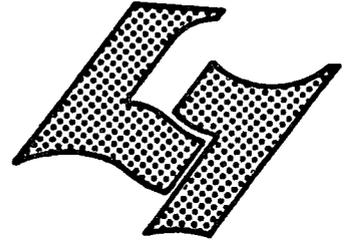


DESS  
1981  
4  
A

CLAUDE BERNARD LYON-I  
Boulevard du 11 Novembre 1918  
69621 VILLEURBANNE



## *Diplôme d'Etudes Supérieures Spécialisées*

**Informaticque documentaire**

\* MEMOIRE DE STAGE

\* NOTE DE SYNTHÈSE



DOSAGE DE L'HYDROGENE  
DANS LES SOLIDES

**AUTEUR** : Christel SCHILLIGER

**DATE** : Juin 1981

DESS  
1981  
4  
A

Cette note de synthèse a été élaborée dans le cadre du  
DESS en informatique documentaire : diplôme sous la responsabilité  
de Monsieur le Professeur R. BOUCHE.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. TOUSSET des  
nombreuses discussions qu'il m'a accordées au cours de la rédaction  
de ce travail.

## TABLE DES MATIERES

---

INTRODUCTION -

METHODE -

1 - LES METHODES THERMIQUES -

1.1 - Extraction en phase métallique solide -

1.1.1 - Principe -

1.1.2 - Appareils classiques -

1.1.3 - Extraction sous gaz porteur : azote et  
ampérométrie -

1.1.4 - Diffusion sous vide -

1.2 - Extraction après fusion du métal -

1.3 - Laser -

1.3.1 - Laser classique -

1.3.2 - Laser pulsé -

2 - LES RAYONNEMENTS ELECTROMAGNETIQUES -

2.1 - Infra-rouge -

2.2 - Raman -

2.3 - Résonance magnétique nucléaire -

3 - LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE -

3.1 - Spectroscopie de pertes d'énergie -

4 - LES TECHNIQUES NEUTRONIQUES -

4.1 - Capture radiative -

4.2 - Radiographie -

4.3 - Diffusion élastique -

5 - LES METHODES IONIQUES -

5.1. - S.I.M.S. -

5.2. - GES -

5.3 - Ionoluminescence -

5.4 - Spectrométrie UVV -

5.5 - Diffusion élastique et recul de protons -

5.6 - Rétrodiffusion de protons : dosage du deutérium -

6 - LES METHODES NUCLEAIRES -

6.1 - Analyse par activation -

6.2 - Réactions sans résonance -

6.2.1 - Principe -

6.2.2 -  $^1\text{H} (t,n) ^3\text{He}$  -

6.2.3 -  $\text{D} (^3\text{He},p) ^4\text{He}$  -

6.3 - Réactions avec résonance -

6.3.1 - Généralités -

6.3.2 -  $^1\text{H}$  ( $^7\text{Li}, \gamma$ )  $2\alpha$  -

6.3.3 -  $^1\text{H}$  ( $^{11}\text{B}, \alpha$ )  $2\alpha$  -

6.3.4 -  $^1\text{H}$  ( $^{19}\text{F}, \alpha \gamma$ )  $^{16}\text{O}$  -

6.3.5 -  $^1\text{H}$  ( $^{15}\text{N}, \alpha \gamma$ )  $^{12}\text{C}$  -

CONCLUSION -

BIBLIOGRAPHIE -

## INTRODUCTION

---

La présence de l'hydrogène dans un métal en modifie considérablement les propriétés physiques (supraconductivité, magnétisme) et mécaniques (ductilité, résistance à la décohésion, ...) (1). Dans l'élaboration et le traitement de nombreux alliages, l'hydrogène est la cause de porosités, de fissures, de fragilisation importante et sa diffusion dans les aciers peut conduire à des processus de rupture différée. Ces aciers constituant fréquemment des organes de sécurité (arbres de commande, boulonnerie pour assemblages, capacités, etc...), un certain nombre de précautions doivent donc être respectées.

L'influence de cet élément sur la surface même des matériaux est loin d'être négligeable dans des domaines aussi variés que la catalyse, les traitements de surface (électrodéposition, revêtements, etc...).

Le phénomène de fragilisation par l'hydrogène pose aussi de sérieux problèmes à des secteurs industriels de pointe, tels que l'industrie nucléaire (2) (cloquage des parois de réacteurs), les industries aéronautique et aérospatiale où une grande fiabilité des pièces est essentielle.

Le dosage de l'hydrogène dans les matériaux suscite donc un intérêt tout particulier dans le domaine métallurgique.

Il en est de même dans le domaine énergétique où les implications sont nombreuses : l'importance du stockage de l'hydrogène dans les hydrures n'est plus à démontrer. On peut noter par ailleurs la fabrication des piles photovoltaïques à partir de silicium amorphe hydrogéné (3).

De telles implications technologiques ont été à la base de l'essor considérable des études sur l'hydrogène dans les matériaux. Dans ce contexte, de nouvelles méthodes ont été développées et des améliorations notables apportées aux moyens de caractérisation déjà existantes.

Le but de notre travail est donc de recenser les méthodes de recherche et/ou de dosage de l'hydrogène les plus utilisées dans les différents domaines. Dans un souci de clarté, nous exposerons successivement les différentes techniques et décrirons leurs résultats en indiquant leurs applications actuelles.

## METHODE

---

### 1 - ANALYSE DU SUJET -

C'est une étape essentielle à la fois pour se fixer des objectifs quant à la finalité du travail, pour poser très précisément le problème et trouver les textes qui donnent une bonne connaissance du sujet.

Dans le cas très particulier des méthodes de dosage de l'hydrogène dans les matériaux, des thèses concernant des points très spécifiques du sujet, et des ouvrages généraux (comme les "Techniques de l'Ingénieur") ont permis de dresser une première liste de références et de trouver les mots-clés nécessaires à toute recherche documentaire.

### 2 - RECHERCHE DES REFERENCES -

#### 2.1 - Recherche manuelle -

Elle a été faite à partir des index suivants :

- index matière INIS, concernant plus spécialement la partie nucléaire,

- index matière des PHYSICS ABSTRACTS,

- index matière des CHEMICAL ABSTRACTS.

Le volume des publications sur ce sujet est tel qu'il a fallu se fixer une limite dans le temps et la recherche n'a été systématique que jusqu'en 1977. Elle s'est poursuivie dans certains cas de proche en proche : c'est ainsi que la bibliographie comporte des articles de 1970.

## 2.2 - Recherche automatisée -

La recherche qui a donné des résultats particulièrement pertinents a été faite sur le fichier des CHEMICAL ABSTRACTS selon l'équation suivante :

## 3 - EXPLOITATION DES REFERENCES -

### Les articles cités proviennent :

- des bibliothèques universitaires de LYON et GRENOBLE,
- des services documentation des centres de Recherche : CTC, CEA, etc...,
- de certains organismes : NTIS, etc...

Un volume trop important de publications, des problèmes de traduction concernant des articles russes et japonais ont empêché de dresser une liste exhaustive de références. Par ailleurs, certains articles ont été impossibles à obtenir : rapports de laboratoires américains, rapports de congrès.

.../...

4 - BIBLIOGRAPHIE -

Les références sont classées par thèmes, car tous les chapitres, voire même certains paragraphes de chapitre sont totalement indépendants et peuvent être pris séparément.

## CHAPITRE 1

---

### LES METHODES THERMIQUES

---

#### 1.1. - EXTRACTION EN PHASE METALLIQUE SOLIDE -

##### 1.1.1. - Principe -

Cette méthode consiste à chauffer dans le vide ou dans une circulation de gaz neutre, un métal au-dessous de son point de fusion. Il se produit alors une diffusion de gaz dissous, le plus léger d'entre-eux diffusant le premier (4).

##### 1.1.2. - Appareils classiques -

L'hydrogène est extrait sous vide ou sous argon et est séparé des autres gaz par un filtre en palladium chaud, puis mesuré sous pression réduite dans un volume étalonné.

Ces appareils tendent à disparaître en raison de dosages trop longs : en moyenne 30 mn pour un échantillon standard de diamètre 12 mm.

1.1.3. - Extraction sous gaz porteur : azote et ampérométrie -

1.1.3.1. - Principe -

L'échantillon, de diamètre 6 mm et de masse 5 g, est chauffé dans un four à 600°C, sous courant d'azote sec. L'hydrogène est entraîné par le gaz porteur, de débit constant, sur un catalyseur d'oxydation et l'eau formée est dosée par ampérométrie à l'aide d'une cellule de Keidel.

1.1.3.2 - Appareillage -

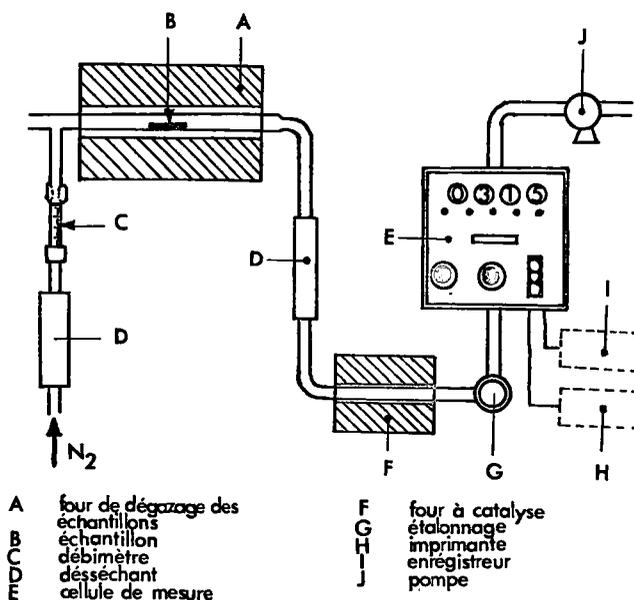


Schéma 1 : Appareil Labormat

issu de (4).

La durée du dosage est de 7 mn.

### 1.1.3.3 - Applications -

Cet appareil sert à doser des aciers ferritiques peu alliés. Son faible encombrement lui permet d'être utilisé dans de nombreux laboratoires.

### 1.1.3.4 - Remarque -

Pour des échantillons plus petits, la mesure de l'hydrogène peut être faite par conductibilité thermique. Le modèle industriel est commercialisé sous le nom de Hymat 200 (4).

### 1.1.4 - Diffusion sous vide -

#### 1.1.4.1 - Principe -

L'hydrogène est extrait pendant la montée en température d'échantillons introduits dans un four chauffé à 800°C (5) (6). Il est dosé dans une colonne chromatographique classique.

#### 1.1.4.2 - Appareillage -

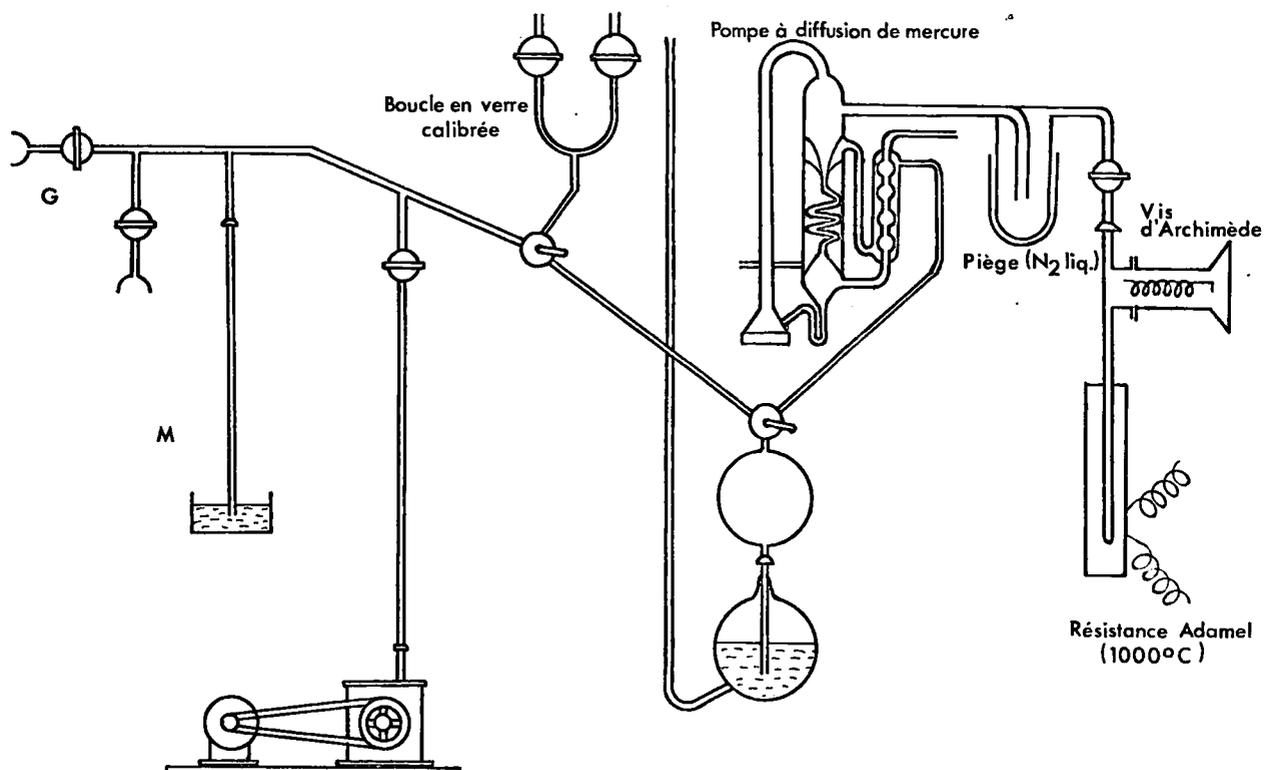


Schéma 2 : issu de (5).

L'ensemble est constitué par :

- un tube S muni d'un système à vis, pour l'introduction des échantillons,
- un four tubulaire permettant d'atteindre 1000°C (F),
- une jauge de Penning reliée à un enregistreur qui permet de mesurer et de suivre l'évolution de la pression dans le tube,
- un piège à azote liquide (C),
- une pompe à diffusion de mercure (P), qui génère un vide secondaire et extrait le gaz à mesure qu'il se dégage,
- une pompe Toepler pour recueillir le gaz et l'accumuler dans une boucle en verre calibrée (B),
- un chromatographe en phase gazeuse classique,
- un système d'introduction de mélanges de gaz pour étalonnage (G) avec prise de vide primaire et mesure de pression par manomètre à mercure (M).

