



HAL
open science

Etude par spectroscopie X en condition de diffraction de la croissance et de l'encapsulation de boites quantiques

GaN/AlN

Johann Coraux

► To cite this version:

Johann Coraux. Etude par spectroscopie X en condition de diffraction de la croissance et de l'encapsulation de boites quantiques GaN/AlN. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00105778v1

HAL Id: tel-00105778

<https://theses.hal.science/tel-00105778v1>

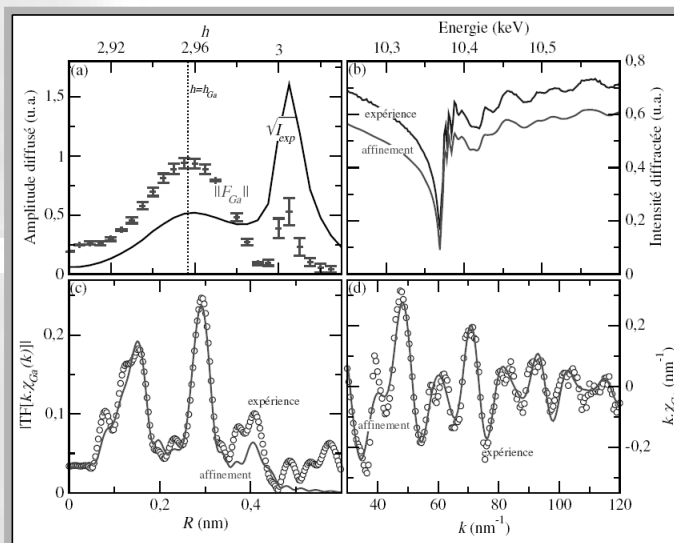
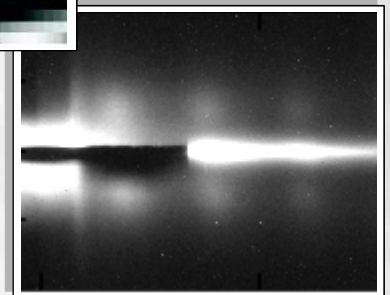
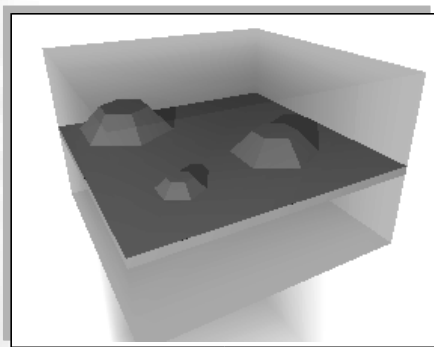
Submitted on 12 Oct 2006 (v1), last revised 7 Jun 2007 (v4)

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

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

Etude par spectroscopie X en condition de diffraction de la croissance et de l'encapsulation de boîtes quantiques GaN/AlN

Johann Coraux



Etude par spectroscopie X en condition de diffraction de la croissance et de l'encapsulation de boîtes quantiques GaN/AlN

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 4 octobre 2006

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier de Grenoble
(spécialité Physique)

par

Johann Coraux

Composition du jury

Rapporteurs : Jean Daillant
Jean Massies

Examineurs : Günther Bauer
Joël Chevrier

Directeurs de thèse : Bruno Daudin
Hubert Renevier

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

J'ai passé trois ans et demi au Service de Physique des Matériaux et des Microstructures (SP2M) du CEA Grenoble. Je remercie Noël Magnéa, à la tête de ce service quand je commençais mon DEA puis ma thèse, de m'y avoir accueilli. Je remercie également Jean-Michel Gérard, qui lui a succédé, pour sa disponibilité, ses conseils et son soutien.

Mes activités pendant ces années de thèse sont le fruit d'une collaboration étroite entre deux des laboratoires du SP2M, le laboratoire Nanostructures et Rayonnement Synchrotron (NRS), et le laboratoire NanoPhysique et SemiConducteurs (NPSC). Je suis convaincu que ce fonctionnement a pour moi été particulièrement profitable, humainement et scientifiquement. Hubert Renevier, chef du laboratoire NRS, et Bruno Daudin, du laboratoire NPSC, ont été mes directeurs de thèse. J'ai eu tout le loisir et le plaisir de profiter de leurs expertises et conseils éclairés. Je crois pouvoir apprécier les latitudes que m'ont laissées mes deux directeurs : ni trop, ni trop peu. Merci pour ces quelques trois années de recherche(s) fructueuses. Merci aussi pour vos soutiens pour la suite. Je voudrais enfin vous remercier pour votre bonne humeur communicative, pour les discussions diverses et variées, et pour votre écoute, décisive pour moi.

J'adresse ma gratitude à Jean Daillant, du Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire du CEA Saclay, et Jean Massies du CRHEA Valbonne, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je les remercie vivement du travail de lecture et d'évaluation qu'ils ont consenti, qui plus est en pleine période estivale. Ma gratitude va également à Günther Bauer, de l'Institute of Semiconductor and Solid State Physics de l'Université de Linz, et à Joël Chevrier, du Laboratoire d'Etude des Propriétés Electroniques des Solides du CNRS Grenoble, qui ont accepté de faire partie de mon Jury de thèse.

Vincent Favre-Nicolin a été incontournable pendant ces années. Il est à l'origine du développement des outils d'analyse de données, points de départ de toutes nos analyses. Il a adapté le MAD à l'étude structurale de nanoobjets. Et apporté son soutien indéfectible lors des nombreuses campagnes ESRF. Qui d'autre pour lancer une "macro" à 2h du matin sur une réflexion asymétrique avec un détecteur linéaire? Il a toujours trouvé le temps de répondre à mes questions, scientifiques et informatiques. Je le remercie pour tout cela, pour son esprit pointu, et pour sa compagnie, qui a largement contribué à rendre mon séjour agréable pendant ces trois années.

Maria Grazia Proietti, de l'Université de Zaragoza, nous a rendu visite au cours de plusieurs séjours prolongés au CEA. Son expertise pour l'analyse des structures fines (diffraction et absorption) a été la clef des études systématiques que nous avons menées, sur plusieurs séries d'échantillons. C'est avec une grande patience et beaucoup de disponibilité qu'elle m'a appris ce que je sais de l'analyse des expériences de spectroscopie X. Je lui adresse un grand merci pour ce temps qu'elle m'a consacré, pour son soutien, psychologique (en fin de thèse...), scientifique et pour la suite de la thèse, mais aussi pour sa compagnie agréable et l'ambiance méditerranéenne qu'elle a apportée avec elle au CEA.

Je remercie Gilles Renaud pour son implication dans les campagnes de mesures *in situ*, pendant la croissance, menées sur la ligne de lumière BM32 de l'ESRF. Oublié le souvenir de la fatigue (je n'ai jamais si peu dormi que pendant ces campagnes), l'expérience reste particulièrement instructive et formatrice. Nous avons tous beaucoup appris au cours de ces deux campagnes, et c'est à n'en pas douter grâce à l'efficacité et à l'expertise de Gilles. J'ai par ailleurs beaucoup apprécié de pouvoir côtoyer Gilles en tant que membre du laboratoire NRS. Sa disponibilité pour des discussions et ses conseils avisés m'ont été précieux. Merci pour tout cela.

Je tiens à remercier Henri Mariette, directeur du laboratoire NPSC, pour les discussions que

nous avons eues au sujet du séjour postdoctoral que je souhaite entreprendre en Europe. Ses conseils, ses contacts et son enthousiasme seront, je n'en doute pas, un moteur pour moi.

Denis Jalabert, du laboratoire SiNaPS du SP2M, a joué un rôle majeur dans les études MEIS auxquelles j'ai pris part pendant ma thèse. Son expertise a été un atout précieux. Je le remercie pour le temps qu'il m'a consacré, ainsi que pour sa bonne humeur au travail. Je remercie également Tim Noakes et Paul Bailey du CCLRC, à Daresbury, pour l'opportunité qu'ils nous ont donnée d'entreprendre des expériences MEIS, et pour leur accueil. Merci aussi à Rachel Oliver et Colin Humphreys, de l'Université de Cambridge, pour leur collaboration dans ce projet et leur gentillesse britannique.

Les travaux de ces dernières années n'auraient été possibles sans l'accès privilégié que j'ai eu, au sein du laboratoire NPSC, aux machines MBE. Noëlle Gogneau et Eva Monroy m'ont appris à me débrouiller seul sur une machine MBE. Je les en remercie vivement. Merci aussi à Noëlle pour sa disponibilité et pour sa collaboration. J'ai travaillé seul sur ces machines MBE, mais aussi en compagnie de Benoît Amstatt, dont je salue la serviabilité, la gentillesse et l'efficacité, ou de Sébastien Founta, qui m'a aimablement fait partager son expertise pour la croissance de nitrures non polaires. Merci à Marlène Terrier pour son efficacité. Merci enfin à Yann Genuist, Yohann Curré et Mathieu Lafossas pour leur aide précieuse, leur efficacité et leur dévouement, aussi bien au CEA qu'à l'ESRF.

Ces trois années ont été ponctuées par une vingtaine de campagnes à l'ESRF, de durées variables. Cela signifie quelques nuits de mesures, quelques weekends aussi, et pas mal de jours fériés bien sûr. Cela signifie aussi de belles opportunités pour explorer en profondeur les problèmes qui se sont posés à nous. Je remercie ceux qui, de près ou de loin, nous ont donné ces opportunités. Une reconnaissance toute particulière à Jean-François Bérard, responsable de la ligne BM2 D2AM où une grande partie de nos mesures ont été faites, pour l'accueil agréable qui nous a toujours été réservé, et pour son aide toujours efficace. Je remercie aussi Nathalie Boudet pour son aide et son amabilité. Mes remerciements vont également à Bernard Caillot et Stéphan Arnaud pour leurs soutiens informatiques et techniques. Je tiens par ailleurs à remercier Gilles Renaud pour son accueil sur la ligne BM32, pour sa confiance, et sa participation précieuse à nos expériences. Merci aussi à Marion Noblet pour son aide et son travail pendant ces expériences. Ma gratitude à Olivier Ulrich pour sa disponibilité au cours de nos mesures sur BM32. Merci à André Barski et à Romain Dujardin pour nous avoir facilité l'introduction des échantillons pendant ces mesures. Les membres de la ligne BM30 nous ont eux aussi accueillis chaleureusement : merci à Jean-Louis Hazemann et Vivian Nassif. Merci à Frédéric Larizza pour son soutien technique. Enfin, je remercie Till Metzger de nous avoir ouvert les portes d'ID01. Merci à Barbel Krause, Peter Boesecke et Gerardina Carbone, qui, sur cette ligne, nous ont apporté leur soutien efficace.

Je remercie Joël Eymery, du laboratoire NPSC, pour nos discussions, pour son soutien, ainsi que pour sa gentillesse. Merci à Bruno Gayral du laboratoire NPSC pour son enthousiasme et le temps qu'il a consacré aux mesures de PL sur nos échantillons. Merci aussi à Fabian Rol pour la PL. J'adresse ma gratitude à François Rieutord, du SI3M, pour son aide précieuse, décisive, et aimable dans mes calculs de réflectivité. Merci à Alain Marty pour sa disponibilité et ses réponses instructives autant qu'aimables. Ma reconnaissance va à Catherine Priester, de l'IEMN de Villeneuve d'Ascq, sans qui nos simulations de diffraction n'auraient pu se faire. Ses calculs des champs de déformation par FEM sont le point de départ de nos simulations. Je la remercie chaleureusement pour son implication et pour les nombreuses questions qu'elle a soulevées. Elle a fait évoluer nos conceptions, et nos manuscrits. Je remercie par ailleurs Jean-Luc Rouvière et Catherine Bougerol, du LEMA, qui nous ont aimablement fait profiter de leur expertise en microscopie électronique. Je remercie Edith Bellet-Amalric, du groupe NPSC, pour ses conseils

et son aide. Merci à Cyrille Beigné, du groupe NM, pour la formation à l'AFM et pour son amabilité.

Je tiens à remercier les deux secrétaires du SP2M, Carmello Castagna et Cécile Blanc, pour leur aide toujours rapide et efficace, qui nous facilite les formalités administratives, et pour leur bienveillance et leur gentillesse.

Je voudrais à présent remercier ceux dont j'ai croisé le chemin dans le quotidien du laboratoire NRS. Ceux avec qui j'ai partagé le même bureau au C5 : Marie-Ingrid, pour sa bonne humeur permanente et ses infos sur tout et tout le monde, Frédéric, pour toutes les discussions et sa sympathique compagnie, Julien, efficace, calme, sympathique lui aussi, pour ses fromages, caillettes, pâtés, saucissons, et Irmengard. Je remercie également tous les membres du laboratoires NRS qui, bien que souvent satellisés entre l'ESRF et le CEA, savent créer par leur présence une agréable ambiance de travail : Christine, Jean-René, Xavier, Tobias, Antoine, Cyril, Olivier, et tous ceux que j'ai remerciés plus haut.

Ces remerciements seraient incomplets sans ceux que je souhaite adresser à mes proches et amis, qui m'ont supporté, dans tous les sens du termes, pendant ces quelques années (et pas seulement, mais cela dépasse le contexte de ces quelques pages...).

La famille. Mes parents tout d'abord, parce qu'il me semble que j'en suis là, professionnellement et par ailleurs, grâce à eux, sans qu'ils m'y aient poussé. Aussi pour leur soutien et toutes les discussions durant ces dernières années. Mon frère ensuite, pour son soutien de tout le temps.

Les amis. Parce qu'ils m'ont supporté *et supporté* ces trois années, et parce que quelques uns voulaient que je les cite ici. Alors j'en profite ! Sans aucun ordre (pas même dans le désordre) : Fabien, Lionel, Pascal, Vincent, Peggy, Laure, Flora, Ludo, Brice, Guillaume, Richard. Merci. Merci aussi à Shirin, Marie-Pierre, Caroline, Jutta, Stéphane.

J'allais oublier, mais il ne pourra pas le lire : merci à mon chat.

Aurélia. Tu as été auprès de moi, physiquement ou pas, je l'ai toujours senti. Merci pour cette présence et tout ce que tu m'apporte.

A suivre...

Abstract

The works presented in this manuscript focus on the structural (size, strain, composition) investigation of GaN quantum dots, which remarkable optoelectronic properties in the visible to ultraviolet range makes them potential building blocks of new optoelectronic devices. Their optoelectronic properties strongly depend on the dots strain state and composition, which must therefore be controlled and characterized accurately. One major objective of that thesis was to take benefit of and develop x-ray spectroscopy in diffraction condition and x-ray anomalous diffraction and scattering, for that purpose, in a grazing incidence setup. The measurement of fine structure oscillation in diffraction condition (x-ray spectroscopy in diffraction condition) and anomalous diffraction from nanoobjects, which requires synchrotron radiation sources such that the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), promoted specific experimental developments. The dynamical effects occurring in grazing incidence were taken into account for the quantitative analysis of the experimental results. Moreover, experimental results were compared with simulations of x-ray diffraction diagrams, fine structure signal in diffraction condition and anomalous diffraction spectrum, performed on the basis of finite element simulations of the strain fields in the quantum dots. The x-ray analysis was complemented by Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED), Transmission Electron Microscopy (TEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Medium-Energy Ion Scattering (MEIS) measurements. The capping of (0001) GaN quantum dots by AlN, was studied *in situ* during growth and *ex situ*. Those studies put in evidence a three-step capping mechanism, the progressive strain and absence of intermixing in the quantum dots, during the capping process. The vertical alignment of GaN quantum in stackings, and the average increase of the dots diameter, were analyzed *in situ*. Using RHEED as a tool to monitor the overall strain in the dots, a preliminary analysis of the (0001) GaN quantum dots ripening under vacuum was carried out. At last, AFM, TEM and MEIS allowed to investigate the structural and optoelectronic properties of self-organized (11 $\bar{2}$ 0) GaN quantum dots.

Keywords: MEIS, RHEED, quantum dots, GaN, X-ray spectroscopy, anomalous diffraction, EXAFS, EDAFS, MAD, strain, simulations

Résumé

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont consacrés à l'étude des propriétés structurales (taille, déformation, composition) de boîtes quantiques GaN, dont les propriétés optiques remarquables dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, les prédisposent à une utilisation dans de futurs dispositifs optoélectroniques. Leurs propriétés optiques dépendent fortement de l'état de contrainte et la composition des boîtes, qui doivent donc être contrôlées et caractérisées finement. C'était l'un des enjeux majeurs de cette thèse de développer et exploiter à cette fin la spectroscopie X en condition de diffraction, la diffraction et la diffusion anormale des rayons X, en incidence rasante. Les mesures correspondantes, à l'aide d'une source de rayonnement synchrotron telle que l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), indispensable pour l'étude de nanoobjets, ont nécessité des développements expérimentaux spécifiques. Les effets dynamiques associés à l'utilisation d'une incidence rasante ont été pris en compte dans l'analyse quantitative des résultats. En outre, les résultats ont été comparés à des simulations des diagrammes de diffraction, des structures fines en condition de diffraction et de la diffraction anormale, sur la base de simulations par éléments finis des champs de déformations dans les boîtes quantiques. L'analyse par rayons X a été complétée par des études par diffraction des électrons rapides en réflexion (RHEED), microscopies électronique en transmission (TEM) et à force atomique (AFM), et diffusion des ions de moyenne énergie (MEIS). L'encapsulation de boîtes quantiques GaN (0001) par AlN a été étudiée, *in situ* pendant la croissance et *ex situ*, pour deux types de substrats. Ces études ont permis de proposer un mécanisme d'encapsulation en trois étapes, de montrer la mise en contrainte des boîtes et l'absence d'interdiffusion pendant l'encapsulation. L'arrangement vertical de boîtes quantiques dans des empilements, et l'augmentation en moyenne de la taille des boîtes qui en découle, ont été étudiés *in situ*. Une étude préliminaire structurale du mûrissement des boîtes quantiques GaN (0001) a été entreprise à l'aide de mesures RHEED. Enfin, AFM, TEM et MEIS ont permis d'analyser les propriétés structurales et optoélectroniques de boîtes quantiques GaN (11 $\bar{2}$ 0) auto-organisées.

Mots-clés: MEIS, RHEED, boîtes quantiques, GaN, spectroscopie X, diffraction anormale, EXAFS, EDAX, MAD, déformations, simulations

Table des matières

| | |
|-------------------|----|
| Table des figures | xv |
|-------------------|----|

| | |
|--------------------|-----|
| Liste des tableaux | xxv |
|--------------------|-----|

| | |
|------------------------------|----------|
| Introduction générale | 1 |
|------------------------------|----------|

| | |
|---|---|
| 1 Nanostructures de nitrures d'éléments III | 1 |
| 2 Analyses structurales de nanoobjets | 2 |
| 2.1 Développement de la spectroscopie X en condition de diffraction et de la diffraction anormale en incidence rasante | 3 |
| 2.2 Organisation du manuscrit | 3 |

| | |
|----------------------|----------|
| Bibliographie | 5 |
|----------------------|----------|

| | |
|--|----------|
| Chapitre 1 Nanostructure de boîtes quantiques de nitrure de gallium | 7 |
|--|----------|

| | |
|--|----|
| 1.1 Enjeux | 8 |
| 1.1.1 Les nanoobjets et les boîtes quantiques de semiconducteurs | 8 |
| 1.1.2 Les nitrures d'éléments III | 13 |
| 1.2 Propriétés des cristaux semiconducteurs de nitrures d'éléments III | 16 |
| 1.2.1 Caractéristiques chimiques et physiques | 16 |
| 1.2.2 Structure cristalline | 17 |
| 1.2.3 Propriétés élastiques | 20 |
| 1.2.4 Champs électriques | 22 |
| 1.3 Croissance par épitaxie de nanostructures de boîtes quantiques de nitrures | 26 |
| 1.3.1 Homoépitaxie d'un matériau | 26 |
| 1.3.2 Hétéroépitaxie de deux matériaux | 29 |
| 1.3.3 L'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'azote | 32 |
| 1.3.4 Substrats pour l'épitaxie des nitrures | 37 |
| 1.3.5 Transfert des échantillons dans le bâti | 38 |

| | | |
|--|--|------------|
| 1.3.6 | Croissance Stranski-Krastanow de boîtes GaN sur AlN | 39 |
| 1.3.7 | Principales caractéristiques des nanostructures | 40 |
| Bibliographie | | 43 |
| <hr/> | | |
| Chapitre 2 Diffusion et diffraction des rayons X | | 55 |
| 2.1 | Diffusion élastique atomique | 56 |
| 2.1.1 | Interaction d'un électron atomique avec une onde électromagnétique . . . | 56 |
| 2.1.2 | Théorie perturbative dépendante du temps | 57 |
| 2.1.3 | Absorption et émission d'un photon par un atome | 58 |
| 2.2 | Diffusion et diffraction des rayons X | 65 |
| 2.2.1 | Diffusion par une assemblée d'atomes | 65 |
| 2.2.2 | Diffraction par un cristal parfait | 66 |
| 2.2.3 | Diffraction par un cristal réel | 70 |
| 2.3 | Diffraction anormale | 74 |
| 2.3.1 | Variations de l'intensité diffractée avec l'énergie | 74 |
| 2.3.2 | Diffraction anormale multi-longueurs d'onde | 76 |
| 2.3.3 | Structures fines en condition de diffraction | 86 |
| 2.4 | Diffusion et diffraction en incidence rasante | 94 |
| 2.4.1 | Intérêt pour les nanostructures | 95 |
| 2.4.2 | Géométrie en incidence rasante | 96 |
| 2.4.3 | Réflexion et transmission des rayons X | 98 |
| 2.4.4 | Approximation de Born de l'onde distordue pour la diffraction en incidence rasante par un plan d'îlots en surface | 101 |
| Bibliographie | | 111 |
| <hr/> | | |
| Chapitre 3 Mesure et analyse de la diffraction anormale et des oscillations de structure... | | 119 |
| 3.1 | La ligne de lumière D2AM à l'ESRF | 120 |
| 3.1.1 | Éléments de l'optique | 120 |
| 3.1.2 | Exploration de l'espace réciproque | 121 |
| 3.1.3 | Alignement optique | 125 |
| 3.1.4 | Orientation des échantillons | 127 |
| 3.2 | Diffraction anormale multi-longueur d'onde pour les nanostructures | 128 |
| 3.2.1 | Incidence sous-critique | 128 |

| | | |
|----------------------|--|------------|
| 3.2.2 | Incidence sur-critique | 132 |
| 3.3 | Etude des structures fines en condition de diffraction | 132 |
| 3.3.1 | Mesure et extraction des oscillations EDAFS | 132 |
| 3.3.2 | Analyse de l'environnement local de Ga dans les îlots | 134 |
| Bibliographie | | 139 |

| | | |
|---|---|------------|
| Chapitre 4 Simulations de la diffraction anormale par des îlots à partir du calcul des champs de ... | | 141 |
| 4.1 | Description d'une assemblée d'îlots | 142 |
| 4.2 | Simulation des champs de déformations | 143 |
| 4.3 | Calcul de l'intensité diffusée autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$ | 144 |
| 4.4 | Structures fines en condition de diffraction par un îlot | 147 |
| 4.4.1 | Affinement de l'environnement local de Ga dans les îlots | 147 |
| 4.4.2 | Oscillations de structure fine en condition de diffraction et simulations de champs de déformations | 149 |
| Bibliographie | | 155 |

| | | |
|---|---|------------|
| Chapitre 5 Mécanisme de l'encapsulation des boîtes quantiques GaN (0001) par AlN | | 157 |
| 5.1 | Description des échantillons | 158 |
| 5.2 | Etude de la morphologie dans le plan de croissance | 159 |
| 5.3 | Etude de la morphologie perpendiculairement au plan de croissance | 161 |
| 5.3.1 | Microscopie électronique en transmission à basse résolution | 161 |
| 5.3.2 | Microscopie électronique en transmission à haute résolution | 162 |
| 5.4 | Etude par diffraction anormale des rayons X | 163 |
| 5.5 | Mécanisme d'encapsulation | 166 |
| Bibliographie | | 169 |

| | | |
|---|---|------------|
| Chapitre 6 Analyse structurale de l'encapsulation des boîtes quantiques GaN (0001) par AlN | | 171 |
| 6.1 | Description des échantillons | 172 |
| 6.2 | Déformation dans le plan des boîtes quantiques GaN | 172 |
| 6.3 | Cartographie de la déformation de boîtes quantiques GaN encapsulées | 175 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 6.4 | Environnement local du Ga dans les boîtes GaN | 177 |
| 6.4.1 | Mesure et affinement des oscillations de structure fine en conditions de diffraction | 177 |
| 6.4.2 | Déformation dans les îlots en fonction de l'épaisseur de la couverture d'AlN | 182 |
| 6.5 | Etude de l'environnement local du Ga par spectroscopie d'absorption | 184 |
| 6.5.1 | Mesure et analyse | 184 |
| 6.5.2 | Résultats de l'affinement | 185 |

Bibliographie **189**

Chapitre 7 Etude *in situ* par diffraction résonante des rayons X de l'encapsulation et de... **191**

| | | |
|-------|---|-----|
| 7.1 | Dispositif expérimental | 192 |
| 7.2 | Etude de la déformation dans les boîtes quantiques GaN et leur couverture d'AlN | 193 |
| 7.3 | Corrélation verticale des positions dans les empilements de plans de boîtes GaN (0001) | 196 |
| 7.3.1 | Taille des boîtes en fonction du nombre de plans | 196 |
| 7.3.2 | Mise en évidence directe de l'alignement des boîtes | 196 |

Bibliographie **199**

Chapitre 8 Analyse structurale quantitative du mûrissement de boîtes quantiques GaN (0001)... **201**

| | | |
|-----|--|-----|
| 8.1 | Dispositif expérimental | 202 |
| 8.2 | Déformation dans le plan de croissance | 203 |
| 8.3 | Déformation hors du plan de croissance | 204 |
| 8.4 | Mûrissement des boîtes quantiques de GaN | 205 |

Bibliographie **207**

Chapitre 9 Déformation en fonction de la morphologie dans des boîtes quantiques GaN (11 $\bar{2}$ 0) **209**

| | | |
|-----|--|-----|
| 9.1 | Description des échantillons | 210 |
| 9.2 | Analyse par microscopie à force atomique de la morphologie des îlots | 211 |
| 9.3 | Photoluminescence des échantillons | 212 |
| 9.4 | Diffusion des ions de moyenne énergie | 213 |

| | | |
|-----------------------------------|---|------------|
| 9.5 | Microscopie électronique en transmission à haute résolution | 217 |
| Bibliographie | | 219 |
| <hr/> | | |
| Conclusion et perspectives | | 221 |
| 1 | Conclusion | 221 |
| 2 | Perspectives | 222 |
| <hr/> | | |
| Acronymes et abréviations | | 225 |
| <hr/> | | |
| Index | | 227 |

Table des figures

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Images par microscopie électronique en transmission : a) d'un puits quantique $Si_{0.25}Ge_{0.75}$ dans Si (d'après [Schwander 93]); b) d'une boîte quantique de GaN enterrée dans AlN ; c) et d) d'un nanofil de Si (d'après [Wu 04]) | 9 |
| 1.2 | a) Image par microscopie à force atomique d'un plan de boîtes quantiques GaN désordonnées. b) Image par microscopie à force atomique de boîtes quantiques de PbSe (d'après [Springholz 98]). c) Image par microscopie électronique à balayage d'une assemblée désordonnée de nanofils de GaN [Seo 02]. d) Image par microscopie électronique à balayage d'une assemblée ordonnée de nanofils d'InP (d'après [Martensson 04]). | 12 |
| 1.3 | Image transverse d'une diode électroluminescente à base de nano-disques In-GaN/GaN par microscopie électronique à balayage et coupe schématique correspondante (d'après [Kikuchi 04]) | 13 |
| 1.4 | Spectre électromagnétique au voisinage du visible, et valeur des bandes interdites pour GaN, AlN et InN. | 17 |
| 1.5 | Maille cristallographique de la wurtzite orientée selon [0001], et ses vecteurs de base dans le réseau direct et le réseau réciproque. Les atomes de métal sont figurés en noir, ceux d'azote en gris. | 18 |
| 1.6 | Surfaces de croissance (0001), $(11\bar{2}0)$ et $(1\bar{1}00)$ | 19 |
| 1.7 | Surfaces de croissance (0001) et $(11\bar{2}0)$ | 19 |
| 1.8 | Contrainte biaxiale (flèches horizontales) imposée par un matériau petit, supposé indéformable, déposé sur un matériau plus gros, et déformation résultante. Ce cas recouvre celui de GaN déposé sur un substrat AlN. | 22 |
| 1.9 | (a,c) : Bas de la bande de conduction (BC) et haut de la bande de valence (BV) en présence ou non des champs électriques (en rouge et en bleu respectivement). (b,d) : localisation des premiers états dans la bande de conduction et dans la bande de valence. D'après A. D. Andreev et E. P. O'Reilly [Andreev 00]. | 24 |
| 1.10 | Photoluminescence résolue en temps pour un échantillon de boîtes quantiques de GaN sur AlN, synthétisée selon les plans $(11\bar{2}0)$ et (0001), avec des dimensions comparables. D'après S. Founta. | 26 |
| 1.11 | a) Surface avec marches atomiques. a1) Croissance couche par couche. a2) croissance 3D. b) Surface vicinale. b') Croissance par avancée de marche. | 27 |
| 1.12 | Modes de croissance Frank - van der Merwe (a)), Volmer-Weber (b)), et Stranski-Krastanow (c)). | 30 |
| 1.13 | (a) Dislocation coin dans GaN, de vecteur de Burgers $\vec{b} = [11\bar{2}0]$, et dislocation vis dans GaN, de vecteur de Burgers [0001]. D'après J. Elsner <i>et al</i> [Elsner 97]. | 31 |

| | | |
|------|--|----|
| 1.14 | Diagramme de phase de l'hétéroépitaxie de GaN sur AlN (0001), pour un flux d'azote de 0,3 MC/s. Une croissance 2D, Stranski-Krastanow (SK), mixte, ou par platelettes se produit selon les flux respectifs de Ga et N (Ga/N) et la température du substrat $T_{substrat}$. D'après C. Adelman [Adelman 02]. | 32 |
| 1.15 | (a) Représentation schématique d'un bâti de MBE assisté par plasma d'azote, montrant les cellules à effusion, la cellule à plasma d'azote, le canon RHEED et son écran associé. Photographies du bâti de MBE assistée par plasma d'azote installés au CEA (b) et sur la ligne de lumière BM32 à l'ESRF (c). | 33 |
| 1.16 | (a) Cellule à effusion avec un filament. (b) Cellule à effusion à deux filaments. (c) Cellule à effusion à gradient de chauffage. (d) Cellule à plasma d'azote. | 35 |
| 1.17 | Clichés RHEED pour un substrat 6H-SiC (0001), une couche AlN sur ce substrat, et un plan de boîtes GaN sur cette couche. | 39 |
| 1.18 | (a) Croissance SK standard. (b) Croissance SK modifiée. | 40 |
| 1.19 | Clichés RHEED pour AlN sur 6H-SiC (11 $\bar{2}$ 0), et pour les îlots de GaN sur AlN (11 $\bar{2}$ 0). Le faisceau d'électrons est orienté selon les deux directions [1 $\bar{1}$ 00] et [0001]. | 41 |
| 1.20 | (a) Ilot pyramidal de GaN (0001) sur une couche de mouillage GaN. (b) Image TEM (10,5 nm \times 4,5 nm) haute résolution d'un îlot de GaN (0001) dans AlN. (c) Image AFM (1 μm^2) d'un plan d'îlots GaN (0001) sur AlN et substrat SiC. | 42 |
| 1.21 | Image AFM (500 nm \times 500 nm) d'un plan d'îlots GaN (11 $\bar{2}$ 0) sur AlN et substrat SiC. | 42 |
| 2.1 | Un photon incident de vecteur d'onde \vec{k}_i et d'énergie E_i est diffusé (\vec{k}_f) par le nuage électronique d'un atome placé à l'origine du repère. | 56 |
| 2.2 | Diagrammes de Feynman. Le temps s'écoule de bas en haut. L'atome est dans son état initial avant la diffusion du photon de vecteur d'onde \vec{k}_i et de polarisation α_i . Après la diffusion, l'atome se trouve dans l'état B; le photon diffusé a un vecteur d'onde \vec{k}_f , une polarisation α_f . Trois processus sont envisagés : un au premier ordre (1) et les deux autres au second ordre (2,3). | 59 |
| 2.3 | facteurs de Thomson selon Waasmaier et Kirfel en fonction du vecteur de diffusion, pour Ga, Al et N. | 62 |
| 2.4 | Corrections résonantes f' et f'' au facteur de diffusion, calculées pour l'atome Ga au seuil K (10,367 keV). | 64 |
| 2.5 | Photons incidents et diffusés polarisés (a) horizontalement (σ_i et σ_f) et (b) verticalement (π_i et π_f). La diffusion se fait dans le plan (0, x , y). | 64 |
| 2.6 | Arrangement régulier d'atomes gris, avec un défaut de substitution d'un atome gris par un atome noir plus volumineux. | 66 |
| 2.7 | Vecteurs de Bravais et plans $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ équivalents. | 68 |
| 2.8 | Structure wurtzite pour GaN. Le Ga et N occupent des sous-réseaux hexagonaux. Le plan (30 $\bar{3}$ 0) coupe les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} en $a/3$, $b/0 = \infty$ et $c/0 = \infty$ respectivement. | 69 |
| 2.9 | Fonction $x \mapsto \sin^2 rx / \sin^2 x$ pour différentes valeurs de r . La fonction est paire et π -périodique. | 71 |
| 2.10 | (a) Spectre de diffraction anormale mesuré en incidence et sortie rasante au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) en $h = 2, 9$, $k = l = 0$, au voisinage du seuil K de Ga, pour un échantillon de boîtes quantiques de GaN. Le profil lisse du spectre a été décalé pour plus de clarté. (b) Spectre de diffraction anormale mesuré au voisinage de la réflexion (442) en $l = 1, 8$, $h = k = 3, 98$ au voisinage du seuil K de As en incidence rasante, pour un échantillon de fils quantiques de InAs. | 74 |

| | | |
|------|--|-----|
| 2.11 | Corrections anormales pour Ga, déduites de mesures d'absorption sur un plan de boîtes quantiques GaN/AlN. | 75 |
| 2.12 | Construction dans le plan complexe des facteurs de structure et de leurs phases. | 78 |
| 2.13 | Premier (1), deuxième (2) et troisième (3) termes de l'équation (2.62), et sommes de ces trois termes (I), au voisinage du seuil K de Ga, pour une maille wurtzite GaN, pour la réflexion (30 $\bar{3}$ 0). | 79 |
| 2.14 | Paire de Friedel. Le module des facteurs de structure diffère en présence des corrections anormales. | 80 |
| 2.15 | Intensité diffractée normalisé I_{exp} , mesurée en incidence ($\alpha_i = 0, 3^\circ$) et sortie rasante, autour du seuil K du Ga, pour la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) d'îlots de GaN recouverts de 10 MC d'AlN, et intensité affinée par moindres carrés I_{calc} (équation (2.66)). Pour plus de visibilité, I_{calc} est décalée verticalement. | 82 |
| 2.16 | β et $\Delta\varphi$ et leurs incertitudes, déterminés par la méthode des moindres carrés, en fonction du pas en énergie sur une gamme de 700 eV. | 83 |
| 2.17 | β et $\Delta\varphi$ et leurs incertitudes en fonction de l'étendue de la gamme en énergie mesurée. | 83 |
| 2.18 | Intensité diffractée normalisée en fonction de l'énergie, et exemple de choix judicieux d'énergies (cercles) | 84 |
| 2.19 | β et $\Delta\varphi$ et leurs incertitudes, et χ^2 en fonction de la décalibration en énergie | 85 |
| 2.20 | β et $\Delta\varphi$ et leurs incertitudes, en fonction de l'amplitude du bruit sur I_{exp} et sur f'_{Ga} et f''_{Ga} | 85 |
| 2.21 | Spectre de diffraction anormale au seuil K du Ga, d'un plan de boîtes quantiques GaN/AlN recouvert de 10 MC d'AlN, en incidence et sortie rasante (réflexion (30 $\bar{3}$ 0)). Le profil lisse a été décalé verticalement pour plus de clarté. La région proche du seuil (DANES) s'étend sur une trentaine d'eV après le seuil. Les oscillations EDAFS s'étendent sur quelques centaines d'eV. | 87 |
| 2.22 | Construction dans le plan complexe des facteurs de structure, de leurs phases et des contributions oscillantes. La ligne courbe symbolise l'ensemble des contributions oscillantes des atomes A_j , non représentées sur le schéma. F_0 ne tient pas compte des oscillations. | 90 |
| 2.23 | Spectre de diffraction anormale mesuré en incidence et sortie rasante pour un plan de boîtes quantiques GaN/AlN, recouvert de 10 MC d'AlN, autour du seuil K du Ga, en $h = 2, 9$, $k = l = 0$, et profil calculé à l'aide du code AUTOBK. Pour comparaison, le profil calculé pour un atome isolé est montré (décalé verticalement pour plus de clarté). | 91 |
| 2.24 | (a) Oscillations EDAFS extraites de la figure 2.23 et (b) le module de leur transformée de Fourier (TF) | 92 |
| 2.25 | Interface vide-matériau (a) et $j^{ième}$ interface matériau-matériau d'une multicouche (b). | 96 |
| 2.26 | Angle critique pour GaN au voisinage du seuil K de Ga. | 97 |
| 2.27 | Profondeur de pénétration, au voisinage du seuil K de Ga, pour une couche de GaN massif, en fonction de l'angle d'incidence. En échelle logarithmique, variation de l_i avec α_i à 10,3 keV et 10,4 keV. | 98 |
| 2.28 | (a) Réflectivité expérimentale et affinée en fonction de l'angle d'incidence α_i , à 10.6 keV. (b) Réflectivités simulées en fonction de l'énergie, pour divers angles d'incidences autour de l'angle critique pour une couche de mouillage de GaN sur AlN, sur substrat SiC. Toutes les courbes sont normalisées à 1 pour 10,35 keV. (c) Réflectivité anormale expérimentale et simulée pour $\alpha_i = 0, 3^\circ$ | 101 |

| | | |
|------|---|-----|
| 2.29 | (a) Spectre d'absorption mesuré par fluorescence pour une M_0 , et simulée pour des îlots isolés. | 102 |
| 2.30 | Vecteurs d'onde en géométrie de diffraction, des ondes incidente et de sortie (\vec{k}_i et \vec{k}_f), des ondes transmises (\vec{k}_i^t et \vec{k}_f^t) et des ondes réfléchies (\vec{k}_i^r et \vec{k}_f^r) par M_0 | 103 |
| 2.31 | Quatre chemins de diffusion multiple dans l'approximation DWBA, en géométrie de diffraction. θ est l'angle de diffusion, α_i et α_f sont les angles d'incidence et de sortie. | 104 |
| 2.32 | Intensité diffusée (logarithme) calculée pour un îlot pyramidal de GaN déposé sur M_0 , en fonction de α_f au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) pour chacun des quatre chemins et pour l'ensemble des différents chemins (pointillés). Les deux cas correspondent à (a) $\alpha_i = 0, 15^\circ$ et (b) $\alpha_i = 0, 3^\circ$ | 106 |
| 2.33 | Intensité diffractée calculés en fonction de α_i et α_f au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0), incluant quatre chemins, pour un îlot pyramidal de GaN déposés sur M_0 | 107 |
| 2.34 | Spectres DAFS calculées en fonction de l'énergie au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) pour chacun des quatre chemins, pour un îlot pyramidal de GaN déposés sur une multicouche (GaN + AlN + substrat SiC). Les deux cas correspondent à $\alpha_i = \alpha_f = 0, 15^\circ$ et $\alpha_i = \alpha_f = 0, 3^\circ$ | 108 |
| 2.35 | Spectres DAFS calculées en fonction de l'énergie, en intégrant en α_f , au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) pour chacun des quatre chemins, pour un îlot pyramidal de GaN déposés sur une multicouche (GaN + AlN + substrat SiC). Les deux cas correspondent à $\alpha_i = 0, 15^\circ$ et $\alpha_i = 0, 3^\circ$ | 109 |
| 3.1 | Eléments de l'optique sur la ligne de lumière D2AM à l'ESRF. Les deux dernières fentes sont solidaires du diffractomètre. | 120 |
| 3.2 | (a) Vue de la cabane optique de D2AM. (b) Courbeur du second cristal (à ailettes) monochromateur. (c) Double monochromateur, incluant le courbeur. (d) Premier miroir. (e) Second miroir. | 122 |
| 3.3 | Représentation schématique d'une coupe du second cristal courbé du monochromateur. Points de focalisation des différentes régions à la surface du cristal. Les petits cercles vides signalent les points de convergence du faisceau. Lorsque le faisceau est sous-focalisé sur le centre du goniomètre, les renforcements d'intensité observés sur une caméra proviennent de régions du cristal situées entre les ailettes. | 123 |
| 3.4 | (a) Vue schématique du diffractomètre huit cercles, et description des angles. (b) Représentation schématique de la géométrie en incidence rasante utilisée pour la réflexion (30 $\bar{3}$ 0). (c) Photographie du diffractomètre. | 123 |
| 3.5 | Géométrie de diffraction en incidence rasante pour une réflexion (30 $\bar{3}$ 0). Remarquer l'ouverture des fentes détecteur. | 124 |
| 3.6 | Orientation d'un échantillon à 10,6 keV. (a) Déplacement z de l'échantillon dans le faisceau direct. (b) Balayage μ de l'échantillon, pour un angle $\nu = 1^\circ$ du bras détecteur ($\delta = 0^\circ$). (c) Balayage de l'angle φ ($\simeq \theta$) de l'échantillon au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) d'un pseudo substrat AlN. (d) Balayage de l'angle δ ($\simeq 2\theta$) du détecteur au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) d'un pseudo-substrat AlN. (e) Balayage $\theta - 2\theta$ au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) d'un pseudo-substrat AlN. La contribution à l'intensité diffractée, autour de $80,2^\circ$, provient des îlots de GaN. (f) Balayage de l'angle α_i d'incidence, aux valeurs de θ et 2θ correspondant à la contribution des îlots GaN. | 127 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.7 | Géométrie de diffraction en incidence rasante pour une réflexion (30 $\bar{3}$ 0). Par rapport à la figure 3.5, une rotation de 90° a été opérée. La polarisation σ_i du faisceau X est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. | 129 |
| 3.8 | (a) Intensité mesurée selon la direction h de l'espace réciproque, au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0), avant (-100 et -50 eV), après (+100 eV) et au seuil d'absorption du Ga (10.367 keV) pour un échantillon d'îlots de GaN déposés sur un pseudo-substrat d'AlN et recouverts de 5 MC d'AlN. (b) Corrections anormales au facteur de diffusion atomique de Ga, déduites de mesures d'absorption. Les cercles sont les points utilisés pour les mesures MAD. | 130 |
| 3.9 | (a) Contributions F_T , F_{Ga} et $F_{N=Al,N}$ extraites avec le code NanoMAD, à partir de mesures MAD pour un échantillon d'îlots de GaN déposés sur un pseudo-substrat d'AlN et recouverts de 5 MC d'AlN, en fonction de h , au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0), pour $\alpha_i = 0, 15^\circ$. Pour comparaison, la racine carrée de l'intensité mesurée à 10,267 keV est reproduite. Variations d'intensité mesurées (cercles) et affinées par NanoMAD (traits pleins) en $h=2,966$ (b), $h=3,007$ (c) et $h=3,038$ (d). | 131 |
| 3.10 | Contributions de Ga déduites des mesures MAD, selon h , au voisinage des réflexions (10 $\bar{1}$ 0) (a), (20 $\bar{2}$ 0) (b), (30 $\bar{3}$ 0) (c). (d) Carré des largeurs à mi-hauteur des contributions de Ga pour les trois réflexions, selon le vecteur de diffusion, en fonction de la norme au carré du vecteur de diffusion (cercles) et régression linéaire (trait plein). | 132 |
| 3.11 | (a) Intensité diffractée normalisée en fonction de l'énergie au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0), en $h = 2,966$, pour $\alpha_i = 0, 3^\circ$, pour un échantillon d'îlots de GaN sur pseudo-substrat d'AlN, recouvertes par 5 MC d'AlN. En trait fin, la ligne de base a été ajustée à l'aide du code AUTOBK. décalé verticalement, un ajustement du profil de l'intensité diffractée obtenu dans un formalisme cinématique, est représenté. La fluorescence, mesurée dans des conditions similaires, est montrée. (b) Oscillations EDAFS par rapport à la ligne de base. | 133 |
| 3.12 | Plus proches voisins d'un atome Ga (gris clair) : (a) maille relaxée, (b) maille contractée dans le plan, avec des liaisons contractées, et (c) maille contractée dans le plan, avec des liaisons indéformables. | 135 |
| 3.13 | (a) Module de la Transformée de Fourier de $k \times \chi_{Ga}(k)$, en fonction de la demi-distance R à l'atome central, et meilleur affinement. (b) Chemins de diffusion avec les atomes premiers voisins. (c) Chemins de diffusion avec les atomes deuxièmes voisins. (d) Chemins de diffusion avec les troisièmes voisins. La graduation de l'axe des ordonnées est identique pour (a-d). | 137 |
| 3.14 | Représentation schématique d'une maille wurtzite, et chemins de diffusion prédominants entre $R=0$ et 0.6 nm (voir texte). Les atomes gris sont des atomes de métal, Ga ou Al, les noirs des atomes N. | 138 |
| 4.1 | (a) Topographie AFM de $1\mu m^2$ d'un plan de boîtes quantiques de GaN (0001) synthétisé sur un substrat AlN/saphir. (b) Analyse statistique de 120 boîtes GaN, dans la région encadrée de (a). Chaque boîte est représentée par une gaussienne, de hauteur égale à la hauteur de la boîtes, et de largeur à mi-hauteur égale au diamètre de la boîte. (c) Distribution des boîtes sur (b) selon leur diamètre et leur hauteur. | 143 |
| 4.2 | Simulations FEM de la déformation dans le plan, ε_{xx} (%) dans les îlots GaN. Chacune des simulations correspond aux populations de boîtes identifiées sur la figure 4.1(c). | 144 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 4.3 | Cartographie (h, l) de l'intensité diffusée par des îlots de GaN, pour un angle d'incidence de $0,15^\circ$, au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$, dans la DWBA, pour une assemblée d'îlots dont la déformation est donnée par des simulations FEM. | 145 |
| 4.4 | (a) Module au carré du facteur de structure partiel de Ga, $\ F_{Ga}\ $, déduit de mesures MAD pour un échantillon de boîtes quantiques GaN déposées sur AlN, non recouvertes, selon la direction $[10\bar{1}0]$, au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$ ($\alpha_i = 0, 15^\circ$). L'intensité totale, mesurée à 10,267 keV, est reproduite pour comparaison. L'intensité diffusée est simulée dans la DWBA pour une assemblée d'îlots ($\alpha_i = 0, 15^\circ$). Intensité diffusée calculée dans la DWBA pour (b) un îlot de 21 nm de diamètre et 1,5 nm de hauteur, (c) un îlot de 30 nm de diamètre et 4,5 nm de hauteur, et (d) un îlot de 55 nm de diamètre et 4,5 nm de hauteur. Les courbes en pointillés sur (b,c,d) représentent l'enveloppe de l'intensité diffusée, approximée par une gaussienne. | 146 |
| 4.5 | (a) Racine carrée de l'intensité diffractée I_{exp} mesurée à 10,267 keV pour $\alpha_i = 0, 15^\circ$, pour un plan de boîtes quantiques GaN non recouvert, et contribution du Ga $\ F_{Ga}\ $ extraite de mesures MAD au seuil K du Ga. (b) Spectre DAFS mesuré autour du seuil K du Ga, en $h = h_{Ga}$, et affinement du profil lisse de l'intensité. (c) Module de la transformée de Fourier des oscillations EDAFS, et affinement correspondant. (d) Oscillations EDAFS pour Ga extraites à l'aide du code AUTOBK, et leur affinement. | 148 |
| 4.6 | Déformations dans le plan ε_{xx} (a) et hors du plan ε_{zz} (b) simulées par FEM pour des îlots de 30 nm de diamètre et 4,5 nm de hauteur. Poids w'_{Ga_j} (c,e,g) et w''_{Ga_j} (d,f,h) de χ'_{Ga_j} et χ''_{Ga_j} respectivement dans l'îlot, calculés à partir des déplacements atomiques déduits de simulations FEM. Les poids sont calculés pour $h = 2,95$ (c,d), $h = h_{Ga} = 2,96$ (e,f) et $h = 2,97$ (g,h). | 150 |
| 4.7 | Poids w'_{Ga_j} (a,c,e,g,i) et w''_{Ga_j} (b,d,f,h,j) des atomes de Ga dans un îlot de GaN, calculés à partir des déplacements atomiques déduits de simulations FEM, le long de la direction x dans la plan. Les poids sont calculés pour $h = 2,94$ (a,b), $h = 2,95$ (c,d), $h = 2,96$ (e,f), $h = 2,97$ (g,h) et $h = 2,98$ (i,j). Les différentes courbes sur chacune des figures correspondent à différentes hauteurs dans l'îlot, l'étendue selon x diminuant avec la hauteur dans l'îlot. | 151 |
| 4.8 | (a) Module au carré de la Transformé de Fourier des oscillations EDAFS, simulées pour des îlots de 30 nm de diamètre et de 4,5 nm de hauteur, au maximum $h = 2,96$ de la contribution à la diffraction des îlots. (b) Oscillations EDFAS correspondantes représentées dans l'espace k . | 152 |
| 5.1 | Topographies AFM de $1 \mu m^2$, d'un plan de boîtes non recouvert (a) et de plans de boîtes recouverts par 4 (b), 11 (c) et 18 (d) MC d'AlN. | 159 |
| 5.2 | Hauteur (a) et diamètre (b) moyens des îlots en fonction du dépôt d'AlN. | 160 |
| 5.3 | Rapport d'aspect hauteur sur diamètre des îlots en fonction du dépôt d'AlN. | 160 |
| 5.4 | Images TEM à faible grossissement pour les plans de boîtes recouverts de 4, 8, 11 et 14 MC d'AlN. Les atomes Ga (îlots, marqueur) apparaissent en blanc. | 161 |
| 5.5 | Images TEM en balayage à haute résolution selon la direction $\langle 2\bar{1}10 \rangle$. Les points blancs correspondent à la projection de deux colonnes atomiques adjacentes, comprenant respectivement les atomes N et Ga/Al. Les cadres blancs indiquent les régions sur lesquelles les profils de la figure 5.6 sont intégrés horizontalement. Ilot de GaN recouvert de (a) 4 MC et de (b) 14 MC. La légère courbure des plans (0002) est due à une dérive de la mesure pendant le balayage. | 162 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.6 | Profils d'intensité moyenne des images haute résolution TEM en balayage, selon la direction $[0001]$. Les flèches simples indiquent la transition entre AlN et GaN au dessus des îlots. Les double-flèches mettent en évidence les plans AlN de la couverture d'AlN entre les îlots et le marqueur GaN. | 163 |
| 5.7 | (a) Intensité mesurée selon la direction h de l'espace réciproque, au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$, avant (-100 et -50 eV), après (+100 eV) et au seuil d'absorption du Ga (10.367 keV) pour un échantillon d'îlots de GaN déposés sur un pseudo-substrat d'AlN et recouverts de 11 MC d'AlN. (b) Intensité $\sqrt{I_{exp}}$ mesurée à 10,267 keV et $\ F_{Ga}\ $ pour 11 MC d'AlN déposé. | 164 |
| 5.8 | Intensité diffractée mesurée et affinée, au maximum de $\ F_{Ga}\ $, au voisinage du seuil K de Ga, pour un dépôt de 11 MC d'AlN. L'affinement a été décalé verticalement pour plus de clarté. | 165 |
| 5.9 | Proportion x d'Al dans la région iso-déformation sélectionné par la diffraction, en fonction du dépôt d'AlN. | 165 |
| 5.10 | Représentation schématique de l'encapsulation des îlots GaN par AlN. (a) les îlots sont déposés sur une surface d'AlN. (b-c) le dépôt d'AlN mouille l'ensemble du plan GaN. (d) croissance préférentielle d'AlN entre les îlots, jusqu'à l'obtention d'une surface lisse (e). | 166 |
| 6.1 | Topographie AFM de $1 \mu m^2$, d'un plan de boîtes non recouvert formé sur une couche tampon d'AlN, sur substrat (a) SiC et (b) AlN/saphir. | 172 |
| 6.2 | (a) Intensité diffusée le long de la direction $[10\bar{1}0]$, pour des plans de boîtes synthétisés sur substrat SiC et recouverts de 0, 4, 11 et 18 MC d'AlN. (b) Intensité diffusée en fonction de h , pour un plan de boîtes recouvert de 11 MC d'AlN, pour quelques énergies autour du seuil K du Ga. (c,d) Racine carrée de l'intensité mesurée à 10,267 keV, et modules des amplitudes diffusées $\ F_{Ga}\ $ et $\ F_T\ $ pour un plan de boîtes recouvert de 11 MC (c) et 4 MC (d) d'AlN. Les lignes pointillées sur (c,d) repèrent la position du maximum de $\ F_{Ga}\ $ | 173 |
| 6.3 | Paramètre de maille moyen dans le plan de croissance, déduits des mesures MAD pour des boîtes GaN synthétisées sur substrat SiC, en fonction du dépôt d'AlN. | 174 |
| 6.4 | (a) Intensité diffusée en fonction de h , pour un plan de boîtes synthétisé sur substrat AlN/saphir et recouvert de 10 MC d'AlN, pour quelques énergies autour du seuil K du Ga. (b) Racine carrée de l'intensité I_{exp} mesurée à 10,267 keV, et modules de $\ F_{Ga}\ $ et $\ F_T\ $ | 174 |
| 6.5 | Paramètre de maille moyen dans le plan de croissance, déduits des mesures MAD pour des boîtes GaN synthétisées sur substrat AlN/saphir, en fonction du dépôt d'AlN. | 175 |
| 6.6 | Cartographies des amplitudes diffusées $\ F_T\ $ (a) et $\ F_{Ga}\ $ (b), au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}2)$ | 176 |
| 6.7 | (a) Intensité diffractée mesurée et affinement de son profil, en $h=2,925$ en fonction de l'énergie des photons au voisinage du seuil K du Ga, pour un plan de boîtes synthétisé sur substrat SiC, et recouvert de 2 MC d'AlN. (b) Module de la transformée de Fourier de $k \times \chi_{Ga}(k)$, expérimentale (cercles) et affinée (trait plein). (c) Oscillations $k \times \chi_{Ga}(k)$, expérimentales (cercles) et affinées (trait plein). | 178 |
| 6.8 | Evolution du paramètre de maille hors du plan c_{GaN} dans les îlots et de la déformation correspondante $\varepsilon_{zz,GaN}$, déterminés par les analyses MAD et EDAFS, pour les échantillons synthétisés sur SiC. Le paramètre de maille hors du plan dans GaN relaxé est 0,5185 nm. | 180 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.9 | (a) Intensité diffractée mesurée et affinement de son profil, en $h=2,963$ en fonction de l'énergie des photons au voisinage du seuil K du Ga, pour un plan de boîtes synthétisé sur substrat AlN/saphir, non recouvert. (b) Module de la transformée de Fourier de $k \times \chi_{Ga}(k)$, expérimentale (cercles) et affinée (trait plein). (c) Oscillations $k \times \chi_{Ga}(k)$, expérimentales (cercles) et affinées (trait plein). | 181 |
| 6.10 | Evolution du paramètre de maille hors du plan c_{GaN} dans les îlots et de la déformation correspondante $\varepsilon_{zz,GaN}$, déterminés avec l'analyse EDAFS, pour les échantillons synthétisés sur substrats AlN/saphir. Le paramètre de maille hors du plan dans GaN relaxé est 0,5185 nm. | 182 |
| 6.11 | Déformation dans le plan $\varepsilon_{xx,GaN}$ déterminée par les mesures MAD, en fonction de la déformation hors du plan $\varepsilon_{xx,GaN}$ déterminée par EDAFS, pour les échantillons synthétisés sur SiC. La droite représente le cas d'une couche de GaN en contrainte biaxiale. | 183 |
| 6.12 | Déformation dans le plan $\varepsilon_{xx,GaN}$ déterminée par les mesures MAD, en fonction des de la déformation hors du plan $\varepsilon_{xx,GaN}$ déterminée par EDAFS, pour les échantillons synthétisés sur substrats AlN/saphir. La droite représente le cas d'une couche de GaN en contrainte biaxiale. | 183 |
| 6.13 | (a) Oscillations EXAFS $k \times \chi''_{Ga}(k)$, expérimentales (cercles) et affinées (trait plein), selon la polarisation perpendiculaire et la polarisation parallèle, pour un plan de boîtes recouvert de 10 MC d'AlN. (b) Module des transformées de Fourier correspondantes. La polarisation perpendiculaire est décalée verticalement pour plus de clarté. | 186 |
| 6.14 | Oscillations EDAFS $\chi''_{Ga}(k)$ expérimentales (carrés) et reconstruites (cercles) à partir de $\chi''_{Ga}(k)$ (voir texte pour détails). Les affinements correspondants sont représentées en traits pleins. Les spectres sont translattés verticalement pour plus de clarté. | 187 |
| 7.1 | (a) Représentation schématique de l'équipement SUV sur la ligne BM32 à l'ESRF et (b) photographie. | 193 |
| 7.2 | f'_{Ga} et f''_{Ga} et les énergies choisies pour les expériences MAD. | 194 |
| 7.3 | (a) Balayages de l'intensité diffusée en fonction de h , le long de la direction $[10\bar{1}0]$ à 10,267 keV, pour un $\alpha_i = 0, 17^\circ$, et différents dépôts d'AlN. (b) Intensité mesurée I_{exp} à quatre énergies autour du seuil K de Ga pour un dépôt de 8 MC d'AlN. (c,d) Intensité $\sqrt{I_{exp}}$ mesurée à 10,267 keV, $\ F_{Ga}\ $ et $\ F_{Al+N}\ $ extraits pour 8 MC (c) et 12 MC (d) d'AlN déposé. | 195 |
| 7.4 | Paramètres de maille dans le plan a et déformations dans le plan $\varepsilon_{xx,GaN}$ et $\varepsilon_{xx,AlN}$ pour GaN et AlN, en fonction du dépôt d'AlN sur le plan de boîtes, déduits des mesures MAD. | 195 |
| 7.5 | $2\pi/\Delta Q_r$ en fonction du nombre de plans de boîtes. | 196 |
| 7.6 | Cartes GISAXS mesurées à 10,267 keV pour $\alpha_i = 0, 23^\circ$, pour cinq plans de boîtes séparés de (a) 25 MC et (b) 53 MC d'AlN. Q_z est selon la direction de croissance $[0001]$. Q_r est la direction dans le plan (0001) . (c,d) Intensités GISAXS expérimentales (symboles ouverts) et lissées (traits plains), pour $Q_r = -0.33 \text{ nm}^{-1}$. (d) est mesurée à 10,267 keV. | 197 |
| 8.1 | (a) Cliché RHEED mesuré pour le substrat SiC, le long de l'azimuth $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, et (b) profils d'intensité RHEED selon la direction $[10\bar{1}0]$, expérimentaux et affinés. Les affinements sont décalés horizontalement pour plus de clarté. | 203 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 8.2 | (a) Cliché RHEED mesuré pour GaN au temps $t=120$ s, le long de l'azimuth $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, et profils d'intensité RHEED selon les directions (b) $[0001]$ et (c) $[10\bar{1}0]$, expérimentaux et affinés. Les affinements sont décalés pour plus de clarté. | 205 |
| 8.3 | Paramètres de maille dans et hors du plan dans GaN, déduits des clichés RHEED, en fonction du temps. Le paramètre de maille hors du plan c a été moyenné sur 0,8 s. La ligne horizontale représente le paramètre de maille hors du plan d'une couche GaN en contrainte biaxiale, pseudomorphique sur AlN. | 206 |
| 9.1 | Topgraphie AFM de $0,5 \mu m \times 0,5 \mu m$, de la surface des échantillons D (a) et E (b), ainsi que de la surface de la couche d'AlN avant dépôt de GaN. Les flèches sur (a) mettent en évidence différentes formes d'îlots dans le plan, carré, rectangle, et trapèze. | 211 |
| 9.2 | Distribution du rapport d'aspect dans le plan dans les îlots, pour les échantillons D (a) et E (b). | 212 |
| 9.3 | Hauteur sur largeur dans le plan selon $[1\bar{1}00]$, dans les îlots, en fonction de la hauteur des îlots, pour les échantillons D (a) et E (b). Les distributions sont affinées par une droite, dont la pente est la même pour les deux échantillons ($0,033 \pm 0,002 \text{ nm}^{-1}$). | 213 |
| 9.4 | PL intégrée dans le temps des échantillons A, B, C, D et E. L'amplitude des pics de photoluminescence a été normalisée au maximum des pics. | 213 |
| 9.5 | Représentation schématique des géométries de diffusion MEIS, avec un angle d'incidence des protons sur la surface de $\theta_i = 7^\circ$, pour les directions $[1\bar{1}00]$ (a) et $[0001]$ (b). Les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la maille wurtzite sont représentés selon le plan (0001) (a). | 214 |
| 9.6 | Distribution angulaire et en énergie des protons rétrodiffusés par l'échantillon C, au voisinage de la direction de bloquage $[01\bar{1}0]$. La ligne blanche à 30° correspond au substrat SiC, utilisé comme référence, et à GaN relaxé. | 215 |
| 9.7 | Profils de $a_{11\bar{2}0}/a_{1\bar{1}00}$ (a,c,e) et de $a_{11\bar{2}0}/c$ (b,d,f) pour les échantillons C (a,b), B (c,d) et A (e,f). GaN/AlN représente le cas d'une couche GaN en contrainte biaxiale sur AlN relaxé. GaN relaxé correspond à $a_{11\bar{2}0}/a_{1\bar{1}00} = 1$ et $a_{11\bar{2}0}/c = 0,615$.216 | |
| 9.8 | (a) Vue transverse le long de l'axe de zone $[1\bar{1}00]$ d'une partie d'un échantillon contenant 19 plans de GaN ($11\bar{2}0$), montrant deux couches de mouillage de GaN entre AlN. Les zones 1, 2 et 3 indiquent une relaxation du désaccord de maille entre AlN et GaN par dislocations. Un agrandissement de la zone 1 est montré en (b), où un circuit de Burgers a été matérialisé autour de la dislocation. L'image de phase des franges (0002) du réseau est montrée en (c). La variation de 2π est caractéristique de la dislocation. | 218 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Paramètres de maille de quelques nitrures et de SiC [Morkoç 94], constantes élastiques théoriques des nitrures [Wright 97], et coefficient piézoélectrique selon la direction [0001] [Bernardini 97]. | 20 |
| 1.2 | Reconstructions de surface pour GaN et AlN wurtzite, dans la direction de croissance [0001]. | 28 |
| 2.1 | Quelques réflexions pour GaN wurtzite, à 10,4 keV, leurs angles de diffusion et leurs intensités. | 70 |
| 2.2 | Valeurs de δ , β et α_c évaluées à 10,3 keV pour GaN, AlN et SiC. | 96 |
| 2.3 | Les quatre chemins de diffusion utilisés pour nos simulations, leurs préfacteurs, leurs vecteurs de diffusion, et la position de leur maximum selon h , k et l pour la réflexion (30 $\bar{3}$ 0), en $\alpha_i = 0, 15^\circ$ et $\alpha_i = 0, 3^\circ$, pour 10,3 keV. | 105 |
| 3.1 | Chemins de diffusion utilisés pour affiner l'environnement local des atomes Ga, dans une maille wurtzite de paramètres de maille a et c , leur amplitude (amp.), leur dégénérescence (dég.), leur longueur effective (r_{eff}), la nature et la position des atomes impliqués. \perp et $//$ repèrent les chemins parallèles et perpendiculaires à la direction [0001]. Le symbole (*) signale les chemins correspondant à un atome de Ga dans un cluster d'AlN. Les positions sont exprimées dans la maille hexagonale. | 136 |
| 4.1 | ε_{xx} et ε_{zz} (%) dans les îlots (sans la couche de mouillage) en fonction de leur hauteur et de leur diamètre. | 145 |
| 4.2 | Longueurs effectives r_1 , r_2 , r_3 et r_4 , facteurs de Debye-Waller σ_1^2 , σ_2^2 , σ_3^2 et σ_4^2 des chemins 1, 2, 3 et 4, et proportion x_4 d'Al sur le chemin 4 autour des atomes Ga, obtenus pour le meilleur affinement des oscillations EDAFS, et à partir de simulations FEM des champs de déformations, pour un échantillon de boîtes quantiques GaN sur AlN/saphir, non recouvert. (*) est déduite de la position de la contribution $\ F_{Ga}\ $ à la diffraction, extraite avec le MAD dans le plan. | 149 |
| 6.1 | β , $\Delta\varphi$, S_D et $\varphi_0 - \varphi_{Ga}$ déterminés d'après le profil de l'intensité diffractée avec l'énergie mesuré au maximum de l'amplitude de diffusion du Ga selon la coordonnée h de l'espace réciproque, pour la réflexion (30 $\bar{3}$ 0), pour $\alpha_i = 0.3^\circ$ | 178 |
| 6.2 | Longueurs effectives des chemins r_1 , r_4 , Facteurs de Debye-Waller σ_1^2 , σ_4^2 , et proportion d'AlN autour des atomes Ga, obtenus pour les meilleurs affinements des oscillations EDAFS, pour les échantillons synthétisés sur substrats SiC. La valeur de $r_3 = a_{GaN}$ est donnée par les mesures MAD. | 179 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 6.3 | Longueurs effectives des chemins r_1, r_4 , Facteurs de Debye-Waller σ_1^2, σ_4^2 , et proportion d'AlN autour des atomes Ga, obtenus pour les meilleurs affinements des oscillations EDAFS, pour les échantillons synthétisés sur substrats AlN/saphir. La valeur de $r_3 = a_{GaN}$ est donnée par les mesures MAD. | 180 |
| 6.4 | Longueurs effectives des chemins r_1, r_3, r_4 , Facteurs de Debye-Waller σ_1^2, σ_4^2 , et proportions x_3 et x_4 d'Al autour des atomes Ga, obtenus pour les meilleurs affinements des oscillations EXAFS et EDAFS, pour deux plans de boîte GaN sur substrats AlN/saphir, recouverts (10 MC) ou non par AlN. (†) est donnée par les mesures MAD. | 186 |

Introduction générale

Ce manuscrit présente les travaux de recherche qui ont fait l'objet de ma thèse, commencée en octobre 2003 dans le Service de Physique des Matériaux et des Microstructures (SP2M), du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, au Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble. Ces travaux sont le fruit d'une collaboration étroite entre les groupes Nanostructures et Rayonnement Synchrotron (NRS) et NanoPhysique et SemiConducteurs (NPSC) du SP2M. Les nanoobjets étudiés, des boîtes quantiques GaN/AlN, ont été obtenus au sein du groupe NPSC, sous l'impulsion de Bruno Daudin, qui fut l'un de mes deux directeurs de thèse, et en collaboration avec Benoît Amstatt, Sébastien Founta et Noelle Gogneau. En grande partie, les analyses de nanoobjets auxquelles j'ai pris part ont été conduites sur l'installation européenne de rayonnement synchrotron (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF) de Grenoble, sous la direction de Hubert Renevier, avec Vincent Favre-Nicolin et Gilles Renaud, du groupe NRS, et en collaboration avec Maria Grazia Proietti Cecconi, de l'Université de Zaragoza, en Espagne.

Au cours de ces trois années, le lien entre les experts de la croissance et ceux de l'analyse par rayons X a été développé et entretenu. Il a permis la synthèse, à loisir, d'échantillons optimisés pour les études par rayons X. Cet aspect s'est révélé extrêmement profitable pour la compréhension des phénomènes physiques de la croissance des boîtes quantiques GaN/AlN, dont l'encapsulation et l'empilement des plans de boîtes quantiques GaN. Il s'est montré indispensable pour le développement efficace d'une méthodologie nouvelle pour l'analyse structurale de nanoobjets par spectroscopie des rayons X en condition de diffraction et par diffraction anormale.

1 Nanostructures de nitrides d'éléments III

Les nitrides d'éléments III tels que le nitride de gallium (GaN), le nitride d'aluminium (AlN), le nitride d'indium (InN) et leurs alliages sont des semiconducteurs qui, sous la forme de nanostructures, ont un impact technologique considérable. Leurs propriétés optoélectroniques en font en effet des émetteurs et des récepteurs dans le visible aux propriétés inégalées à température ambiante. Cinq années seulement ont suffi, après un regain d'intérêt au début des années 1990, pour que soient obtenus les premiers dispositifs opérationnels, des diodes électroluminescentes à base de puits quantiques d'InGaN. Pourtant, les processus de croissance dans les nitrides restent mal connus, comme en témoigne la controverse qui subsiste sur l'origine de l'efficacité dans les dispositifs à base d'InGaN [Nakamura 98]. L'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy, MBE) et son environnement ultra-vide présentent à cet égard un avantage *fondamental*, et constituent pour cette raison une technique de choix pour la compréhension des mécanismes de croissance.

Le manque de substrat adapté pour l'hétéroépitaxie des nitrides est à l'origine d'importantes densités de défauts (jusqu'à 10^{11} cm^{-2}), dans les couches de nitride, qui limitent le contrôle de

la croissance de nanostructures de nitrures. Elles sont en outre vraisemblablement la raison pour laquelle la croissance d'assemblées uniformes de boîtes quantiques, nécessaire pour une réponse à une excitation bien définie, reste moins avancée pour les nitrures que pour Ge/Si, InAs/InP ou PbSe/PbTe par exemple. L'empilement et le mûrissement à haute température de plans de boîtes quantiques sont des solutions pour réduire les distributions de tailles d'îlots. L'analyse de l'évolution morphologique et structurale des îlots lors de ces processus était un des objectifs de nos travaux. L'encapsulation des plans de boîtes est incontournable pour la réalisation de dispositifs, que ce soit pour l'injection de porteurs ou l'empilement de plans de boîtes. Cette étape est susceptible de modifier considérablement les propriétés optoélectroniques des boîtes quantiques. Elle a été étudiée en détail pour d'autres systèmes, mais très peu pour les nitrures. En particulier, le mécanisme d'encapsulation, l'évolution structurale (déformation, composition, forme) des îlots selon la couverture d'AlN étaient, au début de cette thèse, très mal connus.

La grande majorité des études de croissance concerne l'orientation cristalline (0001) du plan de croissance. Ces dernières années, des plans de croissance alternatifs ont été utilisés, (11 $\bar{2}$ 0) et (1 $\bar{1}$ 00) notamment. Ces plans se distinguent de (0001) par l'absence de forts champs piézoélectriques selon la direction de croissance, et permettent ainsi d'obtenir des nanostructures à plus forte efficacité radiative. Les propriétés structurales et morphologiques des boîtes quantiques de nitrures synthétisées récemment selon le plan (11 $\bar{2}$ 0) sont encore mal connues.

2 Analyses structurales de nanoobjets

La caractérisation structurale (composition, déformation, forme) des nanoobjets est essentielle pour comprendre leurs propriétés électroniques et optiques. C'est particulièrement vrai pour les nitrures, au sein desquels peuvent régner des champs piézoélectriques (donc dépendants des déformations) considérables, qui modifient notablement la structure de bandes électroniques.

Les méthodes d'analyse en champ proche, par microscopies électronique en transmission (Transmission Electron Microscopy, TEM), à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM), ou par effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) sont particulièrement puissantes pour étudier la morphologie des nanoobjets. Elles permettent aussi d'analyser les déformations et leur anisotropie dans les nanoobjets, en étudiant des sections transverses. Une sensibilité chimique est en outre possible par TEM à grands angles de diffusion et STM, et permet dans une certaine mesure d'analyser la composition dans un nanoobjet.

Pour obtenir une information structurale en moyenne sur une assemblée de nanoobjets, ou pour caractériser *in situ* la croissance, la diffusion de rayonnements (rayons X, électrons, ions...) est habituellement préférée.

Par diffusion en incidence rasante des rayons X aux petits angles (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering, GISAXS), les paramètres morphologiques (forme, taille, longueurs de corrélation) des nanoobjets sont obtenus. Par diffraction des rayons X en incidence rasante, des valeurs absolues des déformations sont mesurées à trois dimensions. Une sensibilité chimique est permise en modifiant le pouvoir diffusant d'un atome, en travaillant au voisinage d'un seuil d'absorption. Pour des nanoobjets de très petite taille, tels que les boîtes quantiques étudiées dans ce manuscrit, les champs de déformations peuvent être analysés en comparant les mesures à des simulations.

La diffraction des électrons rapides (Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED), permet notamment de mesurer en temps réel les déformations dans les nanoobjets. Cependant, l'interaction forte des électrons avec la matière complique *a priori* l'interprétation des résultats, et a limité jusqu'à présent l'étude des déformations dans les nanoobjets aux directions dans le

plan de croissance.

La diffusion des ions de moyenne énergie (Medium-Energy Ion Scattering, MEIS) est particulièrement adaptée pour caractériser les champs de déformations dans des nanoobjets. Elle autorise une analyse directe, et fournit des rapports de paramètres de maille cristallins en fonction de la distance à la surface de l'échantillon.

2.1 Développement de la spectroscopie X en condition de diffraction et de la diffraction anormale en incidence rasante

La diffraction des rayons X en incidence rasante est une technique éprouvée pour la mesure des déformations dans les nanostructures [Pietsch 04, Stangl 04]. Dans le cas de nanoobjets hétéroépitaxiés sur une couche, l'amplitude diffusée par les nanoobjets, très étalée dans l'espace réciproque, peut recouvrir largement celle de la couche sous-jacente. Expérimentalement, on ne mesure cependant que l'intensité, c'est à dire le carré de l'amplitude diffusée. La phase de l'amplitude est donc perdue, et *il n'est pas possible de séparer simplement l'intensité en une contribution des nanoobjets et une contribution de la couche sous-jacente*. Il n'est donc pas toujours possible d'isoler simplement la contribution à la diffraction des nanoobjets, dont par exemple la position donne l'état de déformation.

La diffraction résonante ou anormale, c'est à dire la mesure de l'intensité en fonction de l'énergie au voisinage de seuil d'absorption d'un élément, permet de contourner cette difficulté. Elle est aussi capable de caractériser la composition des nanoobjets. Les techniques qui lui sont associées ont connu un développement important avec l'avènement des sources de rayonnement synchrotron de troisième génération. La diffraction anormale multi-longueurs d'onde (Multiwavelength Anomalous Diffraction, MAD), qui analyse les variations régulières de l'intensité diffractée autour d'un seuil d'absorption d'un élément, permet d'extraire l'amplitude de diffusion associée à cet élément. La spectroscopie X en condition de diffraction consiste quant à elle à mesurer et à analyser les structurations de l'intensité diffractée au delà du seuil d'absorption d'un atome, appelées structures fines de diffraction anormale (Extended Diffraction Anomalous Fine Structure, EDAFS), pour caractériser l'environnement local (distances entre voisins, type de voisin) d'un atome résonant sélectionné par la diffraction selon l'état de déformation de la structure à laquelle il appartient.

En appliquant ces deux techniques à l'étude des nanoobjets, il est possible de sonder la structure (déformation, taille, composition) spécifiquement dans des nanoobjets. Il faut pour ce faire utiliser une géométrie en incidence rasante, source de difficultés expérimentales et théoriques qui s'ajoutent à celles imposées par la mesure de l'intensité diffractée en fonction de l'énergie. Les développements expérimentaux associés, menés sur la ligne de lumière BM2 à l'ESRF, sont un des aspects principaux de cette thèse.

A ces développements expérimentaux s'est ajouté un effort d'analyse particulier, nécessaire à l'interprétation correcte de l'influence des effets de diffraction dynamique, associés à l'utilisation d'une géométrie en incidence rasante, sur les variations de l'intensité diffractée avec l'énergie. Des outils d'analyse ont été développés pendant ces trois années, pour simuler les variations de l'intensité diffractée en fonction de l'énergie, en tenant compte notamment de la présence de champs de déformations dans les nanoobjets.

2.2 Organisation du manuscrit

Le premier chapitre du manuscrit présente les enjeux des nanostructures de semiconducteurs, détaille les propriétés particulières des nitrures d'éléments III, et décrit la croissance

auto-assemblée par MBE de boîtes quantiques de GaN/AlN.

Le deuxième chapitre est consacré à la diffusion des rayons X, à l'échelle de l'atome et du cristal. Un intérêt particulier est porté aux effets qui se manifestent au voisinage du seuil d'absorption d'un élément. Les procédures usuelles d'analyse, reposant sur l'approximation de Born, pour l'interprétation des données des techniques MAD et EDAXS, sont détaillées. Les effets dynamiques qui se produisent en incidence rasante pour des îlots de GaN, et leur implication pour les techniques MAD et EDAXS en incidence rasante, sont enfin analysés par des simulations dans le cadre de l'approximation de Born de l'onde distordue.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le dispositif expérimental développé sur la ligne de lumière BM2 de l'ESRF, et détaillons sur l'exemple d'un plan d'îlot recouvert d'AlN les mesures MAD et EDAXS en incidence rasante, ainsi que leur analyse. La déformation moyenne dans les îlots, ainsi que leur composition, sont étudiées.

