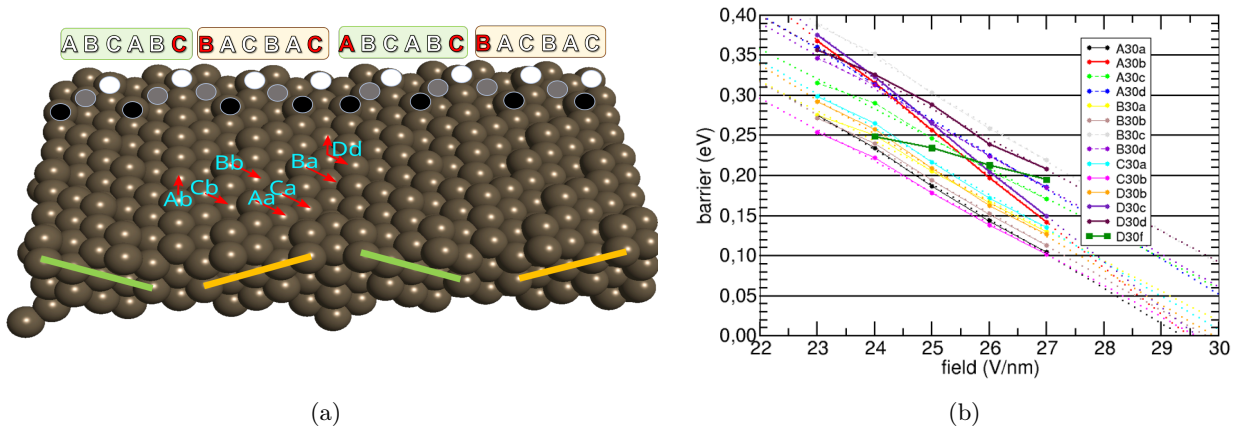


FIGURE 4.13 – Données provenant de [22]. (a) Modèle d'un joint de grain Al $\Sigma 3$ [110](111). La séquence des atomes est définie par les lettres A (noir), B (gris) et C (blanc). Les deux grains sont représentés par un enchaînement de 6 rangées représentées en orange et en vert. L'orientation cristallographique est mise en évidence par les lignes correspondantes. (b) Evolution de la barrière d'énergie en fonction du champ appliqué sur la surface pour différente séquence d'évaporation. Les pentes des différents atomes évaporés sont quasi-linéaires et différent en fonction de la séquence et de la position des atomes sur la surface

Afin de développer le modèle d'évaporation par effet de champ, quatre surfaces différentes

A30, B30, C30, D30 sont modélisées avec un ou plusieurs atome(s) protubérant(s) (A, B ou C). Ensuite différentes séquences d'évaporation sont calculées, par exemple la séquence B30a montre le phénomène d'évaporation des atomes B du plan B30 donnant le plan suivant A30. Les directions des mouvements de surface (rolling-up) des atomes pendant les séquences sont mises en évidence (lettres bleues) sur la figure 4.13.a.

Le résultat de ces simulations DFT est montré sur la figure 4.13.b en traçant l'évolution de la barrière d'énergie par rapport au champ électrique appliqué. Il est possible d'observer des comportements équivalents dans les séquences (ex : A30b=D30c), car ces séquences d'évaporation sont identiques. Néanmoins, il est intéressant de constater que l'évolution de la barrière d'énergie des atomes, dépend réellement de la position sur le joint de grain ainsi que la séquence d'évaporation. Les pentes $Q(F)$ diffèrent en fonction des phénomènes d'évaporation par effet de champ associés. Par exemple, la variation de D30f a une pente deux fois plus faible que les variation A30b ou A30c, ainsi qu'un champ d'évaporation deux fois plus élevé.

Cela confirme nos observations réalisées à partir de la technique de FEELS. Puisque les barrières d'énergie sont différentes suivant la position des atomes alors l'évolution des déficits en énergie diffère.

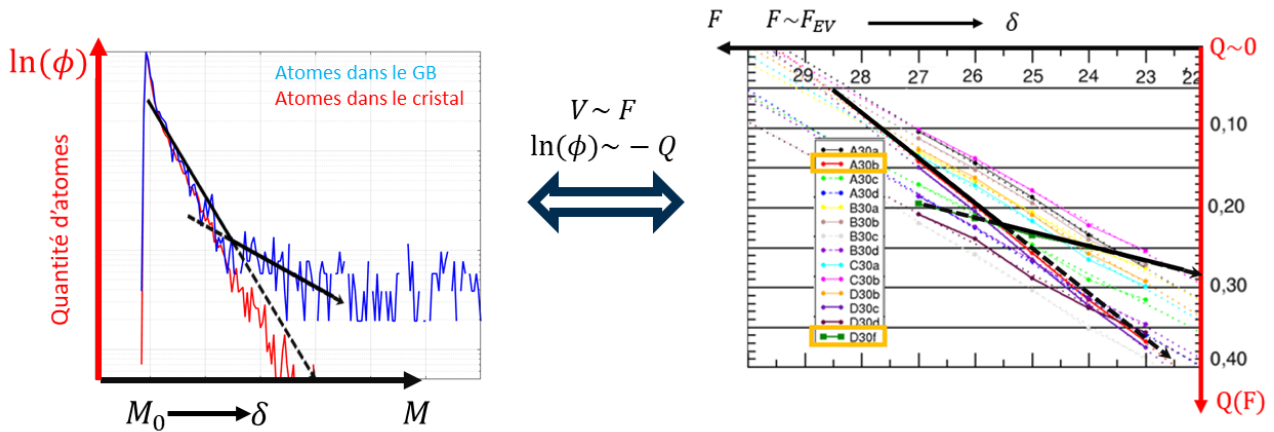


FIGURE 4.14 – (gauche) Spectre de masse expérimental d'Al⁺ sur le joint de grain Σ3 (bleu) et dans le cristal (rouge) (cf. figure 4.11). (droite) Données provenant de [22]. (cf. figure 4.13). Cette représentation qualitative montre le lien entre l'évolution de la traîne du pic de masse d'Al⁺ et des barrières d'énergie des atomes d'Al sur le joint de grain Σ3.

La figure 4.14 ci-dessus met en évidence le lien entre l'évolution de la traîne du pic de masse et l'évolution de $Q(F)$ sur le joint de grain Σ3. Comme nous l'avons exprimé dans le chapitre 1 au paragraphe 1.4.2, la quantité d'ions dans un pic de masse est proportionnel au flux d'évaporation ϕ et l'évolution de la traîne dépend du déficit en énergie δ des ions. De plus, l'évolution du champ électrique F est proportionnelle à la tension V appliquée sur l'échantillon et le flux d'évaporation ϕ est lié à la barrière d'énergie $Q(F)$. Cela nous a permis de tracer la figure 1.12. Dans le cas présent, nous avons inversé le graphique de la figure 4.13 et repris les résultats expérimentaux de la figure 4.11. Nous retrouvons une très bonne cohérence entre l'évolution de la traîne de masse et $Q(F)$.

4.3.1.4 Observation des phénomènes d'évaporation sur la structure globale

Afin de montrer une autre application de la technique de spectroscopie, nous avons repris ce volume avec la présence des deux pôles (111) dans chaque grain suivant le plan (x, y) . Nous avons appliqué la technique de FEELS sur l'ensemble du volume reconstruit à partir du spectre de masse de la figure 4.11.a. La zone rouge met en évidence les atomes dans les grains identifiés par le même code couleur dans le volume reconstruit.

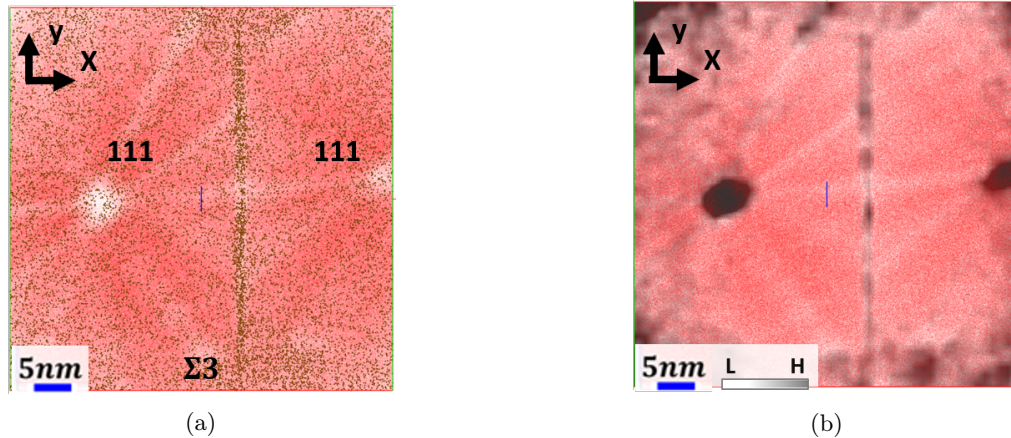


FIGURE 4.15 – (a) Volume reconstruit à partir du spectre de masse total de la figure 4.11.a. (b) Volume observé par la méthode de FEELS

Sans surprise, les atomes présents dans la traîne de masse (figure 4.11.a, zone marron) se trouvent principalement localisés dans le joint de grain $\Sigma 3$ et sont diffus dans le reste du volume (figure 4.15.a, zone marron). A première vue, les pôles ne sont pas clairement identifiables.

La cartographie des déficits en énergie (figure 4.15.b) est réalisée suivant la même méthode. La quantité d'atomes dans la zone marron du spectre de masse est évaluée par rapport à la quantité comprise dans la zone rouge. Les pôles sont alors identifiables (noir) au même titre que le joint de grain $\Sigma 3$. Ces zones montrent une plus forte concentration d'atomes de la traîne de masse par rapport aux atomes du pic.

4.3.2 Application à un alliage

Les alliages présentent au minimum deux espèces chimiques différentes. L'utilisation de la sonde atomique permet de quantifier ces éléments et de les repositionner dans un volume reconstruit. Suite à cela il est possible de réaliser des mesures de composition locale et d'étudier les différentes structures (phases, clusters, précipités etc.), afin de définir les propriétés physiques du matériau analysé. Mais il est difficile de comprendre les phénomènes d'évaporation par effets de champ qui y sont associés. Ceux-ci permettraient d'expliquer les aberrations de trajectoires créées par des variations de champ locaux importants, afin de perfectionner les algorithmes de reconstruction [23].

Dans ce paragraphe, nous prendrons un échantillon de FeBSi qui est un verre métallique amorphe [24, 25] composé de 77.5% Fer (Fe), 15% de Bore (B) et 7.5% de Silicium (Si). Lorsqu'il est recuit, l'échantillon présente deux phases cristallines : une phase FeSi et une phase FeB,

dont leur taille évolue en fonction de la température appliquée. L'échantillon a été analysée avec un LEAP5000XS à une température de 50K avec une fraction d'impulsion de 20%.

4.3.2.1 Echantillon de FeBSi recuit à 900°C

L'alliage de FeBSi recuit à 900°C pendant 1h présente deux phases distinctes. La figure 4.16.a montre la reconstruction du volume avec la présence de Bore (bleu) ou de Silicium (vert) dans chacune des phases. La répartition du Fer (rouge) correspond aux atomes issus des pics identifiés en rouge dans le spectre de masse expérimental (figure 4.16.b). Ce pic de masse est celui observable en fin d'expérience.

4.3.2.1.1 Observation des phases cristallines

Afin de visualiser la répartition des atomes contenus dans la traîne, nous les avons identifiés en marron sur le pic de masse de la figure 4.16.b, puis visualisé dans le volume reconstruit (figure 4.16.a).