Plusieurs cycles de 4 mn sont nécessaires pour récupérer la totalité de l'hydrogène extrait.

Préparation des échantillons -

- Le poids idéal se situe entre 2 et 3 g.
- La surface est décapée pour diminuer les phénomènes de contamination superficielle : la participation de l'hydrogène de surface à l'analyse peut en effet donner des concentrations supérieures aux concentrations réelles.

#### 1.1.4.3 - Résultats -

La sensibilité est bonne : 0,1 ppm.

Cependant, c'est une méthode encore relativement longue qui demande une mise en oeuvre importante.

#### 1.1.4.4 - Applications -

Cette méthode est appliquée dans l'étude de l'uranium et de ses alliages, pour lesquels des concentrations en hydrogène de 1 ppm suffisent à réduire la ductibilité.

### 1.2 - EXTRACTION APRES FUSION DU METAL -

#### 1.2.1 - Principe -

L'échantillon est placé dans un petit creuset de graphite chauffé dans un four à 1900°C sous atmosphère d'azote. Les gaz dégagés, monoxyde de carbone, hydrogène et azote, sont dirigés par un courant d'azote, maintenu à un débit constant vers une cellule de mesure (7).

1.2.2 - Appareillage -

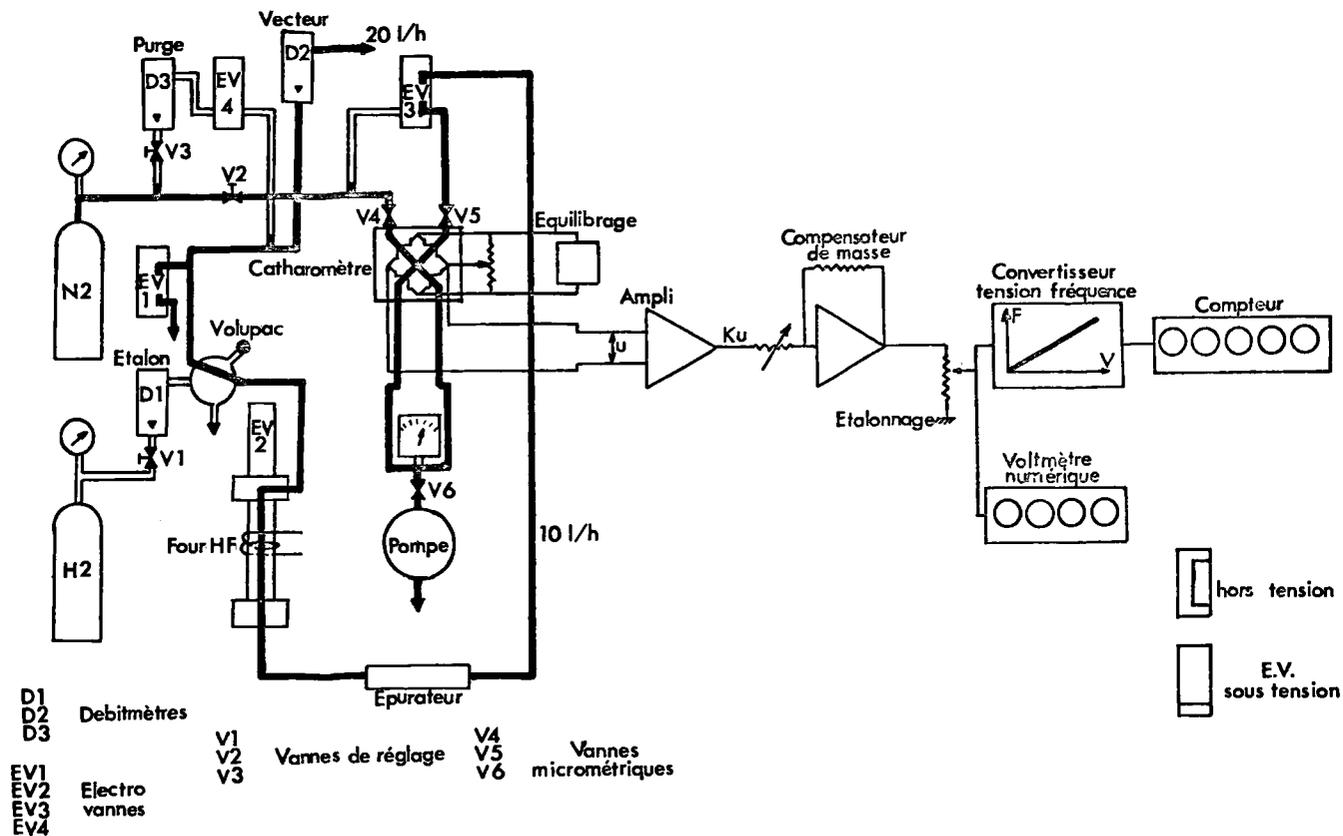


Schéma 3 : Appareil Ithac.

issu de (7).

Le choix de l'azote comme gaz porteur permet une simplification des procédés de mesure : l'azote dégagé par l'échantillon n'a pas d'effet, puisqu'il est de même nature que le gaz porteur. Cependant, certains laboratoires emploient l'argon, qui est plus adapté aux dosages dans les métaux non ferreux (8).

Pour une température de 200°C, les conductibilités thermiques de l'azote et de l'oxyde de carbone sont suffisamment proches pour confondre les deux gaz ; on mesure donc les variations de conductibilité thermique entre l'hydrogène et le gaz porteur. La présence de l'hydrogène dans la cellule de mesure déséquilibre un pont de Wheatstone. La tension  $U$  de déséquilibre du pont est amplifiée et intégrée par un convertisseur numérique tension-fréquence.

### 1.2.3 - Résultats -

La sensibilité est assez bonne : 0,5 ppm dans l'aluminium. Mais on ne peut pas obtenir de tracés de profils.

### 1.2.4 - Applications -

La rapidité de l'analyse en fait une méthode de routine, utilisable dans l'industrie. Elle est appliquée au dosage de l'acier liquide et permet des interventions immédiates : en moins de 5 mn. En effet, si pendant le refroidissement de l'acier liquide, de l'hydrogène en sursaturation s'échappe sous forme gazeuse, des fissures peuvent se former. Il est donc important de contrôler en cours de fabrication, la solubilité de l'hydrogène et sa vitesse de diffusion dans l'acier liquide.

## 1.3 - LASER -

### 1.3.1 - Laser classique -

#### 1.3.1.1 - Principe et appareillage -

Le faisceau laser vaporise une petite zone de l'échantillon : en effet, quand l'onde électromagnétique du faisceau atteint la surface du solide, elle est absorbée sur une faible épaisseur, fonction de l'onde utilisée et de la nature de la cible. La vapeur libérée à la suite de l'impact est dirigée par un courant d'argon sur une membrane semi-perméable sélective, qui reste imperméable à tout autre gaz que l'hydrogène. Celui-ci peut alors traverser et diffuser dans une région où un vide poussé (de l'ordre de  $10^{-9}$  torr) est réalisé par une pompe ionique. Tout passage d'hydrogène à-travers la membrane se traduit par une augmentation de pression que l'on relie à la quantité d'hydrogène dans le gaz porteur à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Le détecteur est calibré en introduisant par électrolyse des quantités connues d'hydrogène (9).

.../...

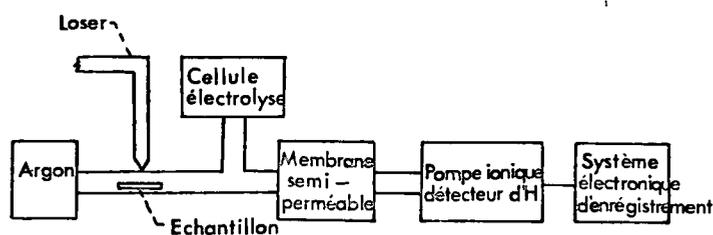


Schéma 4 : issu de (9).

### 1.3.1.2 - Résultats -

La sensibilité est de l'ordre de 10 ppm. Mais le temps d'irradiation est long (de 10 à 30 s) et le diamètre du faisceau laser est de  $300 \mu$ , ce qui entraîne une mauvaise résolution spatiale.

Des améliorations ont été envisagées :

- Utilisation d'un laser pulsé d'intensité plus grande, et de diamètre du faisceau plus petit, afin de diminuer la zone détruite.

- Utilisation d'un détecteur plus sensible ou d'un spectromètre de masse.

### 1.3.2 - Laser pulsé -

#### 1.3.2.1 - Principe et appareillage -

Cette méthode plus récente utilise un laser pulsé géant qui vaporise et ionise un échantillon placé dans une zone de haut vide ( $10^{-7}$  torr). Quand le faisceau incident atteint la surface de l'échantillon, la température s'élève brutalement et il se produit une véritable

.../...

explosion thermique. La surface du matériau volatilisé laisse apparaître après explosion, un cratère. Il se crée dans la phase vapeur, un plasma, constitué d'ions  $H^+$  et de métal, détectés par un scintillateur à feuille mince (10).

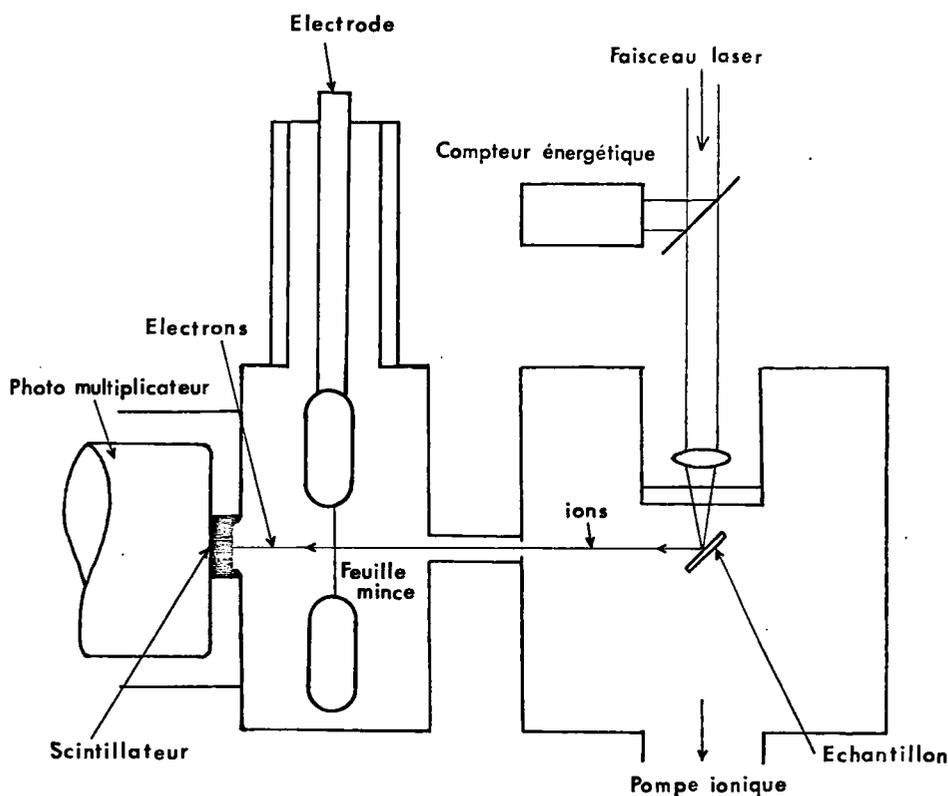


Schéma 5 : issu de (10).

### 1.3.2.2 - Détection -

Le faisceau d'ions pénètre dans le scintillateur et vient frapper une feuille mince d'aluminium, d'épaisseur suffisante pour stopper les ions de numéro atomique élevé. Les protons traversent et créent à l'extrémité de la feuille, des électrons secondaires qui sont à leur tour accélérés dans une couche très mince de scintillateur plastique où ils cèdent leur énergie sous forme de scintillations. Le nombre des photons lumineux est proportionnel à l'énergie de la particule incidente.

1.3.2.3 - Résultats -

L'épaisseur de la couche vaporisée par le laser est de l'ordre de  $(dt)^{1/2}$  où  $d$  est le coefficient de diffusion thermique (environ  $0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$  pour les métaux) et  $t$  le temps d'irradiation par le rayon laser ( $10^{-8} \text{ s}$  pour ce type de laser). Il serait donc possible d'obtenir des tracés de profils avec une résolution de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . La sensibilité est de 1 à 2 ppm. Quant à la résolution spatiale, elle est de l'ordre de  $20 \mu\text{m}$ , ce qui semble satisfaisant.

L'inconvénient est que l'on obtient dans les spectres, 2 pics d'hydrogène.

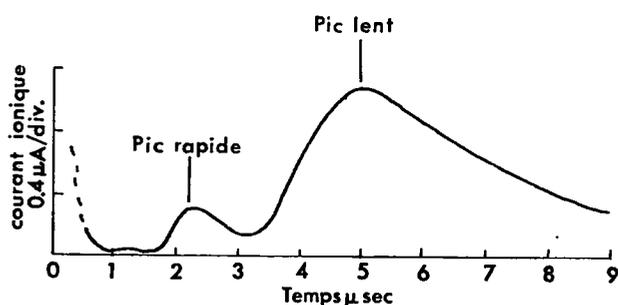


Schéma 6 : issu de (11).

Une explication a été proposée en 1973 par Ehler et Linlor (14) : les ions lents proviendraient du centre du cratère, alors que les ions rapides proviendraient d'une surface autour du cratère, où une petite quantité de l'échantillon a été touchée.

1.3.2.4 - Applications -

Des analyses ont été faites :

- Sur des alliages de titane, à proximité des zones de fracture.
- Sur des échantillons d'uranium, pour étudier les variations d'hydrogène et trouver les défauts de structure.

.../...

## CHAPITRE 2

---

### LES RAYONNEMENTS ELECTROMAGNETIQUES

---

#### 2.1 - INFRA ROUGE -

La spectrophotométrie I.R. couvre un domaine de longueurs d'onde de 2,5  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ .

##### 2.1.1 - Phénomène d'absorption -

L'énergie interne d'une molécule est composée (outre l'énergie de translation), de l'énergie de rotation, de vibration et électronique (qui intervient dans le domaine de l'UV visible). Ces énergies de rotation et vibration sont quantifiées : elles ne peuvent prendre que des valeurs discrètes, et la lumière émise par l'équipement ne sera absorbée par l'échantillon que si elle permet à la molécule de passer de son état énergétique  $E_1$  à son état  $E_2$ , l'énergie apportée étant  $\Delta E = h\nu$ .

