

# La sonde atomique tomographique

## Au-delà du microscope, un laboratoire multiphysique

**Lorenzo Rigutti** (lorenzo.rigutti@univ-rouen.fr), **François Vurpillot, Williams Lefebvre** et **Angela Vella**

Groupe de Physique des Matériaux (Université de Rouen Normandie, INSA de Rouen, CNRS), Avenue de l'Université, BP 12, 76801 Saint-Étienne-du-Rouvray Cedex

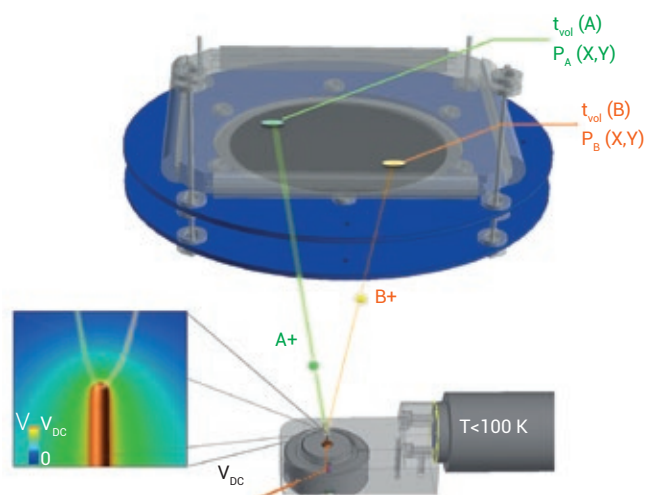
Au cours de la dernière décennie, la sonde atomique tomographique a élargi son domaine d'application, en partie grâce à de nouvelles approches qui l'associent à plusieurs techniques pour l'étude d'un même échantillon, permettant de lier propriétés structurales et fonctionnelles d'une variété croissante de systèmes.

Mais, au-delà de ses capacités d'imagerie et d'analyse, des développements récents montrent qu'elle peut également être considérée comme un laboratoire pour l'étude du comportement de la matière sous champ intense et de l'interaction rayonnement-matière aux échelles nanométrique et atomique.

La sonde atomique tomographique (SAT) est un instrument de microscopie et nano-analyse basé sur l'évaporation par effet de champ des atomes d'une pointe au sommet nanométrique (ou nanopointe). Cette technique (voir la figure 1 et l'encadré 1) a été développée pendant les années 1990 et appliquée alors à l'étude des métaux, l'évaporation étant contrôlée par des impulsions électriques. L'utilisation d'impulsions laser ultrarapides, introduite depuis 2005, a ouvert la technique à l'analyse de matériaux non métalliques. La SAT est actuellement en plein essor dans de nombreux domaines de la science des matériaux (métallurgie physique, étude des

oxydes...) et des nanosciences (vannes de *spin*, jonctions tunnel, hétérostructures...), où elle joue un rôle clé pour mieux appréhender les liens entre la microstructure et les propriétés physiques. Parallèlement, de multiples approches expérimentales ont été développées, d'un côté pour atteindre un niveau toujours plus avancé dans la corrélation entre les caractéristiques structurales et fonctionnelles des matériaux, de l'autre pour aboutir à une plus profonde compréhension des phénomènes d'interaction laser-matière-champ.

Dans cet article, nous allons parcourir ces développements qui font de cet instrument un véritable laboratoire multiphysique.



**1. Principe de la sonde atomique tomographique.** Soumis au potentiel  $V_{DC}$ , les ions  $A^+$  et  $B^+$  sont dirigés vers le détecteur, où leurs temps de vol  $t_{vol}$  et les positions de leurs impacts  $P_A$  et  $P_B$  sont mesurés.