Le quatrième chapitre aborde la simulation de l'intensité diffractée sur la base de calculs des champs de déformations dans les îlots. Les oscillations EDAXS mesurées en incidence rasante sont également simulées, et comparées aux affinements obtenus par la méthode d'analyse habituelle des déformations moyennes dans les îlots.

Le cinquième chapitre traite de l'encapsulation d'îlots GaN(0001) par AlN. Les résultats obtenus à ce sujet par AFM, TEM et diffraction anormale, permettent de proposer un mécanisme d'encapsulation, remarquablement différent de celui mis en jeu pour d'autres systèmes (Ge/Si et InAs/GaAs par exemple).

Le sixième chapitre détaille l'évolution structurale d'îlots GaN(0001) en fonction du dépôt d'AlN qui les recouvre. L'étude, qui compare deux séries d'échantillons synthétisées chacune sur un substrat différent (couche épaisse d'AlN sur saphir, et SiC), est menée par MAD et EDAXS en incidence rasante. La composition et la déformation dans et hors du plan de croissance sont mesurées quantitativement. Les oscillations EDAXS sont comparées à celles mesurées en condition d'absorption. Les différences observées sont interprétées en termes de sélectivité spatiale différente des deux techniques.

Le septième chapitre détaille une étude *in situ*, pendant la croissance, de l'encapsulation et l'empilement de plans de boîtes quantiques GaN/AlN (0001), par MAD et GISAXS anomal. La déformation dans le plan dans les îlots et dans la couverture d'AlN est suivie en fonction du dépôt d'AlN. L'alignement vertical des îlots d'un plan d'îlots au suivant, en fonction de l'épaisseur de l'espaceur d'AlN, est étudié.

Le huitième chapitre est consacré à l'étude de la déformation dans le plan et hors du plan, par RHEED, dans des îlots GaN. Les valeurs obtenues sont comparées à celles données par le MAD et l'EDAXS. Le mûrissement des îlots est étudié.

Le neuvième et dernier chapitre aborde l'analyse d'îlots de GaN non recouverts synthétisés selon le plan (11 $\bar{2}$ 0). Un étude AFM permet d'analyser la morphologie des îlots ; une analyse par MEIS donne accès aux champs de déformations dans les îlots, selon deux directions dans le plan non équivalentes, et des images TEM mettent en évidence une relaxation plastique anisotrope des contraintes. L'évolution des propriétés optoélectroniques avec la taille des îlots est appréciée par des mesures de photoluminescence.

LaTeX Font Warning : Some font shapes were not available, defaults substituted.

Bibliographie

- [Nakamura 98] NAKAMURA S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes. *Science*, 1998, vol 281, n°5379, p 956.
- [Pietsch 04] PIETSCH U., HOLY V. et BAUMBACH T. *High-resolution X-ray scattering : from thin films to lateral nanostructures*. Springer Verlag, 2004.
- [Stangl 04] STANGL J., HOLY V. et BAUER G. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures. *Reviews of Modern Physics*, 2004, vol 76, p 725.

Chapitre 1

Nanostructure de boîtes quantiques de nitrure de gallium

Nous présentons les enjeux des cristaux semiconducteurs, en particulier des nitrures d'éléments III de la classification périodique que sont le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure d'indium (InN) et leurs alliages ternaires, préparés sous la forme de nanoobjets. Nous détaillons les propriétés spécifiques des nitrures, en insistant sur les propriétés élastiques qui gouvernent notamment les caractéristiques optoélectroniques et la croissance auto-assemblée des nanoobjets par hétéroépitaxie. Enfin, nous exposons les mécanismes sous-jacents et les aspects expérimentaux pour la croissance de boîtes quantiques par épitaxie par jets moléculaire assistée par plasma d'azote, selon la méthode Stranski-Krastanow. Le cas des boîtes quantiques de GaN sur AlN est le fil directeur de ce chapitre, et du manuscrit.

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1.1 | Enjeux | 8 |
| 1.1.1 | Les nanoobjets et les boîtes quantiques de semiconducteurs | 8 |
| 1.1.2 | Les nitrures d'éléments III | 13 |
| 1.2 | Propriétés des cristaux semiconducteurs de nitrures d'éléments III | 16 |
| 1.2.1 | Caractéristiques chimiques et physiques | 16 |
| 1.2.2 | Structure cristalline | 17 |
| 1.2.3 | Propriétés élastiques | 20 |
| 1.2.4 | Champs électriques | 22 |
| 1.3 | Croissance par épitaxie de nanostructures de boîtes quantiques de nitrures | 26 |
| 1.3.1 | Homoépitaxie d'un matériau | 26 |
| 1.3.2 | Hétéroépitaxie de deux matériaux | 29 |
| 1.3.3 | L'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'azote | 32 |
| 1.3.4 | Substrats pour l'épitaxie des nitrures | 37 |
| 1.3.5 | Transfert des échantillons dans le bâti | 38 |
| 1.3.6 | Croissance Stranski-Krastanow de boîtes GaN sur AlN | 39 |
| 1.3.7 | Principales caractéristiques des nanostructures | 40 |

1.1 Enjeux

1.1.1 Les nanoobjets et les boîtes quantiques de semiconducteurs

La mécanique quantique prévoit des niveaux électroniques discrets dans les solides. Elle prévoit aussi que l'écart entre ces niveaux décroît quand le nombre d'atomes dans le solide augmente, si bien que dans un solide massif, la discrétisation des niveaux d'énergie devient imperceptible. En revanche, pour de très petits objets, la séparation des niveaux électroniques devient suffisante pour que l'on puisse, au moyen d'une source d'énergie extérieure, contrôler les transitions d'un niveau électronique vers un autre. Cette source d'énergie peut être un courant électrique, des photons, une molécule... Le rayon de Bohr d'un exciton, c'est à dire l'étendue spatiale de la paire électron-trou créée entre deux niveaux électroniques, donne un ordre de grandeur des dimensions que doivent avoir des nanoobjets pour présenter une séparation marquée des niveaux électroniques. Pour GaN massif ce rayon de Bohr vaut quelques nanomètres [Reynolds 96]. Les dimensions et la taille [Kan 03], ainsi que la composition [Bailey 03] des nanoobjets déterminent la position des différents niveaux électroniques. Dans certains cas, celui des nitrures d'éléments III en particulier, les contraintes peuvent modifier considérablement les niveaux électroniques (voir section 1.2.4).

1.1.1.1 Puits quantiques

Le confinement des porteurs à une dimension, dans des puits quantiques épais de quelques nanomètres (voir figure 1.1(a)), nécessite des modes de croissance qui sont aujourd'hui bien maîtrisés dans de nombreux systèmes [Lamberti 04]. Que ce soit par épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy, MBE), par dépôt par voie chimique à partir d'organométalliques (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD), ou par épitaxie en phase vapeur à partir d'organométalliques (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE), de nombreux dispositifs à base de puits quantiques de semiconducteurs ont vu le jour ces dernières années : diodes électroluminescentes (Light Emitting Diodes, LED) [Nakamura 94], diodes laser (Laser Diodes, LD) [Arakawa 82, Kondow 96, Hooper 04], transistors à électrons de grande mobilité [Zhang 00]...

1.1.1.2 Boîtes quantiques

Les porteurs, électrons et trous, confinés à trois dimensions dans des boîtes quantiques semi-conductrices (voir figure 1.1(b)), occupent des niveaux discrets d'énergie et de charge [Alivisatos 96]. Il est possible d'obtenir des boîtes quantiques exemptes de défauts cristallins [Eaglesham 90, Daudin 97], à la différence des puits quantiques. Pour cette raison, la recombinaison des porteurs sur les défauts est limitée tant que les porteurs restent confinés dans les boîtes. C'est le cas sur une large gamme de température, ce qui autorise des applications jusqu'à la température ambiante.

Optoélectronique Les semiconducteurs sont connus pour leur propriétés optoélectroniques particulières, qui reposent sur leur structure de bandes électroniques. Avec un niveau de Fermi entre la bande de valence et la bande de conduction, et une bande interdite dont la largeur correspond à la gamme d'énergie du spectre visible, la recombinaison d'une paire électron-trou créée entre la bande de conduction et la bande de valence par apport d'énergie extérieure (électrique ou optique par exemple) conduit à l'émission de photons dans le visible. La recombinaison dans les semiconducteurs à bande interdite directe se fait uniquement par émission d'un photon. Dans les semiconducteurs à bande interdite indirecte (Si, par exemple) en revanche, cette recombinaison

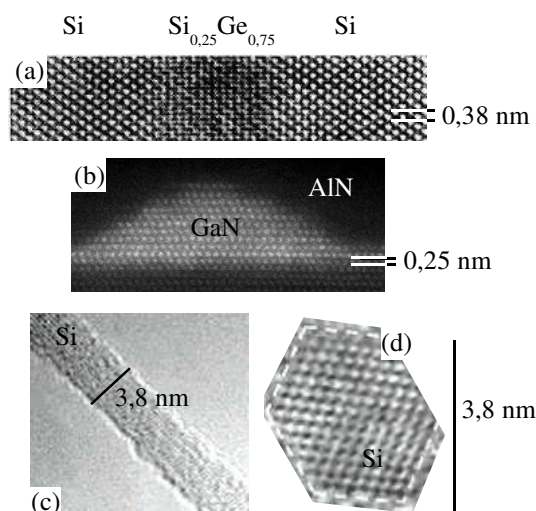


FIG. 1.1 : Images par microscopie électronique en transmission : a) d'un puits quantique $\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ dans Si (d'après [Schwander 93]); b) d'une boîte quantique de GaN enterrée dans AlN ; c) et d) d'un nanofil de Si (d'après [Wu 04])

fait intervenir en plus un phonon, d'où une probabilité de transition, et une efficacité radiative, plus faibles.

Dans le cas d'une boîte quantique, les niveaux électroniques sont discrets. L'émission de photons se fait donc à des longueurs d'onde bien définies [Marzin 94], comme pour un atome. Parce que les porteurs sont confinés dans des régions sans défauts, le rendement de l'émission de photons n'est pas affecté par des recombinaisons non radiatives, et reste satisfaisant sur une large gamme de température, jusqu'à l'ambiante [Huffaker 98a, Huffaker 98b], contrairement à ce qui se passe dans les puits quantiques. La possibilité de diminuer le rayon de Bohr de l'exciton (paire électron-trou) dans des boîtes quantiques de petite taille, et ainsi d'augmenter l'énergie de liaison de cet exciton, permet d'abaisser considérablement la densité de courant de seuil pour l'émission laser [Huffaker 98b, Tanaka 96], et donc la consommation d'énergie. En outre, la longévité dans le temps des éclairages à base de semiconducteurs, typiquement quelques années voire plus, surclasse de loin la longévité des éclairages classiques à base de filaments incandescents, limités à quelques mois [Ponce 97].

Transport Pour les propriétés de transport, une [Tarucha 96] ou plusieurs [Koppens 05] boîtes quantiques sont disposées entre trois contacts, la source et le drain, reliés à un réservoir d'électrons, et la grille dont le potentiel permet de contrôler le flux d'électrons à travers les boîtes quantiques. Le transistor à un électron [Klein 97] ainsi constitué permet d'injecter des électrons un par un dans une boîte si ces électrons possèdent assez d'énergie pour vaincre la répulsion coulombienne avec les électrons déjà présents dans la boîte. Cet effet est connu sous le nom de *blochage de Coulomb* (voir [Beenakker 91] pour une théorie appliquée aux boîtes quantiques). Dans la boîte quantique, les électrons injectés sont confinés dans des états électroniques, quantifiés. En résultent des propriétés nouvelles pour le transport électronique, en particulier à basse température (voir le chapitre de L. P. Kouwenhoven *et al* dans [Sohn 97]). La possibilité de confiner un électron dans une boîte a donné lieu à la réalisation de mémoires rapides non volatiles et

faiblement consommatrices en énergie [Welser 97].

Informatique quantique Le couplage de deux électrons confinés chacun dans une boîte quantique différente [Koppens 05] permet la manipulation et la mesure de l'état de spin global ($\uparrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow$, $\downarrow\downarrow$ ou $\downarrow\uparrow$) du système [Loss 98]. Ces opérations quantiques sont les opérations élémentaires de l'informatique quantique, et peuvent être réalisées en disposant deux boîtes quantiques semblables entre une source, un drain et une grille pour constituer un transistor capable d'injecter un à un les électrons dans les boîtes [Petta 05].

Spintronique L'objet de la spintronique est l'obtention de propriétés ferromagnétiques avec les porteurs du courant, électrons ou trous, dans les semiconducteurs [Cibert 05]. De la sorte, les propriétés magnétiques peuvent être ajustées par apport d'énergie, sous la forme d'un courant ou de photons. En outre, les propriétés de transport peuvent être contrôlées par l'état magnétique dans le semiconducteur. La possibilité de maintenir l'état de spin, \uparrow ou \downarrow , de porteurs répartis dans des boîtes quantiques ouvre des perspectives prometteuses en termes de stockage d'information [Ohno 99]. L'utilisation de boîtes quantiques devrait permettre la manipulation des propriétés de spin à température ambiante.

Biologie Entourées de micelles par exemples, les boîtes quantiques semiconductrices peuvent être rendues biocompatibles, et permettre la détection très sensible de molécules *in vivo* par émission d'une luminescence marquée [Dubertret 01]. Les applications touchent la détection d'anticorps, d'antigènes, de cancers... [Chan 98, Wu 02]

1.1.1.3 Nanofils

Le confinement des porteurs à deux dimensions, dans des nanofils, connaît un intérêt nouveau et considérable ces dernières années. Un nanofil est un cylindre de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et de quelques centaines de nanomètres de hauteur (voir figure 1.1(c)). A travers la surface libre offerte par la surface latérale de ces cylindres, les contraintes peuvent se relaxer efficacement ; le nombre de défauts cristallins est ainsi diminué, même si quelques uns subsistent [Mikkelsen 04]. Comme dans les puits et les boîtes quantiques, les porteurs occupent des niveaux discrets d'énergie [Niquet 06].

Le transport des porteurs du courant autorise l'utilisation de nanofils en tant qu'éléments de base du transport en nanoélectronique [Duan 01]. Les mises en évidence expérimentales des possibilités offertes par les nanofils en matière d'optoélectronique et d'émission de lumière sont très nombreuses (voir par exemple [Martensson 04, Park 04, Na 05, Ristic 06, Sun 05]) et abouties [Duan 03, Kikuchi 04]. La spintronique devrait, dans les prochaines années, tirer profit des nanofils, qui, dopés, ont d'ores et déjà permis l'obtention de propriétés ferromagnétiques à température ambiante [Radovanovic 05, Baik 05]. L'organisation spatiale des nanofils semble un point crucial à ce sujet. Enfin, au sein d'un nanofil la croissance est bidimensionnelle (2D), donc bien contrôlée. L'élaboration d'hétérostructures ordonnées au sein d'un même nanofil est ainsi possible. Notamment, des hétérostructures radiales, de type coeur-coquille [Lauhon 05] permettent des contacts électriques faciles ; l'élaboration de nano-disques (c'est à dire de boîtes quantiques) similaires couplés verticalement dans un même nanofil [Na 05] ouvre la porte de l'informatique quantique ; l'élaboration de miroirs de Bragg autorise le développement de nano-cavités optiques dans un nanofil [Ristic 06].

1.1.1.4 Nanostructures semiconductrices

Techniques de croissance Les principes de la croissance de couches fines 2D, telles que les puits quantiques, sont à l'heure actuelle bien maîtrisés, aussi bien par MOCVD, par MBE, que par MOVPE. Cette maîtrise a permis, et permet toujours, d'ajuster les épaisseurs, la composition et la contrainte dans les puits quantiques et de contrôler ainsi les propriétés électroniques ou optoélectroniques souhaitées (voir [Lamberti 04] pour une revue).

Les boîtes quantiques et les nanofils sont obtenus sous la forme d'assemblées regroupant de 10^6 à 10^{12} objets par cm^2 selon les applications visées. La plupart des applications réclament une réponse homogène de ces assemblées à une excitation électrique ou optique, ce qui suppose maîtrisés le contrôle des centres de nucléation et les distributions de tailles des nanoobjets. En outre, l'ajustement des niveaux électroniques qui déterminent les propriétés est conditionné au contrôle des dimensions, des contraintes et de la composition des nanoobjets. Ces exigences sont cependant difficilement satisfaites avec les méthodes de croissance usuellement utilisées.

Que ce soit par MOCVD [Fukuia 92], MBE [Goldstein 85], ou MOVPE [Leonelli 93], le mode de croissance Stranski-Krastanow est le plus couramment utilisé pour la croissance de boîtes quantiques [Nötzel 96]. Ce mode conduit, sous l'effet d'une contrainte, à la formation spontanée de boîtes (voir section 1.3.6). Il permet de s'affranchir des techniques de lithographies, qui créent des défauts structuraux dommageables pour les propriétés des boîtes. Les boîtes peuvent être organisées latéralement sur la couche qui les sous-tend, sur des bords de marche [Kitamura 95], sur des déformations locales régulièrement réparties grâce à des réseaux de dislocations sous-jacents par exemple [Shiryaev 97], ou sur des substrats patternés. En revanche les défauts structuraux aléatoirement disposés, qui sont des centres de nucléation pour les boîtes [Rouvière 99], limitent leur organisation latérale (voir figure 1.2(a)). L'organisation verticale des boîtes, médiée par les champs de déformations créés par boîtes elles-mêmes dans des empilement de plans de boîtes, favorise les grosses au dépend des petites, et permet ainsi de limiter les distributions de taille [Tersoff 96, Springholz 98] (voir figure 1.2(b)).

La croissance colloïdale permet d'obtenir des boîtes quantiques en suspension dans un solvant chimique. Les boîtes peuvent être séparées selon leur taille [Guzelian 96], et peuvent être arrangées en réseaux 2D ou tridimensionnels (3D) particulièrement réguliers [Murray 95]. Cette technique est satisfaisante pour des applications biologiques et dans une certaine mesure optoélectroniques, pourvu que les températures mises en jeu restent modérées, sous peine de dégradation des couches organiques dans lesquelles les boîtes sont enterrées.

La croissance de nanofils est possible par différentes méthodes (voir [Seo 02] pour une brève revue), par MBE, MOCVD, et MOVPE grâce à un équilibre vapeur-liquide-solide (VLS) avec des agrégats métalliques déposés sur le substrat [Wagner 64]. L'organisation latérale des nanofils, ainsi que leur orientation dans l'espace, sont aujourd'hui leur principale limitation en matière de dispositifs (voir figure 1.2(c)). Cette difficulté a été résolue pour certains systèmes (voir figure 1.2(d)).

Vers les dispositifs Des dispositifs opérationnels existent pour les applications optoélectroniques (voir les discussions de N. N. Ledentsov *et al* et L. V. Asryan *et al* dans [Borovitskaya 03]), avec des diodes laser [Shchekin 00] et électroluminescentes [Kikuchi 04], pour l'électronique avec des transistors à électrons de haute mobilité [Zhang 00], pour le stockage de l'information [Shchekin 00]... L'utilisation des boîtes quantiques et des nanofils suppose maîtrisées la composition, la position, la forme, la taille, la densité sur de grandes assemblées homogènes, ce qui reste loin d'être évident pour de nombreux semiconducteurs.

Les réalisations pratiques nécessitent le plus souvent l'encapsulation par un matériau semi-

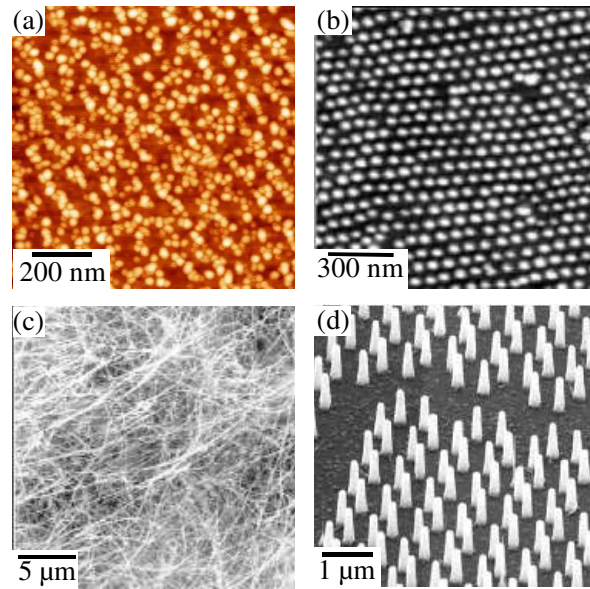


FIG. 1.2 : a) Image par microscopie à force atomique d'un plan de boîtes quantiques GaN désordonnées. b) Image par microscopie à force atomique de boîtes quantiques de PbSe (d'après [Springholz 98]). c) Image par microscopie électronique à balayage d'une assemblée désordonnée de nanofils de GaN [Seo 02]. d) Image par microscopie électronique à balayage d'une assemblée ordonnée de nanofils d'InP (d'après [Martensson 04]).

conducteur de plus grande bande interdite que celle du matériau constituant les nanoobjets. De la sorte, les nanoobjets sont protégés de la détérioration que pourrait produire l'oxydation à pression atmosphérique, l'injection des porteurs est rendue possible, et le nanoobjet reste un puits de potentiel pour les porteurs. Cette opération d'encapsulation peut néanmoins considérablement modifier la déformation, les dimensions et la composition des nanoobjets et modifier en conséquence les niveaux électroniques, qui définissent les propriétés recherchées (voir chapitre 5). L'étape suivante consiste à empiler des plans de nanoobjets, afin d'augmenter l'intensité de la réponse du dispositif à une commande extérieure. Cette opération peut elle aussi conduire à des modifications notables des nanoobjets (voir chapitre 6) et donc des niveaux électroniques. Enfin, la zone active est le plus souvent prise en sandwich entre deux couches semiconductrices, dopées n ou p , qui assurent l'injection de porteurs par contact à des électrodes de signe opposé.

La figure 1.3 illustre de façon simple la réalisation d'une diode électroluminescente, sur l'exemple de nanofils InGaN/GaN [Kikuchi 04]. L'émission de lumière se fait verticalement, grâce à une électrode transparente. La partie dopée des nanofils, ainsi que la dépôt supérieur dopé, assurent le contact avec les électrodes. Le partie active consiste en un empilement de nano-disques d'InGaN avec GaN pour matériau barrière.

Pour l'essentiel cependant, dans les dispositifs optoélectroniques, l'émission se fait horizontalement, et pas verticalement comme pour la figure 1.3. Les photons sont ainsi guidés par le matériau barrière. Pour optimiser ce guidage, le matériau barrière doit être choisi en fonction de son indice optique, qu'il faut comparer à celui des nanoobjets.

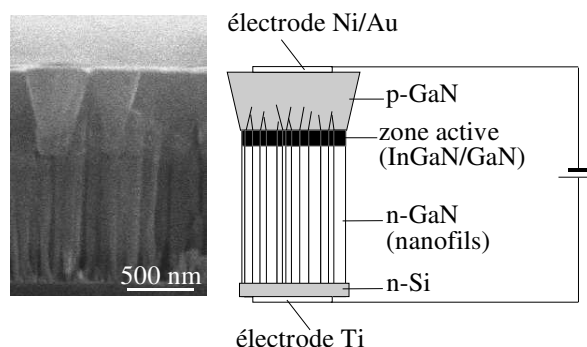


FIG. 1.3 : Image transverse d'une diode électroluminescente à base de nano-disques InGaN/GaN par microscopie électronique à balayage et coupe schématique correspondante (d'après [Kikuchi 04])

1.1.2 Les nitrures d'éléments III

1.1.2.1 Particularités

La large bande interdite des semiconducteurs de nitrures d'éléments III couvre le spectre du visible, de l'infrarouge à l'ultraviolet (voir section 1.2.1.2). Les nitrures trouvent donc de très nombreuses applications optoélectroniques, pour l'affichage à base de diodes électroluminescentes émettant dans le visible, pour l'augmentation des capacités de stockage des supports optiques, grâce à la diminution de la longueur d'onde des lasers utilisés pour la lecture et l'écriture [Ponce 97].

Les défauts sont présents en forte densité dans les couches de nitrures. Ces défauts sont créés aux interfaces avec les substrats en raison de contraintes importantes et se propagent verticalement (voir section 1.3.2.4). Ils constituent des centres de recombinaison non radiative pour les porteurs, sources d'échauffements.

Les porteurs sont confinés très efficacement dans des nanostructures de nitrures encapsulées dans un autre nitrure. Cette efficacité s'explique en partie par la profondeur du puits de potentiel que constituent les nanoobjets, constitués de GaN, InN ou de leurs alliages avec AlN, et enterrés dans une matrice dont la bande interdite est bien plus importante, AlN ou ses alliages avec InN et GaN. En outre, pour les nitrures, le rayon de Bohr de l'exciton est petit, de l'ordre de quelques nanomètres, signe d'une forte localisation dans l'espace, en particulier dans des boîtes quantiques, et éventuellement sur des défauts [Nakamura 98].

Dans les empilements de plans de nanoobjets, InGaN et AlGaN sont préférés à AlN, qui est isolant (voir section 1.2.1.2). En outre, l'indice optique de ces alliages peut être ajusté en jouant sur les rapports Ga/Al et Ga/In [Laws 01]. Le guidage des photons, qui dépend des valeurs relatives des indices optiques dans le matériau barrière et les couches avoisinantes, peut ainsi être optimisé.

1.1.2.2 Eventail des nanoobjets obtenus

Les premiers nanoobjets à base de nitrures ont été obtenus au début des années 1990, sous la forme de puits quantiques cristallisés dans la phase wurtzite selon la direction de croissance [0001]. Au fil des années, des boîtes quantiques, puis des nanofils, ont été obtenus dans la même orientation cristalline. A quelques exceptions près, aujourd'hui encore la majorité écrasante des

études concerne le phase cristalline wurtzite, que ce soit selon un plan de croissance (0001), ou selon (11 $\bar{2}$ 0) plus récemment. Les trois paragraphes suivants reprennent les premières réalisations de puits quantiques, boîtes quantiques et nanofils, sans prétention d'exhaustivité.

Puits quantiques Dans l'orientation [0001] de la phase wurtzite, des puits quantiques de GaN dans AlGa \bar{N} sont pour la première fois obtenus par MOCVD à basse pression [Khan 90]. Des superréseaux de puits quantiques GaN/AlGa \bar{N} sont obtenus par MOVPE [Itoh 91], puis des puits quantiques d'InGa \bar{N} de composition variable, par MOCVD [Nakamura 93b]. Dans l'orientation [11 $\bar{2}$ 0], des puits quantiques GaN/AlGa \bar{N} ont récemment été synthétisés par MBE [Ng 02].

Boîtes quantiques Dans l'orientation [0001] de la phase wurtzite, des boîtes quantiques de GaN dans AlGa \bar{N} sont pour la première fois obtenus par MOCVD [Tanaka 96]. Très rapidement, des boîtes de GaN sur AlN sont obtenus par MBE [Daudin 97], puis des boîtes d'InGa \bar{N} sur GaN par la même technique. Quelques années plus tard, la MOVPE est utilisée pour former des boîtes quantiques d'InN sur GaN [Briot 03], puis de GaN sur AlN [Simeonov 06]. Dans l'orientation [11 $\bar{2}$ 0], la croissance de boîtes quantiques GaN sur AlN, par MBE, a récemment été démontrée [Founta 05]. Enfin, la croissance de boîtes quantiques, selon l'orientation [001] de la phase cubique de boîtes quantiques GaN sur AlN, par MBE, a été présentée il y a quelques années [Martinez-Guerrero 00].

Nanofils La croissance de nanofils de GaN monocristallins dans la phase wurtzite, sur substrat Si, par MBE, et catalysée par des nano-gouttelettes de Fe, est démontrée depuis quelques années [Seo 02].

1.1.2.3 Dopage des nitrures

Les cristaux de GaN possèdent, en raison de la nature des impuretés qu'ils renferment, un dopage résiduel de type n . Ce dopage est facilement augmenté par l'ajout d'impuretés donneuses telles que Si. Pour la réalisation de jonctions, et pour réussir l'injection des porteurs dans les couches de nitrures, le dopage de type p est en outre nécessaire. Jusqu'au début des années 1990 cependant, toutes les tentatives de dopage p , avec des accepteurs tels que Mg, ont été infructueuses. Il faut attendre 1989 pour qu'un dopage p soit obtenu, par Mg [Amano 89a], et quelques années supplémentaires pour comprendre et maîtriser le processus de dopage [Nakamura 93a].

Outre les applications optoélectroniques, le dopage des nitrures, comme des autres semiconducteurs, a été motivé par les applications en spintronique. Dans cette perspective, l'obtention de semiconducteurs magnétiques dilués à base de nitrures pour (Ga,Mn)N, a permis de maintenir des propriétés ferromagnétiques à température ambiante [Reed 01]. A ce jour la croissance de boîtes quantiques à base de nitrures magnétiques n'a pas été démontrée, probablement en raison des processus spontanés de croissance de ces objets. En revanche, au sein de nanofils, la croissance est 2D et donc mieux contrôlée. Ainsi, des nanofils (Ga,Mn)N ont été synthétisés ces dernières années [Radovanovic 05].

Récemment enfin, le dopage par des terres rares (Eu, Tu, Tb) de boîtes quantiques de GaN a permis d'ajuster la longueur d'onde de la luminescence, ouvrant le voie vers la réalisation de diodes électroluminescentes rouges, vertes et bleues [Andreev 05, Andreev 06, Hori 06].

1.1.2.4 Applications

Quelques unes des réalisations pratiques des nitrures, à base de puits quantiques, de boîtes quantiques, et de fils quantiques, sont données ci-dessous.

Transistor à électrons de haute mobilité L'utilisation de gaz 2D d'électrons, confinés dans des puits quantiques AlGa_N synthétisés par MBE et MOCVD, permet d'obtenir des transistors à électrons de haute mobilité fonctionnant à très haute puissance, particularité particulièrement attractive pour l'électronique micro-onde [Zhang 00].

Détection et émission infrarouge Au sein même de la bande de conduction, des transitions électroniques sont possibles qui correspondent à la gamme de l'infrarouge, et les longueurs d'onde actuellement utilisées pour les télécommunications par fibres optiques (1,55 μm). Le confinement dans des puits quantiques permet de précisément définir la longueur d'onde d'émission ou d'absorption, et autorise des temps de recombinaison ultra courts [Iizuka 00]. Ainsi, la détection à temps de réponse ultra rapides par des dispositifs à base de puits quantiques GaN/AlN (voir [Hofstetter 06] par exemple) ouvre une voie vers la transmission à très haut débit d'information.

Diodes à base de puits quantiques Des diodes électroluminescentes [Nakamura 94, Nakamura 98] et laser [Nakamura 96, Nakamura 97], à base de puits quantiques InGa_N, avec de bons rendements optoélectroniques à température ambiante, ont été synthétisées par MOCVD. La longueur d'onde d'émission de ces diodes, commercialisées par la société Nichia, est ajustable sur une large gamme du spectre visible et dans l'ultraviolet. Une large polémique subsiste aujourd'hui quant à l'origine des excellents rendements optoélectroniques obtenus à température ambiante [Hangleiter 05, Rice 04, Nakamura 98]. De tels rendements indiquent que les porteurs sont confinés dans les trois directions de l'espace, sur des défauts par exemple [Nakamura 98], et pas seulement dans deux directions, dans les puits quantiques. Par ailleurs, l'élaboration des diodes laser à base de puits quantiques InGa_N a été démontrée récemment par MBE [Hooper 04]. Jusqu'à présent, seule l'orientation [0001] de la phase wurtzite a été utilisée. L'orientation [11 $\bar{2}$ 0] devrait dans le futur améliorer encore les rendements de luminescence.

Diodes à base de boîtes quantiques Les réalisations pratiques se heurtent à l'heure actuelle à d'importantes distributions de taille des boîtes quantiques. L'émission stimulée par pompage optique a toutefois été démontrée il y a quelques années pour des boîtes quantiques de GaN [Tanaka 96]. L'utilisation de boîtes quantiques dopées par des terres rares devrait conduire à des diodes électroluminescentes émettant dans le rouge, le vert et le bleu [Andreev 05, Andreev 06, Hori 06].

Diodes à base de nanofils Entre autres avantages, les nanofils offrent la possibilité d'empiler très régulièrement des nano-disques (des boîtes quantiques, en fait!) de taille parfaitement définie. Récemment, une diode à base de nanofils InGa_N/Ga_N a été élaborée sur ce principe [Kikuchi 04, Kim 05]. Pour les nanofils comme pour les boîtes, le contrôle des dimensions et de leurs distributions demeure le point délicat.

1.2 Propriétés des cristaux semiconducteurs de nitrures d'éléments III

Les cristaux de nitrures d'éléments III, GaN, AlN, InN et leurs composés ternaires, sont, dans l'écrasante majorité des études actuelles, obtenus dans une structure hexagonale de type wurtzite. Une exception notable concerne la phase cubique de type zinc-blende, métastable, qui autorise une augmentation de l'efficacité de la recombinaison radiative des porteurs confinés, par rapport à la structure wurtzite [Simon 03]. Les études détaillées dans ce manuscrit sont consacrées à la phase wurtzite. Nous en présentons à présent les propriétés structurales, puis les propriétés élastiques, cruciales pour interpréter les déformations cristallines lors de l'épitaxie d'un matériau sur un autre. Nous insistons enfin sur la présence de champs électriques dans la phase wurtzite, particulièrement dépendants des déformation de la maille cristalline, et dont l'ampleur est telle qu'elle conditionne les propriétés optiques.

1.2.1 Caractéristiques chimiques et physiques

1.2.1.1 Quelques propriétés chimiques

Le gallium (Ga), l'aluminium (Al) et l'indium (In) appartiennent à la même colonne de la classification périodique, la colonne III du Bore pour laquelle les électrons de valence se répartissent en $ns^2 np^1$ ($n=2$ pour Al, $n=3$ pour Ga et $n=4$ pour In). L'azote occupe lui la colonne V, il a la configuration électronique $2s^2 2p^3$. La cohésion métal du groupe III – azote se fait par une liaison chimique à caractère ionique marqué, comme le suggèrent les différences d'électronégativité en faveur de l'azote, sur lequel la densité électronique est majoritairement délocalisée. Compte tenu de leurs configurations électroniques respectives, l'atome de métal et l'azote forment chacun quatre liaisons de type métal-N. Chaque atome est au centre d'un tétraèdre. La liaison In-N, d'énergie 1,9 eV, est plus faible que la liaison Ga-N, d'énergie 2,2 eV, elle-même plus faible que la liaison Al-N, d'énergie 2,85 eV [Smith 98]. GaN et AlN sont très stables chimiquement, ce qui les rend particulièrement inadaptés à la gravure chimique [Strite 92], et en outre peu sensible à l'oxydation [Mileham 95, Peng 00, Hwang 06].

1.2.1.2 Propriétés électroniques

Les nitrures d'éléments III ont une large bande interdite entre leur bande de valence et leur bande de conduction. Pour GaN cette bande interdite s'étend sur 3,42 eV (à 300 K) [Reimanna 98], sur 6,2 eV pour AlN [Wethkamp 99] et sur 0.7 eV pour InN [Shubina 06]. Pour les alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}N$, la bande interdite s'étale de 3,5 à 6,2 eV selon la composition en Al [Takeuchi 97]; pour $In_xGa_{1-x}N$ la gamme s'étend de 1,9 à 3,5 eV [Takeuchi 97, Wetzels 98]. En injectant une énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite, de façon électrique ou avec des photons, une paire électron-trou est créée, qui en se recombinant de façon radiative, donne un photon d'énergie égale à la largeur de la bande interdite. Pour les nitrures et leurs alliages ternaires, la bande interdite couvre l'ensemble du spectre visible et le proche ultra-violet [Ponce 97] (voir figure 1.4).

GaN et InN sont caractérisés par un dopage résiduel de type n important, attribué aux défauts, avec des densités de porteurs dans une gamme de 10^{16} à plus de 10^{18} par cm^3 [Morkoç 94] autorisant des conductivités appréciables, et des mobilités de $900 m^2V^{-1}s^{-1}$ pour GaN [Tang 99, Gurusinge 03]. Le régime intrinsèque est en conséquence inaccessible pour ces semiconducteurs. AlN présente quant à lui un fort caractère isolant, avec un grand gap réduisant considérablement sa conductivité intrinsèque, et des niveaux d'énergie des défauts vraisemblablement loin des

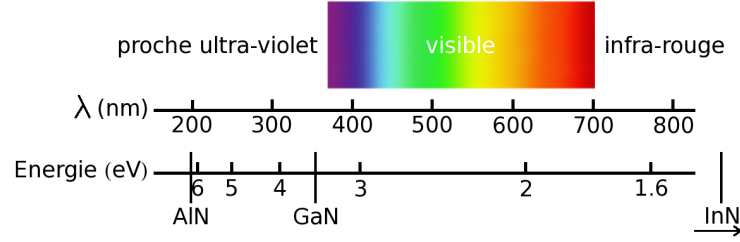


FIG. 1.4 : Spectre électromagnétique au voisinage du visible, et valeur des bandes interdites pour GaN, AlN et InN.

bandes de conduction et de valence, en profondeur dans la bande interdite [Morkoç 94], ce qui limite l'influence d'un dopage résiduel quelconque.

Le dopage de type n dans les semiconducteurs de nitrures à base d'éléments III nécessite l'introduction de donneurs d'électrons, un élément de la colonne IV tel que le silicium (Si). Le dopage de type p nécessite un accepteur d'électrons, un élément de la colonne II tel que le magnésium (Mg). Le dopage n de GaN, par Si par exemple, n'a pas véritablement posé de difficultés particulières. Le dopage p de GaN, en revanche, s'est longtemps heurté au fort dopage résiduel n dans GaN. L'utilisation du Mg a néanmoins permis de compenser, puis de réaliser des couches dopées p [Amano 89b]. Le dopage de type n ou p dans AlN n'a jusqu'à présent pas donné de résultats satisfaisant, probablement parce que les niveaux accepteurs et donneurs sont trop loin des bandes de conduction et de valence [de Walle 99]. Les alliages ternaires AlGaIn et InGaIn autorisent les dopages n et p , de la même façon que GaN. Des couches de GaN et d'alliages InGaIn et AlGaIn interviennent ainsi dans des dispositifs, notamment en tant que couches permettant l'injection des porteurs, électrons ou trous, dans les couches actives qui assurent l'émission de photons [Nakamura 96, Kikuchi 04].

1.2.2 Structure cristalline

A température ambiante, la phase cristalline stable thermodynamiquement possède une structure wurtzite. Le lecteur pourra se reporter à la revue de S. Strite et H. Morkoç qui donne de nombreuses références, historiques en particulier, concernant la structure cristalline de AlN, GaN et InN [Strite 92]. Les résultats présentés dans ce manuscrit concernent exclusivement cette phase. La structure wurtzite idéale est hexagonale et comprend deux réseaux hexagonaux formés chacun d'atomes d'azote et de métal respectivement. Ces deux réseaux sont décalés l'un de l'autre de $\frac{3}{8}$ [0001]¹. Le groupe d'espace associé à la structure wurtzite est P6₃mc. Les différents atomes occupent les sites équivalents

$$\begin{aligned}
 \text{métal} & : 0, 0, 0 \\
 \text{métal} & : \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \\
 N & : 0, 0, u \\
 N & : \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + u
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

¹Les indices de Miller qui sont d'usage en symétrie cubique sont ici remplacés par les indices de Bravais. Ces derniers incluent un indice supplémentaire, le troisième, égal à l'opposé de la somme de deux premiers. Les permutations circulaires des indices de Bravais donnent tous les plans et directions cristallographiques équivalents en symétrie hexagonale

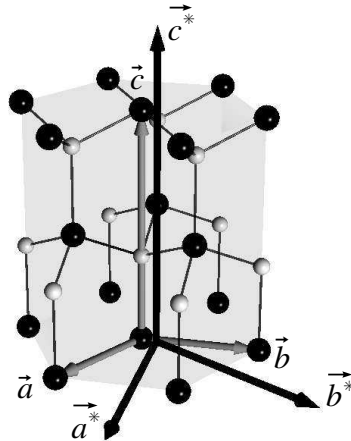


FIG. 1.5 : Maille cristallographique de la wurtzite orientée selon $[0001]$, et ses vecteurs de base dans le réseau direct et le réseau réciproque. Les atomes de métal sont figurés en noir, ceux d'azote en gris.

La maille cristalline est représentée sur la figure 1.5. Les deux vecteurs de base dans le plan, \vec{a} et \vec{b} , ont des normes égales et forment un angle de 120° . Ces deux vecteurs sont perpendiculaires au troisième vecteur de base, \vec{c} , orienté selon $[0001]$. Chacun des atomes, de métal ou d'azote, possède un environnement tétraédrique, ce qui lui permet d'acquiescer la configuration électronique stable du gaz rare qui lui correspond. Le tableau 1.1 rappelle les paramètres de maille des nitrures et de SiC selon \vec{a} (et \vec{b}) et \vec{c} .

La maille des nitrures est systématiquement déformée par rapport au cas idéal compact. Cet écart est notamment caractérisé par le rapport c/a qui vaut $\sqrt{8/3} \simeq 1.633$ dans le cas idéal. Le tableau 1.1 rappelle les rapports c/a pour les nitrures. Les écarts à l'idéalité traduisent la rotation des liaisons métal-azote, phénomène qui prévaut sur l'élongation des liaisons (voir chapitre 4).

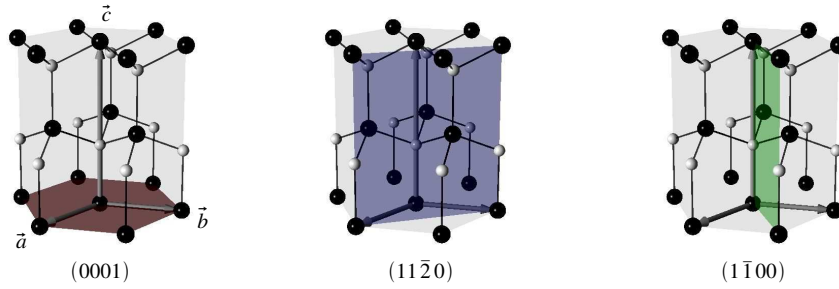
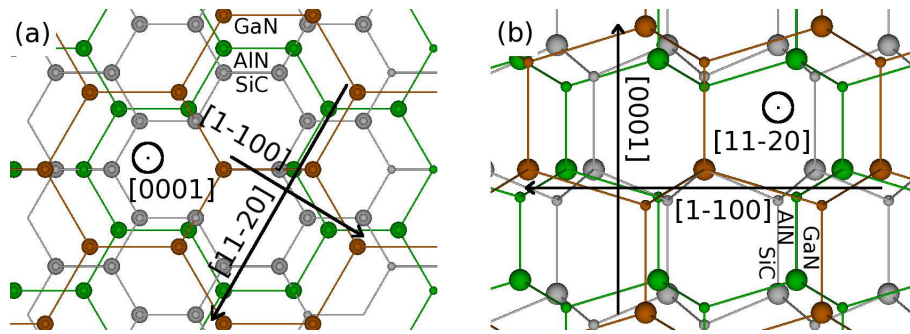
1.2.2.1 Réseau réciproque

Le réseau réciproque (voir chapitre 2) associé à la structure wurtzite est représenté sur la figure 1.5. Les deux vecteurs de base dans le plan, \vec{a}^* et \vec{b}^* , ont des normes égales et forment un angle de 60° . Ces deux vecteurs sont perpendiculaires au troisième vecteur de base, \vec{c}^* , orienté selon $[0001]$.

1.2.2.2 Plans de croissance

Nous envisagerons dans la suite du manuscrit deux surfaces de croissance, (0001) et $(11\bar{2}0)$. La première fait l'objet de très nombreuses études, alors que la seconde connaît un engouement plus récent, en raison de champs électriques internes réduits (voir section 1.2.4). La figure 1.6 montre les plans de croissance (0001) , $(11\bar{2}0)$ et $(1\bar{1}00)$.

Plan (0001) Un seul paramètre de maille est nécessaire pour décrire le plan (0001) , a . Le désaccord de maille de GaN par rapport à AlN vaut 2,4 %. Le désaccord de maille de AlN par rapport à SiC vaut +1,0 %. La figure 1.7(a) compare le plan (0001) de GaN, d'AlN et de SiC.


 FIG. 1.6 : Surfaces de croissance (0001), (11 $\bar{2}$ 0) et (1 $\bar{1}$ 00).

 FIG. 1.7 : Surfaces de croissance (0001) et (11 $\bar{2}$ 0).

Au plan (0001) sont associées deux directions de croissance, [0001] et [000 $\bar{1}$]. Il faut observer l'environnement de chaque atome de la structure, et en particulier le nombre de liaisons pendantes pour les atomes de surfaces, pour comprendre quel type d'atome, métal ou N, est en surface. Deux configurations sont envisageables : les atomes de surface ont trois liaisons pendantes et seulement une liaison avec un atome du matériau massif, ou les atomes de surface ont une liaison pendante et engagent trois liaisons avec des atomes du massif. La seconde situation est la seule énergétiquement possible. En conséquence, selon [0001], la surface est terminée par des atomes de métal ; selon [000 $\bar{1}$], elle est terminée par des atomes N. La figure 1.6 montre le cas d'une surface [0001]. Cette notion s'applique aussi à SiC possède pour les raisons énergétiques citées plus haut deux faces différentes, l'une constituée d'atomes Si et l'autre de C. Selon la nature de la face de SiC utilisée, la croissance est face C ou face Si. Les croissances que nous présenterons sont toutes face Si, c'est-à-dire suivant la direction [0001].

Selon [0001] et [000 $\bar{1}$], une monocouche (MC) correspond à $c/2$.

Plans (11 $\bar{2}$ 0) et (1 $\bar{1}$ 00) Pour décrire le plan (11 $\bar{2}$ 0), deux paramètres de maille sont nécessaires [Craven 02] : a selon la direction [1 $\bar{1}$ 00] et c selon [0001] (voir figure 1.7(b)). Le désaccord de maille de GaN sur AlN est de +2,4 % selon [1 $\bar{1}$ 00] et de +4,1 % selon [0001]. Le désaccord de maille de AlN sur SiC est de +1,0 % selon [1 $\bar{1}$ 00] et de -0,9 % selon [0001]. Selon la direction de croissance associée, [11 $\bar{2}$ 0], une MC correspond à $\sqrt{3}a/2$.

Le plan (1 $\bar{1}$ 00) possède lui aussi deux directions non équivalentes, [11 $\bar{2}$ 0] et [0001] (voir figure 1.6). Nous n'envisagerons pas ce plan de croissance dans la suite du manuscrit, même

| | a (nm) | c (nm) | c/a | c_{11} (GPa) | c_{12} (GPa) | c_{13} (GPa) | c_{33} (GPa) | c_{44} (GPa) | d_{31} (pm/V) |
|--------|-------------|-------------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| AlN | 0,3112 | 0,4982 | 1,601 | 396 | 137 | 108 | 373 | 116 | 2,4 |
| GaN | 0,3189 | 0,5185 | 1,626 | 367 | 135 | 103 | 405 | 95 | 1,4 |
| InN | 0,3542 | 0,572 | 1,615 | 223 | 115 | 92 | 224 | 48 | 3,34 |
| 6H-SiC | 0,3081 | 1,5120 | - | - | - | - | - | - | - |

TAB. 1.1 : Paramètres de maille de quelques nitrures et de SiC [Morkoç 94], constantes élastiques théoriques des nitrures [Wright 97], et coefficient piézoélectrique selon la direction [0001] [Bernardini 97].

s'il constitue, comme le plan $(11\bar{2}0)$, un excellent candidat pour des directions de croissance quasiment dénuées de champs électriques [Waltereit 00].

1.2.2.3 Structure cristalline zinc-blende

Les nitrures peuvent cristalliser dans un système cubique de type zinc-blende. Cette phase est moins stable énergétiquement dans les conditions usuelles de croissance que la phase wurtzite, mais offre des solutions alternatives en termes de directions de croissance dénuées de champs électriques internes [Simon 03].

1.2.3 Propriétés élastiques

Lors de la mise en épitaxie de deux matériaux cristallins de paramètres de mailles différents, des contraintes élastiques sont systématiquement mises en jeu. Ces contraintes sont à l'origine de déformations cristallines. La structure de bandes électroniques, qui dépend de ces variations, s'en trouve modifiée, et en conséquence les propriétés optoélectroniques. Dans le cas des nitrures d'éléments III, l'effet peut être considérable selon la direction de croissance [0001] où des champs d'origine piézoélectrique peuvent profondément modifier la structure de bande (voir section 1.2.4). Dans tous les cas, le dépôt d'un matériau cristallin sur un autre s'accompagne d'une accumulation de contraintes, c'est à dire d'une augmentation de l'énergie élastique totale du système. Cette accumulation peut être le moteur de la transition d'une couche plane vers une couche 3D, sous forme d'îlots par exemple, d'énergie élastique plus favorable (voir section 1.3.2.3).

1.2.3.1 Loi de Hooke

L'anisotropie qui caractérise un cristal dans le cas général, ainsi que l'anisotropie de la contrainte appliquée à ce cristal, ne sont correctement appréhendées que dans un formalisme tensoriel. Habituellement, les trois directions de l'espace, x , y et z sont remplacées par les indices 1, 2 et 3. Le tenseur de rang deux des contraintes $\Sigma = \sigma_{ij}$ inclue les contraintes en compression et dilatation selon sa diagonale et les contraintes de cisaillement en dehors. Ces contraintes sont à l'origine de déformations, décrites par un tenseur de rang deux $\epsilon = \epsilon_{kl}$, qui sont déduites par la loi de Hooke [Nye 79] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (1.2)$$

$C = c_{ijkl}$ est le tenseur de rang quatre des constantes élastiques, spécifique du matériau. L'équation 1.2 peut être inversée, afin de déduire les déformations des contraintes. Remarquons que

l'équation 1.2 n'est valable qu'au premier ordre, et que pour des déformations trop importantes, il convient d'envisager des termes d'ordre supérieur. Les termes linéaires sont pourtant le plus souvent suffisants, les écarts se manifestant d'abord par l'apparition de déformations irréversibles telles que des défauts structuraux (voir section 1.3.2.4).

Pour un cristal hexagonal, en remplaçant $\{11, 22, 33, 23, 31, 12\}$ par $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$, le tenseur des constantes élastiques s'écrit en fonction de six coefficients, dont cinq sont indépendants ($2c_{66} = c_{11} - c_{12}$) [Kittel 70] :

$$c = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & & & \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & \\ & & & & & c_{66} \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

Le tableau 1.1 regroupe des valeurs théoriques des constantes élastiques pour GaN, AlN, et InN [Kim 96, Wright 97]. Des valeurs expérimentales, très dispersées, sont par ailleurs données par de nombreux auteurs (voir par exemple [McNeil 93, Deger 98, Polian 96, Schwarz 97]).

1.2.3.2 Déformation biaxiale selon un plan (0001)

L'exemple le plus simple de la croissance par épitaxie d'un matériau cristallin sur un autre est probablement celui de deux couches pseudomorphiques 2D infinies. Pour simplifier davantage, envisageons un cristal déformable, une surface (0001) d'AlN par exemple. Sur cette surface est déposée une couche de GaN dans la même orientation cristalline. Dans la polarité métal, la couche AlN est terminée par des atomes d'Al, et à l'interface AlN/GaN, ce sont d'abord des liaisons Al-N qui sont formées, suivies des liaisons N-Ga, et ainsi de suite. Sous l'influence de l'AlN indéformable, GaN croît ainsi avec un paramètre de maille $a_{GaN} = a_{AlN}$ différent de celui de GaN relaxé. La croissance se poursuit avec une contrainte uniquement dans le plan (0001). Aucune relaxation n'est possible dans ce plan puisque GaN et AlN sont infinis ; en revanche, selon la direction perpendiculaire, la maille cristalline peut se déformer (voir figure 1.8). Cette déformation est qualifiée de *biaxiale*.

Plusieurs composantes des tenseurs des déformations et des contraintes se simplifient dans ce cas particulier. Dans la couche GaN, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, $\sigma_1 = \sigma_2$, $\sigma_3 = 0$ et $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$. La loi de Hooke (eq. (1.2)) s'écrit :

$$\begin{cases} \sigma_1 = (c_{11} + c_{12}) \varepsilon_1 + c_{13} \varepsilon_3 \\ 0 = 2c_{13} \varepsilon_1 + c_{33} \varepsilon_3 \end{cases} \quad (1.4)$$

soit

$$\begin{cases} \sigma_1 = \left(c_{11} + c_{12} - 2 \frac{c_{11}^2}{c_{33}} \right) \varepsilon_1 \\ \varepsilon_3 = -2 \frac{c_{13}}{c_{33}} \varepsilon_1 \end{cases} \quad (1.5)$$

où $\varepsilon_1 = (a_{AlN} - a_{GaN}^0) / a_{GaN}^0$, et a_{GaN}^0 est le paramètre de maille de GaN relaxé.

La dernière relation indique qu'une contraction dans le plan (0001), comme c'est le cas pour GaN sur AlN, ou pour AlN sur SiC, s'accompagne d'une expansion dans la direction perpendiculaire. L'amplitude de cette expansion dépend des coefficients élastiques (voire table 1.1).

La densité volumique d'énergie élastique emmagasinée dans une couche biaxiale s'exprime :

$$e_{el} = \frac{1}{2} \sum_i \sigma_i \varepsilon_i = \left(c_{11} + c_{12} - 2 \frac{c_{11}^2}{c_{33}} \right) \varepsilon_1^2 \quad (1.6)$$

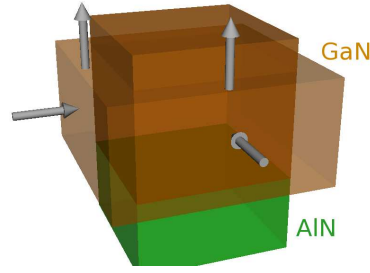


FIG. 1.8 : Contrainte biaxiale (flèches horizontales) imposée par un matériau petit, supposé indéformable, déposé sur un matériau plus gros, et déformation résultante. Ce cas recouvre celui de GaN déposé sur un substrat AlN.

et l'énergie emmagasinée par une couche de hauteur h :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_i \sigma_i \varepsilon_i = \left(c_{11} + c_{12} - 2 \frac{c_{11}^2}{c_{33}} \right) \varepsilon_1^2 h \quad (1.7)$$

Cette énergie augmente très rapidement avec la déformation dans le plan, et linéairement avec l'épaisseur de la couche. La relaxation de cette énergie conduit à la formation d'objets 3D en surface (section 1.3.2.3) ou à la formation de défauts (section 1.3.2.4).

1.2.3.3 Déformation biaxiale selon un plan ($11\bar{2}0$)

Dans le cas d'une couche 2D infinie de GaN déposée en épitaxie sur un substrat AlN indéformable, selon l'orientation ($11\bar{2}0$), les contraintes exercées selon chacune des deux directions perpendiculaires et dans le plan, $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$, sont différentes (voir section 1.2.2). En prenant pour axe x (ou 1) $[11\bar{2}0]$, pour axe y (ou 2) $[1\bar{1}00]$ et pour axe z (ou 3) $[0001]$, la déformation dans la couche selon $[11\bar{2}0]$ s'exprime [Craven 03] en fonction des deux déformations dans le plan :

$$\varepsilon_1 = \frac{-c_{12}\varepsilon_2 - c_{13}\varepsilon_3}{c_{11}} \quad (1.8)$$

où $\varepsilon_2 = (a_{AlN} - a_{GaN}^0) / a_{GaN}^0$ et $\varepsilon_3 = (c_{AlN} - c_{GaN}^0) / c_{GaN}^0$, a_{GaN}^0 et c_{GaN}^0 sont les paramètres de maille de GaN relaxé. Pour GaN sur AlN, la maille est comprimée dans les deux directions $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$; la maille cristalline est donc dilatée dans la direction $[11\bar{2}0]$. Pour AlN sur SiC, la maille est comprimée selon $[1\bar{1}00]$ et dilatée selon $[0001]$: les deux effets se compensent presque pour ce qui est de la direction $[11\bar{2}0]$, qui est seulement très légèrement dilatée. L'énergie élastique emmagasinée peut être exprimée de la même façon que pour la croissance sur un plan (0001).

1.2.4 Champs électriques

L'absence de centre de symétrie d'un cristal selon une direction donnée autorise des phénomènes de *piézoélectricité*, c'est à dire de création de champs électriques sous l'effet d'une contrainte [Nye 79]. De tels champs dans les matériaux semiconducteurs modifient les structures des bandes électroniques et affectent donc, en particulier les propriétés électroniques. Cet effet a été mis en évidence par B. K. Laurich *et al* pour des couches contraintes de GaInAs/GaAs

épitaxiées selon la direction non centro-symétrique [111] [Laurich 89]. La présence de champs d'origine piézoélectrique a depuis été mise en évidence dans d'autres systèmes, tels que ZnTe selon la direction [111], ZnO selon [0001], et plus récemment GaN/AlN wurtzite selon [0001] [Bernardini 97].

1.2.4.1 Croissance sur des surfaces polaires

Dans le cas de la direction [0001] dans GaN/AlN wurtzite, les champs piézoélectriques s'ajoutent à des champs électriques présents même en l'absence de contrainte. Cet effet provient essentiellement de l'écart de la maille cristalline des nitrures à la structure wurtzite compacte idéale, pour laquelle $c/a = \sqrt{8/3} \simeq 1.633$ (voir tableau 1.1). Le champ total dans les nitrures selon [0001] est considérable, de l'ordre du MV/cm , en raison du caractère ionique marqué de la liaison N-métal. Des études détaillées de l'effet de ces champs sur la courbure des bandes électroniques, et en particulier des bandes de conduction de valence, ont vu le jour ces dernières années, dans des puits quantiques [Fiorentini 99] et des boîtes quantiques de GaN/AlN [Andreev 00, Fonoberov 03, Ranjan 03]. La figure 1.9 reproduit les résultats de A. D. Andreev et E. P. O'Reilly [Andreev 00], obtenus pour des îlots de GaN de diamètre 17 nm et de hauteur 1 nm, entourés d'une couche de mouillage de GaN, et en épitaxie sur un substrat d'AlN. Les auteurs déduisent la déformation dans les îlots par la méthode des éléments finis (voir chapitre 3), et calculent les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction en fonction de la position, dans l'AlN ou le GaN (figure 1.9(a,c)). Par rapport à la situation sans champ piézoélectrique, le haut de la bande de valence où se situent les premiers états des trous, et le bas de la bande de conduction qui correspond aux premiers états électroniques, sont rapprochés de plus de 2 eV. Ceci décale l'énergie des photons créés par recombinaison radiative des électrons avec les trous vers les basses énergies, c'est à dire vers le rouge. En outre, en présence du champ électrique les électrons et les trous sont séparés spatialement, les électrons en haut de la boîte et les trous en bas, comme le montre la figure 1.9(b,d). Les fonctions d'ondes associées au trou et à l'électron voient donc leur recouvrement diminué par le champ électrique ; en d'autres termes, la probabilité de recombinaison est limitée et l'efficacité radiative aussi.

Pour les nitrures, la différence d'électronégativité entre le métal et l'azote est responsable du caractère ionique de la liaison, à savoir une localisation partielle des électrons autour de l'azote, et un défaut d'électrons autour du métal. La déformation de la maille cristalline est responsable d'une séparation spatiale des charges partielles, ce qui se traduit par l'apparition d'un dipôle électrique à l'échelle microscopique. La *polarisation* traduit à l'échelle macroscopique l'existence de ces dipôles microscopiques. La déformation de la maille wurtzite dans AlN, GaN et InN à l'état massif est responsable de la polarisation spontanée – correspondant au champ pyroélectrique – orientée selon [0001]. Les déformations supplémentaires occasionnées par des contraintes extérieures induisent des polarisations d'origine piézoélectrique, d'orientations [0001] ou [000 $\bar{1}$], selon la nature de la contrainte.

Pour un cristal anisotrope, la polarisation \vec{P}^{pz} est un vecteur anisotrope. Dans les trois directions de l'espace x , y et z , nous écrivons :

$$\vec{P}^{pz} = \begin{bmatrix} P_1^{pz} \\ P_2^{pz} \\ P_3^{pz} \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

Il est possible de relier la polarisation d'origine piézoélectrique au tenseur des contraintes, grâce au tenseur des coefficients piézoélectriques. En particulier, les trois composantes $\{P_i^{pz}\}_{i=1,2,3}$

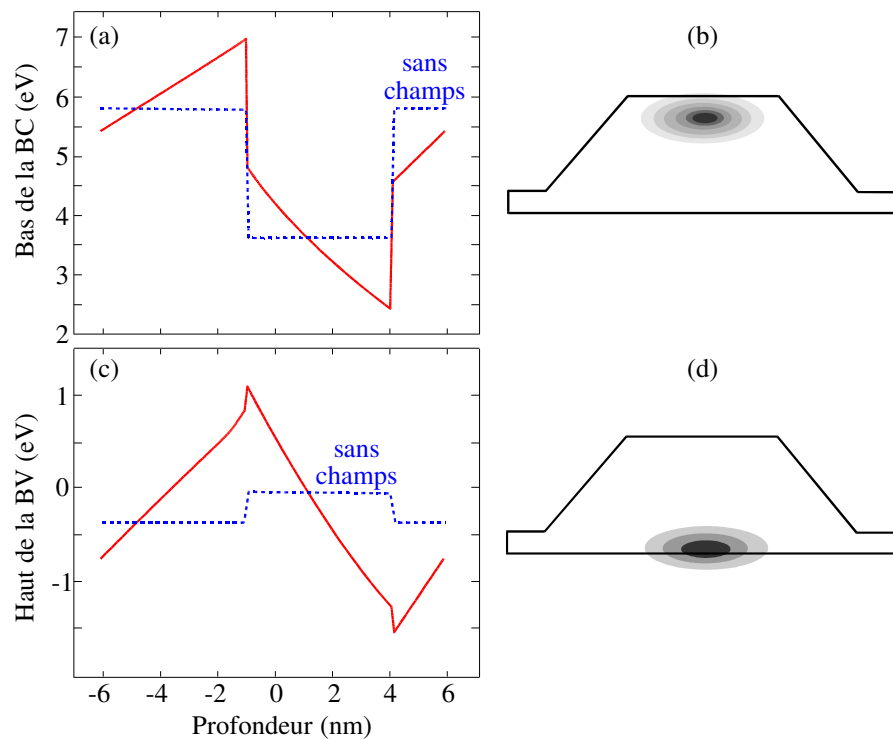


FIG. 1.9 : (a,c) : Bas de la bande de conduction (BC) et haut de la bande de valence (BV) en présence ou non des champs électriques (en rouge et en bleu respectivement). (b,d) : localisation des premiers états dans la bande de conduction et dans la bande de valence. D'après A. D. Andreev et E. P. O'Reilly [Andreev 00].

s'expriment en fonction du tenseur de rang deux des contraintes $\Sigma = \sigma_{jk}$ et du tenseur de rang trois des coefficients piézoélectriques $D = d_{ijk}$ [Nye 79, Simon 01] :

$$P_i^{pz} = d_{ijk} \cdot \sigma_{jk} \quad (1.10)$$

Le tenseur D comprend dans le cas le plus général 18 composantes indépendantes. Cependant, les éléments de symétrie du cristal imposent des relations entre ces composantes. En particulier, pour le groupe d'espace de la structure wurtzite, seuls cinq coefficients sont non nuls et trois sont indépendants [Nye 79].

On sait par ailleurs relier la contrainte à la déformation par la loi de Hooke (voir section 1.2.3). Le cas d'une contrainte biaxiale appliquée dans le plan (0001), traité dans la section 1.2.3, inclue le cas de couches 2D, dont l'épaisseur selon z est assez faible pour que la relaxation des contraintes soit seulement élastique. C'est le cas des puits quantiques, auquel on pourra comparer le cas des boîtes quantiques. Selon z , la polarisation s'exprime [Simon 01] :

$$\begin{aligned} P_3^{pz} &= 2d_{311} \left(c_{1111} + c_{1122} - 2\frac{c_{1133}^2}{c_{3333}} \right) \varepsilon_{11} \\ &= 2d_{31} \left(c_{11} + c_{12} - 2\frac{c_{13}^2}{c_{33}} \right) \varepsilon_1 \end{aligned} \quad (1.11)$$

où le nombre d'indice a pu être réduit par deux grâce aux éléments de la structure cristalline envisagée (voir section 1.2.3). Compte tenu des valeurs des coefficients élastiques (voir tableau 1.1), $c_{11} + c_{12} - 2c_{13}^2/c_{33} \sim 400 \text{ GPa}$ est positif pour AlN et GaN. d_{31} est un coefficient positif (table 1.1) pour AlN et GaN, si bien que si la déformation dans le plan (0001), $\varepsilon_1 = \varepsilon_{xx}$, est positive comme c'est le cas si la maille cristalline est dilatée dans le plan, alors la polarisation piézoélectrique P_3^{pz} est orientée selon [0001]. Si, au contraire, $\varepsilon_1 < 0$, comme dans le cas d'une contraction de la maille cristalline, alors P_3^{pz} est orientée selon [000 $\bar{1}$].

Certains auteurs ont fait le calcul de la polarisation dans le cas de boîtes quantiques GaN, sous la forme de pyramides hexagonales à base tronquée, pseudomorphiques sur AlN [Andreev 00, Fonoberov 03, Ranjan 03]. Leur calcul suppose la connaissance des champs de déformation dans la boîte, qui peuvent être déduits de simulations par éléments finis par exemple (voir chapitre 3).

Que ce soit pour une boîte quantique ou un puits quantique, une compression de la maille dans le plan (0001) crée une polarisation piézoélectrique selon [0001], c'est à dire dans le même sens que la polarisation spontanée : les deux effets s'ajoutent, conduisant à une séparation spatiale accrue de l'électron et du trou, à une efficacité radiative diminuée, et à un décalage vers le rouge accentué. C'est le cas pour GaN épitaxié sur un substrat d'AlN par exemple. Dans le cas d'une dilatation, la polarisation piézoélectrique est selon [000 $\bar{1}$], c'est à dire en sens inverse de la polarisation spontanée : les deux polarisations sont antagonistes, l'efficacité radiative est augmentée, et le décalage vers le rouge diminué. C'est le cas d'AlN déposé sur GaN.

1.2.4.2 Croissance sur des surfaces non polaires

Dans les directions centro-symétriques [11 $\bar{2}$ 0] et [1 $\bar{1}$ 00] de GaN/AlN, les champs électriques sont considérablement plus faibles que selon [0001], voire nuls. Il y a donc peu ou pas de séparation de l'électron et du trou selon la direction de croissance. En comparaison des surfaces polaires, l'efficacité radiative est bien meilleure [Waltereit 00], comme le montre la photoluminescence résolue en temps présentée sur la figure 1.10, qui compare la recombinaison radiative de l'électron et du trou, dans des boîtes quantiques obtenues selon les plans de croissance (11 $\bar{2}$ 0) et (0001). Dans le cas de la surface non polaire, le temps de recombinaison est diminué d'un

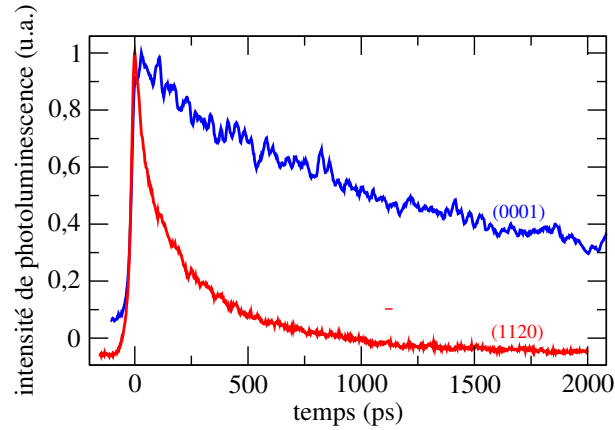


FIG. 1.10 : Photoluminescence résolue en temps pour un échantillon de boîtes quantiques de GaN sur AlN, synthétisée selon les plans $(11\bar{2}0)$ et (0001) , avec des dimensions comparables. D'après S. Founta.

facteur 10, typiquement. En outre, le décalage vers le rouge est minimisé pour les surfaces non polaires [Waltereit 00].

Pour les surfaces non polaires $[11\bar{2}0]$ et $[1\bar{1}00]$, la direction $[0001]$ est perpendiculaire à la direction de croissance, dans le plan de croissance. Dans le cas d'une couche 2D, ou de boîtes quantiques de GaN, en épitaxie sur une surface d'AlN, la déformation selon $[0001]$ ε_3 est négative puisque $c_{AlN} < c_{GaN}$. En conséquence, la polarisation piézoélectrique est selon $[000\bar{1}]$ et compense en partie la polarisation spontanée selon $[0001]$. L'effet est une réduction d'un facteur 10 de la polarisation selon $[0001]$, par rapport à la croissance selon le plan (0001) [Garro 05].

1.3 Croissance par épitaxie de nanostructures de boîtes quantiques de nitrures

Une couche est dite en épitaxie sur une autre si les positions des atomes du substrat et de la couche, dans le plan de l'interface, sont en correspondance. La croissance cristalline mène, à partir d'un état d'équilibre de départ, à un nouvel état d'équilibre. Entre ces deux équilibres thermodynamiques, la succession d'état intermédiaires est gouvernée par des phénomènes cinétiques. Ainsi, la température du substrat et son état de surface, les flux d'atomes... déterminent en grande partie les modes de croissance. Dans certaines conditions, l'hétéroépitaxie d'un matériau sur un autre conduit à la formation spontanée d'îlots de dimensions nanométriques, dans le mode Stranski-Krastanow. C'est ce mode qui est utilisé pour la croissance par MOVPE [Briot 03] ou MBE [Daudin 97] de boîtes quantiques de nitrure.

1.3.1 Homoépitaxie d'un matériau

1.3.1.1 Stabilité énergétique d'une surface bidimensionnelle

L'énergie d'une surface est la somme des énergies associées aux liaisons que forment ses atomes. Ainsi, l'énergie de surface est d'autant plus grande, et la surface stable, que le nombre de liaisons pendantes par atome de surface est faible, ce qui désigne des sites préférentiels pour l'incorporation par chimisorption (c'est à dire par création d'une liaison chimique) d'adatoms sur une surface.

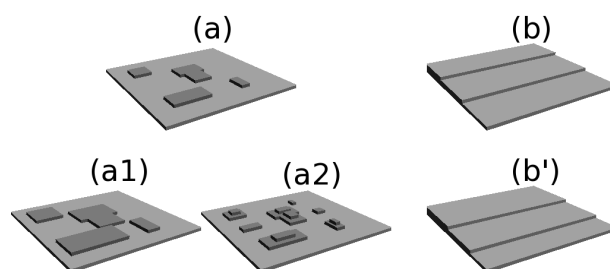


FIG. 1.11 : a) Surface avec marches atomiques. a1) Croissance couche par couche. a2) croissance 3D. b) Surface vicinale. b') Croissance par avancée de marche.

La meilleure des surfaces possède toujours, à l'échelle atomique, des marches ascendantes ou descendantes, qui délimitent des terrasses. Dans le cas de cristaux tétravalents tels que les nitrures qui nous intéressent dans ce manuscrit, les bords de marche sont des sites divalents, pour cette raison bien plus favorables énergétiquement qu'un point de la surface d'une terrasse, seulement monovalents. Les adatoms chimisorbés en bord de marche sont donc les plus stables.

La stabilité des surfaces (0001) de AlN [Northrup 97] et de GaN [Northrup 97], ainsi que celle de la surface (11 $\bar{2}$ 0) de GaN [Northrup 96], a été analysée sur la base de calculs *ab initio*, et par microscopie à effet tunnel.

1.3.1.2 Cinétique de croissance

Lorsqu'un adatome est chimisorbé sur une surface, Il forme au moins une liaison chimique avec un atome de la surface. La diffusion de l'adatome en surface traduit la rupture de la liaison, suivie de la formation d'une autre liaison dans le voisinage immédiat. De proche en proche, l'adatome peut ainsi parcourir la surface. Cette diffusion est favorisée par apport d'énergie thermique, communiquée aux adatoms par la surface, c'est à dire que la longueur de diffusion des adatoms augmente avec la température du substrat. La diffusion des adatoms est en revanche limitée, voire stoppée, par la formation de liaisons chimiques avec d'autres atomes, ou adatoms.

Pour de faibles flux d'adatoms et des températures de substrat élevées, les adatoms s'incorporent majoritairement en bords de marches, conduisant à une croissance *couche par couche* (figure 1.11(a-a1)), ou par *avancée de marche* (figure 1.11(b-b')) pour une surface vicinale par exemple.

Pour des flux importants d'adatoms et des températures de substrats plus faibles, la plupart des adatoms rencontrent d'autres adatoms avant de rencontrer un bord de marche. Si un dimère (deux adatoms liés) garde une certaine mobilité, et peut encore diffuser sur la surface de croissance, un trimère est fixe, et constitue un centre de nucléation pour une terrasse. Sur ces nouvelles terrasses, d'autres adatoms peuvent être absorbés, et former à leur tour des terrasses. La croissance est dans ce cas 3D et conduit à une rugosification de la surface (figure 1.11(a-a2))

Les deux bords de marche, ascendant et descendant, sont séparés par une barrière d'énergie importante, dite de *Ehrlich-Schwoebel* [Ehrlich 66, Schwobel 66], qui empêche le plus souvent aux atomes situés au bord descendant de descendre sur le bord de marche ascendant, pourtant plus stable (deux liaisons au lieu d'une).

| | riche N | ← | → | riche Ga |
|-----|----------------|----------------|----------------|--------------------------|
| GaN | (1×2) | (5×5) | (6×4) | $c(1 \times 1)$ bicouche |
| AlN | (2×2) | | | $c(2 \times 2)$ |

TAB. 1.2 : Reconstructions de surface pour GaN et AlN wurtzite, dans la direction de croissance [0001].

1.3.1.3 Reconstructions de surface

Les surfaces de GaN et AlN obtenues dans la direction de croissance [0001] sont terminées par des atomes de Ga et d'Al, respectivement (voir section 1.2.2.2). Ces atomes possèdent une liaison pendante, susceptible de se lier à celle d'un autre atome pour davantage de stabilité. En fonction de la stœchiométrie de la surface, c'est à dire son taux de couverture en N et en métal, la surface est reconstruite pour favoriser la mise en commun des électrons des liaisons pendantes des atomes en surface. Les éléments utilisés pour décrire ces reconstructions sont des lacunes, la formation de dimères, la relaxation (déplacement des atomes)... L'arrangement périodique de ces éléments définit une sur-structure notée $(n \times p)$ en fonction de la nouvelle période de surface par rapport à la maille élémentaire de la surface idéale. L'énergie d'une surface dépend dans une large mesure de la nature et de la stabilité des reconstructions de surface.

Le tableau 1.2 récapitule les reconstructions de surface pour GaN [Smith 98] et AlN [Northrup 97] wurtzite, dans la direction de croissance [0001]. La reconstruction de surface la plus stable en conditions riche Ga correspond à une bicouche de Ga, la première MC étant pseudomorphique à la surface GaN, la seconde largement relaxée avec un paramètre de maille proche du rayon atomique de Ga [Northrup 00]. En conditions riche N en revanche, la reconstruction de surface la plus stable est (2×2) , et reste stable jusqu'à 700°C . Concernant AlN, peu ou pas de résultats expérimentaux sont reportés dans la littérature. Des calculs *ab initio* suggèrent des reconstructions (2×2) en conditions riche Al et riche N.

Les reconstructions de surface sont mal connues dans les autres plans de croissance de GaN et AlN.

1.3.1.4 Homoépitaxie de GaN et AlN

GaN (0001) Aux températures usuelles de croissance MBE des couches GaN, le Ga est liquide et surnage à la surface de GaN en conditions de croissances riche Ga [Mula 01, Adelman 02]. Cependant, la couche de Ga en surface s'évapore, plus ou moins vite selon la température de croissance, au rythme de quelques MC/min à 700°C et de quelques 0,1 MC/s à 750°C . L'homoépitaxie de GaN a été étudiée par diffraction des électrons rapides en réflexion (Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED) *in situ* pendant la croissance, et par microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM), *ex situ* [Adelman 02]. En conditions nettement riche Ga, pour des flux de Ga compensant largement l'évaporation du Ga, la croissance se fait essentiellement par avancée de marche et spirale autour de dislocations vis. Pour de plus faibles flux de Ga, ainsi que pour des conditions riche N, la croissance de GaN s'accompagne d'une rugosification de la surface, avec formation de trous ou d'îlots de GaN selon la température. Ces différences de comportements proviennent probablement des mobilités relatives de Ga et N [Zywietz 98].

AlN (0001) L'homoépitaxie d'AlN par MBE a été étudiée par RHEED et AFM [Adelmann 02]. En conditions riches Al, la croissance d'AlN s'accompagne de la présence de gouttes d'Al en surface. Aux températures de croissance utilisées pour nos travaux, l'évaporation d'Al est négligeable. Pour cette raison, la croissance d'AlN à 750°C s'apparente à celle de GaN à plus basse température, par avancée de marche ou par spirale en conditions nettement riche Al, et de façon rugueuse avec formation d'îlots en conditions moins riche Al et riche N [Adelmann 02].