Il y aura alors à cette fréquence  $\nu$  un affaiblissement du rayonnement continu émis par l'appareil et donc apparition d'une bande d'absorption.

.../...

Si on fait défiler successivement toutes les fréquences I.R., on peut enregistrer le spectre de la molécule, où l'on observe une série de bandes d'absorption.

### 2.1.2 - Appareillage -

L'énergie rayonnante est fournie par une lampe de Nernst. La lumière est séparée en deux faisceaux : l'un sert de référence, l'autre traverse l'échantillon. Le détecteur les reçoit alternativement à une fréquence rapide et transmet la différence à l'enregistreur.

### 2.1.3 - Résultats -

Les spectres sont souvent très complexes, mais permettent l'identification des produits. La méthode peut être quantitative, mais ne fournit pas de tracés de profils. La zone analysée est de quelques  $\mu\text{m}$ .

### 2.1.4 - Applications -

La spectrométrie I.R., par des conditions expérimentales simples, permet l'identification facile de l'hydrogène de surface, dans de nombreux laboratoires. Elle donne son mode d'incorporation en indiquant les types de liaison.

### 2.1.5 - Exemple -

De nombreuses études ont été faites sur des échantillons de silicium amorphe hydrogéné  $\text{aSi}_{1-x}\text{H}_x$  (12) (13) (14).

Les divers modes de vibration de la liaison Si - H sont responsables de 3 bandes d'absorption (15) :

- balancement :  $650 \text{ cm}^{-1}$

.../...

- cisaillement : 850 - 900 cm<sup>-1</sup>
- extension : 2000 - 2100 cm<sup>-1</sup>

| Fréquence<br>cm <sup>-1</sup> | Vibration  |
|-------------------------------|--|
| 650                           | Si - H   |
| 850                           | Si - H <sub>2</sub><br>Si - H <sub>3</sub><br>ou (Si - H <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> |
| 2000                          | Si - H   |
| 2090                          | Si - H <sub>2</sub>  |
| 2140                          | Si - H   |

Tableau 1 : issu de (12).

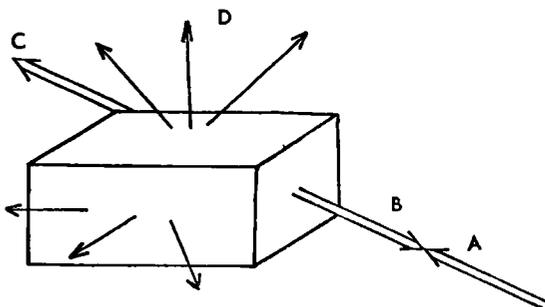
## 2.2 - RAMAN -

La spectrophotométrie Raman complète l'infra-rouge. La gamme de longueurs d'onde étudiée est plus importante.

### 2.2.1 - Effet Raman -

C'est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu matériel.

.../...



- A : radiation excitatrice de fréquence  $\nu_0$
- B : réflexion de fréquence  $\nu_0$
- C : transmission de fréquence  $\nu_0$
- D : diffusion Rayleigh de fréquence  $\nu_0$   
Raman de fréquence  $\nu_d \neq \nu_0$

Schéma 7 : issu de (16).

### 2.2.2 - Résultats -

Le spectre constitue une fiche caractéristique d'une substance. Il ne faut cependant pas espérer détecter des traces, sauf en résonance où on choisit une radiation excitatrice proche d'une bande d'absorption électronique de l'échantillon.

On constate des améliorations notables depuis l'utilisation des faisceaux laser.

### 2.2.3 - Applications -

Cette méthode nécessite des échantillons peu opaques, ce qui la limite dans le cas des métaux et alliages (17).

.../...

Elle est appliquée dans l'étude du silicium amorphe, en complément de l'I.R. (14).

## 2.3 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE -

### 2.3.1 - Principe -

La RMN est basée sur la mesure de l'énergie électromagnétique absorbée par les noyaux d'hydrogène placés dans un puissant champ magnétique continu et mis en vibration à la fréquence de résonance magnétique nucléaire par un champ électromagnétique de radiofréquences superposé.

L'énergie absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène présents dans le volume.

### On distingue deux types de RMN -

- A haute résolution : elle s'applique aux liquides, mais une extension aux solides peut être envisagée pour l'étude des polymères et des phases absorbées sur solides.

- A large bande : elle s'applique aux solides.

### 2.3.2 - Application aux solides -

Dans les solides, les effets dipôle-dipôle et les substances paramagnétiques élargissent considérablement les raies de résonance et interdisent la mesure des déplacements chimiques et des interactions spin-spin. Mais la méthode permet par la mesure de la largeur de la raie et des

.../...

temps de relaxation d'accéder à des paramètres de structure cristalline et à la stéréorégularité des polymères (17).

### 2.3.3 - Appareillage -

- Spectromètre à ondes continues : il comporte un champ magnétique, un oscillateur radiofréquence, un récepteur de radiofréquence et un enregistreur.

- Spectromètre à impulsion (18) : on soumet l'échantillon à un champ électromagnétique intense pendant un temps très court et on étudie la décroissance du signal d'induction ainsi créé. C'est une technique en pleine extension.

### 2.3.4 - Résultats -

La RMN reste une méthode qualitative qui fournit des renseignements sur les structures des solides.

### 2.3.5 - Applications -

La RMN présente de l'intérêt dans les cas suivants :

- mesure du coefficient de diffusion de l'hydrogène (18) (19),

- étude des polymères : on utilise la méthode à large bande ou la méthode de l'écho de spin,

- étude des molécules adsorbées : on peut utiliser la RMN à haute résolution.

CHAPITRE 3

---

LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

---

3.1 - SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ENERGIE -

3.1.1 - Principe -

Cette méthode, qui s'applique aux espèces adsorbées, consiste à étudier les pertes d'énergie caractéristiques au voisinage du pic élastique, qui se produisent sous l'effet d'un faisceau d'électrons de très faible énergie (de 1 à 10 eV).

Ces pertes correspondent à l'excitation des modes vibratoires de surface (20).

.../...

### 3.1.2 - Spectre obtenu -

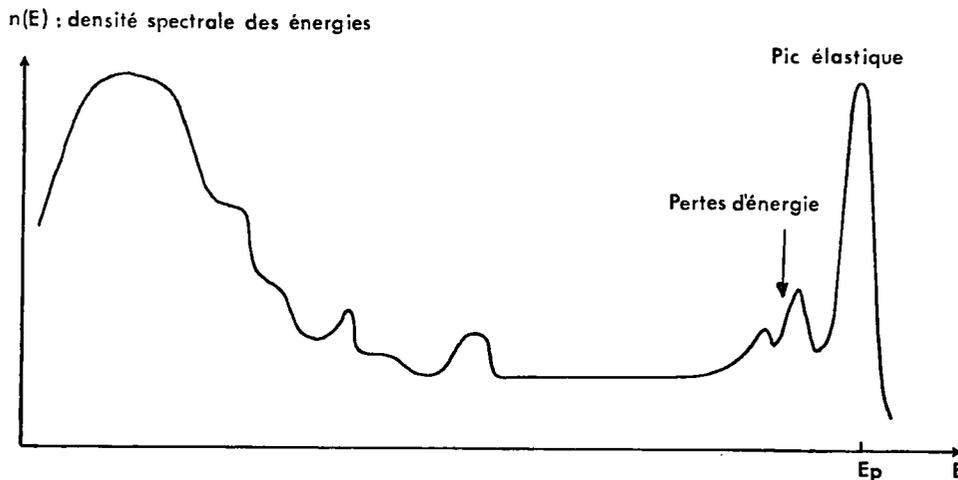


Schéma 8 : Densité spectrale des énergies des électrons secondaires.

issu de (21).

- Le pic élastique correspond à l'énergie  $E_p$  des électrons incidents, et est dû aux électrons rétrodiffusés élastiquement par la cible ; il sert de référence.

- Les pics de perte sont produits par les électrons primaires, ayant perdu une quantité discrète d'énergie en excitations collectives des électrons de valence dans le solide (21).

### 3.1.3 - Résultats -

La résolution est de l'ordre de 7 à 10 meV. Cette méthode peut être complétée par la spectrométrie I.R.

#### 3.1.4 - Applications -

L'identification des pertes caractéristiques, l'étude de leur position et de leurs intensités permettent de définir la nature chimique des espèces chimisorbées, la géométrie des sites d'adsorption, les liaisons des atomes de l'adsorbat entre-eux et avec la surface (20).

#### 3.1.5 - Exemple -

La méthode a été utilisée pour étudier l'hydrogène adsorbé à la température ambiante sur des échantillons de tantale et de platine (22). La perte d'énergie à 13 eV au-dessous du pic élastique est attribuée à l'excitation des transitions entre niveaux électroniques de la liaison moléculaire de l'hydrogène. On en déduit que l'adsorption de l'hydrogène sur les métaux comporte deux étapes :

- chimisorption sous forme atomique,

- puis, pour des quantités plus élevées, l'hydrogène pourrait se lier faiblement à l'hydrogène chimisorbé de la première étape.

CHAPITRE 4

---

LES METHODES NEUTRONIQUES

---

4.1 - CAPTURE RADIATIVE -

4.1.1 - Principe -

Cette méthode utilise la réaction  $^1\text{H} (n, \gamma) ^2\text{H}$ . L'échantillon hydrogéné est bombardé par des neutrons thermiques, d'énergie 0,025 eV. La valeur de la section efficace est, dans ce cas de 0,33 barn : c'est donc une réaction très probable.

Lors d'une capture, la conservation de l'énergie se traduit par émission de rayons  $\gamma$  prompts, d'énergie 2,23 MeV, détectés par un cristal NaI, dopé au thallium.

4.1.2 - Source de neutrons -

On utilise soit des réacteurs, soit des sources isotopiques (252 Cf, 241 Am - Be, ...), soit encore des accélérateurs.

.../...

#### 4.1.3 - Résultats -

Les limites de détection dépendent des flux de neutrons disponibles et des performances de l'équipement de mesure.

Pour des flux d'environ  $10^{10}$  neutrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , elles peuvent être inférieures à  $10^{-3}$   $\mu\text{g}$ .

#### 4.1.4 - Applications -

Cette méthode peut être rendue très spécifique, et compte-tenu de la pénétration des rayonnements mis en jeu, elle permet d'analyser des échantillons de très grands volumes. Elle est d'application assez générale : presque tous les éléments sont dosables. Son inconvénient est la manipulation des neutrons, toujours assez délicate. La sécurité de l'opérateur exige que les appareils soient entourés de protections biologiques lourdes.

### 4.2 - RADIOGRAPHIE -

Cette méthode est basée sur le ralentissement des neutrons, qui est d'autant plus important que les masses des noyaux heurtés sont plus petites (donc plus proches de la masse des neutrons). Le ralentissement le plus grand se produit donc à la suite de chocs avec les noyaux d'hydrogène (23).

#### 4.2.1 - Principe -

L'échantillon est bombardé par un faisceau de neutrons. Pendant leur parcours dans la matière, ceux-ci peuvent être absorbés, ou diffusés, ou bien ils peuvent traverser. La gamme de leurs coefficients d'absorption est très large, ce qui entraîne d'excellents contrastes dans la radiographie (24) (25) (26).

.../...

#### 4.2.2 - Résultats -

Ce procédé permet de détecter 150 ppm d'hydrogène. Mais il reste surtout qualitatif.

#### 4.2.3 - Applications -

La radiographie a été utilisée pour détecter des explosifs hydrogénés. Les neutrons traversent facilement la paroi du container métallique et sont atténués par l'hydrogène de l'explosif.

Elle est aussi utilisée pour doser l'hydrogène dans les métaux, pour détecter les impuretés dans les composés électroniques (24).

### 4.3 - DIFFUSION ELASTIQUE -

Cette méthode, comme la précédente, est basée sur le ralentissement des neutrons.

#### 4.3.1 - Principe -

On envoie des neutrons rapides à haute énergie, sur le matériau à analyser et on compte les neutrons ralentis par des collisions successives avec les noyaux des atomes d'hydrogène contenus dans l'échantillon, au niveau de l'agitation thermique (26).

Les sources de neutrons sont des accélérateurs, des réacteurs, des sources isotopiques :  $^{252}\text{Cf}$  (27),  $^{241}\text{Am} - \text{Be}$  (26).

.../...

#### 4.3.2 - Détecteurs -

On utilise des compteurs proportionnels :  $^3\text{He}$ ,  $\text{BF}_3$ , qui sont sensibles uniquement aux neutrons lents.

Il y a proportionnalité entre la densité des neutrons ralentis et la concentration en hydrogène.

#### 4.3.3 - Résultats -

Cette méthode est surtout qualitative : elle permet de détecter l'hydrogène, même à-travers des parois métalliques. Mais les profils de concentration restent très médiocres et les publications indiquent très peu de résultats précis.

#### 4.3.4 - Applications -

Cette méthode est sensible à de nombreux phénomènes et nécessite beaucoup de soins dans le choix des échantillons et des conditions expérimentales. Elle est surtout employée pour le dosage de l'humidité dans les solides (26).

## CHAPITRE 5

---

### LES METHODES IONIQUES

---

#### 5.1 - S.I.M.S. -

ou "Secondary ion mass spectroscopy".

##### 5.1.1 - Principe -

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions primaires de quelques keV, ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ) qui vient frapper les atomes du solide. Certains de ces ions (en proportion très faible) subissent une rétrodiffusion. D'autres pénètrent dans le solide où ils transmettent leur énergie aux atomes du réseau au cours de collisions en chaîne. Des atomes plus ou moins ionisés sont éjectés : c'est le phénomène de pulvérisation. La fraction ionisée constitue l'émission ionique secondaire et est analysée par un spectromètre de masse (en fonction du rapport masse/charge) (20).

La méthode initiale a rencontré des problèmes au niveau de la détection des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{H}^-$ , le bruit de fond étant très important. Il y a eu des améliorations en dosant d'autres signaux du type  $\text{MH}^+$  ou  $\text{MH}^-$  ; M représentant un métal (28).

.../...

5.1.2 - Appareillage -

On distingue trois sortes d'appareils :

- Analyseur ionique : la surface est bombardée par un faisceau d'ions de densité uniforme. On obtient une image stigmatique de la partie centrale après filtrage en masse.

- Microsonde ionique : on associe à l'analyse par la spectrométrie de masse des ions secondaires émis par la surface, une visualisation des régions d'émission de ces ions (29). La résolution spatiale de l'image obtenue est inférieure à 30  $\mu\text{m}$  (31).