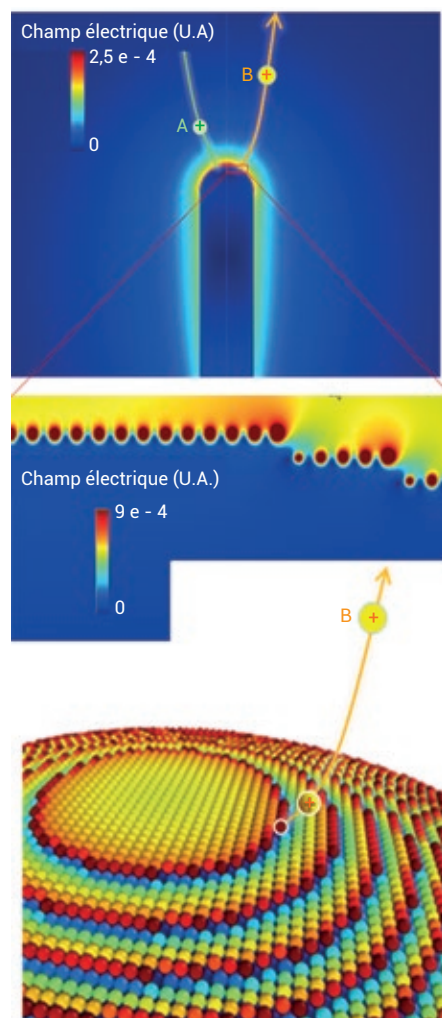
## De l'émission par effet de champ à la sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT) est un instrument unique de nano-analyse quantitative des matériaux (*Atom Probe Tomography* – APT désigne la méthode dans la littérature). Cet instrument, peu connu du grand public, permet de produire une image 3D de la répartition de la matière dans un petit élément de volume ( $100 \times 100 \times 100 \text{ nm}^3$ ) et de mesurer de manière quantitative la composition chimique dans une petite zone arbitraire du volume analysé, avec une résolution spatiale proche des dimensions de l'atome.

Le matériau d'intérêt est préalablement préparé sous la forme d'une aiguille extrêmement fine, ou nanopointe, par procédé électrochimique voire, plus couramment, en utilisant un faisceau d'ions focalisés (*focused ion beam, FIB*). La zone à analyser est contenue dans l'apex de l'échantillon, dont le diamètre fait moins de 100 nm. L'analyse en sonde atomique tomographique repose sur l'érosion contrôlée atome par atome de l'échantillon : chaque atome est arraché de la surface, ionisé, puis projeté vers un détecteur d'ions capable de mesurer précisément le temps de vol  $t_{\text{vol}}$  de l'ion et la position  $P(X,Y)$  de l'impact (fig. 1, p. 4). Après analyse, ces données sont utilisées pour reconstruire une image 3D du petit volume de matière.

Le principe physique fondamental mis en jeu est l'évaporation par effet de champ. Un potentiel  $V_{\text{DC}}$  positif de plusieurs kilovolts est appliqué à l'échantillon. Par effet de pointe, le champ électrique  $E$  ( $E \sim V_{\text{DC}}/R$ , avec  $R$  le rayon de courbure de l'apex) généré peut atteindre à son extrémité plusieurs dizaines de milliards de volts par mètre (entre 10 et 100 V/nm). L'échantillon est placé dans une chambre à vide poussé ( $\sim 10^{-8} \text{ Pa}$ ) pour limiter les risques de claquage électrique. À l'extrémité de l'échantillon, les charges de surface qui génèrent le champ électrique extérieur sont concentrées sur les protubérances locales : les atomes en extrême surface (fig. E1). Pour un champ électrique critique, la force électrostatique considérable (quelques  $10^{-9} \text{ N}$  pour un atome unique) localisée sur ces atomes est suffisante pour briser la force d'adhésion qui lie un atome à ses voisins : l'atome s'évapore par effet de champ. Pendant ce processus, l'atome emporte une ou plusieurs charges positives avec lui, il est ionisé. L'ion généré va être projeté violemment sous l'effet du champ électrostatique régnant entre sa position d'origine sur l'échantillon et l'impact final sur le détecteur. L'échantillon est maintenu à une température cryogénique ( $T < 100 \text{ K}$ ), ce qui limite les vibrations thermiques. Les trajectoires ioniques sont complètement déterministes et calculables. À partir des positions des impacts et de quelques hypothèses simples, les positions d'origine des atomes sont déterminées.

Les ions sont accélérés en suivant sensiblement les lignes de champ vers le détecteur. L'énergie acquise est de la forme  $E_c = n e V_{\text{DC}}$  ( $n$  est l'état de charge de l'ion et  $e$  la charge de l'électron). Elle est de plusieurs keV. Le temps de vol des ions ( $t_{\text{vol}}$ ) va nous renseigner sur leur nature chimique : on parle de



E1. Répartition du champ électrique à la surface de la pointe de l'échantillon. Les ions A et B, chargés positivement, sont éjectés sous l'effet de ce champ.

spectrométrie de masse à temps de vol. Le rapport masse sur charge ( $m/n$ ) est déduit de l'équation de conservation de l'énergie, de la mesure du temps de vol  $t_{\text{vol}}$  et de la distance  $L$  (la longueur de vol) entre l'échantillon et l'impact sur le détecteur :  $m/n = 2 e V_{\text{DC}} (t_{\text{vol}}^2/L^2)$ . Notons que pour mesurer le temps de vol, il faut déclencher l'évaporation par effet de champ, afin de connaître le moment du départ de l'ion de la surface.