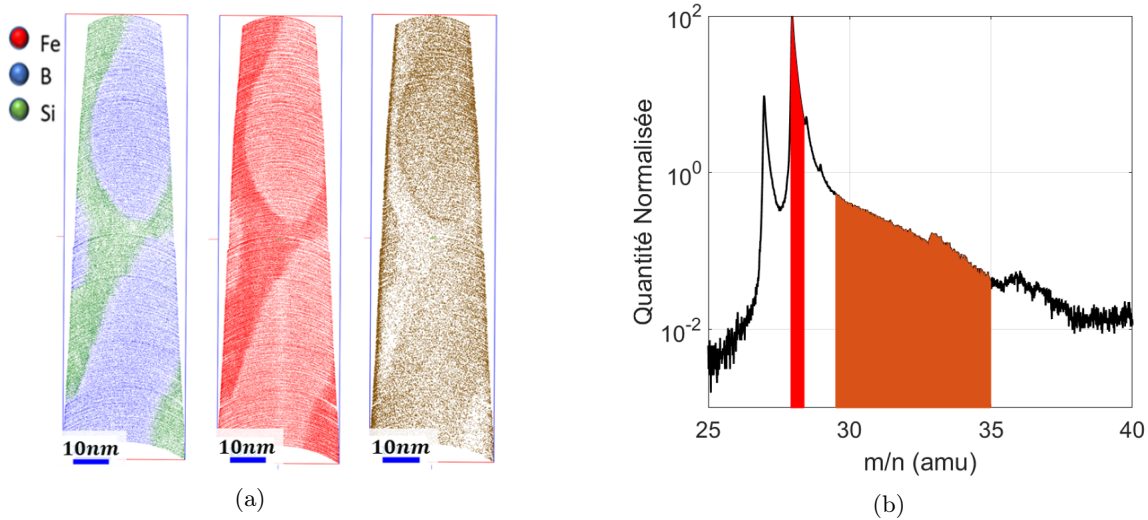


FIGURE 4.16 – (a) Reconstruction du volume de FeBSi : Si (vert), B (bleu), Fe (rouge) et (marron). (b) Pic de masse de Fe^{2+} : (rouge) atomes correspondants au volume reconstruit. (marron) atomes de la traîne de masse correspondants aux volumes reconstruits

Il est intéressant de constater que la répartition du Fer compris dans la traîne (figure 4.16) n'est pas homogène dans tout le volume (figure 4.17.a). Elle est majoritaire dans la phase FeB et minoritaire dans la phase FeSi, et pourtant la phase FeB présente une densité de Fer qui est inférieure à la celle de la phase FeSi. En traçant les spectres de masse issus de chacune des phases (figure 4.17.b), nous constatons en effet que les pics de Fe^{2+} sont très différents. Cela signifie que l'évolution de la barrière d'énergie est différente dans ces deux phases.

La phase FeB a une structure cristalline où l'évaporation par coups multiples [26] est plus importante que dans la phase FeSi : 30% dans la phase FeB comparée à 15% dans la phase FeSi. Les phénomènes de diffusions de surface peuvent aussi être plus importants avant l'évaporation par effet de champ des atomes. Cela se répercute par la présence d'une large traîne de Fe^{2+} signifiant un déficit en énergie plus important que dans la structure cristalline FeSi.

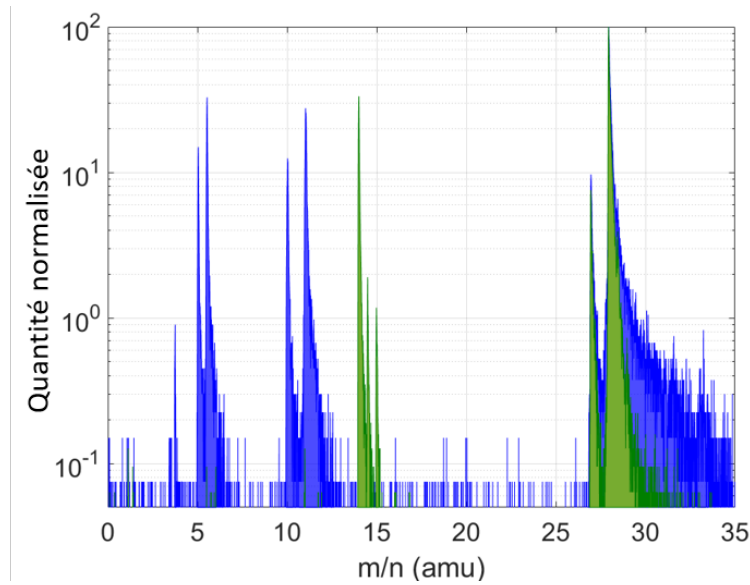


FIGURE 4.17 – Visualisation des spectres de masse correspondants aux phases FeSi (vert) et FeB (bleu).

Grâce à cette analyse, nous pouvons comprendre avec plus de précision l'origine de la dégradation du pic de Fe^{2+} . En effet, rappelons que les ions Fe^{2+} sont peu sensibles aux effets dynamiques créés par la variation de champ produit par l'impulsion de tension [9]. La forme du spectre de masse est donc indépendante de ces effets. De plus, l'identification de cette traîne permet de localiser en trois dimensions les différentes structures avec une information qualitative sur les différentes liaisons atomiques.

4.3.2.1.2 Identification d'un joint de grain

Ce volume de FeBSi présente un joint de grain dans la phase FeSi. Comme le montre la figure 4.18, il n'est pas identifiable sur une reconstruction classique.

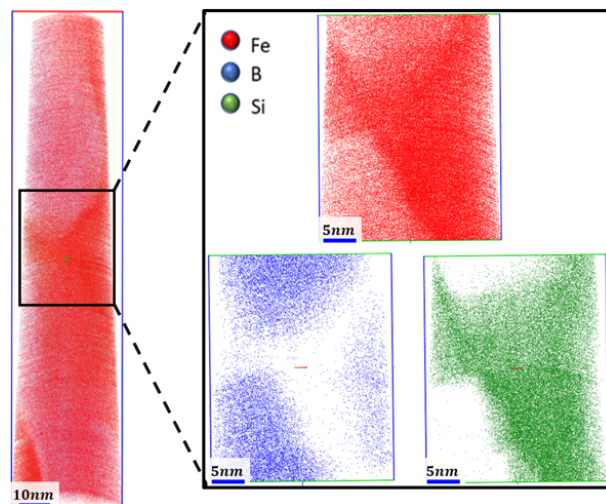


FIGURE 4.18 – (gauche) Volume reconstruit par la méthode classique. (droite) Volume sélectionné pour localiser le joint de grain. (rouge) Fer, (bleu) Bore, (vert) Silicium.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les phénomènes d'évaporations par effet de champ sont localement différents sur le joint de grain. Il est possible de l'observer grâce à la

technique FEELS. Pour cela nous avons sélectionné un volume, où se situe le joint de grain puis nous avons imagé la répartition des atomes de la traîne du pic de Fe^{2+} (marron). Sur l'image spectroscopique (figure 4.19), le joint de grain apparaît en gris (tout comme la phase FeB), car il présente une plus forte concentration d'atome de traîne.

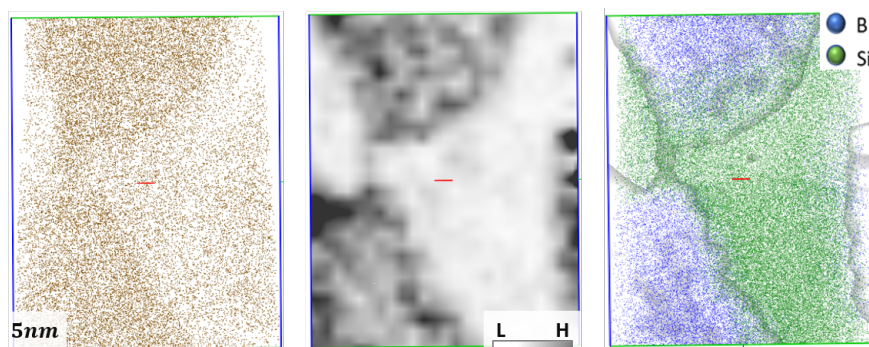


FIGURE 4.19 – Visualisation des phases FeB et FeSi, ainsi que du joint de grain FeSi par la méthode de FEELS. (droite) Volume reconstruit avec les éléments de la traîne du pic de masse de Fe^{2+} (figure 4.16.b, marron). (milieu) Image FEELS de ce volume. La phase FeB et le joint de grain présente une forte concentration de ces éléments. (gauche) Représentation du Bore (bleu) et du Silicium (vert) dans le volume reconstruit. Une cartographie des éléments de la traîne de Fe^{2+} est superposée.

4.3.2.2 Echantillon de FeBSi recuit à 500°C

L'exemple suivant est un échantillon de FeBSi recuit à 500°C pendant 1h. Suite à l'identification des différents éléments (Fe, B, Si) dans le spectre de masse, nous avons reconstruit le volume pour représenter les phases. La figure 4.20.a montre la présence du Silicium (vert) dans la phase FeSi et la présence du Bore dans la phase FeB (bleu). Dans chacune d'elles, un volume est sélectionné pour tracer le spectre de masse de Fe^{2+} .

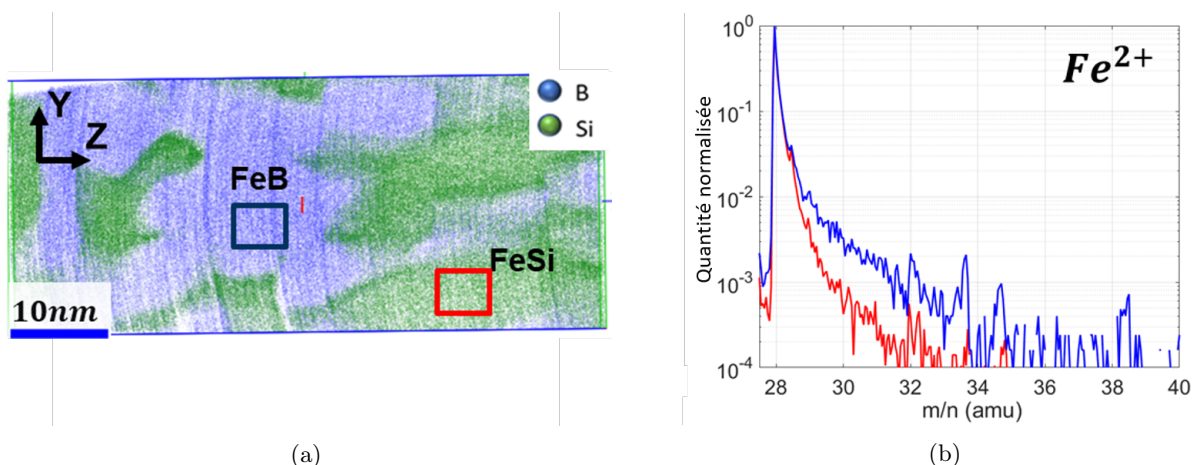


FIGURE 4.20 – (a) Reconstruction classique du volume de FeBSi : Si dans la phase FeSi (vert), B dans la phase FeB (bleu). (b) Spectre de masse normalisé de Fe^{2+} associé à la phase FeSi (rouge) et FeB (bleu)

La figure 4.20.b montre l'évolution du Fe^{2+} dans la phase FeSi (rouge) et dans la phase FeB (bleu). Une fois encore, l'évolution de la traîne est différente et cohérente avec le résultat précédant. Le déficit en énergie des ions Fe^{2+} est plus important dans la phase FeB que dans la

phase FeSi. Rappelons que le spectre de masse total du Fe^{2+} en fin d'expérience est un cumul des contributions des deux spectres de masse.

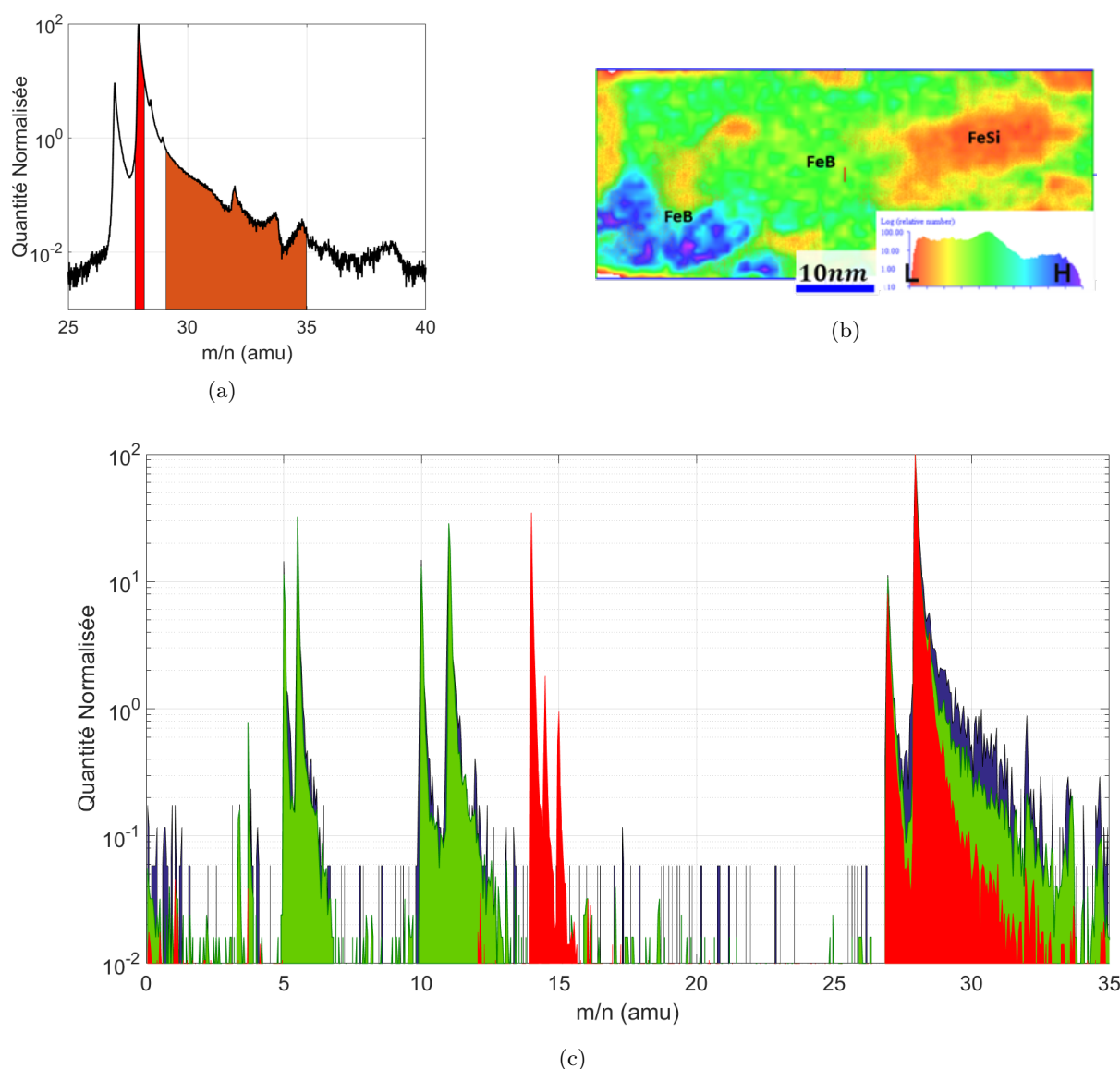


FIGURE 4.21 – (a) Spectre de masse expérimental de Fe^{2+} . Les ions en de la traîne sont identifiés en marron et les ions du pic sont identifiés en rouge. (b) Cartographie des ions de la traîne de Fe^{2+} . Trois phases sont identifiables grâce à la méthode de FEELS. (c) Spectres de masse expérimentaux provenant des volumes sélectionnés dans les phases : (bleu) FeB, (vert) FeB, (rouge) FeSi.