- Spectromètre de masse quadripolaire : c'est l'appareil le plus souvent utilisé en S.I.M.S.

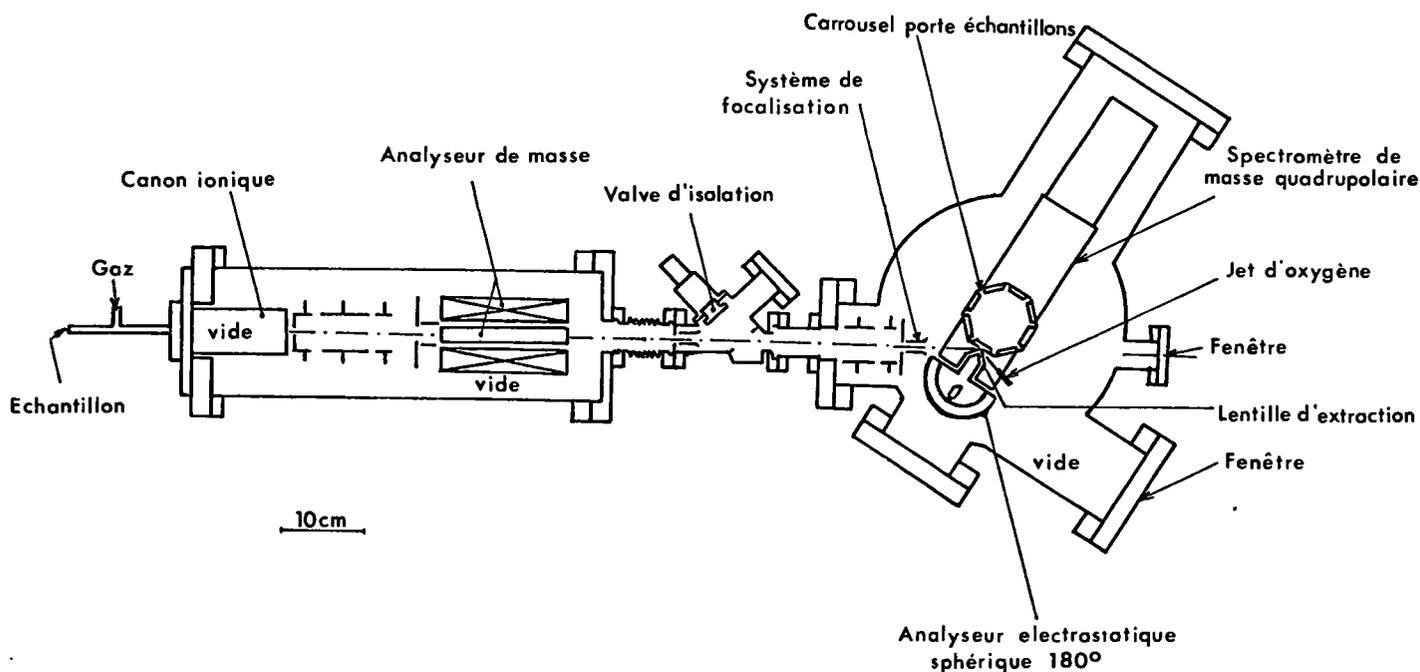


Schéma 9 : issu de (30).

### 5.1.3 - Améliorations technologiques -

#### 5.1.3.1 - Réduction de la contamination par l'hydrogène -

- Une pression de  $10^{-10}$  torr dans la zone de l'échantillon réduit la condensation de l'hydrogène en surface.

- Le faisceau d'ions primaires est analysé par un filtre ExB, pour éliminer les ions hydrogène incidents (31) (32).

#### 5.1.3.2 - Réduction du bruit de fond -

C'est le rôle de la lentille d'extraction : seuls les ions issus d'une petite zone de cratère pénètrent à l'intérieur de l'analyseur sphérique électrostatique.

#### 5.1.3.3 - Choix du faisceau incident -

De nombreux laboratoires utilisent encore des faisceaux d'ions  $\text{Ar}^+$ . Mais l'emploi du jet d'oxygène augmente la sensibilité d'analyse des atomes électropositifs ( $\text{H}^+$  dans ce cas). Quant au jet de césium, il peut multiplier par plusieurs milliers de fois les rendements d'émission ionique, en augmentant la probabilité d'éjection des atomes hors de la cible à l'état d'ions  $\text{H}^-$  (20).

Les meilleurs résultats sont obtenus avec un faisceau d'ions  $\text{Cs}^+$  de 3 keV, sous une incidence de  $60^\circ$  (32) (33).

### 5.1.4 - Résultats -

La sensibilité est relativement bonne : de 10 à 100 ppm.

On peut obtenir des profils de répartition avec des résolutions en profondeur inférieures à 50 Å (32).

#### 5.1.5 - Applications -

Les ions détectés correspondent à des atomes issus des premières couches atomiques : c'est donc une analyse de surface qui permet le dosage simultané de nombreux éléments (34) (sauf l'hélium). La méthode peut encore être améliorée par l'utilisation de cibles standards, particulièrement pour l'étude du silicium amorphe (35).

#### 5.2 - G.E.S. -

ou "Gas emission during sputtering".

Cette méthode ne présente que peu de différences avec la précédente, à laquelle elle peut être rattachée.

##### 5.2.1 - Principe -

Un faisceau d'ions  $Ar^+$ , de faible énergie (2 keV) bombarde un échantillon, dont une partie est pulvérisée à la suite de phénomènes de collisions en chaîne. Les gaz émis sont analysés par un spectromètre de masse.

##### 5.2.2 - Résultats -

La zone analysée est de l'ordre du  $\mu m$ . Les résolutions en profondeur sont inférieures à 40 Å.

.../...

### 5.2.3 - Applications -

Cette méthode est utilisée pour la détection du deutérium et du tritium dans les études des hydrures et celles des cibles tritiées servant à la production neutronique (36).

## 5.3 - IONOLUMINESCENCE -

### 5.3.1 - Principe -

L'ionoluminescence ne diffère de la méthode S.I.M.S. que par le mode d'analyse des ions émis. L'échantillon est de même bombardé par un faisceau d'ions de quelques keV (le plus souvent de l'argon). Il s'en suit un phénomène de pulvérisation. Le processus de collisions en chaîne conduit à des transferts d'énergie suffisamment grands pour permettre aux particules éjectées d'être excitées (37). Leur désexcitation se produit hors de la cible à une distance telle que les niveaux électroniques de la particule émettrice ne soient pas perturbés par la présence du solide (38) (39).

Pour l'hydrogène, on s'intéresse à la raie optique 6563 Å.

5.3.2 - Appareillage -

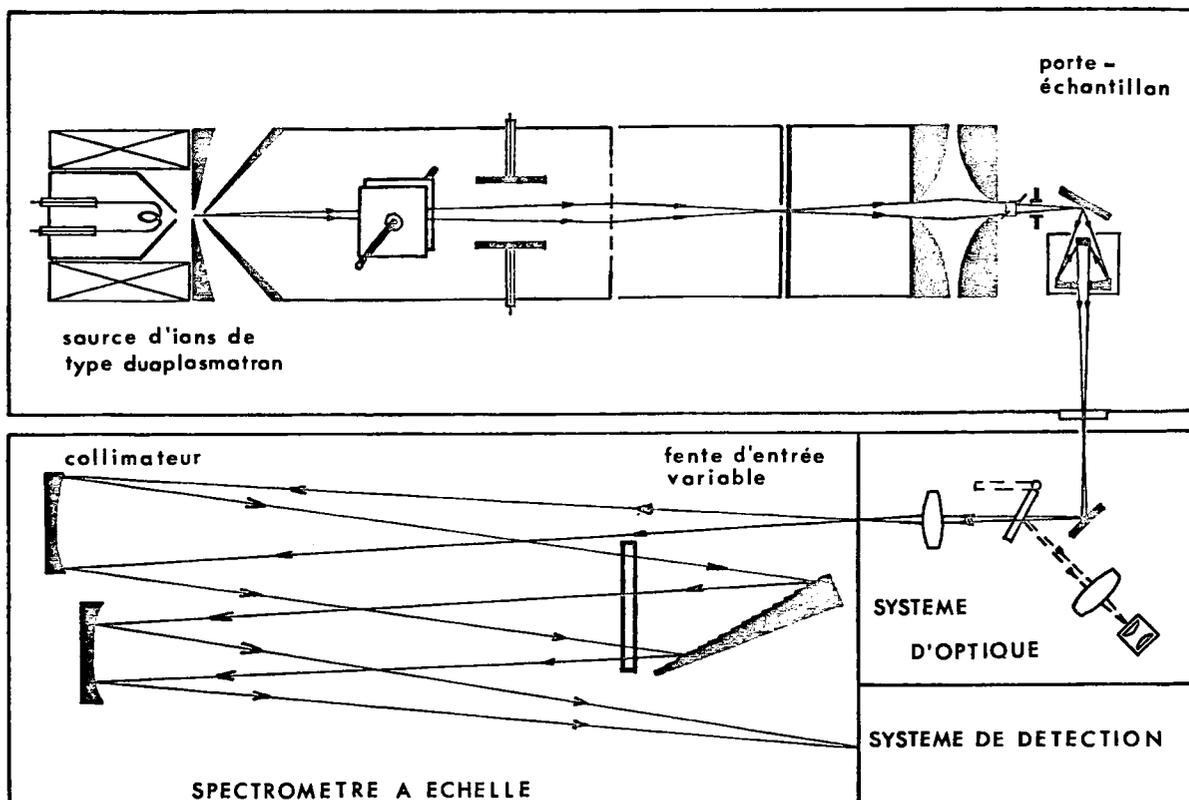


Schéma 10 : issu de (40).

L'appareil le plus souvent utilisé est un spectromètre à échelle, à haute résolution (40). Il permet une analyse multiélémentaire.

5.3.3 - Résultats -

Les premières analyses ont donné des sensibilités de 3000 ppm sur des silicates (41). Les analyses récentes donnent une sensibilité de 1500 ppm at. sur du silicium amorphe.

L'analyse quantitative rencontre encore de nombreux problèmes. Cependant, Tsong et Al. ont développé une technique basée sur l'utilisation de standards (41).

$$I_{\alpha} = k \cdot \Delta M \cdot W_{\alpha}$$

Où,  $I_{\alpha}$  est l'intensité d'une raie de longueur d'onde  $\lambda$ ,  $k$  une constante,  $M$  la perte de poids de la cible par seconde et  $W_{\alpha}$  la concentration massique de l'élément  $\alpha$  dans la cible.

Cette relation est la base de l'analyse quantitative : il suffit de tracer la courbe  $I = f(\Delta M \cdot W_{\alpha})$  pour déterminer la concentration massique d'un élément dans une cible inconnue.

#### 5.3.4 - Applications -

Cette méthode permet le dosage simultané de plusieurs éléments avec une bonne sensibilité : on peut donc faire des études structurales (42).

Elle permet d'étudier :

. les phénomènes de collision ion-solide en complément de la méthode S.I.M.S. (39),

. les structures électroniques et les propriétés optiques des matériaux (43) (44),

. la formation de certains composés en mesurant l'intensité de la raie d'hydrogène pendant l'implantation.

#### 5.4 - SPECTROMETRIE UV - VIDE -

La spectrométrie UVV est une méthode d'analyse, nécessitant un appareil spécial : un spectrographe sous-vide qui exploite un domaine spectral compris entre 140 et 3200 Å.

#### 5.4.1 - Principe -

L'échantillon à analyser constitue l'anode de la source d'excitation. Il est placé dans une chambre sous vide ( $10^{-7}$  torr). Une décharge électrique très intense assure à la fois la fusion, la vaporisation et l'excitation de la matière à analyser. Le plasma ainsi créé éclaire la fente d'entrée d'un spectromètre à réseau à grande résolution (45).

En se référant aux courbes d'étalonnage établies à l'aide de témoins, on peut déterminer la concentration des constituants de l'échantillon à analyser.

#### 5.4.2 - Résultats -

Il est possible d'étudier les variations de concentration superficielle de l'hydrogène avec une résolution en profondeur de 6  $\mu\text{m}$ . Les limites de détection peuvent atteindre 3 ppm.

#### 5.4.3 - Applications -

Cette méthode offre certaines possibilités pour l'étude des phénomènes de surface. Elle a été employée pour l'étude du titane et de ses alliages.

### 5.5 - DIFFUSION ELASTIQUE ET REcul DE PROTONS -

#### 5.5.1 - Diffusion élastique -

.../...

5.5.1.1 - Principe -

L'échantillon est bombardé par un faisceau monoénergétique de protons. Après la collision élastique, deux protons d'énergie égale émergent en faisant un angle de 45° avec la direction incidente.

- L'un est le proton diffusé par les noyaux d'hydrogène de la cible.

- L'autre est le noyau d'hydrogène lui-même diffusé hors de la cible.

Leurs énergies sont mesurées par des détecteurs à barrière de surface et sommés en coïncidence (46).

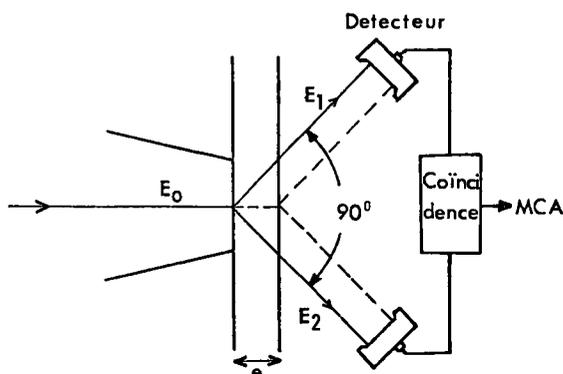


Schéma 11 : Détection en coïncidence

issu de (47).

5.5.1.2 - Obtention des profils -

Au moment de la diffusion, on a la relation :

$$E_1 + E_2 = E_0 - \Delta E \quad (1)$$

.../...

où  $E_0$  est l'énergie initiale,  $E_1$  et  $E_2$  les énergies des protons éjectés et  $\Delta E$  la perte d'énergie pendant la traversée du film.

$\Delta E$  est fonction de la profondeur  $x$ , pour laquelle la diffusion a lieu :

$$\Delta E = \int_0^x \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \cdot dx \quad (2)$$

A la sortie de l'échantillon, l'énergie totale  $E_1 + E_2$  est reliée à la profondeur  $x$  par la relation (3) :

$$E_1 + E_2 = E_0 - \int_0^x \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \cdot dx - 2 \int_x^e \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_{0/2}} \cdot \frac{dx}{\cos 45^\circ} \quad (3)$$

où  $e$  représente l'épaisseur de l'échantillon.