AlN et GaN (11 $\bar{2}$ 0) Pour la croissance par MOCVD, l'homoépitaxie de GaN se produit d'abord dans un mode Volmer-Weber, puis par coalescence d'îlots, accompagnée de la création de dislocations à la jointure des îlots. La croissance semble s'accompagner de fautes d'empilement [Craven 04]. Pour la croissance par MBE, peu ou pas d'études ont été effectuées, à l'exception de l'analyse par RHEED de l'effet surnageant de Ga lors de la croissance riche Ga de GaN [Founta 05]. Notons aussi l'existence de premières études du mode de croissance de l'homoépitaxie d'AlN en MBE, par RHEED, AFM, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman [Onojima 02].

1.3.2 Hétéroépitaxie de deux matériaux

Supposons à présent que la température de la surface de croissance est telle que la longueur de diffusion des adatoms leur permet de s'incorporer en bords de marche pour une stabilité énergétique optimale. L'analyse de la stabilité thermodynamique de l'ensemble constitué d'un matériau M en épitaxie sur un substrat S conduit à distinguer différents modes de croissance (voir la discussion de H. Brune dans [Samwer 01]). Cette distinction repose sur la comparaison des énergies de surface de M et de S , avec l'énergie d'interface entre M et S et l'énergie élastique emmagasinée par M . L'énergie de surface traduit la force des liaisons interatomiques dans M et S , et dépend notamment des reconstructions de surface qui stabilisent la surface. L'énergie d'interface dépend notamment du désaccord de maille entre M et S , et de la force de la liaison entre deux atomes appartenant l'un à M et l'autre à S .

γ_M est l'énergie de surface de M , γ_S est l'énergie de surface du substrat, γ_{MS} est l'énergie d'interface, et e_{el} est la densité volumique d'énergie élastique emmagasinée.

1.3.2.1 Croissance Frank - van der Merwe

Si, par unité de surface, $\gamma_S > \gamma_M + \gamma_{MS} + h \times e_{el}$, quelle que soit l'épaisseur h de M déposée, le système est stabilisé si M mouille toute la surface du substrat (figure 1.12(a)). C'est le mode de croissance 2D *Frank - van der Merwe*.

1.3.2.2 Croissance Volmer-Weber

Si, par unité de surface, $\gamma_S < \gamma_M + \gamma_{MS} + h \times e_{el}$, quelle que soit h , il est plus favorable d'avoir le plus de surface libre pour S que possible. M démoille sur S , et forme des gouttes (figure 1.12(b)). C'est le mode de croissance *Volmer-Weber*.

1.3.2.3 Croissance Stranski-Krastanow

Au long de la croissance 2D Frank - van der Merwe M est en contrainte biaxiale sur S . L'énergie élastique emmagasinée par M (section 1.2.3.2) augmente linéairement avec l'épaisseur déposée, et donc couche après couche. Tant que, pour une $n^{\text{ème}}$ couche déposée (à la hauteur h_n de S), $\gamma_{Mn-1} > \gamma_{Mn} + \gamma_{Mn/n-1} + h_n \times e_{el}$, la croissance reste 2D. Si en revanche, pour une

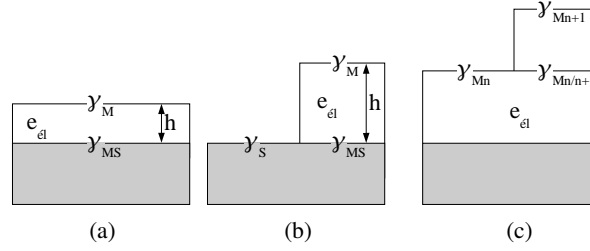


FIG. 1.12 : Modes de croissance Frank - van der Merwe (a)), Volmer-Weber (b)), et Stranski-Krastanow (c)).

$n+1^{\text{ème}}$ couche (à la hauteur h_{n+1} de S), l'énergie élastique $h_{n+1} \times e_{el}$ devient suffisamment grande pour que $\gamma_{Mn} < \gamma_{Mn+1} + \gamma_{Mn+1/n} + h_{n+1} \times e_{el}$, la dernière couche démouille le matériau qui la supporte (figure 1.12(c)). Des îlots, déposés sur une *couche de mouillage* 2D, sont ainsi formés au delà d'une certaine *épaisseur critique*. La croissance est dite *Stranski-Krastanow* (SK).

1.3.2.4 Relaxation plastique des contraintes

Lors de la croissance Frank - van der Merwe de M en contrainte biaxiale sur S , l'augmentation de l'énergie d'interface entre une couche et la suivante, causée par l'augmentation de l'énergie élastique, peut conduire à la formation de défauts permettant de relaxer plastiquement l'énergie emmagasinée. Dans ce cas, la croissance peut continuer dans un mode 2D, sans formation d'îlots.

Relaxation plastique dans les nitrures La relaxation des contraintes dans AlN et GaN se fait notamment par formation de dislocations de type coin (figure 1.13(a)), de vecteurs de Burgers \vec{a} , de dislocations vis, de vecteur de Burgers \vec{c} (figure 1.13(b)), et de dislocations mixtes, coin et vis, de vecteur de Burgers $\vec{a} + \vec{c}$ [Audurier 98, Elsner 97, Wu 96]. Ces dislocations sont souvent traversantes et se propagent donc largement dans les couches épaisses [Wu 96, Ponce 96]. Les dislocations coin relaxent la contrainte dans le plan (0001) (vecteur de Burgers dans le plan) ; les dislocations vis relaxent la contrainte selon [0001]. Dans les nitrures, les densités de dislocations sont considérables, jusqu'à 10^{11} cm^{-2} .

Origine des dislocations dans les nitrures Lors de l'épitaxie de M sur S , les dislocations traversantes se couchent dans le plan de l'interface, et migrent dans M sous l'effet de la contrainte induite par la mise en épitaxie. Par ailleurs, la croissance des couches de GaN/AlN se fait souvent par coalescence de platelettes [Bourret 01]. A la jonction de ces platelettes, des dislocations coins sont formées.

Effets des dislocations dans les nitrures Dans un cristal parfait, les porteurs du courant interagissent très peu avec les atomes. Les défauts structuraux tels que les dislocations sont en revanche des centres où se recombinent efficacement les porteurs, le plus souvent de façon non radiative [Sugahara 98]. Cet effet est particulièrement dommageable dans les couches épaisses et les puits quantiques, où les porteurs sont libres de se déplacer et de rencontrer des défauts. Pour cette raison, les guides d'ondes AlGaIn/GaN, présentent aujourd'hui encore des transmittivités insuffisantes pour la réalisation de lasers.

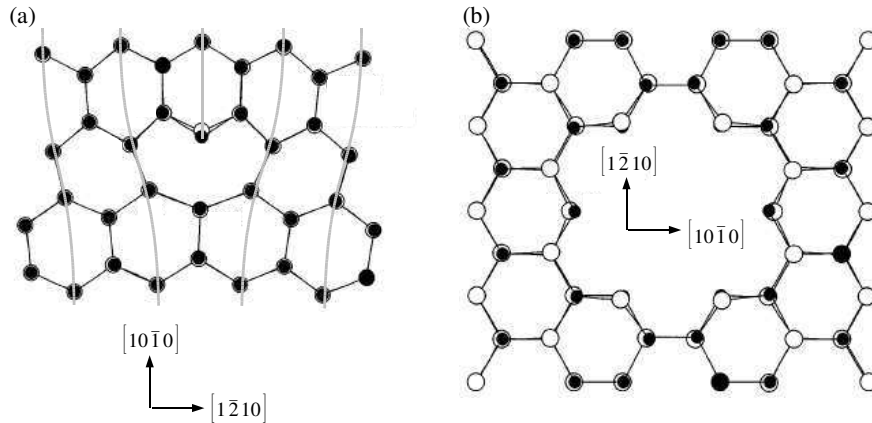


FIG. 1.13 : (a) Dislocation coin dans GaN, de vecteur de Burgers $\vec{b} = [11\bar{2}0]$, et dislocation vis dans GaN, de vecteur de Burgers $[0001]$. D'après J. Elsner *et al* [Elsner 97].

Fissures et décohesion dans les nitrures Ces défauts sont un mode alternatif de relaxation des contraintes, généralement observé dans des couches déposées en tension, sur saphir [Itoh 85], SiC [Perry 98], Si [Semond 01] ou pendant la croissance de films AlGaIn/GaN [Einfeldt 01]. La différence de dilatation thermique est aussi responsable de fissures qui se forment au chauffage ou à la baisse en température, à la fin de la croissance notamment. Enfin, pour GaN sur saphir, c'est la coalescence de grains qui est à l'origine de ces fissures [Etzkorn 01].

1.3.2.5 Hétéroépitaxie de GaN et AlN

AlN sur GaN (0001) La croissance en épitaxie d'AlN sur une couche 2D de GaN se fait par formation de platelettes [Bourret 01], au moins dans la gamme de température de 700 à 800°C qui nous intéresse. Ces platelettes, de faible rapport d'aspect (hauteur/diamètre $\simeq 0,05$), et de faible hauteur, typiquement 2 MC, apparaissent dès les premières MC déposées. Au delà de quelques nanomètres, la densité de ces platelettes devient telle qu'elles coalescent. Au contact entre deux platelettes se forment des dislocations. En conditions riche Al, la consommation de l'excès d'Al sous N lisse la surface d'AlN et fait disparaître les platelettes. La formation des platelettes est donc réversible.

GaN sur AlN (0001) Quatre régimes peuvent être distingués selon les flux respectifs de Ga et N, et selon la température de croissance [Bourret 01, Mula 01] (voir figure 1.14). i) Pour des conditions très riche Ga, la croissance est 2D, grâce à une couche de Ga surnageant sur GaN, qui stabilise la surface. Progressivement, des dislocations sont introduites dans la couche [Feuillet 98]. ii) A basse température, la croissance en conditions riche N conduit à la formation de platelettes. iii) A haute température, la croissance riche N se fait par le mode SK (voir section 1.3.6). iv) En conditions légèrement riche Ga, la croissance se fait d'abord dans le mode SK, puis, lorsque l'excès de Ga est formé en surface, la croissance continue dans un mode 2D.

GaN et AlN (11 $\bar{2}$ 0) L'hétéroépitaxie de GaN sur AlN, par MBE, a été étudiée par AFM et RHEED [Founta 05]. Contrairement au plan (0001), la croissance en conditions riche N, est

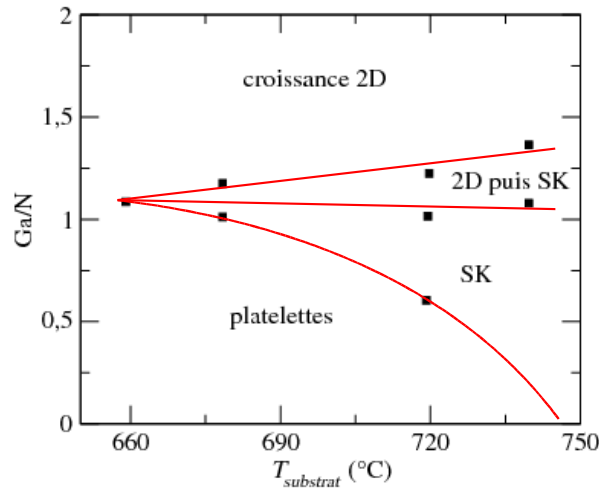


FIG. 1.14 : Diagramme de phase de l'hétéroépitaxie de GaN sur AlN (0001), pour un flux d'azote de 0,3 MC/s. Une croissance 2D, Stranski-Krastanow (SK), mixte, ou par platelettes se produit selon les flux respectifs de Ga et N (Ga/N) et la température du substrat $T_{substrat}$. D'après C. Adelman [Adelman 02].

caractérisée par une surface lisse, alors qu'en conditions riche Ga la surface devient rugueuse. Dans ces conditions, la croissance se fait dans le mode SK avec formation d'îlots (voir section 1.3.6). Les mécanismes qui sous-tendent l'hétéroépitaxie d'AlN sur GaN sont peu connus.

1.3.3 L'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'azote

L'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy, MBE), est utilisée pour la première fois pour la croissance de couche de GaAs par J. R. Arthur Jr en 1968 [Jr. 68]. Elle est alors définie comme *l'interaction de jets moléculaires avec une surface*. Quelques années plus tard, la technique est assez aboutie pour produire des dispositifs [Cho 75]. Depuis, la technique a été utilisée pour de nombreux systèmes [Hermann 96], et permet la réalisation de dispositifs à base de puits quantiques [Weisbuch 93], de boîtes quantiques [Huffaker 98b] et de nanofils [Kikuchi 04].

1.3.3.1 Principe et mise en œuvre

La figure 1.15(a) donne une vue schématique d'un bâti de MBE assistée par plasma d'azote. Les figures 1.15(b) et (c) sont des photographies des bâtis d'épitaxie installés au CEA et sur la ligne de lumière BM32 à l'ESRF, respectivement, avec lesquels ont été obtenus l'ensemble des échantillons présentés dans ce manuscrit.

1.3.3.2 Enceinte ultra-vide

Le bâti d'épitaxie est constitué d'une enceinte ultra-vide, dont la pression résiduelle peut atteindre 10^{-11} mbar dans les cas les plus favorables. Le vide dans le bâti est maintenu par une pompe turbomoléculaire et un sublimateur de titane. En outre, le piégeage des impuretés restantes est habituellement assuré par pompage cryogénique, c'est à dire par les parois du

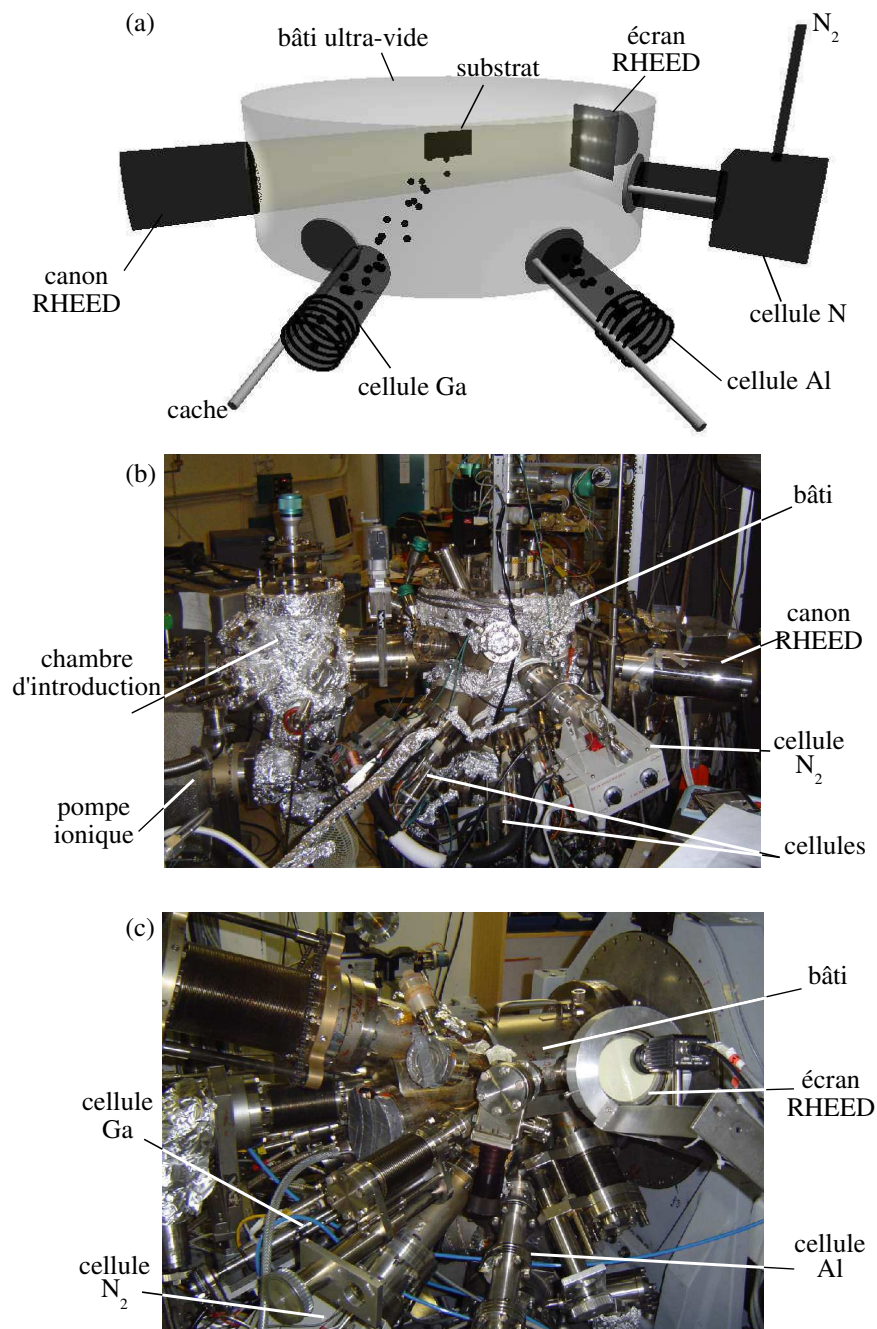


FIG. 1.15 : (a) Représentation schématique d'un bâti de MBE assisté par plasma d'azote, montrant les cellules à effusion, la cellule à plasma d'azote, le canon RHEED et son écran associé. Photographies du bâti de MBE assistée par plasma d'azote installés au CEA (b) et sur la ligne de lumière BM32 à l'ESRF (c).

bâti refroidies par une circulation d'azote liquide, par exemple. La pression dans la chambre de croissance est mesurée au moyen de jauges Bayer-Alpert, fonctionnant seulement pour des vides secondaires, c'est-à-dire pour des pressions inférieures à 10^{-4} mbar.

1.3.3.3 Jets moléculaires

Les jets moléculaires sont créés par des cellules produisant des flux dans la gamme 10^{18} à 10^{20} atomes $m^{-2}s^{-1}$, soit une pression équivalente de l'ordre de 10^{-7} mbar. Ces faibles flux et la faible pression résiduelle dans la chambre donnent aux atomes transportés par les jets des libres parcours moyens de l'ordre du mètre, voire de la dizaine ou de la centaine de mètres. C'est bien entendu suffisant pour que les atomes ne subissent pas de collision avant de heurter la surface du substrat. Des caches disposés devant les cellules permettent de stopper les jets moléculaires en moins d'une seconde. Compte tenu des faibles vitesses de croissance en MBE, de 10^{-1} à 10^{-2} MC/s, la précision sur les épaisseurs déposées est meilleure que 10^{-1} MC, voire 10^{-2} MC.

1.3.3.4 Température du substrat

La température du substrat est maintenue au moyen d'un four, constitué d'un filament parcouru par un courant qui chauffe par rayonnement et/ou bombardement électronique un porte-échantillon en molybdène. Ainsi, la longueur de diffusion des espèces atomiques à la surface peut être ajustée. Ces dernières peuvent ainsi explorer une partie de la surface avant de s'incorporer en épitaxie sur le substrat. La régulation de la température du substrat est assurée par une boucle d'asservissement qui compare la température du porte-échantillon, mesurée par un thermocouple en contact, à une consigne. La température en surface du substrat est un paramètre cinétique primordial, qui détermine en grande partie la mobilité des adatoms à la surface, et donc les modes de croissance. La connaissance précise de cette température est cependant un problème critique. D'une chambre MBE à une autre, en effet, les températures du substrat sont obtenues différemment, par des thermocouples qui repèrent la température en un point donné (lequel?!) du porte-échantillon, et pas sur le substrat, ou par pyrométrie optique. Dans ce derniers cas, la mesure de l'émissivité du substrat est parasitée par l'émissivité du porte-échantillon, mal connue et variable d'un porte-échantillon à un autre. La mesure absolue des températures nécessite, comme toujours, des calibrations, telles que l'apparition d'une reconstruction de surface, ou le temps de désorption d'une espèce qui sont caractéristiques de températures de substrat bien connues.

1.3.3.5 Résumé des avantages de l'épitaxie par jets moléculaires

La MBE est aujourd'hui encore peu utilisée pour les applications industrielles, essentiellement en raison de faibles vitesses de croissance. Cette caractéristique, et d'autres, sont cependant d'un intérêt particulier pour l'étude et le contrôle, à l'échelle atomique, des processus de croissance :

- les faibles vitesses de croissance permettent une précision sur les épaisseurs déposées meilleure que la MC,
- les températures de croissance relativement faibles limitent l'interdiffusion des espèces aux interfaces,
- la faible pression résiduelle autorise les caractérisations *in situ*, pendant la croissance, par diffraction et diffusion des rayons X et des électrons, notamment, mais aussi avec une résolution atomique par microscopie électronique en transmission, microscopie à effet tunnel...

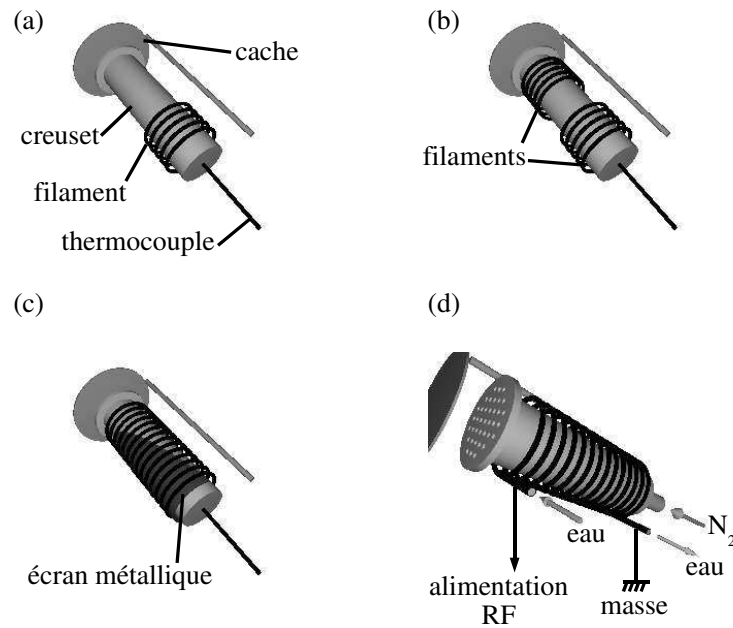


FIG. 1.16 : (a) Cellule à effusion avec un filament. (b) Cellule à effusion à deux filaments. (c) Cellule à effusion à gradient de chauffage. (d) Cellule à plasma d'azote.

- de bonnes conditions de sécurité, en évitant l'utilisation des gaz toxiques ou mortels nécessaires pour les autres techniques de croissance (MOCVD, MOVPE).

1.3.3.6 Flux de métaux

Pour les nitrures, les flux de métaux sont créés à partir de charges métalliques de quelques cm^3 disposées dans des cellules à effusion. Celles-ci sont constituées d'un creuset conique ou cylindrique en nitrure de bore pyrolitique qui contient la charge métallique, d'au moins un filament en molybdène enroulé autour du creuset, et d'un thermocouple tungstène-rhenium ou chromel-alumel selon la gamme de température, en contact avec le creuset (figure 1.16(a)). Le chauffage du creuset par le rayonnement du filament liquéfie le métal, puis crée une pression de vapeur saturante au dessus du métal. Cette pression s'échappe du creuset, lorsque le cache associé à la cellule est ouvert. La température du creuset, c'est à dire la pression de vapeur saturante et donc le flux atomique, sont asservis par un correcteur proportionnel-intégral-dérivation. Le chauffage du creuset à $1000^\circ C$ permet d'obtenir des flux de Ga et Al de l'ordre de 10^{18} à 10^{20} atomes $m^{-2}s^{-1}$, correspondant à des pressions équivalentes voisines de 10^{-7} mbar.

Quelques précautions particulières entourent l'utilisation du Ga et de l'Al. Les cellules à effusion classiques utilisent un filament enroulé autour de l'extrémité inférieure du creuset, où la charge métallique est posée. Il y a donc un fort gradient de température entre les extrémités supérieure et inférieure du creuset, qui peut atteindre $150^\circ C$ lorsque le cache de la cellule est ouvert. Ce gradient peut occasionner la condensation du Ga vapeur en haut de la cellule et le débordement de la cellule dans la chambre de croissance ou sur le filament (dans le pire des cas !). Pour éviter ce phénomène, des cellules à deux filaments, un en haut et un en bas du creuset (figure 1.16(b)), sont utilisées. Une autre solution consiste à enrouler un filament sur toute la

longueur du creuset, et à disposer entre le creuset et le filament un écran métallique dont la surface diminue avec la hauteur sur le creuset (figure 1.16(c)). L'Al fond à 662°C. Autour de cette température, le coefficient de dilatation thermique connaît une forte variation qui peut conduire à la destruction du creuset lors de la solidification de l'Al. La baisse en température d'une cellule d'AlN doit en conséquence se faire très lentement autour de 662°C.

En règle générale, il faut éviter que les cellules ne deviennent des points froids dans le bâti, où les impuretés seraient préférentiellement piégées. Pour éviter cette pollution, les cellules de Ga et d'Al, hors croissance, sont le plus souvent maintenues à 400°C et 800°C respectivement. Ce sont alors les parois du bâti qui piègent les impuretés. Avant la croissance, les cellules sont généralement dégazées pendant une dizaine de minutes, à une température supérieure de quelques dizaines de degrés à celle utilisée pendant la croissance, et ce afin d'éliminer les impuretés résiduelles. Compte tenu de la robustesse des creusets, la montée en température des cellules peut être assez rapide. Une vingtaine de degrés par minute permettent en une petite demi-heure d'atteindre des températures suffisantes pour des flux atomiques appréciables.

1.3.3.7 Source d'azote

Avec une énergie de liaison de 5 eV, la molécule de diazote est extrêmement stable et la réaction $2Ga + N \rightarrow 2GaN$ (idem avec Al) est quasiment impossible dans des conditions de pression et de température raisonnables. Pour contourner cette difficulté, l'azote peut être apporté par des molécules d'ammoniac, qui se dissocient à la surface du substrat, assez efficacement à partir de 750°C [Grandjean 99]. Une solution alternative consiste à dissocier au préalable la molécule de diazote. A cet effet, deux types de sources, à plasma d'azote, et à résonance cyclotron, sont utilisées. Les sources à plasma d'azote se sont progressivement imposées en raison de vitesses de croissance plus élevées (de l'ordre du $\mu m/h$) et de la plus grande qualité des surfaces obtenues [Hughes 95, Kirchner 98] due à une proportion ion / espèce neutre réduite par rapport aux sources à résonance cyclotron.

Pour les travaux présentés dans ce manuscrit, la dissociation des molécules d'azote s'est faite au moyen de sources à plasma d'azote (figure 1.16(d)). Un plasma d'azote est généré par un champ électromagnétique radio-fréquence (13,56 MHz) créé dans une cavité par un solénoïde alimenté par un courant alternatif et relié à une source de forte puissance, de 200 à 600 W. De telles puissance nécessitent un refroidissement à l'eau du solénoïde. A cet effet, le solénoïde est constitué d'un fil conducteur creux, à l'intérieur duquel est établi une circulation d'eau. Le flux d'azote actif produit est ajusté par le débit d'azote en entrée de la cellule. Pour une puissance de 400 W et un débit d'azote de $0,8 \text{ cm}^3$ standards par minute, nous obtenons des vitesses de croissance de l'ordre de 0,25 monocouches par seconde.

La mise en route de la cellule nécessite un flux de diazote à travers la cellule. Ce flux d'azote pénètre la chambre de croissance, et il faut veiller à ce qu'il n'occasionne pas d'augmentation excessive de la pression dans le bâti. En particulier, la pression doit rester plus petite 10^{-4} mbar, limite d'utilisation des jauges de pression au delà de laquelle, par sécurité, les pompes sont isolées automatiquement et les alimentations du four et des cellules coupées. Le diazote est cependant facilement absorbé par la pompe turbomoléculaire, et après arrêt de la cellule, la pression chute de plusieurs ordres de grandeurs en quelques minutes. Suite à la mise en route de l'alimentation de puissance de la cavité radio-fréquence, et après l'allumage du plasma, l'impédance de l'ensemble plasma+bobine et celle de l'alimentation doivent être accordées, afin de limiter la puissance réfléchiée qui pourrait endommager l'alimentation. L'opération est réalisée en modifiant, manuellement, les caractéristiques d'un circuit accordeur interposé entre la bobine et l'alimentation. Dans les cellules plasma les plus modernes, cette opération est automatisée.

1.3.4 Substrats pour l'épitaxie des nitrures

La croissance par épitaxie des cristaux de nitrure souffre d'un manque de substrat bien adapté. Une exception notable concerne l'obtention de cristaux massifs de GaN de grande qualité structurale, de 1 cm selon leur plus grande dimension, par UNIPRESS [Porowski 98] entre 1400 et 1700°C, pour des pressions d'azote de 12 à 20 kbar. Ces conditions extrêmes sont cependant un frein à la production industrielle. Dans la pratique, le saphir et le carbure de silicium (SiC) dans ses polytypes 6H et 4H, sont le plus souvent employés. Le Si(111), peu utilisé pour le dépôt de nitrures à l'heure actuelle, est une solution alternative très avantageuse en raison de sa grande disponibilité. D'autres substrats sont utilisés, tels que ZnO, GaAs... [Liu 02].

1.3.4.1 Saphir

Le saphir, $\alpha - Al_2O_3$, appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c = D_{3d}^6$. Il a pour paramètres de maille $a=0,4578$ nm et $c=1,2991$ nm. Plusieurs orientations de surface sont aujourd'hui utilisées, le plan c (0001), le plan a ($11\bar{2}0$) et le plan r ($01\bar{1}2$) [Efimov 98].

Le plan c est utilisé pour la croissance selon la direction [0001] des nitrures, avec, dans le plan, une coïncidence entre la direction [$\bar{1}2\bar{1}0$] du composé nitrure et la direction [01 $\bar{1}0$] du saphir [Efimov 98]. Le désaccord de maille correspondant à ces coïncidences reste considérable, de l'ordre de 15 %. En conséquence, le dépôt d'AlN ou GaN sur le plan c du saphir s'accompagne de densités de dislocations élevées, de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} et de 10^8 cm^{-2} , respectivement, qui permettent de relaxer quasiment toutes les contraintes. Dans ce manuscrit, nous utilisons notamment des couches épaisses d'AlN déposées sur saphir par MOVPE à basse pression [Shibata 03], fournies par la société NGK.

Le plan r du saphir est utilisé pour la croissance selon la direction [$11\bar{2}0$] des nitrures, avec, dans le plan, une coïncidences entre la direction [$10\bar{1}0$] du composé nitrure et la direction [$10\bar{1}0$] du saphir [Doppalapudi 99]. Le désaccord de maille correspondant est nettement plus faible, moins de 2 % pour GaN sur saphir, et devrait conduire à des couches de nitrure de qualité structurale meilleure que dans la direction [0001].

Le saphir est un substrat bon marché, et donc très utilisé dans les applications, en dépit de sa faible conductivité thermique et électrique, des importants désaccords de maille (au moins selon [0001]) avec les nitrures, et d'une dilatation thermique très différente de celle des nitrures.

1.3.4.2 SiC

SiC existe sous la forme de plusieurs polytypes [Powell 02, Starke 97]. Dans le système hexagonal, le 2H-SiC qui possède la même structure que la maille wurtzite des nitrures est instable aux températures habituelles de croissance et à l'ambiante. Les polytypes 4H et 6H sont en revanche plus stables et sont les seuls utilisés en pratique dans le système hexagonal, pour la croissance des nitrures dans la phase wurtzite, selon les plans (0001) [Tanaka 95] et ($11\bar{2}0$) [Onojima 02, Founta 05]. Ils correspondent respectivement à un empilement de deux et trois unités 2H dans la direction [0001], qui forment la période de la maille [Bauer 01]. Dans le système cubique, le 3C-SiC correspond à la structure zinc de blende. C'est un polytype métastable aux températures de croissance, qui permet la croissance des nitrures dans la phase cubique [Martinez-Guerrero 00].

Pour le polytype 6H utilisé dans les travaux présentés dans ce manuscrit, les paramètres de maille sont $a=0,3081$ nm et $c=1,520$ nm. Plusieurs plans de croissance sont utilisés pour la croissance des nitrures. Dans le plan (0001), le désaccord de maille est de -1 % avec AlN et de -3,5 % avec GaN. La figure 1.7(a) compare les structures cristallographiques de SiC avec

GaN et AlN dans le plan (0001). Dans le plan (11 $\bar{2}$ 0), selon les deux directions non équivalentes [0001] et [1 $\bar{1}$ 00], les désaccords de maille sont, respectivement, -1 % (AlN) et -3,5 % (GaN), et +1,2 % (AlN) et -2,8 % (GaN). La figure 1.7(b) compare les structures cristallographiques de SiC avec GaN et AlN dans le plan (1 $\bar{1}$ 00). Les substrats que nous utilisons sont fournis par la société CREE et polis par la société NovaSiC, selon un procédé chimique et mécanique réduisant la rugosité de surface à 0,15 nm. A toutes fins utiles, les substrats peuvent être dopés et ainsi rendus conducteurs et/ou transparents [Powell 02].

1.3.4.3 Préparation des substrats

La préparation chimique des substrats, 6H-SiC ou saphir, commence par un dégraissage chimique, dans des bains successifs de trichloroéthylène, d'acétone et de méthanol pendant une dizaine de minutes chacun. Pour le trichloroéthylène, un léger chauffage est nécessaire pour augmenter la solubilisation des graisses présentes sur le substrat. Le dégraissage est rendu plus efficace par l'utilisation d'une cuve à ultrasons. Le dégraissage est suivi d'un rinçage à l'eau, puis d'une attaque chimique à l'acide fluorhydrique (HF), de l'oxyde en surface du substrat, pendant une trentaine de secondes. A cet effet, le substrat peut être plongé dans le HF liquide ou exposé aux vapeurs de HF. Ce dernier cas est *a priori* le plus propre et évite en partie la contamination du substrat par les impuretés contenues dans le HF. La surface du substrat, à la suite de l'attaque acide, est hydrogénée. Le dégazage sous vide, dans le bâti d'épitaxie, permettra la déshydrogénation de la surface.

Les substrats sont fixés au porte-échantillon en molybdène par collage moléculaire à l'indium. Le collage est fait au delà de la température de fusion de l'In (167°C), mais à température modérée, aux alentours de 250°C pour éviter la formation de l'oxyde d'indium qui limiterait l'efficacité du collage. Des billes d'In ultra-pur sont utilisées. Ce type de collage permet un contact optimal de la surface de la face arrière du substrat avec le porte échantillon, assurant ainsi une conductivité thermique maximale et une grande homogénéité de la température du substrat.

1.3.5 Transfert des échantillons dans le bâti

Pour maintenir un vide résiduel de 10^{-11} mbar dans le bâti, il faut une procédure d'introduction et de retrait des échantillons qui évite d'ouvrir le bâti à l'air. L'introduction se fait par une succession d'étapes, en passant par une boîte à gant où règne une surpression d'azote puis par une chambre d'introduction. Une pompe turbomoléculaire permet de passer de la pression atmosphérique à 10^{-4} mbar dans la chambre d'introduction, en une vingtaine de minutes. A cette valeur de la pression, une pompe ionique, jusqu'alors isolée, prend le relais et permet d'atteindre quelques 10^{-8} mbar en vingt minutes. Ces temps dépendent bien entendu du volume de la chambre d'introduction. Ils sont indicatifs et correspondent aux deux machines que nous avons utilisées.

Lorsque la pression dans la chambre d'introduction atteint 10^{-8} mbar, et pourvu que la pression dans le bâti ait au plus cette valeur, l'échantillon est transféré. Il est ensuite porté progressivement à la température de croissance, aux alentours de 700°C en une demi-heure, puis dégazé à cette température pendant une demi-heure. De la sorte, les impuretés ayant résisté au nettoyage des substrats, les couches d'oxyde éventuelles et l'In (hormis celui sous le substrat !) sont évaporés et pompés en grande partie dans le bâti.

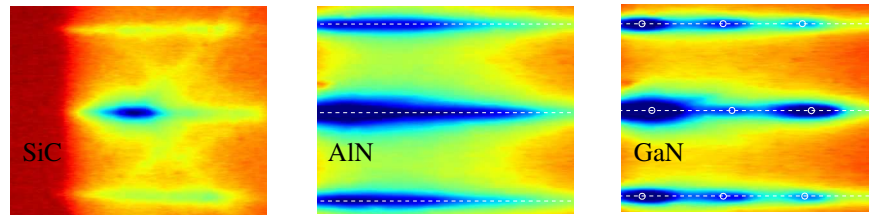


FIG. 1.17 : Clichés RHEED pour un substrat 6H-SiC (0001), une couche AlN sur ce substrat, et un plan de boîtes GaN sur cette couche.

1.3.6 Croissance Stranski-Krastanow de boîtes GaN sur AlN

La croissance SK de boîtes GaN sur AlN, par MBE assistée par plasma d'azote, a été largement étudiée selon le plan de croissance (0001) [Daudin 97, Adelman 04, Gogneau 03]. Elle a été démontrée pour la phase zinc de blende de GaN et AlN il y a quelques années [Martinez-Guerrero 00]. La croissance selon le plan (11 $\bar{2}$ 0) non polaire est plus récente [Founta 05]. La croissance est suivie *in situ* par RHEED.

Notons qu'aux températures de croissance usuelles, le taux d'évaporation de GaN, environ à 0,2 MC/min au dessus de 750°C, reste limité, et n'est donc pas un facteur limitant. Cependant, la température du substrat est limitée par la détérioration de la qualité du collage à l'In au delà de 750°C. Les basses températures de substrat (< 650°C), synonymes de faible mobilité des adatoms, correspondent au régime de rugosification de la surface, peu favorable au contrôle de la croissance de boîtes quantiques.

1.3.6.1 Boîtes GaN (0001)

Le substrat utilisé au laboratoire est soit 6H-SiC (0001), soit un pseudo-substrat AlN (0001) sur saphir. La croissance sur SiC commence par un dépôt de métal seul, qui empêche la formation d'agrégats $Si_3N_{4-x}C_x$, très dommageables pour la croissance. Une couche d'AlN est d'abord déposée, en conditions riche Al afin de limiter la rugosification de la surface, pour une température de substrat entre 650 et 750°C. Régulièrement, l'excès d'Al est consommé par un arrêt sous azote. La présence d'une reconstruction de surface (2 × 2) sur la couche d'AlN, visible sur les clichés RHEED, est caractéristique d'une bonne qualité de surface.

Le dépôt d'une couche de GaN, en conditions riche azote, conduit, au delà d'une épaisseur critique d'approximativement 2,2 MC [Gogneau 03], à la formation d'îlots de GaN, identifiés sur les clichés RHEED par des points associés à des tiges de diffraction créées par les facettes des boîtes (figure 1.17). C'est la croissance SK standard, schématisée sur la figure 1.18(a).

Le dépôt d'une couche de GaN, en conditions riche gallium, reste quant à lui 2D, même au delà de l'épaisseur critique de 2,2 MC pour la formation des îlots en conditions riche azote. La transition 2D/3D est inhibée par le Ga qui, surnageant en surface de la couche GaN, stabilise la surface. Cet effet surfactant [Copel 89] du Ga est mis à profit pour la croissance de couches 2D de GaN sur AlN [Mula 01], mais aussi, après évaporation de l'excès de Ga sous vide, pour la croissance d'îlots de GaN sur AlN (figure 1.18(b)). Ce dernier mode de croissance est connu sous le nom de SK modifié, et permet de contrôler le moment de la transition 2D/3D de la couche de GaN, autorisant notamment un meilleur contrôle de la densité des îlots, par rapport au mode SK standard [Gogneau 03].

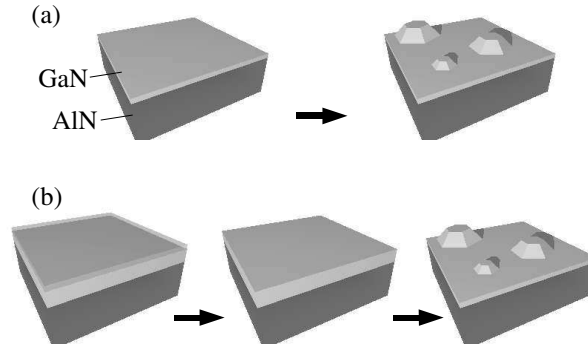


FIG. 1.18 : (a) Croissance SK standard. (b) Croissance SK modifiée.

Après l'étape de nucléation des boîtes qui accompagne la transition 2D/3D, les boîtes mûrissent sous vide [Widmann 98]. Il s'agit d'un mûrissement d'Ostwald, favorisé à haute température et consistant en un échange de matière des petites vers les grosses boîtes. La densité de boîtes est ainsi diminuée et la taille moyenne des boîtes augmente.

1.3.6.2 Boîtes GaN ($11\bar{2}0$)

Le substrat utilisé au laboratoire est 6H-SiC ($11\bar{2}0$). Une couche d'AlN est déposée sur le substrat, en conditions riche Al [Onojima 02]. Le croissance de GaN en conditions riches Ga conduit à la formation d'îlots de GaN au delà d'une épaisseur critique, mal connue pour le moment [Founta 05]. La transition d'une couche 2D vers des îlots 3D est observée sur les clichés RHEED, selon les deux directions inéquivalentes, dans le plan, $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$ (figure 1.19). C'est la croissance SK standard. L'excès de Ga en surface est soit consommé sous azote, avec augmentation de la taille et de la densité des îlots, soit évaporé sous vide, ce qui permet un meilleur contrôle de la quantité de GaN déposée. Les boîtes subissent, sous vide, un mûrissement d'Ostwald sensible pour une température de substrat proche de 750°C .

1.3.7 Principales caractéristiques des nanostructures

1.3.7.1 Boîtes GaN (0001)

Selon ce plan de croissance, les îlots de GaN synthétisés dans les modes SK standard et modifié sont des pyramides hexagonales tronquées, de diamètre compris entre 10 et 40 nm, et de hauteur entre 2 et 5 nm [Adelmann 04, Gogneau 03]. Les facettes des îlots sont des plans $\langle 1\bar{1}03 \rangle$. La densité des îlots est contrôlée dans la gamme $[10^8 - 10^{11}] \text{ cm}^{-2}$ [Gogneau 03]. Les boîtes reposent sur une fine couche 2D qui les connecte. Cette *couche de mouillage*, assez mal connue, a une épaisseur est proche de 2 MC.

L'interdiffusion est quasiment inexistante dans le système GaN/AlN. Dans les couches 2D, des analyses TEM haute résolution montrent des interfaces GaN/AlN abruptes sur une MC [Sarigiannidou 06]. Aucune analyse quantitative de l'interdiffusion par TEM n'est aujourd'hui publiée. Dans les sections 3.3.2.3 et 6.4.1, nous quantifions le phénomène d'interdiffusion dans les boîtes, par diffraction anormale des rayons X.

Les dislocations coin sont des centres de nucléations pour les boîtes, du côté de la dislocation

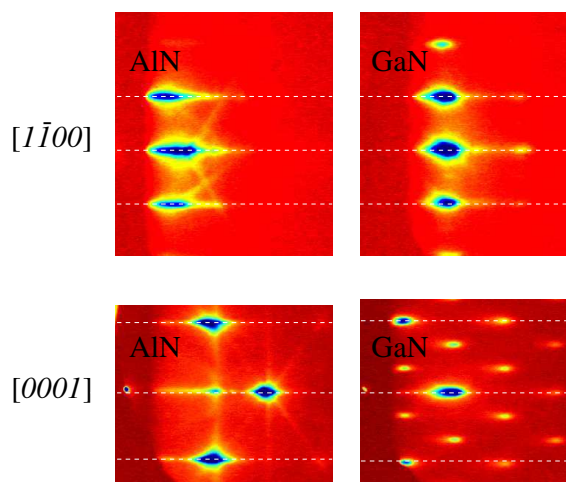


FIG. 1.19 : Clichés RHEED pour AlN sur 6H-SiC ($11\bar{2}0$), et pour les îlots de GaN sur AlN ($11\bar{2}0$). Le faisceau d'électrons est orienté selon les deux directions $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$.

où le paramètre de maille dans le plan de AlN est plus proche de GaN [Rouvière 99]. Pour cette raison les boîtes de GaN ne sont pas organisées en surface. Les distributions de taille sont voisines de 30 à 25 % et restent un paramètre mal contrôlé. Dans les empilements de plans de boîtes séparés de faibles épaisseurs d'AlN, les champs de déformation induits par les boîtes dans AlN dilatent localement la maille d'AlN dans le plan, créant ainsi des centres de nucléations pour les boîtes, au dessus des boîtes des plans inférieurs. Cet alignement vertical des îlots se produit essentiellement pour les plus gros îlots, qui induisent un champ de déformation suffisamment étendu dans AlN. Cet effet est analysé dans la section 7.3. Il s'accompagne d'une diminution de la proportion de petites boîtes au profit des plus grosses, et d'une diminution de la densité d'îlots [Tersoff 96, Widmann 98, Chamard 03, Gogneau 04].

1.3.7.2 Boîtes GaN ($11\bar{2}0$)

La forme des îlots obtenus dans cette direction est mal connue, et pourrait bien ne pas être unique. Les îlots ont un diamètre compris entre 10 et 30 nm et une hauteur entre 1,5 et 2,5 nm [Founta 05]. Ils reposent sur une couche de mouillage de 2 à 3 MC, mal connue pour le moment, mais en cours d'analyse par TEM à haute résolution. La surface ($11\bar{2}0$) est anisotrope : les vecteurs de base de la maille cristalline de surface, $[1\bar{1}00]$ ($\sqrt{3}a$) et $[0001]$ (c), ne sont pas des directions équivalentes [Northrup 96]. Cette anisotropie est vraisemblablement responsable d'une anisotropie de la forme des boîtes (voir chapitre 9), et de l'alignement préférentiel des boîtes observé selon la direction $[1\bar{1}00]$. Cet alignement est visible sur la figure 1.21. Il est possible, selon ce plan de croissance, de corrélérer verticalement les îlots dans des empilements de plans d'îlots.

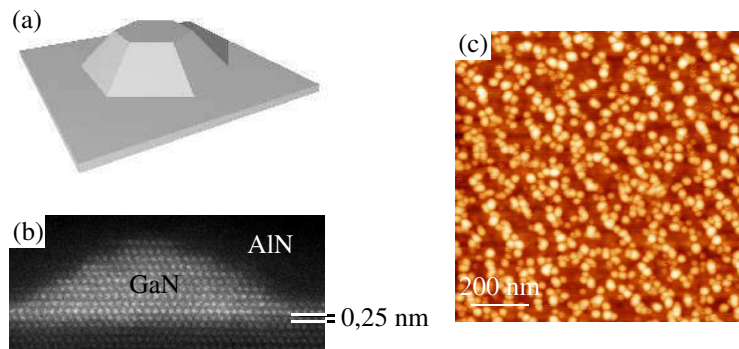


FIG. 1.20 : (a) Ilot pyramidal de GaN (0001) sur une couche de mouillage GaN. (b) Image TEM (10,5 nm \times 4,5 nm) haute résolution d'un îlot de GaN (0001) dans AlN. (c) Image AFM (1 μm^2) d'un plan d'îlots GaN (0001) sur AlN et substrat SiC.

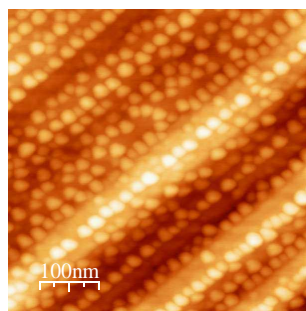


FIG. 1.21 : Image AFM (500 nm \times 500 nm) d'un plan d'îlots GaN (11 $\bar{2}$ 0) sur AlN et substrat SiC.

Bibliographie

- [Adelmann 02] ADELMANN H. C. *Growth and strain relaxation mechanisms of group III nitride heterostructures*. Thèse : Université Joseph Fourier, Grenoble, 2002.
- [Adelmann 04] ADELMANN C., DAUDIN B., OLIVIER R. A., BRIGGS A. D. et RUDD R. E. Nucleation and growth of GaN/AlN quantum dots. *Physical Review B*, 2004, vol 70, p 125427.
- [Alivisatos 96] ALIVISATOS A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 1996, vol 271, p 933.
- [Amano 89a] AMANO H., KITO M., HIRAMATSU K. et AKASAKI I. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). *Japanese Journal of Applied Physics*, 1989, vol 28, p L2112.
- [Amano 89b] AMANO H., KITO M., HIRAMATSU K. et AKASAKI I. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). *Japanese Journal of Applied Physics*, 1989, vol 28, p L2112.
- [Andreev 00] ANDREEV A. D. et O'REILLY E. P. Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots. *Physical Review B*, 2000, vol 62, p 15851.
- [Andreev 05] ANDREEV T., HORI Y., BIQUARD X., MONROY E., JALABERT D., FARCHI A., TANAKA M., ODA O., DANG LE SI et DAUDIN B. Optical and morphological properties of GaN quantum dots doped with Tm. *Physical Review B*, 2005, vol 71, p 115310.
- [Andreev 06] ANDREEV T., LIEM N. Q., HORI Y., TANAKA M., ODA O., DANG D. LE SI et DAUDIN B. Optical transitions in Eu^{3+} ions in GaN:Eu grown by molecular beam epitaxy. *Physical Review B*, 2006, vol 73, n°19, p 195203.
- [Arakawa 82] ARAKAWA Y. et SAKAKI H. Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current. *Applied Physics Letters*, 1982, vol 40, n°11, p 939.
- [Audurier 98] AUDURIER V., DEMENET J. L. et RABIER J. AlN plastic deformation between room temperature and 800°C i. dislocation substructure observations. *Philosophical Magazine A*, 1998, vol 77, n°4, p 825.
- [Baik 05] BAIK J. M., SHON Y., KANG T. W. et LEE J.-L. Fabrication of (Ga,Mn)N nanowires with room temperature ferromagnetism using nitrogen plasma. *Applied Physics Letters*, 2005, vol 87, p 042105.
- [Bailey 03] BAILEY R. E. et NIE S. Alloyed semiconductor quantum dots : Tuning the optical properties without changing the particle size. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol 125, n°23, p 7100.

- [Bauer 01] BAUER A., REISCHAUER P., KRAUSSLICH J., SCHELL N., MATZ W. et GOETZ K. Structure refinement of the silicon carbide polytypes 4H and 6H : unambiguous determination of the refinement parameters. *Acta Crystallographica*, 2001, vol A57, p 60.
- [Beenakker 91] BEENAKKER C. W. J. Theory of Coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot. *Physical Review B*, 1991, vol 44, n°4, p 1646.
- [Bernardini 97] BERNARDINI F., FIORENTINI V. et VANDERBILT D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical Review B*, 1997, vol 56, p R10024.
- [Borovitskaya 03] BOROVITSKAYA E. et SHUR M. S. *Quantum dots*. World Scientific, 2003.
- [Bourret 01] BOURRET A., ADELMANN C., DAUDIN B., ROUVIÈRE J.-L., FEUILLET G. et MULA G. Strain relaxation in (0001) AlN/GaN heterostructures. *Physical Review B*, 2001, vol 63, p 245307.
- [Briot 03] BRIOT O., MALEYRE B. et RUFFENACH S. Indium nitride quantum dots grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 2003, vol 83, n°14, p 2919.
- [Chamard 03] CHAMARD V., METZGER T. H., SZTUCKI M., TOLAN M., BELLET-AMALRIC E., DAUDIN B., ADELMANN C. et MARIETTE H. Anomalous diffraction in grazing incidence to study the strain induced by GaN quantum dots stacked in an AlN multilayer. A paraître, 2003.
- [Chan 98] CHAN W. C. W. et NIE S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science*, 1998, vol 281, p 2016.
- [Cho 75] CHO A. Y. Device fabrication by molecular-beam epitaxy. *1975 International Electron Devices Meeting*, 1975, vol 21, p 429.
- [Cibert 05] CIBERT J., BOBO J.-F. et LÜDERS U. Development of new materials for spintronics. *Comptes Rendus de Physique*, 2005, vol 6, p 977.
- [Copel 89] COPEL M., REUTER M. C., KAXIRAS E. et TROMP R. M. Surfactants in epitaxial growth. *Physical Review Letters*, 1989, vol 632, n°6-7, p 632.
- [Craven 02] CRAVEN M. D., LIM S. H., WU F., SPECK J. S. et DENBAARS S. P. Structural characterization of nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) a-plane GaN thin films grown on (1 $\bar{1}$ 02) r-plane sapphire. *Applied Physics Letters*, 2002, vol 81, n°3, p 469.
- [Craven 03] CRAVEN M. D., WALTEREIT P., WU F., SPECK J. S. et DENBAARS S. P. Characterization of a-plane GaN/(Al,Ga)N multiple quantum wells grown via metalorganic chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, vol 42, p L235.
- [Craven 04] CRAVEN M. D., WU F., CHAKRABORTY A., IMER B., MISHRA U. K., DENBAARS S. P. et SPECK J. S. Microstructural evolution of a-plane GaN grown on a-plane SiC by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 2004, vol 84, n°8, p 1281.
- [Daudin 97] DAUDIN B., WIDMANN F., FEUILLET G., SAMSON Y., ARLERY M. et ROUVIÈRE J.-L. Stranski-krastanow growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN. *Physical Review B*, 1997, vol 56, p 7069.
- [de Walle 99] DE WALLE C. G. VAN, STAMPFL C. et NEUGEBAUER J. Theory of doping and defects in III-V nitrides. *Journal of Crystal Growth*, 1999, vol 189-190, p 505.

-
- [Deger 98] DEGER C., BORN E., ANGERER H., AMBACHER O. et STUTZMANN M. Sound velocity of $Al_xGa_{1-x}N$ thin films obtained by surface acoustic-wave measurements. *Applied Physics Letters*, 1998, vol 72, n°19, p 2400.
- [Doppalapudi 99] DOPPALAPUDI D., ILIOPOULOS E., BASU S. N. et MOUSTAKAS T. D. Epitaxial growth of gallium nitride thin films on a-plane sapphire by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 1999, vol 87, n°7, p 3582.
- [Duan 01] DUAN X., HUANG Y., CUI Y., WANG J. et LIEBER C. M. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, 2001, vol 409, p 66.
- [Duan 03] DUAN X., HUANG Y., AGARWAL R. et LIEBER C. M. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, 2003, vol 421, p 241.
- [Dubertret 01] DUBERTRET B., SKOURIDES P., NORRIS D. J., NOIREAUX V., BRIVANLOU A. H. et LIBCHABERT A. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science*, 2001, vol 298, p 1759.
- [Eaglesham 90] EAGLESHAM D. J. et CERULLO M. Dislocation-free stranski-krastanov growth of Ge on Si(100). *Physical Review Letters*, 1990, vol 64, p 1943.
- [Efimov 98] EFIMOV A. N., LEBEDEV A. O. et TSAREGORODTSEV A. M. Bicrystallography of the epitaxial systems 'III-V nitrides on sapphire' : Theory and experiment. *Journal of Applied Crystallography*, 1998, vol 31, p 461.
- [Ehrlich 66] EHRlich G. et HUDDA F. G. Atomic view of surface self-diffusion : Tungsten on tungsten. *Journal of Chemical Physics*, 1966, vol 44, n°3, p 1039.
- [Einfeldt 01] EINFELDT S., HEINKE H., KIRCHNER V. et HOMMEL D. Strain relaxation in Al-GaN/GaN superlattices grown on GaN. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol 89, n°4, p 2160.
- [Elsner 97] ELSNER J., JONES R., SITCH P. K., POREZAG V. D., ELSTNER M., FRAUENHEIM T., HEGGIE M. I., ÖBERG S. et BRIDDON P. R. Theory of threading edge and screw dislocations in GaN. *Physical Review Letters*, 1997, vol 79, n°19, p 3672.
- [Etzkorn 01] ETZKORN E. V. et CLARKE D. R. Cracking of GaN films. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol 89, n°2, p 1025.
- [Feuillet 98] FEUILLET G., DAUDIN B., WIDMANN F., ROUVIERE J.-L. et ARLERY M. Plastic versus elastic misfit relaxation in III-nitrides grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 1998, vol 190, p 142.
- [Fiorentini 99] FIORENTINI V., BERNARDINI F., SALA F. DELLA, CARLO A. DI et LUGLI P. Effects of macroscopic polarization in III-V nitride multiple quantum wells. *Physical Review B*, 1999, vol 60, n°12, p 8849.
- [Fonoberov 03] FONOBEROV V. A. et BALANDIN A. A. Excitonic properties of strained wurtzite and zinc-blende $GaN/Al_xGa_{1-x}N$ quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol 94, n°11, p 7178.
- [Founta 05] FOUNTA S., ROL F., BELLET-AMALRIC E., BLEUSE J., DAUDIN B., GAYRAL B., MARIETTE H. et MOISSON C. Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar (11-20) SiC by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 2005, vol 86, p 171901.

- [Fukuia 92] FUKUIA T., SAITOH H., KASUB M. et ANDO S. MOCVD methods for fabricating GaAs quantum wires and quantum dots. *Journal of Crystal Growth*, 1992, vol 124, p 493.
- [Garro 05] GARRO N., CROS A., BUDAGOSKY J. A., CANTARERO A., VINATTIERI A., GURIOLI M., FOUNTA S., MARIETTE H. et DAUDIN B. Reduction of the internal electric field in wurtzite a-plane GaN self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*, 2005, vol 87, p 011101.
- [Gogneau 03] GOGNEAU N., JALABERT D., MONROY E., SHIBATA T., TANAKA M. et DAUDIN B. Structure of GaN quantum dots grown under "modified Stranski-Krastanow" conditions on AlN. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol 94, n°4, p 2254.
- [Gogneau 04] GOGNEAU N., FOSSARD F., MONROY E., MONNOYE S., MANK H. et DAUDIN B. Effects of stacking on the structural and optical properties of self-organized GaN/AlN quantum dots. *Applied Physics Letters*, 2004, vol 84, n°21, p 4224.
- [Goldstein 85] GOLDSTEIN L., GLAS F., MARZIN J. Y., CHARASSEAND M. N. et ROUX G. LE. Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices. *Applied Physics Letters*, 1985, vol 47, p 1099.
- [Grandjean 99] GRANDJEAN N., MASSIES J., SEMOND F., KARPOV S. Y. et TALALAEV R. A. GaN evaporation in molecular-beam epitaxy environment. *Applied Physics Letters*, 1999, vol 29, n°74, p 1854.
- [Gurusinghe 03] GURUSINGHE M. N. et ANDERSSON T. G. Mobility in epitaxial GaN : Limitations of free-electron concentration due to dislocations and compensation. *Physical Review B*, 2003, vol 67, p 235208.
- [Guzelian 96] GUZELIAN A. A., BANIN U., KADAVANICH A. V., PENG X. et ALIVISATOS A. P. Colloidal chemical synthesis and characterization of InAs nanocrystal quantum dots. *Applied Physics Letters*, 1996, vol 69, n°10, p 1432.
- [Hangleiter 05] HANGLEITER A., HITZEL F., NETZEL C., FUHRMANN D., ROSSOW U., ADE G. et HINZE P. Suppression of nonradiative recombination by V-shaped pits in GaInN/GaN quantum wells produces a large increase in the light emission efficiency. *Physical Review Letters*, 2005, vol 95, p 127402.
- [Hermann 96] HERMANN M. A. et SITTER H. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer Verlag, 1996.
- [Hofstetter 06] HOFSTETTER D., BAUMANN E., GIORGETTA F. R., GRAF M., MAIER M., GUILLOT F., BELLET-AMALRIC E. et MONROY EVA. High-quality AlN/GaN-superlattice structures for the fabrication of narrow-band 1.4 μm photovoltaic intersubband detectors. *Applied Physics Letters*, 2006, vol 88, p 121112.
- [Hooper 04] HOOPER S. E., KAUER M., BOUSQUET V., JOHNSON K., BARNES J. M. et HEFFERNAN J. InGaN multiple quantum well laser diodes grown by molecular beam epitaxy. *Electronics Letters*, 2004, vol 40, n°1, p 33.
- [Hori 06] HORI Y., ANDREEV T., JALABERT D., MONROY E., DANG L. S., DAUDIN B., TANAKA M. et ODA O. GaN quantum dots doped with Tb. *Applied Physics Letters*, 2006, vol 88, p 053102.
- [Huffaker 98a] HUFFAKER D. L. et DEPPE D. G. Electroluminescence efficiency of 1.3 μm wavelength InGaAs/GaAs quantum dots. *Applied Physics Letters*, 1998, vol 73, n°4, p 520.

-
- [Huffaker 98b] HUFFAKER D. L., PARK G., ZOU Z., SHCHEKIN O. B. et DEPPE D. G. 1.3 μm room-temperature GaAs-based quantum-dot laser. *Applied Physics Letters*, 1998, vol 73, n°18, p 2564.
- [Hughes 95] HUGHES W. C., W. H. ROWLAND JR., JOHNSON M. A. L., FUJITA S., JR. J. W. COOK, SCHETZINA J. F., REN J. et EDMOND J. A. Molecular beam epitaxy growth and properties of GaN films on GaN/SiC substrates. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1995, vol 13, n°4, p 1571.
- [Hwang 06] HWANG J. S., HU Z. S., YOU Z. Y., LIN T. Y., HSIAO C. L. et TU L. W. Local oxidation of InN and GaN using an atomic force microscope. *Nanotechnology*, 2006, vol 17, p 859.
- [Iizuka 00] IIZUKA N., KANEKO K., SUZUKI N., ASANO T., NODA S. et WADA OSAMU. Ultrafast intersubband relaxation (≤ 150 fs) in AlGaIn/GaN multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, 2000, vol 77, n°5, p 648.
- [Itoh 85] ITOH N., RHEE J. C., KAWABATA T. et KOIKE S. Study of cracking mechanism in GaN/ α -Al₂O₃ structure. *Journal of Applied Physics*, 1985, vol 58, n°5, p 1828.
- [Itoh 91] ITOH K., KAWAMOTO T., AMANO H., HIRAMATSU K. et AKASAKI I. Metalorganic vapor phase epitaxial growth and properties of GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N layered structures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1991, vol 30, p 1924.
- [Jr. 68] JR. J. R. ARTHUR. Interaction of Ga and As₂ molecular beams with GaAs surfaces. *Journal of Applied Physics*, 1968, vol 39, n°8, p 4032.
- [Kan 03] KAN S., MOKARI T., ROTHENBERG E. et BANIN U. Synthesis and size-dependent properties of zinc-blende semiconductor quantum rods. *Nature Materials*, 2003, vol 2, p 155.
- [Khan 90] KHAN M. A., SKOGMAN R. A., HOVE J. M. VAN, KRISHNANKUTTY S. et KOLBAS R. M. Photoluminescence characteristics of AlGaIn-GaN-AlGaIn quantum wells. *Applied Physics Letters*, 1990, vol 56, n°13, p 1257.
- [Kikuchi 04] KIKUCHI A., KAWAI M., TADA M. et KISHINO K. InGaIn/GaN multiple quantum disk nanocolumn light-emitting diodes grown on (111) Si substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, vol 43, n°12A, p L1524.
- [Kim 96] KIM K., LAMBRECHT W. R. L. et SEGALL B. Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN. *Physical Review B*, 1996, vol 53, n°24, p 16310.
- [Kim 05] KIM H.-M., CHO Y.-H., LEE H., KIM S. I., RYU S. R., KIM D. Y., KANG T. W. et CHUNG K. S. High-brightness light emitting diodes using dislocation-free indium gallium nitride/gallium nitride multiquantum-well nanorod arrays. *Nano Letters*, 2005, vol 4, n°6, p 1059.
- [Kirchner 98] KIRCHNER V., HEINKE H., BIRKLE U., EINFELDT S., HOMMEL D., SELKE H. et RYDER P. L. Ion-induced crystal damage during plasma-assisted MBE growth of GaN layers. *Physical Review B*, 1998, vol 58, n°23, p 15749.
- [Kitamura 95] KITAMURA M., NISHIOKA M., OSHINOWO J. et ARAKAWA Y. In situ fabrication of self-aligned InGaAs quantum dots on GaAs multiaatomic steps by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 1995, vol 66, n°26, p 3663.
- [Kittel 70] KITTEL C. *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod, 1970.

- [Klein 97] KLEIN D. L., ROTH R., LIM A. K. L., ALIVISATOS A. P. et MCEUEN P. L. A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal. *Nature*, 1997, vol 389, p 699.
- [Kondow 96] KONDOW M., UOMI K., NIWA A., KITATANI T., WATAHIKI S. et YAZAWA Y. GaInNAs : A novel material for long-wavelength-range laser diodes with excellent high-temperature performance. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996, vol 35, p 1273.
- [Koppens 05] KOPPENS F. H. L., FOLK J. A., ELZERMAN J. M., HANSON R., v BEVEREN L. H. W., VINK I. T., TRANITZ H. P., WEGSCHEIDER W., KOUWENHOVEN L. P. et VANDERSYPEN L. M. K. Control and detection of singlet-triplet mixing in a random nuclear field. *Science*, 2005, vol 309, p 1346.
- [Lamberti 04] LAMBERTI C. The use of synchrotron radiation techniques in the characterization of strained semiconductor heterostructures and thin films. *Surface Science Reports*, 2004, vol 53, p 1.
- [Lauhon 05] LAUHON L. J., GUDIJKSEN M. S., WANG D. et LIEBER C. M. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 2005, vol 420, p 57.
- [Laurich 89] LAURICH B. K., ELCESS K., FONSTAD C. G., BEERY J. G., MAILHIOT C. et SMITH D. L. Optical properties of (100) - and (111)-oriented GaInAs/GaAs strained-layer superlattices. *Physical Review Letters*, 1989, vol 62, p 649.
- [Laws 01] LAWS G. M., LARKINS E. C., HARRISON I., MOLLOY C. et SOMERFORD D. Improved refractive index formulas for the $Al_xGa_{1-x}N$ and $In_yGa_{1-y}N$ alloys. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol 89, n°2, p 1108.
- [Leonelli 93] LEONELLI R., TRAN C. A., BREBNER J. L., GRAHAM J. T., TABTI R., MASUT R. A. et CHARBONNEAU S. Optical and structural properties of metalorganic-vapor-phase-epitaxy-grown InAs quantum wells and quantum dots in InP. *Physical Review B*, 1993, vol 48, n°15, p 11135.
- [Liu 02] LIU L. et EDGAR J. H. Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering : Reports*, 2002, vol 37, n°3, p 61.
- [Loss 98] LOSS D. et DIVINCENZO D. P. Quantum computation with quantum dots. *Physical Review A*, 1998, vol 57, n°1, p 120.
- [Martensson 04] MARTENSSON T., CARLBERG P., BORGSTROM M., MONTELIUS L., SEIFERT W. et SAMUELSON L. Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography. *Nano Letters*, 2004, vol 4, n°4, p 699.
- [Martinez-Guerrero 00] MARTINEZ-GUERRERO E., ADELMANN C., CHABUEL F., SIMON J., PELEKANOS N. T., MULA GUIDO, DAUDIN B., FEUILLET G. et MARIETTE H. Self-assembled zinc blende GaN quantum dots grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 2000, vol 7, n°77, p 809.
- [Marzin 94] MARZIN J.-Y., GÉRARD J.-M., IZRAËL A., BARRIER D. et BASTARD G. Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs. *Physical Review Letters*, 1994, vol 73, n°5, p 716.
- [McNeil 93] MCNEIL L. E., GRIMSDITCH M. et FRENCH R. H. Vibrational spectroscopy of aluminium nitrides. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, vol 76, n°5, p 1132.

-
- [Mikkelsen 04] MIKKELSEN A., SKOLD N., OUATTARA L., BORGSTROM M., ANDERSEN J. N., SAMUELSON L., SEIFERT W. et LUNDGREN E. Direct imaging of the atomic structure inside a nanowire by scanning tunnelling microscopy. *Nature*, 2004, vol 3, p 519.
- [Mileham 95] MILEHAM J. R., PEARTON S. J., ABERNATHY C. R., MACKENZIE J. D., SHUL R. J. et KILCOYNE S. P. Wet chemical etching of AlN. *Applied Physics Letters*, 1995, vol 67, n°8, p 1119.
- [Morkoç 94] MORKOÇ H., STRITE S., GAO G. B., LIN M. E., SVERDLOV B. et BURNS M. Large-band-gap SiC, III-V nitrides, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *Journal of Applied Physics*, 1994, vol 76, n°3, p 1363.
- [Mula 01] MULA G., ADELMANN C., MOHL S., OULLIER J. et DAUDIN B. Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001). *Physical Review B*, 2001, vol 64, p 195406.
- [Murray 95] MURRAY C. B., KAGAN C. R. et BAWENDI M. G. Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices. *Science*, 1995, vol 270, p 1335.
- [Na 05] NA J. H., TAYLOR R. A., RICE J. H., ROBINSON J. W. et LEE K. H. Time-resolved and time-integrated photoluminescence studies of coupled asymmetric GaN quantum discs embedded in AlGaN barriers. *Applied Physics Letters*, 2005, vol 86, p 083109.
- [Nakamura 93a] NAKAMURA S., MUKAI T., SENOH M. et IWASA N. Thermal annealing effects on P-type Mg-doped GaN films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, vol 31, p L139.
- [Nakamura 93b] NAKAMURA S., MUKAI T., SENOH M., NAGAHAMA S.-I. et IWASA N. $In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N$ superlattices grown on GaN films. *Journal of Applied Physics*, 1993, vol 15, n°74, p 3911.
- [Nakamura 94] NAKAMURA S., MUKAI T. et SENOH M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 1994, vol 64, n°13, p 1687.
- [Nakamura 96] NAKAMURA S., SENOH M., NAGAHAMA S., IWASA N., YAMADA T., MATSUSHITA T., KIYOKU H. et SUGIMOTO Y. InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996, vol 35, p L74.
- [Nakamura 97] NAKAMURA S., SENOH M., NAGAHAMA S., IWASA N., YAMADA T., MATSUSHITA T., SUGIMOTO Y. et KIYOKU H. High-power, long-lifetime InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, vol 36, p L1059.
- [Nakamura 98] NAKAMURA S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes. *Science*, 1998, vol 281, n°5379, p 956.
- [Ng 02] NG H. M. Molecular-beam epitaxy of $GaN/Al_xGa_{1-x}N$ multiple quantum wells on r-plane (10 $\bar{1}2$) sapphire substrates. *Applied Physics Letters*, 2002, vol 80, n°23, p 4369.
- [Niquet 06] NIQUET Y. M., LHERBIER A., QUANG N. H., FERNÁNDEZ-SERRA M. V., BLASE X. et DELERUE C. Electronic structure of semiconductor nanowires. *Physical Review B*, 2006, vol 73, n°16, p 165319.

- [Northrup 96] NORTHRUP J. E. et NEUGEBAUER J. Theory of GaN (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) surfaces. *Physical Review B*, 1996, vol 53, n°16, p 10477.
- [Northrup 97] NORTHRUP J. E., FELICE R. DI et NEUGEBAUER J. Atomic structure and stability of AlN(0001) and (000-1) surfaces. *Physical Review B*, 1997, vol 55, n°20, p 13878.
- [Northrup 00] NORTHRUP J. E., NEUGEBAUER J., FEENSTRA R. M. et SMITH A. R. Structure of GaN(0001) : The laterally contracted Ga bilayer model. *Physical Review B*, 2000, vol 61, n°15, p 9932.
- [Nye 79] NYE J. F. *Physical properties of crystals*. Oxford at the Clarendon Press, 1979.
- [Nötzel 96] NÖTZEL R. Self-organized growth of quantum-dot structures. *Semiconductor Science and Technology*, 1996, vol 11, p 1365.
- [Ohno 99] OHNO Y., YOUNG D. K., BESCHOTEN B., MATSUKURA F., OHNO H. et AW-SCHALOM D. D. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*, 1999, vol 402, p 790.
- [Onojima 02] ONOJIMA N., SUDA J. et MATSUNAMI H. Growth of AlN (11 $\bar{2}$ 0) on 6H-SiC (11 $\bar{2}$ 0) by molecular-beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, vol 41, p L1348.
- [Park 04] PARK Y. S., PARK C. M., FU D. J. et KANG T. W. Photoluminescence studies of GaN nanorods on Si (111) substrates grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 2004, vol 85, p 5718.
- [Peng 00] PENG L.-H., LIAO C.-H., HSU Y.-C., JONG C.-S., HUANG C.-N., HO J.-K., CHIU C.-C. et CHEN C.-Y. Photoenhanced wet oxidation of gallium nitride. *Applied Physics Letters*, 2000, vol 76, n°4, p 511.
- [Perry 98] PERRY W. G., BREMSER M. B., ZHELEVA T., LINTHICUM K. J. et DAVIS R. F. Biaxial strain in $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ layers deposited on 6H-SiC. *Thin Solid Films*, 1998, vol 324, n°1-2, p 107.
- [Petta 05] PETTA J. R., JOHNSON A. C., TAYLOR J. M., LAIRD E. A., YACOBY A., LUKIN M. D., MARCUS C. M., HANSON M. P. et GOSSARD A. C. Coherent manipulation of coupled electron spins in semiconductor quantum dots. *Science*, 2005, vol 309, p 2180.
- [Polian 96] POLIAN A., GRIMSDITCH M. et GRZEGORY I. Elastic constants of gallium nitride. *Journal of Applied Physics*, 1996, vol 79, n°6, p 3343.
- [Ponce 96] PONCE F. A., CHERNS D., YOUNG W. T. et STEEDS J. W. Characterization of dislocations in GaN by transmission electron diffraction and microscopy techniques. *Applied Physics Letters*, 1996, vol 69, n°6, p 770.
- [Ponce 97] PONCE F. A. et BOUR D. P. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices. *Nature*, 1997, vol 386, p 351.
- [Porowski 98] POROWSKI S. Bulk and homoepitaxial GaN-growth and characterisation. *Journal of Crystal Growth*, 1998, vol 189, p 153.
- [Powell 02] POWELL A. R. et ROWLAND L. B. Sic materials-progress, status, and potential roadblocks. *Proceedings of the IEEE*, 2002, vol 90, n°6, p 942.
- [Radovanovic 05] RADOVANOVIC V., BARRELET C. J., GRADEAK S., QIAN F. et LIEBER C. M. General synthesis of manganese-doped II-VI and III-V semiconductor nanowires. *Nano Letters*, 2005, vol 5, n°7, p 1407.

-
- [Ranjan 03] RANJAN V., ALLAN G., PRIESTER C. et DELERUE C. Self-consistent calculations of the optical properties of GaN quantum dots. *Physical Review B*, 2003, vol 68, p 115305.
- [Reed 01] REED M. L., EL-MASRY N. A., STADELMAIER H. H., RITUMS M. K., PARKER M. J. REED C. A., ROBERTS J. C. et BEDAIR S. M. Room temperature ferromagnetic properties of (Ga,Mn)N. *Applied Physics Letters*, 2001, vol 19, p 79.
- [Reimanna 98] REIMANNA K., STEUBEA M., FRÖHLICHA D. et CLARKE S. J. Exciton binding energies and band gaps in GaN bulk crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1998, vol 189, p 652.
- [Reynolds 96] REYNOLDS D. C., LOOK D. C., KIM W., AKTAS Ö., BOTCHKAREV A., SALVADOR A., MORKOÇ H. et TALWAR D. N. Ground and excited state exciton spectra from GaN grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 1996, vol 80, p 594.
- [Rice 04] RICE J. H., ROBINSON J. W., JARJOUR A., TAYLOR R. A., OLIVER R. A., KAPPERS G. A. D. BRIGGS M. J. et HUMPHREYS C. J. Temporal variation in photoluminescence from single InGaN quantum dots. *Applied Physics Letters*, 2004, vol 84, n°20, p 4110.
- [Ristic 06] RISTIC J., CALLEJA E., TRAMPERT A., FERNÁNDEZ-GARRIDO S., RIVERA C., JAHN U. et PLOOG K. H. Columnar AlGa_N/Ga_N nanocavities with AlN/GaN bragg reflectors grown by molecular beam epitaxy on Si(111). *Physical Review Letters*, 2006, vol 94, p 146102.
- [Rouvière 99] ROUVIÈRE J.-L., SIMON J., PELEKANOS N., DAUDIN B. et FEUILLET G. Preferential nucleation of GaN quantum dots at the edge of AlN threading dislocations. *Applied Physics Letters*, 1999, vol 75, n°17, p 2632.
- [Samwer 01] SAMWER K. *Encyclopedia of Materials : Science and Technology, Sect. 1.9, Physical Properties of Thin Films and Artificial Multilayers*. Pergamon Press, 2001.
- [Sarigiannidou 06] SARIGIANNIDOU E., MONROY E., GOGNEAU N., RADTKE G., BAYLE-GUILLEMAUD P., BELLET-AMALRIC E., DAUDIN B. et ROUVIÈRE J.-L. Comparison of the structural quality in Ga-face and N-face polarity GaN/AlN multiple-quantum-well structures. *Semiconductor Science and Technology*, 2006, vol 21, n°5, p 612.
- [Schwander 93] SCHWANDER P., KISIELOWSKI C., SEIBT M., BAUMANN F. H., KIM Y. et OURMAZD A. Mapping projected potential, interfacial roughness, and composition in general crystalline solids by quantitative transmission electron microscopy. *Physical Review Letters*, 1993, vol 71, n°25, p 4150.
- [Schwarz 97] SCHWARZ R. B., KHACHATURYAN K. et WEBER E. R. Elastic moduli of gallium nitride. *Applied Physics Letters*, 1997, vol 70, n°9, p 1122.
- [Schwoebel 66] SCHWOEBEL R. L. et SHIPSEY E. J. Step motion on crystal surfaces. *Journal of Applied Physics*, 1966, vol 37, n°10, p 3682.
- [Semond 01] SEMOND F., LORENZINI P., GRANDJEAN N. et MASSIES J. High-electron-mobility AlGa_N/Ga_N heterostructures grown on Si(111) by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 2001, vol 78, n°3, p 335.
- [Seo 02] SEO H. W., BAE S ; Y., PARK J., YANG H., PARK K. S. et KIM S. Strained gallium nitride nanowires. *Journal of Chemical Physics*, 2002, vol 116, n°21, p 9492.