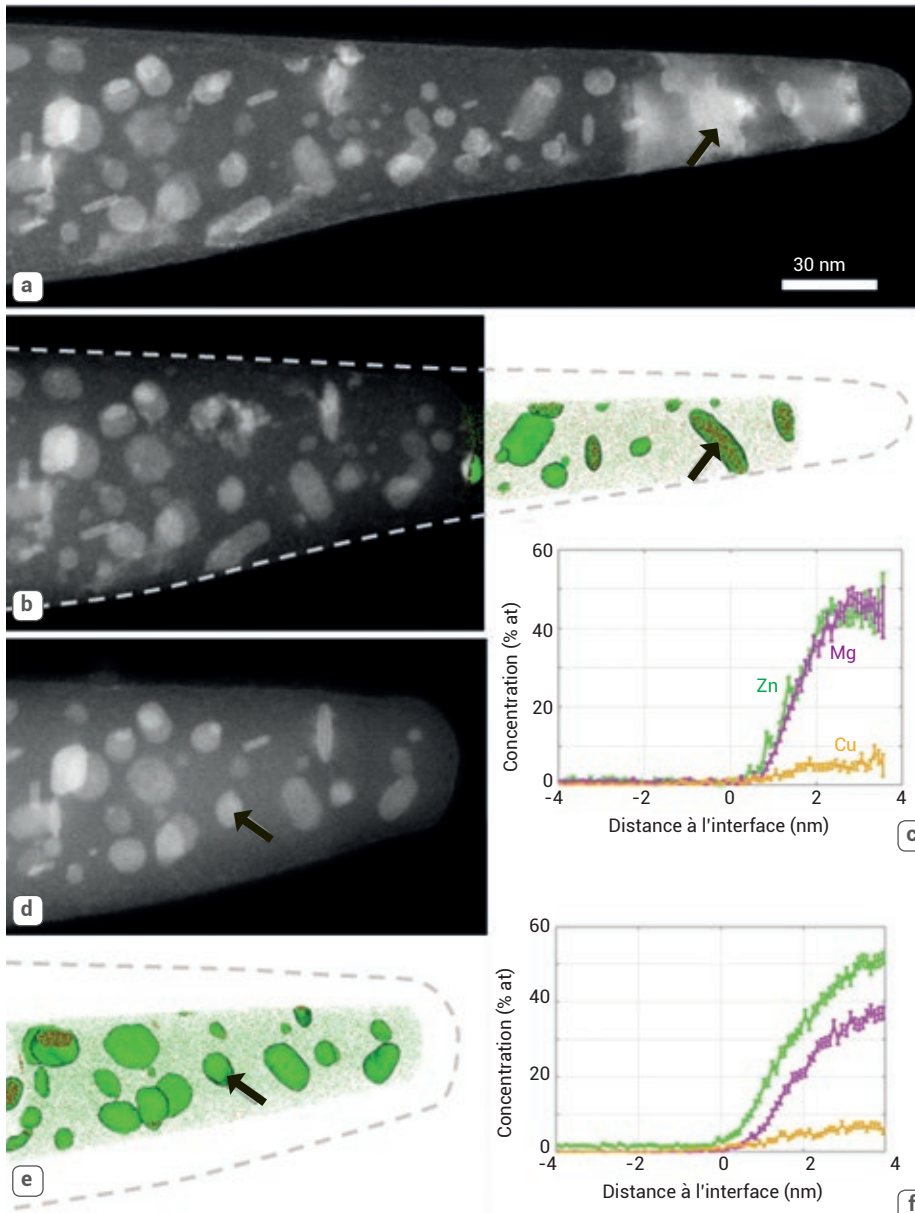
Ce déclenchement se fait de deux manières différentes. On peut soit augmenter brutalement l'intensité du champ électrique par l'application d'une impulsion de tension électrique (tension de quelques centaines de volts et de durée de l'ordre de la nanoseconde), soit augmenter brutalement la température de l'échantillon par une illumination laser (une impulsion laser de durée  $< 10 \text{ ms}$  est focalisée à l'extrémité de l'échantillon et génère des impulsions thermiques de quelques centaines de kelvin de durée  $\sim 1 \text{ ns}$  sur l'échantillon).