En supposant les pouvoirs d'arrêt constants, on en déduit la relation suivante :

$$E_1 + E_2 = E_0 - \frac{2e}{\cos 45^\circ} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_{0/2}} + x \left[ \frac{2}{\cos 45^\circ} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_{0/2}} - \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \right] \quad (4)$$

Il existe donc une relation linéaire entre l'énergie totale détectée et la profondeur  $x$ . Les spectres obtenus donnent directement les profils de concentration (48).

### 5.5.1.3 - Résultats -

L'énergie du faisceau incident varie selon les auteurs : de 1 à 2 MeV à 160 MeV (46) (47) (49).

.../...

|                      | Zone analysée     | Sensibilité      | Résolution en profondeur |
|----------------------|-------------------|------------------|--------------------------|
| Protons de 1 à 2 MeV | 200 $\mu\text{m}$ | 10 ppm           | 0,1 $\mu\text{m}$        |
| Protons de 17 MeV    | 200 $\mu\text{m}$ | 0,1 ppm massique | 3 à 5 $\mu\text{m}$      |
| Protons de 160 MeV   | 500 $\mu\text{m}$ | quelques % at.   | oui                      |

Tableau 2 : Comparaison des résultats.

- Protons de 2 MeV : leur avantage est l'utilisation d'accélérateurs Van de Graaf de 2,5 MeV, ce qui permet l'analyse dans de nombreux laboratoires.

- Protons de 17 MeV : c'est une méthode sensible, pour laquelle il faut utiliser des tandems.

- Protons de 160 MeV : il y a de nombreuses limitations dues aux détecteurs. De plus des interférences sont possibles à cause des réactions (p, 2p).

#### 5.5.1.4 - Applications -

Des études sont faites sur de nombreux matériaux hydrogénés (49), mais les échantillons doivent être très minces puisque le faisceau les traverse.

Cette méthode permet de doser également l'hélium et le deutérium.

.../...

5.5.2 - Détection par recul élastique -

5.5.2.1 - Principe -

Cette méthode consiste à bombarder un échantillon par un faisceau d'ions lourds ( $^0$ , Cl, Br) arrivant sous une incidence rasante et à détecter les atomes d'impuretés légères reculant sous l'effet du choc, sous une incidence identique (51) (52).

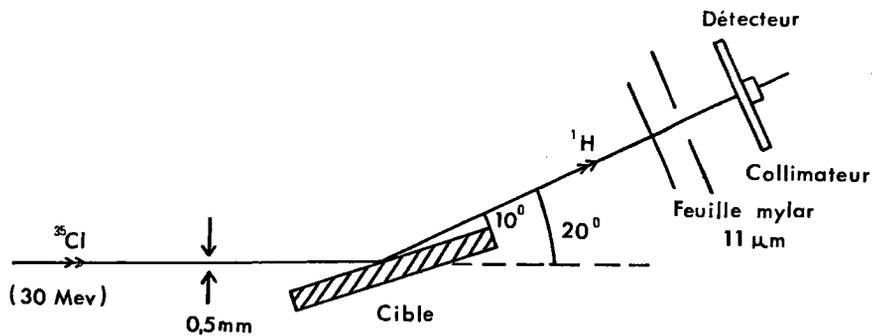


Schéma 12 : issu de (50).

La surface du mylar permet de stopper les particules lourdes incidentes qui ont diffusé après le choc.

5.5.2.2 - Obtention des profils -

D'une manière générale, l'énergie de recul de l'élément léger peut être exprimée par la relation (5) :

$$E_1 = E_0 \left[ \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \right] = k E_0 \quad (5)$$

où,  $E_0$  est l'énergie initiale du faisceau incident,  $M_1$  et  $M_2$  les masses respectives des projectiles et des atomes de la cible,  $\theta$  l'angle entre la direction de recul et le faisceau incident.

Si le choc a lieu à la profondeur  $x$ , l'énergie de recul prendra la valeur :

$$E'_1 = kE_0 - Fx \quad (6)$$

Puis après passage dans l'absorbant, on détectera la valeur :

$$E_2 = kE_0 - Fx - \Delta E \quad (7) \quad (48) \quad (52).$$

où  $\Delta E$  est la perte d'énergie dans l'absorbant,  $k$ ,  $F$  et  $\Delta E$  dépendent du noyau de recul. La relation entre l'énergie de recul et la profondeur est linéaire et le spectre en énergie peut directement donner des tracés de profils.

### 5.5.2.3 - Résultats -

Les meilleurs résultats sont obtenus pour un faisceau d'ions  $^{35}\text{Cl}$  de 30 MeV et pour un angle de détection de  $30^\circ$ .

Pour une zone analysée de 1 à 2  $\mu\text{m}$ , la sensibilité est de 0,1 à 0,01 % at. et la résolution en profondeur 100 Å.

On peut même atteindre des sensibilités de  $10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> avec un analyseur magnétique : dans ce cas la résolution en profondeur est inférieure à 100 Å.

L'inconvénient est de devoir utiliser des accélérateurs de type tandem pour atteindre des énergies de 30 MeV.

Des expériences ont été tentées avec un accélérateur Van de Graaf de 2,5 MeV (53). Le faisceau incident est un faisceau d'ions  $^4\text{He}$  de 2,4 MeV, pour lequel on obtient une sensibilité de 0,1 % at. et une résolution de 700 Å.

.../...

5.5.2.4 - Applications -

Cette méthode est appliquée pour les déterminations d'éléments légers dans les études de surface (54).

5.6 - DOSAGE DE DEUTERIUM PAR RETRODIFFUSION DE PROTONS -

5.6.1 - Principe -

Un faisceau de protons de 2 MeV bombarde un échantillon deutéré. Les protons rétrodiffusés à  $160^\circ$  sont comptés par un détecteur de barrière de surface, soit électrostatique, soit magnétique (55).

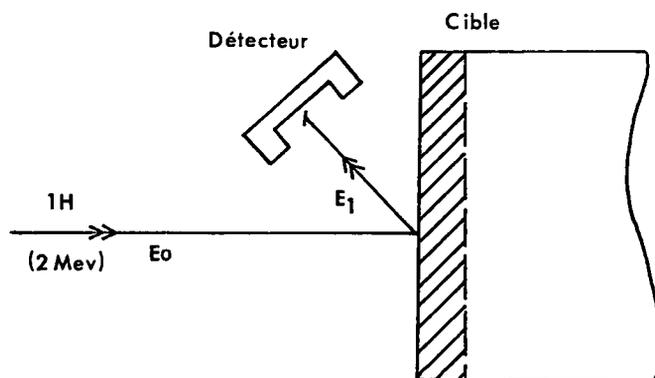


Schéma 13 : issu de (50).

.../...

### 5.6.2 - Résultats -

La zone analysée est de quelques  $\mu\text{m}$ . La sensibilité est de quelques % at. et la résolution en profondeur de 0,01  $\mu\text{m}$  à 0,04  $\mu\text{m}$ .

### 5.6.3 - Applications -

Toutes les impuretés de numéro atomique bas sont dosées en même temps (55). On peut donc identifier le substrat. L'inconvénient de cette méthode est l'impossibilité de doser l'hydrogène lui-même.

CHAPITRE 6

---

LES METHODES NUCLEAIRES

---

6.1 - ANALYSE PAR ACTIVATION -

6.1.1 - Principe -

L'échantillon est irradié, de façon à produire des radioisotopes. On utilise les réactions inverses des réactions classiques (p,n), (d,p), (p, $\alpha$ )... (20).

| Réactions   | Période  | $E_{\beta}^-$ max<br>(MeV) | E<br>(MeV)          | Limite de<br>détection<br>(ppm) |
|---|----------|----------------------------|---------------------|---------------------------------|
| $^1\text{H} (^7\text{Li},n) ^7\text{Be}$          | 53 jours |                            | 0,48                | 0,1                             |
| $^2\text{H} (^7\text{Li},p) ^8\text{Li}$          | 0,85 s   | 13                         |                     | 0,1                             |
| $^1\text{H} (^{10}\text{B},\alpha) ^7\text{Be}$   | 53 jours |                            | 0,48                | 0,5                             |
| $^2\text{H} (^{11}\text{B},p) ^{12}\text{B}$      | 0,02 s   | 13                         | 4,4                 | 0,1                             |
| $^1\text{H} (^{16}\text{O},\alpha) ^{13}\text{N}$ | 10 mn    | 1,19                       | 0,510 ( $\beta^+$ ) |                                 |
| $^2\text{H} (^{19}\text{F},p) ^{20}\text{F}$      | 11 s     | 5,4                        | 1,630               | 1,2                             |

Tableau 3 : Caractéristiques des réactions nucléaires appliquées à l'analyse de l'hydrogène par activation.

issu de (56).

#### 6.1.2 - Sélection des réactions -

Les réactions "directes" (p,n), (d,p), (p,d) doivent avoir une section efficace élevée et une bonne sensibilité.

L'ion lourd incident doit avoir un numéro atomique aussi bas que possible, pour optimiser la pénétration pour une énergie donnée, et minimiser l'énergie nécessaire pour atteindre le seuil de la réaction.

Les réactions induites par un faisceau de  ${}^7\text{Li}$  ont la meilleure sensibilité ; mais les difficultés expérimentales concernant l'intensité et la stabilité du faisceau sont telles que l'on préférera en pratique les faisceaux de bore et de fluor (56).

#### 6.1.3 - Détection -

Les rayons  $\beta^-$  sont comptés par deux détecteurs à scintillation organique montés en coïncidence. Les rayons  $\gamma$  sont comptés par un détecteur Ge (Li).

#### 6.1.4 - Interférences -

On utilise des réactions  $p(A, \gamma) B$ . Les projectiles A peuvent induire des réactions nucléaires sur d'autres éléments, conduisant directement ou par des processus secondaires à la formation du radioélément B. L'analyse sera donc erronée : on trouvera une teneur apparente supérieure à la teneur réelle.

Les interférences sont réduites dans le cas de dosage de l'hydrogène. En revanche, elles peuvent être gênantes si on analyse le deutérium (56). Il faudra alors réduire l'énergie du faisceau incident.

#### 6.1.5 - Résultats -

Les sensibilités sont bonnes : 0,1 ppm.

Mais les résolutions en profondeur sont médiocres.

#### 6.1.6 - Applications -

Cette méthode analyse l'hydrogène, le deutérium et l'hélium avec une bonne sélectivité, mais est beaucoup plus adaptée au dosage de l'hydrogène dans la masse qu'à des tracés de profils (57). Les énergies des ions incidents sont élevées (de 30 à 60 MeV) et nécessitent de grosses machines : cyclotrons.

L'analyse par activation a été utilisée récemment pour déterminer les impuretés d'hydrogène dans le diamant et pour étudier leur influence sur les propriétés physiques et géochimiques (58).

### 6.2 - REACTIONS NUCLEAIRES SANS RESONANCE -

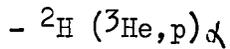
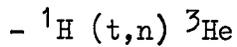
Ce sont des réactions nucléaires pour lesquelles les sections efficaces peuvent être considérées constantes sur toute l'épaisseur de la couche considérée (59).

#### 6.2.1 - Principe -

Les ions incidents provoquent sur les échantillons bombardés de véritables réactions nucléaires, et malgré leur faible énergie, le bilan énergétique de ces réactions est souvent positif : ce qui permet aux particules émises de se différencier facilement du fond intense des particules simplement rétrodiffusées (60). La concentration en hydrogène est donc obtenue à partir du rendement en particules détectées.

.../...

On distingue deux réactions principales -



| REACTION              | $^1\text{H} (t,n) ^3\text{He}$ | $^2\text{H} (^3\text{He},p) ^4\text{He}$ |
|-----------------------|--------------------------------|--|
| PARTICULE INCIDENTE   | $^3\text{H}$                   | $^3\text{He}$                            |
| ENERGIE (MeV)         | 4,5                            | 0,75                                     |
| PARTICULE DETECTEE    | n                              | $\alpha$ , p                             |
| SENSIBILITE           | 1 à 10 ppm                     | 1 % at.                                  |
| RESOLUTION ( )        | 4000                           | 30                                       |
| PROFONDEUR ANALYSABLE | < 50 $\mu\text{m}$             |  |

Tableau 4 : Comparaison des deux réactions.

6.2.2 - Réaction H (t,n)  $^3\text{He}$  -

6.2.2.1 - Principe -

L'échantillon est bombardé par des faisceaux de tritons, dont l'énergie  $E_0$  est supérieure au seuil  $E_S$  de la réaction (environ 3 MeV). Pendant leur parcours dans la matière, les tritons cèdent progressivement leur énergie et la réaction a donc lieu à différentes profondeurs (pour des énergies des tritons comprises entre  $E_0$  et  $E_S$ ). Les neutrons alors produits sont éjectés et traversent un espace sans champ pour atteindre le collecteur. On mesure leur temps de vol entre la cible et le détecteur; un scintillateur organique placé à quelques mètres.

.../...

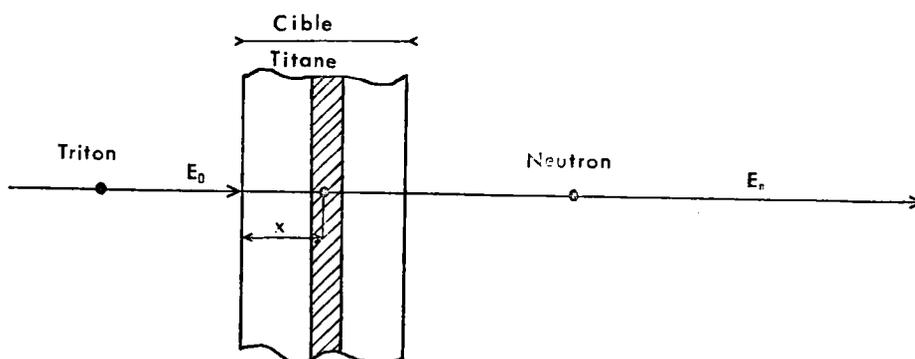


Schéma 14 : issu de (61).

#### 6.2.2.2 - Résultats -

Ils sont médiocres :

La sensibilité est faible : 1000 ppm.

Des profils sur 50  $\mu\text{m}$  peuvent être établis avec une résolution de l'ordre du  $\mu\text{m}$ .