- [Shchekin 00] SHCHEKIN O. B., PARK G., HUFFAKER D. L. et DEPPE D. G. Discrete energy level separation and the threshold temperature dependence of quantum dot lasers. *Applied Physics Letters*, 2000, vol 77, n°4, p 466.
- [Shibata 03] SHIBATA T., ASAI K., SUMIYA S., MOURI M., TANAKA M., ODA O., KATSUKAWA H., MIYAKE H. et HIRAMATSU K. High-quality AlN epitaxial films on (0001)-faced sapphire and 6H-SiC substrate. *Physica Status Solidi (C)*, 2003, vol 0, n°7, p 2023.
- [Shiryaev 97] SHIRYAEV S. Y., JENSEN F., HANSEN J. L., PETERSEN J. W. et LARSEN A. N. Nanoscale structuring by misfit dislocations in $Si_{1-x}Ge_x/Si$ epitaxial systems. *Physical Review Letters*, 1997, vol 78, n°3, p 503.
- [Shubina 06] SHUBINA T. V., IVANOV S. V., JMERIK V. N., SOLNYSHKOV D. D., VEKSHIN V. A., KOP'EV P. S., VASSON A., LEYMARIE J., KAVOKIN A., AMANO H., SHIMONO K., KASIC A. et MONEMAR B. Mie resonances, infrared emission, and the band gap of inn. *Physical Review Letters*, 2006, vol 92, p 117407.
- [Simeonov 06] SIMEONOV D., A J.-F. CARLIN E. FELTIN, BUTTÉ R., ILEGEMS M. et GRANDJEAN N. Stranski-krastanov GaN/AlN quantum dots grown by metal organic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 2006, vol 99, p 083509.
- [Simon 01] SIMON J. *Etude des propriétés optiques de nanostructures quantiques à base de nitrures d'éléments III*. Thèse : Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
- [Simon 03] SIMON J., PELEKANOS N. T., ADELMANN C., MARTINEZ-GUERRERO E., ANDRÉ R., DAUDIN B., DANG L. S. et MARIETTE H. Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots. *Physical Review B*, 2003, vol 68, p 035312.
- [Smith 98] SMITH A. R., FEENSTRA R. M., GREVE D. W., SHIN M. S., SKOWRONSKI M., NEUGEBAUER J. et NORTHRUP J. E. Reconstructions of GaN(0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces : Ga-rich metallic structures. *Journal of the Vacuum Science Society and Technology B*, 1998, vol 16, n°4, p 2242.
- [Sohn 97] SOHN L.L., KOUWENHOVEN L.P. et SCHÖND G. *Proceedings of the Advanced Study Institute on Mesoscopic Electron Transport*. Kluwer, 1997.
- [Springholz 98] SPRINGHOLZ G., HOLY V., PINCZOLITS M. et BAUER G. Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant. *Science*, 1998, vol 282, p 734.
- [Starke 97] STARKE U. Atomic structure of hexagonal SiC surfaces. *Physica Status Solidi (b)*, 1997, vol 202, p 475.
- [Strite 92] STRITE S. et MORKOÇ H. GaN, AlN, and InN : A review. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1992, vol 10, n°4, p 1237.
- [Sugahara 98] SUGAHARA T., SATO H., HAO M., NAOI Y., KURAI S., TOTTORI S., YAMASHITA K., NISHINO K., ROMANO L. T. et SAKAI SHIRO. Direct evidence that dislocations are non-radiative recombination centers in GaN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1998, vol 37, p L398.
- [Sun 05] SUN Y., CHO Y.-H., KIM H.-M. et KANG T. W. High efficiency and brightness of blue light emission from dislocation-free ingan/gan quantum well nanorod arrays. *Applied Physics Letters*, 2005, vol 87, p 093115.

-
- [Takeuchi 97] TAKEUCHI T., TAKEUCHI H., SOTA S., SAKAI H., AMANO H. et AKASAKI ISAMU. Optical properties of strained AlGa_N and GaInN on GaN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, vol 36, p L177.
- [Tanaka 95] TANAKA S., KERN R. S. et DAVIS R. F. Initial stage of aluminum nitride film growth on 6H-silicon carbide by plasma-assisted, gas-source molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 1995, vol 65, n°1, p 37.
- [Tanaka 96] TANAKA S., IWAI S. et AOYAGI Y. Self-assembling GaN quantum dots on Al_xGa_{1-x}N surfaces using a surfactant. *Applied Physics Letters*, 1996, vol 69, n°26, p 4096.
- [Tang 99] TANG H. et WEBB J. B. Growth of high mobility GaN by ammonia-molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 1999, vol 74, n°16, p 2373.
- [Tarucha 96] TARUCHA S., AUSTING D. G., HONDA T., v. D HAGE R. J. et KOUWENHOVEN L. P. Shell filling and spin effects in a few electron quantum dot. *Physical Review Letters*, 1996, vol 77, n°17, p 3613.
- [Tersoff 96] TERSOFF J., TEICHERT C. et LAGALLY M. G. Self-organization in growth of quantum dot superlattices. *Physical Review Letters*, 1996, vol 76, n°10, p 1675.
- [Wagner 64] WAGNER R. S. et ELLIS W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 1964, vol 4, n°5, p 89.
- [Waltereit 00] WALTEREIT P., BRANDT O., TRAMPERT A., GRAHN H. T., MENNIGER J., RAMSTEINER M., REICHE M. et PLOOG K. H. Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes. *Nature*, 2000, vol 406, p 865.
- [Weisbuch 93] WEISBUCH C. Applications of MBE-grown heterostructures and quantum wells in fundamental research and in advanced semiconductor devices. *Journal of Crystal Growth*, 1993, vol 127, n°1-4, p 742.
- [Welser 97] WELSER J. J., S. TIWARI, RISHTON S., LEE K. Y. et LEE Y. Room temperature operation of a quantum-dot flash memory. *Electron Device Letters, IEEE*, 1997, vol 18, n°6, p 278.
- [Wethkamp 99] WETHKAMP T., WILMERS K., COBET C., ESSER N., RICHTER W., AMBACHER O., STUTZMANN M. et CARDONA M. Dielectric function of hexagonal AlN films determined by spectroscopic ellipsometry in the vacuum-uv spectral range. *Physical Review B*, 1999, vol 59, p 1845.
- [Wetzel 98] WETZEL C., TAKEUCHI T., YAMAGUCHI S., KATOH H., AMANO H. et AKASAKI I. Optical band gap in Ga_{1-x}In_xN (0<x<0.2) on GaN by photoreflection spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 1998, vol 73, n°14, p 1994.
- [Widmann 98] WIDMANN F., DAUDIN B., FUEILLET G., SAMSON Y., ROUVIÈRE J. L. et PELEKANOS N. Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol 83, n°12, p 7618.
- [Wright 97] WRIGHT A. F. Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN. *Journal of Applied Physics*, 1997, vol 82, n°6, p 2833.
- [Wu 96] WU X. H., BROWN L. M., KAPOLNEK D., KELLER S., B. KELLER S. P. DENBAARS et SPECK J. S. Defect structure of metal-organic chemical vapor deposition-grown epitaxial (0001) GaN/Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, 1996, vol 80, n°6, p 3228.

- [Wu 02] WU X., LIU H., LIU J., HALEY K. N., TREADWAY J. A., LARSON J P., GE N., PEALE F. et BRUCHEZ M. P. Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. *Nature Biotechnology*, 2002, vol 21, p 41.
- [Wu 04] WU Y., CUI Y., HUYNH L., BARRELET C. J., BELL D. C. et LIEBER C. M. Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires. *Nano Letters*, 2004, vol 4, n°3, p 433.
- [Zhang 00] ZHANG Y., SMORCHKOVA I. P., ELSASS C. R., KELLER S., IBBETSON J. P., DENBAARS S. et MISHRA U. K. Charge control and mobility in AlGa_N/Ga_N transistors : Experimental and theoretical studies. *Journal of Applied Physics*, 2000, vol 87, n°11, p 7981.
- [Zywietz 98] ZYWIETZ T., NEUGEBAUER J. et SCHEFFLER M. Adatom diffusion at Ga_N (0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces. *Applied Physics Letters*, 1998, vol 73, n°4, p 487.

Chapitre 2

Diffusion et diffraction des rayons X

Nous présentons l'interaction élastique des photons X avec la matière, à l'échelle atomique, puis pour des assemblées d'atomes. Nous étudions les variations anormales de l'intensité diffusée ou diffractée au voisinage du seuil d'absorption d'un élément, ainsi que les structurations de l'intensité observées au delà du seuil d'absorption, connues sous le nom de structure fine. Nous introduisons les outils cinématiques nécessaires pour analyser les structures fines et le profil de l'intensité diffractée en fonction de l'énergie. Enfin, nous nous attardons sur les effets de diffusion non cinématiques qui se produisent pour la diffusion et la diffraction en incidence rasante, incontournable pour l'étude des nanoobjets qui font l'objet de ce manuscrit. Une attention particulière est portée à la diffraction anormale et aux structures fines mesurées en condition de diffraction en incidence rasante, pour des boîtes quantiques de GaN. Nous montrons qu'une analyse cinématique simple des îlots GaN est possible au seuil d'absorption de Ga, pourvu que la quantité d'atomes Ga contenue dans le matériau sous les îlots soit faible, ce qui est le cas pour les échantillons étudiés dans la suite du manuscrit.

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Diffusion élastique atomique | 56 |
| 2.1.1 | Interaction d'un électron atomique avec une onde électromagnétique . . | 56 |
| 2.1.2 | Théorie perturbative dépendante du temps | 57 |
| 2.1.3 | Absorption et émission d'un photon par un atome | 58 |
| 2.2 | Diffusion et diffraction des rayons X | 65 |
| 2.2.1 | Diffusion par une assemblée d'atomes | 65 |
| 2.2.2 | Diffraction par un cristal parfait | 66 |
| 2.2.3 | Diffraction par un cristal réel | 70 |
| 2.3 | Diffraction anormale | 74 |
| 2.3.1 | Variations de l'intensité diffractée avec l'énergie | 74 |
| 2.3.2 | Diffraction anormale multi-longueurs d'onde | 76 |
| 2.3.3 | Structures fines en condition de diffraction | 86 |
| 2.4 | Diffusion et diffraction en incidence rasante | 94 |
| 2.4.1 | Intérêt pour les nanostructures | 95 |
| 2.4.2 | Géométrie en incidence rasante | 96 |
| 2.4.3 | Réflexion et transmission des rayons X | 98 |
| 2.4.4 | Approximation de Born de l'onde distordue pour la diffraction en incidence rasante par un plan d'îlots en surface | 101 |

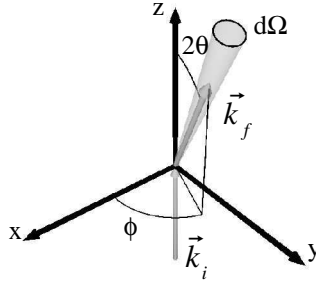


FIG. 2.1 : Un photon incident de vecteur d'onde \vec{k}_i et d'énergie E_i est diffusé (\vec{k}_f) par le nuage électronique d'un atome placé à l'origine du repère.

2.1 Diffusion élastique atomique

Dans le domaine des rayons X, la diffusion des photons par un atome traduit l'interaction des photons avec le nuage électronique. Elle est inélastique lorsqu'une partie de l'énergie E_i du photon incident est cédée aux électrons, i.e. l'énergie du photon diffusé est différente de E_i , et dans le cas contraire élastique. L'interaction peut être caractérisée de différentes manières. En particulier, l'amplitude de diffusion f de l'onde électromagnétique associée au photon incident apporte de nombreuses informations, comme nous le verrons plus tard. Cependant, cette grandeur n'est en général pas directement accessible par l'expérience, et c'est davantage une intensité, à savoir un nombre de photons diffusés dn , par unité de temps dt , qui est mesuré à l'aide d'un détecteur dans un angle solide $d\Omega$, dans une direction $(2\theta, \phi)$. Mathématiquement, le lien entre amplitude de diffusion et nombre de photons diffusés est assuré par la section efficace différentielle :

$$dn = F \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (2.1)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 |f|^2 \quad (2.2)$$

où F est le flux de photons incidents, r_e le rayon classique de l'électron, et $d\Omega$ l'angle solide défini par $(2\theta, \phi)$ (figure 2.1).

Dans la suite, les outils de description que sont la section efficace différentielle et l'amplitude de diffusion sont introduits au moyen de l'électrodynamique quantique. Ces outils sont ensuite exploités pour décrire les cas particuliers de la diffusion de Thomson et de la diffusion résonante.

2.1.1 Interaction d'un électron atomique avec une onde électromagnétique

Le photon est appréhendé dans sa nature ondulatoire et décrit par un champ électromagnétique, quantifié. En considérant que ce champ est localisé dans un certain volume $V = abc$ de l'espace, il est possible d'exprimer le potentiel vecteur transverse ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \vec{0}$) qui caractérise le champ, en fonction des opérateurs création $\hat{a}_{\vec{k},\alpha}^\dagger$ et annihilation $\hat{a}_{\vec{k},\alpha}$ de photons de vecteur

d'onde \vec{k} , d'énergie $\hbar\omega$ et de polarisation $\vec{\epsilon}_\alpha$ [Landau 66, Sakurai 84] :

$$\hat{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}} \left[\hat{a}_{\vec{k},\alpha} \vec{\epsilon}_\alpha e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}+\omega t)} + \hat{a}_{\vec{k},\alpha}^\dagger \vec{\epsilon}_\alpha^* e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}+\omega t)} \right] \quad (2.3)$$

$\alpha = 1, 2$; $(\vec{\epsilon}_1, \vec{\epsilon}_2, \vec{k})$ forme un trièdre direct. Les trois composantes de \vec{k} s'expriment en fonction des dimensions du volume V

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{a}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{b}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{c}, \quad (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3 \quad (2.4)$$

Le hamiltonien du champ électromagnétique s'écrit

$$H_{champ} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha} \hbar\omega \left(\hat{a}_{\vec{k},\alpha}^\dagger \hat{a}_{\vec{k},\alpha} + \hat{a}_{\vec{k},\alpha} \hat{a}_{\vec{k},\alpha}^\dagger \right) \quad (2.5)$$

Le hamiltonien du système électron et son atome + champ électromagnétique du photon se décompose en

$$H = \frac{1}{2m_e} \left[\hat{p} + e\hat{A}(\vec{r}, t) \right]^2 + V_{Coulomb} + H_{champ} \quad (2.6)$$

où $V_{Coulomb}$ est le potentiel de l'électron. L'interaction du spin de l'électron avec le champ électromagnétique a été négligée [Blume 85, Sève 97]. En développant le premier terme de (2.6) apparaît le hamiltonien atomique

$$H_{atomique} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V_{Coulomb} \quad (2.7)$$

ainsi qu'un hamiltonien dit d'interaction (\hat{p} et \hat{A} commutent en jauge de Coulomb)

$$H_{int} = \frac{e}{m_e} \hat{p} \cdot \hat{A}(\vec{r}, t) + \frac{e^2}{2m_e} \hat{A}(\vec{r}, t) \cdot \hat{A}(\vec{r}, t) \quad (2.8)$$

qui décrit l'interaction de l'électron atomique avec le champ électromagnétique correspondant au photon. (2.6) s'écrit ainsi sous la forme

$$H = H_{atomique} + H_{champ} + H_{int} \quad (2.9)$$

2.1.2 Théorie perturbative dépendante du temps

Le hamiltonien d'interaction est envisagé comme une perturbation dépendante du temps au hamiltonien du système dit non perturbé, $H_0 = H_{atomique} + H_{champ}$. Ce système possède différents états propres, de fonction d'onde $u(\vec{r})$ et d'énergie E_k :

$$H_0 u_k(\vec{r}) = E_k u_k(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Une fonction d'onde ψ du système avec perturbation peut s'écrire comme combinaison linéaire des différents vecteurs propres

$$\psi = \sum_k c_k(t) u_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} \quad (2.11)$$

L'équation de Schrödinger régit l'évolution temporelle de cette fonction d'onde [Sakurai 84] :

$$\begin{aligned} (H_0 + H_{int}) \psi &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \\ &= i\hbar \sum_k \left(\frac{\partial c_k}{\partial t} u_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} \right. \\ &\quad \left. - i \frac{E_k}{\hbar} c_k u_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} \right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

qui donne, combinée à (2.10)

$$i\hbar \sum_l \frac{\partial c_l}{\partial t} u_l(\vec{r}) e^{-iE_l t/\hbar} = \sum_k H_{int} c_k u_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} \quad (2.13)$$

En multipliant par $u_m^*(\vec{r}) e^{iE_m t/\hbar}$ et en intégrant sur les coordonnées d'espace pour faire apparaître des vecteurs d'onde, cette équation différentielle se simplifie en

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \sum_k \frac{1}{i\hbar} c_k(t) \langle m | H_{int} | k \rangle e^{i(E_m - E_k)t/\hbar} \quad (2.14)$$

On suppose qu'à l'instant $t = 0$ où est établie la perturbation, seul l'état l est occupé, $c_k(0) = \delta_{kl}$. L'approximation au premier ordre consiste à remplacer dans (2.13) $c_k(t)$ par $c_k(0)$, d'où l'amplitude de probabilité de la transition $l \rightarrow m$:

$$c_m(t) \simeq c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle m | H_{int} | l \rangle e^{i(E_m - E_l)t'/\hbar} dt' \quad (2.15)$$

Cette approximation équivaut à supposer que l'onde considérée n'est pas notablement modifiée par la perturbation, elle est connue sous le nom d'*approximation de Born* (Born Approximation, BA). Elle n'est cependant pas suffisante pour comprendre en détail la diffusion d'un photon par un atome. Il faut alors envisager une approximation au second ordre, obtenue en remplaçant dans l'équation (2.13) $c_k(t)$ par $c_k^{(1)}(t)$ [Sakurai 84] :

$$c_m(t) \simeq c_m^{(1)}(t) + c_m^{(2)}(t) \quad (2.16)$$

avec

$$c_m^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_j \int_0^t \left(\int_0^{t''} \langle j | H_{int} | l \rangle e^{i(E_m - E_l)t'/\hbar} dt' \right) \times \langle m | H_{int} | j \rangle e^{i(E_m - E_l)t''/\hbar} dt'' \quad (2.17)$$

2.1.3 Absorption et émission d'un photon par un atome

Soient A et B les états initial et final de l'atome, d'énergies E_A et E_B . Un photon incident de vecteur d'onde \vec{k}_i , de polarisation \vec{e}_{α_i} et d'énergie $\hbar\omega_i$ est diffusé. Le photon diffusé a un vecteur d'onde \vec{k}_f , une polarisation \vec{e}_{α_f} et une énergie $\hbar\omega_f$.

La théorie perturbative dépendante du temps décrite brièvement dans la section précédente permet de calculer l'amplitude de probabilité du phénomène de diffusion, qui correspond à la transition de l'état initial du système d'énergie $E_A + \hbar\omega_i$ vers son état final d'énergie $E_B + \hbar\omega_f$. Il est alors possible d'évaluer la probabilité de cette transition, reliée à la section efficace de diffusion et finalement au facteur de diffusion atomique (équation (2.2)).

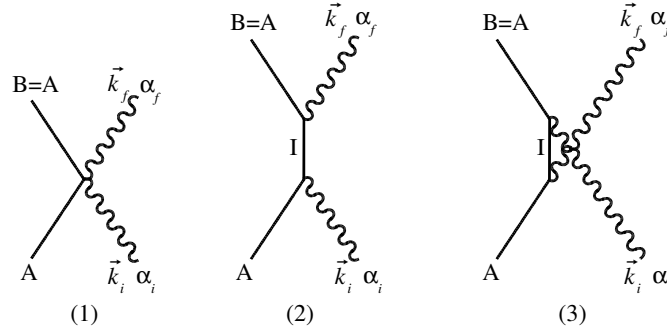


FIG. 2.2 : Diagrammes de Feynman. Le temps s'écoule de bas en haut. L'atome est dans son état initial avant la diffusion du photon de vecteur d'onde \vec{k}_i et de polarisation α_i . Après la diffusion, l'atome se trouve dans l'état B; le photon diffusé a un vecteur d'onde \vec{k}_f , une polarisation α_f . Trois processus sont envisagés : un au premier ordre (1) et les deux autres au second ordre (2,3).

2.1.3.1 Amplitude de probabilité des processus de diffusion

Le terme quadratique $\hat{A}(\vec{r}, t) \cdot \hat{A}(\vec{r}, t)$ dans l'expression de H_{int} est la somme de quatre termes, compte tenu de l'équation (2.3) : $\hat{a}_{\vec{k}_f, \alpha_f}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}_i, \alpha_i}^\dagger$, $\hat{a}_{\vec{k}_i, \alpha_i}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}_f, \alpha_f}^\dagger$, $\hat{a}_{\vec{k}_i, \alpha_i}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}_f, \alpha_f}$ et $\hat{a}_{\vec{k}_f, \alpha_f}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}_f, \alpha_f}$. Les 2 derniers termes diminuent et augmentent le nombre de photons, alors que le processus de diffusion laisse le nombre de photons inchangé. Ils n'ont donc pas de contribution pour la diffusion. Les 2 premiers termes correspondent à l'annihilation et à la création simultanée du photon incident et du photon diffusé (figure 2.2(1)). Leur contribution s'exprime [Sakurai 84, Cross 96, Renevier 01b]

$$\begin{aligned} & \left\langle B; \vec{k}_f, \vec{\epsilon}_{\alpha_f} \left| \frac{e^2}{2m_e} \left(\hat{a}_{\vec{k}_i, \alpha_i}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}_f, \alpha_f}^\dagger + \hat{a}_{\vec{k}_f, \alpha_f}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}_i, \alpha_i}^\dagger \right) \times \right. \right. \\ & \left. \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V \sqrt{\omega_i \omega_f}} \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}} i(\omega_f - \omega_i)t \right| A; \vec{k}_i, \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \rangle = \quad (2.18) \\ & \frac{e^2}{2m_e} \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V} \left\langle B; \vec{k}_f, \vec{\epsilon}_{\alpha_f} \left| 2 \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i(-\vec{k}_i + \vec{k}_f) \cdot \vec{r}} \right| A; \vec{k}_i, \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \right\rangle \end{aligned}$$

avec $\omega_i = \omega_f = \omega$ et $\langle \vec{k}_f, \vec{\epsilon}_{\alpha_f} | \hat{a}_{\vec{k}_i, \alpha_i}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}_f, \alpha_f}^\dagger | \vec{k}_i, \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \rangle = 1$. L'amplitude de probabilité du processus s'écrit d'après (2.15) :

$$c^{(1)}(t) = \frac{e^2}{2m_e} \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V \sqrt{\omega_i \omega_f}} \langle B | 2 \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i(\vec{k}_f + \vec{k}_i) \cdot \vec{r}} | A \rangle \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i(E_B - E_A)t'/\hbar} dt' \quad (2.19)$$

Cette contribution au premier ordre doit être complétée d'une contribution au second ordre, provenant du terme $\frac{e}{m_e} \vec{p} \cdot \hat{A}(\vec{r}, t)$ dans l'expression de H_{int} (2.8). Ce terme, linéaire en $\hat{A}(\vec{r}, t)$, ne peut qu'augmenter ou diminuer le nombre de photons. Pour conserver ce nombre, il faut appliquer 2 fois $\frac{e}{m_e} \vec{p} \cdot \hat{A}(\vec{r}, t)$, d'où un facteur $\left(\frac{e}{m_e}\right)^2$ qui donne toute son importance à la contribution au second ordre. Deux processus sont ainsi décrits (figure 2.2(2,3)) :

1. la première interaction $\frac{e}{m_e} \vec{p} \cdot \hat{A}(\vec{r}, t)$ crée le photon, c'est à dire \vec{p} l'atome émet le photon diffusé; la seconde annihile le photon incident : l'atome absorbe le photon.

2. la première interaction $\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}}(\vec{r}, t)$ annihile le photon incident, c'est à dire que l'atome absorbe un photon ; puis la seconde crée un photon, c'est à dire que l'atome émet le photon diffusé,

Dans les 2 cas, l'atome se trouve entre l'état initial et l'état final dans un état intermédiaire I d'énergie E_I , avec 2 ou 0 photons. Dans l'état I , l'atome est excité. Dans le deuxième cas, on traduit cette excitation par la création d'un *photoélectron virtuel* qui n'existe que tant que I dure. La contribution du terme en $\frac{e}{m_e} \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}}(\vec{r}, t)$ s'écrit

$$\left(\frac{e}{m_e}\right)^2 \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V \sqrt{\omega_i \omega_f}} \left(\sum_I \left\langle B; \vec{k}_f, \vec{\epsilon}_{\alpha_f} \left| \hat{\vec{p}} \hat{a}_{\vec{k}_i, \alpha_i} \vec{\epsilon}_{\alpha_i} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r} - i\omega t} \right| I; \vec{k}_f, \vec{\epsilon}_{\alpha_f}, \vec{k}_i, \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \right\rangle \times \right. \\ \left. \left\langle I; \vec{k}_f, \vec{\epsilon}_{\alpha_f}, \vec{k}_i, \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \left| \hat{\vec{p}} \hat{a}_{\vec{k}_f, \alpha_f}^\dagger \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r} + i\omega_f t} \right| A; \vec{k}_i, \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \right\rangle + \right. \\ \left. \sum_I \left\langle B; \vec{k}_f, \vec{\epsilon}_{\alpha_f} \left| \hat{\vec{p}} \hat{a}_{\vec{k}_f, \alpha_f}^\dagger \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r} + i\omega_f t} \right| I \right\rangle \times \right. \\ \left. \left\langle I \left| \hat{\vec{p}} \hat{a}_{\vec{k}_i, \alpha_i} \vec{\epsilon}_{\alpha_i} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r} - i\omega_i t} \right| A; \vec{k}_i, \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \right\rangle \right) \quad (2.20)$$

où le premier terme de la somme correspond au processus (1) décrit plus haut, le second au processus (2). Avec $\omega_i = \omega_f = \omega$, l'amplitude de probabilité correspondante s'écrit d'après (2.17) :

$$c^{(2)}(t) = -\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V \omega} \frac{1}{i\hbar^2} \hbar \left(\frac{e}{m_e c}\right)^2 \times \\ \sum_I \left(\frac{\langle B | \hat{\vec{p}} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_i} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} | I \rangle \langle I | \hat{\vec{p}} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} | A \rangle}{E_I - E_A + \hbar\omega} + \right. \\ \left. \frac{\langle B | \hat{\vec{p}} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} | I \rangle \langle I | \hat{\vec{p}} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_i} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} | A \rangle}{E_I - E_A - \hbar\omega} \right) \int_0^t e^{i(E_B - E_A)t' / \hbar} dt' \quad (2.21)$$

2.1.3.2 Relation de Kramers-Heisenberg

Les contributions au premier ordre ($c^{(1)}$) et au second ordre ($c^{(2)}$) sont toutes deux prises en compte dans le calcul de la probabilité de transition, $w_{d\Omega}$, qui s'exprime, connaissant $\rho_{E, d\Omega}$, la densité d'états pour lesquels \vec{k}_f pointe dans l'angle solide élémentaire $d\Omega$:

$$w_{d\Omega} = \int \left(\frac{|c^{(1)} + c^{(2)}|^2}{t} \right) \rho_{E, d\Omega} dE \\ = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\hbar}{2V\varepsilon_0\omega} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m_e^2} \right)^2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega'^2}{\hbar c^3} \times \left\langle \left\langle B \left| \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}} \right| A \right\rangle \right. \\ \left. - \frac{1}{m} \sum_I \left(\frac{\langle B | \hat{\vec{p}} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_i} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} | I \rangle \langle I | \hat{\vec{p}} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} | A \rangle}{E_I - E_A + \hbar\omega} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\langle B | \hat{\vec{p}} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} | I \rangle \langle I | \hat{\vec{p}} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_i} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} | A \rangle}{E_I - E_A - \hbar\omega} \right) \right|^2 \quad (2.22)$$

Pour obtenir la section efficace différentielle, il suffit de diviser cette probabilité de transition par le flux de photons incidents, à savoir c/V puisque le volume V contient un seul photon. La section efficace est donc indépendante du volume V choisi pour mener le calcul. En introduisant

le rayon classique de l'électron,

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega} &= r_e^2 \times \left| \left\langle B \left| \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}} \right| A \right\rangle \right. \\
 &\quad - \frac{1}{m} \sum_I \left(\frac{\langle B | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_i} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} | I \rangle \langle I | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} | A \rangle}{E_I - E_A + \hbar\omega} \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\langle B | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} | I \rangle \langle I | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_i} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} | A \rangle}{E_I - E_A - \hbar\omega} \right) \right|^2
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Cette relation porte le nom de H. A. Kramers et W. Heisenberg, qui la démontrèrent en 1925. Les états intermédiaires qui interviennent dans la sommation ont a priori une énergie E_I quelconque. Cependant, les états correspondants à $E_I \gg E_A$ ont une contribution négligeable, puisque E_I intervient au dénominateur dans les deux derniers membres de l'équation (2.23). Cette écriture de la section efficace différentielle met en avant sa définition en tant que carré de l'amplitude de diffusion [James 62]. Par convention, r_e^2 étant mis en facteur, l'amplitude de diffusion atomique ou facteur de diffusion atomique f est définie par

$$\begin{aligned}
 f &= - \left\langle B \left| \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}} \right| A \right\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{m} \sum_I \left(\frac{\langle B | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_i} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} | I \rangle \langle I | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} | A \rangle}{E_I - E_A + \hbar\omega} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\langle B | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} | I \rangle \langle I | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_i} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} | A \rangle}{E_I - E_A - \hbar\omega} \right)
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

Le signe (-) introduit de l'équation (2.23) à l'équation (2.24) traduit l'opposition de phase entre onde diffusée et onde incidente (voir par exemple [James 62] et la discussion de S. Ramaseshan *et al* dans [Ramaseshan 75]). Le facteur de diffusion atomique caractérise le processus de diffusion. Cette formulation, pour abstraite qu'elle soit, autorise une compréhension fine de la diffusion d'un photon par un nuage électronique. Les sections suivantes montrent l'intérêt de cette formulation.

2.1.3.3 Diffusion de Thomson

Ici, un photon est diffusé élastiquement par un électron atomique loin de toute région d'absorption : $\hbar\omega \gg E_I - E_A$ donc les deux derniers membres de l'équation (2.22) deviennent négligeables devant le premier. En conséquence, seul intervient le processus d'annihilation et création spontanée du photon (figure 2.2(1)). Pour la diffusion élastique, $B = A$. Le facteur de diffusion atomique se réduit au facteur de Thomson f_0 :

$$\begin{aligned}
 f = f_0 &= - \langle A | \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i(-\vec{k}_i + \vec{k}_f) \cdot \vec{r}} | A \rangle \\
 &= - \vec{\epsilon}_{\alpha_i} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} \int \langle \vec{r} | A \rangle \|^2 e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d^3r
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

en utilisant la relation de fermeture et avec $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, le *vecteur de diffusion*. Cette expression du facteur de Thomson suggère que :

- f_0 ne dépend pas de l'énergie du photon, mais seulement de \vec{Q} ,

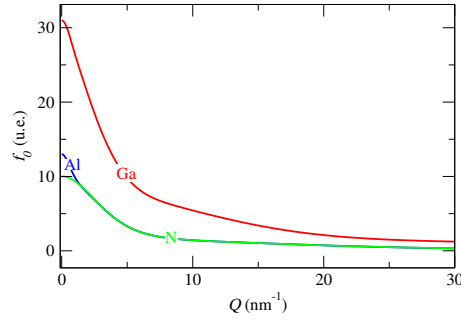


FIG. 2.3 : facteurs de Thomson selon Waasmaier et Kirfel en fonction du vecteur de diffusion, pour Ga, Al et N.

- dans l'espace des vecteurs de diffusion, f_0 est la transformée de Fourier de la densité électronique,
- pour la diffusion vers l'avant, où $\vec{Q} = \vec{0}$, sans changement de polarisation et pour un atome à un électron comme celui qui est considéré, f_0 vaut une unité électronique (u.e.). Pour un atome à Z électrons, f_0 vaut Z (u.e.)

L'étude du comportement de f_0 en fonction de \vec{Q} repose sur la manipulation des fonctions d'ondes électroniques. R. W. James [James 62], par exemple, présente un aperçu des méthodes utilisées. D. Waasmaier et A. Kirfel ont tabulé des valeurs analytiques de $f_0(\vec{Q})$ pour une grande partie des éléments de la classification périodique, ainsi que pour leurs ions [Waasmaier 95]. La figure 2.3 représente l'évolution de f_0 avec $\|\vec{Q}\|$ pour N, Al et Ga; elle montre une tendance générale à la diminution de f_0 lorsque $\|\vec{Q}\|$ augmente, qui reflète l'étendue spatiale du nuage électronique. Il faut noter que par convention, les valeurs de f_0 tabulées sont positives.

2.1.3.4 Diffusion résonante

Corrections anormales La dépendance en énergie du facteur de diffusion atomique et de la section efficace différentielle provient des deux derniers termes des équations 2.24 et 2.23. Ces deux termes sont négligeables pour $\hbar\omega \gg E_I - E_A$. Le dernier terme traduit le phénomène de diffusion résonante. Ils augmentent considérablement si l'énergie des photons se rapproche de $E_I - E_A$, et divergent lorsque $\hbar\omega = E_I - E_A$. Ce comportement est évidemment physiquement inacceptable. L'erreur a été, dans les développements précédents, de supposer implicitement la durée de vie des états intermédiaires I infinies, ce qui revient à ignorer la désexcitation de l'atome. La prise en compte de la durée de vie τ_I des états I conduit à une nouvelle formulation de l'équation (2.21), et par conséquent du facteur de diffusion atomique :

$$f = f_0 + \Delta f_0 \quad (2.26)$$

avec

$$\Delta f_0 = +\frac{1}{m} \sum_I \left(\frac{\langle A | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_i}^* e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} | I \rangle \langle I | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} | A \rangle}{E_I - E_A + \hbar\omega} + \frac{\langle A | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_f}^* e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} | I \rangle \langle I | \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha_i} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} | A \rangle}{E_I - E_A - \hbar\omega - i\Gamma_I/2} \right) \quad (2.27)$$

qui représente la correction au facteur de Thomson, et qui est responsable de la dépendance en énergie du facteur de diffusion atomique. $\Gamma_I = \hbar/\tau_I$ est la largeur du niveau E_I d'un état intermédiaire, de l'ordre de 10^{-7} eV.

Une notation séparant diffusion de Thomson et résonante, ainsi que partie réelle et imaginaire est d'usage :

$$f(\vec{Q}, E, \vec{\epsilon}_{\alpha_i}, \vec{\epsilon}_{\alpha_f}) = f_0(\vec{Q}, \vec{\epsilon}_{\alpha_i}, \vec{\epsilon}_{\alpha_f}) + f'_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f, E, \vec{\epsilon}_{\alpha_i}, \vec{\epsilon}_{\alpha_f}) + i f''_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f, E, \vec{\epsilon}_{\alpha_i}, \vec{\epsilon}_{\alpha_f}) \quad (2.28)$$

où, d'après l'équation (2.26), f'_0 et f''_0 s'identifient respectivement aux parties réelle et imaginaire de Δf_0 . f' et f'' sont appelés *facteurs de diffusion anomaux*.

Causalité Dans le cas de la diffusion vers l'avant $\vec{Q} = \vec{0}$, $Re[f(\omega)]$ et $Im[f(\omega)]$ sont transformées de Kramers-Kronig l'une de l'autre [Sakurai 84] :

$$Re[f(\omega)] = \frac{2\omega^2}{\pi} \int_0^\infty \frac{Im[f(\omega')]}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (2.29)$$

si bien que connaissant $Im[f(\omega)]$, il est possible de déduire $Re[f(\omega)]$. La relation de Kramers-Kronig traduit le principe de causalité, selon lequel *aucun signal de réponse ne préexiste avant le signal d'excitation* [Materlik 94].

D'après le théorème optique, $f''_0 = Im[f(\omega)]$ est simplement reliée à la section efficace totale, qui englobe en toute généralité les processus de diffusions élastique, inélastique, ainsi que d'absorption [Kissel 95] :

$$Im[f(\omega, \vec{Q} = \vec{0})] = \frac{\omega}{4\pi c} \sigma_{totale}(\omega) \quad (2.30)$$

Dans le domaine de fréquence des rayons X, les processus d'absorption, en particulier par effet photoélectrique, sont prédominants. Pour les rayons X, la section efficace d'absorption est donc accessible expérimentalement en mesurant par exemple la transmission d'un faisceau à travers un échantillon, ou tout autre processus relié à l'absorption, comme la fluorescence. Sur ce principe, des tables regroupent les valeurs de $Im[f(\omega)]$ déduite des mesures de section efficace d'absorption et les valeurs de $Re[f(\omega)]$ déduite par transformée de Kramers-Kronig [Templeton 80, Henke 93]. Des tables de $Re[f(\omega)]$ et $Im[f(\omega)]$ calculées au moyen de fonctions d'ondes sont également disponibles [Sasaki 89]. Ces tables regroupent de façon équivalente les valeurs de f'_0 et f''_0 , connaissant les valeurs de f_0 tabulées par ailleurs. La figure (2.4) représente les corrections anomaux calculées pour Ga.

Développement tensoriel du facteur de diffusion Les corrections anomaux dépendent de \vec{k}_i et \vec{k}_f . Dans certaines conditions, la dépendance avec \vec{k}_i et \vec{k}_f de f'_0 et f''_0 est mesurable [Bergstrom 97]. Néanmoins, en faisant l'approximation dipolaire, qui suppose la longueur d'onde des photons très grande devant l'étendue spatiale de l'état qu'occupe l'électron de cœur, cette dépendance est négligée. En effet, dans l'équation (2.27) les exponentielles fonctions de \vec{k}_i et \vec{k}_f sont remplacées par 1. Dans cette approximation, le facteur de diffusion est un tenseur d'ordre deux dépendant de la polarisation des photons incident et sortant. Ceci implique que pour un seuil d'absorption et une polarisation des photons X donnés, les états électroniques dont la symétrie coïncide avec la polarisation seront explorés préférentiellement par le photoélectron virtuel. Certaines transitions électroniques dipolaires sont interdites (si elle ne conduisent pas une variation

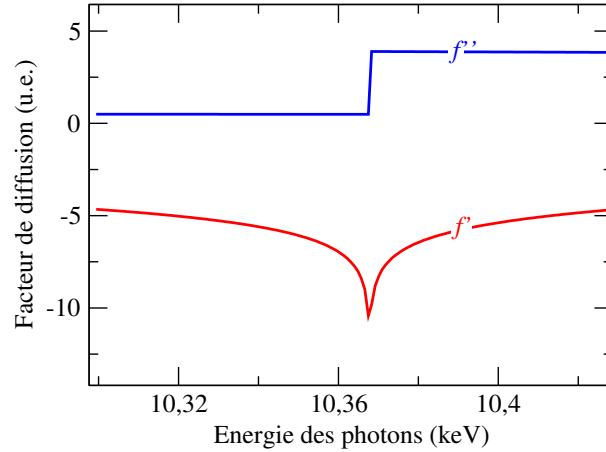


FIG. 2.4 : Corrections résonantes f' et f'' au facteur de diffusion, calculées pour l'atome Ga au seuil K (10,367 keV).

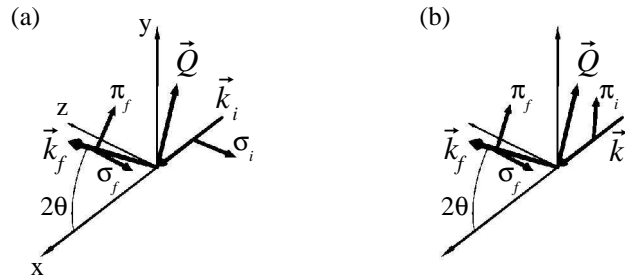


FIG. 2.5 : Photons incidents et diffusés polarisés (a) horizontalement (σ_i et σ_f) et (b) verticalement (π_i et π_f). La diffusion se fait dans le plan $(0, x, y)$.

d'une unité du second nombre quantique, azimuthal, l). Il convient alors de pousser le développement de l'exponentielle à l'ordre supérieur pour obtenir un terme quadrupolaire, pour lequel la transition est peut être autorisée [Templeton 80, Finkelstein 92]. Les termes multipolaires (essentiellement dipolaires, quadripolaires et leurs interférences) ont une variation avec l'énergie différente selon l'état de polarisation $\vec{\epsilon}_{\alpha_i}$ et $\vec{\epsilon}_{\alpha_f}$ des photons incident et diffusés. Sur aimant de déviation la polarisation est dans le plan de l'orbite. Au moyen d'un analyseur, les photons diffusés peuvent être sélectionnés selon leur polarisation (voir par exemple [Grenier 02b] pour une utilisation pour la diffraction anormale). La figure 2.5 montre deux situations concernant la polarisation du faisceau incident. Les canaux $\sigma - \sigma$ et $\pi - \pi$ proviennent des termes diagonaux du tenseur du facteur de diffusion atomique. Le canal $\sigma - \pi$, terme non diagonal du tenseur du facteur de diffusion atomique, a une contribution le plus souvent négligeable devant $\sigma - \sigma$ et $\pi - \pi$ [Renevier 03], sauf éventuellement dans le cas de réflexions interdites par le groupe d'espace [Templeton 80, Dimitrienko 83].

2.2 Diffusion et diffraction des rayons X

Dans la continuité de la section précédente, l'interaction d'un faisceau de photons avec un ensemble d'atomes est envisagée. Chacun des atomes est susceptible, par son nuage électronique, de diffuser un ou plusieurs photons, et les photons ainsi diffusés peuvent à nouveau être diffusés par d'autres atomes. L'amplitude de diffusion F résulte de la succession de tous ces processus. On imagine donc le calcul de F , et par conséquent de l'intensité I dans une direction donnée, particulièrement difficiles. Une modélisation simplifiée est nécessaire pour interpréter les mesures d'intensité I dans une direction donnée.

La théorie cinématique repose sur la BA selon laquelle l'amplitude des ondes diffusées par chaque atome est négligeable devant celle de l'onde associée au faisceau incident de photons [Bohm 51]. Implicitement, les interférences entre photons diffusés et non diffusés sont ignorées. Les ondes incidentes sont supposées planes. Des approximations plus fines restent nécessaires pour interpréter certains résultats, mais ne sont pas détaillées dans cette section. Elles seront introduites en temps utile.

L'amplitude de diffusion est intimement liée à la structure atomique de l'ensemble considéré. En particulier, les photons diffusés par les atomes interfèrent notablement lorsque les distances inter-atomiques sont comparables à la longueur d'onde associée aux photons. Ces interférences sont totalement moyennées si la structure atomique n'est pas ordonnée. L'apparition de l'ordre s'accompagne d'une structuration de l'amplitude diffusée et donc de l'intensité en fonction de la direction d'observation. Dans le cas d'un ensemble d'atomes parfaitement ordonnés dans l'espace, un réseau parfait, le terme *diffraction* est utilisé. Il sous-entend des fluctuations d'intensité régulières, bien définies et intenses.

2.2.1 Diffusion par une assemblée d'atomes

Soit une assemblée, qu'on appellera échantillon, de N atomes j dont les positions \vec{R}_j sont repérées par rapport à une même origine, et dont les facteurs de diffusion atomique f_j sont connus. Soient \vec{k}_i et \vec{k}_f les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé. Selon l'atome j qui les diffuse, les photons empruntent des chemins optiques différents, $(\vec{k}_f + \vec{k}_i) \cdot \vec{R}_j$. L'amplitude diffusée résultante s'écrit

$$\mathfrak{F} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{R}_j} = \sum_{j=1}^N f_j (\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} \quad (2.31)$$

L'intensité diffusée est proportionnelle à la section efficace différentielle qui s'exprime comme le carré de l'amplitude diffusée. Il est en outre nécessaire d'adopter une description statistique de l'intensité. Tout d'abord parce que l'étendue d (typiquement quelques 1 mm) de la zone de l'échantillon éclairée par le faisceau de photon X est souvent très grande devant la longueur de cohérence du faisceau (typiquement 1 μm), $L_c = \lambda/2\beta$ où λ est la longueur d'onde des photons et β la divergence du faisceau. L'intensité diffusée mesurée inclut donc la contribution de chacune des régions d'étendue L_c appartenant à la zone éclairée par le faisceau. Même lorsque L_c et d deviennent comparables, comme c'est le cas en diffraction cohérente, la présence du désordre conduit à décrire l'amplitude de l'onde diffusée de façon statistique. En effet, les positions \vec{R}_j des différents atomes sont connues de façon statistique, en raison de l'agitation thermique notamment. En outre, dans le cas des cristaux, les écarts à l'idéalité sont décrits de façon statistique : des fluctuations statistiques sur la position des atomes, \vec{R}_j , ou sur la nature des atomes (caractérisés par leur diffusion f_j), sont prises en compte pour décrire les défauts. L'intensité s'écrit

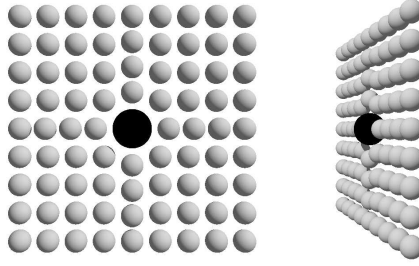


FIG. 2.6 : Arrangement régulier d'atomes gris, avec un défaut de substitution d'un atome gris par un atome noir plus volumineux.

donc comme une valeur moyenne

$$I(\vec{Q}) \propto \left\langle \left| \sum_{j=1}^N f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} \right|^2 \right\rangle \quad (2.32)$$

La simplicité de cette relation cache dans le cas général des difficultés calculatoires importantes. L'exemple d'un défaut de substitution dans un cristal, représenté sur la figure 2.6, fait comprendre qu'une modification de la nature d'un atome (modification de f_j) influence les positions \vec{R}_j des atomes premiers voisins, et qu'une modification de la position des premiers voisins a des conséquences sur la position des second voisins, et ainsi de suite... Les fluctuations sur f_j et sur \vec{R}_j peuvent être *corrélées* : il existe un *couplage* entre f_j et \vec{R}_j . C'est ce qui rend le calcul de l'intensité selon l'équation (2.32) difficile. Des simplifications sont le plus souvent nécessaires si l'on souhaite obtenir une expression analytique de l'intensité [Leroy 04, Azaroff 74, Krivoglaz 95, Welberry 85].

2.2.2 Diffraction par un cristal parfait

Soit un échantillon constitué d'un arrangement d'atomes parfaitement régulier. f_j et \vec{R}_j sont parfaitement déterminés (pas de fluctuation statistique). L'échantillon est alors un cristal idéal. Si la longueur de cohérence du rayonnement est de l'ordre de grandeur de la taille de la zone de l'échantillon éclairée, le calcul de l'intensité est donné simplement par

$$I(\vec{Q}) \propto \left| \sum_{j=1}^N f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} \right|^2 = N \sum_{j=1}^N f_j(\vec{Q})^2 + 2 \sum_{j=1, m < j}^N f_j f_m^* \cos \left[i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m) \right] \quad (2.33)$$

Le premier terme serait celui obtenu en omettant le phénomène d'interférence, c'est à dire en considérant les diffuseurs comme indépendants. Le second terme, responsable de la structuration de l'intensité diffusée en fonction de la direction d'observation, correspond au phénomène de *diffraction*. La périodicité de l'arrangement doit en effet être prise en compte afin de décrire cette structuration. Soient \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} les trois vecteurs, orientés dans les directions x , y et z de l'espace cartésien, qui définissent une maille cristalline. Selon x , le cristal est constitué de N_x mailles, selon y de N_y et selon z de N_z mailles, si bien qu'une maille quelconque est caractérisée

par $(n_x, n_y, n_z) \in [1, N_x] \times [1, N_y] \times [1, N_z]$. Dans la maille cristalline placée à l'origine du repère cartésien, la position d'un atome est décrite par \vec{r}_j . De la sorte, $\vec{R}_j = \vec{r}_j + n_x \vec{a} + n_y \vec{b} + n_z \vec{c}$ et l'amplitude de diffusion devient

$$\mathfrak{F} = \sum_{\text{maille}} f_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{i\vec{Q} \cdot (n_x \vec{a} + n_y \vec{b} + n_z \vec{c})} \quad (2.34)$$

d'où

$$I \propto \left| \sum_{\text{maille}} f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \frac{\sin^2(N_x \vec{Q} \cdot \vec{a} / 2)}{\sin^2(\vec{Q} \cdot \vec{a} / 2)} \frac{\sin^2(N_y \vec{Q} \cdot \vec{b} / 2)}{\sin^2(\vec{Q} \cdot \vec{b} / 2)} \frac{\sin^2(N_z \vec{Q} \cdot \vec{c} / 2)}{\sin^2(\vec{Q} \cdot \vec{c} / 2)} \quad (2.35)$$

2.2.2.1 Réseau réciproque

Les trois derniers quotients qui constituent la *fonction d'interférence*, sont, dans le cas du cristal parfait où N_x , N_y et N_z sont infinis, nuls partout sauf lorsque simultanément

$$\begin{aligned} \vec{Q} \cdot \vec{a} &= 2\pi h \\ \vec{Q} \cdot \vec{b} &= 2\pi k \\ \vec{Q} \cdot \vec{c} &= 2\pi l \end{aligned} \quad (2.36)$$

où h , k et l sont des entiers quelconques. Ces trois conditions, appelées *conditions de diffraction*, définissent des points dans l'espace des \vec{Q} pour lesquels des interférences constructives peuvent se produire. Partout ailleurs, les interférences sont destructives, et l'intensité mesurée est nulle. Pour décrire la position des points définis par l'équation (2.36) dans l'espace des \vec{Q} , il est commode de définir trois vecteurs de base \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* . Le choix de

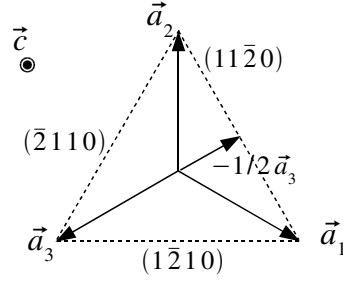
$$\begin{aligned} \vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}} \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}} \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}} \end{aligned} \quad (2.37)$$

et donc

$$\vec{Q} = 2\pi (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \vec{Q}_{hkl} \quad (2.38)$$

est équivalent aux conditions de diffraction (équation (2.36)). Cette formulation souligne que l'intensité diffractée est non nulle en des points formant un réseau périodique dans l'espace des vecteurs de diffusion \vec{Q} . Les vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* définissent le *réseau réciproque*. Ses points sont appelés *nœuds* et sont repérés par leurs coordonnées (h, k, l) . Compte tenu de la définition du facteur de diffusion atomique comme transformée de Fourier de la distribution électronique, et de la définition de l'intensité diffusée comme somme des contributions de chaque atome (équation (2.31)), le réseau réciproque peut être vu comme la transformée de Fourier de la densité électronique du cristal.

Pour déduire les conditions de diffraction, une approche particulièrement simple due à W. L. Bragg est souvent utilisée. Il s'agit de rechercher les conditions d'interférences constructives, appelées *réflexions de Bragg*, entre les ondes de photons réfléchies par des plans atomiques. Le cristal est vu comme un empilement régulier de plans atomiques, parallèles, appelés *plans réticulaires*. Ce sont les distances entre plans réticulaires, ou distances interréticulaires, qui sont


 FIG. 2.7 : Vecteurs de Bravais et plans $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ équivalents.

accessibles expérimentalement. Elles sont reliées aux indices de Miller (hkl) et aux paramètres de la maille cristalline considérée. On montre que les vecteurs \vec{Q}_{hkl} du réseau réciproque sont normaux aux plans réticulaires (hkl) , d'où une construction géométrique simple pour les plans (hkl) (figure 2.8). En outre, la distance interréticulaire s'exprime [Kittel 70]

$$d_{hkl} = 2\pi / \|\vec{Q}_{hkl}\| \quad (2.39)$$

En prenant la norme de l'équation (2.38), et en remarquant que $\|\vec{Q}\| = Q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$, λ étant la longueur d'onde des photons X, il vient

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda \quad (2.40)$$

qui est la *loi de Bragg* pour la réflexion (hkl) , c'est à dire pour la réflexion par les plans (hkl) .

La notation de Miller à trois indices h, k et l , correspondant chacun à un vecteur de la maille du réseau réciproque, permet dans le cas de la symétrie cubique de déduire par simple permutation des trois indices les plans équivalents $\{hkl\}$, caractérisés par une distance interréticulaire identique, et les réflexions équivalentes $\langle hkl \rangle$ associées à ces plans. Pour la symétrie hexagonale, cette simple permutation ne suffit pas à décrire l'ensemble des réflexions et plans équivalents. Ce problème est contourné en adoptant la notation de Bravais, à quatre indices, qui repère la position des atomes selon quatre vecteurs $\vec{a}_1 = \vec{a}$, $\vec{a}_2 = \vec{b}$, \vec{a}_3 et \vec{c} . $\vec{a}_1 = \vec{a}$, $\vec{a}_2 = \vec{b}$ et \vec{a}_3 sont dans le même plan et $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3 = \vec{0}$ (figure 2.7), si bien que le troisième indice est l'opposé de la somme des deux premiers.

2.2.2.2 Facteur de structure

L'influence du premier des termes de l'équation 2.35 n'a pas encore été discutée. Il s'agit d'une intégrale sur l'ensemble de la maille cristalline, qui dépend du nombre d'atomes, de la densité électronique, ainsi que de la position des atomes dans la maille. Il n'est utile d'évaluer cette intégrale que lorsque la condition de diffraction $\vec{Q} = \vec{Q}_{hkl}$ est vérifiée, puisque sinon les trois derniers termes de l'équation (2.35) sont nuls. \vec{Q}_{hkl} est un vecteur du réseau réciproque qui s'exprime $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$. La position des atomes dans la maille, \vec{r}_j est un vecteur du réseau direct $x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$. Le premier terme de l'équation (2.35) s'écrit donc, en condition de diffraction

$$F^2 = FF^* = \left| \sum_{maille} f_j \left(\vec{Q}_{hkl} \right) e^{2\pi i (x_j h \vec{a}^* \cdot \vec{a} + y_j k \vec{b}^* \cdot \vec{b} + z_j l \vec{c}^* \cdot \vec{c})} \right|^2 \quad (2.41)$$

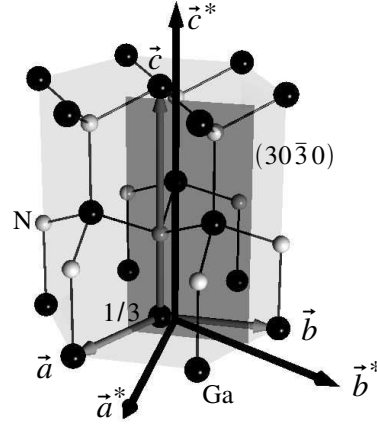


FIG. 2.8 : Structure wurtzite pour GaN. Le Ga et N occupent des sous-réseaux hexagonaux. Le plan $(30\bar{3}0)$ coupe les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} en $a/3$, $b/0 = \infty$ et $c/0 = \infty$ respectivement.

F est appelé *facteur de structure* et rassemble les informations sur la structure cristalline. Avec les définitions des vecteurs de base du réseau réciproque, il s'exprime simplement

$$F = \sum_{\text{maille}} f_j e^{2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)} \quad (2.42)$$

Dans cette expression, les facteurs de diffusion atomique dépendent de la réflexion (hkl) choisie. Pour une structure cristallographique donnée (f_j , x_j , y_j , z_j donnés), F et donc l'intensité sont *a priori* différents d'une réflexion à une autre. Pour une réflexion donnée, deux structures cristallographiques différentes donneront lieu à des intensités *a priori* différentes.

2.2.2.3 Exemple de la structure wurtzite

La figure 2.8 montre une maille de la structure wurtzite, de groupe d'espace $P6_3mc$. C'est la structure cristallographique la plus stable pour les nitrures d'éléments III. Chaque type d'atome occupe un sous-réseau hexagonal, les deux réseaux étant séparés de $3/8$ dans la direction $[0001]$. L'un des types d'atomes (Ga, Al) occupe les sites cristallographiques : $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 0)$. L'azote occupe $(0, 0, 3/8)$ et $(1/3, 2/3, 3/8)$. Les vecteurs de base \vec{a} et \vec{b} du réseau direct ont même norme $a = b$ et forment un angle de 120° ; les vecteurs de base \vec{a}^* et \vec{b}^* du réseau réciproque forment un angle de 60° . Le plan réticulaire $(30\bar{3}0)$, ou $(30\bar{3}0)$ en notation de Bravais, est perpendiculaire à la direction $[100]$.

La distance interréticulaire pour une famille de plans (hkl) se calcule d'après l'équation (2.39), en évaluant la norme de \vec{Q}_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + hk) \frac{4}{3} + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (2.43)$$

En particulier, $d_{300} = a/\sqrt{12}$.

Le facteur de structure s'exprime

$$F_{hkl} = \left(f_1 + f_2 e^{3\pi i l / 4} \right) \left(1 + e^{\pi i (2h + 4k + 3l) / 3} \right) \quad (2.44)$$

| h | k | l | θ | F_{hkl}^2 |
|---|----|---|----------|-------------|
| 1 | -1 | 0 | 12,5903 | 497,3490 |
| 1 | -2 | 0 | 22,1819 | 915,3505 |
| 2 | -2 | 0 | 25,8461 | 165,8113 |
| 2 | -2 | 1 | 28,3701 | 198,1296 |
| 3 | -1 | 0 | 35,2197 | 70,4472 |
| 3 | 0 | 0 | 40,8387 | 168,1974 |
| 3 | 0 | 2 | 49,0545 | 47,8454 |

TAB. 2.1 : Quelques réflexions pour GaN wurtzite, à 10,4 keV, leurs angles de diffusion et leurs intensités.

Cette expression permet d'interpréter l'intensité relative des différentes réflexions (hkl), et prévoit que l'intensité peut s'annuler, comme c'est le cas par exemple pour la réflexion $(2\bar{1}1)$. Le tableau 2.1 liste quelques réflexions et leurs intensités relatives, pour GaN dans la structure wurtzite, calculées avec le programme FOX [Favre-Nicolin 02].

2.2.3 Diffraction par un cristal réel

Le cristal parfait est un modèle simple (équation (2.35)). Il permet d'introduire les notions de condition de diffraction, de réseau réciproque, de facteur de structure... Il prévoit que les nœuds du réseau réciproque sont des points, ce qui n'est généralement pas observé expérimentalement. Le cristal réel se distingue du cristal parfait par sa taille finie, par la présence de défauts, de champs de déformations, de désorientations, de vibrations des atomes. Ces écarts à l'idéalité se manifestent de façon générale par un élargissement des pics, et parfois par un recouvrement des pics.

2.2.3.1 Effet de taille

Le premier des écarts au modèle du cristal parfait concerne la taille finie du cristal, ou des domaines cristallins considérés. Cet effet intervient de façon non négligeable lorsque les dimensions du cristal approchent les 100 nm, comme c'est souvent le cas avec des nanostructures. Si le cristal reste dénué de défauts, l'équation (2.35) reste valable.

La figure 2.9 montre la fonction $x \mapsto \sin^2 rx / \sin^2 x$ pour différentes valeurs de r . Elle montre un pic principal en $x = 0[\pi]$, et des pics secondaires. Lorsque r diminue, la hauteur du pic principal diminue rapidement comme r^2 , alors que la hauteur des pics secondaires augmente. Conjointement, la largeur des différents pics augmente. Les trois derniers termes de 2.9 suivent la même évolution avec N_x , N_y et N_z , si bien que lorsque la taille du cristal diminue :

- l'intensité des nœuds du réseau réciproque diminue,
- les nœuds du réseau réciproque s'étendent spatialement,
- les pics secondaires voient leur hauteur augmenter.

Ces prédictions sont observées expérimentalement (voir par exemple [Kegel 01, Malachias 03]).

Lorsqu'une des dimensions du cristal est réduite, comme c'est le cas pour un puits quantique ou une surface, les nœuds du réseau réciproque sont allongés selon la direction de dimension réduite. De même, lorsque deux ou trois dimensions sont réduites, comme c'est le cas respectivement pour des fils et des boîtes quantiques. De façon plus générale, la forme des nœuds du réseau réciproque est la transformée de Fourier de la forme du cristal.

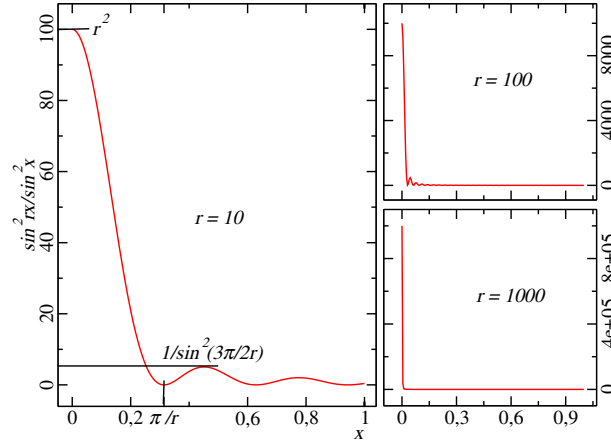


FIG. 2.9 : Fonction $x \mapsto \sin^2 rx / \sin^2 x$ pour différentes valeurs de r . La fonction est paire et π -périodique.

L'élargissement des pics de diffraction dû seulement à la taille finie d'un cristal peut être quantifié en assimilant les pics principaux de la fonction $x \mapsto \sin^2 rx / \sin^2 x$ à des gaussiennes par exemple. Pour un cristal parallélépipédique, dans une direction de l'espace réciproque correspondant à une dimension finie du cristal dans l'espace direct, l'étendue des nœuds est caractérisée par l'élargissement $\Delta \|\vec{Q}\| = \Delta Q_t$ des pics de diffraction [Warren 90, Krivoglaz 95] :

$$\Delta Q_t = \frac{2\pi K}{L} \quad (2.45)$$

où L est la taille finie du cristal et K une constante, voisine de l'unité, qui dépend de la fonction choisie pour reproduire le profil de $x \mapsto \sin^2 rx / \sin^2 x$. Historiquement, cette relation a été exprimée sous la forme d'un élargissement angulaire des pics mesurés en diffraction de poudres, par P. Scherrer. Une approche plus générale de l'effet de taille a été développée par A. R. Stokes et A. J. C. Wilson (voir par exemple [James 62, Warren 90]) pour calculer l'élargissement des pics de diffraction selon une direction quelconque, pour un cristal de forme quelconque.

Envisageons un matériau sous la forme d'un puits quantique de 10 nm, le nœud correspondant s'étend, par effet de taille, sur $0,63 \text{ nm}^{-1}$ d'après l'équation (2.45).

2.2.3.2 Déformations dans le cristal

Des déformations peuvent apparaître dans un cristal sous l'effet de contraintes (voir section 1.2.3), par exemple lorsqu'un cristal est déposé en hétéroépitaxie sur un autre. Dans ce cas, comme dans d'autres, les matériaux tendent à relaxer la contrainte à laquelle ils sont soumis, ce qui donne lieu à des champs de déformations. Cette situation peut être décrite comme une distribution de distances interréticulaires Δd_{hkl} , autour d'une valeur moyenne d_{hkl} . La loi de Bragg s'écrit sous une forme équivalente $Q = \|\vec{Q}\| = 2\pi/d_{hkl}$, en différenciant cette expression, il vient [Guinier 94]

$$\Delta Q_{\text{def}} = Q \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \quad (2.46)$$

Il s'agit donc d'un effet qui, contrairement à l'effet de taille, augmente avec l'ordre de la réflexion choisi. Cette expression convient pour des distributions gaussiennes des distances interréticulaires. Pour d'autres distributions, l'approche probabiliste de A. R. Stokes et A. J. C. Wilson permet de calculer l'élargissement [Stokes 44].

Pour une déformation selon \vec{c} gaussienne de 2% dans un matériau (de maille cubique, hexagonale...) de paramètre de maille 0,5 nm selon \vec{c} , pour la réflexion (100), $\Delta Q_{def} = 0,04 \text{ nm}^{-1}$; pour la (200), $\Delta Q_{def} = 0,08 \text{ nm}^{-1}$.

2.2.3.3 Désorientations

Un cristal réel est habituellement une assemblée de domaines cristallins, ou cristallites. L'orientation cristalline peut varier d'un cristallite à l'autre. La *mosaïcité* M mesure la désorientation relative moyenne des différents cristallites. Les pics de diffraction sont élargis de

$$\Delta Q_{dés} = QM \quad (2.47)$$

2.2.3.4 Agitation thermique

L'exemple de l'agitation thermique permet d'introduire une démarche assez générale pour exprimer l'intensité dans le cas où les positions des atomes s'écartent de celles d'un cristal parfait. Mis à part à 0K, les atomes d'un solide vibrent, avec une amplitude qui augmente avec la température. Cet effet et son incidence sur l'intensité diffractée sont tout particulièrement détaillés par R. W. James [James 62], et repris par d'autres auteurs (voir par exemple [Warren 90, Guinier 94]). Pour un cristal par ailleurs parfait, si l'on suppose que la position \vec{R}_j d'un atome est modifiée de $\vec{\delta}_j$, l'expression de l'intensité selon l'équation (2.33) s'écrit sous la forme équivalente

$$I \propto \sum_{j=1}^N f_j e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j + \vec{\delta}_j)} \sum_{m=1}^N f_m^* (\vec{Q}) e^{-i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_m + \vec{\delta}_m)} \quad (2.48)$$

La période des agitations est nettement plus petite que la durée de la mesure, et bien plus grande que la durée de l'interaction avec les rayons X, si bien qu'un détecteur mesure une moyenne dans le temps des différentes configurations possibles :

$$I(\vec{Q}) \propto \sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^N f_j f_m^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m)} \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_m)} \right\rangle \quad (2.49)$$

En considérant que les déplacements considérés sont petits ($\sim 0,01 \text{ nm}$) devant l'inverse de la norme du vecteur de diffusion des rayons X ($> 0,1 \text{ nm}$), un développement limité permet d'exprimer la valeur moyenne :

$$\begin{aligned} \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_m)} \right\rangle &\simeq 1 + i \left\langle \vec{Q} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_m) \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle [\vec{Q} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_m)]^2 \right\rangle \\ &\quad - \frac{i}{6} \left\langle [\vec{Q} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_m)]^3 \right\rangle \\ &\simeq e^{-\left\langle [\vec{Q} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_m)]^2 \right\rangle / 2} \end{aligned} \quad (2.50)$$

puisque les termes impairs de l'équation (2.50) sont à valeur moyenne nulle. En définissant les projections $\delta_{j,Q}$ et $\delta_{m,Q}$, selon la direction de \vec{Q} , des déplacements $\vec{\delta}_j$ et $\vec{\delta}_m$, et en développant la valeur moyenne du carré,

$$\left\langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_m)} \right\rangle \simeq e^{-Q^2 \langle \delta_{j,Q}^2 \rangle / 2} e^{-Q^2 \langle \delta_{m,Q}^2 \rangle / 2} Q^2 \langle \vec{\delta}_j \cdot \vec{\delta}_m \rangle \quad (2.51)$$

et en remarquant que

$$e^{Q^2 \langle \vec{\delta}_j \cdot \vec{\delta}_m \rangle} = 1 + \left(e^{Q^2 \langle \vec{\delta}_j \cdot \vec{\delta}_m \rangle} - 1 \right) \quad (2.52)$$

l'intensité s'écrit comme la somme de deux termes :

$$I(\vec{Q}) \propto \sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^N f_j e^{-Q^2 \langle \delta_{j,Q}^2 \rangle / 2} f_m^* e^{-Q^2 \langle \delta_{m,Q}^2 \rangle / 2} e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m)} + \sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^N f_j e^{-Q^2 \langle \delta_{j,Q}^2 \rangle / 2} f_m^* e^{-Q^2 \langle \delta_{m,Q}^2 \rangle / 2} \left(e^{Q^2 \langle \vec{\delta}_j \cdot \vec{\delta}_m \rangle} - 1 \right) \quad (2.53)$$

Le premier terme est similaire à l'intensité diffractée par un cristal parfait pour lequel le pouvoir diffusant de chaque atome j serait diminué de $e^{-Q^2 \langle \delta_{j,Q}^2 \rangle / 2}$. Il est donc responsable de pics de diffraction, dont la hauteur est diminuée par rapport au cristal parfait, alors que la largeur n'est pas affectée. $DW = e^{-Q^2 \langle \delta_{j,Q}^2 \rangle / 2}$ est appelé *facteur de Debye-Waller*, sa dépendance en Q est caractéristique. Le second terme fait intervenir la valeur moyenne $\langle \vec{\delta}_j \cdot \vec{\delta}_m \rangle$, quasiment nulle si les atomes j et m sont suffisamment loin l'un de l'autre pour que leurs déplacements respectifs soient décorrélés. Les termes de la somme sur j et m sont donc significatifs seulement pour quelques valeurs de j et m . S'il n'y a pas de corrélations entre les positions atomiques, l'intensité associée ne présente pas de structuration comme dans le cas du cristal parfait. Elle est diffuse, et elle caractérise le phénomène de *diffusion diffuse*. La diffusion diffuse se structure progressivement lorsque des corrélations spatiales entre les positions des atomes apparaissent. Les structurations correspondantes renseignent sur l'ordre à courte distance [Krivoglaz 95].

2.2.3.5 Défauts

Dans le cas général, un cristal comprend un certain nombre de défauts, tels que défauts de substitution, fautes d'empilement, dislocations... La présence de ces défauts crée des déformations, des domaines cristallins, affecte les positions ainsi que la nature des atomes en comparaison du réseau parfait (voir figure 2.6), et nécessite une description statistique du cristal. Dans de nombreux cas, une approche analogue à celle utilisée pour décrire l'agitation thermique dans la section précédente permet d'explicitier l'intensité. Par rapport au cristal parfait, les pics de diffraction du cristal moyen sont éventuellement déplacés, leur hauteur et leur largeur modifiées. Ils s'accompagnent d'une intensité diffuse. Il est parfois utile de séparer la diffraction de la diffusion diffuse, et d'écrire

$$I(\vec{Q}) \propto \left| \sum_{j=1}^N DW \langle f_j \rangle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} \right|^2 + I_{diffuse} \quad (2.54)$$

où le premier terme correspond au réseau moyen associé au cristal. L'intensité correspondante a une largeur et une hauteur finies, en raison des effets, de taille, de contrainte, de désorientation, de température, discutés précédemment. Le second terme rend compte de la diffusion diffuse qui renseigne sur les écarts de la structure cristallographique réelle par rapport à la structure cristallographique moyenne [Krivoglaz 95]

2.2.3.6 Résolution expérimentale

La taille des fentes, la taille de l'échantillon, la largeur spectrale du faisceau, la focalisation du faisceau... sont autant de paramètres qui limitent la résolution de la mesure. Indépendamment

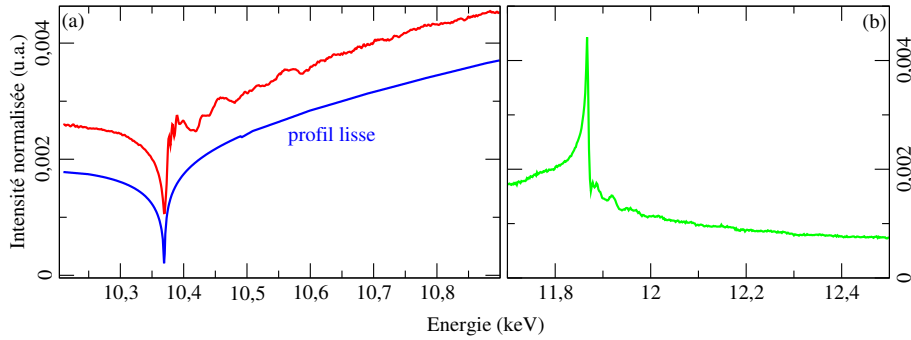


FIG. 2.10 : (a) Spectre de diffraction anormale mesuré en incidence et sortie rasante au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$ en $h = 2,9$, $k = l = 0$, au voisinage du seuil K de Ga, pour un échantillon de boîtes quantiques de GaN. Le profil lisse du spectre a été décalé pour plus de clarté. (b) Spectre de diffraction anormale mesuré au voisinage de la réflexion (442) en $l = 1,8$, $h = k = 3,98$ au voisinage du seuil K de As en incidence rasante, pour un échantillon de fils quantiques de InAs.

des défauts, déformations, désorientations dans le cristal, de la taille du cristal, les pics de diffraction mesurés possèdent une largeur non nulle pour des raisons purement instrumentales. L'intensité mesurée est *convoluée* par une fonction de résolution expérimentale qui inclue tous les effets instrumentaux [Pietsch 04].

2.3 Diffraction anormale

2.3.1 Variations de l'intensité diffractée avec l'énergie

La figure 2.10(a) représente l'intensité diffractée en un point fixe de l'espace réciproque, au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$ de GaN, en $h = 2,9$, $k = l = 0$, par des boîtes quantiques de GaN recouvertes de 10 MC d'AlN, en fonction de l'énergie des rayons X autour du seuil d'absorption K du Ga (10,367 keV), pour un angle d'incidence rasant $\alpha_i = 0,3^\circ$. Un tel spectre est appelé *spectre de diffraction anormale*. La composante régulière de sa dépendance en énergie (profil lisse), est déterminée par celle du facteur de structure d'une maille, et en particulier par celle des corrections anormales aux facteurs de diffusion atomique (f' et f''). Pour interpréter les structurations de l'intensité diffractée (structure fine) après le seuil d'absorption, il faut considérer les contributions oscillantes qui sont systématiquement présentes dans f' et f'' pour des atomes dans un solide. En vertu du principe de causalité, dans un solide $f_0 + f'$ et f'' sont transformée de Kramers-Kronig l'une de l'autre [Stragier 93], de la même manière que pour un atome isolé (section 2.1.3.4). f'' est mesurée par tout processus lié à l'absorption, la fluorescence par exemple, et f' est obtenue par transformée de Kramers-Kronig [Cross 98]. La figure 2.11 montre les corrections anormales pour le Ga dans des boîtes quantiques GaN recouvertes par de l'AlN, déduites de mesures d'absorption.

La figure 2.10(b) montre un spectre de diffraction anormale enregistré sur un échantillon de fils quantiques InAs recouverts de 10 nm d'InP, sur un substrat InP, au voisinage de la réflexion (442) , pour $l = 1,8$, $h = k = 3,98$, au voisinage du seuil K de As (11,867 keV). Les différences de profils entre les figures 2.10 (a) et (b) reflètent la variété des spectres de diffraction anormale, en fonction de la structure cristallographique du matériau et du point dans l'espace réciproque.

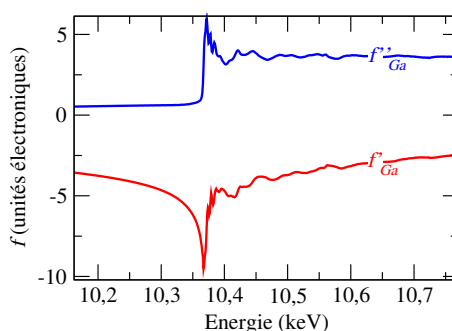


FIG. 2.11 : Corrections anormales pour Ga, déduites de mesures d'absorption sur un plan de boîtes quantiques GaN/AlN.

L'analyse du profil du seuil renseigne sur l'ordre à grande distance, c'est à dire les paramètres structuraux moyens de la région du cristal sélectionnée par la diffraction. L'étude de la partie oscillante renferme quant à elle des informations sur l'ordre atomique local autour de l'atome résonant. Les deux techniques que nous présentons par la suite, la diffraction anormale multi-longueurs d'onde et l'étude des oscillations au delà du seuil (structure fine), permettent d'affiner respectivement et séparément le profil du seuil et les oscillations, comme nous le détaillerons dans les sections 2.3.2 et 2.3.3, et d'obtenir les informations structurales correspondantes.

2.3.1.1 Exigences expérimentales

La mesure des oscillations permet, par les méthodes présentées plus bas, de décrire l'environnement local d'un atome (l'atome résonant), en intégrant les premiers, seconds, voire troisièmes voisins. Pour atteindre ce degré de précision et résoudre les structures les plus fines, il faut pouvoir enregistrer les oscillations sur plusieurs centaines d'eV, avec une résolution typiquement égale à 1 eV [Renevier 03, Cross 96]. Par ailleurs, quelques centaines d'eV après le seuil, l'amplitude des oscillations dépasse à peine quelques 1 % de l'amplitude du seuil. Pour assurer un rapport signal sur bruit au moins 10 fois plus faible, des temps comptage importants sont nécessaires, ce qui suppose une stabilité du faisceau à l'échelle de plusieurs heures dans certains cas.