## La microscopie corrélative

Un des développements récents concernant la sonde atomique tomographique est celui de la microscopie corrélative, consistant à analyser une même nanopointe par MET (microscopie électronique en transmission) ou STEM (microscopie électronique en transmission en mode balayage, *Scanning Transmission Electron Microscopy*) et ensuite par SAT. L'intérêt d'une approche de microscopie corrélative peut être justifié par différentes situations. Premièrement, il peut être pertinent de lier des informations précises sur la chimie locale d'un nano-objet (par SAT) avec sa structure cristalline (déterminée par MET/STEM). On peut également préciser la géométrie d'un échantillon par MET/STEM afin de disposer de données utiles aux reconstructions de SAT, ce qui est d'un grand intérêt pour l'analyse d'hétérostructures complexes. Une troisième possibilité, illustrée ici, est offerte par la microscopie *in situ*, qui rend possible l'étude de l'évolution, résolue en temps, d'un échantillon sous l'effet de sollicitations appliquées sous le faisceau électronique.

Considérons l'évolution d'une structure de précipitation dans un alliage d'aluminium de très haute résistance mécanique (alliage 7449, contenant 7,5 à 8,7 % de zinc, 1,8 à 2,7 % de magnésium et 1,4 à 2,1 % de cuivre, utilisé dans le domaine aéronautique), au cours d'un vieillissement thermique à 200°C. Dans le système Al-Zn-Mg(-Cu), la décomposition de la solution solide par traitement thermique génère la formation de précipités métastables durcissants, enrichis en éléments d'addition, dont la structure cristalline et la composition chimique évoluent à mesure que la décomposition avance. Si le traitement thermique est suffisamment long, il entraînera la précipitation de la phase d'équilibre ( $MgZn_2$ ) dont résultera une chute des propriétés mécaniques de l'alliage. Un optimum est donc atteint pour une structure de précipitation fine, constituée de précipités métastables.

La figure 2 montre comment l'application d'un traitement thermique *in situ* dans le MET/STEM se traduit par une déstabilisation de la distribution des tailles des précipités de l'alliage étudié, les précipités les plus petits devenant sous-critiques. Cette information partielle sur l'évolution de la structure de précipitation est complétée par les analyses SAT menées avant et après



### 2. Analyse corrélative couplant vieillissement thermique *in situ* en STEM et analyses en sonde atomique tomographique. L'échantillon analysé est un alliage Al-Zn-Mg-Cu contenant des précipités métastables riches en Zn, Mg et Cu.

(a) Avant analyse en SAT, pointe observée en STEM dans un mode d'imagerie où les contrastes clairs sont associés à des zones enrichies en Zn, zones pour lesquelles le numéro atomique moyen est localement plus élevé.

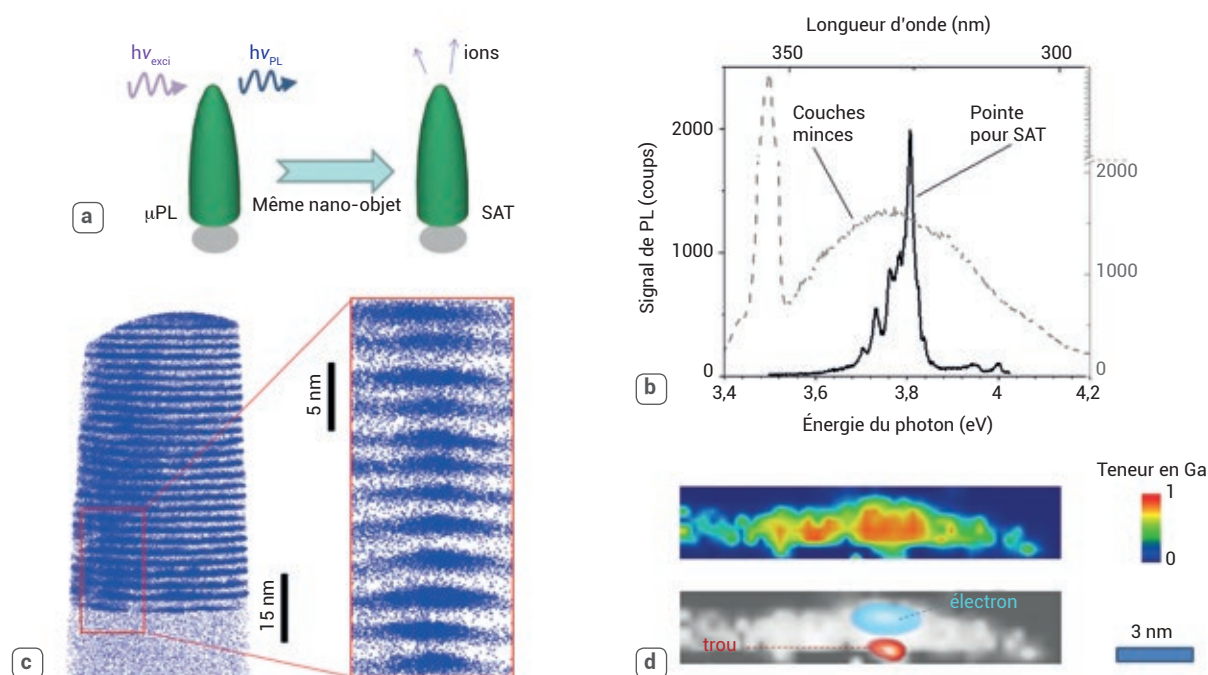
(b) Après analyse en SAT, montage combinant le même échantillon observé en STEM prolongé par la reconstruction SAT montrant la distribution des espèces Zn, Mg et Cu dans et à l'extérieur de précipités identifiés par des isosurfaces de concentration de 10% en Zn (vert).