#### 6.2.2.3 - Applications -

Cette méthode permet de doser grâce aux réactions T (p,n) et D (p,n) les isotopes de l'hydrogène en utilisant les mêmes techniques, voire le même appareillage. Mais il faut prêter attention aux conséquences radiologiques dues à l'accélération du tritium.

.../...

6.2.3 - Réaction D ( $^3\text{He}, p$ )  $\alpha$  -

Cette réaction présente en fait une très large résonance ( $\sim 700$  keV). On peut considérer que dans un domaine de 120 keV autour de 650 keV, la réaction a une section efficace constante à  $\pm 5\%$  (59) (62), et pour des profondeurs allant jusqu'à 500 nm (50).

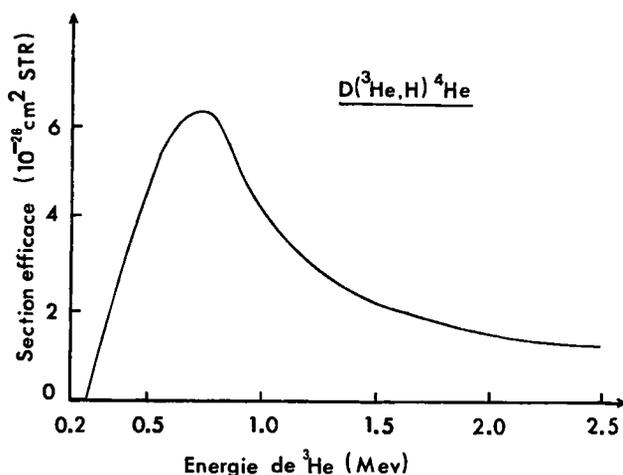


Schéma 15 : issu de (63).

6.2.3.1 - Principe et appareillage -

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions  $^3\text{He}^{2+}$ , d'énergie 0,75 MeV. On mesure le rendement en particules éjectées : particule  $\alpha$  ou proton, afin d'obtenir le profil du deutérium.

.../...

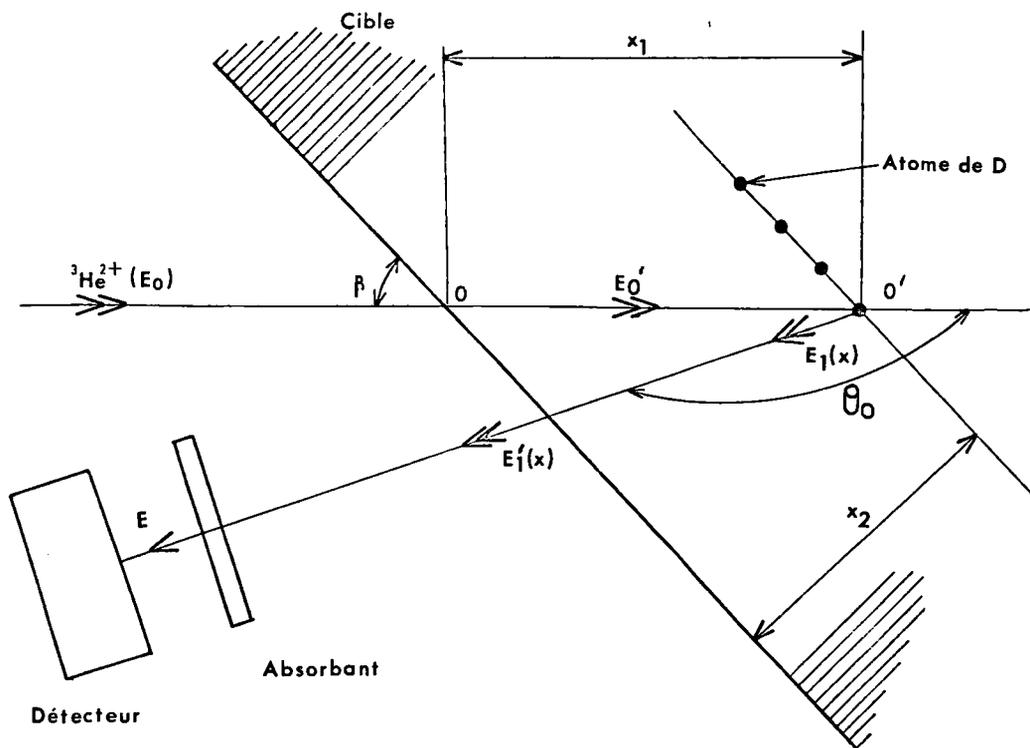


Schéma 16 : issu de (64).

On utilise un détecteur silicium à barrière de surface. L'absorbant sert à arrêter les particules  $\alpha$  et les ions  ${}^3\text{He}$  rétrodiffusés, dans le cas de la détection des protons.

### 6.2.3.2 - Détection de la particule $\alpha$ -

Cette méthode a été utilisée très fréquemment pour obtenir des profils de concentration d'hydrogène (65).

Pour une détection à 70 ou 80°, l'énergie des particules émises est indépendante de l'énergie des ions  $^3\text{He}$  incidents (autour de  $E_{^3\text{He}} = 700 \text{ keV}$ ). L'énergie des particules sortantes n'est dans ce cas fonction que de l'épaisseur traversée durant leur trajet de retour (59). On peut alors améliorer la résolution en utilisant un détecteur en forme de fente, qui augmente l'angle solide de détection.

Cependant, il peut y avoir des problèmes d'interférences : les particules  $\alpha$  sont aussi émises par les éléments Li, Be, B. Quand l'échantillon à analyser contient des éléments légers, on peut préférer la détection des protons (64) (66).

#### 6.2.3.3 - Détection du proton -

La réaction est très exoénergétique ( $Q = 18,352 \text{ MeV}$ ), ce qui confère aux protons sortants une très grande énergie (12 - 17 MeV) à tous les angles de détection. Dans cette gamme d'énergies, le pouvoir d'arrêt devient très faible et on mesure l'énergie de départ du proton en détectant les particules à des angles très arrières (165°) ou très avants (15°) (59).

#### 6.2.3.4 - Résultats -

Les sensibilités sont faibles : 1 % at. et les résolutions en profondeur varient de 200 Å à 500 Å selon les géométries.

#### 6.2.3.5 - Applications -

L'énergie du faisceau incident relativement basse (700 keV) permet des analyses dans de nombreux laboratoires possédant de petits accélérateurs.

Le marquage isotopique permet d'éviter le bruit de fond dû à la contamination superficielle par l'hydrogène.

Cette réaction est utilisée pour les expériences de localisation d'hydrogène dans tous les solides et notamment dans le silicium amorphe (59) (64), l'acier (67) et le fer.

.../...

6.3 - REACTIONS NUCLEAIRES AVEC RESONANCE -

6.3.1 - Généralités -

Les méthodes basées sur l'observation directe de réactions nucléaires avec résonance sont à la fois simples et non destructives. La probabilité de résonance  $\sigma$  est :

- très élevée sur un domaine très étroit d'énergie, autour de l'énergie de résonance,

- pratiquement nulle de part et d'autre du pic de résonance.

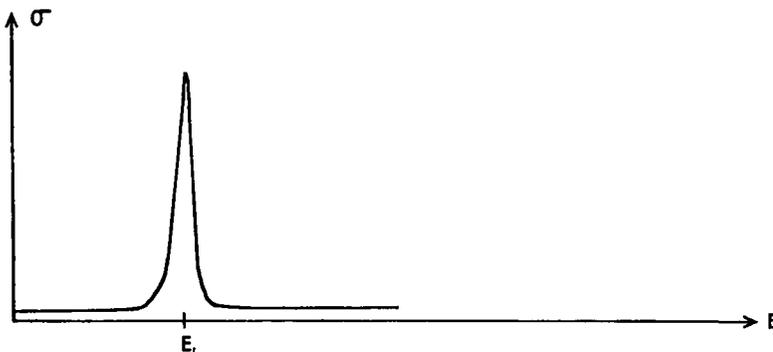
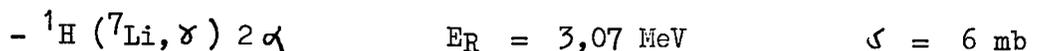


Schéma 17 : issu de (68).

Ces méthodes donnent au voisinage de la surface (de 50 Å à quelques  $\mu\text{m}$ ) des profils de concentration d'hydrogène dans de nombreux matériaux, avec des sensibilités relativement élevées (68). On utilise les réactions inverses de celles induites sur des éléments légers par des protons :  $(p, \alpha)$ ,  $(p, \gamma)$ ,  $(p, \alpha \gamma)$  avec comme critères de sélection, une énergie de résonance  $E_R$  relativement basse et une résonance étroite (69).

Les principales réactions utilisées sont les suivantes :



.../...

|   |                           |                           |
|---|---------------------------|---------------------------|
| - $^1\text{H} (^{11}\text{B}, \alpha) ^8\text{Be}$          | $E_R = 1,793 \text{ MeV}$ | $\sigma = 100 \text{ mb}$ |
| - $^1\text{H} (^{19}\text{F}, \alpha \gamma) ^{16}\text{O}$ | $E_R = 6,418 \text{ MeV}$ | $\sigma = 60 \text{ mb}$  |
| - $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha \gamma) ^{12}\text{C}$ | $E_R = 6,385 \text{ MeV}$ | $\sigma = 200 \text{ mb}$ |

6.3.1.2 - Principe -

L'échantillon est bombardé par des ions d'énergie  $E_0$ , qui provoquent de véritables réactions nucléaires. On mesure le rendement en particules éjectées, le plus souvent des rayons  $\gamma$  (68).

- Si l'énergie  $E_0$  est égale à l'énergie de résonance  $E_R$ , la réaction aura lieu sur les premiers noyaux d'hydrogène heurtés. Le rendement en rayons  $\gamma$  sera donc proportionnel à la quantité d'hydrogène de surface.

- Si l'énergie  $E_0$  est supérieure à  $E_R$ , les particules incidentes, en pénétrant sous la surface de l'échantillon subissent un freinage entraînant une diminution progressive de l'énergie, qui atteint la valeur  $E_R$  au bout d'un parcours  $x$  ; à cet endroit précis la condition de résonance est satisfaite, de sorte que l'intensité de la raie  $\gamma$  observée est proportionnelle à la teneur en hydrogène de la zone concernée.

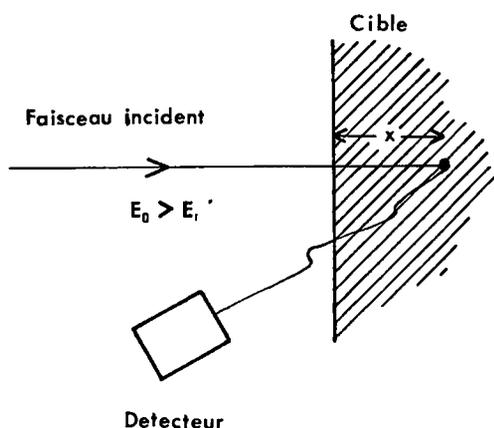


Schéma 18 : issu de (68).

En faisant varier progressivement l'énergie des particules incidentes, et en détectant à chaque fois les rayons  $\gamma$  caractéristiques de l'hydrogène, on détermine les concentrations de cet élément dans les tranches successives de l'échantillon.

Tableau 5 : Comparaison des quatre réactions.

issu de (69).

La meilleure sensibilité est celle de la réaction  $^1\text{H} (^7\text{Li}, \gamma)$  : 10 ppm, et est due à une largeur de résonance importante.

La meilleure résolution en profondeur est obtenue par la résolution  $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha \gamma)$  : 40  $\mu\text{m}$  près de la surface (70).

### 6.3.1.3 - Obtention de profils -

#### - Profondeur $x$ -

La profondeur  $x$  et l'énergie  $E_0$  du faisceau incident sont reliées par la relation (71) (72) :

$$E_0 = E_R + \frac{dE}{dx} \cdot \frac{x}{\cos \theta}$$

où  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et la normale et  $dE/dx$  le pouvoir d'arrêt supposé constant.

#### - Concentration en hydrogène $C_H$ (73) -

Elle peut être définie par la relation :

$$C_H = K \cdot \frac{\text{rendement en } \gamma}{\mu C} \cdot \frac{dE}{dx}$$

où  $K$  est une constante qui dépend uniquement de la section efficace, et de l'efficacité du détecteur.

.../...

|                        |  | ${}^1\text{H} ({}^7\text{Li}, \gamma) {}^8\text{Be}$ | ${}^1\text{H} ({}^{11}\text{B}, \alpha) 2\alpha$ | ${}^1\text{H} ({}^{19}\text{F}, \alpha\gamma) {}^{16}\text{O}$ | ${}^1\text{H} ({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma) {}^{12}\text{C}$ |
|------------------------|--|--|--|--|--|
| Particule<br>incidente | E résonance en keV                             | 3070   | 1793   | 6418   | 6385   |
|                        | Largeur mi-hauteur en keV                      | $\sim 70$  | $\sim 66$  | $\sim 45$  | $\sim 7$   |
|                        | Section efficace à $E_R$ en mb                 | $\sim 6$   | $\sim 100$                                       | $\sim 60$  | $\sim 200$   |
|                        | Domaine d'énergie en MeV                       | $27 \longrightarrow 6$                               | $1,6 \longrightarrow 2,4$                        | $6,4 \longrightarrow 7,5$<br>$(7,5 \longrightarrow 16,4)^*$    | $6,4 \longrightarrow 7,5$<br>$(7,5 \longrightarrow 13,3)^*$    |
| Particule<br>émergente | Nature   | $\gamma$   | $\alpha$   | $\gamma$   | $\gamma$   |
|                        | Energie en MeV                                 | 14 à 17  | $\leq 3$   | 6,13 à 7,12  | 4,43   |
|                        | Zone analysée en $\mu\text{m}$                 | $\sim 6$   | $\sim 0,6$                                       | $\sim 0,5$<br>$(\sim 5,5)^*$                                   | $\sim 1$<br>$(\sim 4,5)^*$                                     |
|                        | Résolution en profondeur en $\text{Å}$ dans Si | $\sim 1700$  | $\sim 400$                                       | $\sim 200$   | $< 100$  |

\* : Si extension possible jusqu'à la résonance suivante.

Tableau 5

#### 6.3.1.4 - Influence du vide -

Pour les vides classiques de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  torr, les contaminants superficiels, tels que les gaz résiduels de la chambre à cible, sont généralement hydrogénés.

Il faut donc opérer en ultra-vide :  $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  torr, pour réduire la contamination superficielle (à  $10^{14}$  -  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>) (69).