Les oscillations sont mesurées en condition de diffraction, en un point de l'espace réciproque. L'angle de Bragg doit donc être ajusté en fonction de l'énergie, en tournant du même angle le bras détecteur et le faisceau de rayons X. Les pics de Bragg fins (substrats, couches épaisses), dont la largeur approche les résolutions angulaires du diffractomètre, posent problème. La mesure de tels pics n'est pas reproductible, même à énergie fixe. Les variations d'intensité observées d'une énergie à l'autre ne proviennent donc pas d'un effet anormal ou de structure fine, mais d'un effet de résolution.

Une expérience de diffraction explore avec précision l'espace réciproque, ce qui nécessite de contrôler l'orientation angulaire de l'échantillon par rapport au faisceau incident, et *vice versa* [Cross 96]. Pour la diffraction anormale, ce contrôle doit être effectif sur près de 1 keV.

Les qualités de l'optique qui focalise le faisceau de rayons X sur l'échantillon sont primordiales. Ces qualités seront appréhendées plus en détails par un exposé des procédures de mesure de la diffraction anormale, au cours de la troisième partie de ce manuscrit.

2.3.1.2 Corrections à l'intensité diffractée

Il est nécessaire de distinguer les variations de l'intensité diffractée dues à un effet anormal ou de structure fine de celles uniquement instrumentales. Pour cette raison des corrections sont souvent nécessaires. Les effets détaillés ci-après sont communément rencontrés dans des expériences de diffraction. Ils prennent une importance particulière lors de mesures anormales.

Correction de Lorentz Pour parcourir le réseau réciproque, l'échantillon et le détecteur sont mis en rotation par les cercles d'un diffractomètre, qui ont des vitesses de rotation constantes. La vitesse à laquelle les points du réseau réciproque interceptent la sphère d'Ewald varie cependant en fonction de l'orientation relative des différents cercles du diffractomètre, qui n'est pas nécessairement la même d'une région du réseau réciproque à une autre [McIntyre 88]. Il faut prendre en compte cet effet, en multipliant par une correction de Lorentz, L , l'intensité mesurée en différents points du réseau réciproque, si l'on souhaite pouvoir comparer les intensités.

Correction de polarisation La correction de polarisation P s'exprime [Azaroff 55] :

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) - \frac{1}{2} \xi \cos 2\rho \sin^2 2\theta \quad (2.55)$$

Dans cette expression, θ est l'angle de Bragg de la réflexion choisie. $\xi = (E_\sigma^2 - E_\pi^2) / (E_\sigma^2 + E_\pi^2)$ est le taux de polarisation du faisceau incident de rayons X, E_σ^2 et E_π^2 étant les composantes du champ électrique associé aux photons parallèlement et perpendiculairement au plan de l'anneau synchrotron. Sur un aimant de déviation, ξ est plus grand que 95 %. ρ est l'angle entre (i) la projection de la normale au plan de réflexion sur un plan perpendiculaire au faisceau incident et (ii) le plan de l'anneau synchrotron.

L'essentiel des résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus sur un aimant de déviation pour des réflexions dans le plan de la surface, telles que $(30\bar{3}0)$, avec une polarisation du faisceau X perpendiculaire à la surface de l'échantillon. L'angle ρ vaut alors 90° . En considérant que $\xi \simeq 1$, la correction de polarisation est $P \simeq 1$.

Efficacité du détecteur Sur l'étendue de la gamme d'énergie, une variation non négligeable de l'efficacité D du détecteur avec l'énergie est observée. Pour un photomultiplicateur ou photodiode, le comportement est bien représenté par une loi linéaire [Renevier 03]. Pour une chambre à ionisation une loi polynomiale est préférable [Cross 96].

Autres corrections Le phénomène d'absorption ainsi que des effets de géométrie en incidence rasante, décrits dans la section 2.4, donnent lieu à des corrections qui peuvent dépendre de l'énergie. Dans certaines conditions, la fluorescence de l'échantillon peut ne pas être négligeable devant l'intensité diffractée, et doit alors être soustraite.

2.3.2 Diffraction anormale multi-longueurs d'onde

L'expérience donne accès à l'intensité, c'est à dire au carré du module du facteur de diffusion ou du facteur de structure. Dans le cas général, la phase qui renseigne sur l'arrangement atomique de l'édifice considéré, est donc perdue : c'est le *problème de la phase*. La détermination de la structure de molécules de plus en plus complexes, et de nos jours de macromolécules biologiques, a motivé le développement de méthodes permettant de contourner ce problème. Si pour de petites molécules la comparaison de l'intensité diffractée mesurée à une intensité calculée selon

un modèle de structure peut suffire à s'affranchir du problème de la phase, des méthodes indirectes s'imposent pour des structures plus complexes. L'utilisation de séries de Fourier pour interpréter les cartes de Patterson [Patterson 34, James 62], permet de contourner l'indétermination sur la phase. Une détermination directe de la phase est par ailleurs possible en mesurant les interférences à trois ondes qui peuvent se produire en certains points de l'espace réciproque : l'amplitude résultante dépend de l'amplitude des ondes qui interfèrent et de leurs différences de phases [Hummer 86, Hummer 89]. Ces méthodes reposent sur des mesures à une longueur d'onde. Le développement des sources de rayonnement synchrotron en termes de brillance a permis une réduction considérable des temps de mesure. Dans le même temps, ces sources ont rendu possible des mesures multi-longueurs d'onde, encore plus puissantes pour traiter le problème de la phase. La technique dite de *diffraction anormale multi-longueurs d'onde*, est ainsi apparue dans les années 1980 (voir [Hendrickson 91] pour une revue). Elle repose sur la dépendance en énergie des facteurs de diffusion atomiques avec l'énergie, au voisinage des seuils d'absorption.

2.3.2.1 Traitement cinématique de la diffraction anormale multi-longueur d'onde

Un faisceau de rayons X d'énergie ajustable est envoyé sur un cristal constitué d'au moins deux types d'atomes. L'énergie des photons est supposée proche du seuil d'absorption d'un des d'atomes, et très éloignée des seuils d'absorption des autres. Le facteur de diffusion atomique, des atomes du premier type, repérés par la lettre A (Anomaux), s'écrit :

$$f_A(\vec{Q}, E) = f_{0,A}(\vec{Q}) + f'_{0,A}(E) + if''_{0,A}(E) \quad (2.56)$$

Pour les autres atomes, repérés par la lettre N (Normaux) :

$$f_N(\vec{Q}, E) = f_{0,N}(\vec{Q}) + f'_{0,N}(E) + if''_{0,N}(E) \quad (2.57)$$

Les facteurs de diffusion de Thomson ainsi que les corrections anormales sont supposés connus. Les corrections anormales des atomes N sont dans le cas général non négligeables, mais ne varient que faiblement loin des seuils d'absorption des atomes N . Des tables regroupent les facteurs de diffusion de Thomson [Waasmaier 95] et les facteurs de corrections anormales [Sasaki 89]. Ces termes sont en outre accessibles expérimentalement (voir section 2.1.3.4).

Selon un formalisme introduit par J. Karle en 1980 [Karle 80], trois facteurs de structure sont définis pour exprimer l'intensité diffractée :

$$F_A(\vec{Q}, E) = \sum_j^A f_{0,A}(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} = \sum_j^A f_{0,A}(\vec{Q}) e^{i\varphi_{A_j}} = \|F_A\| e^{i\varphi_A} \quad (2.58)$$

$$F_N(\vec{Q}, E) = \sum_j^N f_N(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} = \sum_j^N f_N(\vec{Q}) e^{i\varphi_{N_j}} = \|F_N\| e^{i\varphi_N} \quad (2.59)$$

$$F_T(\vec{Q}, E) = F_N + F_A = \|F_T\| e^{i\varphi_T} \quad (2.60)$$

F_A regroupe la contribution de Thomson des atomes anomaux, F_N la contribution des atomes non anomaux. La figure 2.12 représente dans le plan complexe les 6 inconnues $\|F_A\|$, φ_A , $\|F_N\|$, φ_N , $\|F_T\|$ et φ_T ainsi définies. Parmi ces 6 inconnues, seules 4 sont indépendantes puisque $F_T = F_A + F_N$.

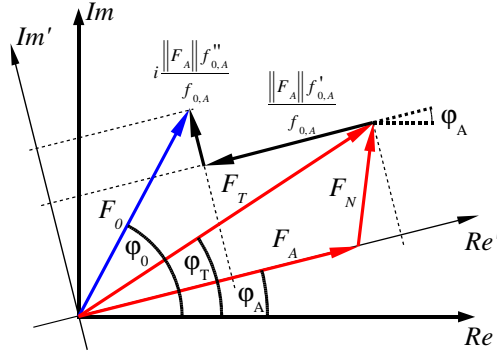


FIG. 2.12 : Construction dans le plan complexe des facteurs de structure et de leurs phases.

Dans la BA, le facteur de structure s'écrit, en un point \vec{Q} de l'espace réciproque, pour une énergie E donnée, et en tenant compte des corrections anormales [Favre-Nicolin 99] :

$$F_0(\vec{Q}, E) = F_T(\vec{Q}, E) + \frac{\|F_A(\vec{Q})\|}{f_{0,A}(\vec{Q})} (f'_{0,A}(E) + i f''_{0,A}(E)) e^{i\varphi_A} \quad (2.61)$$

d'où l'intensité diffractée :

$$I(\vec{Q}, E) \propto \|F_T\|^2 + \frac{\|F_A\|^2}{f_{0,A}^2} (f'_{0,A}{}^2 + f''_{0,A}{}^2) + 2 \frac{\|F_A\| \|F_T\|}{f_{0,A}} (f'_{0,A} \cos(\varphi_T - \varphi_A) + f''_{0,A} \sin(\varphi_T - \varphi_A)) \quad (2.62)$$

La dépendance en \vec{Q} et en énergie ne figure pas explicitement dans cette expression. Ce sont les termes $f'_{0,A}$ et $f''_{0,A}$ qui recouvrent la dépendance en énergie alors que la dépendance en \vec{Q} est contenue dans la diffusion de Thomson. La figure 2.13 montre l'amplitude relative des trois termes de l'équation (2.62) pour une maille wurtzite GaN, pour la réflexion $(30\bar{3}0)$, au voisinage du seuil K de Ga ($A=\text{Ga}$).

Lorsque le deuxième terme de l'équation (2.62) est négligeable devant le troisième, ce qui est le cas lorsque $\|F_T\|$ est bien plus grand que $\|F_A\|$, la dépendance en énergie de l'intensité peut notamment suivre :

- les variations de $f'_{0,A}$ si la réflexion mesurée est telle que $\varphi_T - \varphi_A \simeq 0$,
- les variations de $f''_{0,A}$ si la réflexion mesurée est telle que $\varphi_T - \varphi_A \simeq \pi/2$.

Pour une réflexion donnée (\vec{Q} fixé), et connaissant les variations de $f'_{0,A}$ et $f''_{0,A}$ avec l'énergie, il suffit *a priori* de trois mesures de l'intensité pour déduire $\Delta\varphi = \varphi_T - \varphi_A$, F_T et F_A . Il est alors possible de déduire $\varphi_T - \varphi_N$ et F_N , ainsi que $\varphi_0 - \varphi_A$.

2.3.2.2 Choix des énergies

Rappelons que trois énergies – ou longueurs d'ondes, c'est équivalent – suffisent *a priori* pour déterminer les paramètres structuraux qui apparaissent dans l'équation (2.62). Il convient cependant d'exploiter au mieux l'effet anormal en choisissant convenablement les énergies de travail [Phillips 80, Narayan 81]. Deux quantités, empruntées au monde de la résolution des structures, sont le plus souvent utilisées pour caractériser l'amplitude anormale : les différences de Bijvoet et dispersive.

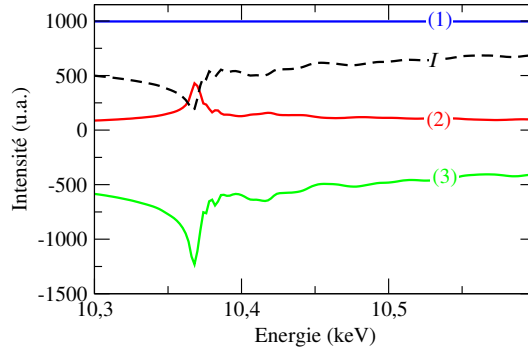


FIG. 2.13 : Premier (1), deuxième (2) et troisième (3) termes de l'équation (2.62), et sommes de ces trois termes (I), au voisinage du seuil K de Ga, pour une maille wurtzite GaN, pour la réflexion $(30\bar{3}0)$.

Différence de Bijvoet En l'absence de corrections anormales, les réflexions (hkl) (\vec{Q}) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ($-\vec{Q}$) ont des amplitudes complexes $F_0(\vec{Q})$ et $F_0(-\vec{Q})$ différentes (par leur phase) mais des intensités égales. Les réflexions (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ constituent une paire de Friedel. Les paires de Bijvoet, qui sont des paires de réflexions symétriques selon le groupe d'espace du cristal, présentent la même propriété que les paires de Friedel. En présence des corrections anormales, les deux réflexions d'une paire de Friedel ou de Bijvoet n'ont plus la même intensité, comme le montre la figure 2.14. Cette différence s'exprime d'après l'équation (2.62) :

$$I(\vec{Q}) - I(-\vec{Q}) \propto 4 \frac{f_A''}{f_{0,A}} \|F_T\| \|F_A\| \sin(\varphi_T - \varphi_A) \quad (2.63)$$

La différence de Bijvoet est optimale pour f_A'' maximum, ce qui se produit pour une énergie choisie au maximum du seuil d'absorption.

Différence dispersive L'intensité moyenne sur une paire de Friedel est $\bar{I} = (I(\vec{Q}) + I(-\vec{Q}))/2$. Sa variation entre deux énergies E_1 et E_2 , s'exprime d'après l'équation (2.62) :

$$\frac{\bar{I}(E_2) - \bar{I}(E_1)}{2} \propto \frac{f_A'(E_2)^2 - f_A'(E_1)^2 + f_A''(E_2)^2 - f_A''(E_1)^2}{f_{0,A}^2} \|F_A\|^2 + 2 \frac{f_A'(E_2) - f_A'(E_1)}{f_{0,A}} \|F_T\| \|F_A\| \cos(\varphi_T - \varphi_A) \quad (2.64)$$

Elle est maximum pour E_1 prise au minimum de f_A' , c'est à dire au seuil d'absorption, et E_2 suffisamment loin du seuil (voir figure 2.11).

Nombre d'énergies Pour des cristaux biologiques l'utilisation de plus de quatre énergies n'est généralement pas possible, en raison de temps d'exposition au faisceau X trop importants responsables de dégradation des molécules. La mesure simultanée de nombreuses réflexions est en revanche routinière sur les cristaux biologiques, et l'interprétation des cartes de Patterson combinée à la diffraction anormale à trois ou quatre longueurs d'onde suffit pour résoudre les structures. Cependant, des solutions en termes de diffraction anormale dispersive [Arndt 82, Hodeau 95, Favre-Nicolin 99] ont été envisagées pour mesurer simultanément un grand nombre d'énergies et de réflexions. Nombreux sont les matériaux qui contrairement aux

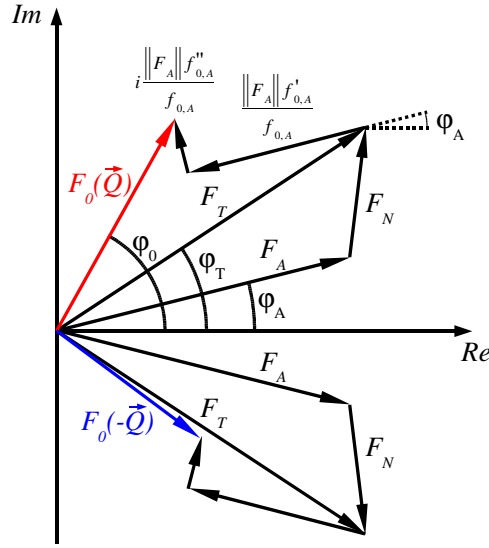


FIG. 2.14 : Paire de Friedel. Le module des facteurs de structure diffère en présence des corrections anormales.

cristaux biologiques supportent des expositions prolongées sous faisceau de rayons X. En outre, pour une partie d'entre eux, trop peu de réflexions sont accessibles pour que la détermination de la structure par diffraction anormale soit fiable avec trois ou quatre énergies, même bien choisies. La procédure d'extraction des paramètres structuraux $\Delta\varphi$, F_T et F_A peut être améliorée en affinant l'équation (2.62) avec l'intensité diffractée mesurée pour un plus grand nombre d'énergie, comme nous le verrons par la suite.

2.3.2.3 Extraction des paramètres structuraux pour des nanostructures

Comme nous le détaillerons dans la partie 2.4, l'analyse des déformations et de la morphologie dans les nanostructures cristallines nécessite une géométrie en incidence rasante. Cette géométrie rend de nombreuses réflexions inaccessibles par l'expérience.

Pour la suite, on suppose connue uniquement la nature de la maille cristalline de la nanostructure étudiée. Pour le nitrure de gallium, la maille cristalline est de type wurtzite. Un jeu d'intensités $\{I_{exp,i}\}_{i=1..N}$ est mesuré à N énergies en un point donné du réseau réciproque. Les paramètres structuraux $\Delta\varphi$, F_T et F_A sont affinés en ajustant une intensité calculée I_{calc} (équation (2.62)) aux différentes $I_{exp}(E_i)$ par la *méthode des moindres carrés*. Quelques paramètres supplémentaires, notamment S et m explicités plus bas, doivent être ajoutés dans l'expression de l'intensité, et sont eux aussi affinés. C'est à dire qu'on fait varier des valeurs de départ pour $x = \{\varphi_T - \varphi_A, F_T, F_A, S, m\}$ de manière à minimiser le facteur de mérite réduit

$$\chi^2 = \frac{N_{in}}{N(N_{in} - N_{var})} \sum_{i=1}^N \left(\frac{I_{calc}(E_i) - I_{exp,i}}{\sigma_i} \right)^2 \quad (2.65)$$

où N_{in} est le nombre de points de mesure indépendants, N_{var} est le nombre de paramètres indépendants utilisés dans l'affinement, et $\{\sigma_i\}_{i=1..N}$ sont les *incertitudes* qui entachent chaque

mesure expérimentale de l'intensité. Dans le cas qui nous intéresse, ces incertitudes peuvent être assimilées à l'amplitude du bruit de Poisson qui varie comme la racine carrée du nombre de photons détectés. L'affinement est a priori satisfaisant si $\chi^2 \simeq 1$. Cette condition est cependant rarement réalisée en pratique : on se contente habituellement de minimiser χ^2 , les écarts à l'unité provenant d'erreurs systématiques, dans la modélisation ou la mesure, et/ou d'incertitudes expérimentales trop importantes ou mal définies. Le calcul des incertitudes σ_{x_j} sur les j paramètres de l'affinement réclame une attention particulière. La matrice des dérivées secondes $D = [\partial^2 \chi^2 / \partial x_j \partial x_k]$ de χ^2 relie directement, au voisinage du minimum $\partial \chi^2 / \partial x_j = 0$ où la qualité de l'affinement est la meilleure, les variations de la fonction de mérite à celle des paramètres j [Press 02]. Le critère habituellement retenu pour l'évaluation des incertitudes envisage une variation de une unité de χ^2 . Ce critère relatif n'a de sens que si $\chi^2 \simeq 1$, ce qui est rarement le cas. Artificiellement, le facteur de mérite peut cependant être normalisé à 1 en divisant les incertitudes sur les points expérimentaux, $\{\sigma_i\}_{i=1..N}$, par $\sqrt{\chi^2}$, sans refaire l'affinement (voir le chapitre 5 de [Newville 98]). Les incertitudes σ_{x_j} sont alors évaluées en inversant la matrice des dérivées secondes (en calculant $1/D$, où 1 est l'augmentation de χ^2 de une unité), lorsque cela est possible, c'est à dire lorsque tous les paramètres j influencent l'affinement (pour un paramètre sans influence, $\partial^2 \chi^2 / \partial x_j^2 = 0$ et D n'est pas inversable). La matrice ainsi obtenue est la *matrice de variance-covariance*, V . Elle a autant de lignes et de colonnes que de paramètres à affiner. Ses éléments diagonaux V_{jj} sont les incertitudes propres σ_{x_j} sur chacun des paramètres de l'affinement, et ses éléments non diagonaux V_{jk} représentent les corrélations entre les différents paramètres x_j .

Dans ce manuscrit nous présenterons l'analyse de deux types d'expériences de diffraction anormale multi-longueurs d'onde :

- en un point \vec{Q} donné du réseau réciproque et pour un grand nombre d'énergie. La technique permet de mesurer les structures fines de la diffraction anormale (Diffraction Anomalous Fine Structure, DAFS).
- en se déplaçant dans le réseau réciproque, et pour chaque valeur de \vec{Q} en mesurant plusieurs énergies. La technique porte le nom de diffraction anormale multi-longueurs d'onde (Multiwavelength Anomalous Diffraction, MAD).

Le premier type d'expérience permet une grande précision sur la détermination des paramètres structuraux. Dans le second cas, le choix de quelques énergies décrivant au mieux les variations de $f'_{0,Ga}$ et de $f''_{0,Ga}$ avec l'énergie permet d'optimiser les temps de comptage, tout en limitant les incertitudes sur la détermination des paramètres structuraux. Ainsi, l'extraction des paramètres structuraux en différents points de l'espace réciproque est envisageable.

Dans la partie suivante nous affinons par la méthode des moindres carrés cinq paramètres pour ajuster une intensité calculée, I_{calc} , aux valeurs expérimentales, I_{exp} . Le modèle prend en compte l'efficacité du détecteur supposée linéaire $D = m(E - E_0) + 1$ et la variation avec l'énergie de l'intensité selon l'équation (2.62). Il n'est pas nécessaire de prendre en compte la correction de Lorentz, puisque seule une réflexion est envisagée. Remarquons que pour une réflexion (30 $\bar{3}$ 0) dans le plan de la surface d'un échantillon, et dans le cas où la polarisation des rayons X est perpendiculaire à la surface des échantillons, la correction de polarisation est une constante égale à l'unité. Après correction de la fluorescence de l'échantillon, et en écrivant l'équation (2.62) sous une forme plus condensée,

$$I_{calc} \simeq S(m(E - E_0) + 1) \left((\cos \Delta\varphi + \beta f'_A)^2 + (\sin \Delta\varphi + \beta f''_A)^2 \right) \quad (2.66)$$

où $\beta = \frac{\|F_A\|}{f_{0,A}\|F_T\|}$ et S inclue $\|F_T\|^2$ un facteur d'échelle, L , P et $f_{0,A}\|F_A\|$ supposés constants en fonction de l'énergie. Les cinq paramètres à ajuster sont β , $\Delta\varphi$, m , S et E_0 , ou de façon

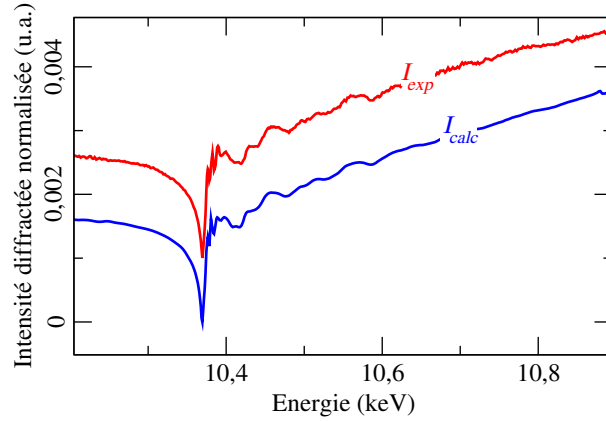


FIG. 2.15 : Intensité diffractée normalisée I_{exp} , mesurée en incidence ($\alpha_i = 0,3^\circ$) et sortie rasante, autour du seuil K du Ga, pour la réflexion $(30\bar{3}0)$ d'îlots de GaN recouverts de 10 MC d'AlN, et intensité affinée par moindres carrés I_{calc} (équation (2.66)). Pour plus de visibilité, I_{calc} est décalée verticalement.

alternative, F_T , F_A , $\Delta\varphi$, m , E_0 et un facteur d'échelle.

2.3.2.4 Qualité des extractions

Les trois paragraphes suivant détaillent l'influence de différents facteurs sur la fiabilité et l'incertitude dans la détermination de β et $\Delta\varphi$, les paramètres structuraux. Concernant m , H. Renevier *et al* [Renevier 03] préconisent que l'intensité soit mesurée quelques centaines d'eV au delà du seuil, afin de limiter la corrélation entre m et $\Delta\varphi$. Pour les besoins de la démonstration, nous prendrons un spectre expérimental I_{exp} mesuré au voisinage du seuil K d'absorption de Ga pour un plan de boîtes quantiques de GaN de type wurtzite déposées sur un substrat d'AlN, et recouvertes par 10 MC d'AlN. La mesure est faite au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$, pour $h \simeq 2,9$ où le signal de fluorescence est négligeable. La figure 2.15 montre l'intensité diffractée, normalisée au flux incident, mesurée dans ces conditions, et un affinement. Remarquons que l'intensité diffractée au voisinage de $(30\bar{3}0)$ a une variation proche de f'_{Ga} (voir figure 2.11). Le meilleur affinement donne $\beta = 0.0553 \pm 0.0004$ u.e.⁻¹ et $\Delta\varphi = -0.0712 \pm 0.0041$ rad.

Choix des énergies L'effet du nombre N d'énergies choisies, régulièrement espacées sur une gamme de 700 eV, sur la détermination de β et $\Delta\varphi$, est représenté sur la figure 2.16. La diminution de N (ou l'augmentation du pas) s'accompagne d'une augmentation des incertitudes et d'une dérive de β et $\Delta\varphi$. Cette dérive excède les incertitudes pour $\Delta\varphi$.

L'effet de l'étendue de la gamme ΔE en énergie est représenté sur la figure 2.17. La limite inférieure de ΔE a une influence notable à partir d'une centaine d'eV avant le seuil. Pour la limite supérieure de ΔE , les écarts observés au delà de 10.8 keV, qui correspondent à des affinements de moins bonne qualité (χ^2 plus importants) suggèrent des limitations expérimentales, probablement dues à la qualité des réglages optiques pour ces énergies. Jusqu'à une centaine d'eV après le seuil, les valeurs de β et $\Delta\varphi$ semblent fiables, en dépit d'une précision moindre.

Lorsque le nombre d'énergies utilisé devient petit, typiquement de l'ordre de la dizaine sur 200 eV, un soin tout particulier doit être porté au choix des énergies. La figure 2.18 montre un choix judicieux d'énergies, c'est à dire qui optimise les différences dispersives et de Bijvoet 2.3.2.2

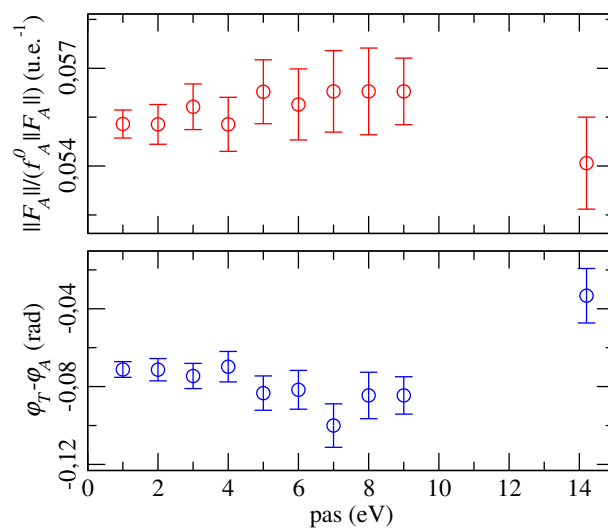


FIG. 2.16 : β et $\Delta\varphi$ et leurs incertitudes, déterminés par la méthode des moindres carrés, en fonction du pas en énergie sur une gamme de 700 eV.

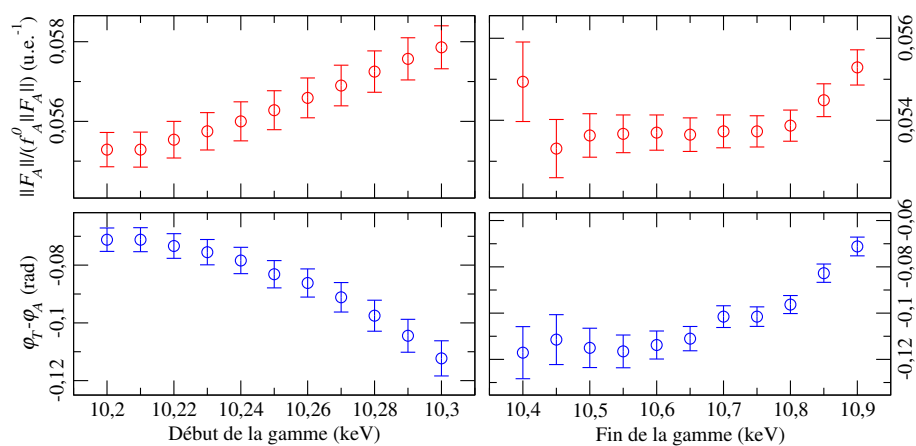


FIG. 2.17 : β et $\Delta\varphi$ et leurs incertitudes en fonction de l'étendue de la gamme en énergie mesurée.

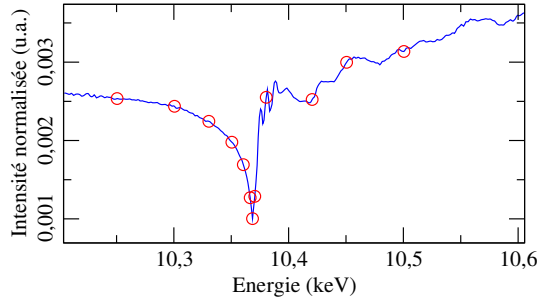


FIG. 2.18 : Intensité diffractée normalisée en fonction de l'énergie, et exemple de choix judicieux d'énergies (cercles)

et qui décrit au mieux les variations de f'_{Ga} et f''_{Ga} . L'affinement avec ce choix d'énergie donne $\beta = 0.0543 \pm 0.0031 \text{ u.e.}^{-1}$ et $\Delta\varphi = -0.168 \pm 0.056 \text{ rad}$ et présente une fiabilité optimale. Pour comparaison avec 700 énergies sur 700 eV, $\beta = 0.0553 \pm 0.0004 \text{ u.e.}^{-1}$ et $\Delta\varphi = -0.0712 \pm 0.0041 \text{ rad}$. On note le bon accord pour les valeurs de β et l'écart non négligeable entre les valeurs de $\Delta\varphi$.

Dans tous les cas, β a des variations inférieures à 10 %. Avec une large gamme en énergie et un grand nombre de points, la détermination de β est plus précise que le pourcent. En revanche, $\Delta\varphi$ varie beaucoup, mais reste autour de valeurs faibles, inférieures à 10° , comme on l'attend pour la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) de la structure cristallographique wurtzite de GaN et AlN.

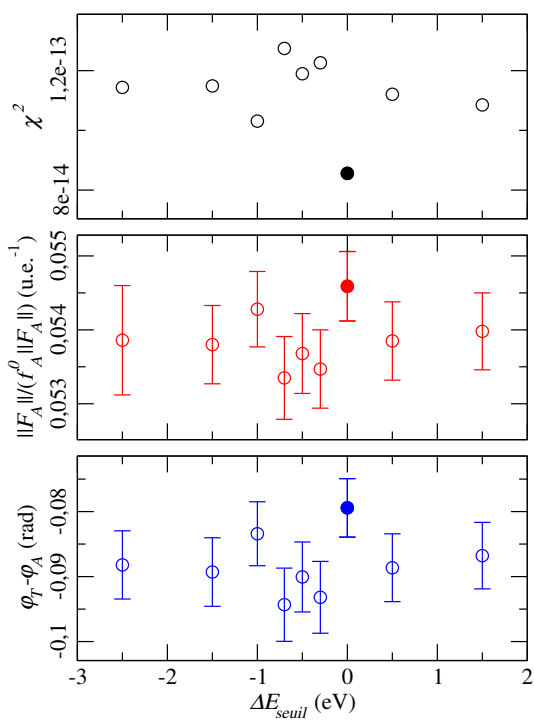
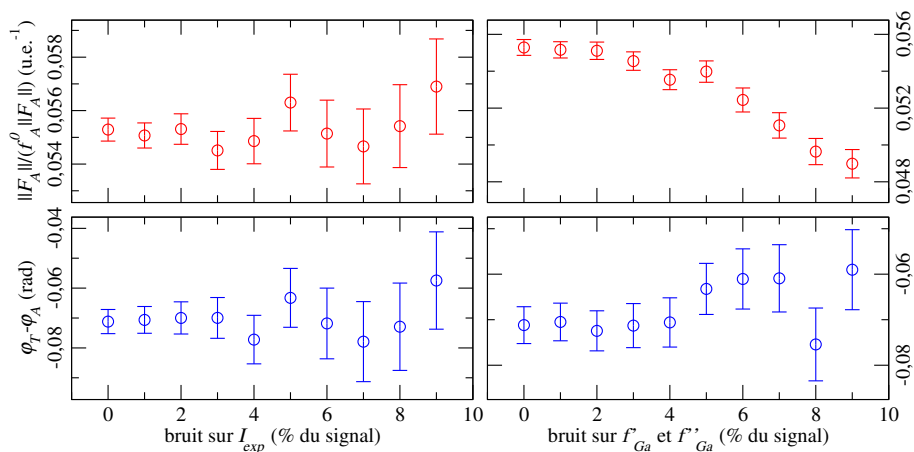
Qualité de la calibration en énergie Pour un affinement de bonne qualité, la position du seuil de l'intensité diffractée doit être calibrée par rapport à celle des seuils de f'_{Ga} et f''_{Ga} . La figure 2.19 montre l'effet d'une décalibration en énergie, c'est à dire d'une translation de l'intensité diffractée selon l'axe des énergies. Une variation de moins de 0,5 eV a des effets notables sur la qualité de l'affinement, comme le montre la dispersion des valeurs de χ^2 . Les variations pour β restent cependant faibles, de l'ordre de 2 %. $\Delta\varphi$ a de plus fortes variations sont plus conséquentes, mais garde des valeurs faibles.

Qualité de la mesure de l'intensité diffractée et des corrections anormales La statistique de la mesure de I_{exp} , f'_{Ga} et f''_{Ga} peut être –artificiellement– affectée par l'ajout d'un bruit uniforme. La figure 2.20 résume l'influence de ce bruit sur les incertitudes et la fiabilité des valeurs de β et $\Delta\varphi$ affinées. Les incertitudes sur β et $\Delta\varphi$ augmentent rapidement avec le bruit sur I_{exp} . La fiabilité de β dépendant clairement du bruit sur f'_{Ga} et f''_{Ga} : une variation de 10 % pour β est observée pour un bruit de 10 %.

2.3.2.5 Extraction des paramètres structuraux avec NanoMAD

Le code NanoMAD, écrit en langage C++, est développé par V. Favre-Nicolin. Il permet un ajustement par la méthode des moindres carrés de l'équation (2.66) pour $m = 0$. Typiquement, l'affinement est mené avec une dizaine d'énergie choisies judicieusement (section 2.3.2.4) sur une gamme de 100 eV avant et après le seuil. Sur cette gamme d'énergie, l'influence de la réponse du détecteur est négligée, ce qui justifie $m \simeq 0$.

NanoMAD extrait sans hypothèse structurale $\|F_T\|$, $\|F_A\|$ et $\varphi_T - \varphi_A$ en tout point h, k, l du réseau réciproque où l'intensité a été mesurée (à plusieurs énergies). Pour quelques points


 FIG. 2.19 : β et $\Delta\varphi$ et leurs incertitudes, et χ^2 en fonction de la décalibration en énergie

 FIG. 2.20 : β et $\Delta\varphi$ et leurs incertitudes, en fonction de l'amplitude du bruit sur I_{exp} et sur f'_{Ga} et f''_{Ga} .

du réseau réciproque choisis par l'utilisateur, la fluorescence peut être évaluée, puis soustraite à tous les points.

En fonction des valeurs de départ des paramètres structuraux à affiner, l'ajustement peut converger vers différents minima locaux dans l'espace des paramètres structuraux. Le minimum pertinent est le minimum absolu. Pour l'obtenir il faut des valeurs de départ suffisamment proches. Pour ce faire, le paramètre de mérite χ^2 est évalué en chacun des points d'une grille à trois dimensions ($\|F_T\|$, $\|F_A\|$, $\Delta\varphi$). Pour $\Delta\varphi$, la grille s'étend sur 360° par pas de 15° . Pour $\|F_T\|$ et $\|F_A\|$, la grille s'étend de 0 à dix fois la racine carrée de la moyenne –sur les ~ 10 énergies mesurées– de l'intensité diffractée, avec 50 points. Le point de la grille où χ^2 est le plus faible est, si la grille est suffisamment serrée, le plus proche du minimum absolu.

Un fois $\|F_T\|$, $\|F_A\|$ et $\varphi_T - \varphi_A$ extraits, $\|F_N\|$ et $\varphi_T - \varphi_N$ sont déduits d'après $F_N = F_T - F_A$. Les erreurs sur $\|F_T\|$, $\|F_A\|$ et $\varphi_T - \varphi_A$ sont propagées sur celle de $\|F_N\|$ et $\varphi_T - \varphi_N$.

2.3.3 Structures fines en condition de diffraction

Des oscillations de structure fine sont mesurées pour la première fois, en conditions d'absorption (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS), en 1920, par H. Fricke [Fricke 20] et G. Hertz. Cinquante ans suivent pendant lesquelles une interprétation construite sur l'analyse de l'ordre local autour de l'atome absorbeur fait son chemin, et débouche finalement sur un formalisme à base de transformée de Fourier du signal EXAFS [Sayers 71]. Au début des années 1970, l'EXAFS devient une spectroscopie quantitative pour l'analyse de l'environnement local d'un atome absorbeur. Avec l'avènement des sources de rayonnement synchrotron et leur spectre intense et continu en énergie, les temps de comptage sont considérablement réduits et l'étude d'échantillons très dilués devient possible. L'EXAFS permet de doser de très faibles quantités d'absorbeurs, et de déterminer les distances interatomiques avec une précision de 0,001 à 0,0001 nm [Aksenov 01], selon les circonstances. Avec des mesures relatives, des précisions records de l'ordre du femtomètre ont été atteintes récemment [Pettifer 05].

les premières expériences mettant en évidence des structures fines obtenues en condition de diffraction datent de 1956 et des travaux de Y. Cauchois *et al* [Cauchois 56a, Cauchois 56b]. En 1977, T. Fukamachi *et al* [Fukamachi 77] utilisent le rayonnement synchrotron du Stanford Synchrotron Radiation Project et font varier l'énergie des photons X à l'aide d'un monochromateur pour mesurer l'intensité intégrée de diverses réflexions d'un cristal GaAs au voisinage du seuil d'absorption K de Ga. Les mesures des variations anormales au seuil K du Ce, effectuées D. H. Templeton *et al* [Templeton 80], sont suffisamment précises pour que soient clairement discernées des structures fines. Cependant, pour les auteurs, il s'agit essentiellement à l'époque de fournir des valeurs plus précises de f' et f'' pour le MAD et résoudre le problème de la phase. Quelques années plus tard, U. W. Arndt *et al* [Arndt 82] utiliseront un montage dispersif pour des expériences de diffraction résonante au Daresbury Synchrotron Radiation Source.

En 1987, I. Arcon *et al* [Arcon 87] mesurent les structures fines de diffraction au voisinage du seuil K de Cu sur des cristaux de sulfate de cuivre, à l'aide d'un tube à rayons X. Ils sont les premiers à proposer une interprétation dérivée des modèles d'analyse des oscillations EXAFS existant depuis plus de 15 ans [Sayers 71]. Il faut attendre encore cinq ans et les travaux de H. Stragier *et al* [Stragier 92] pour comprendre que les oscillations de structure fine en condition de diffraction (Extended Diffraction Anomalous Fine Structure, EDAFS) renseignent comme l'EXAFS sur l'environnement local de l'atome résonant, tout en combinant la sélectivité de site et spatiale de la diffraction.

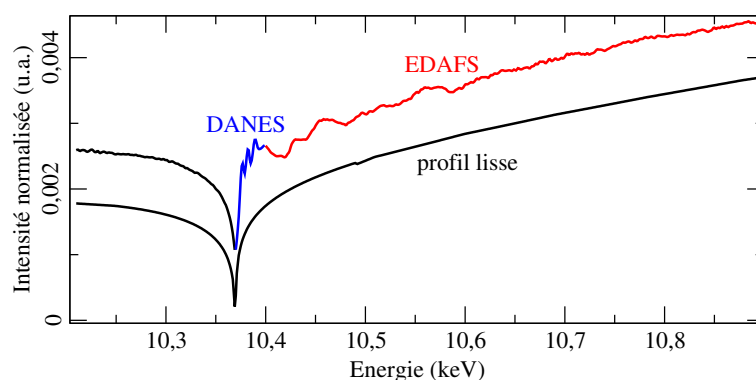


FIG. 2.21 : Spectre de diffraction anormale au seuil K du Ga, d'un plan de boîtes quantiques GaN/AlN recouvert de 10 MC d'AlN, en incidence et sortie rasante (réflexion (30 $\bar{3}$ 0)). Le profil lisse a été décalé verticalement pour plus de clarté. La région proche du seuil (DANES) s'étend sur une trentaine d'eV après le seuil. Les oscillations EDAFS s'étendent sur quelques centaines d'eV.

2.3.3.1 Description d'un spectre de diffraction anormale

La figure 2.21 représente, pour un plan de boîtes quantiques GaN déposées sur AlN et recouvert de 10 MC d'AlN, l'intensité mesurée en condition de diffraction pour $h = 2,9$ (maximum de $\|F_{Ga}\|$ déterminé par MAD), en fonction de l'énergie autour du seuil K d'absorption de Ga, en incidence et sortie rasante. Le profil lisse (décalé vers le bas) simulé donne l'allure du seuil, dont la forme –hors oscillations– est due au phénomène de diffraction anormale décrit dans la section 2.1.3.4. Ce profil lisse diffère de l'intensité mesurée (en haut) par la présence de structurations et d'oscillations après le seuil d'absorption. Jusqu'à une trentaine d'eV après le seuil on définit la région du DANES (Diffraction Anomalous Near Edge Structure), à rapprocher de la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), qui concerne des transitions vers des états électroniques vides proches du niveau de Fermi et des états dans le continuum de faible énergie. Au delà de la région DANES s'étendent les oscillations EDAFS, de type EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Le photoélectron virtuel, dans un état électronique du continuum, est délocalisé et sonde l'environnement atomique de l'atome résonant. De façon générale, l'interprétation des phénomènes physiques responsables des structurations et oscillations observées après les seuils d'absorption, en condition de diffraction, s'appuient sur les travaux nombreux et éprouvés en spectroscopie d'absorption (EXAFS, XANES).

Origine des oscillations étendues Les oscillations EDAFS sont produites dans des édifices atomiques. Comme pour l'absorption [Sayers 71], ces oscillations sont interprétées comme un phénomène d'interférence [Arcon 87]. Si l'énergie E du photon X est égale ou plus grande que l'énergie E_{seuil} du seuil d'absorption de l'atome envisagé, ce photon peut exciter un électron d'un niveau de cœur vers le continuum. Un photoélectron virtuel et un atome excité, formant un état intermédiaire I (défini en section 2.1.3.1), sont ainsi créés. Dans un formalisme de diffusion multiple, l'état final du photoélectron virtuel résulte de la diffusion de l'onde sortante par les atomes voisins. Les interférences avec chacun des atomes voisins sont décrites par des fonctions périodiques du nombre d'onde $k = \sqrt{2m(E - E_{seuil})/\hbar^2}$ du photoélectron, c'est à dire des fonctions oscillantes de l'énergie du photoélectron $E - E_{seuil}$. Pour un atome résonant

A_j , ces fonctions s'expriment pour chaque chemin de diffusion Γ : $A_{j,\Gamma} e^{-i(2kR_{j,\Gamma} + \eta_{j,\Gamma})}$. L'amplitude $A_{j,\Gamma}$, tout comme le déphasage introduit au moment de la diffusion, dépendent de la nature de l'atome résonant et des atomes voisins sur le chemin Γ considéré. Le chemin optique $2kR_{j,\Gamma}$ du photoélectron diffusé dépend quant à lui de la distance $R_{A,\Gamma}$ entre l'atome anomal et le voisin considéré. Le signal de structure fine est une double somme sur les chemins Γ et les différents atomes résonant A_j de la structure considérée. Les oscillations de structure fine sont particulièrement sensibles à l'*environnement local* des atomes résonants (les voisins Γ), et sont moyennées sur tous les atomes absorbeurs A_j . Pour cette dernière raison, tout désordre dans l'environnement local des atomes absorbeurs affecte l'amplitude des oscillations.

Origine des structurations près du seuil La gamme d'énergie de la région DANES concerne des états électroniques liés, et le début du continuum qui continue de s'étendre dans la région EDAFS. La partie DANES du continuum correspond aux photoélectrons de basses énergies ($E - E_{seuil}$), typiquement inférieures à 30 eV, ce qui correspond à $k \simeq 28 \text{ nm}^{-1}$. Près de la frontière avec la région EDAFS, le photoélectron reste très faiblement lié à l'atome. Il est donc impliqué dans des phénomènes de diffusions similaires à ceux qui conduisent aux oscillations EDAFS. Cependant, en raison de sa faible énergie, le photoélectron possède un libre parcours moyen important. Il est donc diffusé par un grand nombre d'atomes voisins. L'analyse des oscillations de l'intensité, selon le même formalisme que pour la région EDAFS, en est grandement compliquée, voire impossible (voir [Zabinsky 95, Grenier 01a], la discussion de L. B. Sorensen dans [Materlik 94] et la discussion de P. J. Durham dans [Koningsberger 88]). Près du seuil, les transitions électroniques concernées dépendent fortement de la nature et de l'environnement chimique de l'atome auquel est lié le photoélectron [Ankudinov 98, Mizoguchi 04]. En particulier, la position du seuil dépend de l'environnement chimique des atomes résonants. Par ailleurs, des phénomènes de résonance (raies blanches) peuvent se produire pour certains seuils, en fonction des états électroniques mis en jeu [Mott 49, Brown 76]. Les structures du DANES près du seuil dépendent considérablement des états électroniques et de leur symétrie, qui peut être sondée en ajustant la polarisation des photons X. L'interprétation repose sur l'aspect tensoriel du facteur de diffusion atomique (section 2.1.3.4 et [Templeton 80, Dimitrienko 83, García 00]).

2.3.3.2 Environnement local d'un atome anomal

Traitement cinématique des structures fines en condition de diffraction Dans un formalisme emprunté à l'EXAFS, le facteur de diffusion atomique d'un atome dans un solide prend en compte des contributions oscillantes sous la forme

$$\begin{aligned} f(\vec{Q}, E) &= f_0(\vec{Q}) + f'(E) + if''(E) \\ &= f_0 + f'_0(E) + if''_0(E) + \Delta f''_0(E) [\chi'(E) + i\chi''(E)] \end{aligned} \quad (2.67)$$

où f'_0 et f''_0 sont les corrections des atomes résonants, et $\Delta f''_0$ est la contribution des atomes isolés à la transition électronique. χ'' est formellement identique au signal de structure fine mesuré en absorption (XAFS). De la même manière que pour la section 2.3.2, nous n'envisageons ici qu'un type d'atome anomal, repéré par la lettre A . Les autres atomes, non anomaux, sont repérés par la lettre N . Tous les atomes A_j de type A ont le même $f_{0,A}$, $f'_{0,A}$, $f''_{0,A}$ et $\Delta f''_{0,A}$ qui correspondent à des atomes isolés. En revanche, les contributions oscillantes χ'_{A_j} et χ''_{A_j} dépendent de l'environnement local de l'atome A_j considéré. En particulier, des sites cristallographiques différents induisent des contributions χ'_{A_j} et χ''_{A_j} différentes. Notamment, les champs de déformations,

tels que ceux dans des nanoobjets, créent une multitude de sites cristallographiques non équivalents. Dans la BA, le facteur de structure selon l'équation (2.61), en séparant les contributions oscillantes et en introduisant les phases φ_{A_j} des amplitudes diffusées par les atomes A_j (eq. (2.58)) :

$$F = F_0 + \frac{\Delta f''_{0,A}}{f_{0,A}} \sum_j^A \|F_{A_j}\| \left(\chi'_{A_j} + i\chi''_{A_j} \right) e^{i\varphi_{A_j}} \quad (2.68)$$

Le terme $F_0 = F_T + \frac{\Delta f''_{0,A}}{f_{0,A}} \sum_j \|F_{A_j}\| \left(f'_{0,A} + i f''_{0,A} \right) e^{i\varphi_{A_j}}$ est exempt de toute contribution oscillante. Il a des variations régulières, et son module au carré est l'intensité I_0 du profil du seuil. Le module au carré de F est proportionnel à l'intensité diffusée. Dans une approximation au premier ordre du module au carré de F [Proietti 99], l'intensité diffusée est proportionnelle à :

$$I(\vec{Q}, E) \simeq \|F_0\|^2 + 2 \frac{\Delta f''_{0,A} \|F_0\| \|F_A\|}{f_{0,A}} \left(\cos(\varphi_0 - \varphi_A) \sum_j w'_{A_j} \chi'_{A_j} + \sin(\varphi_0 - \varphi_A) \sum_j w''_{A_j} \chi''_{A_j} \right) \quad (2.69)$$

où $w'_{A_j} = \frac{\|F_{A_j}\| \cos(\varphi_0 - \varphi_{A_j})}{\|F_A\| \cos(\varphi_0 - \varphi_A)}$ et $w''_{A_j} = \frac{\|F_{A_j}\| \sin(\varphi_0 - \varphi_{A_j})}{\|F_A\| \sin(\varphi_0 - \varphi_A)}$ représentent le poids associé à l'atome A_j . Cette approximation au premier ordre autorise une interprétation géométrique simple représentée sur la figure 2.22, selon laquelle la contribution oscillante est obtenue en projetant sur F_0 ($\cos(\varphi_0 - \varphi_A)$ et $\sin(\varphi_0 - \varphi_A)$) les contributions pondérées de chacun des χ'_{A_j} (w'_{A_j}) et χ''_{A_j} (w''_{A_j}). Dans cette approximation les oscillations EDAFS pour l'ensemble des atomes A_j se déduisent du spectre de diffraction anormale par :

$$\begin{aligned} \chi_A &= \cos(\varphi_0 - \varphi_A) \sum_j w'_{A_j} \chi'_{A_j} + \sin(\varphi_0 - \varphi_A) \sum_j w''_{A_j} \chi''_{A_j} \\ &= S_D \frac{I_{exp} - I_0}{I_0} \end{aligned} \quad (2.70)$$

où $S_D = \frac{f_{0,A} \|F_0\|}{2 \|F_A\| \Delta f''_{0,A}}$ est un facteur de normalisation, qui dépend des paramètres cristallographiques $\|F_0\|$ et $\|F_A\|$ en un point \vec{Q} de l'espace réciproque. S_D , tout comme la différence de phase $\varphi_0 - \varphi_A$, sont déduites des valeurs de $\Delta\varphi$ et β déterminées par une analyse de type MAD du profil de l'intensité diffractée en fonction de l'énergie (voir les équations (8), (11) et (12) dans [Proietti 99] et la section 2.3.2.1). La dépendance de S_D avec l'énergie reste faible dans la région EDAFS, où $f'_{0,A}$ et $f''_{0,A}$, et donc $\|F_0\|$, varient peu en général, mais cette dépendance doit être analysée pour chaque cas.

Le signal EXAFS du même échantillon est $\sum_j \chi''_{A_j}$, c'est à dire la somme des contributions oscillantes imaginaires, sans pondération, contrairement aux oscillations EDAFS.

L'optimisation de la mesure des oscillations EDAFS suppose un choix judicieux de la réflexion de Bragg mesurée (voir [Renevier 03] et la discussion de L. B. Sorensen dans [Materlik 94]). Les réflexions fortes, telles que $\|F_0\|$ est important, sont habituellement préférées dans les mesures de diffraction, pour limiter les temps de mesure et pouvoir négliger la fluorescence et la diffusion diffuse. Cependant, le pré-facteur de la contribution oscillante de l'intensité (équation (2.69)) est proportionnel à $\|F_0\|$, alors que la partie lisse est proportionnelle à $\|F_0\|^2$. Le choix d'une réflexion faible est donc plus indiqué pour améliorer le contraste. En d'autres termes il faut que S_D ne soit pas trop grand, c'est à dire que $\|F_0\|$ et $\|F_A\|$ sont comparables.

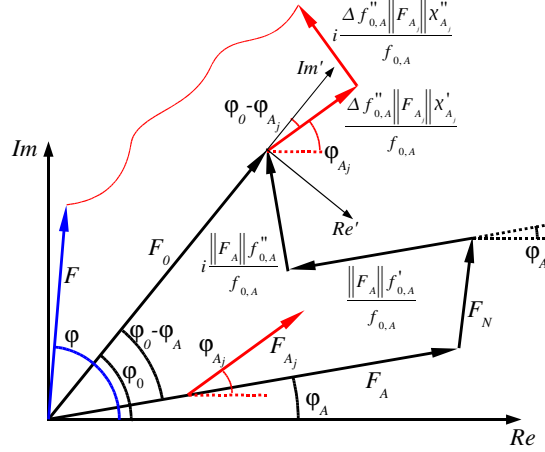


FIG. 2.22 : Construction dans le plan complexe des facteurs de structure, de leurs phases et des contributions oscillantes. La ligne courbe symbolise l'ensemble des contributions oscillantes des atomes A_j , non représentées sur le schéma. F_0 ne tient pas compte des oscillations.

Formalisme des chemins Pour un atome A_j donné, l'onde associée au photoélectron virtuel, de nombre d'onde k , est diffusée par les atomes voisins. La diffusion se produit dans toutes les directions de l'espace. Après diffusion de l'onde associée au photoélectron, des interférences se produisent. Le photoélectron emprunte un *chemin de diffusion simple* lorsque l'onde associée au photoélectron est retro-diffusée, c'est à dire dirigée vers l'atome duquel est issu le photoélectron. L'interférence est aussi produite après des diffusions successives, sur un ou plusieurs atomes. Les chemins de diffusion impliqués sont des *chemins de diffusion multiple*. La contribution oscillante de l'intensité diffractée est la somme de ces interférences sur les chemins de diffusion possibles Γ , *qu'ils soient simples ou multiples*. En sommant les contributions de tous les atomes A_j , elle s'exprime [Proietti 99, Stragier 92] :

$$\chi'_A + i\chi''_A = - \sum_j^A \sum_{\Gamma} A_{j,\Gamma}(k) e^{-i(2kR_{j,\Gamma} + 2\delta_{j,\Gamma} + \phi_{j,\Gamma})} \quad (2.71)$$

$\phi_{j,\Gamma}$ est le déphasage introduit lors de la diffusion. $\delta_{j,\Gamma}$ est déphasage final, au retour sur l'atome anomal A_j . $R_{j,\Gamma}$ est la longueur effective du chemin Γ , c'est à dire la moitié de la distance parcourue par le photoélectron. $A_{j,\Gamma}$ inclut l'amplitude de diffusion du photoélectron, un facteur de Debye-Waller qui englobe les effets statiques (défauts cristallins) et dynamiques (température), et l'atténuation de la fonction d'onde du photoélectron avec la distance $R_{j,\Gamma}$. $A_{j,\Gamma}$ dépend donc du nombre d'onde k (amplitude de diffusion) et de $R_{j,\Gamma}$ (Debye-Waller et atténuation). Même pour des chemins multiples, impliquant des diffusion successives, la contribution sinusoïdale et l'amplitude de diffusion peuvent être séparées. L'amplitude correspondante est dite *effective*. Les codes modernes de calcul *ab initio* des amplitudes et des phases, tels que FEF8.2 [Ankudinov 98], sont relativistes et traitent la courbure locale de la fonction d'onde du photoélectron. Les dernières versions de ces codes prennent en compte la nature de la polarisation des photons X.

D'après les équations (2.70) et (2.71), la contribution oscillante de l'intensité s'écrit donc,

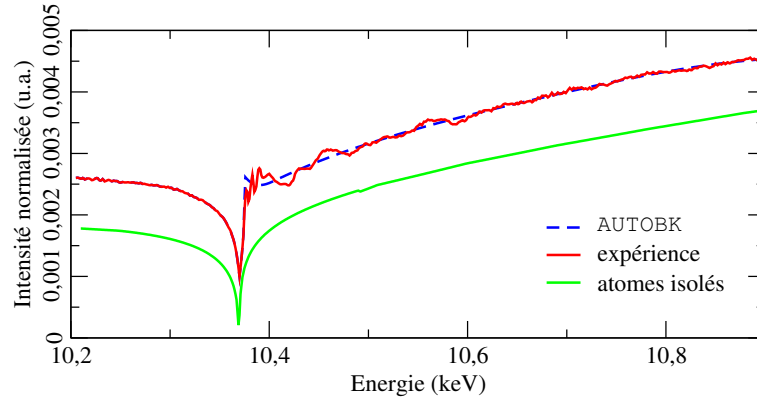


FIG. 2.23 : Spectre de diffraction anormale mesuré en incidence et sortie rasante pour un plan de boîtes quantiques GaN/AlN, recouvert de 10 MC d'AlN, autour du seuil K du Ga, en $h = 2,9$, $k = l = 0$, et profil calculé à l'aide du code AUTOBK. Pour comparaison, le profil calculé pour un atome isolé est montré (décalé verticalement pour plus de clarté).

en incluant la contribution de tous les atomes :

$$\chi_A(k) = - \sum_j^A \sum_{\Gamma} A_{j,\Gamma} \sin \left(2kR_{j,\Gamma} + 2\delta_{j,\Gamma} + \phi_{j,\Gamma} + \varphi_0 - \varphi_{A_j} + \frac{\pi}{2} \right) \quad (2.72)$$

qui est très proche de l'expression des oscillations EXAFS [Rehr 91]. Seul le déphasage $\varphi_0 - \varphi_{A_j}$ est ajouté. Il s'agit d'un paramètre structural, évalué par exemple par MAD. Cette approche des oscillations EDAFS permet d'utiliser les développements de l'EXAFS pour l'analyse de l'environnement local de l'atome anormal.

2.3.3.3 Détermination de l'environnement local

Extraction de la partie oscillante Pour extraire la partie oscillante de l'intensité, il faut d'après l'équation (2.70) connaître l'évolution lisse du seuil I_0 . Calculer I_0 en supposant l'atome isolé, comme nous l'avons fait jusqu'à présent, est une approximation grossière, qui néglige le recouvrement des orbitales électroniques entre atomes voisins. Ce type d'effet affecte le profil du seuil, et doit être pris en compte dans I_0 lors de l'extraction $(I_{exp} - I_0)/I_0$ de la partie oscillante, sous peine d'introduire des distortions artificielles. Cet effet est cependant difficilement modélisable. Il est donc pris en compte de façon analytique, selon une procédure systématique basée sur une analyse de Fourier de l'intensité après seuil. Le profil régulier de l'intensité correspond à des variations lentes, de grande période dans l'espace k , et donc proches de l'origine dans l'espace de Fourier R des distances. Le code AUTOBK ajuste les variations d'intensité dans la gamme des faibles distances par des splines, en l'occurrence des polynômes de degré trois par morceaux [Newville 93]. La figure 2.23 montre, pour un échantillon de boîtes quantiques de GaN sur AlN, recouvertes de 10 MC d'AlN, le spectre de diffraction anormale mesuré autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$, pour $h = 2,9$, au voisinage du seuil K du Ga. Le profil évalué par AUTOBK diffère notablement de celui calculé pour un atome de Ga isolé.

L'extraction de la contribution oscillante est montrée sur la figure 2.24. dans l'espace k et dans l'espace de Fourier R . Dans cet espace les couches associées aux premiers, seconds, troisièmes... voisins apparaissent sous la forme de pics dont la distance atome central - atomes voisins. Sur

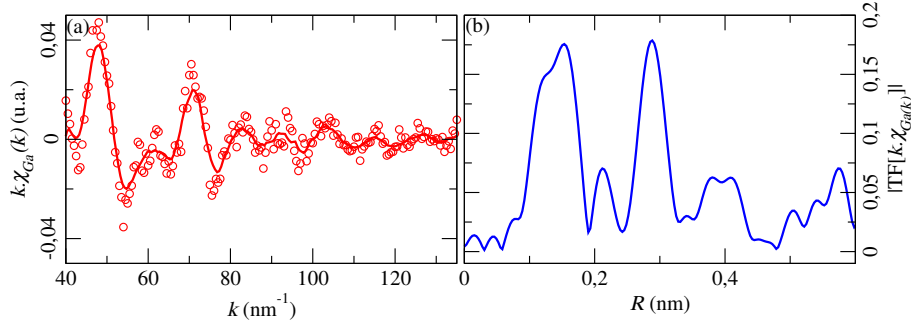


FIG. 2.24 : (a) Oscillations EDAFS extraites de la figure 2.23 et (b) le module de leur transformée de Fourier (TF)

cette figure, les oscillations ont été multipliées par k afin d'augmenter le poids des oscillations, de très faible intensité, à haut k .

Affinement de l'environnement local Nous ne décrivons ici que la procédure la plus moderne, basée sur le code IFEFFIT [Newville 01] et son interface ARTEMIS [Ravel 05]. IFEFFIT utilise les valeurs théoriques des phases et des amplitudes fournies par FEFF pour une structure cristallographique donnée. Dans des nanoobjets cependant, en raison des champs de déformation, la maille cristallographique change en fonction de la position dans l'objet. En première approximation, l'analyse est faite pour un seul type d'atome dans la structure cristallographique moyenne du nanoobjet, et les champs de déformation sont pris en compte sous la forme de facteurs de Debye-Waller. FEFF donne, pour chaque chemin de diffusion Γ , et pour chaque valeur de k [Zabinsky 95] :

- N_{Γ} , la multiplicité du chemin, ou encore le nombre de voisins équivalents,
- $S_{0,\Gamma}^2$, un facteur de réduction de l'amplitude,
- $f_{eff,\Gamma}$ l'amplitude de diffusion effective,
- λ_{Γ} le facteur d'atténuation (exponentielle) de l'onde photoélectronique,
- $\phi_{A,\Gamma}$ et $\delta_{A,\Gamma}$,

Les quatre premiers paramètres sont des facteurs d'amplitude inclus dans A_{Γ} . Ils doivent être complétés d'un facteur de Debye-Waller σ_{Γ}^2 et du facteur d'échelle S_D . $\phi_{A,\Gamma}$ et $\delta_{A,\Gamma}$ sont des termes de phase, auxquels on ajoute $\varphi_A - \varphi_0$. $\varphi_A - \varphi_0$ et S_D auront été déterminés au préalable par la méthode MAD par exemple.

L'environnement local, c'est à dire les paramètres N_{Γ} , $R_{A,\Gamma}$ et σ_{Γ}^2 des différents chemins d'amplitude non négligeable, sont affinés par moindres carrés (voir section 2.3.2.3) en ajustant la partie oscillante selon l'équation (2.72) aux données expérimentales. Cette opération est menée sur la transformée de Fourier de la partie oscillante. Dans l'espace des distances R en effet, les contributions des divers chemins se séparent facilement, aux faibles R pour les plus proches voisins et aux hautes R pour les plus lointains. L'affinement est ainsi conduit sur une gamme de R croissante qui inclut progressivement les chemins d'amplitude prépondérante, en commençant par les chemins de faible longueur effective $R_{A,\Gamma}$ (les plus proches voisins).

A raison de quatre ou cinq chemins de diffusion, ou davantage, l'environnement local est paramétré par plus d'une dizaine de paramètres. Ce trop grand nombre de degrés de liberté conduit à des affinements sans pertinence physique. Il convient donc réduire le nombre de paramètres. Ainsi, deux chemins différents impliquant des voisins de même nature seront dotés

de facteurs de Debye-Waller égaux. En outre, exprimer les longueurs effectives des chemins en fonction des mêmes paramètres, les paramètres de maille cristallins par exemple, permettra de réduire considérablement le nombre de paramètres indépendants.

Remarquons que les amplitudes et phases sont calculées par FEFF, pour une structure cristallographique donnée. Au cours de l'affinement cependant, la structure change. Les amplitudes et phases restent-elles valables ? Cette question de la *transférabilité* a été largement discutée (voir discussion de E. A. Stern dans [Koningsberger 88]). C'est une hypothèse raisonnable lorsque la structure utilisée pour le calcul des phases et amplitudes est proche, chimiquement et structuralement, de la structure réelle d'intérêt. Ce n'est pas toujours le cas. En permettant à E_{seuil} de varier au cours de l'affinement, on parvient cependant à compenser approximativement les variations de phase et d'amplitude.

Les incertitudes sur les paramètres affinés sont évaluées de la façon décrite dans la section 2.3.2.3. La connaissance de l'incertitude σ_i sur chacun des points de mesure est cruciale. Elle est supposée constante et assimilée à l'amplitude du bruit expérimental aux grandes valeurs de R où les oscillations deviennent indiscernables. Les erreurs systématiques proviennent essentiellement des calculs *ab initio* et de la procédure d'extraction de la contribution oscillante. Pour limiter cette dernière source d'erreur, le profil extrait par AUTOBK peut être affiné en même temps que l'environnement local.

Remarque sur l'extraction de la contribution par une méthode itérative Pour extraire la contribution oscillante, une méthode alternative, itérative est parfois utilisée. Tout d'abord, l'équation (2.69) est ajustée en fonction de l'énergie aux intensités expérimentales, en fixant $\chi'_A = 0$ et $\chi''_A = 0$, pour approcher $\|F_T\|$, $\|F_A\|$ et φ_A qui interviennent dans $\|F_0\|$. Puis, ces valeurs sont fixées et χ'_A est laissé libre de varier. χ''_A est ensuite évalué par transformée de Kramers-Kronig. Puis à nouveau $\|F_T\|$, $\|F_A\|$ et φ_A sont ajustés en fixant χ'_A et χ''_A à leur nouvelles valeurs. les trois paramètres structuraux, ainsi que χ''_A sont alors fixés, χ'_A re-ajusté, puis χ''_A évalué par transformée de Kramers-Kronig. Et ainsi de suite... Cette méthode a fait ses preuves [Pickering 93, Cross 96]. Elle suppose cependant χ'_A et χ''_A indépendants, puisque seule χ'_A est ajustée aux données expérimentales –ce qui n'empêche pas bien entendu d'évaluer χ''_A par transformée de Kramers-Kronig. Cette hypothèse est, pour certains systèmes, trop grossière [Proietti 99], et l'approche décrite plus haut est alors préférée.

2.3.3.4 Sélectivité spatiale et de site

Les oscillations de structure fine fournissent une information sur l'ordre local, avec une *sélectivité chimique*. En conditions de diffraction, elles sont en outre sensibles à l'ordre à longue distance, ce qui offre une sélectivité supplémentaire. L'exemple des travaux de I. J. Pickering *et al* [Pickering 93] permet de comprendre l'apport de la diffraction pour l'étude de l'ordre local. Un échantillon comprenant deux phases cristallines, Cr_2O_3 et Na_2CrO_4 est tout d'abord étudié. Au voisinage du seuil K du Cr, les oscillations sont mesurées, pour la réflexion (104) de Cr_2O_3 , et pour (031) de Na_2CrO_4 . Les deux réflexions sont bien séparées dans l'espace réciproque. La première réflexion renseigne sur l'environnement atomique local du Cr spécifiquement dans la phase Cr_2O_3 , alors que le second donne l'environnement local du Cr dans l'autre phase, Na_2CrO_4 : c'est la *sélectivité spatiale* de la diffraction anormale. Une phase d'oxyde est ensuite analysée. Cet oxyde Co_3O_4 est cristallisé dans une structure spinelle, les ions $Co(III)$ et $Co(II)$ occupant deux sites cristallins distincts, respectivement octaédriques et tétraédriques. Ces deux sites constituent des positions de symétrie particulières, et quelques réflexions (hkl) existent qui sont autorisées pour l'un des sites et interdites pour l'autre. Par exemple, la réflexion (222) est

interdite pour le site tétraédrique seulement, alors que la réflexion (422) n'est interdite que pour le site octaédrique. Au voisinage du seuil K de Co, les oscillations mesurées pour la réflexion (222) donnent l'environnement atomique local des seuls sites octaédriques occupés par le *Co*, alors que pour la réflexion (422), seuls les sites tétraédriques occupés par le *Co* sont sondés : c'est la *sélectivité de site*.

La sélectivité spatiale de la diffraction anormale intervient lorsque différentes régions de l'espace direct produisent des pics de diffraction localisés différemment dans l'espace réciproque. L'intérêt est tout particulier dans le cas de mélange de phases [Pickering 93], de couches ou multicouches contraintes [Renevier 97, Grenier 01b, Grenier 02a, Letoublon 04], de couches en surface ou enterrées reconstruites ou non [Bigault 01, Tweet 93]. Dans la suite du manuscrit, la sélectivité spatiale de la diffraction est mise à profit pour sonder spécifiquement les atomes Ga dans les boîtes quantiques de GaN, et écarter les contributions des atomes de Ga dans la couche de mouillage GaN (voir section 1.3.7.1).

En exploitant la sélectivité de site, il est possible de déterminer l'environnement local des atomes dans des sites inéquivalents, comme pour le supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$ [Cross 98] ou la magnétite [Frenkel 99, Renevier 01a]. Sur le même principe, les structures cristallographiques particulières qui apparaissent aux interfaces entre deux matériaux créent des sites qui peuvent être distingués par diffraction [Renevier 97, Meyer 99].

2.3.3.5 Influence de la polarisation

La diffraction résonante est sensible à l'état de polarisation des photons incidents *et* diffusés (section 2.1.3.4). Les résultats de diffraction présentés dans ce manuscrit ont été obtenus dans une géométrie telle que le plan d'incidence, qui contient \vec{k}_i et \vec{k}_f , soit vertical (0,x,y), et donc perpendiculaire à la polarisation $\vec{\epsilon}_{\alpha_i} = \sigma_i$ du faisceau de rayons X utilisé (voir figure 2.5). Le canal $\sigma - \pi$ est négligé devant $\sigma - \sigma$.

Les oscillations de structures fines ont une sensibilité supplémentaire à la polarisation. L'amplitude de diffusion de chacun des chemins de diffusion, simples ou multiples, dépend de l'orientation relative des liaisons atomiques et des polarisations $\vec{\epsilon}_{\alpha_i}$ et $\vec{\epsilon}_{\alpha_f}$ [Cross 98]. Pour les chemins multiples, ce sont en fait la première et la dernière des liaisons constituant le chemin qui doivent être prises en compte. L'amplitude est augmentée pour les chemins impliquant des liaisons proches de ou dans la direction de la polarisation du faisceau incident et diffusé, et diminuée pour les autres.

2.4 Diffusion et diffraction en incidence rasante

Dans la gamme d'énergies correspondant à l'étude structurale des nanostructures, typiquement autour de 10 keV, les photons X interagissent très peu avec les nuages électroniques. Ceci explique qu'on simplifie souvent l'analyse quantitative de la diffusion en négligeant les phénomènes de diffusions multiples qui relèvent du domaine de la théorie dynamique [Authier 01].

La grande profondeur de pénétration des photons X (plusieurs milliers de nm) dans la matière a longtemps interdit l'étude d'objets à la surface de matériaux massifs, lesquels contribuent à la diffusion de façon largement majoritaire. En 1979, G. W. Marra *et al* [Marra 79] contournent cette difficulté. Les auteurs étudient avec une anode tournante une interface GaAs/Al, au moyen d'une géométrie en incidence rasante. Cette géométrie pose des difficultés théoriques puisqu'elle implique des phénomènes de diffusions multiples, correctement interprétés dans le cadre de la théorie dynamique. Cependant, cette théorie est particulièrement lourde pour les objets en

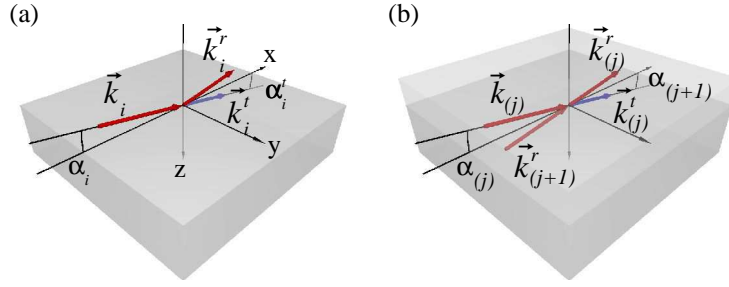
surface étudiés. En 1982, G. Vineyard [Vineyard 82] montre comment l'approximation de Born de l'onde distordue (Distorted-Wave Born Approximation, DWBA, en anglais) – compromis entre la théorie dynamique et l'approximation cinématique – permet d'analyser la diffraction en incidence rasante pour des surfaces. En 1988, S. K. Sinha *et al* utilisent une approche quantique de la DWBA pour analyser la diffusion par des surfaces rugueuses.

2.4.1 Intérêt pour les nanostructures

La diffusion et la diffraction des rayons X en incidence rasante sont particulièrement adaptées pour l'analyse non destructive, *in situ* pendant la croissance ou *ex situ*, de nanoobjets, en surface ou recouverts [Stangl 04]. Distinguons dès à présent l'angle d'incidence, selon la normale à la surface, de l'angle de diffusion, dans le plan de la surface. L'angle d'incidence sera systématiquement faible dans cette section. L'angle de diffusion peut quant à lui, indépendamment de l'angle d'incidence, être ajusté à de faibles valeurs (cas de la diffusion) pour étudier l'ordre à grande échelle, ou à de fortes valeurs (cas de la diffraction) pour étudier l'ordre à l'échelle atomique.

La diffusion en incidence rasante aux petits angles (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering, GISAXS, en anglais), particulièrement adaptée à l'échelle nanométrique, offre une grande sensibilité à la morphologie des nanoobjets ainsi qu'à leur distribution spatiale. Le GISAXS consiste à mesurer l'intensité diffusée par une assemblée de nanoobjets, au voisinage de l'origine du réseau réciproque pour obtenir des informations sur les dimensions des nanoobjets. Depuis 1989 et les travaux de J. R. Levine *et al* [Levine 89], la technique a été appliquée à de nombreux systèmes, enterrés ou en surface : des agrégats sous formes d'îlots métalliques sur oxyde [Renaud 03], des boîtes quantiques semiconductrices [Rauscher 99, Schmidbauer 05], des réseaux de dislocations [Leroy 05].... L'interprétation quantitative moderne du GISAXS repose sur la DWBA et inclut les effets de corrélation de position et de taille pour l'étude des systèmes organisés [Leroy 04].

La diffraction en incidence rasante est particulièrement sensible à un ordre à l'échelle des distances interatomiques. Elle permet ainsi de déterminer la déformation dans des nanoobjets avec une précision de quelques dix millièmes de nanomètres, selon les conditions expérimentales. En outre, la forme des pics de diffraction renseigne sur les dimensions des nanoobjets et sur les champs de déformations des nanoobjets [Renaud 99]. La technique est appliquée pour la première fois à l'étude de couches très minces et des boîtes quantiques, pendant la croissance, par A. A. Williams *et al* [Williams 91] sur une installation synchrotron. Depuis, la technique a été utilisée abondamment pour des nanoobjets de semiconducteurs épitaxiés, notamment pour déterminer des champs de déformation [Kegel 01, Malachias 03]. Dans le cas de nanostructures épitaxiées, les contributions à la diffraction des nanoobjets peuvent se mélanger avec celles du substrat, d'une couche en dessous ou au dessus des nanoobjets. Cette difficulté a récemment motivé l'utilisation de la diffraction anormale en incidence rasante, afin de discriminer les diverses contributions à la diffraction (voir section 2.1.3.4) [Schulli 03]. Récemment aussi, les travaux de A. Létoublon *et al* [Létoublon 04] et de S. Grenier *et al* [Grenier 01b] ont adapté les techniques MAD et EDAXS, en incidence rasante, pour l'extraction des paramètres structuraux (section 2.3.2) et l'étude de l'environnement local d'atomes dans des nanoobjets (section 2.3.3).


 FIG. 2.25 : Interface vide-matériau (a) et $j^{\text{ième}}$ interface matériau-matériau d'une multicouche (b).

| | δ | β | α_c ($^\circ$) |
|-----|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| GaN | $1,05 \times 10^{-5}$ | $1,99 \times 10^{-7}$ | 0,263 |
| AlN | $6,47 \times 10^{-6}$ | $5,18 \times 10^{-8}$ | 0,206 |
| SiC | $6,90 \times 10^{-6}$ | $1,14 \times 10^{-7}$ | 0,213 |

 TAB. 2.2 : Valeurs de δ , β et α_c évaluées à 10,3 keV pour GaN, AlN et SiC.