(c) Profils de concentration au travers de l'interface du précipité indiqué par une flèche sur les figures (a) et (b).

(d) Même échantillon après vieillissement de 30 mn à 200°C *in situ* observé en STEM.

(e) Reconstitution par SAT de l'échantillon observé sur la figure (d). Les plus petits précipités de la figure (a) ne sont plus observés.

(f) Profils de concentration au travers de l'interface du précipité indiqué par une flèche sur les figures (d) et (e), montrant un enrichissement du précipité en zinc (courbe verte) et un appauvrissement en magnésium (courbe violette) par rapport à la figure (c).



### 3. Analyse d'une nanopointe semi-conductrice contenant des boîtes quantiques.

(a) Une nanopointe contenant des émetteurs quantiques est susceptible d'émettre un signal de photoluminescence ( $h\nu_{PL}$ ) lorsqu'elle est éclairée par un laser ( $h\nu_{exci}$ ). La même pointe peut ensuite être analysée en SAT.

(b) Spectre de microphotoluminescence d'une pointe contenant des boîtes quantiques de GaN dans de l'AlN, comparé au spectre d'un ensemble de boîtes sous la forme de couches minces.

(c) Reconstruction structurale de la pointe après analyse en SAT, où les positions des atomes de Ga (en bleu) permettent d'identifier les boîtes quantiques.

En (d), la carte de composition (image du haut) montre également la présence d'aspérités à l'interface inférieure d'une boîte. Dans l'image du bas, le calcul des états fondamentaux des électrons (en bleu) et des trous (en rouge) montre que ces derniers peuvent se localiser dans ces aspérités, avec une diminution de l'énergie de l'état de l'ordre de quelques dizaines de meV.

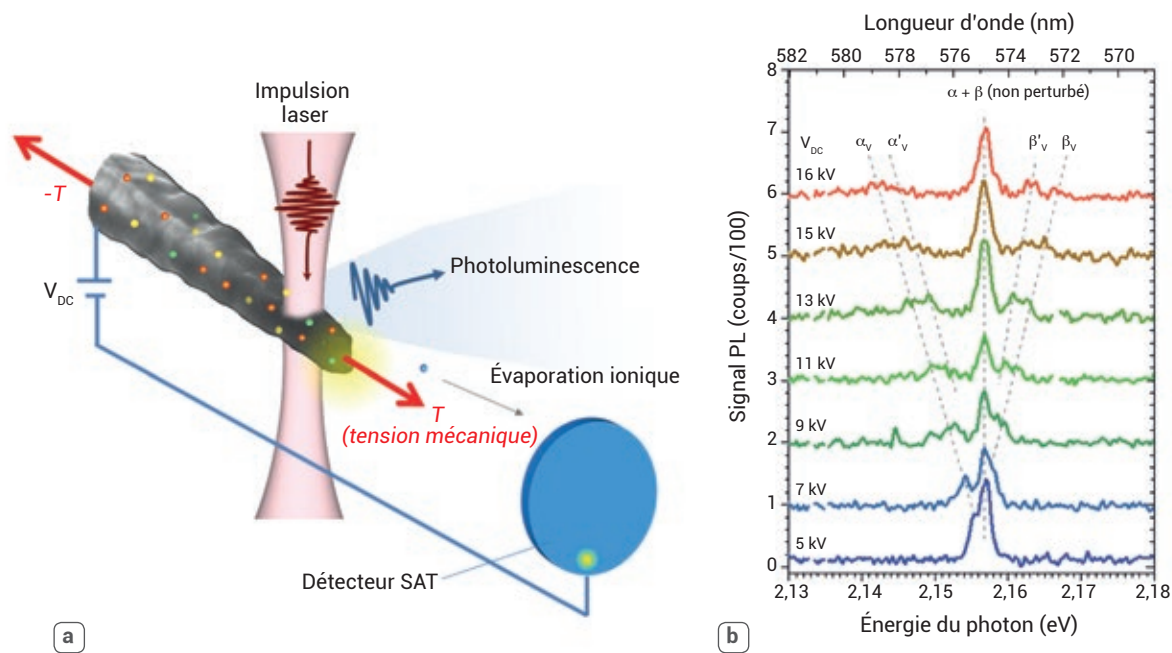
le recuit *in situ*. Ces dernières révèlent qu'en plus de la taille, la composition chimique des précipités évolue également. Ceux-ci s'enrichissent en effet en zinc, le magnésium étant partiellement relâché dans la matrice (fig. 2f), où la limite de solubilité de cet élément est plus élevée à 200°C qu'à 150°C. Cette expérience illustre par conséquent comment une approche par microscopie corrélative combinant MET/STEM et SAT peut permettre de suivre l'effet de sollicitation externe sur un même échantillon.