Pour visualiser en trois dimensions l'évolution de ce déficit en énergie en fonction des différentes phases, nous calculons la répartition des ions dans la traîne du spectre de masse total (figure 4.21.a, zone marron) par rapport à la répartition des ions contenus dans le maximum du pic (figure 4.21.a, zone rouge). Le résultat est visible sur la figure 4.21.b.

Sur cette spectroscopie des déficits en énergie, nous pouvons remarquer la phase FeSi en rouge et la phase FeB en vert. Ces deux phases sont bien distinguées et cohérentes avec le volume reconstruit sur la figure 4.20. La phase FeB montre une contribution plus importante dans la traîne de masse par rapport à la phase FeSi (figure 4.20.c, rouge et vert)

En comparant les deux volumes, nous pouvons constater l'apparition d'une troisième phase

(figure 4.21.b, bleu). Celle-ci est non identifiable dans la reconstruction classique (figure 4.20). Sur l'image spectroscopique, elle est représentée en bleu. Cela signifie que les déficits en énergie du Fe^{2+} à cet endroit sont encore plus importants que dans la phase FeB (figure 4.21, vert). Le spectre de masse de cette structure est représenté en bleu sur la figure 4.21.c.

L'origine de cette phase est encore inconnue, mais nous avons constaté que sa composition chimique est similaire à la phase Fe2B (tableau 4.4).

TABLE 4.4 – Mesures de composition des 3 phases issues des spectres de masse de la figure 4.21

	Phase 1	Phase 2	Phase 3
	Bleu	Vert	Rouge
Fe (%)	66 $\pm$ 1%	64.9 $\pm$ 0.9%	82.2 $\pm$ 0.8%
B (%)	33.5 $\pm$ 1.1%	35 $\pm$ 1%	0.2 $\pm$ 0.1%
Si (%)	0.5 $\pm$ 0.1%	0.1 $\pm$ 0.1%	17.6 $\pm$ 0.8%

Cela explique en grande partie pourquoi elle n'est pas visible sur le volume reconstruit de la figure 4.20. Si la différence des phénomènes d'évaporation des atomes de Fer n'est pas issue de la composition de cette phase, alors il peut s'agir d'une différence de structure avec des liaisons atomiques différentes entre les atomes de Bore et de Fer. Cette phase peut être une conséquence de l'irradiation au Xenon (Xe) suite à la préparation de l'échantillon. Notons que les effets de cristallisation du FeBSi sont complexes [27]. Des études complémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre ce phénomène.

4.4 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons expliqué comment les pics du spectre de masse peuvent être utilisés pour donner des informations importantes sur les conditions d'évaporation dans un volume pour différents matériaux.

Après avoir démontré l'évolution de leur forme en fonction des effets dynamiques, nous avons appliqué une méthode d'évaluation linéaire pour mesurer le facteur de pente de la traîne de pic de masse. Cela nous permet d'évaluer la barrière d'énergie de champ avec une précision fiable par rapport à la littérature et aux usages classiques.

Grâce à cette considération, nous avons également démontré comment utiliser l'information de ces pics pour visualiser la distribution du déficit en énergie grâce à une cartographie en trois dimensions pour un matériau pur ou un alliage. Cette nouvelle technique d'analyse nommée Field Evaporation Energy Loss Spectroscopy (FEELS), permet d'analyser différemment les échantillons et de distinguer différentes structures sans avoir une connaissance préalable de leur emplacement exact. Cela offre de vastes possibilités d'application pour la sonde atomique droite à impulsions de tension. D'autres études sont déjà engagées pour tenter de caractériser les défauts dans les échantillons.

Références

- [1] G. Olson, “Designing a New Material World,” *Science*, vol. 288, pp. 993–998, May 2000.
- [2] M. Herbig, “Spatially correlated electron microscopy and atom probe tomography : Current possibilities and future perspectives,” *Scripta Materialia*, vol. 148, pp. 98–105, Apr. 2018.
- [3] Q. M. Ramasse, C. R. Seabourne, D.-M. Kepaptsoglou, R. Zan, U. Bangert, and A. J. Scott, “Probing the bonding and electronic structure of single atom dopants in graphene with electron energy loss spectroscopy,” *Nano Letters*, vol. 13, pp. 4989–4995, Oct. 2013.
- [4] M. Zhu, O. Cojocaru-Mirédin, A. M. Mio, J. Keutgen, M. Küpers, Y. Yu, J.-Y. Cho, R. Dronskowski, and M. Wuttig, “Unique Bond Breaking in Crystalline Phase Change Materials and the Quest for Metavalent Bonding,” *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 30, p. e1706735, May 2018.
- [5] Y. Yu, M. Cagnoni, O. Cojocaru-Mirédin, and M. Wuttig, “Chalcogenide Thermoelectrics Empowered by an Unconventional Bonding Mechanism,” *Advanced Functional Materials*, vol. 30, p. 1904862, Feb. 2020.
- [6] M. Raghuwanshi, O. Cojocaru-Mirédin, and M. Wuttig, “Investigating Bond Rupture in Resonantly Bonded Solids by Field Evaporation of Carbon Nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 20, pp. 116–121, Jan. 2020. Publisher : American Chemical Society.
- [7] A. Cerezo, T. J. Godfrey, S. J. Sijbrandij, G. D. W. Smith, and P. J. Warren, “Performance of an energy-compensated three-dimensional atom probe,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 69, pp. 49–58, Jan. 1998.
- [8] L. Zhao, A. Normand, F. Delaroche, B. Ravelo, and F. Vurpillot, “Pulse shaping optimization for improving atom probe tomography,” *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 386, pp. 47–53, July 2015.
- [9] L. Rousseau, A. Normand, F. F. Morgado, L. Stephenson, B. Gault, K. Tehrani, and F. Vurpillot, “Dynamic Effects in Voltage Pulsed Atom Probe,” *Microscopy and Microanalysis*, pp. 1–14, Nov. 2020.
- [10] F. Vurpillot, “Chapter Two - Field Ion Emission Mechanisms,” in *Atom Probe Tomography* (W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, eds.), pp. 17–72, Academic Press, Jan. 2016.
- [11] G. L. Kellogg, “Measurement of activation energies for field evaporation of tungsten ions as a function of electric field,” *Physical Review B*, vol. 29, pp. 4304–4312, Apr. 1984.
- [12] N. Ernst, “Experimental investigation on field evaporation of singly and doubly charged rhodium,” *Surface Science*, vol. 87, pp. 469–482, Aug. 1979.
- [13] G. L. Kellogg and T. T. Tsong, “Pulsed-laser atom-probe field-ion microscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 51, pp. 1184–1193, Feb. 1980.

- [14] D. R. Kingham, “The post-ionization of field evaporated ions : A theoretical explanation of multiple charge states,” *Surface Science*, vol. 116, pp. 273–301, Apr. 1982.
- [15] C. Hatzoglou, S. Rouland, B. Radiguet, A. Etienne, G. D. Costa, X. Sauvage, P. Pareige, and F. Vurpillot, “Preferential Evaporation in Atom Probe Tomography : An Analytical Approach,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 26, pp. 689–698, Aug. 2020.
- [16] M. K. Miller and R. G. Forbes, *Atom-Probe Tomography*. Boston, MA : Springer US, 2014.
- [17] E. A. Marquis and F. Vurpillot, “Chromatic Aberrations in the Field Evaporation Behavior of Small Precipitates,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 14, pp. 561–570, Dec. 2008.
- [18] C. Oberdorfer, T. Withrow, L.-J. Yu, K. Fisher, E. Marquis, and W. Windl, “Influence of surface relaxation on solute atoms positioning within atom probe tomography reconstructions,” *Materials Characterization*, vol. 146, pp. 324–335, Dec. 2018.
- [19] L. Yao, T. Withrow, O. D. Restrepo, W. Windl, and E. A. Marquis, “Effects of the local structure dependence of evaporation fields on field evaporation behavior,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 241602, Dec. 2015.
- [20] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, and S. P. Ringer, “Atom probe crystallography,” *Materials Today*, vol. 15, pp. 378–386, Sept. 2012.
- [21] Y. Wei, Z. Peng, M. Kühbach, A. Breen, M. Legros, M. Larranaga, F. Mompiau, and B. Gault, “3D nanostructural characterisation of grain boundaries in atom probe data utilising machine learning methods,” *PLOS ONE*, vol. 14, p. e0225041, Nov. 2019. Publisher : Public Library of Science.
- [22] C. Freysold, “Private communication,” (MPIE Laboratory), 2021.
- [23] F. De Geuser, W. Lefebvre, F. Danoix, F. Vurpillot, B. Forbord, and D. Blavette, “An improved reconstruction procedure for the correction of local magnification effects in three-dimensional atom-probe,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 39, no. 2-3, pp. 268–272, 2007. Publisher : Wiley-Blackwell.
- [24] H. Schröder, K. Samwer, and U. Köster, “Micromechanism for Metallic-Glass Formation by Solid-State Reactions,” *Physical Review Letters*, vol. 54, pp. 197–200, Jan. 1985. Publisher : American Physical Society.
- [25] I. Mat’ko, E. Illeková, P. Švec, and P. Duhaj, “Crystallization characteristics in the FeSiB glassy ribbon system,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 225, pp. 145–152, Apr. 1997.
- [26] F. De Geuser, B. Gault, A. Bostel, and F. Vurpillot, “Correlated field evaporation as seen by atom probe tomography,” *Surface Science*, vol. 601, pp. 536–543, Jan. 2007.
- [27] H. Lashgari, J. Cadogan, D. Chu, and S. Li, “The effect of heat treatment and cyclic loading on nanoindentation behaviour of FeSiB amorphous alloy,” *Materials & Design*, vol. 92, pp. 919–931, Feb. 2016.

Optimisation des performances de la Sonde Atomique Tomographique

Sommaire

5.1	Introduction	134
5.2	Montage et calibration de l'instrument	135
5.2.1	Montage électronique	135
5.2.2	Synchronisation de l'impulsion et de la période de détection	136
5.2.3	Comparaison des générateurs d'impulsions FID et PPG	137
5.2.4	Caractéristiques d'impulsions	137
5.2.5	Analyse d'un échantillon de Nickel pur	138
5.3	Validation du fonctionnement du montage instrumental	140
5.3.1	Variation de la fraction d'impulsion	140
5.3.2	Variation de la température	140
5.3.3	Réduction des effets dynamiques	142
5.4	Conclusion	144

5.1 Introduction

A l'origine, l'ambition de ces travaux de thèse était la réalisation d'un nouveau générateur d'impulsions permettant d'optimiser les performances d'analyses de la sonde atomique droite, car elle présente le meilleur rendement de détection (jusque 80%) [1]. Ceci dans la perspective de mieux observer et quantifier les éléments légers tels que l'Hydrogène ou les solutés comme le Bore, le Carbone, l'Azote etc.