2.4.2 Géométrie en incidence rasante

2.4.2.1 Elements de description

Envisageons un faisceau de photons X se propageant dans le vide, et frappant la surface d'un matériau homogène dont la surface est abrupte (figure 2.25). L'onde $\langle \vec{r} | \varphi_i \rangle = e^{-i \vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ associée aux photons excite les électrons atomiques du matériau. Dans l'approximation dipolaire, ces électrons excités rayonnent un champ dipolaire, qui, en interférant avec l'onde incidente, donne lieu à une onde réfléchie ainsi qu'à une onde transmise. Pour décrire la réfraction et la réflexion d'un faisceau X, nous utilisons l'approche de Fresnel [Jackson 99], qui caractérise un matériau par son indice n . Le lien entre cet indice et les facteurs de diffusion atomiques est établi par R. W. James [James 62] :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.73)$$

avec :

$$\delta = \frac{r_e N_A}{2\pi} \left(\frac{hc}{E} \right)^2 \sum_{j=1}^N (f_{0,j} + f'_j) \frac{\rho_j}{A_j} \quad (2.74)$$

$$\beta = \frac{r_e N_A}{2\pi} \left(\frac{hc}{E} \right)^2 \sum_{j=1}^N f''_j \frac{\rho_j}{A_j} \quad (2.75)$$

où ρ_j est la masse volumique de l'élément j , A_j sont nombre masse ($kg.mol^{-1}$), N_A le nombre d'Avogadro. δ et β sont pour les photons X des quantités très petites et positives, comprises typiquement entre 10^{-4} et 10^{-7} . δ traduit le phénomène de réfraction (paragraphe 2.4.2.2), alors que β est responsable de l'absorption du matériau (paragraphe 2.4.2.3). Tout comme f' et f'' , δ et β ont des variations notables au voisinage des seuils d'absorption. Le tableau 2.2 liste pour GaN, AlN et SiC les valeurs de δ et β à 10,3 keV.

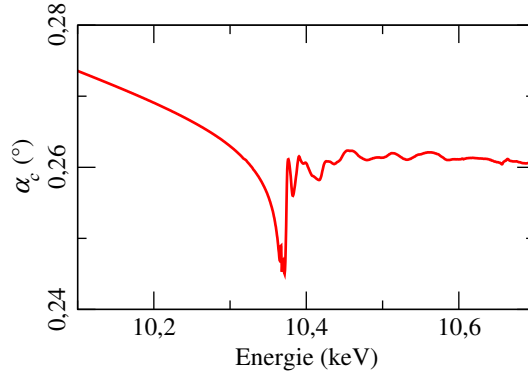


FIG. 2.26 : Angle critique pour GaN au voisinage du seuil K de Ga.

Les vecteurs d'onde incident, transmis (réfracté) et réfléchi s'expriment respectivement

$$\vec{k}_i = k \begin{vmatrix} \cos\alpha_i \\ 0 \\ \sin\alpha_i \end{vmatrix}, \quad \vec{k}_i^t = k \begin{vmatrix} \cos\alpha_i \\ 0 \\ \sin r\alpha_i \end{vmatrix}, \quad \vec{k}_i^r = k \begin{vmatrix} \cos\alpha_i \\ 0 \\ -\sin\alpha_i \end{vmatrix} \quad (2.76)$$

où $k = 2\pi/\lambda$ et $\sin r\alpha_i = \sqrt{\sin^2 \alpha_i + n^2 - 1}$ est un nombre complexe.

2.4.2.2 Réflexion totale des rayons X

La grandeur δ traduit la réfraction, au passage du vide au matériau. Puisque la partie réelle de l'indice n est –très légèrement– plus petite que un, une réflexion totale peut se produire en dessous d'un angle critique α_c . Cet angle est défini par $\alpha_i^t = 0$, c'est à dire d'après la loi de Snell-Descartes

$$\alpha_c \simeq \sqrt{2\delta} \quad (2.77)$$

Cet angle est très faible, typiquement de l'ordre de quelques dixièmes de degrés (tableau 2.2), et dépend, comme δ , de l'énergie des photons. La figure 2.26 représente la variation de α_c pour GaN au voisinage du seuil d'absorption K de Ga.

2.4.2.3 Profondeur de pénétration

La grandeur β traduit le phénomène d'absorption. L'amplitude de l'onde transmise dans le matériau s'exprime (voir section 2.4.4)

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \varphi_t \rangle &= t \left(\vec{k}_i \right) e^{-i \vec{k}_i^t \vec{r}} \\ &= t \left(\vec{k}_i \right) e^{-i \text{Re} [\vec{k}_i^t] \vec{r}} e^{-z/l_i} \end{aligned} \quad (2.78)$$

avec [Dosch 86, Feidenhans'l 89]

$$l_i = \frac{1}{\text{Im} [k_{i,z}^t]} \simeq \frac{\sqrt{2}}{k} \left(\sqrt{-\sin^2 \alpha_i + 2\delta + \sqrt{(\sin^2 \alpha_i - 2\delta)^2 + 4\beta^2}} \right)^{-1/2} \quad (2.79)$$

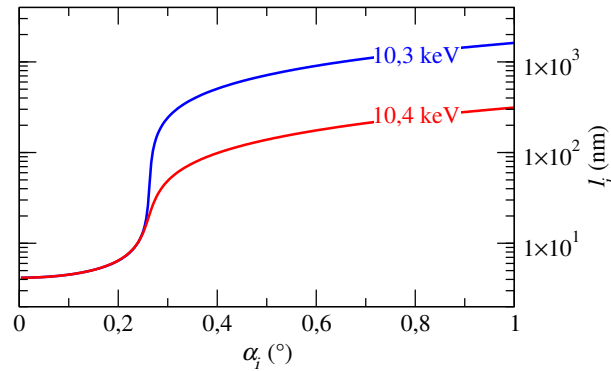


FIG. 2.27 : Profondeur de pénétration, au voisinage du seuil K de Ga, pour une couche de GaN massif, en fonction de l'angle d'incidence. En échelle logarithmique, variation de l_i avec α_i à 10,3 keV et 10,4 keV.

où $k_{i,z}^t$ est la projection de \vec{k}_i^t selon l'axe z (figure 2.25). La longueur l_i caractérise la *profondeur de pénétration* de l'onde dans le matériau, c'est à dire l'atténuation exponentielle de l'onde perpendiculairement à la surface. La figure 2.27 représente, en fonction de l'énergie, au voisinage du seuil d'absorption de Ga, et en fonction de l'angle d'incidence, la profondeur de pénétration pour une couche épaisse de GaN. l_i varie sur trois ordres de grandeurs, de quelques nanomètres en incidence sous-critique à quelques microns au delà de α_c . Les rayons X peuvent donc devenir une sonde de surface, dont la profondeur d'analyse peut être ajustée par un choix judicieux de l'angle d'incidence [Dosch 86]. En incidence sous-critique, la dépendance en énergie est peu marquée, ce qui n'est pas le cas au voisinage et au delà de l'angle critique.

2.4.2.4 Exigences expérimentales

Les difficultés proviennent de la nécessité de définir précisément un angle d'incidence et d'émergence de l'ordre du dixième de degré avec une précision de l'ordre de 10 %, voire moins. Pour ce faire il convient de limiter la divergence du faisceau incident [Dosch 92]. Le recours à des jeux de fentes pour définir le faisceau s'avère ainsi nécessaire, mais le plus souvent pas suffisant. Il est en effet inconcevable de sacrifier une large portion du faisceau pour étudier les structures très diluées étudiées habituellement en incidence rasante. Les qualités de la source de photons X sont donc critiques. Même si à ses débuts, la géométrie en incidence a su se contenter de générateurs de rayons X à base de tubes [Marra 79], les qualités de divergence et de brillance offertes par les installations synchrotron et l'optique qui leur est associée ont depuis fait leurs preuves.

2.4.3 Réflexion et transmission des rayons X

L'étude de la réflectivité spéculaire d'une multicouche rugueuse présente un double intérêt pour la diffusion et la diffraction de nanoobjets déposés sur une surface. Tout d'abord, en assimilant les nanoobjets à une rugosité, il est possible de déduire un profil de densité électronique en fonction de la profondeur pour les échantillons qui nous intéresseront par la suite. En outre, le calcul de la réflectivité, dans le cadre dynamique décrit ci-après, est une étape indispensable du calcul de la diffraction et de la diffusion hors du faisceau spéculaire par une assemblée d'îlots,

dans l'approximation DWBA.

2.4.3.1 Réflexion et transmission par une multicouche rugueuse

Soit une multicouche, dont la $j^{\text{ième}}$ interface est représentée sur la figure 2.25. L'interface possède une rugosité, que nous supposons de distribution gaussienne (de largeur σ_j), ce qui signifie que le profil de densité à l'interface est une fonction erreur qui adoucit l'interface j .

Relations de continuité Les relations de continuité à l'interface j sur le champ associé aux photons conduisent tout d'abord à la conservation de la composante tangentielle (x, y) des vecteurs d'ondes $\vec{k}_{(j)}^r, \vec{k}_{(j)}^t, \vec{k}_{(j+1)}^r$ et $\vec{k}_{(j+1)}^t$ (figure 2.25). Ceci implique que l'onde associée aux photons est transmise et réfléchiée dans le plan d'incidence (contenant \vec{k}_i et la normale à la surface), et en particulier qu'il n'existe pas de réflectivité hors du faisceau spéculaire. Sur des interfaces légèrement tridimensionnelles cependant, comme pour une rugosité, les photons sont diffusés dans des directions non spéculaires, ce qui conduit à une réflectivité non spéculaire [Sinha 88, Mikulik 99a]. Les relations de continuité, sur le champ électromagnétique associé aux photons, conduisent aux coefficients de Fresnel, qui caractérisent le passage à l'interface j de l'onde $|\varphi_{(j)}^r\rangle$ en l'absence de l'onde $|\varphi_{(j+1)}^r\rangle$. Ils s'expriment pour la réflexion et la transmission respectivement [Croce 76, Born 93, Mikulik 99a, Mikulik 99b]

$$\begin{aligned} r_j &= \left(\frac{\varphi_{(j)}^r}{\varphi_{(j)}^t} \right) = \frac{k_{(j)}^z - k_{(j+1)}^z}{k_{(j)}^z + k_{(j+1)}^z} e^{-2k_{(j)}^z k_{(j+1)}^z \sigma_j^2} \\ t_j &= \left(\frac{\varphi_{(j+1)}^t}{\varphi_{(j)}^t} \right) = \frac{2k_{(j)}^z}{k_{(j)}^z + k_{(j+1)}^z} e^{(k_{(j)}^z - k_{(j+1)}^z) \sigma_j^2 / 2} \end{aligned} \quad (2.80)$$

Formalisme matriciel On définit le vecteur

$$\vec{\varphi}_{(j)} = \begin{pmatrix} \varphi_{(j)}^t \\ \varphi_{(j)}^r \end{pmatrix} \quad (2.81)$$

et la relation de passage à l'interface j se traduit simplement par

$$\vec{\varphi}_{(j)} = \frac{1}{t_j} \begin{pmatrix} 1 & r_j \\ r_j & 1 \end{pmatrix} \vec{\varphi}_{(j+1)} = P_{(j)} \vec{\varphi}_{(j+1)} \quad (2.82)$$

La traversée de la couche d'épaisseur $d_j = z_j - z_{j-1}$ comprise entre les interfaces j et $j-1$ s'accompagne d'un déphasage pour les différentes ondes, c'est à dire

$$\vec{\varphi}_{(j)}(z_{j-1}) = \begin{pmatrix} e^{-ik_j^z d_j} & 0 \\ 0 & e^{ik_j^z d_j} \end{pmatrix} \vec{\varphi}_{(j)}(z_j) = D_{(j)} \vec{\varphi}_{(j)}(z_j) \quad (2.83)$$

si bien que

$$\vec{\varphi}_{(j)}(z_j) = D_{(j+1)} P_{(j+1)} \vec{\varphi}_{(j+1)}(z_{j+1}) \quad (2.84)$$

$$\vec{\varphi}_i = \prod_{j=1}^N D_{(j)} P_{(j)} \vec{\varphi}_s = M \vec{\varphi}_s \quad (2.85)$$

avec les vecteurs correspondant à l'onde dans le vide et dans le substrat (infini, donc la composante réfléchie y est nulle)

$$\vec{\varphi}_i = \begin{pmatrix} \varphi_i \\ \varphi_i^r \end{pmatrix} \text{ et } \vec{\varphi}_s = \begin{pmatrix} \varphi_s^t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.86)$$

et

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (2.87)$$

La matrice M est évaluée de façon itérative, en considérant successivement chacune des N interfaces. Les coefficients de réflexion et de transmission de la multicouche sont $r = \varphi_i^r$ et $t = \varphi_s^t$ respectivement. Ils sont déduits de M :

$$r = \frac{M_{21}}{M_{11}} \text{ et } t = \frac{1}{M_{11}} \quad (2.88)$$

et l'intensité réfléchie est $R = rr^*$.

2.4.3.2 Dépendance angulaire et en énergie

Les coefficients de réflexion et de transmission exprimées selon l'équation (2.88) ont une dépendance implicite avec l'angle d'incidence et l'énergie à travers les différents vecteurs d'onde (équation (2.76)). La réfraction dépend en effet à la fois de l'angle d'incidence α_i et de l'indice du milieu, c'est à dire de δ et β , qui dépendent de l'énergie. Nous envisageons ici le cas d'une multicouche comprenant une couche constituée d'un élément anomal. Cet exemple sera d'un intérêt particulier pour la suite du manuscrit.

Dépendance angulaire La figure 2.28(a) montre la courbe de réflectivité mesurée à 10,6 keV, pour un échantillon M_0 constitué d'une fine couche 2D de GaN (2 MC) déposée sur une couche tampon d'AlN sur substrat SiC. L'angle critique, voisin de $0,21^\circ$ est très proche de celui de AlN ou SiC massifs, ce qui traduit la faible quantité de GaN. La réflectivité chute très rapidement dès que $\alpha_i > \alpha_c$. La périodicité observée traduit l'épaisseur totale de la couche AlN+GaN déposée sur le substrat. La réflectivité est affinée avec l'équation (2.88). L'affinement permet d'ajuster les épaisseurs et rugosités des couches selon la direction de croissance. Nous trouvons une épaisseur de 0,74 nm de GaN, avec, à l'interface avec l'air, une rugosité gaussienne de 1,1 nm de largeur à mi-hauteur, une épaisseur de 5,0 nm d'AlN avec, à l'interface AlN/GaN, une rugosité de 0,4 nm, et un rugosité de 0,1 nm pour le substrat SiC. L'épaisseur de la couche GaN est légèrement supérieure à la valeur de 0,63 nm correspondant à la transition SK 2D-3D [Gogneau 03]. C'est probablement la raison pour laquelle la rugosité de la couche GaN est si élevée. Cette valeur est cohérente avec la présence d'îlots GaN de très petite taille à la surface, observés sur des images AFM. Malgré la présence d'îlots en surface, nous assimilerons l'échantillon M_0 à une couche de mouillage de GaN sur AlN et sur substrat SiC.

Dépendance en énergie La dépendance en énergie de la réflectivité de M_0 , à travers δ et β , est reliée à f'_{Ga} et f''_{Ga} (équations (2.74) et (2.75)) de Ga dans la couche GaN. La partie imaginaire f''_{Ga} est déduite du coefficient d'absorption de l'échantillon M_0 en fonction de l'énergie au seuil K du Ga, obtenue en mesurant la fluorescence de M_0 sur la ligne de lumière BM30 à l'ESRF, avec un vecteur de polarisation des rayons X incidents perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La partie réelle f'_{Ga} est obtenue par transformée de Kramers-Kronig (voir section 2.1.3.4). La figure 2.29 montre le signal d'absorption ainsi mesuré, proportionnel à f''_{Ga} . La figure 2.28(b)

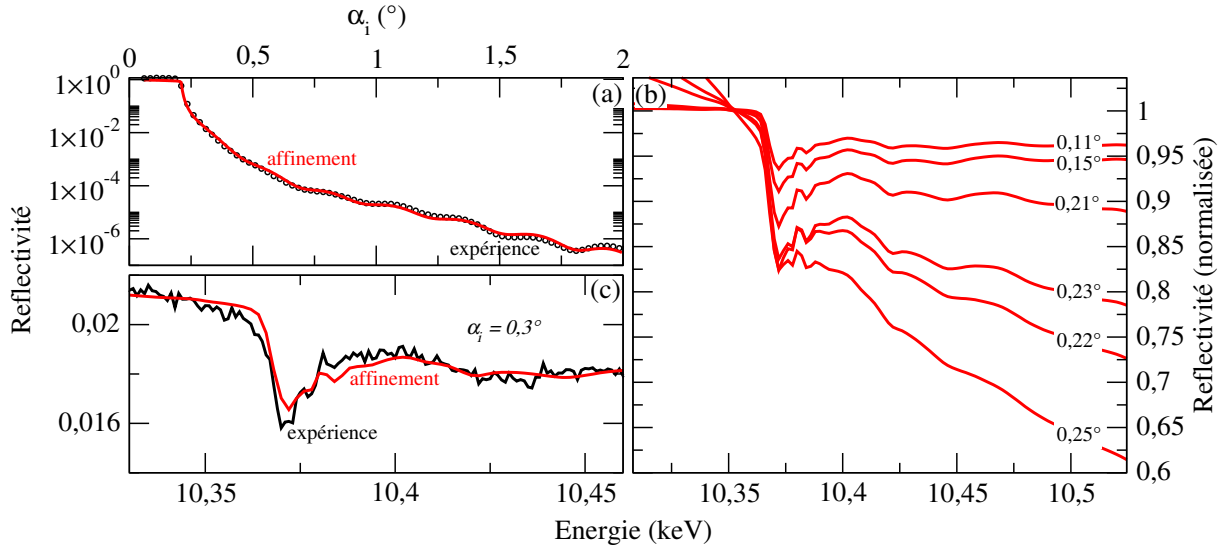
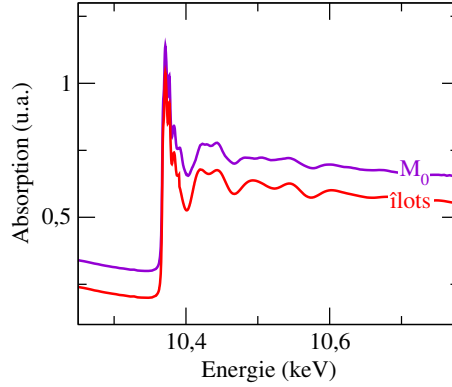


FIG. 2.28 : (a) Réflectivité expérimentale et affinée en fonction de l'angle d'incidence α_i , à 10,6 keV. (b) Réflectivités simulées en fonction de l'énergie, pour divers angles d'incidences autour de l'angle critique pour une couche de mouillage de GaN sur AlN, sur substrat SiC. Toutes les courbes sont normalisées à 1 pour 10,35 keV. (c) Réflectivité anormale expérimentale et simulée pour $\alpha_i = 0,3^\circ$.

montre la réflectivité en fonction de l'énergie, au voisinage du seuil K de Ga, calculée à partir de ces corrections anormales de Ga dans M_0 , pour différentes valeurs de α_i . La variation de la réflectivité au voisinage du seuil d'absorption de Ga augmente à mesure que α_i augmente, vaut typiquement 5 % pour $\alpha_i = 0,1^\circ$, 30 % pour $\alpha_i \simeq \alpha_c$ et pour $\alpha_i = 0,25^\circ$. Remarquons cependant qu'en $\alpha_i = 0,25^\circ$ la réflectivité reste très faible, voisine de 0,02. En examinant attentivement la figure 2.28(b), on distingue les oscillations de structure fine provenant des termes χ'_{Ga} et χ''_{Ga} dans f'_{Ga} et f''_{Ga} (équation (2.67)). La figure 2.28(c) compare en incidence sur-critique la réflectivité anormale mesurée et simulée pour M_0 , en $\alpha_i = 0,3^\circ$.

2.4.4 Approximation de Born de l'onde distordue pour la diffraction en incidence rasante par un plan d'îlots en surface

Dans cette section, nous envisageons les effets dynamiques qui peuvent se produire en conditions de diffraction et en incidence rasante, pour des îlots de GaN sur une couche de mouillage de GaN. Nous détaillons comment, dans le cadre de l'approximation de Born de l'onde distordue, il est possible de prendre en compte les effets de diffusion dynamique pour décrire les variations de l'intensité diffusée en fonction de l'énergie. En particulier, nous insistons sur les conséquences des effets dynamiques sur le profil de l'intensité en fonction de l'énergie, dont l'étude fait l'objet de la technique MAD, et sur les oscillations de structure fine en condition de diffraction, qui renseignent sur l'environnement local des atomes de Ga. Nous montrons que l'analyse cinématique présentée dans la section 2.3 reste une bonne approximation, dans le cas particulier d'îlots sur une couche de mouillage.


 FIG. 2.29 : (a) Spectre d'absorption mesuré par fluorescence pour une M_0 , et simulée pour des îlots isolés.

2.4.4.1 Nature de l'approximation

La diffusion par le matériau de l'onde plane associée aux photons incidents $|\varphi_i\rangle$, de vecteur d'onde \vec{k}_i , est traduite en électrodynamique quantique par le hamiltonien d'interaction photon-électron (voir section 2.1). L'onde diffusée, de vecteur d'onde \vec{k}_f est $|\varphi_f\rangle$. Nous n'envisagerons que la diffusion élastique. Dans la suite, l'échantillon étudié est séparé en deux sous-systèmes : les îlots (BQ) et l'ensemble du matériau sous les îlots, à savoir le substrat SiC, la couche tampon d'AlN et la couche de mouillage GaN, c'est à dire l'échantillon M_0 . Les hamiltoniens d'interaction électron-photon associés aux îlots et à M_0 sont respectivement $H_{int,BQ}$ et H_{int,M_0} . Le hamiltonien total du système s'écrit $H = H_0 + H_{int,BQ} + H_{int,M_0}$, où H_0 est de même nature que le terme introduit à la section 2.1.

L'onde primaire $|\varphi_i\rangle$ est diffusée dynamiquement par M_0 et l'onde $|\varphi_{M_0,i}^+\rangle$ est créée. De même, $|\varphi_{M_0,f}^-\rangle$ et l'onde obtenue par renversement du temps à partir de la diffusion de $|\varphi_f\rangle$. $|\varphi_{M_0,i}^+\rangle$ et $|\varphi_{M_0,f}^-\rangle$ sont des vecteurs propres de H_{int,M_0} . Enfin, $|\varphi_{M_0/BQ}^+\rangle$ est l'onde résultant de la diffusion de $|\varphi_{M_0,i}^+\rangle$ par les îlots. Les ondes $|\varphi_{M_0,i}^+\rangle$ et $|\varphi_{M_0,f}^-\rangle$ sont des ondes distordues, par rapport à $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$. Sans approximations, l'amplitude diffusée est proportionnelle à [Davydov 65, Sinha 88, Pietsch 04]

$$\langle \varphi_{M_0,f}^- | H_{int,M_0} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_{M_0,f}^- | H_{int,QD} | \varphi_{M_0/BQ}^+ \rangle \quad (2.89)$$

Si la structure de M_0 est suffisamment simple, le premier terme de l'équation (2.89) peut être calculé de façon exacte dans le cadre de la théorie dynamique. C'est le cas pour une multicouche avec des interfaces rugueuse, telle que M_0 . La réflexion, la transmission et la diffraction de l'onde incidente $|\varphi_i\rangle$ peuvent toutes trois être incluses dans ce premier terme [Pietsch 04, Schmidbauer 05].

Le calcul du second terme de l'équation (2.89) est nettement plus compliqué, puisque l'onde $|\varphi_{M_0/BQ}^+\rangle$ prend en compte les effets de diffusion multiple au sein des îlots. Cependant, si les îlots ne représentent qu'une perturbation par rapport à M_0 , il est légitime d'utiliser une approximation au premier ordre de $|\varphi_{M_0/BQ}^+\rangle$, en écrivant $|\varphi_{M_0/BQ}^+\rangle \simeq |\varphi_{M_0}^+\rangle$: les ondes distordues sont diffusées cinématiquement par les îlots. C'est le cadre de l'*approximation de Born de l'onde*

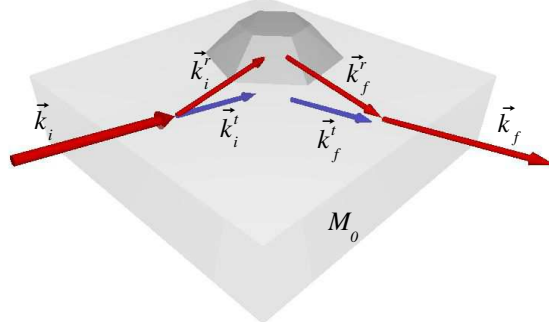


FIG. 2.30 : Vecteurs d'onde en géométrie de diffraction, des ondes incidente et de sortie (\vec{k}_i et \vec{k}_f), des ondes transmises (\vec{k}_i^t et \vec{k}_f^t) et des ondes réfléchies (\vec{k}_i^r et \vec{k}_f^r) par M_0 .

distordue (DWBA). Dans cette approximation, l'amplitude diffusée est donc

$$\langle \varphi_{M_0,f}^- | H_{int,M_0} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_{M_0,f}^- | H_{int,QD} | \varphi_{M_0}^+ \rangle \quad (2.90)$$

L'influence des îlots et de M_0 est ainsi séparée en deux termes, le premier représentant la diffusion de l'onde incidente par M_0 , le second la diffusion de l'onde distordue par les îlots.

2.4.4.2 Diffusion des ondes distordues

Chemins de diffusion multiple Explicitons à présent les deux ondes distordues $|\varphi_{M_0,i}^+\rangle$ et $|\varphi_{M_0,f}^-\rangle$ au point \vec{r} , dans un repère orthonormé (x, y, z) tel que les axes x et y sont dans le plan de la surface de l'échantillon et z perpendiculaire à cette surface, orienté vers l'extérieur de l'échantillon. Si l'onde incidente est $\langle \vec{r} | \varphi_i \rangle = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$,

$$\langle \vec{r} | \varphi_{M_0}^+ \rangle = \begin{cases} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + r \left(\vec{k}_i, E \right) e^{-i\vec{k}_i^r \cdot \vec{r}} & \text{si } z \leq 0 \\ t \left(\vec{k}_i, E \right) e^{-i\vec{k}_i^t \cdot \vec{r}} & \text{si } z \geq 0 \end{cases} \quad (2.91)$$

$$\langle \vec{r} | \varphi_{M_0}^- \rangle = \begin{cases} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} + r^* \left(\vec{k}_f^r, E \right) e^{-i\vec{k}_f^r \cdot \vec{r}} & \text{si } z \leq 0 \\ t^* \left(\vec{k}_f, E \right) e^{-i\vec{k}_f^t \cdot \vec{r}} & \text{si } z \geq 0 \end{cases} \quad (2.92)$$

où E est l'énergie des photons, et r et t sont les coefficients de réflexion et de transmission, détaillés dans la section 2.4.3. \vec{k}_i^r , \vec{k}_i^t , \vec{k}_f^r et \vec{k}_f^t sont les vecteurs d'onde des ondes réfléchies et transmises (voir figure 2.30).

Remarquons que les équations (2.91) et (2.92) ne prennent pas en compte la diffraction dynamique par M_0 [Schmidbauer 05], mais seulement la réfraction aux interfaces de M_0 . C'est justifié au voisinage du pic de diffraction des îlots, c'est à dire en dehors de la condition de Bragg pour M_0 . Dans cette région de l'espace réciproque, la diffusion par M_0 est en effet quasi négligeable par rapport à celle par les îlots. Par ailleurs, dans cette région, l'amplitude diffusée par M_0 est essentiellement de la diffusion diffuse dont l'origine est liée aux mouvements thermiques des atomes (voir section 2.2.3.4), et n'interfère donc pas notablement avec l'amplitude diffusée

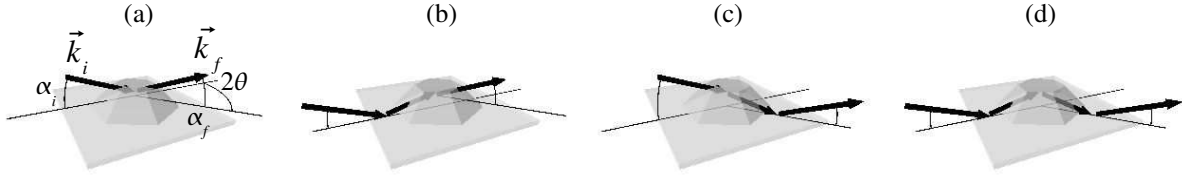


FIG. 2.31 : Quatre chemins de diffusion multiple dans l'approximation DWBA, en géométrie de diffraction. θ est l'angle de diffusion, α_i et α_f sont les angles d'incidence et de sortie.

par les îlots. Pour toutes ces raisons, nous négligerons en outre le premier terme de l'équation (2.90). Nous supposons que la région de M_0 située sous les îlots n'est pas notablement déformée, c'est à dire que la base des îlots est largement contrainte par les couches sous-jacentes [Jalabert 05]. Ceci est justifié par la petite taille des îlots et par leur faible rapport hauteur sur diamètre ($\simeq 0,09$), et confirmé par les simulations des champs de déformations, par la méthode des éléments finis, présentée dans la section 4.2. Nous n'envisagerons donc pas les contributions $z \geq 0$ dans les équations (2.91) et (2.92).

La diffusion des ondes distordues par les îlots est donnée par le deuxième terme de l'équation (2.90). L'amplitude diffusion élastique d'un atome j dans un îlot est donnée par le facteur de diffusion atomique f_j (voir section 2.3.3.2). En sommant la contribution de tous les atomes on obtient la diffusion par les îlots (deuxième terme de l'équation (2.90)). En négligeant la contribution de M_0 , l'amplitude totale de diffusion s'écrit comme la somme de quatre termes :

$$\begin{aligned} \mathfrak{F} = & \sum_{j \in BQ} f_j e^{(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{R}_j} + r(\vec{k}_i, E) \sum_{j \in BQ} f_j e^{(\vec{k}_f - \vec{k}_i^r) \cdot \vec{R}_j} \\ & + r(\vec{k}_f, E) \sum_{j \in BQ} f_j e^{(\vec{k}_f^r - \vec{k}_i) \cdot \vec{R}_j} + r(\vec{k}_f, E) r(\vec{k}_i, E) \sum_{j \in BQ} f_j e^{(\vec{k}_f^r - \vec{k}_i^r) \cdot \vec{R}_j} \end{aligned} \quad (2.93)$$

Dans le cas où les angles d'incidence et de sortie α_i et α_f sont bien plus grands que l'angle critique de réflexion totale, les coefficients de réflexion sont très faibles, et il ne reste qu'un terme dans l'équation (2.93). C'est le cas de la diffusion cinématique des ondes incidentes par les îlots (figure 2.31(a)). Les trois autres termes impliquent des réflexions sur M_0 et sont connus sous le nom de *chemins de diffusion multiple* (figure 2.31(b-d)).

Positions relatives des maxima de diffusion L'espace réciproque est défini par rapport à la maille wurtzite pour le substrat SiC, dont les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} ont pour norme $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| = a_{SiC} = 0.3081$ nm, $\|\vec{c}\| = c_{SiC} = 0.5037$ nm et forment des angles de 120° (entre \vec{a} et \vec{b}) et de 90° (entre \vec{a} et \vec{c} et entre \vec{b} et \vec{c}). Dans la BA, qui correspond au premier terme de l'équation (2.93), les positions (h, k, l) dans l'espace réciproque sont explorées en ajustant la norme et la direction du vecteur $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. Le vecteur \vec{Q} est habituellement décomposé selon les directions dans le plan, $\vec{Q}_{//}$, et hors du plan, \vec{Q}_z . Pour une réflexion dans le plan telle que la (3030), pour GaN avec un paramètre de maille dans le plan a_{GaN} , le maximum d'intensité se produit pour

$$Q_z = 2\pi(\sin\alpha_f + \sin\alpha_i)/\lambda = 0 = 2\pi l/c_{SiC} \quad (2.94)$$

et

$$Q_{//} \simeq 4\pi\sin\theta/\lambda = 2\pi/d_{30\bar{3}0} \quad (2.95)$$

TAB. 2.3 : Les quatre chemins de diffusion utilisés pour nos simulations, leurs préfacteurs, leurs vecteurs de diffusion, et la position de leur maximum selon h , k et l pour la réflexion $(30\bar{3}0)$, en $\alpha_i = 0, 15^\circ$ et $\alpha_i = 0, 3^\circ$, pour 10,3 keV.

| Chemin | Préfacteur | \vec{Q}_i | h | k | l ($\alpha_i = 0, 15^\circ$) | l ($\alpha_i = 0, 3^\circ$) |
|-------------------|----------------------------|---|-----|-----|----------------------------------|---------------------------------|
| 1 ^{er} | 1 | $\vec{Q}_1 = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 2 ^{ième} | $r(\vec{k}_i)$ | $\vec{Q}_2 = \vec{k}_f - \vec{k}_i^r$ | 3 | 0 | 0,022 | 0,044 |
| 3 ^{ième} | $r(\vec{k}_f)$ | $\vec{Q}_3 = \vec{k}_f^r - \vec{k}_i$ | 3 | 0 | 0,022 | 0,044 |
| 4 ^{ième} | $r(\vec{k}_i)r(\vec{k}_f)$ | $\vec{Q}_4 = \vec{k}_f^r - \vec{k}_i^r$ | 3 | 0 | - | - |

où $d_{30\bar{3}0} = a_{GaN}/\sqrt{12} = 3 \times a_{SiC}/(h \times \sqrt{12})$ est la distance entre les plans GaN $(30\bar{3}0)$. Les équations (2.94) et (2.95) sont simultanément satisfaites pour $\alpha_f = -\alpha_i$, et $h = 3 \times a_{SiC}/a_{GaN}$. Remarquons que $k = 0$ pour la réflexion $(30\bar{3}0)$. Pour le deuxième chemin (deuxième terme dans l'équation (2.93), le vecteur $\vec{k}_f - \vec{k}_i^r$ doit être envisagé pour déterminer le maximum d'intensité pour la réflexion $(30\bar{3}0)$. Cela conduit à $Q_z = 2\pi(\sin\alpha_f - \sin\alpha_i)/\lambda = 0$, i.e. $\alpha_f = \alpha_i$, et $h = 3 \times a_{SiC}/a_{GaN}$. En conséquence, le maximum d'intensité se situe en $h = 3 \times a_{SiC}/a_{GaN}$ et $l = 2c_{SiC}\sin\alpha_i/\lambda$. Pour le troisième chemin (troisième terme dans l'équation (2.93)), $Q_z = 0$ conduit à $2\pi(-\sin\alpha_f + \sin\alpha_i)/\lambda = 0$, i.e. $\alpha_f = \alpha_i$, et $h = 3 \times a_{SiC}/a_{GaN}$. En conséquence, le maximum d'intensité se situe en $l = 2c_{SiC}\sin\alpha_f/\lambda$ et $h = 3 \times a_{SiC}/a_{GaN}$. Enfin, pour le quatrième chemin (quatrième terme dans l'équation (2.93)), $\vec{k}_f^r - \vec{k}_i^r$ ne peut s'annuler expérimentalement, excepté pour $\alpha_i = \alpha_f = 0$, c'est à dire que le maximum selon l n'est pas accessible. Dans le plan, $h = 3 \times a_{SiC}/a_{GaN}$ donne le maximum d'intensité.

Le tableau 2.3 résume les préfacteurs, les vecteurs de diffusion, et la position selon h , k et l du maximum d'intensité de chacun des quatre chemins, pour la réflexion $(30\bar{3}0)$. Ces positions sont calculées pour $\alpha_i = 0, 15^\circ$ and $\alpha_f = 0, 30^\circ$. Remarquons que les décalages selon l entre les positions des chemins sont faibles, par rapport notamment à la largeur des pics de diffraction (voir section 2.4.4.3). En fait, les contributions des quatre chemins sont superposées selon h et k , et légèrement décalées selon l .

Pour une réflexion hors du plan $(30\bar{3}2)$ mesurée en incidence rasante et avec un angle de sortie grand ($\simeq 27^\circ$ pour SiC à 10,6 keV), seuls les deux premiers chemins ont une amplitude notable. Ils ne sont superposés ni selon h , ni selon l . Cependant les décalages sont faibles, de l'ordre de ceux pour la réflexion $(30\bar{3}0)$, et sont très petits devant l'étendue des pics de diffraction des îlots.

2.4.4.3 Simulation de la dépendance angulaire et avec l'énergie de l'intensité

L'objectif de cette section est d'évaluer l'importance relative des quatre chemins en fonction de l'énergie des photons X. Pour ce faire, le calcul de l'intensité est fait à partir de l'équation (2.93), en utilisant les coefficients de réflexion simulés pour M_0 (section 2.4.3.2, et en calculant les différentes sommes selon la méthode exposée dans la section 4.3, pour un îlot modèle, à savoir une pyramide à base hexagonale tronquée pure GaN (voir sections 1.3.7.1 3.3.2.3), de 30 nm de diamètre et de 4 nm de hauteur, avec une déformation uniforme dans et hors du plan $\varepsilon_{xx,GaN} = -0,7\%$ et $\varepsilon_{zz,GaN} = +0,4\%$ (i.e., $a_{GaN} = 0.3166$ nm et $c_{GaN} = 0.5206$ nm). Ces valeurs correspondent à celle des îlots que nous étudions au chapitre 6.

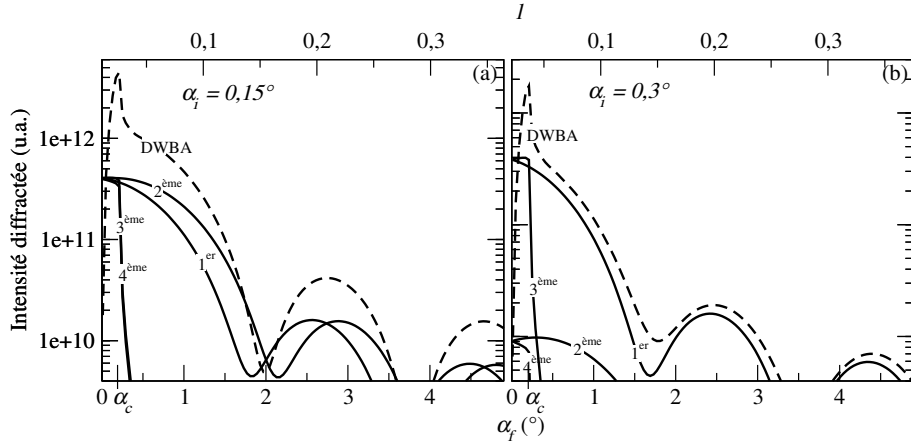


FIG. 2.32 : Intensité diffusée (logarithme) calculée pour un îlot pyramidal de GaN déposé sur M_0 , en fonction de α_f au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$ pour chacun des quatre chemins et pour l'ensemble des différents chemins (pointillés). Les deux cas correspondent à (a) $\alpha_i = 0,15^\circ$ et (b) $\alpha_i = 0,3^\circ$.

Dépendance angulaire La figure 2.32 montre l'intensité totale ainsi que la contribution de chaque chemin, simulées à 10,3 keV, en fonction de α_f pour $\alpha_i = 0,15^\circ$ et $\alpha_f = 0,3^\circ$ autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$ des îlots GaN. De façon équivalente, ces résultats sont représentés en fonction de $l = c_{SiC}(\sin\alpha_i + \sin\alpha_f)/\lambda$. Les oscillations sur les deux premiers chemins ont pour origine la hauteur finie des îlots. Les faibles décalages dans la localisation des deux premiers chemins (voir tableau 2.3) sont négligeables en comparaison de la largeur $\Delta l \sim 0,15$ des deux premiers chemins selon l , et ne seront pas observés expérimentalement. Les amplitudes des deux premiers chemins sont très proches l'une de l'autre dans le régime sous-critique, en raison de la forte réflectivité dans ce domaine angulaire. Dans le régime sur-critique, le seul chemin d'amplitude notable est le premier, sauf pour $\alpha_f < \alpha_c$ où le troisième chemin devient important.

La figure 2.33 montre l'intensité totale en fonction de α_f et α_i . Il est important de souligner que l'intensité totale n'est pas la somme de l'intensité des différents chemins, en raison des interférences possibles entre chemins [Kegel 01]. En particulier, les chemins interfèrent de façon destructive en $\alpha_f < \alpha_c$, et de façon constructive en $\alpha_f = \alpha_c$. En $\alpha_i = \alpha_f = \alpha_c$, on observe un fort maximum, connu sous le nom de pic de Yoneda [Yoneda 63].

Dépendance avec l'énergie Chacun des termes de l'équation (2.93) dépend de l'énergie par les corrections anormales $f'_{j=Ga}$ et $f''_{j=Ga}$ au facteur de diffusion atomique du Ga, qui interviennent dans les sommes. Ces facteurs de diffusions sont ceux des atomes Ga dans les boîtes. Les variations régulières des sommes en fonction de l'énergie sont déterminées principalement par celles de $f'_{0,Ga}$ et $f''_{0,Ga}$ (voir équation (2.67)) et par la structure cristallographique moyenne du matériau, qui est différente pour les îlots et M_0 . Les oscillations de structure fine dans les coefficients de réflexion et dans les sommes ne sont pas, *a priori*, équivalentes, parce que l'environnement local des atomes de Ga n'est pas le même dans les îlots et dans la couche de mouillage. En résumé, dans le cas le plus général, la dépendance avec l'énergie de l'intensité diffusée calculée selon l'équation (2.93) est un mélange des contributions des sommes et des coefficients de réflexion, si bien que *a priori*, il n'est pas possible d'extraire les variations anormales provenant des atomes de Ga dans les îlots spécifiquement. Dans la suite de cette section, nous prenons en compte les

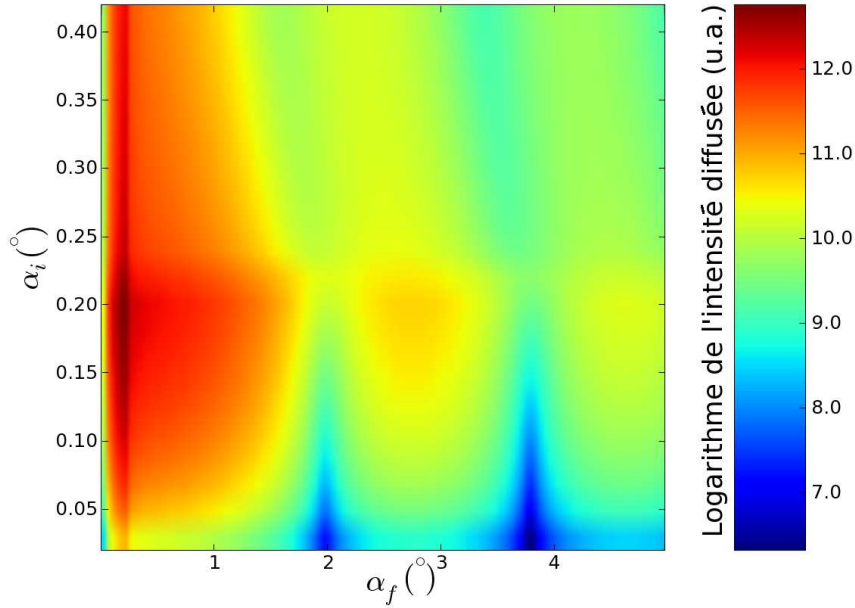


FIG. 2.33 : Intensité diffractée calculés en fonction de α_i et α_f au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$, incluant quatre chemins, pour un îlot pyramidal de GaN déposés sur M_0 .

dépendances en énergie distinctes des sommes et des coefficients de réflexion pour le calcul de l'intensité diffusée dans le cadre de la DWBA selon l'équation (2.93) et dans la BA (premier terme de l'équation (2.93)). Ainsi, nous évaluons l'influence des coefficients de réflexion.

Les contributions oscillantes des corrections anormales, $\chi'_{j=Ga}$ et $\chi''_{j=Ga}$ de M_0 sont accessibles expérimentalement, en extrayant la contribution oscillante du spectre d'absorption reproduit sur la figure 2.29. Ce n'est *a priori* pas le cas pour les atomes Ga spécifiquement dans les îlots, comme nous l'avons expliqué ci-dessus. Pour analyser l'importance relative des contributions oscillantes de Ga dans M_0 et dans les îlots, il est donc nécessaire de simuler $\chi'_{j=Ga}$ and $\chi''_{j=Ga}$ pour Ga dans les îlots. C'est l'objet de la simulation du signal EXAFS $\chi''_{j=Ga}$, que nous avons faites sur la base du calcul *ab initio* des phases et amplitudes de diffusion du photoélectron virtuel à l'aide du code FEFF8 (voir section 2.3.3.2), pour une structure GaN wurtzite de paramètres de maille $a_{GaN} = 0,3166$ nm et $c_{GaN} = 0,5206$ nm (GaN relaxé correspond à $a_{GaN} = 0.3189$ nm et $c_{GaN} = 0.5185$ nm), pour un cluster de 0,6 nm de rayon comprenant 50 voisins. Sur la figure 2.29, nous avons reproduit le signal d'absorption correspondant. Ce signal est différent du signal, expérimental, correspondant à Ga dans la couche de mouillage (M_0). Les différences proviennent à la fois des imperfections du modèle utilisé pour conduire la simulation, et d'un environnement local non équivalent pour Ga dans les îlots ou la couche de mouillage. Nous exploitons dans la suite ces différences pour analyser l'importance relative des coefficients de réflexion de M_0 et des sommes dans l'équation (2.93) en ce qui concerne les oscillations de structure fine dans la DWBA.

La figure 2.34(a,c) montre les variations avec l'énergie de l'intensité diffusée, simulée au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$ dans le régime sous-critique avec $\alpha_i = \alpha_f = 0,15^\circ$ et dans le régime sur-critique avec $\alpha_i = \alpha_f = 0,3^\circ$. L'intensité diffusée est calculée dans la DWBA, en tenant compte des quatre termes de l'équation (2.93), et pour chacun des chemins de diffusion.

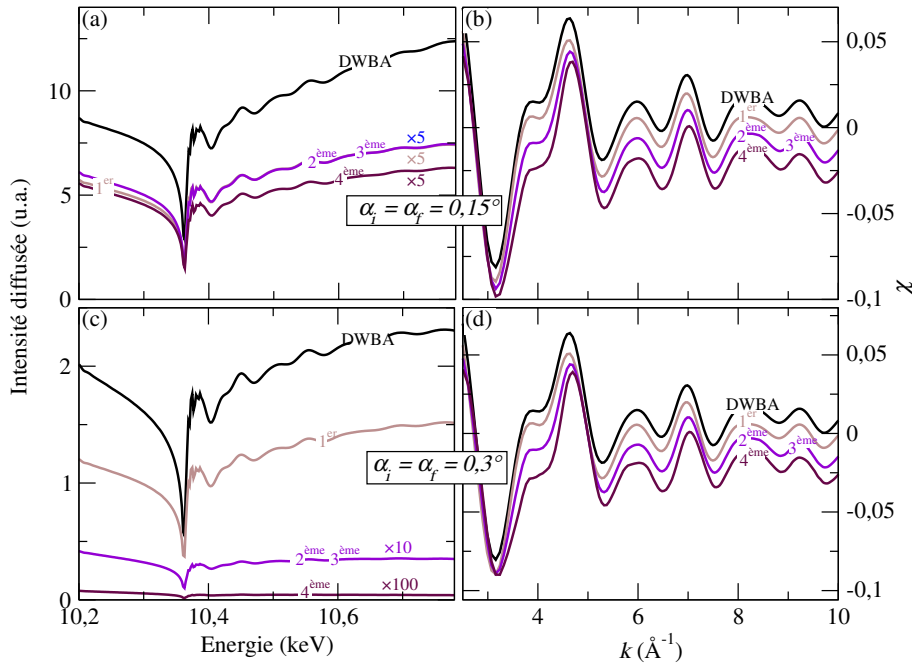


FIG. 2.34 : Spectres DAFS calculées en fonction de l'énergie au voisinage de la réflexion ($30\bar{3}0$) pour chacun des quatre chemins, pour un îlot pyramidal de GaN déposés sur une multicouche (GaN + AlN + substrat SiC). Les deux cas correspondent à $\alpha_i = \alpha_f = 0,15^\circ$ et $\alpha_i = \alpha_f = 0,3^\circ$.

Dans le régime sous-critique (figure 2.34(a)), les quatre chemins de diffusions ont des amplitudes comparables. En particulier le profil de variation avec l'énergie de l'intensité calculée dans la DWBA est très semblable à celui du premier chemin de diffusion, qui correspond à la BA, en raison de la faible dépendance avec l'énergie des coefficients de réflexion dans ce régime. Au contraire, dans le régime sur-critique (figure 2.34(b)), l'amplitude du premier chemin est bien plus importante que celle des autres. Cependant, l'intensité totale diffère notablement de celle calculée dans la BA, en raison d'interférences entre le premier chemin et les trois autres. Pour autant, les variations régulières de l'intensité en fonction de l'énergie autour du seuil d'absorption sont très similaires dans la BA et dans la DWBA.

La figure 2.34(b,d) montre les oscillations χ dans la DWBA et pour les quatre chemins de diffusion, extraites de l'intensité diffusée (figure 2.34(a,c)) à l'aide du code AUTOBK. Il est remarquable que dans les cas sur- et sous-critiques, les oscillations de structure fine soient très semblables dans la DWBA et la BA. C'est une indication forte que les coefficients de réflexion ont très peu d'effets sur la région des oscillations au delà du seuil.

Finalement, pour rendre compte du montage expérimental, nous intégrons l'amplitude diffusée en fonction de α_f , sur environ 1° (voir section 3.2.1). L'intégration affecte principalement les deux derniers chemins en réduisant fortement leur amplitude. Les conclusions qualitatives sont les mêmes que précédemment, à savoir que le profil et les oscillations sont très proches dans la DWBA et pour le premier chemin, qui correspond à la BA, (figure 2.35), en raison (i) de la faible quantité de Ga dans M_0 , (ii) de la faible dépendance avec l'énergie de la réflectivité pour des angles sous-critiques et (iii) de la faible réflectivité pour les angles sur-critiques. *Cette analyse justifie a posteriori dans le cas qui nous intéresse un traitement de la diffraction anormale dans le cadre de la BA.*

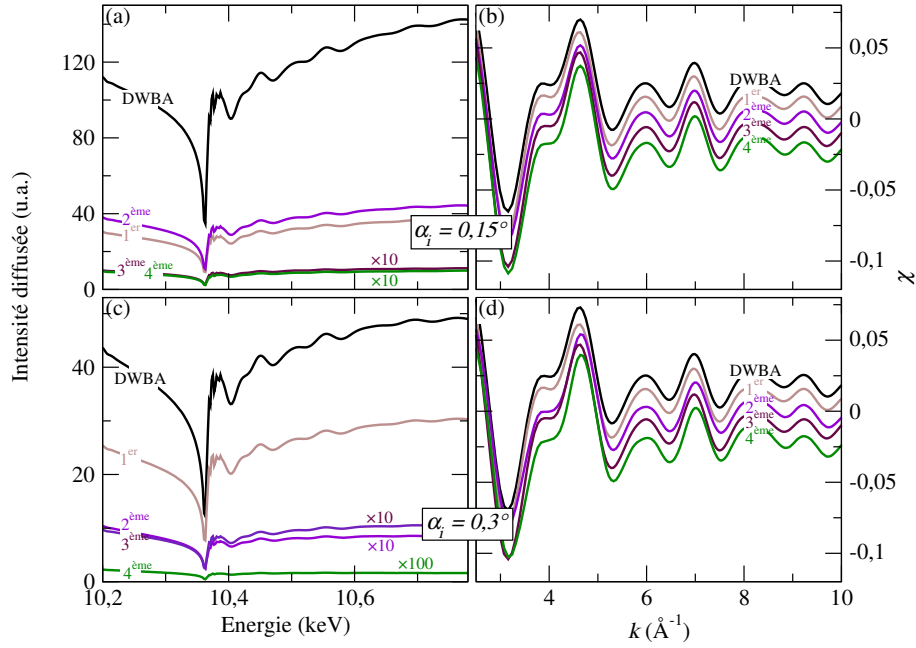


FIG. 2.35 : Spectres DAFS calculées en fonction de l'énergie, en intégrant en α_f , au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) pour chacun des quatre chemins, pour un îlot pyramidal de GaN déposés sur une multicouche (GaN + AlN + substrat SiC). Les deux cas correspondent à $\alpha_i = 0,15^\circ$ et $\alpha_i = 0,3^\circ$.

Traitement de la diffraction anormale multi-longueurs d'onde et des oscillations de structure fine mesurées en incidence rasante

Dans la suite du manuscrit, une grande partie des études est consacrée au recouvrement des îlots par une couche d'AlN. Dans ce cas, la perturbation par rapport à M_0 ne sera plus simplement les îlots, mais inclura en outre la couverture d'AlN. Dans ce cas, les sommations dans l'équation (2.62) doivent être étendues à la couche d'AlN sur les îlots.

Dans le régime sous-critique et pour une réflexion dans le plan (30 $\bar{3}$ 0), compte tenu du montage expérimental qui intègre l'intensité en fonction de α_f , la contribution des deux derniers chemins est minimisée, comme nous l'avons montré plus haut. Nous écrivons donc l'amplitude de diffusion

$$\mathfrak{F} \simeq \sum_{j \in BQ + \text{couverture}} \left(f_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} + r f_j e^{i(\vec{Q} + \vec{k}_i - \vec{k}_i^r) \cdot \vec{R}_j} \right) \quad (2.96)$$

En négligeant $\vec{k}_i - \vec{k}_i^r$ devant \vec{Q} dans la deuxième exponentielle de l'équation (2.96), l'amplitude de diffusion s'écrit

$$\mathfrak{F} \simeq (1 + r) \sum_{j \in QDs + \text{capping}} f_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} \quad (2.97)$$

c'est à dire que \mathfrak{F} s'écrit comme un facteur de structure cinématique multiplié par un $1 + r = t$, le facteur de transmission. Ce préfacteur ne subit que de très faibles variations avec l'énergie, même au voisinage du seuil d'absorption de Ga, en raison de la faible quantité de Ga dans M_0 et de l'angle sous-critique (voir figure 2.28). Pour l'analyse de la diffraction MAD, il est donc possible d'utiliser le développement cinématique présenté dans la section 2.3.2, en factorisant le

terme $1 + r$. L'intensité s'exprime ainsi de la même façon que l'équation (2.62), en multipliant le terme de droite par $\|1 + r\|^2$. La dépendance en énergie de ce facteur est négligée devant celles de f_{Ga}' et f_{Ga}'' , si bien que la procédure d'affinement du profil de l'intensité en fonction de l'énergie présentée dans la section 2.3.2.3 reste valable.

Dans le régime sur-critique $\alpha_i = 1,5 \times \alpha_c$ par exemple, pour une réflexion $(30\bar{3}0)$, les chemins de diffusion multiples (trois derniers termes de l'équation (2.93)) sont faibles. Le montage expérimental limite encore davantage les deux derniers termes. En conséquence, l'amplitude de diffusion s'écrit comme un facteur de structure cinématique, et le traitement cinématique du MAD (voir section 2.3.2) et de l'EDAFS (voir section 2.3.3.2) est justifié.

Pour une réflexion hors du plan telle que $(30\bar{3}2)$, mesurée en incidence sous-critique et sortie non rasante ($\alpha_f \simeq 27^\circ$ à 10,6 keV pour SiC), les deux derniers chemins de diffusion sont négligeables et l'amplitude de diffusion s'écrit comme l'équation 2.96. En toute rigueur, les deux exponentielles ne sont pas égales dans ce cas. Cependant, en négligeant la différence de localisation des deux premiers chemins, les deux exponentielles sont comparables, et il est possible d'utiliser comme pour une réflexion dans le plan un formalisme cinématique pour analyser le MAD. En incidence sur-critique, seul le premier terme est prédominant, et l'analyse cinématique est justifiée.

Limites de l'approximation de Born de l'onde distordue L'approximation DWBA doit être utilisée avec précaution, notamment lorsque la perturbation représente une quantité de matière non négligeable devant M_0 . Lorsque les îlots deviennent très denses en particulier, on peut observer un dédoublement du pic de Yoneda (un pour le substrat, un pour une couche équivalente aux îlots), qu'il est possible de prédire pour la diffusion aux petits angles en incluant, dans M_0 , une couche dont la composition correspond à la quantité de matière totale contenue dans les îlots, répartie sur une épaisseur égale à la hauteur moyenne des îlots. Les îlots sont par la suite traités comme une fluctuation de matière par rapport à cette couche moyenne. Cette approche n'est cependant pas valable pour la diffraction, qui fait nécessairement intervenir *toute* la matière présente dans les îlots. Par ailleurs, l'approximation DWBA perd son sens lorsque les phénomènes de diffusion multiple par la perturbation ne peuvent être négligés. C'est le cas pour des îlots très denses en surface. Une approximation au second d'ordre, voire plus, est dans ce cas indispensable.

Bibliographie

- [Aksenov 01] AKSENOV V. L., KUZMIN A. Y., PURANS J. et TYUTYUNNIKOV S. I. EXAFS spectroscopy at synchrotron-radiation beams. *Physics of Particles and Nuclei*, 2001, vol 32, n°6, p 1.
- [Ankudinov 98] ANKUDINOV A. L., RAVEL B., REHR J. J. et CONRADSON S. D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B*, 1998, vol 58, p 7565.
- [Arcon 87] ARCON I., KODRE A., GLAVIC D. et HRIBAR M. Extended fine structure of bragg reflectivity of copper sulphate in the vicinity of copper K-edge. *Journal de Physique - Colloque*, 1987, vol 9, p 1105.
- [Arndt 82] ARNDT U. W., GREENHOUGH T. J., HELLIWELL J. R., HOWARD J. A. K., RULE S. A. et THOMPSON A. W. Optimized anomalous dispersion in crystallography : a synchrotron x-ray polychromatic simultaneous profile method. *Nature*, 1982, vol 298, p 835.
- [Authier 01] AUTHIER A. *Dynamical theory of x-ray diffraction*. Oxford Science Publications, 2001.
- [Azaroff 55] AZAROFF L. V. Polarization correction for crystal-monochromatized X-radiation. *Acta Crystallographica*, 1955, vol 8, p 701.
- [Azaroff 74] AZAROFF L. V., KAPLOW R., KATO N., WILSON A. J. C. et YOUNG R. A. *X-ray diffraction*. McGraw-Hill Book Company, 1974.
- [Bergstrom 97] BERGSTROM P. M. JNR, KISSEL L., PRATT R. H. et COSTESCU A. Investigation of the angle dependence of the photon-atom anomalous scattering factors. *Acta Crystallographica A*, 1997, vol 53, p 7.
- [Bigault 01] BIGAULT T., BOCQUET F., LABAT S., THOMAS O. et RENEVIER H. Interfacial structure in (111) Au :Ni multilayers investigated by anomalous x-ray diffraction. *Physical Review B*, 2001, vol 64, n°12, p 125414.
- [Blume 85] BLUME M. Magnetic scattering of x rays (invited). *Journal of Applied Physics*, 1985, vol 57, n°8, p 3615.
- [Bohm 51] BOHM D. *Quantum theory*. Prentice-Hall, 1951.
- [Born 93] BORN M. et WOLF E. *Principles of Optics*. Pergamon Press, 1993.
- [Brown 76] BROWN M., PEIERLS R. E. et STERN E. A. White lines in x-ray absorption. *Physical Review B*, 1976, vol 15, n°2, p 738.
- [Cauchois 56a] CAUCHOIS Y. Distribution spectrale observée dans une région d'absorption propre de divers cristaux. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, 1956, vol 242, p 100.

- [Cauchois 56b] CAUCHOIS Y. et BONNELLE C. Distribution spectrale observée dans une région d'absorption propre du quartz. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, 1956, vol 242, p 1596. a imprimer.
- [Croce 76] CROCE P. et NÉVOT L. Etude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons x. *Revue de Physique Appliquée*, 1976, vol 11, p 113.
- [Cross 96] CROSS J. S. *Analysis of Diffraction Anomalous Fine Structure*. Thèse : University of Washington, 1996.
- [Cross 98] CROSS J. O., NEWVILLE M., REHR J. J., SORENSEN L. B., BOULDIN C. E., WATSON G., GOUDER T., LANDER G. H. et BELL M. I. Inclusion of local structure effects in theoretical x-ray resonant scattering amplitudes using ab initio x-ray-absorption spectra calculations. *Physical Review B*, 1998, vol 58, n°17, p 11215.
- [Davydov 65] DAVYDOV A. S. *Quantum Mechanics*. Pergamon Press, 1965.
- [Dimitrienko 83] DIMITRIENKO V. E. Forbidden reflections due to anisotropic x-ray susceptibility of crystals. *Acta Crystallographica*, 1983, vol 39, p 29.
- [Dosch 86] DOSCH H., BATTERMAN B. W. et WACK D. C. Depth-controlled grazing-incidence diffraction of synchrotron x radiation. *Physical Review Letters*, 1986, vol 56, n°11, p 1144.
- [Dosch 92] DOSCH H. *Critical phenomena at surfaces and interfaces*. Springer Verlag, 1992.
- [Favre-Nicolin 99] FAVRE-NICOLIN V. *Développement de la diffraction anormale dispersive, application à l'étude de structures modulées inorganiques et de macromolécules biologiques*. Thèse : Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 1999.
- [Favre-Nicolin 02] FAVRE-NICOLIN V. et CERNÝ R. Fox, 'free objects for crystallography' : a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 2002, vol 35, p 734.
- [Feidenhans'l 89] FEIDENHANS'L R. Surface structure determination by x-ray determination. *Surface Science Reports*, 1989, vol 10, n°3, p 105.
- [Finkelstein 92] FINKELSTEIN K. D., SHEN QUN et SHASTRI S. Resonant x-ray diffraction near the iron K edge in hematite ($\alpha - Fe_2O_3$). *Physical Review Letters*, 1992, vol 69, n°10, p 1612.
- [Frenkel 99] FRENKEL A. I., CROSS J. O., FANNING D. M. et ROBINSON I. K. DAFS analysis of magnetite. *Journal of Synchrotron Radiation*, 1999, vol 6, p 332.
- [Fricke 20] FRICKE H. The K-characteristic absorption frequencies for the chemical elements magnesium to chromium. *Physical Review*, 1920, vol 16, p 202.
- [Fukamachi 77] FUKAMACHI T., HOSOYA S., KAWAMURA T. et HASTINGS J. Measurements of integrated intensity near the absorption edge with synchrotron radiation. *Journal of Applied Crystallography*, 1977, vol 10, p 321.
- [García 00] GARCÍA J., SUBÍAS G., PROIETTI M. G., RENEVIER H., JOLY Y., HODEAU J.-L., BLASCO J., SÁNCHEZ M. C. et BÉRAR J.-F. Resonant "forbidden" reflections in magnetite. *Physical Review Letters*, 2000, vol 85, n°3, p 578.

-
- [Gogneau 03] GOGNEAU N., JALABERT D., MONROY E., SHIBATA T., TANAKA M. et DAUDIN B. Structure of GaN quantum dots grown under "modified Stranski-Krastanow" conditions on AlN. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol 94, n°4, p 2254.
- [Grenier 01a] GRENIER S. *Spectroscopie de diffraction résonnante. Etudes de nanostructures de semiconducteurs III-V et de l'ordre de charge dans $\alpha' - NaV_2O_5$* . Thèse : Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
- [Grenier 01b] GRENIER S., PROIETTI M. G., RENEVIER H., GONZALEZ L., GARCÍA J. M., GÉRARD J. M. et GARCÍA J. Glancing-angle diffraction anomalous fine structure of InAs quantum dots and quantum wires. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, vol 8, n°2, p 536.
- [Grenier 02a] GRENIER S., PROIETTI M. G., RENEVIER H., GONZALES L., GARCIA J. M. et GARCIA J. Grazing-incidence diffraction anomalous fine structure of InAs/InP(001) self-assembled quantum wires. *Europhysics Letters*, 2002, vol 57, n°4, p 499.
- [Grenier 02b] GRENIER S., TOADER A., LORENZO J. E., JOLY Y., GRENIER B., RAVY S., REGNAULT L. P., RENEVIER H. et HENRY J. Y. X-ray anomalous scattering investigations on the charge order in $\alpha' - NaV_2O_5$. *Physical Review B*, 2002, vol 65, p 180101.
- [Guinier 94] GUINIER A. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Dover Publications, 1994.
- [Hendrickson 91] HENDRICKSON W. A. Determination of macromolecular structures from anomalous diffraction of synchrotron radiation. *Science*, 1991, vol 254, n°5028, p 51.
- [Henke 93] HENKE B. L., GULLIKSON E. M. et DAVIS J. C. X-ray interactions : photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at e=50-30000 ev, z=1-92. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1993, vol 54, n°2, p 181.
- [Hodeau 95] HODEAU J.-L., VACINOVA J., GARREAU Y., FONTAINE A., HAGELSTEIN M., ELKAÏM E., LAURIAT J. P., PRAT A. et WOLFERS P. Diffraction anomalous fine structure measurements by using an energy/angular "dispersive diffraction" experimental setup. *Review of Scientific Instruments*, 1995, vol 66, p 1499.
- [Hummer 86] HUMMER K. et BILLY H. Experimental determination of triplet phases and enantiomorphs of non-centrosymmetric structures. I. theoretical considerations. *Acta Crystallographica A*, 1986, vol 42, p 127.
- [Hummer 89] HUMMER K., WECKERT E. et BONDZA H. Direct determination of triplet phases and enantiomorphs of non-centrosymmetric structures. II. experimental results. *Acta Crystallographica A*, 1989, vol 45, p 182.
- [Jackson 99] JACKSON J. D. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1999.
- [Jalabert 05] JALABERT D., CORAUX J., RENEVIER H., DAUDIN B., MANN-HO C., KWUN-BUM C., MOON D. W., LLORENS J. M., GARRO N., CROS A. et CRISTÓBAL A. GARCÍA. Deformation profile in GaN quantum dots : Medium-energy ion scattering experiments and theoretical calculations. *Physical Review B*, 2005, vol 72, p 115301.

- [James 62] JAMES R. W. *The optical principles of the diffraction of x-rays*. Ox Bow Press, 1962.
- [Karle 80] KARLE J. Some developments in anomalous dispersion for the structural investigation of macromolecular systems in biology. *International Journal of Quantum Chemistry Symposium*, 1980, vol 7, p 357.
- [Kegel 01] KEGEL I., METZGER T. H., LORKE A., PEISL J., STANGL J., BAUER G., NORDLUND K., SCHOENFELD W. V. et PETROFF P. M. Determination of strain fields and composition of self-organized quantum dots using x-ray diffraction. *Physical Review B*, 2001, vol 63, p 035318.
- [Kissel 95] KISSEL L., ZHOU B., ROY S. C., GUPTA S. K. SEN et PRATT R. H. The validity of form-factor, modified-form-factor and anomalous-scattering-factor approximations in elastic scattering calculations. *Acta Crystallographica A*, 1995, vol 51, p 271.
- [Kittel 70] KITTEL C. *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod, 1970.
- [Koningsberger 88] KONINGSBERGER D. C. et PRINS R. *X-ray absorption : principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. John Wiley and Sons, 1988.
- [Krivoglaz 95] KRIVOGLAZ M. A. *X-ray and neutron diffraction on nonideal crystals*. Springer, 1995.
- [Landau 66] LANDAU L. et LIFCHITZ E. *Théorie du champ*. Mir, 1966.
- [Leroy 04] LEROY F., LAZZARI R. et RENAUD G. Effects of near-neighbor correlations on the diffuse scattering from a one-dimensional paracrystal. *Acta Crystallographica A*, 2004, vol 60, n°6, p 565.
- [Leroy 05] LEROY F., RENAUD G., LETOUBLON A., LAZZARI R., MOTTET C. et GONIAKOWSKI J. Self-organized growth of nanoparticles on a surface patterned by a buried dislocation network. *Physical Review Letters*, 2005, vol 95, p 185501.
- [Letoublon 04] LETOUBLON A., FAVRE-NICOLIN V., RENEVIER H., PROIETTI M. G., MONAT C., GENDRY M., MARTRY O. et PRIESTER C. Strain, size, and composition of InAs quantum sticks embedded in InP determined via grazing incidence x-ray anomalous diffraction. *Physical Review Letters*, 2004, vol 92, n°18, p 186101.
- [Levine 89] LEVINE J. R., COHEN J. B., CHUNG Y. W. et GEORGOPOULOS P. Grazing-incidence small-angle x-ray scattering : new tool for studying thin film growth. *Journal of Applied Crystallography*, 1989, vol 22, p 528.
- [Malachias 03] MALACHIAS A., KYCIA S., MEDEIROS-RIBEIRO G., MAGALHAES-PANIAGO R., KAMINS T. I. et WILLIAMS R. STANLEY. 3d composition of epitaxial nanocrystals by anomalous x-ray diffraction : Observation of a Si-rich core in Ge domes on Si(100). *Physical Review Letters*, 2003, vol 91, n°17, p 176101.
- [Marra 79] MARRA W. C., EISENBERG P. et CHO A. Y. X-ray total-external-reflection-Bragg diffraction : A structural study of the GaAs-Al interface. *Journal of Applied Physics*, 1979, vol 50, n°11, p 6927.
- [Materlik 94] MATERLIK G., SPARKS C. J. et FISHER K. *Resonant Anomalous X-ray Scattering*. North Holland, 1994.

-
- [McIntyre 88] MCINTYRE G. J. et STANSFIELD R. F. D. A general lorentz correction for single-crystal diffractometers. *Acta Crystallographica A*, 1988, vol 44, p 257.
- [Meyer 99] MEYER D. C., RICHTER K., PAUFLER PETER et WAGNER G. X-ray analysis of the short-range order in the ordered-alloy domains of epitaxial (Ga,In)P layers by diffraction anomalous fine structure of superlattice reflections. *Physical Review B*, 1999, vol 59, n°23, p 15253.
- [Mikulik 99a] MIKULIK P. *X-ray reflectivity from planar and structured multilayers*. Thèse : Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 1999.
- [Mikulik 99b] MIKULIK P. et BAUMBACH T. X-ray reflection by rough multilayer gratings : Dynamical and kinematical scattering. *Physical Review B*, 1999, vol 59, n°11-15, p 7632.
- [Mizoguchi 04] MIZOGUCHI TERUYASU, TANAKA ISAO, YOSHIOKA SATORU, KUNISU MASAHIRO, YAMAMOTO TOMOYUKI et CHING W. Y. First-principles calculations of elnes and xanes of selected wide-gap materials : Dependence on crystal structure and orientation. *Physical Review B*, 2004, vol 70, p 045103.
- [Mott 49] MOTT N. F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society A*, 1949, vol 62, p 416.
- [Narayan 81] NARAYAN R. et RAMASESHAN S. Optimum choice of wavelengths in the anomalous scattering technique with synchrotron radiation. *Acta Crystallographica A*, 1981, vol 37, p 181.
- [Newville 93] NEWVILLE M., LIVINS P., YACOBY Y., REHR J. J. et STERN E. A. Near-edge x-ray-absorption fine structure of pb : A comparison of theory and experiment. *Physical Review B*, 1993, vol 47, n°21, p 14126.
- [Newville 98] NEWVILLE M. Feffit : Using feff to model xafs data. FEFFIT documentation, 1998.
- [Newville 01] NEWVILLE M. Ifeffit : interactive xafs analysis and feff fitting. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, vol 8, p 322.
- [Patterson 34] PATTERSON A. L. A fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Physical Review*, 1934, vol 46, p 372.
- [Pettifer 05] PETTIFER R. F., MATHON O., PASCARELLI S., COOKE M. D. et GIBBS M. R. J. Measurement of femtometre-scale atomic displacements by x-ray absorption spectroscopy. *Nature*, 2005, vol 435, p 78.
- [Phillips 80] PHILLIPS J. C. et HODGSON K. O. The use of anomalous diffraction patterns from macromolecules. *Acta Crystallographica A*, 1980, vol 36, p 856.
- [Pickering 93] PICKERING I. J., SANSONE M., MARSCH J. et GEORGE G. N. Diffraction anomalous fine structure : a new technique for probing local atomic environment. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, vol 115, n°14, p 6302.
- [Pietsch 04] PIETSCH U., HOLY V. et BAUMBACH T. *High-resolution X-ray scattering : from thin films to lateral nanostructures*. Springer Verlag, 2004.

- [Press 02] PRESS W. H., TEUKOLSKY S. A., VETTERLING W. T. et FLANNERY B. P. *Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing Second Edition*. Cambridge University Press, 2002.
- [Proietti 99] PROIETTI M. G., RENEVIER H., HODEAU J.-L., GARCIA J., BÉRAR J. F. et WOLFERS P. Diffraction-anomalous-fine-structure spectroscopy applied to the study of III-V strained semiconductors. *Physical Review B*, 1999, vol 59, p 5479.
- [Ramaseshan 75] RAMASESHAN S. et ABRAHAMS S. C. *Anomalous scattering - Proceedings of an Inter-congress conference*. Munksgaard, International Booksellers and Publishers Ltd., 1975.
- [Rauscher 99] RAUSCHER M., PANIAGO R., METZGER H., KOVATS Z., DOMKE J., PEISL J., PFANNES H.-D., SCHULZE J. et EISELE I. Grazing incidence small angle x-ray scattering from free-standing nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 1999, vol 86, p 6763.
- [Ravel 05] RAVEL B. et NEWVILLE M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for x-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005, vol 12, p 537.
- [Rehr 91] REHR J. J., D LEON J. MUSTRE, ZABINSKY S. I. et ALBERS R. C. Theoretical x-ray absorption fine structure standards. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, vol 113, n°14, p 5135.
- [Renaud 99] RENAUD G., BARBIER A. et ROBACH O. Growth, structure, and morphology of the Pd/MgO(001) interface : Epitaxial site and interfacial distance. *Physical Review B*, 1999, vol 60, n°8, p 5872.
- [Renaud 03] RENAUD G., LAZZARI R., REVENANT C., BARBIER A., NOBLET M., ULRICH O., LEROY F., JUPILLE J., BORENSZTEIN Y., HENRY C. R., DEVILLE J.-P., F. SCHEURER J. MANE-MANE et FRUCHART O. Real-time monitoring of growing nanoparticles. *Science*, 2003, vol 300, p 1416.
- [Renevier 97] RENEVIER H., HODEAU J.-L., WOLFERS P., ANDRIEU S., WEIGELT J. et FRAHM R. Selective study of Fe atoms at the interfaces of an Fe/Ir(100) superlattice by means of diffraction anomalous fine structure. *Physical Review Letters*, 1997, vol 78, p 2775.
- [Renevier 01a] RENEVIER H., JOLY Y., GARCÍA J., SUBÍAS G., PROIETTI M. G., HODEAU J.-L. et BLASCO J. Diffraction anomalous fine structure of forbidden Bragg reflections : charge localization and structure of the octahedral site in magnetite. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, vol 8, n°2, p 390.
- [Renevier 01b] RENEVIER H. Spectroscopie de diffraction résonnante - études de nanostructures et corrélations électroniques. Habilitation à diriger des recherches, 2001.
- [Renevier 03] RENEVIER H., GRENIER S., ARNAUD S., BÉRAR J. F., CAILLOT B., HODEAU J.-L., LÉTOUBLON A., PROIETTI M. G. et RAVEL B. Diffraction anomalous fine structure spectroscopy at the beam line BM2-D2AM at the European Synchrotron Radiation Facility. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2003, vol 10, p 435.
- [Sakurai 84] SAKURAI J. J. *Advanced quantum mechanics*. Addison-Wesley Publishing Company, 1984.

-
- [Sasaki 89] SASAKI S. Numerical tables of anomalous scattering factors calculated by the Cromer and Liberman method. *KEK Report*, 1989, vol 88, n°14, p 1.
- [Sayers 71] SAYERS D. A., STERN E. A. et LYTTLE F. W. New technique for investigating noncrystalline structures : Fourier analysis of the Extended X-Ray-Absorption Fine Structure. *Physical Review Letters*, 1971, vol 27, n°18, p 1204.
- [Schmidbauer 05] SCHMIDBAUER M., GRIGORIEV D., HANKE M., SCHÄFFER P., WIEBACH T. et KÖHLER R. Effects of grazing incidence conditions on the x-ray diffuse scattering from self-assembled nanoscale islands. *Physical Review B*, 2005, vol 71, p 115324.
- [Schulli 03] SCHULLI T. U., STANGL J., ZHONG Z., LECHNER R. T., SZTUCKI M., METZGER T. H. et BAUER G. Direct determination of strain and composition profiles in size islands by anomalous x-ray diffraction at high momentum transfer. *Physical Review Letters*, 2003, vol 90, n°6, p 066105.
- [Sinha 88] SINHA S. K., SIROTA E. B., GAROFF S. et STANLEY H. B. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Physical Review B*, 1988, vol 38, n°4, p 2297.
- [Stangl 04] STANGL J., HOLY V. et BAUER G. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures. *Reviews of Modern Physics*, 2004, vol 76, p 725.
- [Stokes 44] STOKES A. R. et WILSON A. J. C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. *Proceedings of the Physical Society*, 1944, vol 56, p 174.
- [Stragier 92] STRAGIER H., CROSS J. O., REHR J. J., SORENSEN L. B., BOULDIN C. E. et WOICIK J. C. Diffraction anomalous fine structure : A new x-ray structural technique. *Physical Review Letters*, 1992, vol 69, n°21, p 3064.
- [Stragier 93] STRAGIER H. J. *DAFS : a new x-ray structural technique*. Thèse : University of Washington, 1993.
- [Sève 97] SÈVE L. *Diffraction magnétique résonante des rayons X. Applications aux multicouches et films minces*. Thèse : Université Joseph Fourier, 1997.
- [Templeton 80] TEMPLETON D. H., TEMPLETON L. K., PHILLIPS J. C. et HODGSON K. O. Anomalous scattering of x-rays by cesium and cobalt measured with synchrotron radiation. *Acta Crystallographica*, 1980, vol A36, n°3, p 436.
- [Tweet 93] TWEET D. J., AKIMOTO K., HIROSAWA I., TATSUMI T., KIMURA H., MIZUKI J., SORENSEN L. B., BOULDIN C. E. et MATSUSHITA T. Structural study of the $Si/B(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ Ge_xSi_{1-x}(111)$ interface by spatially selective diffraction anomalous fine structure (DAFS). *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, vol 32, n°2, p 203.
- [Vineyard 82] VINEYARD G. H. Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces. *Physical Review B*, 1982, vol 26, p 4146.
- [Waasmaier 95] WAASMAIER D. et KIRFEL A. New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. *Acta Crystallographica*, 1995, vol A51, n°3, p 416.
- [Warren 90] WARREN B. E. *X-ray diffraction*. Dover Publications, 1990.