## Des nanopointes luminescentes

La microscopie corrélative peut se mettre en place également en s'appuyant sur des techniques de spectroscopie optique. L'approche consiste ici à analyser un signal optique produit par une nanopointe, elle-

même étudiée successivement en MET/STEM et/ou en SAT, comme l'illustre la figure 3a. Nous avons récemment démontré qu'il est possible d'élaborer des nanopointes qui conservent la capacité de produire des transitions radiatives malgré l'endommagement surfacique produit par le faisceau d'ions focalisé. La condition pour que ces nano-objets émettent de la luminescence est que les états électroniques soient localisés à une distance suffisante de la surface latérale. Cette condition est satisfaite dans le cas des centres colorés, des boîtes quantiques, ou bien des puits quantiques où les porteurs se localisent dans des minima de potentiel locaux. Ces systèmes sont actuellement à l'étude dans le cadre de la sensorique (technique des capteurs), de la cryptographie quantique et de la technologie de l'information. On remarque que le spectre de microphotoluminescence ( $\mu$ PL) issu d'une pointe nanométrique

(fig. 3b) est constitué de raies fines, émises par des boîtes quantiques uniques de nitrure de gallium (GaN) dans une matrice de nitrure d'aluminium (AlN), alors que le spectre issu de l'échantillon sous forme de couches minces est constitué d'une large bande moyennant une multitude d'émissions qu'on n'arrive pas à distinguer. L'information optique est donc mise en relation avec la reconstruction du volume analysé en SAT (fig. 3c, où l'on voit la distribution des atomes de gallium, ou fig. 3d, où l'on voit une carte de composition). L'analyse par SAT, qui peut être corrigée et complétée par des analyses par STEM ou MET, permet de définir les paramètres morphologiques des boîtes quantiques contenues dans le volume analysé. Ensuite, on calcule les énergies et les symétries des états électroniques confinés dans chaque boîte, comme dans l'exemple de la figure 3d, et on les corrèle avec le



#### 4. Mesure par photoluminescence de la contrainte mécanique induite dans une pointe de diamant par une impulsion laser.

(a) Principe de la mesure de la photoluminescence *in situ* dans une SAT. L'impulsion laser excite simultanément l'évaporation ionique et l'émission lumineuse des émetteurs contenus dans une pointe (dans cette illustration, des centres colorés dans une nano-aiguille de diamant).

(b) La variation de la tension  $V_{DC}$  appliquée à la pointe provoque une tension mécanique  $T$  et la séparation des composantes spectrales  $\alpha_v$  et  $\beta_v$  de la raie principale du centre coloré  $NV^0$ . Le décalage spectral s'échelonne avec le carré de la tension appliquée, et rend possible la mesure de la contrainte qui perturbe l'émission du défaut. (Les raies  $\alpha'_v$  et  $\beta'_v$  sont issues d'un deuxième centre coloré qui ressent une perturbation plus faible.)

spectre de  $\mu PL$ . Ici, nous avons déterminé l'importance des fluctuations des interfaces des boîtes quantiques. Ces fluctuations se traduisent en effet par des minima de potentiel locaux qui peuvent confiner les états des trous dans des régions de taille significativement plus faible que celle de la boîte elle-même, et avec une énergie inférieure (de quelques dizaines de meV) à celle qu'on attendrait en l'absence de ces fluctuations (absence assumée dans les modèles courants).