En effet, une limite majeure de cet instrument réside dans la résolution en masse des spectres qui est dépendante des effets dynamiques provoqués par l'impulsion haute tension appliquée sur la contre-électrode. Ceux-ci sont dépendants de la masse de l'ion et se caractérisent par une décélération de la vitesse des ions après la contre-électrode qui amplifie leur déficit en énergie. Cette étude nous a confirmé que l'instrument actuel (LEAP 5000 [2]) est optimisé pour les ions de masse moyenne à lourde ($> 15amu$). En effet, la forme du pic de masse varie peu en fonction de l'amplitude de l'impulsion générée sur la contre-électrode. Les optimisations doivent être réalisées pour les espèces légères ($< 15amu$).

Au cours de ces travaux, nous avons montré que la forme d'un pic de masse est fortement dépendante de la forme de l'impulsion utilisée et de la masse de l'ion. De plus, nous avons aussi remarqué un grand intérêt de conserver la traîne de masse la plus linéaire possible (en échelle logarithmique). Celle-ci est essentielle pour obtenir des informations supplémentaires quant aux phénomènes d'évaporation associés au matériau.

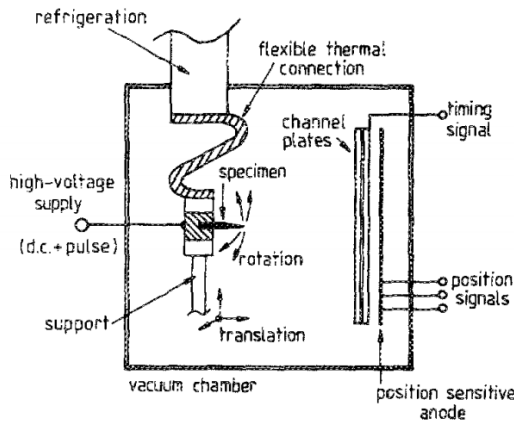
Afin de répondre à ces deux constatations, la meilleure solution pour optimiser les performances de la sonde atomique est de générer l'impulsion nanoseconde sur la pointe, couplée avec la source haute tension. Cela à l'avantage de réduire fortement les effets dynamiques. La forme de l'impulsion doit être symétrique afin de conserver une traîne de masse la plus linéaire possible. Les générateurs PPG et FID présentés dans le chapitre 2 répondent à la problématique, car leur forme d'impulsion est quasi-gaussienne et de $800ps$ à $1.5ns$ de large.

Ce chapitre présente le montage expérimental sur la sonde atomique banc de test du laboratoire GPM suivi de plusieurs analyses pour valider le fonctionnement.

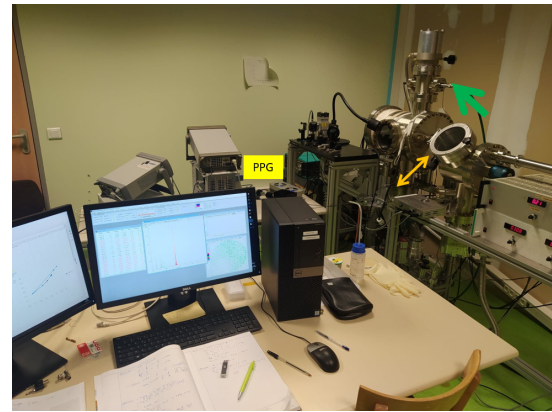
5.2 Montage et calibration de l'instrument

Par rapport au montage classique de la sonde atomique (figures 2.1 et 2.2), la sonde atomique banc de test ne présente pas de contre-électrode devant l'échantillon. Cela impacte sur l'amplitude de la tension qui devra être plus élevée pour évaporer les atomes et sur la distance d'accélération des ions qui sera de quelques millimètres au lieu de quelques micromètres (distance pointe / contre-électrode).

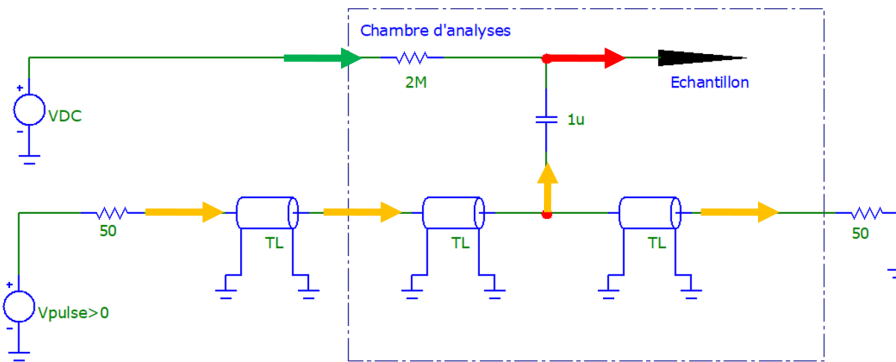
5.2.1 Montage électronique



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.1 – (a) Schéma d'une première sonde atomique en 1988 [3] (b) sonde atomique banc de test sur laquelle le montage est réalisé. (c) Montage électronique du couplage du générateur d'impulsions au générateur de tension continue sur la pointe. (flèche verte) arrivée haute tension continue, (flèche jaune) Aller/retour de l'impulsion générée par le générateur d'impulsions PPG (figure 2.10). (flèche rouge) impulsion couplée à la haute tension

La figure 5.1.c montre le montage électronique adapté pour générer le champ électrique directement sur la pointe. Cette configuration instrumentale rappelle celle utilisée sur les premières sondes atomiques (figure 5.1.a) [3] à la différence que les systèmes électroniques actuels sont plus performants et que le couplage est réalisé dans l'enceinte ultra-vide au plus proche de la pointe pour minimiser la désadaptation d'impédance. La figure 5.1.b montre la vue extérieure

de l'instrument banc de test. L'arrivée haute tension se fait par le haut de la sonde. Le générateur d'impulsions PPG (figure 2.10) est connecté sur une bride SMA (SubMiniature version A) à l'arrière de l'instrument pour l'aller et le retour de l'impulsion.



FIGURE 5.2 – Montage électronique dans la sonde atomique banc de test. Flèche verte : arrivée de la tension continue. Flèche jaune : sens de propagation de l'impulsion. Flèche rouge : impulsion couplée à la haute tension

La source continue à haute tension (figures 5.1.c et 5.2, flèche verte) est isolée de la pointe par une résistance haute impédance de $2M\Omega$. L'impulsion est propagée (figures 5.1.c et 5.2, flèche jaune) par des câbles SMA haute tension et adaptés ultra-vide. Le couplage est réalisé par un condensateur de $1\mu F$ capable de tenir $20kV$. Ce montage RC permet ainsi la génération de l'impulsion sur la pointe (figures 5.1.c et 5.2, flèche rouge).

A l'intérieur de la sonde (figure 5.2), le montage RC est connecté au plus proche de la pointe. Notons que ce montage crée une désadaptation d'impédance à l'origine de 50Ω , sur les cinq derniers centimètres entre le support et le condensateur.

5.2.2 Synchronisation de l'impulsion et de la période de détection

Une fois le montage instrumental réalisé, nous avons calibré le fonctionnement de l'instrument. Dans le chapitre 1, nous avons expliqué le fonctionnement de l'instrument à l'aide de la figure 2.1. Avant de commencer toute analyse, il est important de synchroniser les périodes d'activation de chaque équipement : le générateur d'impulsions et le système d'acquisition [1]. En effet, l'objectif est d'avoir un système de détection qui s'active lorsque l'impulsion haute tension est déclenchée. Cela peut se représenter sous la forme d'un diagramme de temps (figure 5.3).

Pour les expériences présentées dans le paragraphe 4.4, les impulsions sont répétées à $10kHz$. Une optimisation et une seconde calibration de l'instrument sera nécessaire pour générer les impulsions à $100kHz$. Néanmoins, ces premières expériences permettront de valider notre proposition.

Nous avons synchronisé les temps de déclenchement des différents systèmes en utilisant des générateurs de fréquences (GBF) et en paramétrant le logiciel d'acquisition. Lorsque l'impulsion est générée, une période de non détection doit être ajoutée. En effet, l'impulsion génère un

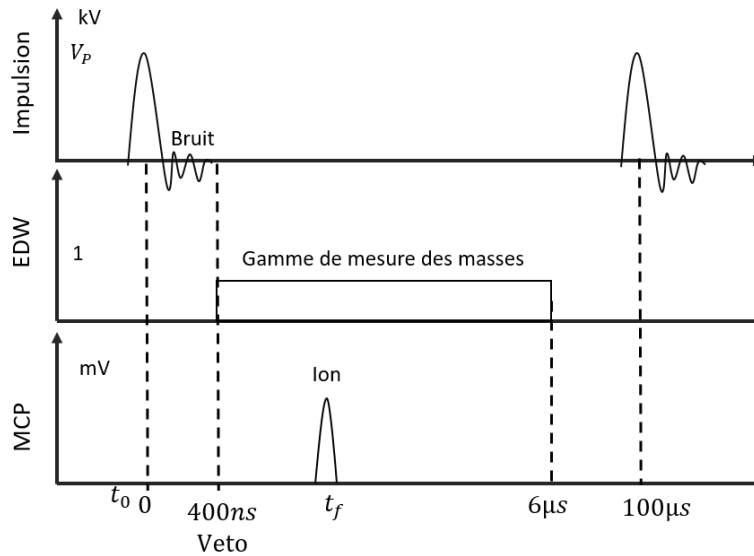


FIGURE 5.3 – Diagramme temporel expliquant la synchronisation des délais d'impulsions et de détections. $t_0 = 0s$: temps de départ des ions au maximum de l'impulsion. $veto = 400ns$: temps avant d'activer la fenêtre de détection, il permet de ne pas prendre en compte le bruit électromagnétique générée par l'impulsion haute tension appliquée sur la pointe. t_f : temps d'impact de l'ion sur le détecteur.

signal de perturbation électrostatique, qui apparaît comme du bruit sur le détecteur. Ce temps nommé "veto" doit être le plus petit possible pour être capable de détecter les éléments très légers ($< 2amu$). En effet, rappelons que l'évaporation par effet de champ des atomes intervient au maximum de l'impulsion. Dans le cas de cette sonde atomique, la distance de vol est de $26cm$. L'ion H^+ ($1amu$) étant le plus rapide aura un temps de vol entre $200ns$ et $300ns$. Le temps de "veto" idéal doit être inférieur à ce temps de vol. Dans la pratique, la durée définie est de $400ns$. Il est donc impossible d'observer l'Hydrogène avec cette première configuration.

La fenêtre de détection (EDW) est ensuite activée pour une période de $6\mu s$. Cette durée permet d'observer les éléments plus lourds comme le tungstène. Durant cette période, lorsque les galettes de micro-canaux (MCP) détectent un évènement, un signal est produit et le système d'acquisition enregistre les informations issues de l'impact de l'ion : les coordonnées (x, y) sur le détecteur et le temps de vol t_f [1].

5.2.3 Comparaison des générateurs d'impulsions FID et PPG

Afin de connaître les performances d'utilisation des deux générateurs d'impulsions FID (figure 2.12) et PPG (figure 2.10), un échantillon de Nickel pur préparé par électrochimie [4] a été analysé.

5.2.4 Caractéristiques d'impulsions

Bien que l'impulsion réelle générée sur la pointe soit non connue, il est possible d'obtenir sa forme en analysant le signal de retour à l'oscilloscope (figure 5.1).

Comme le montre le graphique (figure 5.4), les deux impulsions ont des caractéristiques

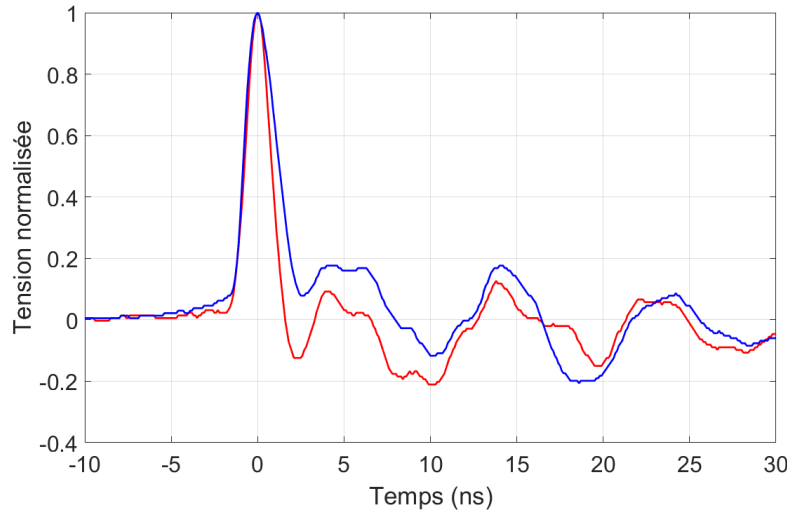


FIGURE 5.4 – Forme d’impulsion visualisée sur le signal de retour de la sonde atomique banc de test. (bleu) Générateur d’impulsions PPG, (rouge) Générateur d’impulsions FID.

similaires. Le temps de montée de l’impulsion PPG (bleu) est de l’ordre de 1 ns et 1.8 ns suivant l’amplitude, pour une largeur d’impulsion de 2 ns . Le générateur FID (rouge) est un peu plus rapide. Le temps de montée de l’impulsion varie entre 850 ps et 1 ns , pour une largeur d’impulsion de 1.1 ns . Ces deux impulsions ont des formes cohérentes avec les impulsions mesurées à vide visible sur la figure 2.10 pour le PPG et la figure 2.12 pour le FID. Les oscillations proviennent du montage qui est désadapté, mais n’interfèrent pas sur l’évaporation par effet de champ des atomes. Le temps de "veto" de 400 ns précédemment évoqué est identique pour ces deux générateurs.