- [Welberry 85] WELBERRY T. R. Diffuse x-ray scattering and models of disorder. *Reports on Progress in Physics*, 1985, vol 48.
- [Williams 91] WILLIAMS A. A., THORNTON J. M. C., MACDONALD J. E., v SILFHOUT R. G., v. D VEEN J. F., FINNEY M. S., JOHNSON A. D. et NORRI C. Strain relaxation during the initial stages of growth in Ge/Si(001). *Physical Review B*, 1991, vol 43, p 5001.
- [Yoneda 63] YONEDA Y. Anomalous surface reflection of x-rays. *Physical Review*, 1963, vol 131, p 2010.
- [Zabinsky 95] ZABINSKY S. I., REHR J. J., ANKUDINOV A., ALBERS R. C. et ELLER M. J. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra. *Physical Review B*, 1995, vol 52, n°4, p 2995.

Chapitre 3

Mesure et analyse de la diffraction anormale et des structures fines en condition de diffraction pour des nanostructures

Nous présentons tout d'abord l'instrumentation utilisée pour une grande partie des travaux présentés dans ce manuscrit. Le dispositif expérimental, développé dans le groupe collaboratif de recherche (Collaborative Research Group, CRG) Diffraction et Diffusion Anomale multi-longueurs d'onde (D2AM), sur la ligne de lumière BM2 à l'installation Européenne de rayonnement synchrotron, (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF), est détaillé. L'optique de la ligne D2AM, le diffractomètre, ainsi que les réglages utilisés pour la mesure de la diffraction anormale et des oscillations de structure fine en condition de diffraction, sont présentés et discutés dans la première partie. Les deux autres parties sont consacrées à une étude détaillée d'un échantillon de boîtes quantiques GaN, par diffraction anormale multi-longueurs d'onde et analyse des structures fines en condition de diffraction. Au cours de ces deux parties, nous mettons en pratique les procédures d'analyse présentées au chapitre 2, pour étudier deux problèmes concrets : l'effet du champ de déformations et de la taille finie des îlots sur la largeur des pics de diffraction, et l'environnement local des atomes Ga dans les îlots.

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.1 | La ligne de lumière D2AM à l'ESRF | 120 |
| 3.1.1 | Eléments de l'optique | 120 |
| 3.1.2 | Exploration de l'espace réciproque | 121 |
| 3.1.3 | Alignement optique | 125 |
| 3.1.4 | Orientation des échantillons | 127 |
| 3.2 | Diffraction anormale multi-longueur d'onde pour les nanostructures . | 128 |
| 3.2.1 | Incidence sous-critique | 128 |
| 3.2.2 | Incidence sur-critique | 132 |
| 3.3 | Etude des structures fines en condition de diffraction | 132 |
| 3.3.1 | Mesure et extraction des oscillations EDAFS | 132 |
| 3.3.2 | Analyse de l'environnement local de Ga dans les îlots | 134 |

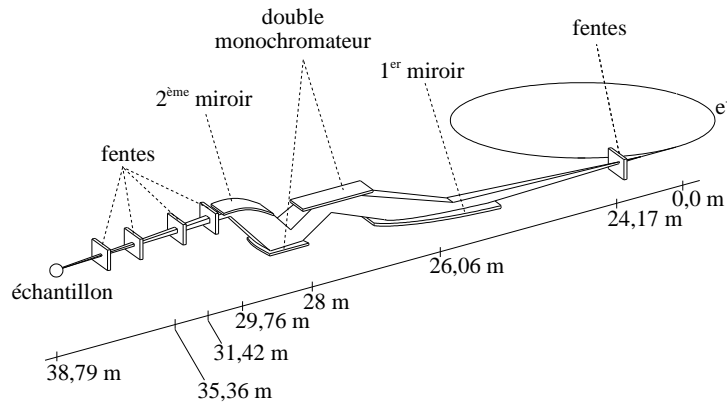


FIG. 3.1 : Eléments de l'optique sur la ligne de lumière D2AM à l'ESRF. Les deux dernières fentes sont solidaires du diffractomètre.

3.1 La ligne de lumière D2AM à l'ESRF

La ligne fonctionne avec le support scientifique actif de quatre laboratoires de Grenoble, LdC-CNRS, LTPCM-INPG, LSP-UJF et SP2M-CEA. Sa configuration permet de changer facilement l'énergie des photons X, sur une gamme d'énergie d'environ 1 keV, tout en gardant un point de focalisation très stable. Les mesures de diffraction résonante ou anormale, et des structures fines en condition de diffraction, sont une des spécificités de la ligne. Elles concernent aujourd'hui entre autres les nanostructures (puits, fils et boîtes quantiques), en particulier semiconductrices. Par ailleurs, une partie importante des études sur D2AM concerne la diffusion aux petits angles à haute résolution, notamment pour l'étude de couches minces déposées en surface [Guhr 05] et dans le domaine de la matière molle [László 04].

3.1.1 Eléments de l'optique

Les figures 3.1 et 3.2(a) donnent une représentation schématique et une photographie de l'optique de la ligne [Ferrer 98]. Les expériences de diffraction MAD et la spectroscopies X en condition de diffraction, qui réclament un point de focalisation et une intensité extrêmement stables sur environ 1 keV, sont particulièrement exigeantes et ont largement contribué à l'amélioration des qualités optiques de la ligne [Grenier 01, Renevier 03].

3.1.1.1 Source

La source de photons est un aimant de déviation de 0,8 T. L'optique fait une image de la source, et permet d'ajuster l'énergie des photons X entre 5 et 25 keV, tout en gardant fixe le point de focalisation, grâce à un double monochromateur à focalisation sagittale, disposé entre deux miroirs courbés cylindriquement. Le deuxième jeu de fentes (S2) est utilisé pour "nettoyer" le faisceau.

3.1.1.2 Monochromateur

Le monochromateur (figure 3.2(c)) est constitué de deux cristaux de Si. Le premier cristal est, au choix, un cristal de Si (111) ou (311). Au seuil K de Ga (10,367 keV) qui nous intéresse dans ce manuscrit, la largeur de Darwin du cristal (111) permet une résolution en énergie de l'ordre de 1 eV. Pour des énergies plus élevées, par exemple au seuil K de In (27,940 keV), le cristal (311) est préféré. Le second cristal du monochromateur est courbé pour une focalisation sagittale. La face inférieure du cristal présente des ailettes pour éviter la courbure anticlastique (figure 3.2(b)). Les ailettes provoquent des variations locales de la courbure du cristal, qui s'ajoutent à la courbure moyenne. Les régions situées au dessous des ailettes (0,8 mm) sont plus convergentes que les régions entre les ailettes (0,4 mm), et ont un point de focalisation plus proche (figure 3.3).

3.1.1.3 Miroirs

Les miroirs (figure 3.2(d,e)) fonctionnent sur le principe de la réflexion totale (voir section 2.4.2.2) des rayons X, en incidence rasante. Ainsi, les harmoniques d'énergie supérieure, pour lesquelles l'angle de réflexion total est plus faible, sont absorbées par les miroirs. Les deux miroirs sont constitués d'une couche de 40 nm de Pt, dont la rugosité est inférieure à 0,4 nm, déposée sur un cristal de silicium. Le premier miroir permet d'obtenir un faisceau collimaté et ainsi une résolution en énergie optimum. Il réduit la charge thermique sur le premier cristal. Le deuxième miroir, identique au premier, focalise le faisceau X dans le plan vertical.

3.1.2 Exploration de l'espace réciproque

L'espace réciproque est exploré en tournant des cercles solidaires de l'échantillon et du détecteur. Ainsi, l'espace réciproque peut être paramétré par les angles que font les différents cercles avec des positions de référence, ou, de façon équivalente, en fonction des coordonnées h , k et l de l'espace réciproque.

3.1.2.1 Diffractomètre huit cercles

Le diffractomètre est un équipement à multi-usages qui permet d'explorer une large gamme de l'espace réciproque.

Le diffractomètre est de type 4S+2D [You 99], c'est à dire quatre cercles pour l'échantillon (rotations μ , χ , φ et η) et deux pour le détecteur (rotations ν et δ) (figures 3.4(a,c)). En outre, deux cercles supplémentaires sur le bras détecteur sont dédiés à un analyseur qui permet de sélectionner précisément l'énergie du faisceau diffusé. Nous n'avons pas utilisé ces deux derniers cercles pour nos mesures. Les déplacements des différents cercles ont une précision meilleure que $0,001^\circ$. Compte tenu de l'encombrement autour du diffractomètre, les cercles ω , χ , ν et δ ont des déplacements limités. La sphère de confusion du diffractomètre, c'est à dire le lieu des positions occupées par le centre du diffractomètre lors des différents mouvements, a un rayon de 0,05 mm (mesure en 2003), tout à fait acceptable pour nos mesures.

Le diffractomètre comporte huit cercles, autorisant la sélection de la polarisation σ_i ($\vec{\varepsilon}_i$ perpendiculaire au plan d'incidence défini par \vec{k}_i et \vec{Q}) ou π_i ($\vec{\varepsilon}_i$, \vec{k}_i et \vec{Q} sont coplanaires) du faisceau X qui frappe l'échantillon (voir figure 2.5). Le diffractomètre repose sur une table utilisée pour son alignement.

Les mesures de diffraction présentées dans ce manuscrit ont été faites en fixant le cercle μ de telle sorte que le faisceau de rayons X frappe l'échantillon en incidence rasante. Par ailleurs,

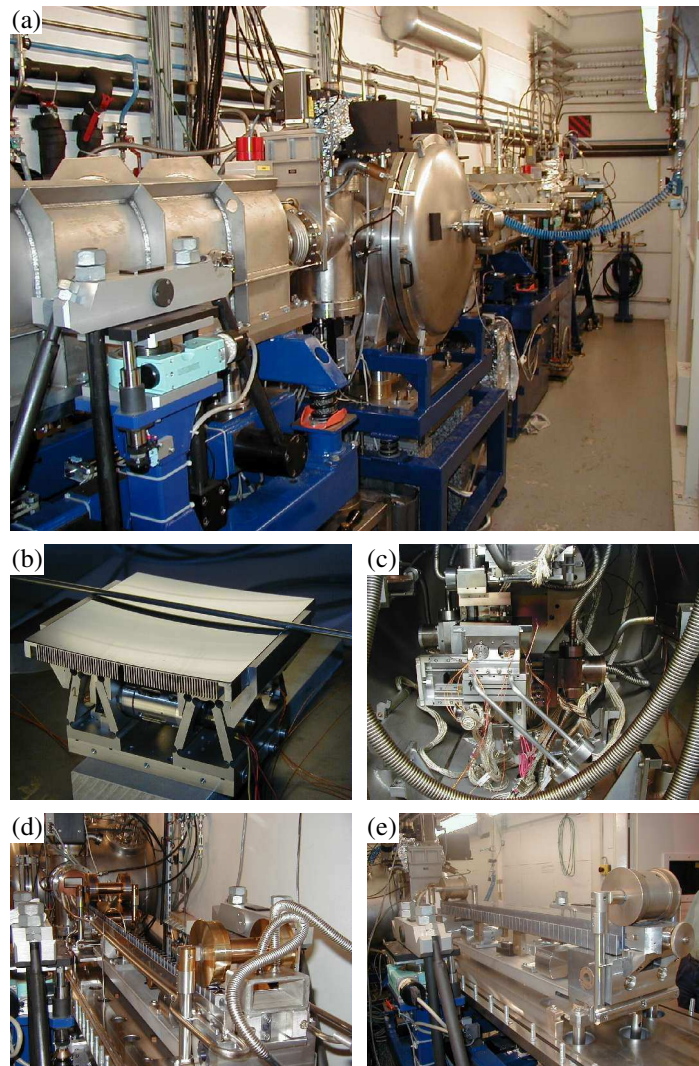


FIG. 3.2 : (a) Vue de la cabane optique de D2AM. (b) Courbeur du second cristal (à ailettes) monochromateur. (c) Double monochromateur, incluant le courbeur. (d) Premier miroir. (e) Second miroir.

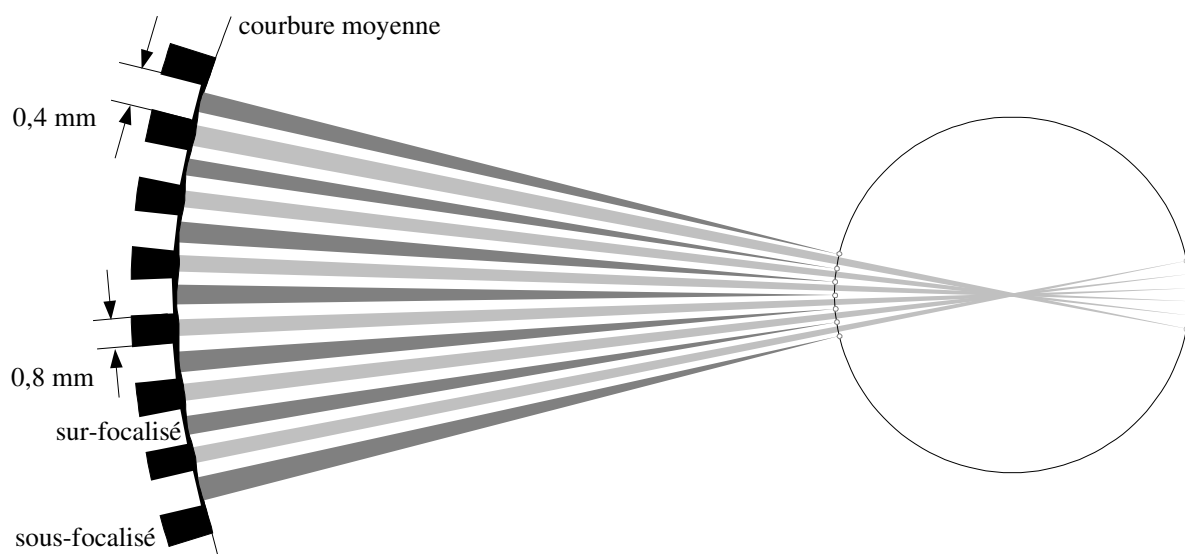


FIG. 3.3 : Représentation schématique d'une coupe du second cristal courbé du monochromateur. Points de focalisation des différentes régions à la surface du cristal. Les petits cercles vides signalent les points de convergence du faisceau. Lorsque le faisceau est sous-focalisé sur le centre du goniomètre, les renforcements d'intensité observés sur une caméra proviennent de régions du cristal situées entre les ailettes.

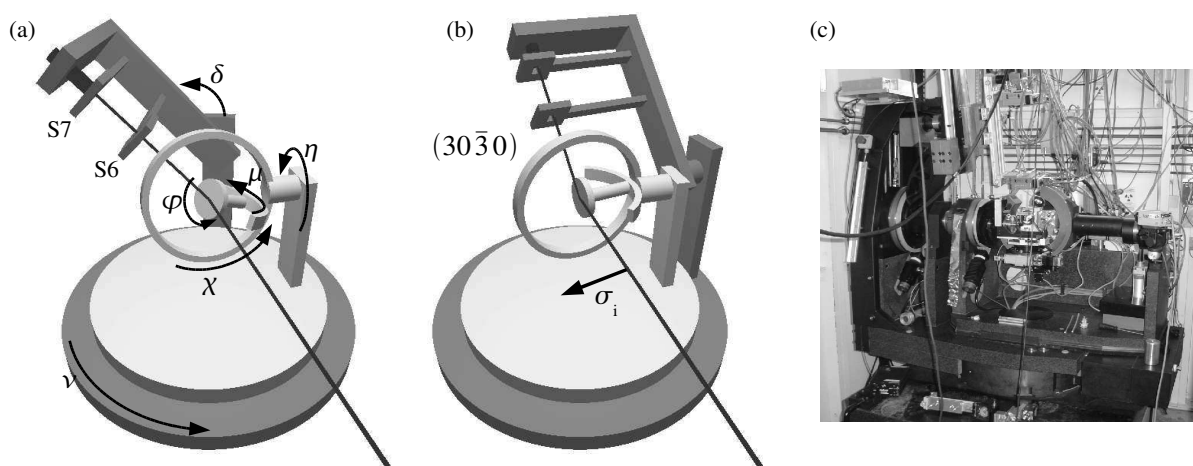


FIG. 3.4 : (a) Vue schématique du diffractomètre huit cercles, et description des angles. (b) Représentation schématique de la géométrie en incidence rasante utilisée pour la réflexion $(30\bar{3}0)$. (c) Photographie du diffractomètre.

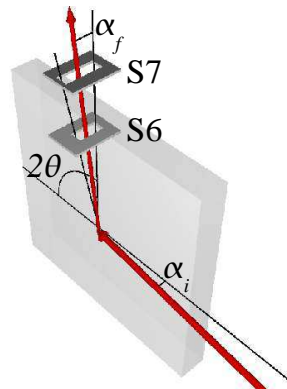


FIG. 3.5 : Géométrie de diffraction en incidence rasante pour une réflexion $(30\bar{3}0)$. Remarquer l'ouverture des fentes détecteur.

pour les mesures de diffraction en incidence rasante, les cercle η , ν et μ (angle d'incidence, α_i) étaient maintenus fixes, comme le montre la figure 3.4(b).

Pour une réflexion de type $(30\bar{3}0)$, dans le plan de la surface de l'échantillon, l'angle χ est maintenu à 90° , si bien que la polarisation σ_i du faisceau de rayons X est perpendiculaire à la surface. La condition de diffraction est recherchée au moyen de rotations d'angles φ ($= \theta$) et δ ($= 2\theta$). Pour une réflexion hors du plan, telle que $(30\bar{3}2)$, une rotation d'angle χ suffit. Quelle que soit la réflexion, le plan d'incidence était vertical.

3.1.2.2 Fentes détecteur

Deux jeux de fentes sont disposés sur le bras détecteur (voir figure 3.4) pour ajuster la résolution souhaitée dans l'espace réciproque, et pour sélectionner une région de l'échantillon (fentes verticales). Ces fentes sont réglées dans le faisceau direct. Le premier jeu de fente est situé à 260 mm de l'échantillon, le second à 650 mm. Entre les deux fentes, sur le parcours du faisceau diffracté, un tube est disposé dans lequel un vide primaire est maintenu, afin de limiter la diffusion par l'air.

Pour une réflexion dans le plan et dans la géométrie représentée sur la figure 3.4(b), les fentes sont fermées horizontalement à 2 mm. Avec de telles fentes, le détecteur voit 4,5 mm de l'échantillon le long du faisceau (pour $\delta \simeq 90^\circ$). En outre, la résolution sur la valeur de δ (2θ) est $0,09^\circ$, c'est à dire moins de 0,001 sur la valeur de h au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$ de GaN à 10,3 keV. En conséquence, au voisinage de cette réflexion, les paramètres structuraux d'une maille GaN sont déterminés avec une précision de l'ordre de 0,0001 nm. Pour la réflexion $(30\bar{3}0)$, nous avons systématiquement intégré le signal diffracté sur l'angle de sortie du faisceau α_f , sur environ 1° , comme le montre la figure 3.5, en ouvrant largement les fentes horizontales et en déplaçant les fentes de façon à intégrer le signal au dessus de la surface de l'échantillon. Pour une réflexion hors du plan, les fentes sont fermées verticalement et horizontalement à 2 ou 3 mm, dans la gamme d'énergie que nous utilisons (10-11 keV).

3.1.2.3 Environnement échantillon

L'échantillon est collé par de la cire sur un support en laiton, disposé sur une tête goniométrique autorisant translations et rotations. A l'aide d'une caméra visant le centre du goniomètre,

la position de l'échantillon est ajustée. Deux berceaux perpendiculaires sont ensuite ajustés pour aligner la normale à la surface de l'échantillon avec l'axe du cercle φ du diffractomètre. Cette opération est contrôlée en repérant la position sur un écran d'un faisceau laser réfléchi, au cours d'une rotation de 180° de l'angle φ . Pour un écran situé à 1,5 m de l'échantillon, un déplacement de 1 mm du spot laser sur l'écran correspond à un angle d'environ $0,015^\circ$ entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe du cercle φ , tout à fait acceptable.

L'échantillon peut être placé dans une enceinte en Be, au sein de laquelle un vide primaire est maintenu. Ainsi, l'oxydation par l'ozone créée par ionisation de l'air est évitée.

3.1.2.4 Détection

Pour les mesures présentées dans ce manuscrit, le détecteur utilisé est ponctuel. Il s'agit d'un photomultiplicateur avec un scintillateur NaI. Ce type de détecteur offre une grande dynamique (de 0 à 1×10^5 coups par secondes) et un temps de réponse réduit, plus faible que celui de l'électronique associée. On lui préfère cependant de plus en plus des détecteurs à une dimension (par exemple Vantec, de Bruker) pour la cartographie de l'espace réciproque, qui présentent aujourd'hui de bonnes dynamiques de mesure et permettent de réduire considérablement les temps d'acquisition. Les détecteurs à deux dimensions, plus onéreux, sont une solution intéressante, même si des problèmes importants subsistent dans une géométrie en incidence rasante, notamment pour définir un angle de diffusion de façon univoque sur l'ensemble de la région de l'échantillon illuminée par le faisceau.

Des atténuateurs sont placés dans le faisceau direct avant l'échantillon, pour ne pas saturer le détecteur dans le faisceau direct ou au voisinage des pics de diffraction intenses des substrats. Ces atténuateurs sont des feuilles d'Al d'épaisseurs variables (1600, 800, 400 et 200 μm), dont l'absorption est calibrée dans le faisceau direct.

Un signal proportionnel à l'intensité I_0 du faisceau direct frappant l'échantillon est mesuré au moyen d'un moniteur, constitué d'une photodiode Canberra détectant la fluorescence d'une feuille de Ti de 4 μm d'épaisseur, placée sous vide dans le trajet du faisceau de rayons X. Cette mesure est primordiale, puisqu'elle permet de corriger les variations d'intensité mesurées en condition de diffraction qui n'ont pas pour origine un effet anomal. Ainsi, la mesure de l'intensité diffractée est corrigée des variations de I_0 avec l'énergie et le temps.

3.1.3 Alignement optique

Les expériences MAD nécessitent une bonne stabilité de la position et de l'intensité du faisceau sur une centaine d'eV avant et après le seuil d'absorption d'un élément. Pour la spectroscopie DAFS, les exigences sont bien plus importantes, puisque les variations de l'intensité (hors bruit), doivent être limitées sur 1 keV à environ 0,1 %. En outre, compte tenu de la durée des mesures, plusieurs heures typiquement sur un aimant de déviation, une grande stabilité dans le temps est indispensable. Afin de réaliser un tel montage optique, dont le point de focalisation doit très peu varier avec la longueur d'onde, la courbure des deux miroirs, la position angulaire du second miroir, l'accord entre les deux cristaux du monochromateur (tuning) et les axes du second cristal (courbé) du monochromateur doivent être ajustés. Pour la géométrie en incidence rasante, cet achromat doit présenter des qualités extrêmes de stabilité. En effet, un échantillon de 4 mm de diamètre tel que ceux que nous utilisons, incliné de $0,15^\circ$, n'intercepte que $10\mu\text{m}$ du faisceau. Cette taille fixe un ordre d'idée de la stabilité horizontale que doit présenter le faisceau. De par sa structure en ailettes, le second cristal du monochromateur induit une aberration de focalisation qui structure le faisceau. Il est donc très difficile de maintenir une focalisation stable

pour l'ensemble du faisceau sur l'étendue de la gamme d'énergie utilisée. Pour cette raison, seule une partie limitée du second cristal, pour laquelle le point de focalisation est défini de façon univoque, est utilisée. Cette partie correspond à l'espace entre deux ailettes. La focalisation est tout d'abord ajustée pour amener la partie gauche du cercle matérialisé sur la figure 3.3 sur une caméra situé au centre du diffractomètre (caméra dite ESRF), ou sera placé l'échantillon. Parmi les différents points de focalisation correspondant chacun à une région située entre deux ailettes, un seul sera utilisé pour les mesures : celui situé le plus au fond de la goulotte formée par le second cristal. Pour ce faire, l'espacement horizontal des fentes en avant de l'optique (S1) est diminué.

L'axe de la goulotte du second cristal est ajusté par rapport à l'axe du faisceau (mouvement χ du second cristal du monochromateur), afin que le faisceau reste fixe horizontalement en fonction de l'énergie. Pour une énergie en milieu de gamme, l'espace entre les deux cristaux du monochromateur (mouvement utx du second cristal) est réglé pour que le faisceau frappe le second miroir en son centre. L'accord entre les deux cristaux du monochromateur permet d'optimiser l'intensité du faisceau, et de maintenir la position verticale du faisceau en fonction de l'énergie.

En fonction de l'énergie, il est possible d'ajuster la focalisation en courbant le second cristal. Cependant, pour la spectroscopie DAFS, seule la région du second cristal comprise entre deux ailettes au fond de la goulotte du second cristal est utilisée. La focalisation varie peu avec l'énergie sur une gamme de 1 keV autour d'un seuil d'absorption. Pour cette raison, il ne sera pas nécessaire pour les mesures d'utiliser une focalisation dynamique avec l'énergie. En revanche, il est nécessaire, pour que le faisceau ne se déplace pas verticalement au cours d'un balayage en énergie, d'accorder les deux cristaux du monochromateur. A cet effet, quelques optimisations à au moins trois énergies sont utilisées pour interpoler linéairement la position du second cristal sur toute la gamme d'énergie utilisée.

Il faut enfin faire passer le faisceau par le centre du diffractomètre. Pour cela, on dispose au centre du diffractomètre une sphère de petite dimension ($\simeq 1$ mm de diamètre), que l'on déplace dans le trajet du faisceau en déplaçant l'ensemble du diffractomètre sur la table qui le supporte. Au cours de cette opération il faut veiller à ce que le faisceau passe par le centre du jeu de fentes (S4) solidaire du diffractomètre, situé en aval du centre. De la sorte, les positions des différents cercles sont parfaitement définies par rapport à l'axe du faisceau.

Une fois l'alignement, terminé, le faisceau mesure au niveau du centre du diffractomètre $100 \mu m$ dans la direction verticale, et $200 \mu m$ dans la direction horizontale. Dans la géométrie que nous utilisons, représentée sur la figure 3.4(b)), la divergence horizontale du faisceau est donnée par la taille de la région éclairée sur le second cristal du monochromateur, et par la distance entre le point de focalisation du faisceau X et le second cristal. Nous n'éclairons qu'une région entre deux ailettes du second cristal, située au fond de la goulotte (0,4 mm). Compte tenu de la taille horizontale du faisceau au niveau du centre du diffractomètre ($200 \mu m$), et de la distance entre le second cristal et le centre du diffractomètre (10,7 m), la divergence horizontale du faisceau est de $0,001^\circ$, ce qui définit la résolution sur l'angle d'incidence α_i du faisceau avec la surface de l'échantillon.

Il convient enfin de calibrer précisément l'énergie, en mesurant, par exemple, l'absorption du faisceau direct à travers un échantillon simple utilisé comme référence. Pour toutes les mesures présentées dans ce manuscrit, nous avons utilisé une pastille de GaAs.

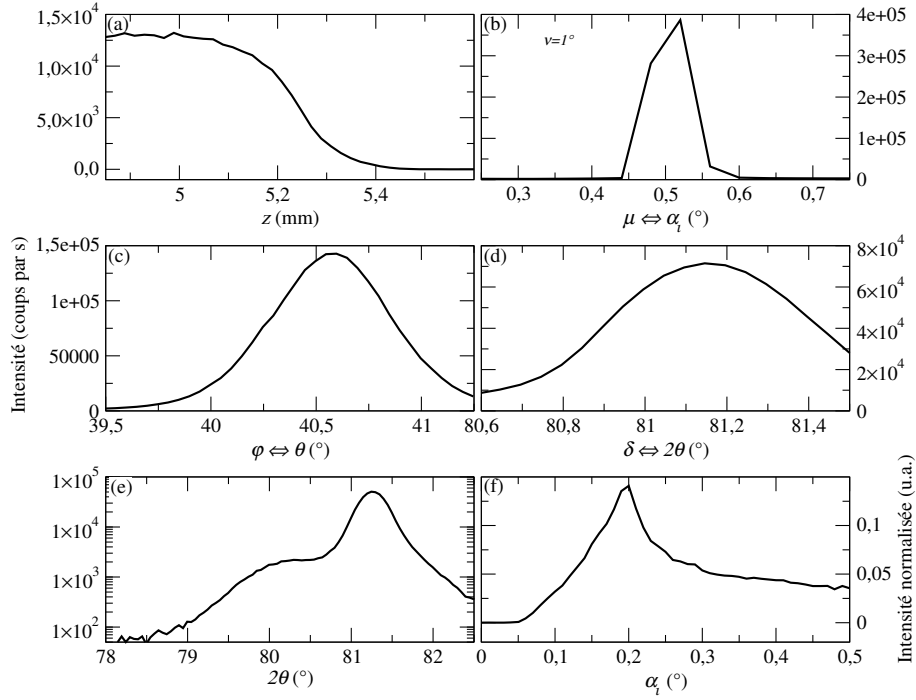


FIG. 3.6 : Orientation d'un échantillon à 10,6 keV. (a) Déplacement z de l'échantillon dans le faisceau direct. (b) Balayage μ de l'échantillon, pour un angle $\nu = 1^\circ$ du bras détecteur ($\delta = 0^\circ$). (c) Balayage de l'angle φ ($\simeq \theta$) de l'échantillon au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) d'un pseudo substrat AlN. (d) Balayage de l'angle δ ($\simeq 2\theta$) du détecteur au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) d'un pseudo-substrat AlN. (e) Balayage $\theta - 2\theta$ au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) d'un pseudo-substrat AlN. La contribution à l'intensité diffractée, autour de $80,2^\circ$, provient des îlots de GaN. (f) Balayage de l'angle α_i d'incidence, aux valeurs de θ et 2θ correspondant à la contribution des îlots GaN.

3.1.4 Orientation des échantillons

Afin de déterminer la matrice d'orientation d'un échantillon, qui établit la correspondance entre angles du diffractomètre et coordonnées h , k et l de l'espace réciproque, quelques réflexions du substrat sont recherchées : des réflexions dans le plan de la surface, avec des angles d'incidence et de sortie rasants, ou des réflexions perpendiculaires à la surface, à grands angles.

Nous détaillons ci-dessous la procédure d'orientation d'un échantillon d'îlots de GaN déposés sur un pseudo-substrat d'AlN (couche épaisse) sur saphir, et recouverts de 5 MC d'AlN, pour la réflexion dans le plan (30 $\bar{3}$ 0). La géométrie utilisée est celle représentée sur la figure 3.4(b). La normale à la surface de l'échantillon est tout d'abord orientée parallèlement à l'axe du cercle φ du diffractomètre. Dans cette géométrie, l'angle δ correspond à l'angle 2θ de diffraction.

Les fentes détecteur sont fermées à 2 mm horizontalement. L'échantillon est tout d'abord translaté horizontalement dans le faisceau jusqu'à couper le faisceau direct. Lorsque le faisceau coupe l'échantillon en sa moitié, l'intensité du faisceau est diminuée de moitié (figure 3.6(a)). Afin de régler l'origine de l'angle μ , c'est à dire l'angle d'incidence α_i du faisceau sur la surface de l'échantillon, le bras détecteur initialement placé dans le faisceau direct est déplacé selon ν de 1° (par exemple), et l'angle μ balayé pour mesurer un maximum d'intensité (figure 3.6(b)). Cette valeur de μ est réglée à $0,5^\circ$.

Pour localiser approximativement la réflexion du substrat, les fentes verticales sont largement ouvertes, l'angle δ du bras détecteur est réglé à la valeur approximative pour la réflexion $(30\bar{3}0)$ d'AlN, et l'angle φ de l'échantillon est balayé dans une large gamme. Pour une meilleure précision sur la mesure des angles δ et φ correspondant à la réflexion, les fentes sont ensuite fermées à 2 mm horizontalement. De proche en proche, en maximisant l'intensité, les valeurs de δ et φ sont affinées (figure 3.6(c,d)). Enfin, un diagramme de diffraction $\phi - 2\delta$ est mesuré. Sur la figure 3.6(e), le pic de diffraction du substrat, qui servira de référence pour la matrice d'orientation, est clairement identifié. Une seconde contribution est visible, qui correspond aux îlots de GaN. Nous avons mesuré l'intensité diffractée en fonction de α_i (figure 3.6(f)). Le pic d'intensité observé est un effet dynamique interprété dans le cadre de la DWBA (voir section 2.4.4). Il repère l'angle critique de réflexion totale à la surface de l'échantillon.

Pour les mesures d'intensité en fonction de l'énergie, on évitera la région de l'angle critique, où les variations de l'intensité diffractée sont rapides. On préférera des valeurs proches de $0,5 \times \alpha_c$ (sous-critique) et de $1,5 \times \alpha_c$ (sur-critique). Le choix de l'angle d'incidence repose le plus souvent sur un compromis entre sensibilité à la surface et temps de comptage. Par exemple, pour $\alpha_i = 0,15^\circ$, un échantillon de $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ intercepte $10 \mu\text{m}$ environ horizontalement du faisceau incident, qui mesure $200 \mu\text{m}$ dans cette direction. Pour un tel angle d'incidence, la profondeur de pénétration au voisinage du seuil K du Ga est d'environ 3 nm (voir section 2.4.2.3). Pour comparaison, avec $\alpha_i = 0,3^\circ$, l'échantillon intercepte deux fois plus de faisceau, ce qui réduit notablement le temps de comptage. En revanche, la sensibilité de surface est moins bonne, puisque la profondeur de pénétration vaut quelques 100 nm.

3.2 Diffraction anormale multi-longueur d'onde pour les nanostructures

3.2.1 Incidence sous-critique

Nous détaillons à présent les mesures et l'analyse de la diffraction anormale multi-longueurs d'onde (MAD) pour la réflexion $(30\bar{3}0)$ dans le plan, en incidence sous-critique ($\alpha_i \sim 0,15^\circ$). L'échantillon est un plan d'îlots GaN déposés sur un pseudo-substrat AlN et recouvert de 5 MC d'AlN. La géométrie utilisée est décrite sur la figure 3.7. Les fentes détecteur sont largement ouvertes (voir figure 3.5). L'étude de réflexions hors du plan, telles que la $(30\bar{3}2)$, sera présentée dans la section 6.3.

3.2.1.1 Diffraction mono-longueur d'onde par des îlots épitaxiés

Afin d'obtenir des informations structurales dans le plan de la surface de l'échantillon, dans la direction $[30\bar{3}0]$, nous avons mesuré l'intensité diffusée par l'échantillon le long de la composante radiale $\|\vec{Q}_r\| = 4\pi \sin\theta/\lambda$, dans le plan de l'échantillon, du vecteur de diffusion \vec{Q} (voir section 2.2.2.1). En fonction de $\|\vec{Q}_r\|$, l'intensité décrit des maxima d'intensité lorsque la condition de Bragg est vérifiée, c'est à dire lorsque $\|\vec{Q}_r\| = 2\pi/d_{30\bar{3}0}$, où $d_{30\bar{3}0}$ est la distance entre les plans $(30\bar{3}0)$ (voir section 2.2.2.1). En d'autres termes, un balayage de l'intensité diffusée en fonction de $\|\vec{Q}_r\|$ permet de sonder les distances atomiques, dans le plan, caractéristiques d'un échantillon. Les pics d'intensité qui se produisent pour la condition de Bragg ont une largeur donnée, en raison notamment d'effets de taille et des champs de déformations (voir section 2.2.3).

Un tel balayage de l'intensité diffusée avec $\|\vec{Q}_r\|$ est obtenu en déplaçant le bras détecteur (2θ) deux fois plus vite que l'échantillon (θ), à partir d'une position $(\theta, 2\theta)$ de diffraction, pour le substrat le plus souvent. Un spectre $\theta - 2\theta$ est représenté sur la figure 3.6(e). Il peut être

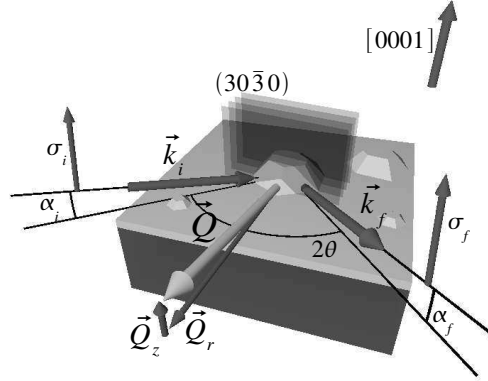


FIG. 3.7 : Géométrie de diffraction en incidence rasante pour une réflexion $(30\bar{3}0)$. Par rapport à la figure 3.5, une rotation de 90° a été opérée. La polarisation σ_i du faisceau X est perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

représenté de façon équivalente en fonction de la coordonnée h de l'espace réciproque, puisque θ et h sont reliés par la loi de Bragg $2d_{30\bar{3}0}\sin\theta = \lambda$, avec $d_{30\bar{3}0} = \frac{\sqrt{3}a}{2h}$, a étant le paramètre de maille dans le plan (voir section 2.2.2.3).

La figure 3.8(a) montre l'intensité mesurée en fonction de h pour quelques énergies au voisinage du seuil d'absorption K du Ga. Un pic intense autour de $h \sim 3,00$ se distingue nettement. C'est la réflexion $(30\bar{3}0)$ du pseudo-substrat d'AlN relaxé, pour lequel $h \sim 3,00$ correspond à un paramètre de maille $a_{AlN} = 0,3112$ nm. Un second pic est identifié autour de $h < 3$. Il s'agit de la réflexion $(30\bar{3}0)$ d'une autre région de l'échantillon, avec un paramètre de maille a , pour laquelle la distance entre plans $(30\bar{3}0)$ est $\frac{\sqrt{3}a}{2 \times 3}$, ou $\frac{\sqrt{3}a_{AlN}}{2 \times h}$ en prenant le pic d'AlN comme référence. En conséquence, le deuxième pic correspond à une région où $a = a_{AlN} \frac{3}{h}$ est plus grand que a_{AlN} . Cette région comprend donc nécessairement GaN, mais aussi, pourquoi pas, une partie d'AlN contrainte et/ou mélangé à GaN. En particulier, la couche d'AlN déposée sur les îlots, ainsi que l'AlN du substrat immédiatement en dessous des îlots, pourraient contribuer au pic des îlots. Pour s'en assurer, il faudrait connaître la contribution des atomes des îlots spécifiquement, à savoir les atomes Ga. La mesure de l'intensité ne donne cependant accès qu'au module de la somme des amplitudes des différents atomes, qui n'est pas, dans le cas général, la somme des carrés des amplitudes des différents atomes, en raison de phénomènes d'interférence.

3.2.1.2 Mesures MAD

Pour contourner cette difficulté, une sélectivité chimique est nécessaire. C'est l'objet des mesures MAD d'intensité diffusée à plusieurs énergies au voisinage du seuil K du Ga (10,367 keV). Nous avons montré à la section 2.3.2.1 que des mesures à trois énergies suffisent à extraire la contribution du Ga si les corrections anormales f'_{Ga} et f''_{Ga} sont connues par ailleurs. Cependant, nous avons conclu qu'une dizaine de mesures, à des énergies bien réparties autour du seuil et décrivant correctement les variations de f'_{Ga} et f''_{Ga} , permettent d'augmenter la précision et la fiabilité des extractions. La figure 3.8(b) représente les énergies que nous avons utilisées, une douzaine, s'étalant sur 100 eV avant et après le seuil, avec un pas de 1 à 2 eV au voisinage du seuil pour décrire les variations brutales de f'_{Ga} et f''_{Ga} . f''_{Ga} a au préalable été mesurée pour un

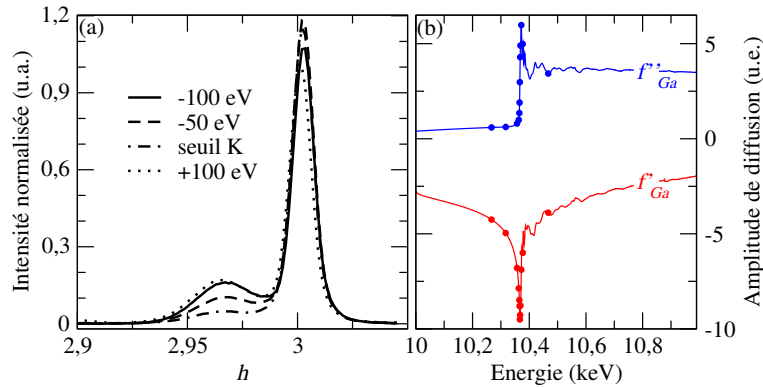


FIG. 3.8 : (a) Intensité mesurée selon la direction h de l'espace réciproque, au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$, avant (-100 et -50 eV), après (+100 eV) et au seuil d'absorption du Ga (10.367 keV) pour un échantillon d'îlots de GaN déposés sur un pseudo-substrat d'AlN et recouverts de 5 MC d'AlN. (b) Corrections anormales au facteur de diffusion atomique de Ga, déduites de mesures d'absorption. Les cercles sont les points utilisés pour les mesures MAD.

échantillon GaN massif, par des mesures EXAFS, et f'_{Ga} déduit par transformation de Kramers Kronig (voir section 2.1.3.2). Dans la gamme d'énergie utilisée, les corrections anormales pour les autres atomes de l'échantillon, Al et N, sont inchangées (elles sont quasi-nulles). Les mesures MAD permettent donc de localiser les atomes Ga spécifiquement dans l'espace réciproque, dans le cas qui nous intéresse selon la direction h .

La figure 3.8(a) montre les variations de l'intensité diffusée en fonction de h , pour quelques énergies au voisinage du seuil K de Ga. Des variations très importantes avec l'énergie sont observées pour le pic situé autour de $h = 2,966$. Ces variations confirment la présence de Ga dans cette région de l'espace réciproque. Des variations sont aussi observées sur le pic du substrat. Ces variations peuvent indiquer la présence de Ga dans cette région, pourquoi pas celui de la couche de mouillage, contrainte dans le plan au substrat. Elles peuvent tout aussi bien être créées artificiellement par la finesse du pic du substrat, qu'il est quasiment impossible de décrire de façon reproductible, même à énergie fixe.

L'étape suivante consiste à extraire quantitativement, pour chaque point h , la contribution des atomes Ga, selon la procédure décrite dans la section 2.3.2.3. Il convient de rappeler que, compte tenu de l'incidence sous-critique, des effets de DWBA marqués se produisent, et compliquent *a priori* l'analyse. Cependant, dans le cas où le matériau sous les îlots comprend une faible proportion d'atomes anormaux, comme c'est le cas pour la couche de mouillage sur le substrat AlN, le traitement du MAD selon le formalisme décrit dans la section 2.3.2.1 permet de déterminer les facteurs de structure partiels des atomes Ga, F_{Ga} , des atomes non anormaux $F_{Al,N}$ et de l'ensemble des atomes, $F_T = F_{Ga} + F_{Al,N}$ (paragraphe 2.4.4.3).

La figure 3.9(a) montre les modules $\|F_T\|$, $\|F_{Ga}\|$ et $\|F_{Al,N}\|$ extraits des mesures MAD, à l'aide du code NanoMAD (voir section 2.3.2.5). Quelques profils d'intensité en fonction de l'énergie, expérimentaux et affinés, pour des points h particuliers, sont retranscrits (figures 3.9(b-d)). Les deux pics en $h = 2,966$ et $h = 3,006$ (figures 3.9(b,c)) ont des signatures très différentes. Loin des pics de diffraction, en $h \sim 3,04$, la signature, en forme de f''_{Ga} , est un effet de fluorescence extrêmement faible.

Le pic principal de $\|F_{Ga}\|$ ($h = 2,966$), correspond à un paramètre de maille $a_{GaN} = a_{AlN} \times 3/2,966 = 0,3149 \pm 0,0002$ nm. Il est créé par le Ga des boîtes GaN, où le paramètre de maille est

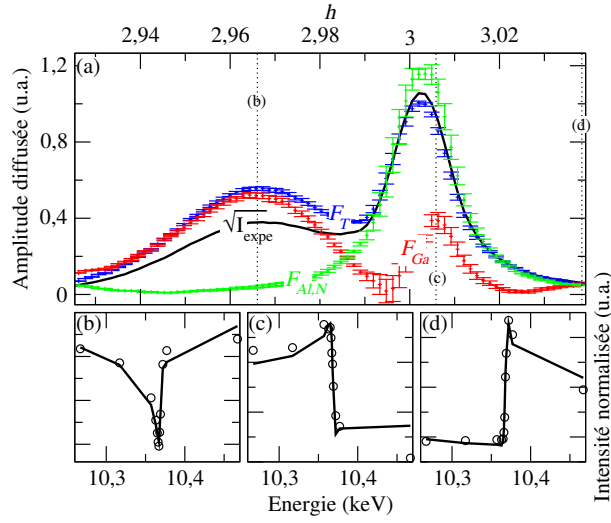


FIG. 3.9 : (a) Contributions F_T , F_{Ga} et $F_{N=Al,N}$ extraites avec le code NanoMAD, à partir de mesures MAD pour un échantillon d'îlots de GaN déposés sur un pseudo-substrat d'AlN et recouverts de 5 MC d'AlN, en fonction de h , au voisinage de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0), pour $\alpha_i = 0,15^\circ$. Pour comparaison, la racine carrée de l'intensité mesurée à 10,267 keV est reproduite. Variations d'intensité mesurées (cercles) et affinées par NanoMAD (traits pleins) en $h=2,966$ (b), $h=3,007$ (c) et $h=3,038$ (d).

donc partiellement relaxé, par rapport à une couche de GaN pseudomorphique sur un substrat AlN ($a = 0,3112$ nm). Un second pic est observé pour $h = 3,006$, qui pourrait correspondre au Ga contenu dans la couche de mouillage, pseudomorphique. Cependant, la finesse du pic du substrat (mieux appréciée sur la figure 3.8(a) qui représente l'intensité, et non sa racine carrée), rend la procédure d'extraction peu fiable dans cette région h .

En dehors de la région du substrat, $\|F_{Al,N}\|$ est presque partout nul. On s'attendrait pourtant à trouver une contribution des atomes N contenus dans les îlots pour $h = 2,966$, comme pour Ga. Pour la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) cependant, l'angle θ de diffusion est tel que le facteur de diffusion de Thomson pour N est très faible. Pour des réflexions à plus bas angles, la contribution de N devient notable.

3.2.1.3 Largeur de la contribution du Ga des îlots

La largeur de $\|F_{Ga}\|$ selon la direction h a essentiellement deux origines : le diamètre fini des îlots, et le champ de déformation, c'est à dire la distribution de paramètres de maille dans l'îlot. Nous avons explicité ces deux effets dans la section 2.2.3, en fonction du vecteur de diffusion \vec{Q}_r dans le plan. L'élargissement de la contribution du Ga, dû à l'effet de taille, $\Delta Q_{r,t} = 2\pi K/L$, où L est le diamètre et K une constante proche de l'unité, est indépendant de $\|Q_r\|$ et donc de la réflexion choisie. L'élargissement créé par les champs de déformations, $\Delta Q_{r,déf} = \|\vec{Q}_r\| \Delta a_{GaN}/a_{GaN}$, où $\Delta a_{GaN}/a_{GaN}$ est l'amplitude du champ de déformation, dépend quant à lui de la réflexion choisie. Cette différence de comportement avec $\|\vec{Q}_r\|$ permet de discriminer les deux types d'élargissement. En supposant que les deux sources d'élargissement sont indépendantes, l'élargissement total du pic s'écrit $\Delta Q_r = \sqrt{\Delta Q_{r,t}^2 + \Delta Q_{r,déf}^2}$ [Renaud 99].

Pour un plan d'îlots GaN recouvert de 5 MC d'AlN, nous avons extrait des mesures MAD

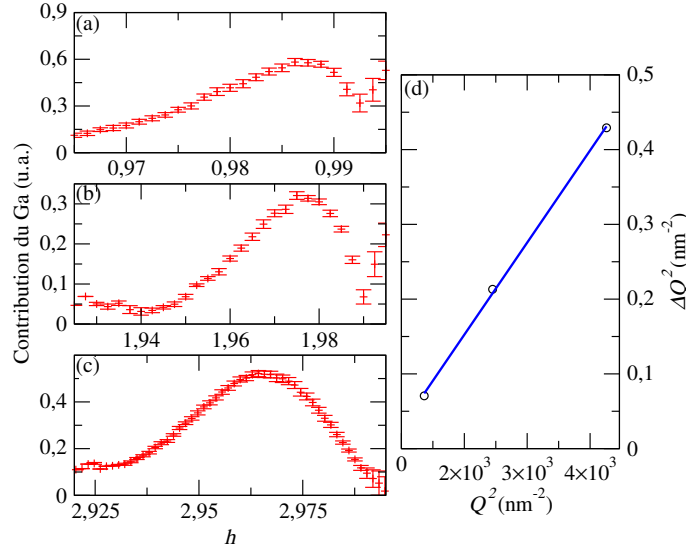


FIG. 3.10 : Contributions de Ga déduites des mesures MAD, selon h , au voisinage des réflexions $(10\bar{1}0)$ (a), $(20\bar{2}0)$ (b), $(30\bar{3}0)$ (c). (d) Carré des largeurs à mi-hauteur des contributions de Ga pour les trois réflexions, selon le vecteur de diffusion, en fonction de la norme au carré du vecteur de diffusion (cercles) et régression linéaire (trait plein).

faites autour des réflexions $(10\bar{1}0)$, $(20\bar{2}0)$ et $(30\bar{3}0)$, $\|F_{Ga}\|$ (figure 3.10(a-c)). La largeur à mi-hauteur de $\|F_{Ga}\|$, exprimée selon $\|\vec{Q}_r\|$, évolue linéairement avec l'ordre de la réflexion (figure 3.10(d)). Nous trouvons $\Delta Q_r^2 = 2,9246 \times 10^{-2} + 8,2156 \times 10^{-5} \times \|\vec{Q}_r\|^2$, c'est à dire $L = 33$ nm et $\Delta a_{GaN}/a_{GaN} = 0,9$ %. En d'autres termes, l'élargissement dû à l'effet de taille est de $0,17 \text{ nm}^{-1}$, celui dû au champ de déformation est de $0,40 \text{ nm}^{-1}$ pour la réflexion $(30\bar{3}0)$ où $Q_r \sim 69 \text{ nm}^{-1}$. L'élargissement des pics, pour ces îlots faiblement recouverts, provient donc essentiellement du champ de déformation.

3.2.2 Incidence sur-critique

Le régime sur-critique, pour $\alpha_i = 0,3^\circ$ par exemple, est indéniablement moins exigeant que le régime sous-critique. En effet, les temps de comptage y sont plus courts, puisque l'échantillon intercepte une plus grosse portion du faisceau X, et l'intensité diffractée est plus stable vis à vis des petites variations éventuelles de α_i (voir figure 3.6(f)). En outre, au-delà de l'angle critique, les effets de DWBA sont limités, comme nous l'avons justifié dans la section 2.4.4.3, et, si le matériau sous les îlots de GaN contient une faible proportion d'atomes anomaux, comme c'est le cas pour la couche de mouillage sur le substrat AlN, un traitement cinématique du MAD est justifié (voir paragraphe 2.4.4.3).

3.3 Etude des structures fines en condition de diffraction

3.3.1 Mesure et extraction des oscillations EDAFS

L'intensité diffractée est mesurée en un point fixe de l'espace réciproque, en fonction de l'énergie, avec des temps de comptage suffisants pour mesurer les oscillations EDAFS. Pour

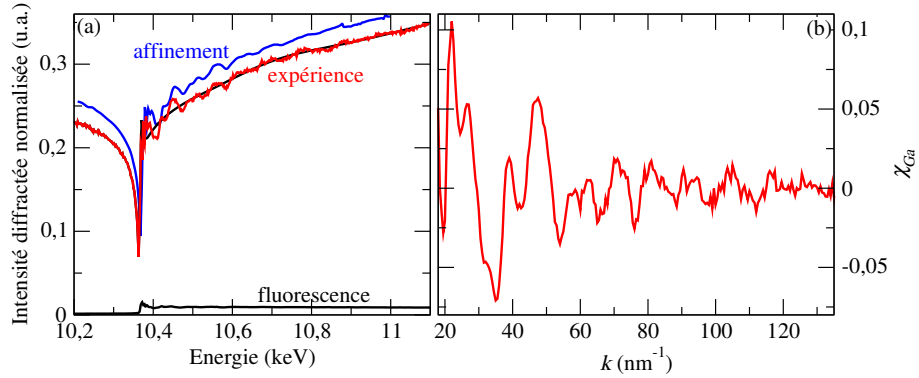


FIG. 3.11 : (a) Intensité diffractée normalisée en fonction de l'énergie au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$, en $h = 2,966$, pour $\alpha_i = 0,3^\circ$, pour un échantillon d'îlots de GaN sur pseudo-substrat d'AlN, recouvertes par 5 MC d'AlN. En trait fin, la ligne de base a été ajustée à l'aide du code AUTOBK. décalé verticalement, un ajustement du profil de l'intensité diffractée obtenu dans un formalisme cinématique, est représenté. La fluorescence, mesurée dans des conditions similaires, est montrée. (b) Oscillations EDAFS par rapport à la ligne de base.

rester au même point de l'espace réciproque, il faut, pour chaque énergie, déplacer de façon adéquate le bras détecteur (2θ) et l'échantillon (θ). Le spectre expérimental reproduit sur la figure 3.11(a) a été mesuré pour le même échantillon que précédemment, c'est à dire un plan d'îlots de GaN sur un pseudo-substrat d'AlN, recouvert par 5 MC d'AlN. La mesure a été faite au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$ pour GaN dans les îlots, c'est à dire en $h = 2,966$ d'après l'analyse MAD présentée ci-dessus. La géométrie utilisée est toujours celle décrite sur les figures 3.4(b) et 3.7, avec des fentes verticales réglées à 2 mm, et des fentes horizontales ouvertes pour intégrer largement les contributions diffractées en fonction de l'angle de sortie α_f (voir figure 3.5). L'angle d'incidence est ajusté à $\alpha_i = 0,3^\circ$, où l'intensité diffractée est relativement peu sensible à de légères variations de α_i (figure 3.6(f)). En outre, avec cet angle d'incidence sur-critique, les effets de DWBA sont limités, ce qui simplifie l'interprétation et l'analyse (paragraphe 2.4.4.3). Notons que le spectre présenté a été mesuré en six heures sur la ligne D2AM de l'ESRF.

Dans la géométrie que nous utilisons, la polarisation \vec{e} du faisceau de rayons X est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, qui coïncide avec la direction $[0001]$. Dans l'approximation dipolaire, le hamiltonien d'interaction entre électron et photon est proportionnel à $\vec{e} \cdot \vec{r}$. Pour une polarisation selon $[0001]$, la contribution au signal EDAFS des atomes hors du plan est renforcée, la contribution des atomes dans le plan est nulle. En conséquence, les oscillations EDAFS sont très sensibles au paramètre de maille c pour cette polarisation.

La ligne de base I_0 du spectre EDAFS après le seuil d'absorption est affinée avec le code AUTOBK [Newville 93]², comme nous l'avons décrit dans la section 2.3.3.3. Dans l'espace R des distances à l'atome central (Ga), l'affinement de I_{lisse} est limité à 0,1 nm. Près du seuil, I_{lisse} est laissée libre de ne pas suivre les variations très rapides d'intensité expérimentale. A l'extrémité supérieure de la gamme en énergie, nous imposons une contrainte à la procédure d'affinement de I_{lisse} pour que l'intensité expérimentale soit correctement reproduite. Sur la figure 3.13(b), les oscillations par rapport à la ligne de base ont été extraites, dans l'espace du nombre d'onde

²Une interface graphique est proposée par le code ATHENA [Ravel 05], utilisé habituellement pour la mise en forme des données EXAFS. Nous l'utilisons pour affiner la ligne de base. Ensuite, nous soustrayons et normalisons l'intensité à cette ligne de base pour extraire le signal EDAFS.

$k = \sqrt{2m(E - E_{seuil})/\hbar^2}$ du photoélectron, avec E_{seuil} l'énergie du seuil d'absorption. A un facteur cristallographique S_D près (voir 2.3.3.2), ce sont les oscillations EDAFS.

3.3.2 Analyse de l'environnement local de Ga dans les îlots

Pour pouvoir appliquer le formalisme cinématique au premier ordre détaillé dans la section 2.3.3.2 et s'appuyer sur les outils d'analyse existant pour l'analyse de l'EXAFS, il faut connaître le paramètre cristallographique S_D , et le déphasage $\varphi_0 - \varphi_{Ga}$. Ces deux grandeurs sont déterminées en affinant le profil de l'intensité diffractée en fonction de l'énergie (section 2.3.3.2), comme on le fait pour l'analyse du MAD. Ici, la mesure de l'intensité diffractée est faite à de nombreuses valeurs de l'énergie, ce qui entraîne une grande précision sur la détermination de S_D et $\varphi_0 - \varphi_{Ga}$. La figure 3.11 montre l'intensité diffractée mesurée en fonction de l'énergie au voisinage du seuil K de Ga, et la fluorescence de l'échantillon mesurée dans les mêmes conditions. Le profil de l'intensité corrigée de la fluorescence a été affiné en incluant l'efficacité du détecteur, selon les principes du MAD (voir section 2.3.2). Nous trouvons $S_D = 2,4$ u.e. (unités électroniques) et $\varphi_0 - \varphi_{Ga} = 16^\circ$. S_D varie peu avec l'énergie en dehors de la proche région du seuil d'absorption, et sera supposé constant ou approximé par une droite dans la région au delà du seuil.

Au point $h = 2,966$, les atomes Ga appartiennent à une structure cristallographique de paramètre de maille dans le plan $a = 0,3149$ nm, qui correspond au paramètre de maille moyen dans les îlots (voir section 3.2.1.2). Les oscillations EDAFS mesurées en ce point sont donc sensibles à l'environnement local moyen des atomes Ga dans un îlot. L'analyse des oscillations est menée selon l'équation (2.72) avec un seul type d'atome, dans une structure cristallographique uniforme dont les paramètres de maille sont ceux, en moyenne, de la maille GaN dans un îlot. Les champs de déformations sont pris en compte sous la forme de facteurs de Debye-Waller statiques sur la position des atomes dans la maille moyenne. Une approche alternative consiste à envisager l'ensemble des atomes Ga d'un îlot, chaque atome possédant un environnement local spécifique du fait des champs de déformations. Cette approche, présentée dans la section 4.4, suppose connu l'environnement local de chaque atome, ce qui est possible avec des simulations par éléments finis des champs de déformations.

L'affinement de l'environnement local d'un atome Ga, dans une structure cristallographique uniforme ayant les paramètres de maille moyens d'un îlot, est conduit avec l'interface ARTEMIS [Ravel 05] du code IFEFFIT [Newville 01], sur la base de calculs *ab initio* des amplitudes et phases des divers chemins de diffusion fournis par le code FEF8 [Ankudinov 98] (voir section 2.3.3.3). Pour ces calculs *ab initio*, nous utilisons un cluster GaN de rayon 0,52 nm, incluant 77 premiers voisins, répartis sur les sites d'une structure wurtzite idéale uniforme non distordue, de paramètres de maille $a_0 = 0,3180$ nm et $c_0 = 0,5193$ nm. Nous supposons que les phases et amplitudes calculées par FEF8 restent inchangées pour des paramètres de maille légèrement différents du cas idéal, comme c'est le cas pour l'environnement local réel des atomes Ga dans l'échantillon que nous étudions.

3.3.2.1 Modélisation de l'environnement local

L'interdiffusion éventuelle Ga/Al dans les îlots est prise en compte sous la forme d'une proportion x d'atomes Al substituant les atomes Ga dans les îlots. Les amplitudes et les phases des chemins de diffusion du photoélectron autour de l'atome central Ga sont calculées pour un cluster d'AlN, de rayon 0,52 nm. Les chemins correspondant à ce cluster seront multipliés par x , et ceux se rapportant au cluster GaN par $1 - x$, le paramètre x étant un paramètre ajustable, pour chaque chemin de diffusion multiple du photoélectron.

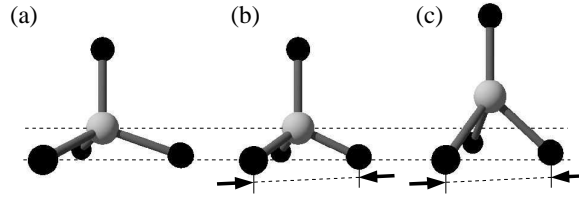


FIG. 3.12 : Plus proches voisins d'un atome Ga (gris clair) : (a) maille relaxée, (b) maille contractée dans le plan, avec des liaisons contractées, et (c) maille contractée dans le plan, avec des liaisons indéformables.

Les champs de déformations sont décrits par des facteurs de Debye-Waller statiques qui s'ajoutent à des facteurs dynamiques d'origine thermique. Ces facteurs diminuent l'amplitude des chemins de diffusions (voir section 2.3.3.3), et sont des paramètres à ajuster. Dans la section 4.4, nous verrons qu'il est possible d'améliorer cette description des champs de déformations.

Pour la maille non distordue ($a_0 = 0,3180$ nm et $c_0 = 0,5193$ nm), les distances entre atome central et premiers voisins, c'est à dire les longueurs des liaisons Ga-N, sont toutes les mêmes (figure 3.12(a)). Dans un matériau en épitaxie sur un autre, comme c'est le cas pour GaN sur AlN dans l'échantillon qui nous intéresse, la maille est distordue, étirée dans le plan de croissance puisque la maille AlN est plus petite que celle de GaN. Les liaisons Ga-N dans le plan de l'interface sont-elles comprimées en conséquence (figure 3.12(b)), et alors différentes des liaisons Ga-N hors plan ? Cette possibilité ne peut être écartée, et doit être envisagée pour déterminer l'environnement local des atomes Ga.

3.3.2.2 Paramétrisation

Les deux premières couches d'atomes ne mettent en jeu qu'un nombre restreint de chemins de diffusion. A partir de la troisième couche en revanche, ce nombre devient considérable. La procédure d'affinement des divers paramètres qui caractérisent l'environnement local des atomes Ga n'est, pour cette raison, fiable que pour les deux premières couches de voisins. Nous limiterons donc l'analyse des oscillations à $R < 0,35$ nm. Pour autant, les contributions de chemins de diffusion multiple (Multiple Scattering, MS) et de chemins impliquant des atomes au-delà des deuxièmes voisins peuvent s'étaler largement, y compris en dessous de 0,45 nm, et doivent donc être prises en compte dans cette région. Par ailleurs, avant 0,11 nm, les oscillations sont difficiles à reproduire avec la ligne de base I_{lisse} . Nous n'ajusterons pas cette région des oscillations.

Le tableau 3.1 résume les 10 chemins de diffusion que nous avons utilisés. Pour chacun de ces chemins, la longueur effective, un facteur de Debye-Waller (statique+thermiques), et une variation de l'énergie de seuil E_{seuil} peuvent être pris en compte. Ce dernier paramètre permet de corriger les erreurs sur les valeurs théoriques des phases données par FEFF8. A raison de trois paramètres par chemin, plus l'interdiffusion x , 33 paramètres sont nécessaires pour affiner l'environnement local. Ce nombre doit être réduit pour espérer obtenir un ajustement fiable. Pour ce faire, nous exprimons, autant que possible, les longueurs effectives des 10 chemins, $\{r_{\Gamma}\}_{\Gamma=1..10}$ en fonction des paramètres de maille a et c de la maille cristalline. Par ailleurs, nous attribuons à des chemins impliquant des branches identiques des coefficients de Debye-Waller identiques, et, au-delà des deuxièmes voisins, nous exprimons le facteur de Debye-Waller dans le modèle de Debye [Sevillano 79], pour une température de Debye de 600 K [Katsikini 99]. Enfin, le décalage dans la position de E_{seuil} sera le même pour tous les chemins d'un même cluster (GaN ou AlN),

TAB. 3.1 : Chemins de diffusion utilisés pour affiner l'environnement local des atomes Ga, dans une maille wurtzite de paramètres de maille a et c , leur amplitude (amp.), leur dégénérescence (dég.), leur longueur effective (r_{eff}), la nature et la position des atomes impliqués. \perp et $//$ repèrent les chemins parallèles et perpendiculaires à la direction $[0001]$. Le symbole (*) signale les chemins correspondant à un atome de Ga dans un cluster d'AlN. Les positions sont exprimées dans la maille hexagonale.

| chemin | couche | nature | r_{eff} (nm) | amp. | dég. | | x_h | y_h | z_h |
|--------|--------|-------------|----------------------------------|-------|------|----|--------|--------|---------|
| 1 | I | GaN \perp | r_1 | 100 | 1 | Ga | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | N | 0 | 0 | $-3/8c$ |
| 2 | I | GaN | r_2 | 27,3 | 3 | Ga | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | N | $1/3a$ | $2/3a$ | $1/8c$ |
| 3 | II | GaGa $//$ | $r_3 = a$ | 3,0 | 6 | Ga | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | Ga | 0 | a | 0 |
| 4 | II | GaGa | $r_4 = \sqrt{1/3a^2 + 1/4c^2}$ | 104,6 | 6 | Ga | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | Ga | $1/3a$ | $2/3a$ | $1/2c$ |
| 5 | III | GaN \perp | r_5 | 26,7 | 1 | Ga | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | N | 0 | 0 | $5/8c$ |
| 6 | IV | GaN | $r_6 = \sqrt{a^2 + 9/64c^2}$ | 29,0 | 6 | Ga | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | N | a | 0 | $-3/8c$ |
| 7 | V | GaGa | $r_7 = \sqrt{4/3a^2 + 1/4c^2}$ | 20,7 | 6 | Ga | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | Ga | $4/3a$ | $2/3a$ | $1/2c$ |
| 8 | V | GaN | $r_8 = \sqrt{a^2 + 25/64c^2}$ | 31,6 | 6 | Ga | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | Ga | 0 | a | $5/8c$ |
| 4* | II | GaAl | $r_4^* = \sqrt{1/3a^2 + 1/4c^2}$ | 86,8 | 6 | Ga | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | Al | $1/3a$ | $2/3a$ | $1/2c$ |
| 7* | V | GaAl | $r_7^* = \sqrt{4/3a^2 + 1/4c^2}$ | 13,3 | 6 | Ga | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | Al | $4/3a$ | $2/3a$ | $1/2c$ |

soit en tout deux paramètres supplémentaires.

La polarisation du faisceau est prise en compte dans les calculs FEFF8, qui distinguent notamment deux catégories de premiers voisins N : celui orienté selon $[0001]$ (chemin 1) et les trois autres, équivalents (chemin 2). Pour rendre compte de la possible compression des liaisons Ga-N perpendiculairement à $[0001]$, sous l'effet de la contrainte induite par AlN dans GaN, nous supposons *a priori* différentes les longueurs r_1 et r_2 des chemins 1 et 2.

Les chemins 1 et 5 impliquent deux atomes alignés selon $[0001]$. Il serait restrictif de supposer que les longueurs effectives correspondantes s'expriment simplement en fonction de c . Ceci signifierait que les liaisons sont nécessairement allongées ou comprimées par la contrainte imposée, alors que les liaisons peuvent subir une simple rotation. Pour cette raison, r_1 et r_5 ne seront pas exprimés en fonction de c .

Au total, les différents chemins impliquent cinq paramètres indépendants pour les longueurs effectives, deux pour le décalage de E_{seuil} , trois paramètres pour décrire les facteurs Debye-Waller. L'interdiffusion introduit un paramètre supplémentaire. En tout, 11 paramètres sont à affiner.

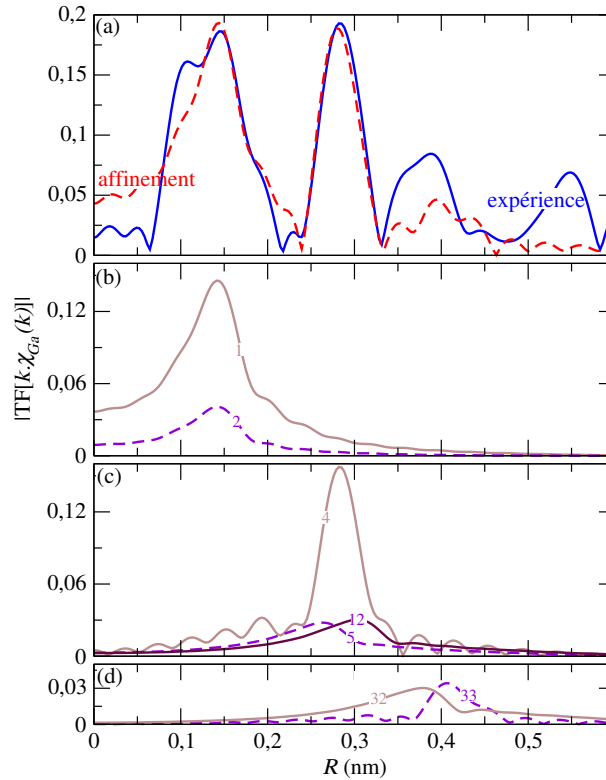


FIG. 3.13 : (a) Module de la Transformée de Fourier de $k \times \chi_{Ga}(k)$, en fonction de la demi-distance R à l'atome central, et meilleur affinement. (b) Chemins de diffusion avec les atomes premiers voisins. (c) Chemins de diffusion avec les atomes deuxièmes voisins. (d) Chemins de diffusion avec les troisièmes voisins. La graduation de l'axe des ordonnées est identique pour (a-d).

3.3.2.3 Résultats de l'affinement

La figure 3.13(a) montre le meilleur affinement des oscillations EDAFS entre $R=0,11$ et $0,35$ nm avec 10 chemins de diffusion et 11 paramètres indépendants. Les figures 3.13(b-d) montrent les contributions des premiers, seconds, et troisièmes voisins, d'amplitude non négligeable, qui ont été utilisés pour l'affinement. Les atomes correspondant aux six premiers chemins sont représentés sur la figure 3.14.

La proportion Al/Ga autour des atomes Ga dans les îlots, déduite de l'affinement, est $x = 10 \pm 10$ %. Comme nous le montrerons au chapitre 5, la couche d'AlN de 5 MC déposée sur le plan de boîtes épouse parfaitement les boîtes. D'après une analyse AFM (voir section 4.1) d'un échantillon d'îlots non recouverts par de l'AlN, synthétisé dans les mêmes conditions que l'échantillon qui nous intéresse, les îlots ont un rapport d'aspect hauteur sur diamètre proche de 0,1. Pour de tels îlots (en forme de pyramide hexagonale tronquée, voir section 1.3.7.1), les atomes Ga situés à la surface représentent approximativement 20 % du nombre total d'atomes Ga. Ces atomes ont dans leur proche environnement, comme deuxièmes voisins notamment, une moitié d'atomes Al et une moitié d'atomes Ga. En moyenne, les atomes Ga sont donc entourés d'environ 10 % d'atomes Al. C'est justement la proportion obtenue par l'affinement de l'environnement local des atomes Ga de l'îlot. En d'autres termes, en dehors de l'interface entre les îlots et la couverture d'AlN, l'environnement local des atomes Ga ne comprend pas d'Al.

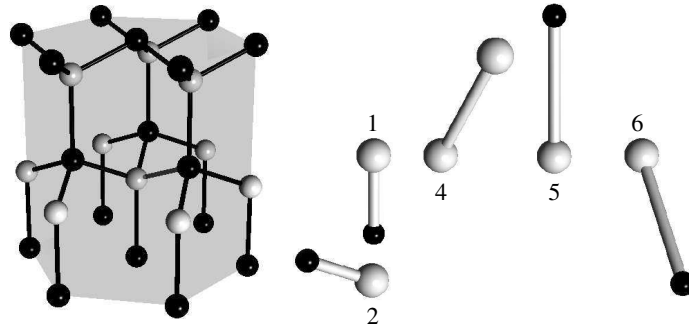


FIG. 3.14 : Représentation schématique d'une maille wurtzite, et chemins de diffusion prédominants entre $R=0$ et 0.6 nm (voir texte). Les atomes gris sont des atomes de métal, Ga ou Al, les noirs des atomes N.

Les îlots sont donc dénués d'interdiffusion. Cette observation quantitative est cohérente avec des travaux par TEM [Arlery 99, Sarigiannidou 06].

L'affinement ne montre pas de différences notables entre les longueurs effectives du premier et du deuxième chemin de diffusion, impliquant seulement les premiers voisins. En conséquence, la contrainte imposée par la relation d'épitaxie à l'interface entre GaN et le pseudo-susstrat d'AlN n'induit pas de déformation des liaisons Ga-N, mais plutôt des rotations de ces liaisons (figure 3.12(c)). Un tel comportement a été mis en évidence pour d'autres semiconducteurs contraints, Si/Ge [Woicik 91] et InGaAs/GaAs [Proietti 95] notamment.

Les rotations des liaisons Ga-N induisent des changements dans les longueurs effectives des chemins 4, 6, 7, 8, 4^* et 8^* , par rapport à la maille wurtzite idéale. Dans le tableau 3.1, ces longueurs sont exprimées en fonction de a et de c . Notons que la valeur de a est imposée par la valeur $h = 2,966$ choisie pour mesurer les oscillations EDAFS. On peut donc déduire de la longueur effective du chemin 4, affinée à $r_4 = 0,3179$ nm, la valeur de c correspondante. Nous trouvons $c = 0,522 \pm 0,002$ nm.

Puisque les liaisons Ga-N sont sensiblement inextensibles, la position selon R du signal provenant de la couche des premiers voisins ne dépend pas de la déformation dans les îlots. Il n'en est pas de même pour la position du signal correspondant aux seconds voisins. Avec une polarisation selon $[0001]$ telle que celle que nous avons utilisée, les oscillations EDAFS ne comprennent qu'une très faible contribution du troisième chemin (voir tableau 3.1). La contribution des seconds voisins se résume donc à celle du quatrième chemin, dont la longueur effective vaut $r_4 = \sqrt{1/3a^2 + 1/4c^2}$. La position selon R de la contribution de la seconde couche dépend donc à la fois de a et de c . Nous trouvons $r_4 = 0,3179$ nm. Pour déduire c de cette valeur, il faut connaître a . C'est le cas puisque les oscillations sont mesurées pour $h = 2,966$, c'est à dire pour une région (les îlots) dont le paramètre de maille moyen dans le plan est $a = 0,3149$ nm. Nous en déduisons $c = 0,522 \pm 0,002$ nm.

Enfin, nous trouvons pour les premiers et deuxièmes voisins un facteur de Debye-Waller de $4 \times 10^{-5} \text{ nm}^2$, qui correspond à une distribution de longueur effective des chemins proche de 1 %. Ce chiffre est en bon accord avec l'amplitude du champ de déformation déterminée par MAD pour plusieurs réflexions cristallographiques (voir section 3.2.1.3).

Bibliographie

- [Ankudinov 98] ANKUDINOV A. L., RAVEL B., REHR J. J. et CONRADSON S. D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B*, 1998, vol 58, p 7565.
- [Arlery 99] ARLERY M., ROUVIÈRE J. L., WIDMANN F., DAUDIN B., FEUILLET G. et MARIETTE H. Quantitative characterization of GaN quantum-dot structures in AlN by high-resolution transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 1999, vol 74, n°22, p 3287.
- [Ferrer 98] FERRER J.-L., SIMON J.-P., BÉRAR J.-F., CAILLOT B., FANCHON E., KAÏ-KATI O., ARNAUD S., GUIDOTTI M., PIROCCHI M. et ROTH M. D2AM, a beamline with a high-intensity point-focusing fixed-exit monochromator for multiwavelength anomalous diffraction experiments. *Journal of Synchrotron Radiation*, 1998, vol 5, p 1346.
- [Grenier 01] GRENIER S. *Spectroscopie de diffraction résonnante. Etudes de nanostructures de semiconducteurs III-V et de l'ordre de charge dans α' - NaV_2O_5* . Thèse : Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
- [Guhr 05] GUHR I. L., RIEDLINGER B., MARET M., MAZUR U., BARTH A., TREUBEL F., ALBRECHT M. et SCHATZ G. Structural and magnetic properties of $\text{CrPt}_3(111)$ films grown on $\text{WSe}_2(0001)$. *Journal of Applied Physics*, 2005, vol 98, p 063520.
- [Katsikini 99] KATSIKINI M., ROSSNER H., FIEBER-ERDMANN M., HOLUB-KRAPPE E., MOUSTAKAS T. D. et PALOURA E. C. Gallium K-edge EXAFS measurements on cubic and hexagonal GaN. *Journal of Synchrotron Radiation*, 1999, vol 9, n°3, p 561.
- [László 04] LÁSZLÓ K., MARTHI K., ROCHAS C., EHRBURGER-DOLLE F., LIVET F. et GEISSLER E. Morphological investigation of chemically treated poly(ethylene terephthalate)-based activated carbons. *Langmuir*, 2004, vol 20, n°4, p 1321.
- [Newville 93] NEWVILLE M., LIVINS P., YACOBY Y., REHR J. J. et STERN E. A. Near-edge x-ray-absorption fine structure of pb : A comparison of theory and experiment. *Physical Review B*, 1993, vol 47, n°21, p 14126.
- [Newville 01] NEWVILLE M. Ifeffit : interactive xafs analysis and feff fitting. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, vol 8, p 322.
- [Proietti 95] PROIETTI M. G., TURCHINI S., GARCÍA J., LAMBLE G., MARTELLI F. et PROSPERI T. Glancing-angle extended x-ray absorption fine structure study of strained InGaAs/GaAs heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 1995, vol 78, n°11, p 6574.