### Vers une analyse simultanée d'ions et de photons

Ces résultats ont ouvert la possibilité d'exploiter l'impulsion laser qui déclenche l'évaporation ionique dans une SAT pour étudier la photoluminescence *in situ*, schématisée dans la figure 4a. Une première étude de  $\mu PL$  *in situ* a concerné la

contrainte mécanique induite par le champ électrique. L'application d'une tension continue à une nanopointe génère un champ électrique de surface. Ce champ est écranté, comme expliqué dans la prochaine section, par une couche de charge surfacique. Il en résulte une force exercée par le champ sur l'échantillon. La tension mécanique et la contrainte s'échelonnent avec le carré du champ et du potentiel appliqués, de façon analogue à la force qui s'exerce sur les armatures d'un condensateur. La contrainte se transmet également vers la base de la pointe, et est approximativement égale à la tension mécanique totale exercée par le champ divisée par la section transversale de la pointe. La contrainte induite par le champ est un facteur limitant pour les analyses en SAT, car elle peut induire des fractures.

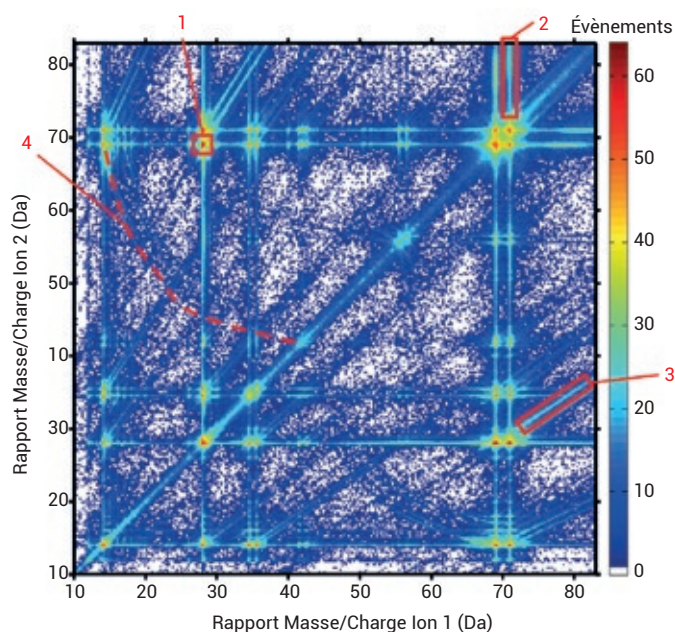
Mais, dans l'avenir, elle pourrait être exploitée pour manipuler des états électroniques. Récemment, nous avons étudié le décalage spectral des raies de photoluminescence de

centres colorés contenus dans des nanopointes de diamant. En particulier, nous avons analysé le complexe neutre ( $NV^0$ ) constitué par une impureté d'azote (N) substitutionnelle et une lacune (V). Lors de l'analyse des nanopointes, le faisceau laser peut être placé sur le sommet de la pointe (on reconnaît cette position car c'est celle qui maximise l'évaporation ionique) ou bien en une autre position sur la pointe. La série de spectres acquis à des potentiels appliqués différents (fig. 4b) montre la séparation progressive de deux composantes, nommées  $\alpha_v$  et  $\beta_v$ , dont le décalage spectral est proportionnel au carré du potentiel appliqué. Il est possible de remonter à la valeur de la contrainte à travers la relation contrainte-décalage spectral connue par la littérature. L'étude de ce décalage en fonction de la position de la tache laser d'excitation permet d'extrapoler les valeurs de la contrainte à l'apex même, qui sont proches du seuil de la relaxation plastique ( $\sim 10$  GPa).



L'évaporation moléculaire est un phénomène très fréquent pour les matériaux diélectriques. Dans les analyses de SAT, la dissociation des espèces moléculaires peut être étudiée à l'aide des diagrammes de corrélation, où l'on reporte dans un histogramme 2D les fréquences des événements de détection multiples issus de la même impulsion en fonction de leur rapport masse/charge. Un exemple de tel histogramme est reporté dans la figure E2. On y reconnaît quatre classes d'évènements : 1) les évaporations corrélées durant une impulsion (par exemple, la trace 1 sur la figure E2 représente l'évaporation corrélée d'un ion  $^{69}\text{Ga}^+$  et d'une molécule ionisée  $\text{N}_2^+$ ) ; 2) les évaporations corrélées où l'un des ions s'évapore sur l'impulsion, et l'autre durant le transitoire de relaxation thermique ; 3) les évaporations corrélées simultanées durant la relaxation thermique ; 4) les réactions de dissociation.