5.2.5 Analyse d’un échantillon de Nickel pur

Deux analyses d’environ 250 000 atomes ont été réalisées sur un échantillon de Ni pur porté à une température de 80 K et pour une fraction d’impulsion de 20%.

Les deux spectres de masse (figure 5.5.a) présentent très peu de bruit et les pics de masse sont bien définis, sans artefact sur la traîne. Les cinq pics isotopiques du Nickel sont identifiables. Cela montre que les impulsions conservent une forme correcte à l’apex de la pointe.

Les résolutions en masse sont similaires, même si le générateur FID (tableau 5.1) semble présenter de meilleures performances sur la sonde atomique banc de test. Le volume reconstruit suite à l’analyse avec le générateur FID montre une très bonne résolution spatiale (figure 5.5.b). Il est possible d’observer les plans atomiques. Des résultats similaires sont observables avec le générateur PPG (non montrés).

Ces premiers résultats convaincants indiquent que le couplage d’un générateur d’impulsions sur la pointe avec la haute tension est possible et fonctionnel.

Pour approfondir l’étude de calibration, nous avons ensuite calculé le facteur de couplage f pour chacun des générateurs d’impulsions. L’objectif est de connaître l’amplitude de l’impulsion réelle (non mesurable) qui est propagée sur la pointe pour la comparer avec la valeur de la

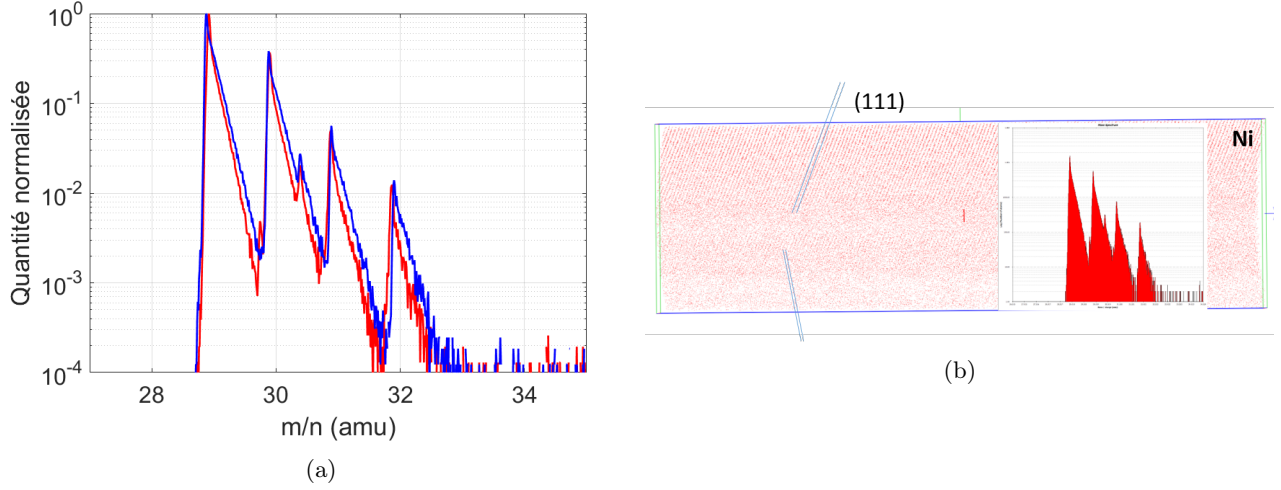


FIGURE 5.5 – (a) Spectre de masse de Ni^+ en utilisant le générateurs d'impulsion PPG (bleu) et FID (rouge). (b) Reconstruction du volume de Ni en utilisant le générateur FID.

TABLE 5.1 – Résolution en masse des pics de Ni suivant la figure 5.5

Résolution en masse	PPG			FID		
m/n	29	30	31	29	30	31
FWHM	413	427	515	723	598	618
FW10%M	88	85	88	116	111	114
FW1%M	42	37	11	50	40	12

tension demandée au générateur. Pour cela, il suffit de faire une mesure du potentiel continu V_{DC} nécessaire pour évaporer les atomes de Ni au flux d'évaporation ϕ défini, pour deux fractions d'impulsions f_p différentes. Nous avons fait les tests pour une tension de commande telle que : $V_{p1} = 0.1V_{DC1}$ et $V_{p2} = 0.2V_{DC2}$ pour obtenir un flux $\phi_1 = \phi_2$. Le calcul du facteur de couplage est le suivant (équation 5.1) :

$$f = \frac{V_{DC2} - V_{DC1}}{f_{p1}V_{DC1} - f_{p2}V_{DC2}} \quad (5.1)$$

L'utilisation du générateur FID présente un facteur de couplage de 60% alors que le PPG présente un facteur de couplage de 90%. Ainsi le FID est très contraignant pour être utilisé en sonde atomique. En effet, lorsque la commande demande une tension de sortie du générateur de $V_p = 1kV$, l'impulsion réelle sur la pointe est de 600V. Il faut donc imposer une tension de commande nettement supérieure pour compenser cette perte.

De plus, lorsque nous avons réalisé une deuxième expérience sur le même échantillon de Ni, en appliquant ces corrections, nous avons obtenu deux spectres de masse identiques, similaires au spectre de masse bleu présenté en figure 5.5.a. C'est pourquoi nous avons choisi le générateur PPG pour la suite des résultats expérimentaux.

5.3 Validation du fonctionnement du montage instrumental

Afin de valider le bon fonctionnement de la sonde atomique banc de test, plusieurs analyses sont réalisées avec des paramètres d'utilisations différents : fraction d'impulsion ou température de l'échantillon. Les quantités d'ions récupérés pour chaque expérience sont comprises entre 200 000 et 300 000 atomes.

5.3.1 Variation de la fraction d'impulsion

Dans les conditions d'utilisation de la sonde atomique, la fraction d'impulsion varie entre 10 et 20%. L'étude est poursuivie avec le même échantillon de Nickel, en utilisant une fraction d'impulsion $f_p = 10\%$ et $f_p = 15\%$, pour une température de 40K. Les spectres de masse des analyses sont présentés sur la figure 5.6.

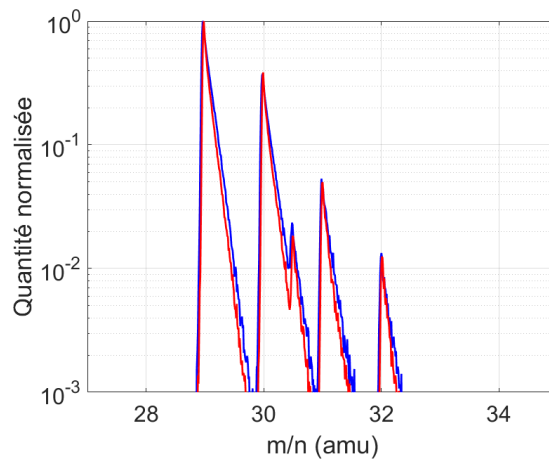


FIGURE 5.6 – Spectres de masse de Ni^+ pour une fraction d'impulsion de 10% (bleu) et de 15% (rouge). Les analyses sont réalisées avec pour une température de 40K

La diminution de la fraction d'impulsion améliore légèrement la résolution en masse. Le tableau 5.2 montre ces mesures.

TABLE 5.2 – Résolution en masse des pics de Ni issus de la figure 5.6

Résolution en masse	$f_p = 10\%$			$f_p = 15\%$		
m/n	29	30	31	29	30	31
FWHM	482	499	516	414	428	387
FW10%M	126	120	135	100	103	107
FW1%M	58	43	46	50	39	11

Notons que la forme du spectre de masse est toujours bien définie et sans artefacts sur les traînes de masse. Les résolutions en masse sont similaires, il y a donc peu de dépendance de la fraction d'impulsion sur la forme du spectre de masse.

5.3.2 Variation de la température

La température est un paramètre important en sonde atomique, car elle définit les conditions d'évaporation par effet de champ. Diminuer la température permet de diminuer l'agitation ther-

mique en surface d'échantillon. Il y a moins de possibilités de mouvement des atomes de surface avant d'être évaporés par effet de champ. La résolution des spectres de masse est améliorée à basse température ($T < 50K$) [5]. C'est pourquoi nous avons analysé deux échantillons : Al pur (figure 5.7.b) et Ni pur (figure 5.7.c) pour vérifier l'influence de ce paramètre. Le spectre de masse d' Al^+ réalisé avec un LEAP, présenté sur la figure 5.7.a, correspond à l'étude précédente (tableau 4.2). Il est utilisé pour comparer la forme des pics de masse et la résolution en masse des deux instruments.

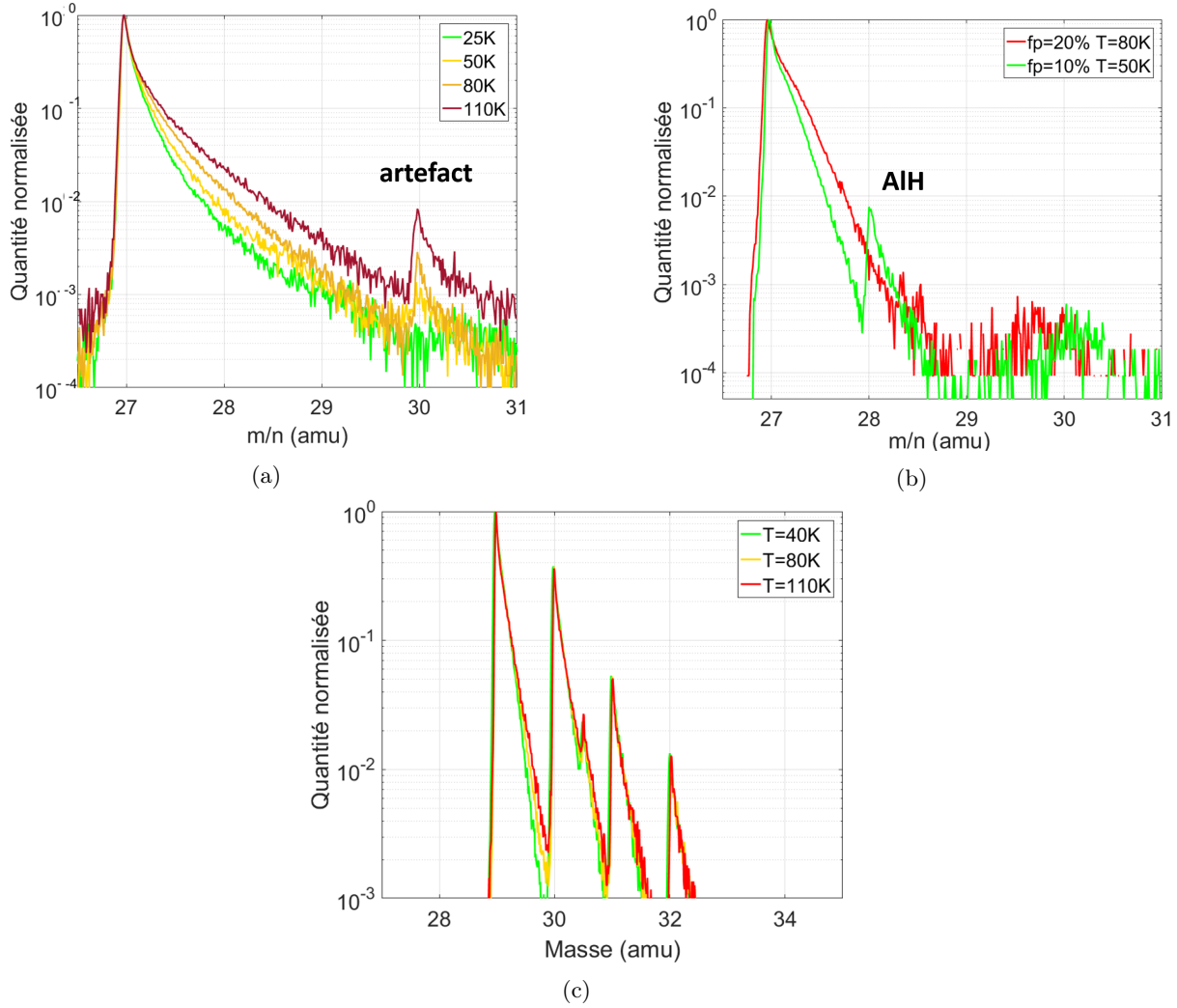


FIGURE 5.7 – (a) Spectres de masse de Al^+ réalisés avec un LEAP 5000 pour différentes températures. (b) Spectres de masse de Al^+ réalisés avec le banc de test pour différentes température. (c) Spectres de masse de Ni^+ réalisés avec le banc de test pour différentes température.