#### 6.3.2 - $^1\text{H} (^7\text{Li}, \gamma) ^2\alpha$ -

C'est la première réaction utilisée.

##### 6.3.2.1 - Détection -

Les rayons  $\gamma$  émis d'énergie 17,6 MeV sont comptés par un détecteur NaI, couplé avec un scintillateur plastique monté en anticoincidence (50), ce qui permet de réduire le bruit de fond.

##### 6.3.2.2 - Résultats -

La sensibilité est bonne, malgré une section efficace de 6 mb, et la profondeur analysable élevée : 7  $\mu\text{m}$  dans le silicium.

Mais une large résonance entraîne une résolution en profondeur moyenne.

##### 6.3.2.3 - Applications -

Cette réaction est utilisée pour l'étude de l'influence de l'hydrogène sur la corrosion des alliages d'aluminium (70) (74), de cuivre, d'argent et de nickel (74).

.../...

6.3.3 -  $^1\text{H} (^{11}\text{B}, \alpha) 2\alpha$  -

6.3.3.1 - Détection -

On utilise un détecteur solide d'efficacité 100 % (75) (76).  
Mais l'angle solide de détection est un paramètre limitatif.

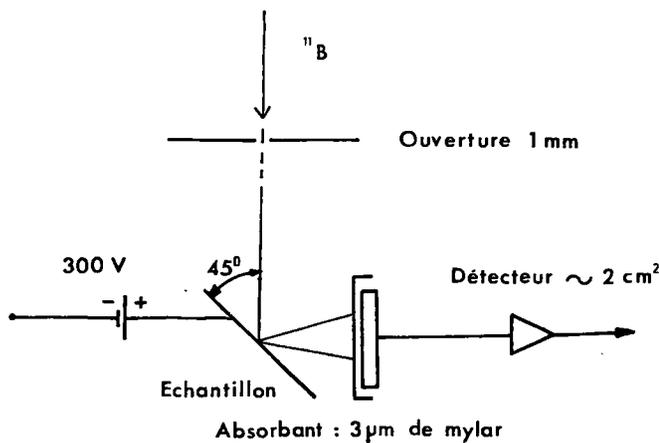


Schéma 19 : issu de (50).

6.3.3.2 - Résultats -

La résolution en profondeur est moyenne. Le fond hors résonance est relativement important, surtout si les surfaces des échantillons sont polluées, ce qui nuit à la sensibilité.

6.3.3.3 - Applications -

L'énergie de résonance de cette réaction a une valeur relativement basse : 1,8 MeV, ce qui permet de réaliser l'analyse avec des accélérateurs standards de 2,5 MeV.

La réaction est utilisée pour l'étude des solutions solides d'hydrogène dans les métaux C.F.C. par implantation (59) (78) et l'étude des semi-conducteurs amorphes hydrogénés (77).

#### 6.3.3.4 - Exemple : les cellules photovoltaïques -

On cherche à utiliser le silicium amorphe pour améliorer la compétitivité de l'électricité produite par des cellules photovoltaïques. En 1955, on s'est aperçu que les matériaux amorphes pouvaient être semi-conducteurs. Cependant l'existence d'un grand nombre de liaisons non saturées conduisait à des densités d'états dans la bande interdite très importantes, empêchant tout dopage de ce matériau. On a constaté récemment que la présence d'hydrogène réduit considérablement les queues de bande et permet le dopage (79) (3).

#### 6.3.4 - $^1\text{H}$ ( $^{19}\text{F}, \alpha, \gamma$ ) $^{16}\text{O}$ -

##### 6.3.4.1 - Détection -

Les rayons  $\gamma$  sont comptés par un détecteur NaI.

##### 6.3.4.2 - Résultats -

Les sensibilités sont bonnes (cf tableau 5). La surface efficace de résonance est élevée et procure de bons rendements. Le taux de dégradation de la région analysée est faible. Les rayons  $\gamma$  émis sont d'énergie élevée, d'où un bruit de fond peu important (72).

Mais la profondeur analysable est moyenne : 4000 Å dans le silicium.

##### 6.3.4.3 - Applications -

Cette réaction ne peut pas être faite systématiquement dans tous les laboratoires ; car il faut accélérer des ions  $^{19}\text{F}$  de 16,44 MeV dans des accélérateurs importants (de type tandem). Ce problème peut être partiellement évité en utilisant la première résonance à 6,42 MeV.

Elle a été utilisée pour l'étude des sols lunaires (81) (82) et pour l'étude de l'épaisseur des surfaces hydratées (81).

6.3.4.4 - Exemple : hydratation des verres -

L'interaction de l'hydrogène atmosphérique avec de nombreux verres conduit à la formation d'une couche hydratée qui peut être mesurée et reliée à la durée d'exposition de l'objet à l'air. Cela permet la datation du verre. De plus les interactions entre l'eau et le verre entraînent des phénomènes de fracture du verre et ceci pour des contraintes de l'ordre du millième des valeurs théoriques.

6.3.5 -  $^1\text{H}$  ( $^{15}\text{N}$ ,  $\alpha$   $\gamma$ )  $^{12}\text{C}$  -

Cette réaction est la plus récente et donne les meilleurs caractères analytiques.

6.3.5.1 - Détection -

Le détecteur est un cristal d'iodure de sodium activé au thallium.

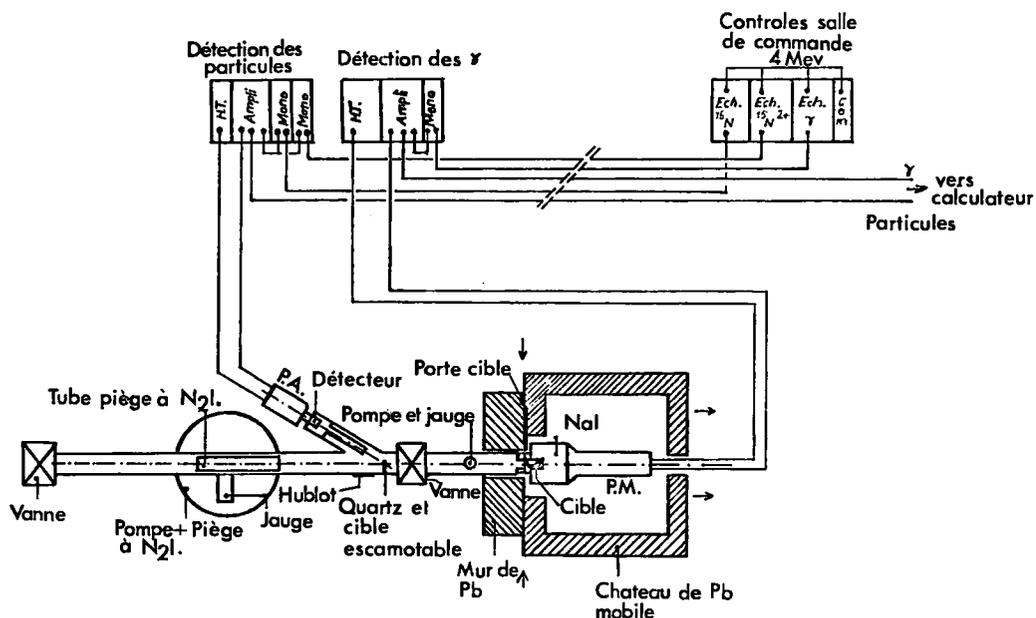


Schéma 20 : Dispositif expérimental.

issu de (69). ;

#### 6.3.5.2 - Résultats -

C'est une méthode générale, avec des mesures simples qui donne de bonnes résolutions en profondeur et un grand intervalle de profils. La résonance est étroite et bien isolée. La section efficace hors-résonance est très faible, ce qui induit un bruit de fond pratiquement négligeable (83).

#### 6.3.5.3 - Applications -

La production de faisceaux d'ions  $N^{3+}$  d'intensité suffisante n'est pas possible dans tous les laboratoires.

Cette réaction est utilisée dans les cas suivants :

- étude de l'hydrogène dans le silicium amorphe (84) (85) (86),
- étude de l'hydratation des verres (80) (86),
- étude de la contamination de surface, dans les matériaux utilisés comme bouteilles à neutrons (59) (86) (87).

## CONCLUSION

---

Nous avons établi, au cours de ce travail, l'inventaire des méthodes les plus caractéristiques, utilisées pour doser l'hydrogène dans les matériaux.

Il semble prématuré en 1981 de porter un jugement définitif sur ces méthodes. Tout en étant de conception et d'application souvent très différentes, elles ont toutes leur valeur propre et sont parfois complémentaires.

Il apparaît néanmoins que les méthodes thermiques créées pour répondre à des besoins précis de la métallurgie et en particulier pour maîtriser les effets perturbateurs de l'hydrogène dans les aciers, soient plutôt orientées vers les applications industrielles.

La quantitativité reste un critère de sélection essentiel. Mais elle est souvent liée à un manque d'informations concernant l'état chimique d'un composé. C'est ce qui explique l'intérêt croissant porté à l'infra-rouge et la RMN, qui fournissent des renseignements qualitatifs précieux.

Les méthodes basées sur la pulvérisation ionique (S.I.M.S., ionoluminescence), bien que destructives, présentent le double avantage d'être qualitatives et de donner des résultats quantitatifs de plus en plus précis.

Ce sont les méthodes nucléaires qui permettent de réaliser les meilleures performances, tant au niveau des sensibilités que de la résolution en profondeur. Elles sont appelées à constituer des outils de caractérisation des surfaces essentiels.

- BIBLIOGRAPHIE -  
-----  
-----

- 1 - WESTLAKE D.G., SATTERTHWAITE C.B., WEAVER J.H.  
Hydrogen in metals.  
Phys. Today, 1978, N°11, 32-39.
- 2 - VOOK F.L.  
Effects of radiation on materials.  
Phys. Today, 1975, N°9, 34-40.
- 3 - SPEAR W.E.  
Doped amorphous semiconductors.  
Adv. Phys., 1977, 26, N°6, 811-845.
- 4 - HANIN M.  
Dosage des gaz dans les métaux non ferreux.  
Tech. Ing., 1976, traité métallurgie, 1080 1-10.
- 5 - BEAU G., SCHOTT R., MALHERBE P., GIRAUD-HERAUD F.  
Dosage de traces d'hydrogène dans l'uranium et ses alliages.  
Analisis, 1978, 6, N°1, 11-18.
- 6 - EZIKOV V.I., BUZIN Y.I., CHUCHMAREV S.K.  
Chromatographic determination of hydrogen content in enamelled metals.  
Zh. Fiz. Khim., 1980, 54, N°11, 2933-2935.
- 7 - BOILLOT P., HANIN M.  
Dosage rapide de l'hydrogène dans les aciers et métaux non ferreux.  
Analisis, 1975, 3, N°2, 65-75.
- 8 - GUGLYA V.G., GOMEZ DE SEGURA URRACO A.  
Determination of small amounts of hydrogen in metals by low temperature extraction.  
Zavod. Lab., 1980, 490, N°2, 46-52.
- 9 - GRAY HUGH R.  
Ion and laser microprobes applied to the measurement of corrosion produced hydrogen on a microscopic scale.  
Corrosion, 1972, 28, N°2, 42-54.
- 10 - DALY N.R., POWELL R.E.  
Use of a new type of plasma-ion analyzer to determine the hydrogen content of metals.  
Rev. Sci. Instrum., 48, N°10, 1336-1339.

- 11 - EHLER W., LINLOR W.I.  
Origin of " energetic " ions from laser-produced plasmas.  
J. Appl. Phys., 1973, 44, N°9, 4229-4231.
- 12 - FREEMAN E.C., PAUL W.  
Infrared vibrational spectra of rf - sputtered hydrogenated amorphous silicon.  
Phys. Rev. B, 1977, 18, N°8, 4288- 4299.
- 13 - KNIGHTS J.C., LUCOVSKY G., NEMANICH R.J.  
Hydrogen bonding in silicon - hydrogen alloys.  
Phil. Mag. B, 1978, 37, N°4, 467-475.
- 14 - BRODSKY M.H., CARDONA M., CUOMO J.J.  
Infrared and Raman spectra of the silicon - hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering.  
Phys. Rev. B, 1977, 16, N°8, 3556 - 3571.
- 15 - FALLAVIER M.  
Intérêt et influence des faisceaux d'ions dans l'étude de la croissance et de l'évolution de couches minces amorphes. Application à l'alumine anodique et au silicium amorphe hydrogéné.  
Thèse doctorat d'état - Lyon, 1980.
- 16 - DELHAYE M.  
Spectrométrie Raman.  
Tech. Ing., 1975, traité mesures et analyse, 2865 1-18.
- 17 - BUZON J., ROUSSEL J.C.  
Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire et résonance paramagnétique électronique.  
Tech. Ing., 1979, traité mesures et analyse, 2885 1-8.
- 18 - KAZEMA S., FUKAI Y.  
Anomalous diffusion of hydrogen in  $\beta$  - VHx : pulsed N.M.R experiments on hydrogen.  
Solid State Commun., 1975, 17, 1309- 1401.
- 19 - SEYMOUR E.F.W., COTTS R.M., WILLIAMS W.D.  
N.M.R measurement of H diffusion in  $\beta$ - palladium hydride.  
Phys. Rev. Lett., 1975, 35, N°3, 165 - 167.
- 20 - TOUSSET J.  
Méthodes physiques de caractérisation des surfaces.  
Vide, 1978, 194; 201 - 211.
- 21 - LE GRESSUS C.  
Spectroscopie des électrons Auger.  
Tech. Ing., 1978, traité mesures et analyse, 2620 1-16.