Un évènement de dissociation peut produire deux ou plusieurs fragments (molécules filles), susceptibles d'être détectés. L'ensemble de ces évènements produit une trace dans l'histogramme de corrélation. Dans l'exemple le plus simple d'une dissociation  $\text{AB}^{2+} \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^+$  : si la dissociation a lieu très près de la pointe, les fragments détectés  $\text{A}^+$  et  $\text{B}^+$  ont un rapport masse/charge proche de  $m_{\text{A}}$  et  $m_{\text{B}}$ , respectivement, tandis que si la dissociation a lieu loin de la pointe, les fragments détectés  $\text{A}^+$  et  $\text{B}^+$  ont tous les deux un rapport masse/charge proche de celui  $m_{\text{AB}}/2$  de la molécule mère, au sein de laquelle ils ont été accélérés pendant une grande partie du vol. Pour les cas intermédiaires, les deux évènements ont un rapport masse/charge qui se trouve sur la courbe qui connecte le point  $(m_{\text{A}}, m_{\text{B}})$  au point  $(m_{\text{AB}}/2, m_{\text{AB}}/2)$ . Pour la trace 4,  $\text{A} = ^{69}\text{Ga}^+$  et  $\text{B} = \text{N}^+$ . Il est également possible de détecter les produits de réactions de dissociation plus complexes, impliquant la production de plus de deux fragments ou bien des fragments chargés et neutres. La SAT devient ainsi un « microscope de réaction », permettant d'estimer le temps de vie d'un ion moléculaire dans un champ, les canaux de dissociation, et l'énergie cinétique relâchée durant la réaction.



E2. Diagramme de corrélation 2D représentant le nombre de fragments évaporés d'une pointe de GaN contenant trois isotopes ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{69}\text{Ga}$  et  $^{71}\text{Ga}$ ), issus d'une même impulsion, en fonction de leur rapport masse-sur-charge (exprimé en daltons). Remarquer que l'histogramme est symétrique par rapport à la diagonale.

dans certains matériaux (encadré 2). Ces résultats montrent notamment que les ions sont évaporés dans des états de plus haute énergie que l'état fondamental de la molécule ionisée.

Si le champ électrique intense améliore les propriétés d'absorption de surface des nanopointes, leur géométrie structure leur absorption en créant des points fortement absorbants et des points transparents tout au long de l'échantillon (fig. 5b). Ce façonnage de l'absorption a pu être mis en évidence en couplant les analyses de sonde atomique et de spectroscopie d'absorption de la lumière (spectroscopie modulée spatialement, SMS) sur le même échantillon. Le confinement de l'absorption sur des zones très localisées peut produire de forts échauffements au cœur de l'échantillon qui, dans le cas de la sonde atomique, sont néfastes (rupture de l'échantillon), mais qui peuvent être intéressants dans le cadre du façonnage en profondeur des matériaux semi-conducteurs par un faisceau laser.

## Conclusion

Les derniers développements des études autour de la sonde atomique tomographique ont non seulement contribué à améliorer ses performances en microscopie et analyse chimique des systèmes à la nano-échelle, mais ont ouvert plusieurs lignes de recherche sur l'émission par effet de champ et l'interaction lumière-matière dans un champ électrique intense. Ce sont ces problématiques multiphysiques qui feront l'objet d'une attention particulière au cours des prochaines années. ■

### En savoir plus

A. Menand, et D. Blavette, « Un voyage au cœur des matériaux à l'échelle atomique », *Reflets de la physique*, 4 (2007) 5-9.

D. Blavette, F. Vurpillot et B. Deconihout, « Sonde Atomique Tomographique SAT », *Techniques de l'Ingénieur*, P900-v2 (2013).

F. Vurpillot, W. Lefebvre et X. Sauvage, *Atom Probe Tomography: Put Theory Into Practice*, Academic Press (2016).

Vidéo : « Un instrument et des hommes, l'aventure de la sonde atomique à Rouen » [http://videotheque.cnrs.fr/index.php?urlaction=doc&id\\_doc=4381](http://videotheque.cnrs.fr/index.php?urlaction=doc&id_doc=4381)