En comparant la forme des pics d' Al^+ obtenus avec le banc de test et avec le LEAP 5000, nous pouvons remarquer deux différences. Premièrement, il est possible de noter un artefact sur le spectre de masse de la figure 5.7.a. Ce second pic correspond à de l'Aluminium Al^+ , mais qui est évaporé sur un rebond de l'impulsion. Deuxièmement, la forme des traînes de masse est différente. Dans le premier cas (figure 5.7.a), la traîne est plus importante. Dans le second cas (figure 5.7.b), le pic présente une pente de traîne plus accentuée. Le pic de masse est plus fin. Les résolutions en masse des analyses d' Al^+ (figure 5.7.a et b) et de Ni^+ (figure 5.7.c) sont

présentées dans le tableau 5.1.

TABLE 5.3 – Résolution en masse des pics de Ni et Al issus de la figure 5.7

	a. Al (27 amu)				b. Al (27 amu)		c. Ni (29 amu)		
Température (K)	25	50	80	100	40	80	100	50	80
FWHM	450	450	300	270	482	483	483	449	385
FW10%M	96	79	55	61	126	94	93	90	71
FW1%M	31	25	17	16	58	43	40	43	35

Nous pouvons remarquer que la résolution en masse à 50% de la sonde atomique banc de test est similaire à la résolution atteignable avec un LEAP. De plus, l'instrument montre de meilleures performances à 10% et 1%. Rappelons que celui-ci n'est pas muni d'une contre-électrode. La vitesse de l'ion évaporé dépend de la décroissance du champ électrique en fonction de sa distance par rapport à la pointe (équation 1.1). L'ajout d'une contre-électrode mise à la masse, permettrait de réduire la distance d'accélération à la distance pointe/contre-électrode (quelques μm) et devrait améliorer la résolution en masse.

5.3.3 Réduction des effets dynamiques

Le premier objectif de la génération d'une impulsion sur la pointe est de réduire les effets dynamiques. Celui-ci est validé par les résultats précédents pour des éléments de masse moyenne (Ni et Al). Il faut maintenant vérifier si cela est valable pour les éléments légers ($< 15 amu$).

Nous avons choisi un échantillon de FeBSi recuit à 500° préparé au FIB en utilisant un faisceau de Gallium [4]. L'échantillon ayant été pollué, d'autres pics que le Fe^{2+} (rouge), Si^{2+} (vert), Fe^{2+} et B^+ (bleu) apparaissent sur le spectre de masse présenté en figure 5.8.b. L'analyse est réalisée avec 300 000 atomes. La figure 5.8.a présente un pic de Fe^{2+} d'un échantillon de FeBSi recuit à 500°C analysé avec un LEAP5000. Celui-ci est utilisé pour comparer la forme des spectres.

L'analyse sur la sonde atomique banc de test montre des pics de masse bien définis. Il n'y a pas d'artefact provoqués par l'impulsion de tension sur la traîne de Fe^{2+} . Le pic d' H^+ n'est pas visible à cause du veto de 400ns (paragraphe 4.4.1). La résolution en masse est grandement améliorée pour les pics de masse légère et moyenne, par rapport à celle obtenue avec un LEAP5000 (tableau 1.1).

TABLE 5.4 – Résolution en masse des spectres issus de la figure 5.8

Résolution en masse	H^+	B^{2+}	B^+	Si^{2+}	Fe^{2+}
FWHM	NA	108	137	174	233
FW10%M	NA	45	50	60	64
FW1%M	NA	23	25	33	30

Lorsque l'on trace le diagramme de Saxey pour les couples d'ions (B^{2+}, Fe^{2+}), (B^+, Fe^{2+}) et (B^{2+}, B^+), la forme de virgule représentative des effets dynamiques remarquée sur l'analyse en LEAP (figure 3.10) n'est plus visible.

Ces derniers résultats confirment que les effets dynamiques sont fortement réduits lorsque l'impulsion est générée sur la pointe.

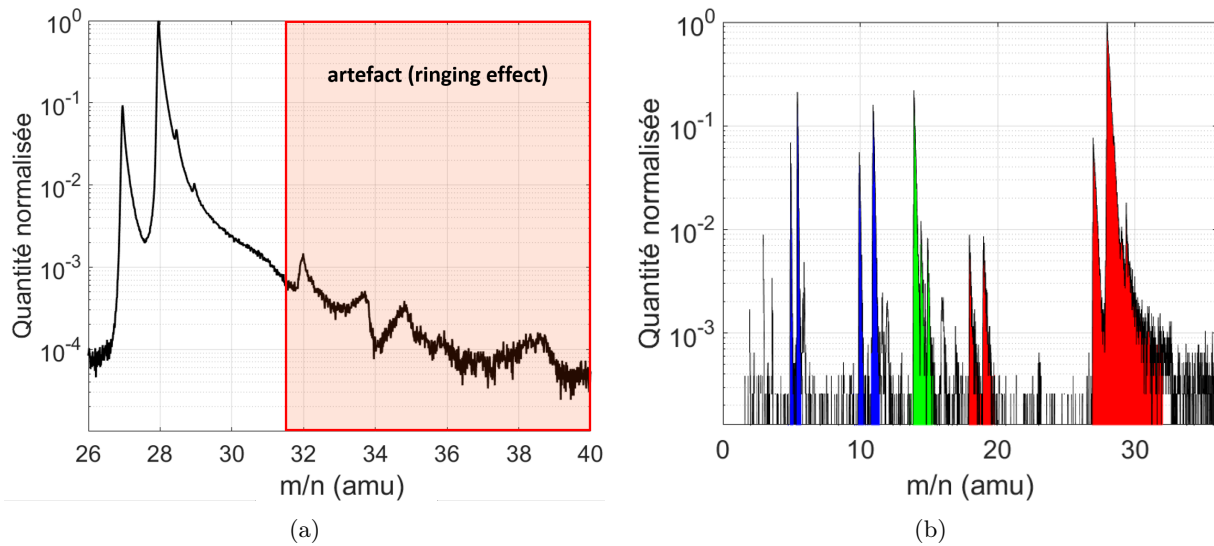


FIGURE 5.8 – (a) Pic de masse de Fe^{2+} d'un échantillon de FeBSi recuit à $500^{\circ}C$ analysé avec un LEAP5000. La zone rouge montre un artefact de mesure appelé "ringing effect". (b) Spectre de masse d'un échantillon de FeBSi recuit à $500^{\circ}C$ réalisé avec la sonde atomique banc de test. (bleu) Bore, (vert) Silicium, (rouge) Fer

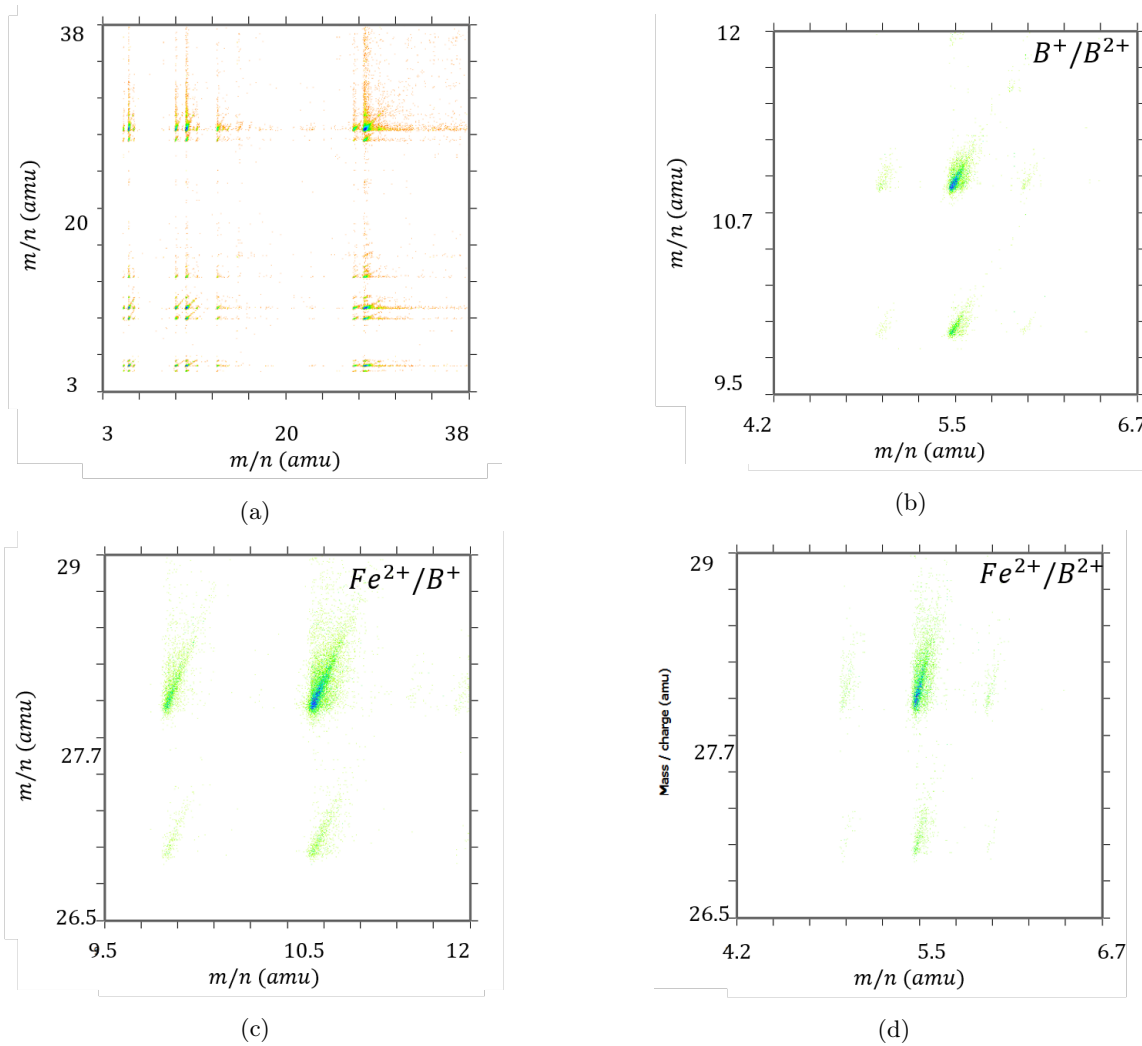


FIGURE 5.9 – (a) Diagramme de Saxey issu du spectre de masse (figure 5.8). (b) Zoom sur la co-évaporation des ions (B^{2+}, B^{+}). (c) Zoom sur la co-évaporation des ions (B^{+}, Fe^{2+}). (d) Zoom sur la co-évaporation des ions (B^{2+}, Fe^{2+})

5.4 Conclusion

Ce chapitre est consacré à la réalisation d'une nouvelle configuration pour optimiser la génération de champ électrique sur la pointe. A l'issue de l'étude sur les effets dynamiques, nous avons décidé d'appliquer une impulsion directement sur la pointe en la couplant sur la haute tension continue. Les résultats sur les différents matériaux montrent que le montage fonctionne. La résolution en masse des matériaux est améliorée, principalement à 10% et 1% sur les éléments de masse légère à lourde. A l'issue d'une étude du diagramme de Saxey, nous avons confirmé que les effets dynamiques avaient disparus.

Bien que la sonde atomique banc de test ne soit pas encore optimisée par l'ajout d'une contre-électrode devant l'échantillon et un blindage électrostatique de l'impulsion, ce montage offre de bonnes perspectives pour le développement de la Sonde Atomique Tomographique à impulsion de tension. Il peut être envisageable de réaliser du FEELS avec cet instrument, car les traînes des pics de masse sont linéaires en échelle logarithmique.

Références

- [1] G. Da Costa, “Chapter Six - Atom Probe Tomography : Detector Issues and Technology,” in *Atom Probe Tomography* (W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, eds.), pp. 155–181, Academic Press, Jan. 2016.
- [2] “CAMECA, 2020,” in <https://www.cameca.com>, 2020.
- [3] A. Cerezo, T. J. Godfrey, and G. D. W. Smith, “Application of a position-sensitive detector to atom probe microanalysis,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 59, pp. 862–866, June 1988. Publisher : American Institute of Physics.
- [4] I. Blum, F. Cuvilly, and W. Lefebvre-Ulrikson, “Atom Probe Sample Preparation,” in *Atom Probe Tomography*, pp. 97–121, Elsevier, 2016.
- [5] L. Zhao, A. Normand, F. Delaroche, B. Ravelo, and F. Vurpillot, “Pulse shaping optimization for improving atom probe tomography,” *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 386, pp. 47–53, July 2015.