- 22 - LE GRESSUS C., MASSIGNOND D., PELLERIN F.  
Spectres de pertes d'énergie caractéristiques sur le Ta et Pt sous hydrogène.  
J. Phys. ( Paris), 1979, 40, N°13, L309-L312.
- 23 - ZEILINGER A., POCHMAN W.A.  
New method for the measurement of hydrogen diffusion in metals.  
J. Appl. Phys., 1976, 47, 5478-5479.
- 24 - WILSON C.R.  
Neutron radiography - Complements X - Ray.  
Metal Progr., 1970, 98, N°2, 75-76.
- 25 - HAGEMAIER D., HALCHAK J., BASL G.  
Detection of titanium hydride by neutron radiography.  
Mater. Eval., 1969, 27, N°9, 193-198.
- 26 - WADA N.  
Measurement of low concentrations of hydrogen in small samples by intermediate neutron moderation.  
J. Radioanal. Chem., 1978, 44, 175-187.
- 27 - CLOSE D.A., BEARSE R.C., MENLOVE H.O.  
<sup>252</sup>Cf based hydrogen analyzer.  
Nucl. Instrum. Methods, 1976, 136, 131-135.
- 28 - BENNINGHOVEN A., MUELLER K.H., SCHEMMER M.  
Surface analysis by means of ion beams.  
CRC Crit. Rev. Solid. State Sci., 1976, 6, N°3, 291-316.
- 29 - VASTEL J.  
Spectrométrie de masse.  
Tech. Ing., 1975, traité mesures et analyse, 2615 1-14.
- 30 - CLARK G.J., WHITE C.W., ALLRED D.D., APPLETON B.R.,  
MAGEE C.W.  
The use of nuclear reactions and SIMS for quantitative depth profiling of hydrogen in amorphous silicon.  
Appl. Phys. Lett., 1977, 31, N°9, 582-585.
- 31 - MAGEE C.W., WU C.P.  
Hydrogen ion implantation profiles as determined by SIMS.  
Nucl. Instrum. Methods, 1978, 149, 529-533.
- 32 - MAGEE C.W., COHEN S.A., VOSS D.E., BRICE D.K.  
Depth distributions of low energy deuterium implanted into silicon as determined by SIMS.  
Nucl. Instrum. Methods, 1980, 168, 383-387.

- 33 - WILLIAMS P., LEWIS R.K., EVANS C.A., HANLEY P.R.  
Evaluation of a cesium primary ion source on an ion  
microprobe mass spectrometer.  
Anal. Chem., 1977, 49, 1399-1403.
- 34 - PERRA J.L., FARIAS M.H., SANCHEZ SURENCIO F., ANDRADE E.,  
ROBLEDO A., LOPEZ K.  
Implantation of 100-keV protons in molybdenum trioxide and  
titanium dioxide as determined by SIMS.  
Surf. Sci., 1980, 100, N°2, L440-L444.
- 35 - HOSHIMI T., SAKAI H., TANAKA K.  
Analysis of hydrogen content in plasma silicon nitride film.  
J. Electrochem. Sci., 1980, N°8, 1853-1854.
- 36 - MUSKET R.G.  
Depth profiles of deuterium in titanium from gas emission  
during sputtering.  
J. Nucl. Mater., 1976, 63, 472-476.
- 37 - CHARTOIRE M.Y.  
Possibilités analytiques de l'émission lumineuse induite par  
faisceaux d'ions.  
Thèse CNAM - Lyon, 1978.
- 38 - BLAISE G.  
Similarities in photon and ion emissions induced by  
sputtering.  
Surf. Sci., 1976, 60, 65-75.
- 39 - BAYLY A.R., MARTIN J.P., Mc DONALD R.J.  
Inelastic collisions at ion bombarded surface.  
Nucl. Instrum. Methods, 1976, 132, 459-466.
- 40 - TSONG I.S.T., LIEBERT R.B.  
The use of sputter-induced emission spectroscopy for the  
analysis of hydrogen in solids.  
Nucl. Instrum. Methods, 1978, 149, 523-527.
- 41 - TSONG I.S.T., Mc LAREN A.C., HOBBS B.E.  
Determination of hydrogen in silicates using the ion beam  
spectrochemical analyzer : application to hydrolytic  
weakening.  
Am. Mineral., 1976, 61, N°9 10, 921-926.
- 42 - TSONG I.S.T., BHELLA A.S.  
Hydrogen and fluorine profiles in GdF3 films measured by  
sputter - induced optical emission.  
Appl. Phys. Lett., 1978, 32, N°6, 381-383.

- 43 - WHITE C.W., SIMMS D.L., TOLK N.H., Mc CAUGHAN D.V.  
Effects of nonradiative deexcitation of excited sputtered atoms near silicon and silicon dioxide surfaces.  
Surf. Sci., 1975, 49, 657-663.
- 44 - ZIVITZ M., THOMAS E.W.  
Ionoluminescence of Al, Cu and Mo : optical properties of aluminium.  
Phys. Rev. B, 1976, 13, N°7, 2647-2761.
- 45 - MALAMAND F., DAIGNE B.  
Le spectrographe ultra-violet vide ONERA et son utilisation pour l'étude des couches superficielles dans le titane et ses alliages.  
Rech. Aerosp., 1980, N°1, 31-37.
- 46 - COHEN B.L., FINK C.L., DEGNAN J.H.  
Non destructive analysis for trace amounts of hydrogen.  
J. Appl. Phys., 1972, 43, N°1, 19-25.
- 47 - PADUSCHEK P., EICHINGER P.  
Quantitative determination of hydrogen in silicon-nitride films using proton-proton scattering.  
Appl. Phys. Lett., 1980, 36, N°1, 62-63.
- 48 - BOTTIGER J.  
A review on depth profiling of hydrogen and helium isotopes within the near surface region of solids by use of ion beams.  
J. Nucl. Mater., 1978, 78, 161-181.
- 49 - JARVIS D.N., SHERWOOD A.C.  
Non-destructive measurement of hydrogen in thin sheet materials.  
Nucl. Instrum. Methods, 1974, 115, 271-275.
- 50 - ZIEGLER J.F., WU C.P., WILLIAMS P., WHITE C.W., TERREAULT B., SCHERZER B.M.U., SCHULTE R.L., SCHNEID E.J., MAGEE C.W., LIGEONE., L'ECUYER J., LANFORD W.A.  
Profiling hydrogen in materials using ion-beams.  
Nucl. Instrum. Methods, 1978, 149, 19-39:
- 51 - L'ECUYER J., BRASSARD C., CARDINAL C., CHABBAL J., DESCHENES L., LABRIE J.P., TERREAULT B., MARTEL J.G.  
An accurate and sensitive method for the determination of the depth distribution of light elements in heavy materials.  
J. Appl. Phys., 1976, 47, N°1, 381-382.
- 52 - L'ECUYER J., BRASSARD C., CARDINAL C., TERREAULT B.  
The use of  $^6\text{Li}$  and  $^{35}\text{Cl}$  ion beams in surface analysis.  
Nucl. Instrum. Methods, 1978, 149, 271-277.
- 53 - DOYLE B.L., PEERCY P.S.  
Technique for profiling  $^1\text{H}$  with 2,5 MeV Van de Graaf accelerators.  
Appl. Phys. Lett., 1979, 34, N°11, 811-813.

- 54 - CHERNOV I.P., CHERDANTSEV Y.P., SHADRIN V.N.  
Nuclear physical method of analysis for hydrogen in  
near-surface layers of materials.  
Zh. Fiz. Khim., 1980, 54, N°11, 2831-2835.
- 55 - BLEWER R.S.  
Using the proton backscattering method of light element  
profiling to achieve tailored low Z impurity distributions  
in solids.  
Nucl. Instrum. Meth., 1978, 149, 47-52.
- 56 - Mc GINLEY J.R., ZIKOVSKY L., SCHWEIKERT E.A.  
Hydrogen and deuterium analysis by heavy ion activation .  
J. Radioanal. Chem., 1977, 37, 275-283.
- 57 - Mc GINLEY J.R., SCHWEIKERT E.A.  
Determination of lithium, boron, and carbon by quasi-prompt  
charged particle activation analysis.  
Anal. Chem., 1975, 47, N°14, 2403- 2407.
- 58 - SELLSCHOP J.P.F., MADIBA C.C.P., ANNEGARN H.J.  
Volatile light elements in diamond.  
Diamond Res., 1979, 24-30.
- 59 - BUGEAT J.P.  
Etude par faisceaux d'ions des solutions solides d'hydrogène  
dans les métaux CFC obtenues par implantation.  
Thèse doctorat d'état - Grenoble, 1979.
- 60 - TOUSSET J.  
Analyse chimique des solides non cristallins en surface  
et en couches minces.  
Rev. Phys. Appl., 1977, 12, N°5, 781-787.
- 61 - DAVIS J.C., LEFEVRE H.W., POPPE C.H., DRAKE D.M., VEESER L.R.  
The H (t,n) <sup>3</sup>He reaction for depth profiling of hydrogen by  
neutron time of flight.  
Nucl. Instrum. Methods, 1978, 149, 41-45.
- 62 - MOELLER W., BESENBACHER F.  
A note on the <sup>3</sup>He + D nuclear reaction cross-section.  
Nucl. Instrum. Methods, 1980, 168, N°1-3, 111-114.
- 63 - MYERS S.M., PICRAUX S.T., STOLZ R.E.  
Defect trapping of ion- implanted deuterium in Fe.  
J. Appl. Phys., 1979, 50, N°9, 5710-5719.

- 64 - DIEUMEGARD D., DUBREUIL D., AMSEL G.  
Analysis and depth profiling of deuterium with the  $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$  reaction by detecting the proton at backward angles.  
Nucl. Instrum. Methods, 1979, 166, 431-445.
- 65 - MYERS S.M., PICRAUX S.T., STOLZ R.E.  
Defect trapping of ion-implanted deuterium in Fe.  
J. Appl. Phys., 1979, 50, N°9, 5710-5719.
- 66 - DIEUMEGARD D., DUBREUIL D., AMSEL G.  
Depth profiling of deuterium With the  $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$  reaction.  
Nucl. Instrum. Methods, 1980, 168, 223-225.
- 67 - ALTSTETTER C.J., BEHRISCH R., BOTTIGER J., POHL F.,  
SCHERZER B.M.U.  
Depth profiling of deuterium implanted into stainless steel at room temperature.  
Nucl. Instrum. Methods, 1978, 149, 59-63.
- 68 - LANFORD W.A., TRAUTVETTER H.P., ZIEGLER J.F., KELLER J.  
New precision technique for measuring the concentration versus depth of hydrogen in solids.  
Appl. Phys. Lett., 1976, 28, N°9, 566-568.
- 69 - THOMAS J.P., PIJOLAT C., FALLAVIER M.  
Emploi de la réaction résonnante  $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)$  pour l'obtention de profils de concentration d'hydrogène dans les matériaux.  
Rev. Phys. Appl. , 1978, 13, N°9, 433-439.
- 70 - PICRAUX S.T.  
Analyzing hydrogen with nuclear reactions.  
Phys. Today, 1977, N°10, 42-51.
- 71 - LANFORD W.A. ALWITTR.S., DYER C.K.  
Hydrogen profiles of anodic aluminium oxide films.  
J. Electrochem. Soc., 1980, 127, N°2, 405-410.
- 72 - CLARK G.J., WHITE C.W., ALLRED D.D., APPLETON B.R., KOCH F.B.,  
MAGEE C.W.  
The application of nuclear reactions for quantitative hydrogen analysis in a variety of different material problems.  
Nucl. Instrum. Methods, 1978, 149, 9-18.
- 73 - PIJOLAT C.  
Dosage de l'hydrogène dans les couches minces par la réaction nucléaire  $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ .  
Thèse 3ème cycle- Lyon, 1977.

- 74 - D'AGOSTINO M.D.  
Nuclear techniques for bulk and surface analysis of materials.  
J. Radional. Chem., 1978, 43, 421-438.
- 75 - LIGEON E., BUGÉAT J.P., CHAMI A.C.  
The use of hydrogen and d-implantation to investigate  
some aspects of defect impurity interactions in metals.  
Nucl. Instrum. Methods, 1978, 149, 99-103.
- 76 - BUGÉAT J.P., LIGEON E.  
Influence of ion beam bombardement in hydrogen surface  
layer analysis.  
Nucl. Instrum. Methods, 1979, 159, N°1, 117-124.
- 77 - LIGEON E., GUIVARC'H A., FONTENILLE J., LE CONTELLEC M.,  
DANIELOU R., RICHARD J.  
Nuclear reaction analysis of hydrogen in amorphous silicon  
and silicon carbide films.  
Nucl. Instrum. Methods, 1980, 168, N°1-3, 499-504.
- 78 - BUGÉAT J.P., LIGEON E.  
Lattice location and trapping of hydrogen implanted in  
FCC metals.  
Phys. Lett. A, 1979, 71, N°1, 93-96.
- 79 - SIFFERT P.  
Nouvelles techniques de réalisation de photopiles au silicium.  
Rev. Phys. Appl., 1979, 14, N°1, 169-192.
- 80 - CLARK G.J., WHITE C.W., ALLRED D.D., APPLETON B.R.,  
TSONG I.S.T.  
Hydrogen concentration profiles in quartz determined by a  
nuclear reaction technique.  
Phys. Chem. Minerals, 1978, 3, 199-211.
- 81 - BARNES C.A., OVERLEY J.C., SWITKOWSKI Z.E., TOMBRELLO T.A.  
Measurement of hydrogen depth distribution by resonant  
nuclear reactions.  
Appl. Phys. Lett., 1977, 31, N°3, 239-241.
- 82 - LEICH D.A., TOMBRELLO T.A.  
Measuring hydrogen concentration.  
Nucl. Instrum. Methods, 1973, 108, 67-71.
- 83 - LANFORD W.A., RAND M.J.  
The hydrogen content of plasma deposited silicon nitride.  
J. Appl. Phys., 1978, 49, N°4, 2473-2477.

- 84 - MILLEVILLE M., FUHS W., DEMOND F.J., MANNSPERGER H.,  
MULLER G., KALBITZER S.

The influence of preparation conditions on the hydrogen content of amorphous glow-discharge silicon.

Appl. Phys. Lett., 1979, 34, N°2, 173-174.

- 85 - BENENSON R.E., FELDMAN L.C., BAGLEY B.G.

Hydrogen ratios and profiles in deposited amorphous and polycrystalline films and in metals using nuclear techniques.

Nucl. Instrum. Methods, 1980, 168, N°1-3, 547-550.

- 86 - LANFORD W.A.

<sup>15</sup>N Hydrogen profiling : scientific applications.

Nucl. Instrum. Methods, 1978, 149, 1-8.

- 87 - BUGEAT J.P., MAMPE W.

Surface hydrogen on ultra-cold neutrons container materials by ion bombardment.

Z. Phys. B, 1979, 35, N°3, 273-276.

- 88 - FANG C.J., GRUNTZ K.J., LEY L., CARDONA M., DEMOND F.J.,  
MUELLER G., KALBITZER S.

The hydrogen content of  $\alpha$ -germanium hydrogen and  $\alpha$ -silicon hydrogen as determined by IR spectroscopy, gas evolution and nuclear reaction techniques.

J. Non-Cryst. Solids, 1980, 35-36, N°1, 255-260.