La Sonde Atomique Tomographique se distingue des autres instruments d'analyse des matériaux par sa capacité à identifier les particules élémentaires et à les repositionner dans un volume reconstruit. Dans ce sujet de thèse, nous nous sommes concentrés sur la sonde atomique à impulsion de tension, principalement utilisée pour étudier les propriétés physiques des matériaux métalliques.

Les atomes de surface sont évaporés par effet de champ puis récoltés sur un détecteur sensible en temps et en position. Suite à cela, un spectre de masse est tracé avec plusieurs pics correspondants à une quantité d'ions identifiés. La caractérisation de ces espèces élémentaires est possible grâce à une mesure du temps de vol des ions entre la pointe et le détecteur. Enfin grâce à des algorithmes de reconstruction, les atomes sont positionnés dans un volume pour en étudier ses propriétés.

La principale problématique de l'instrument est l'utilisation d'une impulsion de tension qui crée une variation de champ électrique aux abords de la pointe. Cela provoque des variations de vitesse et des aberrations de trajectoire qui agissent sur la forme et l'élargissement des spectres de masse, ainsi que sur la précision des points d'impacts sur le détecteur. Les résolutions en masse et spatiale en sont dégradées.

Au cours des dernières décennies plusieurs pistes d'optimisation ont été étudiées pour améliorer la résolution en masse de l'instrument. Cela se faisant au détriment d'autres paramètres de performance. Deux sondes atomiques tomographiques à impulsions de tension sont actuellement commercialisées par Cameca : la sonde atomique à réflectron et la sonde atomique droite. La première sonde atomique utilise un moyen de compensation d'énergie, le réflectron, qui agit comme un miroir électrostatique déviant les trajectoires des ions. Cela permet de focaliser les temps de vols des ions en fonction de leur énergie cinétique. Grâce à cela la résolution en masse est grandement améliorée, au détriment du rendement de détection qui est dégradé par une grille supplémentaire sur la trajectoire des ions. La seconde sonde atomique présente une meilleure efficacité de détection car rien n'interfère sur la trajectoire de vol des ions. Une des limites est la résolution en masse qui est principalement optimisée pour la caractérisation des éléments de masse moyenne à lourde (ex : Fe, Al, W). Cet instrument reste moyennement per-

formant pour l'identification des éléments tels que l'Hydrogène ou les solutés comme le Bore, le Carbone ou l'Azote, souvent contenus en faible quantité. Un des objectifs de cette thèse repose sur l'optimisation de la résolution en masse de l'instrument.

La première étape de ces travaux consistait à comprendre les principes physiques liés à la Sonde Atomique Tomographique. Cela a permis de définir l'environnement d'étude et les contraintes associées. Ensuite, nous avons décidé d'optimiser la forme de l'impulsion en concevant un nouveau générateur d'impulsions.

Pour cela, il fallait comprendre comment produire une impulsion haute tension répétée à haute fréquence et surtout contrôlable facilement. Diverses technologies d'interrupteurs de puissance ainsi que diverses topologies de générateurs d'impulsions ont été étudiées. Le choix du générateur de Marx composé de SiC-MOSFET s'est avéré le meilleur compromis pour obtenir une impulsion de forme carrée dont les paramètres de fréquence, amplitude et temps de commutation sont contrôlable facilement. Ce générateur a été dimensionné, modélisé puis simulé pour vérifier la qualité de l'impulsion en sortie. La principale limite réside dans la largeur d'impulsion qui est très supérieure à $1ns$. En effet, l'utilisation de SiC-MOSFET contraint à produire une impulsion de plusieurs dizaines de nanoseconde. Cette étude a montré qu'il était difficile de produire une impulsion d'une très courte durée (de l'ordre de $1ns$ ou inférieure) pour une application en sonde atomique. Elle nous a aussi permis d'avoir une bonne vision des technologies à notre disposition.

Le deuxième objectif de cette thèse est d'étudier l'influence de différentes formes d'impulsion sur la trajectoire des ions. Nous avons développé un modèle géométrique de la sonde atomique LEAP 5000 pour simuler précisément l'évolution de la vitesse des ions pendant les trajectoires de vol. Par la suite, nous avons tracé les spectres de masse pour montrer la dépendance de leur forme en fonction de la nature des effets dynamiques créés par l'impulsion. Grâce à l'étude des événements corrélés et la représentation d'un diagramme de Saxey, nous avons visualisé ces effets dynamiques. En parallèle, nous avons aussi quantifié l'évolution des paramètres de reconstructions en fonction de la masse et de la fraction d'impulsion.

Cette étude a permis d'expliquer précisément les causes des dégradations sur les spectres de masse, mais aussi d'autres conséquences telles que les aberrations chromatiques. Nous avons démontré que les impulsions ultra-courtes ($< 100ps$) favorisent l'étude des ions légers ($< 15amu$); alors que les impulsions plus larges ($> 1ns$) favorisent l'étude des ions de masse moyennes à lourdes ($> 15amu$). Il y donc un compromis à faire pour satisfaire nos objectifs. Plusieurs solutions ont été étudiées et deux d'entre-elles sont intéressantes. La première est de produire une impulsion sur la contre-électrode dont la largeur à mi-hauteur correspond au temps de vol moyen des ions entre la pointe et la contre-électrode. Une limite de ce mode d'impulsion est qu'il peut y avoir une introduction des effets dynamiques post-contre électrode, si ces critères ne sont pas respectés. La seconde solution est de produire une impulsion nanoseconde sur la pointe en la couplant à la haute tension. La contre-électrode quant à elle est mise à la masse. Ceci permet d'éliminer directement le champ électrique négatif après la contre-électrode. Les ions sont alors accélérés jusqu'à la vitesse finale.

Cette dernière proposition a été réalisée sur la sonde atomique banc de test du laboratoire avec des générateurs commerciaux PPG et FID. L'instrument n'a pas de contre-électrode, mais à l'issue des résultats expérimentaux, nous avons remarqué une nette amélioration de la résolution des pics de masse à 10% et 1% par rapport à la sonde atomique LEAP 5000. A la fin de cette thèse le montage proposé a été reproduit sur une deuxième sonde atomique du laboratoire (ECOWATAP). Des analyses ont été réalisées à 100kHz . Cela permet de valider le fonctionnement à haute fréquence du montage.

Au cours de l'étude sur les effets dynamiques, l'analyse des spectres de masse a démontré que des informations physiques intrinsèques au matériau sont disponibles en mesurant la pente de la traîne de masse. Bien que la méthode d'extraction de la barrière d'énergie par une équation linéaire montre certaines limites, elle permet de quantifier ce paramètre avec une bonne précision pour toute structure de matériau métallique. Cela nous a permis de développer une nouvelle méthode d'analyse grâce à cette information pour imager la variation des déficits en énergie dans le volume reconstruit. Cette méthode de Spectroscopie des Pertes d'Energie par Evaporation par Effet de Champ ou Field Evaporation Energy Loss Spectroscopy (FEELS), pourrait aider la communauté à mieux comprendre les phénomènes d'évaporation directement à partir des données expérimentales réalisées sur une sonde atomique droite à impulsions de tension.

En conclusion, la Sonde Atomique Tomographique droite telle que le LEAP 5000, actuellement utilisée par la communauté scientifique pourrait être optimisée en générant une impulsion nanoseconde sur la pointe avec la contre-électrode mise à la masse. L'objectif étant de conserver une traîne de masse la plus linéaire possible pour une large gamme de masse d'ions. Ce même instrument peut déjà être utilisé pour réaliser des études complémentaires à partir des données expérimentales, grâce à la technique de FEELS. Les prémisses de cette nouvelle méthode d'étude des matériaux montrent de bonnes perspectives.

Cette annexe explique la méthodologie utilisée sur Lorentz-2E [1] pour simuler le champ électrique dans la sonde atomique (LEAP 5000) et les trajectoires de vol des différents ions.

Simulation du champ électrique dans le LEAP 5000

Rappelons que la géométrie de l'instrument est modélisée suivant une symétrie de révolution selon l'axe X (figure 3.1). La tension continue $V_{DC} = 4kV$ est appliquée positivement sur la pointe et l'impulsion $V_p(t) = 1kV$ est appliquée négativement sur la Local Electrode.

Comme le montre la figure 1, les propriétés de l'impulsion sont définies soit par une équation existante dans le logiciel, soit par un tableau de données.

Dans les simulations, l'impulsion de forme double exponentielle utilisé dans le paragraphe 3.3 provient d'un paramétrage d'une équation existante sur Lorentz. Les impulsions de forme gaussienne ou carrée utilisées dans le paragraphe 3.4, sont issues d'un tableau de valeurs préalablement défini. Notons que le t_0 utilisé pour calculer le temps de vol de chaque ion est celui correspondant à l'extremum de l'impulsion.

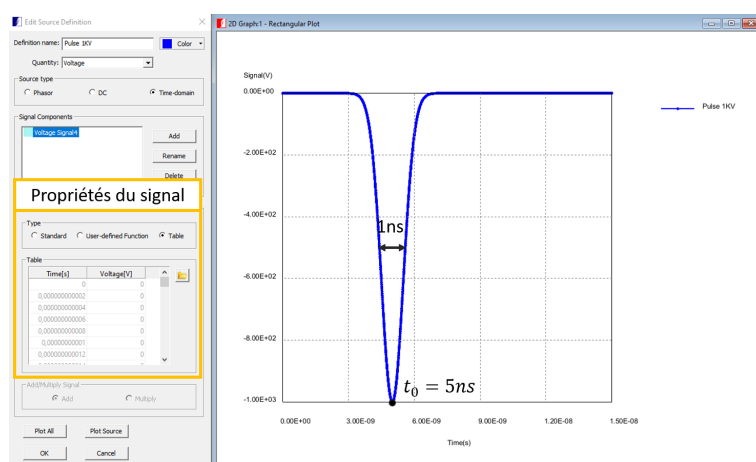


FIGURE 1 – Paramétrage d'une impulsion

Le solveur utilisé fonctionne en "quasi-transient time". L'algorithme utilisé pour ces calculs de champ électrique est la "Boundary Element Method" [2, 3]. Il s'agit d'une méthode de résolution numérique approximative des équations intégrales aux limites. Ainsi le champ électrique est calculé en tout point des différentes surfaces prend en compte la variation de l'impulsion en fonction du temps. Visuellement sur Lorentz-2E, la surface des objets est échantillonnée par des points roses (figure 2.a). Le résultat de la simulation (figure 2.b) montre le champ électrique environnant de la pointe au temps t_0 , soit à $V(t) = 5kV$.

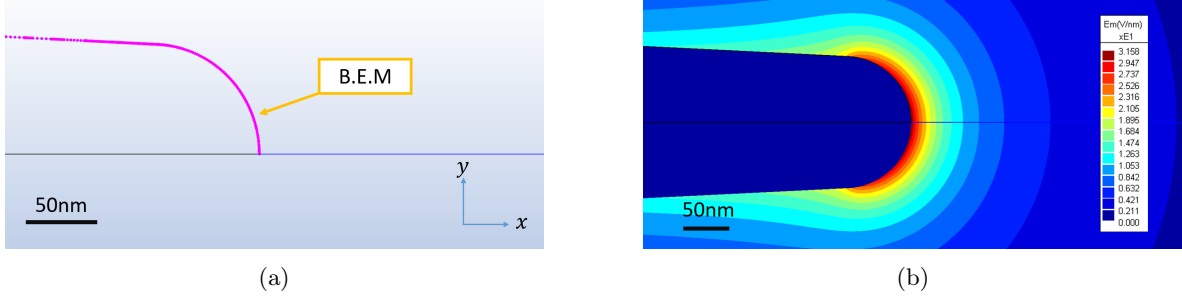


FIGURE 2 – (a) Calcul du champ électrique en tout point de la surface de la pointe par la "Boundary Element Method" en "quasi-transient time" (b) Visualisation de la distribution du champ électrique autour de la surface de la pointe en symétrie de révolution selon l'axe X.

Simulation des trajectoires de vols des ions

Avant de simuler les trajectoires des ions, il est nécessaire de paramétrer les fichiers "Emitters" qui représentent les ions analysés. Chaque "emitter" correspond à une liste d'ions pour lesquels une position (x,y) et un temps t_d de départ sont définis (figure 3.b). Sur la figure 3.a, les "Emitters#i" représentent les listes d'ions H^+ , Al^{3+} , Al^{2+} , Al^+ , W^{4+} , W^{3+} , W^{2+} , pour lesquelles 201 temps de départ ont été définis pour discrétiser la forme de l'impulsion présentée sur la figure (1) utilisé dans le paragraphe 3.4.

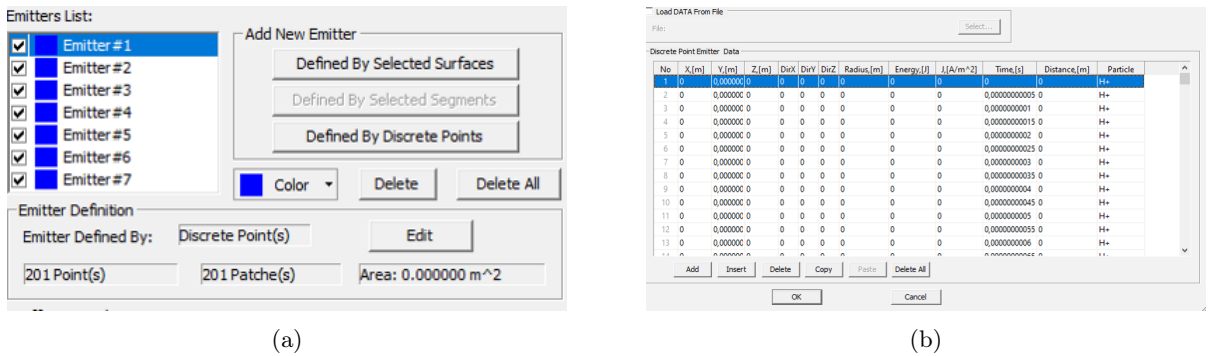


FIGURE 3 – (a) Interface de paramétrage du fichier "Emitter" (b) Paramétrage par élément discret. Définition des temps de départ pour l'ion H^+

Dans le cadre de l'étude sur les aberrations chromatiques présenté dans le paragraphe 3.3.4, le paramétrage du fichier "Emitter" se fait par la sélection de la surface (Figure 3.a, "Defined by selected Surface"). Celle-ci est échantillonnée en 20 points x, y uniformément répartis. Le

temps de départ est paramétré au maximum de l'impulsion utilisé à t_0 .

Ensuite, le solveur utilise l'algorithme Runge Kutta 5 (RK5) [4] pour calculer les trajectoires de chaque ion. Cette méthode d'analyse fonctionne par calculs itératifs basés sur la méthode d'Euler. Le jeu de données en entrées de l'algorithme est une équation différentielle (équation 1) :

$$\begin{cases} \frac{dx}{dy} = f(x, y) \\ y(0) = y_0 \end{cases} \quad (1)$$

A la différence de la méthode Runge Kutta 4 (RK4), l'algorithme RK5 adapte de la pas de temps en fonction de la trajectoire des particules. Par exemple dans les simulations, lorsque l'ion est proche de la pointe, le champ électrique est variable à cause de l'impulsion (figure 4. Le pas d'échantillonnage est très fin. Lorsque l'ion franchit la contre-électrode est entre dans la zone de vol libre, le champ électrique est stable et le pas d'échantillonnage est plus large. Cela permet de gagner en temps de calcul.

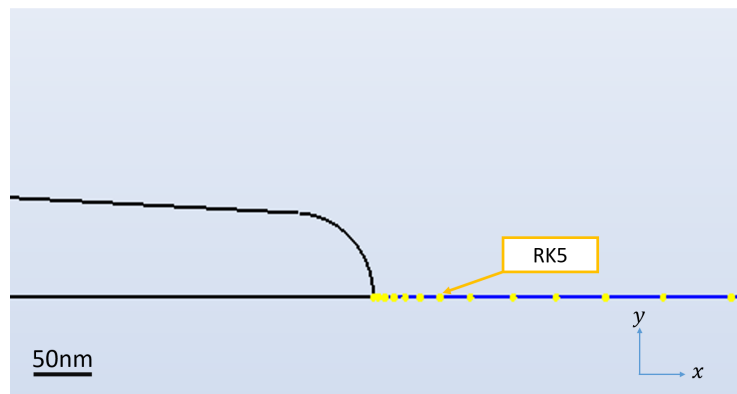
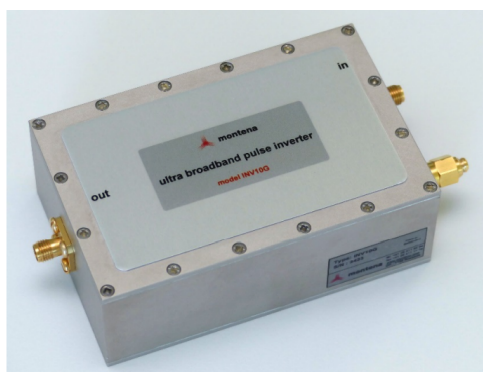


FIGURE 4 – Visualisation des points de mesures sur la trajectoire de l'ion

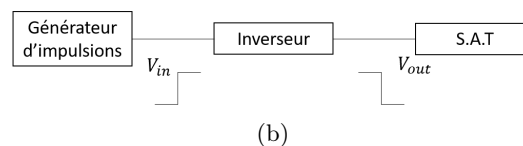
Références

- [1] “Lorentz-2E, 2020,” in <https://www.integratedsoft.com/>, 2020.
- [2] C. Brebbia and L. Wrobel, “Computer Methods in Fluids,” *Pentech Press, Ltd*, pp. pp. 26–48, 1980.
- [3] M. Costabel, “Principles of boundary element methods,” *Computer Physics Reports*, vol. 6, pp. 243–274, Aug. 1987.
- [4] J. Cash and A. Karp, “ACM Transactions on Mathematical Software,” pp. pp. 201–222, 1990.

Les générateurs d'impulsions PPG ou FID du laboratoire génèrent des impulsions positives qu'il est nécessaire d'inverser, afin d'être appliquées sur la contre-électrode.



(a)



(b)

FIGURE 1 – (a) Montena, Ultra broadband pulse inverter, model INV10G [1]. (b) Diagramme du montage pour inverser l'impulsion produite par le générateur. S.A.T : Sonde Atomique Tomographique

L'élément inverseur utilisé provient de chez Montena Technology (figure 1) [1]. Le montage électronique est adapté 50Ω et contient uniquement des composants passifs, ce qui lui permet de fonctionner sans alimentation spécifique. Le générateur d'impulsions est connecté à l'entrée "in" de l'inverseur par une connexion SMA. Le signal de sortie "out" est propagé jusqu'à la contre-électrode.

Références

- [1] M. technology, "Montena, Ultra BrodBand Pulse Inverter, Fiche technique," 2021.

Liste des abréviations

Abréviation	Anglais	Français
APT	Atom Probe Tomography	Sonde Atomique Tomographique
BEM	Boundary Element Method	
BJT	Bipolar Junction Transistor	Transistor à jonction bipolaire
CE	Counter Electrode	Contre électrode
DSRD	Drift Step Recovery Diode	Diode à recouvrement rapide
EDW	Enable Détection Window	Fenêtre de détection activée
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	Spectroscopie des pertes d'électrons
FCC	Face Cubic Centered structure	Structure Cubique à faces centrées
FEELS	Field Evaporation Energy Loss Spectroscopy	Spectroscopie des déficits en énergie par évaporation par effet de champ
FID	Fast Ionization Dynistor	Dynistor à ionisation rapide
FWHM	Full Width at Half Maximum	Largeur à mi-hauteur
GBF	Low frequency generator	Générateur de Basses Fréquences
HCP	Hexagonal Close Packed structure	Structure hexagonale compacte
IGBT	Insulated Gate Bipolar Transistor	Transistor bipolaire à grille isolée
LEAP	Local Electrode Atom Probe	
MCP	Micro-Channel Plate	Galette de micro-canaux
MOSFET	Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistor	Transistor à effet de champ
SAS	Silicon Avalanche Shaper	Interrupteur fonctionnant en régime d'avalanche
SAT	Atom Probe Tomography	Sonde Atomique Tomographique
SMA	SubMiniature Version-A	
(S)TEM	(Scanning) Transmission Electron Microscopes	Microscope Electronique à Transmission (à Balayage)
TOF	Time-Of-Flight	Temps de vol
UWBG	Ultra-Wide Band Gap component	Composant à large bande interdite
ZCE		Zone de Charge d'Espace (ou zone désertée)

Résumé

La Sonde Atomique Tomographique utilise le phénomène d'évaporation par effet de champ pour arracher les atomes de la surface de l'échantillon. Ces ions sont ensuite projetés dans un champ électrique divergent puis récoltés par un détecteur sensible en temps et en position. Enfin, grâce à l'utilisation d'algorithmes de traitement des données, il est alors possible de représenter la composition de cet échantillon en trois dimension à l'échelle atomique, afin d'en définir les propriétés physiques. Cependant la caractérisation de ces éléments dépend principalement de la compréhension des phénomènes d'évaporation par effet de champ, de la résolution en masse et de la résolution spatiale de l'instrument. Actuellement, l'utilisation d'impulsions haute tension pour déclencher le processus d'évaporation par effet de champ n'est pas sans défaut. En effet, la résolution en masse d'une sonde atome droite n'est pas optimale comparée à celle d'une sonde atomique à compensation d'énergie (réflectron). Cependant, elle présente le meilleur rendement de détection.

Ces travaux apportent des solutions afin d'optimiser ce facteur de performance à travers des études approfondies sur la génération d'impulsions haute tension et des phénomènes d'évaporations par effet de champ associés.

Une partie de cette thèse consiste à étudier les différentes technologies électroniques, composants et circuits, permettant la génération d'impulsions haute tension. Par la suite, un modèle géométrique de la sonde atomique est réalisé afin de visualiser l'influence de différentes formes d'impulsions sur les trajectoires de vol des ions. Les résultats des simulations montrent que la variation de champ influence la vitesse des ions. Cela dégrade la forme et la résolution des pics de masse et amplifie les aberrations chromatiques. Ces effets dynamiques sont particulièrement visibles pour les ions légers ($M < 15amu$).

A l'issue de ces recherches, une nouvelle configuration de génération d'impulsion est proposée afin bénéficier des avantages de l'utilisation d'une impulsion nanoseconde. Celle-ci est réalisée expérimentalement sur un banc de test au sein du laboratoire. Les résultats montrent une nette amélioration de la résolution en masse à 10% et 1%.

Par ailleurs, l'analyse des spectres de masse a démontré que des informations physiques intrinsèques au matériau sont disponibles en mesurant la pente de la traîne de masse. Ainsi, il est possible d'extraire la barrière d'énergie des atomes composant l'échantillon à partir des données expérimentales. Les atomes contenus dans la traîne de masse sont ensuite identifiés pour imager la variation des déficits en énergie dans un volume reconstruit. Cette nouvelle méthode de Spectroscopie des Pertes d'Énergie par Évaporation par Effet de Champ est applicable pour tout échantillon analysé en Sonde Atomique droite à impulsion de tension.

Mots-clés :

Effet dynamiques, Générateur d'impulsions, Sonde Atomique Tomographique, Spectroscopie des Pertes d'Énergie par Évaporation par Effet de Champ, Spectrométrie de masse à temps de vol

Abstract

Atom Probe Tomography uses field evaporation phenomena to peel off atoms from the surface of a sample. These ions are projected in a divergent electric field and collected by a time and position sensitive detector. Finally, thanks to the use of data processing algorithms, it is possible to map the composition of this sample in three dimensions near the atomic scale, in order to define its physical properties. However, the characterization of these elements depends mainly on the understanding of the field evaporation phenomena, the mass resolving power and the spatial resolution of the instrument. Currently, the use of high voltage pulses to trigger the field evaporation process is not without flaws. Indeed, the mass resolution of a straight flight path atom probe is not optimal compared to an atom probe with an energy compensation system (reflectron). However, it presents the best detection efficiency.

This work provides solutions to optimize this performance factor through in-depth studies on the generation of the high voltage pulse and the associated field evaporation phenomena.

One part consists in studying the different electronic technologies, components and circuits, allowing the high voltage pulses generation. Then, a geometrical model of the atom probe has been realized in order to visualize the influence of different voltage pulse shapes on the ion flights. The results of the simulations show that the field variation influences the velocity of the ions. This degrades the mass peak shapes and amplifies the chromatic aberrations. These dynamic effects are particularly visible on light ions ($M < 15amu$).

At the end of these investigations, a new configuration of pulse generation is proposed in order to benefit from the advantages of the use of a nanosecond pulse. This has been done experimentally on a test bench in the laboratory. The results show a clear improvement of the mass resolution at 10% and 1%.

Moreover, the analysis of the mass spectra has shown that physical information intrinsic to the material is available by measuring the slope of the mass peak tail. Thus, it is possible to extract the energy barrier of the atoms composing the sample from the experimental data. Then, atoms contained in the mass peak tail are identified to image the variation of energy deficits in a reconstructed volume. This new method of Field Evaporation Energy Loss Spectroscopy is applicable to any sample analyzed by a straight flight voltage pulse atom probe.

Keywords :

Atom Probe Tomography, Dynamic effects, Field Evaporation Energy Loss Spectroscopy, Time-of-flight mass spectrometry, Pulse generator