- [Ravel 05] RAVEL B. et NEWVILLE M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for x-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005, vol 12, p 537.
- [Renaud 99] RENAUD G., BARBIER A. et ROBACH O. Growth, structure, and morphology of the Pd/MgO(001) interface : Epitaxial site and interfacial distance. *Physical Review B*, 1999, vol 60, n°8, p 5872.
- [Renevier 03] RENEVIER H., GRENIER S., ARNAUD S., BÉRAR J. F., CAILLOT B., HODEAU J.-L., LÉTOUBLON A., PROIETTI M. G. et RAVEL B. Diffraction anomalous fine structure spectroscopy at the beam line BM2-D2AM at the European Synchrotron Radiation Facility. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2003, vol 10, p 435.
- [Sarigiannidou 06] SARIGIANNIDOU E., MONROY E., GOGNEAU N., RADTKE G., BAYLE-GUILLEMAUD P., BELLET-AMALRIC E., DAUDIN B. et ROUVIÈRE J.-L. Comparison of the structural quality in Ga-face and N-face polarity GaN/AlN multiple-quantum-well structures. *Semiconductor Science and Technology*, 2006, vol 21, n°5, p 612.
- [Sevillano 79] SEVILLANO E., MEUTH H. et REHR J. J. Extended x-ray absorption fine structure Debye-Waller factors. I. Monatomic crystals. *Physical Review B*, 1979, vol 20, n°12, p 4908.
- [Woicik 91] WOICIK J. C., BOULDIN C. E., BELL M. I., CROSS J. O., TWEET D. J., SWANSON B. D., ZHANG T. M., SORENSEN L. B., KING C. A., HOYT J. L., PIANETTA P. et GIBBONS J. F. Conservation of bond lengths in strained Ge-Si layers. *Physical Review B*, 1991, vol 43, n°3, p 2419.
- [You 99] YOU H. Angle calculations for a '4S+2D' six-circle diffractometer. *Journal of Applied Crystallography*, 1999, vol 32, p 614.

Chapitre 4

Simulations de la diffraction anormale par des îlots à partir du calcul des champs de déformations

Nous présentons la simulation, au voisinage d'une réflexion dans le plan, de la diffusion par des boîtes quantiques GaN (0001) non recouvertes, déposées sur AlN. La méthode employée est numérique, et consiste à additionner les contributions à la diffusion de chacun des atomes dans les îlots, en tenant compte des champs de déformations dans les îlots obtenus par des simulations par éléments finis. Le calcul de la diffusion est mené dans le cadre de l'approximation de Born de l'onde distordue. Une assemblée d'îlots, représentative de la population d'îlots révélée par microscopie à force atomique, est envisagée. Nous montrons ensuite comment les structures fines, mesurées en condition de diffraction pour des îlots GaN, peuvent être simulées sur la base de calculs des champs de déformations par la méthode des éléments finis.

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.1 | Description d'une assemblée d'îlots | 142 |
| 4.2 | Simulation des champs de déformations | 143 |
| 4.3 | Calcul de l'intensité diffusée autour de la réflexion (30$\bar{3}$0) | 144 |
| 4.4 | Structures fines en condition de diffraction par un îlot | 147 |
| 4.4.1 | Affinement de l'environnement local de Ga dans les îlots | 147 |
| 4.4.2 | Oscillations de structure fine en condition de diffraction et simulations de champs de déformations | 149 |

La déformation dans les nanoobjets conditionne leurs propriétés électroniques, et donc optiques. C'est particulièrement vrai pour les cristaux semiconducteurs où règnent des champs piézoélectriques importants qui modifient et altèrent la luminescence, comme c'est le cas des nitrures de structure wurtzite (section 1.2.4). La connaissance des déformations moyennes est donc essentielle pour prédire les propriétés optiques. Une description plus fine inclut dans le calcul de la structure de bandes électroniques, qui détermine les propriétés optiques, les champs de déformations dans les nanoobjets. Pour le système GaN/AlN, des simulations de champs de déformations sont la base de tels calculs [Andreev 00, Fonoberov 03, Ranjan 03]. La mesure des champs de déformations dans un nanoobjet est habituellement effectuée par analyse d'images en section transverse, obtenues par TEM en haute résolution [Sarigiannidou 05] ou STM [Offermans 05]. Ces méthodes d'analyse posent néanmoins plusieurs difficultés : (i) la préparation des échantillons coupe aléatoirement les nanoobjets et modifie leur état de contrainte, ce qui rend l'interprétation et la comparaison à des simulations des champs de déformations délicate, et (ii) l'analyse porte sur un objet, voire quelques uns, si bien qu'il n'est pas possible d'obtenir une information en moyenne sur un échantillon. Certaines techniques d'analyse mettant en jeu la diffusion de rayonnements par les nanoobjets permettent de contourner ces difficultés. En particulier, la diffusion des ions de moyenne énergie, présentée dans la section 9.4, fournit des profils de déformation en fonction de la hauteur dans un nanoobjet, en moyenne sur une large partie d'un échantillon [Jalabert 05].

L'analyse des profils de déformation dans des nanopobjets semiconducteurs par diffraction des rayons X a été démontrée par I. Kegel *et al.*, pour des îlots InAs/GaAs non recouverts [Kegel 00], puis étendue à des nanoobjets enterrés [Novák 06]. La méthode utilisée, dite d'iso-déformation, convient bien pour des îlots dont les dimensions (notamment la hauteur) sont suffisantes pour que l'élargissement des pics de diffraction correspondants provienne des champs de déformations (section 2.2.3.2), et non de l'effet de taille (section 2.2.3.1). C'est le cas pour des dimensions voisines de la dizaine de nanomètres. Les îlots GaN qui font l'objet de ce manuscrit présentent quant à eux une hauteur trop faible (2-5 nm) pour que l'effet de taille ne soit prépondérant, et ne peuvent pas être analysés selon la méthode iso-déformation présentée par I. Kegel *et al.* Il faut donc calculer les champs de déformations *a priori*, et simuler à partir de ces calculs la diffraction, puis la comparer à l'expérience. Cette démarche a été utilisée pour de nombreux systèmes, notamment les îlots InAs/GaAs [Kegel 01] et Ge/Si [Wiebach 00], les fils quantiques InAs/InP [Letoublon 04, Mazuelas 06]. Afin de prendre en compte les effets dynamiques dans la diffraction en incidence rasante, les calculs modernes de la diffraction par les nanoobjets sont menés dans le cadre de la DWBA [Kegel 01, Schmidbauer 05] (voir section 2.4.4).

Le calcul des structures fines en condition de diffraction (EDAFS) n'a pas jusqu'à présent bénéficié des développements méthodologiques consacrés à la simulation des diagrammes de diffraction par des nanoobjets. Dans la dernière partie de ce chapitre sont présentés les efforts que nous avons entrepris pour combler cette lacune. Les oscillations EDAFS sont calculées en additionnant les contributions de chacun des atomes compris dans un îlot, dont les positions sont données par des simulations des champs de déformations.

Nous nous intéressons dans ce chapitre exclusivement au cas de la réflexion (30 $\bar{3}$ 0) correspondant aux îlots de GaN/AlN non recouverts.

4.1 Description d'une assemblée d'îlots

Les calculs de déformations dans les îlots en hétéroépitaxie sur un substrat supposent connues *a priori* les caractéristiques morphologiques des îlots : forme, taille, interdiffusion. Cette dernière

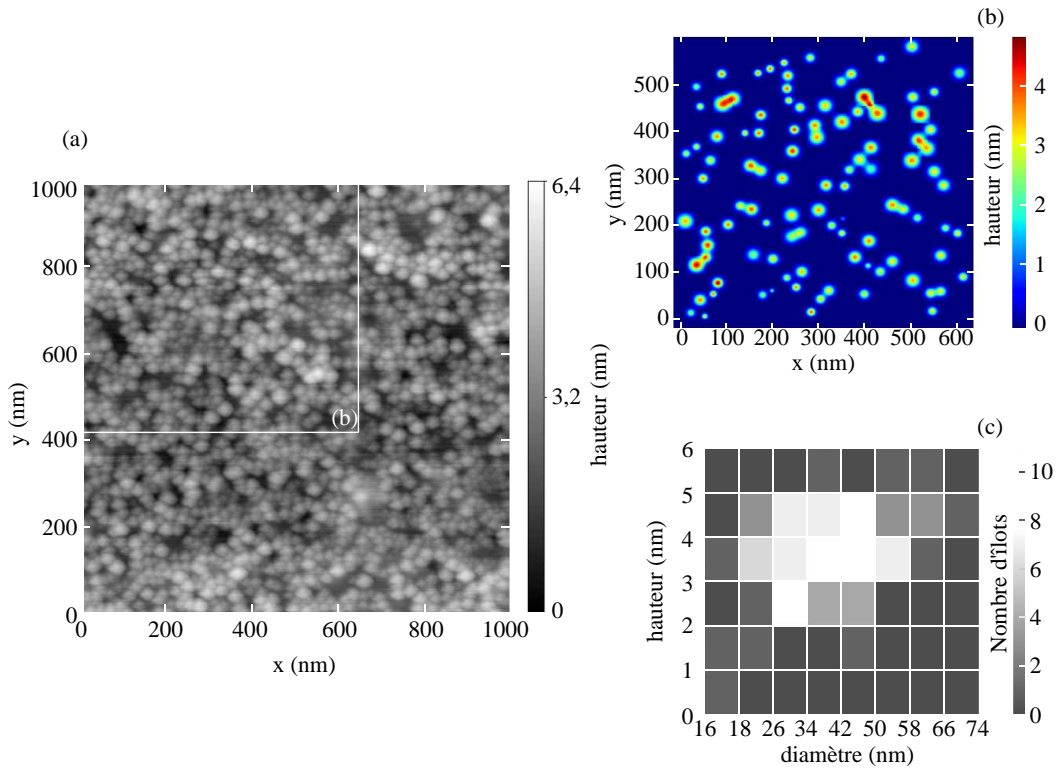


FIG. 4.1 : (a) Topographie AFM de $1\mu\text{m}^2$ d'un plan de boîtes quantiques de GaN (0001) synthétisé sur un substrat AlN/saphir. (b) Analyse statistique de 120 boîtes GaN, dans la région encadrée de (a). Chaque boîte est représentée par une gaussienne, de hauteur égale à la hauteur de la boîtes, et de largeur à mi-hauteur égale au diamètre de la boîte. (c) Distribution des boîtes sur (b) selon leur diamètre et leur hauteur.

permet en effet d'accomoder les contraintes [Capellini 05]. Remarquons que le cas des îlots GaN/AlN est simple à cet égard, puisque les îlots sont purs GaN (voir sections 3.3 et 6.4.1).

Les îlots GaN sont des pyramides tronquées à base hexagonale (section 1.3.7.1). Cette forme n'est pas observée sur les images AFM (figure 4.1(a)), en raison d'une résolution spatiale insuffisante. La figure 4.1(a) montre une topographie AFM de $1\mu\text{m}^2$ d'un échantillon de boîtes quantiques de GaN, synthétisées selon le mode SK modifié (section 1.3.6) par MBE, à 740°C , sur un substrat AlN/saphir. Des images AFM en différents points indiquent que la surface de l'échantillon est homogène. L'analyse statistique de la figure 4.1(a) est faite sur une population représentative de 120 îlots, compris dans la région délimitée par un cadre sur la figure 4.1(a). Les îlots utilisés pour l'analyse statistique sont représentés sur la figure 4.1(b) sous la forme de gaussiennes dont la hauteur est celle des îlots, et la largeur à mi-hauteur le diamètre des îlots. Les distributions de tailles correspondantes sont résumées sur la figure 4.1(c).

4.2 Simulation des champs de déformations

Le calcul des champs de déformations dans un nanoobjet peut être effectué selon une méthode atomistique, à l'aide de potentiels atomiques [Kikuchi 01], ou selon le modèle de l'élasticité

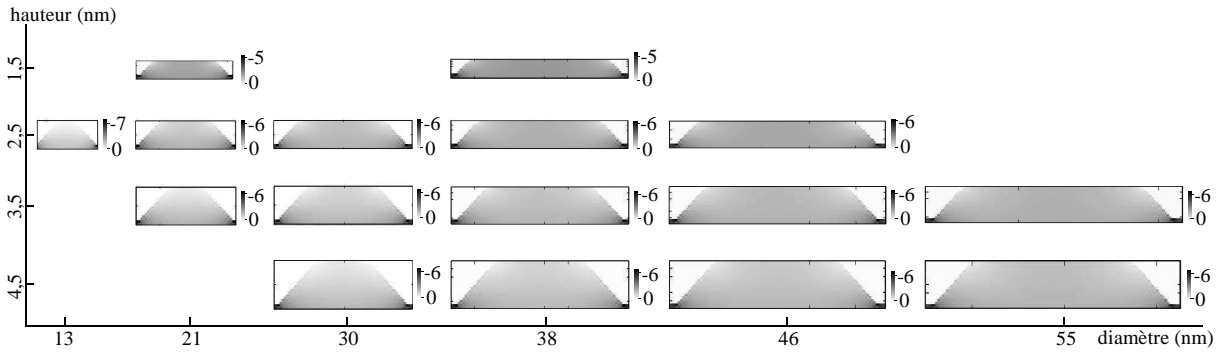


FIG. 4.2 : Simulations FEM de la déformation dans le plan, ε_{xx} (%) dans les îlots GaN. Chacune des simulations correspond aux populations de boîtes identifiées sur la figure 4.1(c).

continue, par la méthode analytique des inclusions d'Eshelby [Eshelby 57], par la méthode des différences finies [Grundmann 95], ou par la méthode des éléments finis (finite element method, FEM) [Benabbas 99, Muralidharan 00]. Les modèles élastiques reposent sur la recherche d'un minimum d'énergie élastique, dans le cadre de l'approximation des milieux continus, qui reste – étonnamment – valable à l'échelle de la MC [Bernard 94]. Pour les îlots de GaN/AlN, les méthodes d'Eshelby [Andreev 00, Jalabert 05, Sarigiannidou 05] et FEM [Fonoberov 03, Ranjan 03] ont été utilisées pour simuler les champs de déformations.

Ici nous utilisons une méthode FEM développée par Catherine Priester [Ranjan 03]. Dans ce modèle les îlots sont des pyramides hexagonales à base tronquée, constituées de GaN, dont les dimensions sont celles évaluées par l'analyse AFM présentée dans la section précédente. L'énergie élastique est calculée selon le formalisme décrit dans la section 1.2.3, avec les constantes élastiques pour GaN et AlN rappelées dans le tableau 1.1. Les conditions aux limites sont périodiques dans le plan de la surface, avec une période proche autant que possible de la densité des îlots, déterminée par exemple par une analyse AFM pour des îlots non recouverts. Notons que le maillage dans le plan utilisé pour les simulations est carré, et non hexagonal. En conséquence, il n'est pas possible de prendre correctement en compte l'arrangement parfois compact des îlots étudiés dans ce chapitre, qui sont quasi-adjacents. Enfin, l'énergie de surface des îlots n'est pas prise en compte dans les simulations, essentiellement en raison du manque de données expérimentales précises et fiables pour l'énergie des facettes des îlots [Gogneau 03].

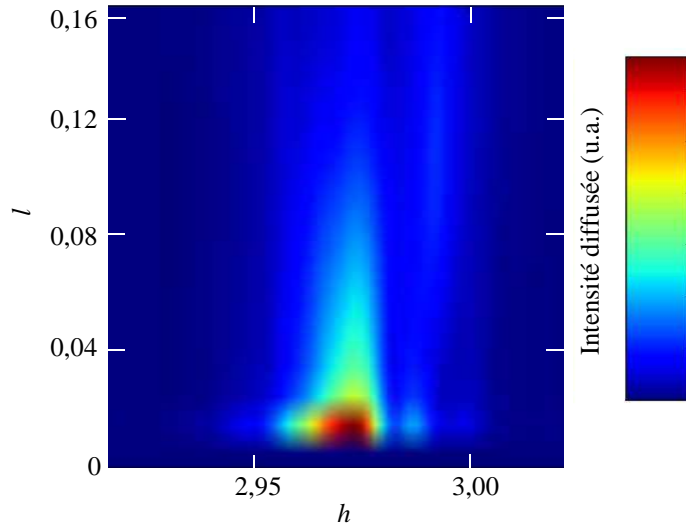
La figure 4.2 montre les cartes de déformations ε_{xx} , selon une section transverse de l'îlot, calculées pour des dimensions d'îlots correspondant à chacune des populations identifiées sur la figure 4.1(c). Le tableau 4.1 résume les déformations moyennes dans et hors du plan, ε_{xx} et ε_{zz} , dans les îlots, à l'exclusion de la couche de mouillage, qui est constituée de 2 MC pseudomorphiques à AlN. Les îlots dont le rapport d'aspect hauteur sur diamètre est le plus élevé présentent les relaxations dans le plan les plus importantes. L'augmentation de la hauteur de l'îlot favorise, plus encore que celle du rapport d'aspect, la relaxation hors du plan dans les îlots.

4.3 Calcul de l'intensité diffusée autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$

Le calcul de l'intensité diffusée par un îlot est fait dans le cadre de la DWBA, pour un angle d'incidence $\alpha_i = 0,15^\circ$, en calculant le module au carré de l'équation (2.93) [Basset 06]. Les sommes sont évaluées en incluant les contributions de chacun des atomes dans l'îlot, Ga

TAB. 4.1 : ε_{xx} et ε_{zz} (%) dans les îlots (sans la couche de mouillage) en fonction de leur hauteur et de leur diamètre.

| diamètre hauteur | 21 nm | 30 nm | 38 nm | 46 nm | 55 nm |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1,5 nm | -1,47/1,94 | - | - | - | - |
| 2,5 nm | -1,18/1,39 | -1,38/1,42 | -1,56/1,45 | -1,67/1,50 | - |
| 3,5 nm | -1,02/1,19 | -1,19/1,17 | -1,37/1,20 | -1,50/1,25 | -1,61/1,28 |
| 4,5 nm | - | -1,08/1,05 | -1,23/1,05 | -1,35/1,09 | -1,47/1,13 |


 FIG. 4.3 : Cartographie (h, l) de l'intensité diffusée par des îlots de GaN, pour un angle d'incidence de $0,15^\circ$, au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$, dans la DWBA, pour une assemblée d'îlots dont la déformation est donnée par des simulations FEM.

et N. Les termes exponentiels, en particulier, font intervenir les déplacements atomiques, qui sont déduits des champs de déformations ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} , ε_{xy} , ε_{yz} et ε_{zx} (voir section 1.2.3) donnés par les simulations FEM. Les déformations sont interpolées à l'intérieur d'une maille cristalline. Les coefficients de réflexion dans l'équation (2.93) sont ceux du matériau sous les îlots, c'est à dire le substrat d'AlN et la couche de mouillage de GaN. Ces coefficients sont simulés selon le formalisme dynamique itératif décrit dans la section 2.4.3, pour une couche de mouillage de 0,5 nm avec une rugosité gaussienne de 0,25 nm.

Le calcul de l'intensité totale est la somme des intensités de chacune des populations d'îlots mises en évidence par l'analyse AFM (figure 4.1(c)). Ceci suppose qu'il n'existe pas de cohérence entre les îlots, ce qui est justifié compte tenu de la densité de dislocations dans le plan de surface, proche de la densité d'îlots [Rouvière 99]. La figure 4.3 montre l'intensité diffusée selon les directions $[10\bar{1}0]$ et $[0001]$ de l'espace réciproque, au voisinage de la réflexion $(3\bar{3}0)$. La diffusion par le matériau sous les îlots, c'est à dire le substrat AlN/saphir et la couche de mouillage de GaN de 2 MC, n'est pas prise en compte. Le réseau réciproque est défini par rapport à la maille d'AlN. En raison de la relaxation des contraintes dans les îlots, leur diffusion présente un maximum en $h < 3$. L'étendue selon l de la diffusion est un effet de taille finie dû à la faible

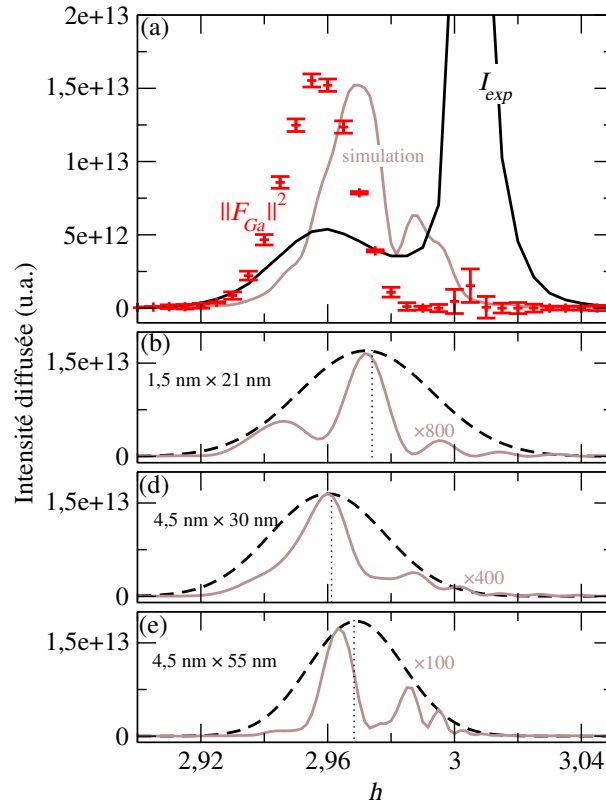


FIG. 4.4 : (a) Module au carré du facteur de structure partiel de Ga, $\|F_{Ga}\|^2$, déduit de mesures MAD pour un échantillon de boîtes quantiques GaN déposées sur AlN, non recouvertes, selon la direction $[10\bar{1}0]$, au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$ ($\alpha_i = 0, 15^\circ$). L'intensité totale, mesurée à 10,267 keV, est reproduite pour comparaison. L'intensité diffusée est simulée dans la DWBA pour une assemblée d'îlots ($\alpha_i = 0, 15^\circ$). Intensité diffusée calculée dans la DWBA pour (b) un îlot de 21 nm de diamètre et 1,5 nm de hauteur, (c) un îlot de 30 nm de diamètre et 4,5 nm de hauteur, et (d) un îlot de 55 nm de diamètre et 4,5 nm de hauteur. Les courbes en pointillés sur (b,c,d) représentent l'enveloppe de l'intensité diffusée, approximée par une gaussienne.

hauteur des îlots (section 2.2.3.1). Par la suite, nous analysons l'intensité intégrée selon l entre $l = 0$ et $l = 16$, c'est à dire selon l'angle de sortie α_f entre 0 et 2° , ce qui correspond au montage expérimental utilisé (voir section 3.1.2.2).

La figure 4.4(a) compare la simulation de l'intensité diffusée selon h , intégrée selon l , autour de la réflexion $(30\bar{3})$, au module au carré du facteur de structure partiel des atomes Ga, $\|F_{Ga}\|^2$, extrait par des expériences MAD pour un plan de boîtes quantiques GaN/AlN non recouvert, pour un angle d'incidence $\alpha_i = 0, 15^\circ$, autour du seuil K de Ga. Le maximum de $\|F_{Ga}\|^2$, $h = 2, 958$, correspond à un paramètre de maille moyen dans le plan $a = 0, 3156$ nm, alors que le maximum de l'intensité simulée, $h = 2, 969$, correspond à $a = 0, 3144$ nm. Cet écart, de l'ordre de 0,3 %, est faible mais mesurable. Il indique que les simulations FEM des champs de déformations, qui sont la base des calculs de diffraction, prévoient une relaxation des contraintes trop faible. La présence de défauts, tels que des dislocations, non pris en compte dans le modèle, pourrait expliquer l'écart entre les simulations et l'expérience. En effet, les dislocations traversantes dans la couche d'AlN [Wu 96] créent une augmentation locale du paramètre de maille d'AlN dans le

plan, où l'hétéroépitaxie de GaN s'accompagne de contraintes plus faibles. Ces dislocations sont donc des centres de nucléation préférentiels qui permettent une relaxation supplémentaire dans les îlots [Rouvière 99]. Une hypothèse alternative consiste à envisager une relaxation partielle de la contrainte par formation de dislocations à l'interface entre AlN et GaN, de la même manière que dans le système GaN/AlGaIn [Floro 04]. Soulignons que la prise en compte des défauts dans les simulations FEM est particulièrement délicate : en particulier, l'influence des dislocations dépend considérablement de leur distance par rapport aux îlots, paramètre qui est très mal connu.

Les figures 4.4(b,c,d) montrent l'intensité diffusée simulée pour quelques uns des îlots pris en compte dans le calcul de l'intensité diffusée par l'assemblée d'îlots. Les oscillations observées en fonction de h traduisent la taille finie des îlots. **La dissymétrie traduit la non uniformité des déformations dans la boîte (à vérifier)**. L'enveloppe de ces oscillations (modélisée par une gaussienne sur les figures 4.4(b,c,d)) donne une idée de la taille et de la déformation moyenne des îlots. La largeur de cette enveloppe diminue en fonction du diamètre des îlots, comme on s'y attend, et sa position se déplace vers les basses valeurs de h , qui correspondent à une plus grande relaxation dans le plan, lorsque le rapport d'aspect de l'îlot augmente. Les oscillations présentes sur les figures 4.4(b,c,d) sont quasiment absentes sur la figure 4.4(a), qui représente la somme, c'est à dire la moyenne pondérée, des intensités diffusées par chacun des îlots de la distribution considérée.

4.4 Structures fines en condition de diffraction par un îlot

Dans ce manuscrit, les oscillations EDAFS mesurées au delà du seuil K de Ga, qui renseignent sur l'environnement local des atomes Ga dans les îlots, sont mesurées en incidence sur-critique, $\alpha_i = 0,3^\circ$ (voir sections 3.3 et 6.4.1). Nous avons montré dans la section 2.4.4.3 que pour un tel angle d'incidence, et puisque une faible quantité d'atomes Ga (anomaux) est contenue dans le matériau sous les îlots (couche de mouillage), l'analyse des oscillations EDAFS dans l'approximation cinématique est justifiée.

Nous étudions dans cette section l'échantillon constitué d'un plan de boîtes quantiques GaN sur AlN/saphir, non recouvert analysé dans les sections précédentes de ce chapitre. Nous avons tout d'abord extrait $\|F_{Ga}\|$, module du facteur de structure partiel des atomes Ga selon la direction $[10\bar{1}0]$, grâce à des mesures MAD selon h au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$ de AlN, pour un angle d'incidence $\alpha_i = 0,15^\circ$, au seuil K de Ga (figure 4.5(a)). Le maximum de $\|F_{Ga}\|$ se trouve en $h_{Ga} = 2,958$, en prenant le substrat AlN pour référence ($h = 3$). Nous avons ensuite mesuré un spectre DAFS au maximum de $\|F_{Ga}\|$ en $h = h_{Ga}$ (figure 4.5(b)). Le profil lisse de l'intensité diffractée avec l'énergie a été affiné pour déduire les paramètres cristallographiques S_D et $\varphi_0 - \varphi_{Ga}$ (voir section 2.3.3.2) nécessaires à l'analyse des oscillations au delà du seuil.

4.4.1 Affinement de l'environnement local de Ga dans les îlots

Connaissant $\varphi_0 - \varphi_{Ga}$ et S_D , il est possible d'ajuster les paramètres de l'environnement local des atomes Ga dans les îlots en affinant l'équation (2.72) aux oscillations expérimentales. Habituellement, cet affinement est conduit pour un atome inclus dans une maille cristallographique dont les paramètres de maille correspondent aux valeurs moyennes dans les îlots (sections 3.3 et 6.4.1). A partir des valeurs des longueurs effectives moyennes des différents chemins du photo-électron, on peut déterminer ces paramètres de maille. L'affinement a été conduit dans l'espace R , entre $R=0,1$ et $0,35$ nm (figure 4.5(c)). Les oscillations correspondantes dans l'espace k sont représentées sur la figure 4.5(d). Des coefficients de Debye-Waller sont pris en compte. Ils

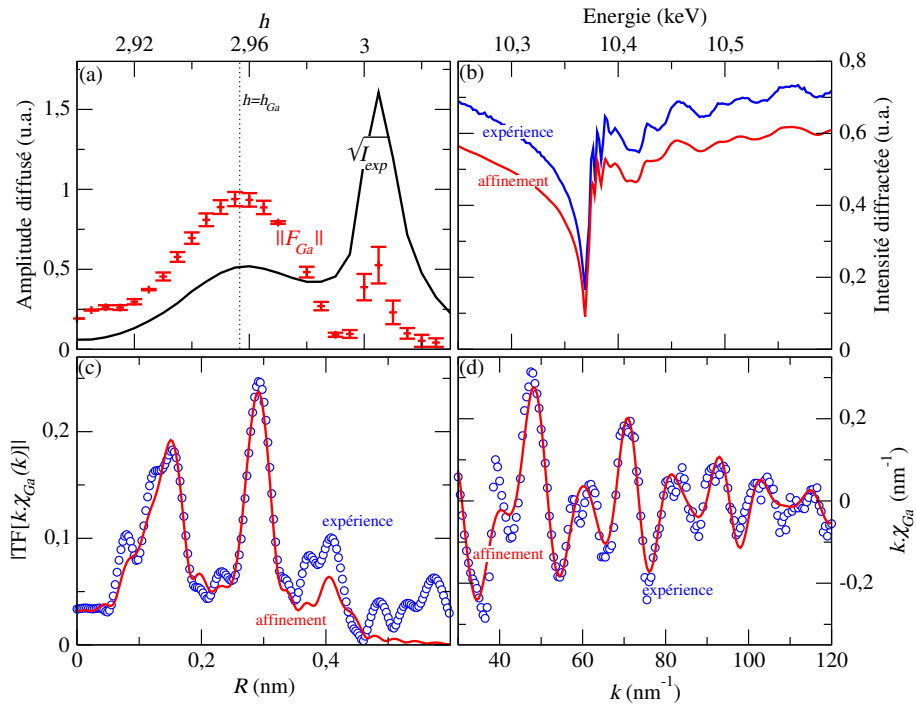


FIG. 4.5 : (a) Racine carrée de l'intensité diffractée I_{exp} mesurée à 10,267 keV pour $\alpha_i = 0, 15^\circ$, pour un plan de boîtes quantiques GaN non recouvert, et contribution du Ga $\|F_{Ga}\|$ extraite de mesures MAD au seuil K du Ga. (b) Spectre DAFS mesuré autour du seuil K du Ga, en $h = h_{Ga}$, et affinement du profil lisse de l'intensité. (c) Module de la transformée de Fourier des oscillations EDAFS, et affinement correspondant. (d) Oscillations EDAFS pour Ga extraites à l'aide du code AUTOBK, et leur affinement.

TAB. 4.2 : Longueurs effectives r_1 , r_2 , r_3 et r_4 , facteurs de Debye-Waller σ_1^2 , σ_2^2 , σ_3^2 et σ_4^2 des chemins 1, 2, 3 et 4, et proportion x_4 d'Al sur le chemin 4 autour des atomes Ga, obtenus pour le meilleur affinement des oscillations EDAPS, et à partir de simulations FEM des champs de déformations, pour un échantillon de boîtes quantiques GaN sur AlN/saphir, non recouvert. (*) est déduite de la position de la contribution $\|F_{Ga}\|$ à la diffraction, extraite avec le MAD dans le plan.

| | relaxé | biaxial | affinement | simulation FEM |
|---------------------------------|--------|---------|--------------------|----------------------|
| r_1 (GaN) (nm) | - | - | 0,193 | 0,1893 |
| σ_1^2 (nm ²) | - | - | 2×10^{-5} | $2,9 \times 10^{-5}$ |
| r_2 (GaN) (nm) | - | - | 0,193 | 0,1873 |
| σ_2^2 (nm ²) | - | - | 2×10^{-5} | $2,9 \times 10^{-5}$ |
| r_3 (GaGa) _{//} (nm) | 0,3188 | 0,3110 | 0,3156* | 0,3149 |
| σ_3^2 (nm ²) | - | - | 6×10^{-5} | $2,3 \times 10^{-5}$ |
| r_4 (GaGa) (nm) | 0,3180 | - | 0,319 | 0,3207 |
| σ_4^2 (nm ²) | - | - | 6×10^{-5} | $2,3 \times 10^{-5}$ |
| x_4 | - | - | 0.1±0.1 | - |
| c | - | - | 0,524 | 0,528 |

traduisent, en plus des effets thermiques, les déplacements atomiques associés aux champs de déformations. La table 4.2 rassemble quelques uns des paramètres de l'environnement local moyen de Ga dans les îlots, affiné en incluant les chemins photoélectroniques des couches I à V d'amplitude non négligeable (voir tableau 3.1 et figure 3.14), en prenant en compte une éventuelle présence d'atomes Al sur le chemin 4 (seconds voisins hors du plan). La valeur de x trouvée est compatible avec des îlots purs GaN (voir section 3.3.2.3).

4.4.2 Oscillations de structure fine en condition de diffraction et simulations de champs de déformations

Plutôt que de n'envisager qu'un seul type d'atome Ga dans les îlots, nous analysons à présent les oscillations EDAPS avec les équations (2.70), (2.71) et (2.72), en considérant les atomes $A_j = Ga_j$ d'un îlot comme des sites cristallographiques non équivalents. Ces sites sont caractérisés par leurs positions $(x_{Ga_j}, y_{Ga_j}, z_{Ga_j})$, exprimées en unités de maille cristalline hexagonale, déduites des simulations FEM des champs de déformations pour une boîte quantique (BQ) de 30 nm de diamètre et 4,5 nm de hauteur (figure 4.6(a)). Nous avons simulé les oscillations EDAPS au maximum de la contribution des îlots, pour la réflexion (30 $\bar{3}$ 0). Cette contribution a été elle-même simulée dans la section 4.3 pour $\alpha_i = 0, 15^\circ$, et en intégrant selon l . Elle est représentée sur la figure 4.4(d). Son maximum est situé en $h = 2,96$, c'est à dire approximativement la position du maximum $h = h_{Ga}$ de $\|F_{Ga}\|$ déduit des mesure MAD pour le plan de boîtes non recouvertes (figure 4.4(a)). En d'autres termes, l'état de déformation dans le plan déduit par simulation FEM pour un îlot de 30 nm de diamètre et 4,5 nm de hauteur est proche de la valeur moyenne dans les îlots de l'échantillon étudié. Remarquons cependant que de telles dimensions (30 nm \times 4,5 nm) ne correspondent pas tout à fait aux valeurs moyennes déterminées par l'analyse AFM (voir section 4.1).

Poids des différents atomes La phase cristallographique d'un atome Ga_j , aux coordonnées (h, k, l) de l'espace réciproque est $\varphi_{Ga_j} = 2\pi (hx_{Ga_j} + ky_{Ga_j} + lz_{Ga_j})$. Le facteur de structure partiel des

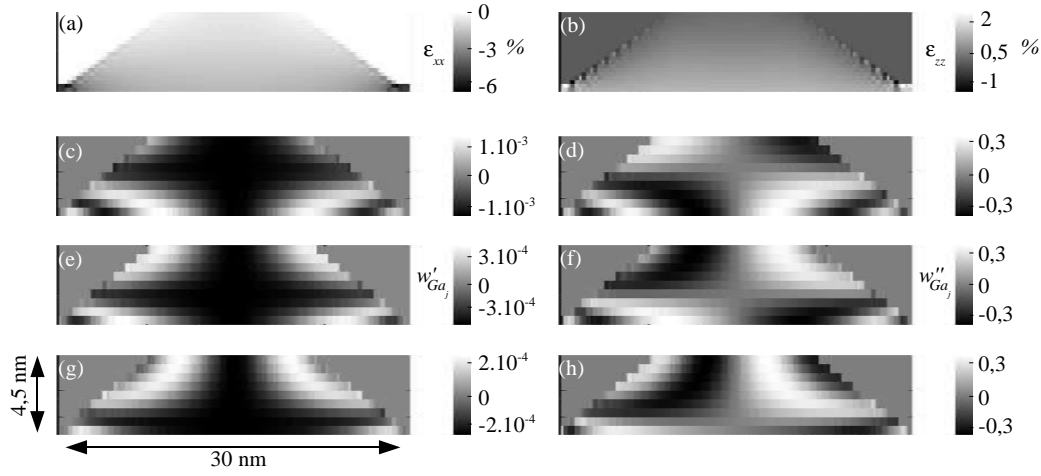


FIG. 4.6 : Déformations dans le plan ε_{xx} (a) et hors du plan ε_{zz} (b) simulées par FEM pour des îlots de 30 nm de diamètre et 4,5 nm de hauteur. Poids w'_{Ga_j} (c,e,g) et w''_{Ga_j} (d,f,h) de χ'_{Ga_j} et χ''_{Ga_j} respectivement dans l'îlot, calculés à partir des déplacements atomiques déduits de simulations FEM. Les poids sont calculés pour $h = 2,95$ (c,d), $h = h_{Ga} = 2,96$ (e,f) et $h = 2,97$ (g,h).

atomes Ga est $F_{Ga} = \|F_{Ga}\|e^{i\varphi_{Ga}} = \sum_{Ga_j \in BQ} f_{0,Ga}e^{i\varphi_{Ga_j}}$. Les poids

$$w'_{Ga_j} = \frac{f_{0,Ga} \cos(\varphi_0 - \varphi_{Ga_j})}{\|F_{Ga}\| \cos(\varphi_0 - \varphi_{Ga})} \quad (4.1)$$

et

$$w''_{Ga_j} = \frac{f_{0,Ga} \sin(\varphi_0 - \varphi_{Ga_j})}{\|F_{Ga}\| \sin(\varphi_0 - \varphi_{Ga})} \quad (4.2)$$

de chacun des atomes Ga_j , définis dans la section 2.3.3.2, déterminent l'importance relative de χ'_{Ga_j} ou χ''_{Ga_j} dans les oscillations EDAPS χ_{Ga} (équation (2.70)).

Les cartes de w'_{Ga_j} et w''_{Ga_j} , calculées selon la section transverse centrale de l'îlot, en différentes valeurs de h autour de h_{Ga} , sont représentées sur la figure 4.6. La symétrie observée sur les figures reflète celle des champs de déplacement des atomes dans l'îlot (figure 4.6(a,b)). La figure 4.7 permet de discuter plus quantitativement le comportement de w'_{Ga_j} et w''_{Ga_j} en fonction de h . Les deux poids y sont représentés en fonction de la direction x dans le plan, à différentes hauteurs dans l'îlot. L'étendue selon x de w'_{Ga_j} et w''_{Ga_j} diminue avec la hauteur. Les contributions w''_{Ga_j} se compensent une à une sur l'îlot, quelle que soit la valeur de h (aux précisions des calculs près). Cela indique que la composante χ''_{Ga_j} n'est pas prépondérante dans le signal EDAPS. Au contraire, w'_{Ga_j} est non nulle en moyenne sur l'îlot. Pour $h < h_{Ga}$ (figure 4.7(a,c)), les contributions w'_{Ga_j} les plus importantes proviennent du haut de l'îlot. Les autres s'annulent (au moins partiellement) unes à unes. Pour $h = h_{Ga}$, les contributions w'_{Ga_j} sont les plus importantes pour les atomes au centre de l'îlot (figure 4.7(e)). Pour $h > h_{Ga}$ (figure 4.7(g,i)), la base des îlots donne les contributions les plus fortes.

On peut interpréter ces évolutions en remarquant que la valeur de h choisie peut être associée à une valeur de la déformation dans le plan. Pour $h < h_{Ga}$, le paramètre de maille correspondant est plus grand que la valeur moyenne dans les îlots, correspondant à h_{Ga} . De telles valeurs de

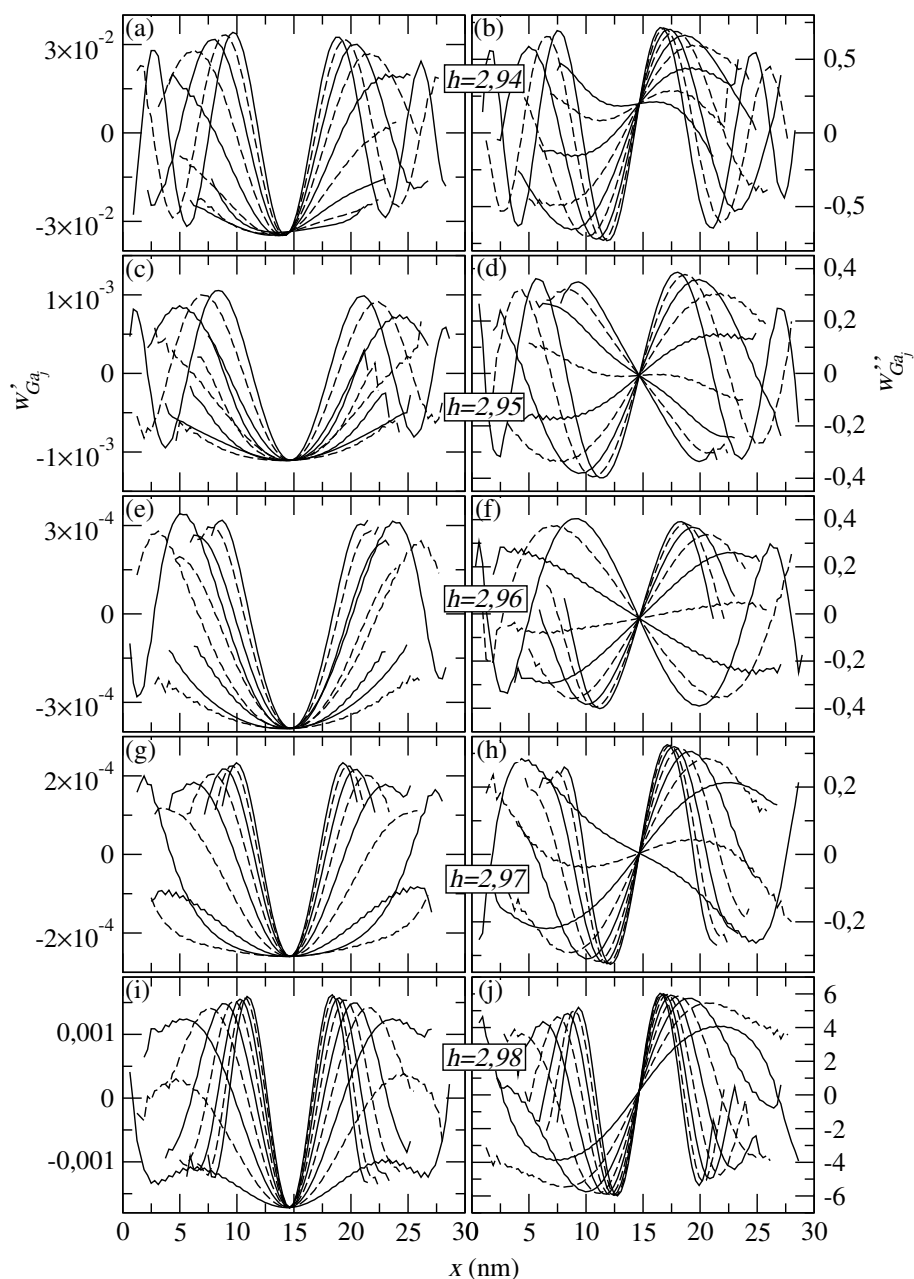


FIG. 4.7 : Poids w'_{Ga_j} (a,c,e,g,i) et w''_{Ga_j} (b,d,f,h,j) des atomes de Ga dans un îlot de GaN, calculés à partir des déplacements atomiques déduits de simulations FEM, le long de la direction x dans la plan. Les poids sont calculés pour $h = 2,94$ (a,b), $h = 2,95$ (c,d), $h = 2,96$ (e,f), $h = 2,97$ (g,h) et $h = 2,98$ (i,j). Les différentes courbes sur chacune des figures correspondent à différentes hauteurs dans l'îlot, l'étendue selon x diminuant avec la hauteur dans l'îlot.

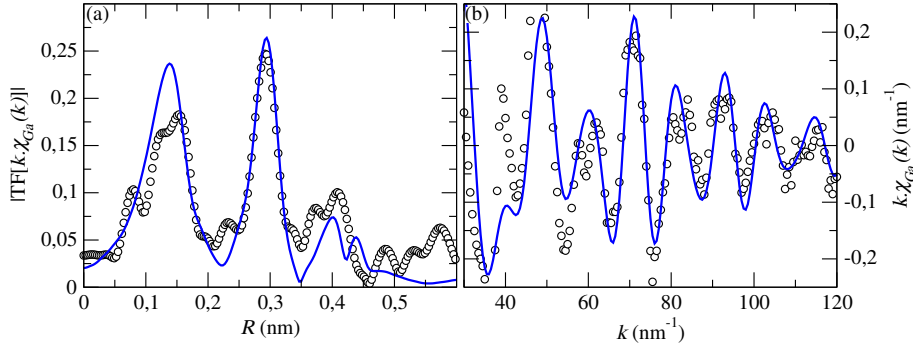


FIG. 4.8 : (a) Module au carré de la Transformé de Fourier des oscillations EDAFS, simulées pour des îlots de 30 nm de diamètre et de 4,5 nm de hauteur, au maximum $h = 2,96$ de la contribution à la diffraction des îlots. (b) Oscillations EDFAS correspondantes représentées dans l'espace k .

h correspondent au haut des îlots, pour lesquels le paramètre de maille dans le plan est plus important (figure 4.6(a)). Ceci est cohérent avec les contributions w'_{Ga_j} et w''_{Ga_j} non nulles en moyennes pour le haut des îlots. Pour $h = h_{Ga}$, les contributions dominantes sont associées au centre des îlots où le paramètre de maille correspond à la valeur moyenne. $h > h_{Ga}$ correspond à un paramètre de maille dans le plan plus faible que la valeur moyenne dans les îlots, c'est à dire leur base, où, effectivement, les poids w'_{Ga_j} et w''_{Ga_j} sont les plus importants.

Calcul des oscillations de structure fine en condition de diffraction En combinant les équations (2.70) et (2.71), on trouve l'équation (2.72), que nous rappelons :

$$\chi_{Ga}(k) = \sum_{j \in BQ} \sum_{\Gamma} A_{j,\Gamma} \sin \left(2k'R_{j,\Gamma} + 2\delta_{j,\Gamma} + \phi_{j,\Gamma} + \varphi_0 - \varphi_{Ga_j} - \frac{\pi}{2} \right) \quad (4.3)$$

avec

$$A_{j,\Gamma} = \frac{f_{0,Ga}}{\|F_{Ga}\|} \times N_{\Gamma} \times f_{eff,\Gamma} \times S_{0,\Gamma}^2 \times \frac{e^{-2D_{\Gamma}^2 k'^2}}{k'R_{j,\Gamma}^2} \times e^{-2R_{j,\Gamma}/\lambda_{\Gamma}} \quad (4.4)$$

où $k' = \sqrt{k^2 - 2\Delta E_0 m_e / \hbar^2}$, où ΔE_0 est un décalage de l'énergie du seuil d'absorption qui permet éventuellement de compenser les limites des calculs *ab initio* fournis par FEFF8 concernant la phase $2\delta_{j,\Gamma} + \phi_{j,\Gamma}$ du photoélectron virtuel. Les termes de l'équation (4.4) sont définis dans la section section 2.3.3.3. Pour une polarisation des photons X perpendiculaire à la surface, i.e. selon [0001], nous avons calculé à l'aide de FEFF8, pour un cluster GaN de rayon 0,52 nm, incluant 77 premiers voisins, répartis sur les sites d'une structure wurtzite idéale de paramètres de maille $a_0 = 0,3180$ nm et $c_0 = 0,5193$ nm, pour chacun des chemins Γ du photoélectron virtuel, les amplitudes $f_{eff,\Gamma}$, les coefficients de réduction $S_{0,\Gamma}^2$, le libre parcours moyen λ_{Γ} , la phase $2\delta_{j,\Gamma} + \phi_{j,\Gamma}$. Nous supposons ces paramètres, ainsi que les coefficients Debye-Waller thermiques σ_{Γ} , indépendants de l'atome j de Ga considéré.

Les différents paramètres structuraux locaux ($R_{j,\Gamma}$, $\varphi_0 - \varphi_{Ga_j}$, N_{Γ}) qui apparaissent dans les équations (4.3) et (4.4) sont calculés à partir des positions des atomes dans l'îlot, déduites des simulations FEM des champs de déformations. La contribution de la couche de mouillage n'est pas prise en compte. En unités de maille cristalline, la position d'un atome j est (x_j, y_j, z_j) . La phase cristallographique d'un atome j est $\varphi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$. La diffusion de Thomson

de l'ensemble des atomes de l'îlot est $F_0 = \|F_0\|e^{i\varphi_0} = \sum_{j \in BQ} f_j e^{i\varphi_j}$. Nous approximons dans la suite $S_D = f_{0,Ga} \|F_0\| / \left(2 \|F_{Ga}\| \Delta f''_{0,Ga} \right)$ par sa valeur au milieu de la gamme en énergie mesurée. Les longueurs effectives $R_{Ga_j, \Gamma}$ des chemins de diffusion du photoélectron virtuel sont calculées à partir des positions relatives des atomes voisins.

Pour chaque atome, nous prenons en compte les chemins du photoélectron, d'amplitude non négligeable, impliquant des couches de voisins I à V (chemins 1 à 8 répertoriés dans le tableau 3.1). Nous négligeons l'interdiffusion Ga/Al (voir section 6.4.1), ce qui signifie que nous n'incluons pas dans nos calculs de chemin impliquant des voisins Al. Un décalage ΔE_0 , égal à celui affiné par la procédure décrite dans la section 4.4.1, est pris en compte. Les figures 4.8(b,c) montrent les oscillations EDAFS et leur transformée de Fourier, calculées en $h = h_{Ga}$, $k = 0$ et $l = 0$ à partir des simulations FEM des champs de déformations dans les îlots. Pour comparaison, les oscillations *mesurées* en $h = h_{Ga}$ sont reproduites.

Les valeurs des longueurs effectives des chemins 1, 2, 3 et 4, moyennées en première approximation avec des poids w'_{Ga_j} sur l'ensemble de l'îlot, sont reportées dans le tableau 4.2. Comme le suggère la section 4.4.2, les contributions aux oscillations EDAFS proviennent essentiellement du centre des îlots. Les premiers chemins, qui correspondent aux liaisons Ga-N, ont des longueurs globalement plus faibles que les valeurs déduites par l'affinement décrit dans la section 4.4.1. Cet écart provient du fait que les simulations FEM des champs de déformations dans les îlots, qui reposent sur un modèle d'élasticité continue, sont par essence incapables de prendre en compte la présence de liaisons GaN, et *a fortiori* leur caractère non compressible, discuté dans la section 3.3.2.3. La position selon R du pic associé aux seconds voisins Ga, déterminée par la longueur effective r_4 du chemin 4, est la même pour l'expérience et pour la simulation (voir figure 4.8(a)). Cela indique que les oscillations simulées et expérimentales sont sensibles à des régions de la boîte déformées de façon similaire, avec notamment une longueur r_4 semblable.

Les facteurs de Debye-Waller utilisés pour les calculs sont également reportés dans le tableau 4.2. Ces valeurs n'incluent *a priori* que des effets thermiques, puisque les déplacements atomiques des atomes dûs aux champs de déformations sont pris en compte par ailleurs. La valeur pour les deux premiers chemins est proche de la valeur affinée d'après l'expérience. Pour les seconds voisins, les simulations donnent des valeurs plus faibles que celles affinées.

Pour résumer, nous avons montré qu'il est possible de prendre en compte les champs de déformations dans les îlots pour calculer les structures fines en condition de diffraction. Les résultats sont cohérents avec l'expérience, et suggèrent une sélectivité spatiale des oscillations EDAFS à l'intérieur des îlots. Les résultats présentés dans cette section sont préliminaires et l'étude sera complétée, notamment pour le calcul du spectre EXAFS.

Bibliographie

- [Andreev 00] ANDREEV A. D. et O'REILLY E. P. Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots. *Physical Review B*, 2000, vol 62, p 15851.
- [Basset 06] BASSET J. Etude de la diffraction anormale en incidence rasante de boîtes quantiques GaN sur AlN élaborées par épitaxie par jets moléculaires. Mémoire de stage M1 Physique et Chimie, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.
- [Benabbas 99] BENABBAS T., ANDROUSSI Y. et LEFEBVRE A. A finite-element study of strain fields in vertically aligned InAs islands in GaAs. *Journal of Applied Physics*, 1999, vol 86, n°4, p 1945.
- [Bernard 94] BERNARD J. E. et ZUNGER A. Is there an elastic anomaly for a (001) monolayer of InAs embedded in GaAs? *Applied Physics Letters*, 1994, vol 65, n°2, p 165.
- [Capellini 05] CAPELLINI G., SETA M. DE, GASPARE L. DI, EVANGELISTI F. et D'ACAPITO F. Evolution of Ge/Si(001) islands during Si capping at high temperature. *Journal of Applied Physics*, 2005, vol 98, p 124901.
- [Eshelby 57] ESHELBY J. D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 1957, vol 241, n°1226, p 376.
- [Floro 04] FLORO J. A., FOLLSTAEDT D. M., PROVENCIO P., HEARNE S. J. et LEE S. R. Misfit dislocation formation in the AlGaIn/GaN heterointerface. *Journal of Applied Physics*, 2004, vol 96, n°12, p 7087.
- [Fonoberov 03] FONOBEROV V. A. et BALANDIN A. A. Excitonic properties of strained wurtzite and zinc-blende GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol 94, n°11, p 7178.
- [Gogneau 03] GOGNEAU N., JALABERT D., MONROY E., SHIBATA T., TANAKA M. et DAUDIN B. Structure of GaN quantum dots grown under "modified Stranski-Krastanow" conditions on AlN. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol 94, n°4, p 2254.
- [Grundmann 95] GRUNDMANN M., STIER O. et BIMBERG D. InAs/GaAs pyramidal quantum dots : Strain distribution, optical phonons, and electronic structure. *Physical Review B*, 1995, vol 52, n°16, p 11969.
- [Jalabert 05] JALABERT D., CORAUX J., RENEVIER H., DAUDIN B., MANN-HO C., KWUNBUM C., MOON D. W., LLORENS J. M., GARRO N., CROS A. et CRISTÓBAL A. GARCÍA. Deformation profile in GaN quantum dots : Medium-energy ion scattering experiments and theoretical calculations. *Physical Review B*, 2005, vol 72, p 115301.
- [Kegel 00] KEGEL I., METZGER T. H., LORKE A., PEISL J., STANGL J., BAUER G., GARCIA J. M. et PETROFF P. M. Nanometer-scale resolution of strain and interdiffusion

- in self-assembled InAs/GaAs quantum dots. *Physical Review Letters*, 2000, vol 85, n°8, p 1694.
- [Kegel 01] KEGEL I., METZGER T. H., LORKE A., PEISL J., STANGL J., BAUER G., NORDLUND K., SCHOENFELD W. V. et PETROFF P. M. Determination of strain fields and composition of self-organized quantum dots using x-ray diffraction. *Physical Review B*, 2001, vol 63, p 035318.
- [Kikuchi 01] KIKUCHI Y., SUGII H. et SHINTANI K. Strain profiles in pyramidal quantum dots by means of atomistic simulation. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol 15, n°89, p 119.
- [Letoublon 04] LETOUBLON A., FAVRE-NICOLIN V., RENEVIER H., PROIETTI M. G., MONAT C., GENDRY M., MARTRY O. et PRIESTER C. Strain, size, and composition of InAs quantum sticks embedded in InP determined via grazing incidence x-ray anomalous diffraction. *Physical Review Letters*, 2004, vol 92, n°18, p 186101.
- [Mazuelas 06] MAZUELAS A., GONZALEZ L., GARCIA J. M., GONZÁLEZ Y., SCHUELLI T., PRIESTER C. et METZGER H. T. Strain determination in MBE-grown InAs quantum wires on InP. *Physical Review B*, 2006, vol 73, p 045312.
- [Muralidharan 00] MURALIDHARAN G. Strains in InAs quantum dots embedded in GaAs : A finite element study. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, vol 39, n°7A, p L658.
- [Novák 06] NOVÁK J. *Structural investigations of nano-islands using X-ray diffraction techniques*. Thèse : Universités Johannes Kepler, Linz, et de Masaryk, 2006.
- [Offermans 05] OFFERMANS P., KOENRAAD P. M., WOLTER J. H., PIERZ K., ROY M. et MAKSYM P. A. Atomic-scale structure and photoluminescence of InAs quantum dots in GaAs and AlAs. *Physical Review B*, 2005, vol 72, p 165332.
- [Ranjan 03] RANJAN V., ALLAN G., PRIESTER C. et DELERUE C. Self-consistent calculations of the optical properties of GaN quantum dots. *Physical Review B*, 2003, vol 68, p 115305.
- [Rouvière 99] ROUVIÈRE J.-L., SIMON J., PELEKANOS N., DAUDIN B. et FEUILLET G. Preferential nucleation of GaN quantum dots at the edge of AlN threading dislocations. *Applied Physics Letters*, 1999, vol 75, n°17, p 2632.
- [Sarigiannidou 05] SARIGIANNIDOU E., ANDREEV A. D., MONROY E., DAUDIN B. et ROUVIÈRE J.-L. Strain distribution in GaN/AlN quantum-dot superlattices. *Applied Physics Letters*, 2005, vol 87, p 203112.
- [Schmidbauer 05] SCHMIDBAUER M., GRIGORIEV D., HANKE M., SCHÄFFER P., WIEBACH T. et KÖHLER R. Effects of grazing incidence conditions on the x-ray diffuse scattering from self-assembled nanoscale islands. *Physical Review B*, 2005, vol 71, p 115324.
- [Wiebach 00] WIEBACH TH., SCHMIDBAUER M., HANKE M., RAIDT H., KÖHLER R. et WAWRA H. Strain and composition in SiGe nanoscale islands studied by x-ray scattering. *Physical Review B*, 2000, vol 61, n°8, p 5571.
- [Wu 96] WU X. H., BROWN L. M., KAPOLNEK D., KELLER S., B. KELLER S. P. DENBAARS et SPECK J. S. Defect structure of metal-organic chemical vapor deposition-grown epitaxial (0001) GaN/Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, 1996, vol 80, n°6, p 3228.

Chapitre 5

Mécanisme de l'encapsulation des boîtes quantiques GaN (0001) par AlN

Nous avons étudié l'encapsulation de boîtes quantiques de GaN par AlN, à l'échelle de la MC, par microscopie à force atomique, microscopie électronique en transmission à haute résolution, et diffraction anormale des rayons X en incidence rasante. Ces trois techniques mettent en évidence que, jusqu'à 4 MC, le dépôt d'AlN mouille uniformément le plan de boîtes. Par la suite, l'AlN se répartit préférentiellement entre les boîtes, jusqu'à un lissage total de la couche AlN. L'interdiffusion apparaît négligeable pendant l'encapsulation, faisant de GaN/AlN un système unique parmi les semiconducteurs.

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1 | Description des échantillons | 158 |
| 5.2 | Etude de la morphologie dans le plan de croissance | 159 |
| 5.3 | Etude de la morphologie perpendiculairement au plan de croissance | 161 |
| 5.3.1 | Microscopie électronique en transmission à basse résolution | 161 |
| 5.3.2 | Microscopie électronique en transmission à haute résolution | 162 |
| 5.4 | Etude par diffraction anormale des rayons X | 163 |
| 5.5 | Mécanisme d'encapsulation | 166 |

La mise en œuvre pratique de boîtes quantiques dans des dispositifs optoélectroniques implique l'encapsulation des boîtes, pour permettre l'injection de porteurs dans l'empilement de plans de boîtes, et protéger les nanoobjets d'une éventuelle oxydation à l'air (faible pour les nitrures!). Cette simple opération d'encapsulation peut modifier considérablement la morphologie, et donc les propriétés optoélectroniques des boîtes. De façon générale, selon les conditions de croissance, l'encapsulation peut s'accompagner d'une augmentation ou d'une diminution de la taille des îlots. C'est le cas pour l'encapsulation d'îlots d'InAs par GaAs ou AlAs où l'interdiffusion joue un rôle important [Lin 94, Gérard 96, García 97, Joyce 01, Heidemeyer 02, Ferdos 03], et pour les îlots de Ge par Si en raison d'une diffusion améliorée des atomes [Sutter 98, Kummer 00, Hesse 02, Zhong 03]. Des études préliminaires ont récemment mis en évidence des modifications de taille et de déformation dans des îlots d'InN recouverts par AlN [Lozano 06].

En ce qui concerne le système GaN/AlN, l'encapsulation des îlots conduit à une diminution de taille interprétée comme un échange vertical entre les atomes Ga et Al. Cet échange est favorisé par la formation de liaisons Al-N, plus stables thermodynamiquement que les liaisons Ga-N [Gogneau 04b] (voir section 1.2.1.1). Il est important de noter que ce processus est limité à 2 MC, et n'est pas activé thermiquement. En outre, à la différence de nombreux systèmes, GaN/AlN est quasiment dénué d'interdiffusion (voir [Sarigiannidou 05] et la discussion dans la section 3.3.2.3). Cette propriété facilitera l'interprétation du mécanisme de recouvrement.

L'encapsulation modifie quasi-systématiquement l'état de déformation dans les îlots, à cause du désaccord de maille entre ceux-ci et la couche qui les recouvre. Ce changement de déformation est éventuellement compliqué par l'interdiffusion et des changements de composition chimique, aussi bien dans les îlots que dans leur couverture. Dans le cas des boîtes de GaN (0001), dont les propriétés optiques sont largement dominées par la présence de champs piézoélectriques considérables (section 1.2.4), les déformations induites par l'encapsulation sont d'une importance majeure. Par ailleurs, les déformations induites dans la couverture par les îlots peuvent être mises à profit pour aligner verticalement des îlots dans des empilements de plans de boîtes. Cet effet est analysé dans la section 7.3.

5.1 Description des échantillons

Les échantillons ont été synthétisés par MBE sur des substrats SiC chauffés à 740°. Une couche tampon d'AlN d'environ 20 MC (5 nm) est d'abord déposée sur le substrat. Les boîtes de GaN sont formées selon le mode SK modifié (voir section 1.3.6) en conditions riche Ga, avec une quantité totale de 4 MC. Après leur formation, visualisée *in situ* sur l'écran RHEED, celles-ci sont laissées sous vide pendant environ une minute. Après ce laps de temps, les boîtes sont recouvertes de dépôts d'AlN de diverses épaisseurs, 2, 4, 8, 11, 14, 18 et 20 MC.

Un échantillon supplémentaire, adapté à l'étude TEM, a été synthétisé dans les mêmes conditions de croissance que les échantillons décrits ci-dessus. Il consiste en un empilement de quatre groupes de trois plans de boîtes enterrés dans AlN. Le dernier plan de boîtes de chaque groupe de trois plans est recouvert de dépôts de 4, 8, 11 et 14 MC d'AlN, eux-mêmes recouverts d'une couche de 2 MC de GaN 2D, dont la morphologie épouse la surface de la couverture d'AlN. Cette couche de GaN sera facilement repérée sur les images TEM, et jouera donc le rôle de marqueur. Ce marqueur est ensuite largement recouvert d'AlN, jusqu'à l'obtention d'une surface lisse, avant la croissance du groupe suivant de trois plans de boîtes.

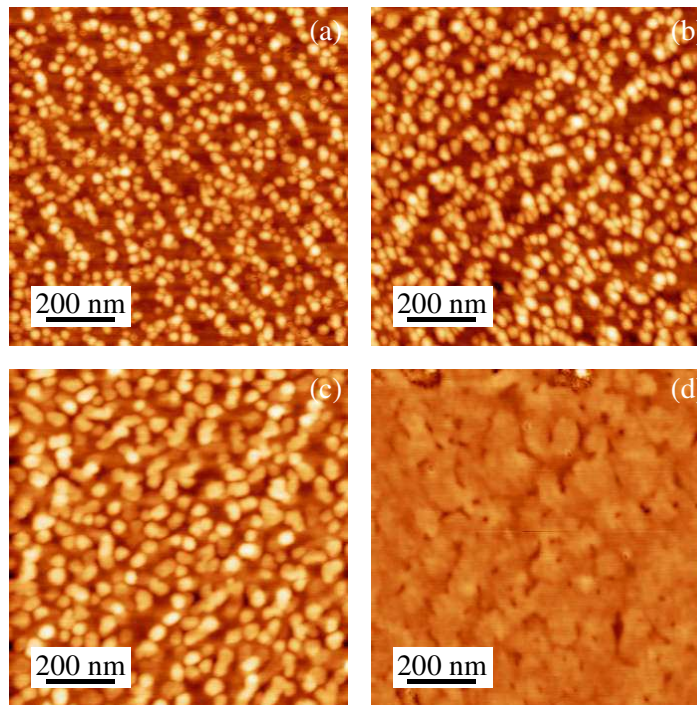


FIG. 5.1 : Topographies AFM de $1 \mu m^2$, d'un plan de boîtes non recouvert (a) et de plans de boîtes recouverts par 4 (b), 11 (c) et 18 (d) MC d'AlN.

5.2 Etude de la morphologie dans le plan de croissance

Pour chacun des échantillons, quelques topographies de la surface de $1 \mu m^2$, en différentes régions, ont été mesurées par AFM en mode dynamique (mode tapping) [Albrecht 91], avec des pointes de Si de rayon de courbure entre 5 et 10 nm. Dans la direction perpendiculaire à la surface, la résolution est de l'ordre de 1 MC, alors que dans le plan de la surface, la résolution vaut quelques nm. La figure 5.1 montre les images obtenues pour les échantillons recouverts par 0, 4, 11 et 18 MC d'AlN. Ces images sont représentatives de l'ensemble de la surface des échantillons, très homogènes. La densité des îlots est proche de $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Pour évaluer les dimensions moyennes des îlots, une analyse statistique a été menée sur une centaine de boîtes. Les incertitudes que nous donnons sur la hauteur et le diamètre correspondent aux distributions de taille. Pour des îlots non recouverts, la hauteur moyenne est de 3,5 nm, le diamètre de 40 nm.

En fonction de l'épaisseur du dépôt d'AlN sur le plan de boîtes, la morphologie de surface est susceptible de changer. Sur la figure 5.2 nous représentons la hauteur et le diamètre moyens des îlots, constitués des boîtes de GaN et de la couverture d'AlN. La hauteur et le diamètre stagnent jusqu'à 4 MC, à la suite de quoi le diamètre augmente et la hauteur diminue, jusqu'à environ 18 MC. Au delà de cette limite approximative, la morphologie de surface change peu. De même, le rapport d'aspect entre la hauteur et le diamètre des îlots stagne jusqu'à 4 MC, puis diminue jusqu'à 18 MC, et redevient constant par la suite (figure 5.3). Ces observations indiquent que le lissage de la surface ne commence à se manifester qu'au delà de 4 MC.

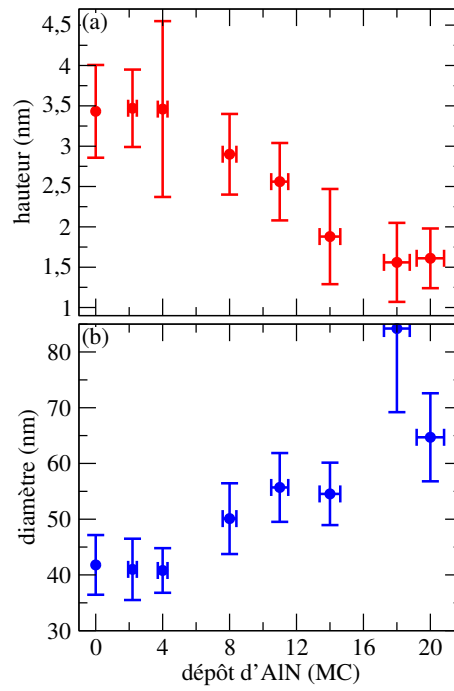


FIG. 5.2 : Hauteur (a) et diamètre (b) moyens des îlots en fonction du dépôt d'AlN.

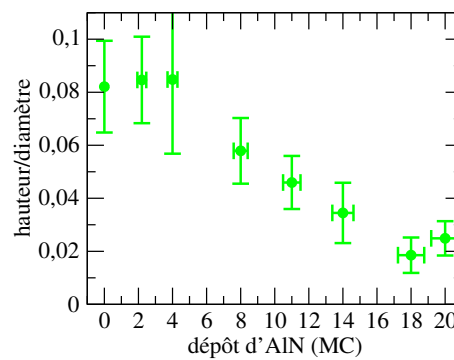


FIG. 5.3 : Rapport d'aspect hauteur sur diamètre des îlots en fonction du dépôt d'AlN.

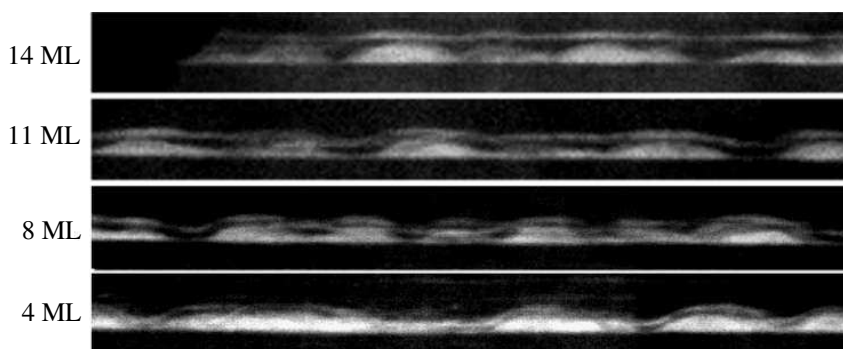


FIG. 5.4 : Images TEM à faible grossissement pour les plans de boîtes recouverts de 4, 8, 11 et 14 MC d'AlN. Les atomes Ga (îlots, marqueur) apparaissent en blanc.

5.3 Etude de la morphologie perpendiculairement au plan de croissance

Afin de mieux comprendre le mécanisme de recouvrement par AlN, nous avons analysé, par TEM, la morphologie d'une section transverse d'un échantillon dédié, décrit dans la section 5.1. A l'aide d'un détecteur annulaire à grands angles (50-70 mrad) à champ sombre Fischione, des images TEM à fort contraste chimique ont été obtenues en balayant la surface de l'échantillon avec une résolution atomique [James 98], dans un microscope FEI Titan 80-300 fonctionnant à 300 kV.

5.3.1 Microscopie électronique en transmission à basse résolution

La figure 5.4 montre des images obtenues pour chaque dépôt d'AlN. Un fort contraste chimique est observé entre le Ga des boîtes et du marqueur, en blanc (signal intense) et l'Al, en noir (faible signal). La superposition de plusieurs boîtes dans les images TEM projetées est minimisée en choisissant une région très fine de l'échantillon aminci. Néanmoins, cet effet de superposition est clairement présent à la gauche de l'image correspondant à une couverture de 4 MC d'AlN. Il est aussi la cause du contraste un peu particulier de l'image correspondant à une couverture de 8 MC d'AlN.

Il est remarquable que le dépôt de 4 MC d'AlN mouille parfaitement l'ensemble des boîtes et de la couche de mouillage. A mesure que le dépôt d'AlN augmente, la distance entre la partie inférieure du marqueur et le haut des boîtes reste inchangée. En revanche, au delà de 4 MC d'AlN déposées, la distance entre le bas du marqueur et la couche de mouillage augmente, jusqu'à ce que la surface du marqueur devienne plate, pour 14 MC. Cette évolution indique que, après mouillage uniforme de l'ensemble du plan de boîtes, le dépôt d'AlN se fait préférentiellement entre les boîtes. Notons que, d'après l'analyse AFM précédente, 14 MC correspondent effectivement – approximativement – au dépôt d'AlN nécessaire pour remplir les espaces vides entre les îlots. Cette quantité dépend bien entendu de la densité surfacique d'îlots. Notons enfin, au passage, que la partie supérieure du marqueur présente une légère rugosité, probablement précurseur de la formation d'îlots [Adelmann 04].

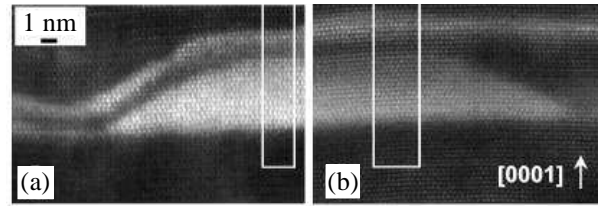


FIG. 5.5 : Images TEM en balayage à haute résolution selon la direction $\langle 2\bar{1}10 \rangle$. Les points blancs correspondent à la projection de deux colonnes atomiques adjacentes, comprenant respectivement les atomes N et Ga/Al. Les cadres blancs indiquent les régions sur lesquelles les profils de la figure 5.6 sont intégrés horizontalement. Ilot de GaN recouvert de (a) 4 MC et de (b) 14 MC. La légère courbure des plans (0002) est due à une dérive de la mesure pendant le balayage.

5.3.2 Microscopie électronique en transmission à haute résolution

Une analyse TEM en balayage à haute résolution permet de caractériser l'encapsulation des îlots à l'échelle atomique. La figure 5.5 présente les images correspondantes mesurées selon la direction $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ pour des dépôts d'AlN de 4 et 14 MC. Ces images donnent une information chimique, puisque le signal détecté par le détecteur angulaire est proportionnel à Z^α , où Z est le numéro atomique moyen de la colonne atomique considérée, et α un coefficient proche de 2 [Pennycook 89]. En toute rigueur, l'intensité moyenne dépend aussi, mais dans une moindre mesure, des légères désorientations cristallines, de la rugosité de surface, et des défauts de surface créés pendant l'amincissement de l'échantillon. Vraisemblablement, les variations d'intensité, observées dans les couches d'AlN sous les îlots sur la figure 5.5, sont dues à ce type d'effet, et pas à une variation de composition chimique. Enfin, soulignons que les images sont des projections de la structure dans le plan d'observation. En conséquence, le signal dû à l'AlN situé devant ou derrière les îlots se superpose au signal des îlots. Ces difficultés expérimentales empêchent de relier directement l'intensité des images à la composition chimique.

Une analyse détaillée des profils d'intensité le long de $[0001]$, moyennés selon $[11\bar{2}0]$ (direction horizontale dans la figure 5.5), permet de décrire quantitativement les épaisseurs déposées. Ces profils sont reproduits sur la figure 5.6. Les oscillations rapides repèrent la position des plans $[0002]$, c'est à dire 1 MC. L'incertitude sur la détermination de la valeur absolue des épaisseurs est légèrement inférieure à 1 MC. A l'interface entre le bas de l'îlot et AlN, la composition varie sur 3 à 4 MC (flèches horizontales simples sur la figure 5.6). Entre 5 et environ 10,5 nm, le profil d'intensité diminue progressivement. Il s'agit d'un effet de projection des contributions d'AlN et de GaN, la contribution de Ga diminuant puisque le diamètre de l'îlot diminue en fonction de sa hauteur.

Pour le dépôt de 4 MC d'AlN, la chute brutale d'intensité pour 11-11,5 nm indique un changement de composition abrupte, c'est à dire le passage de l'îlot à la couverture d'AlN. Au moins 3 à 4 plans d'AlN sont identifiés sur la figure 5.6. Nous trouvons une épaisseur d'AlN de $0,81 \pm 0,10$ nm au sommet de l'îlot, $0,89 \pm 0,10$ nm sur les facettes des îlots, et $0,70 \pm 0,10$ nm sur la couche de mouillage. Ces mesures indiquent donc un mouillage quasi uniforme du dépôt d'AlN sur l'ensemble du plan de boîtes. Pour le dépôt de 14 MC d'AlN, la chute d'intensité à 11-11,5 nm est moins marquée, et on mesure une épaisseur d'AlN de $0,90 \pm 0,10$ nm. Cette épaisseur est sensiblement la même que pour un dépôt de 4 MC.

Par ailleurs, la mesure des profils d'intensité entre les îlots montre que la couche de mouillage

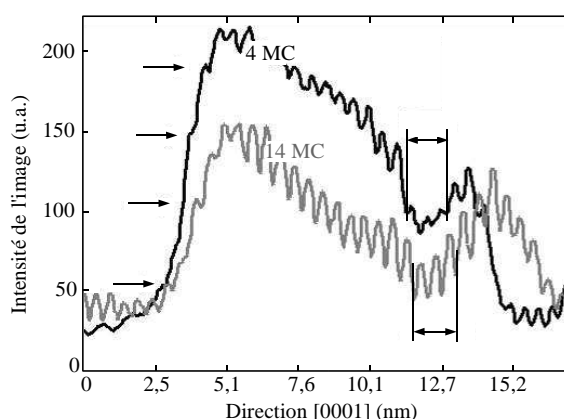


FIG. 5.6 : Profils d'intensité moyenne des images haute résolution TEM en balayage, selon la direction [0001]. Les flèches simples indiquent la transition entre AIN et GaN au dessus des îlots. Les double-flèches mettent en évidence les plans AIN de la couverture d'AIN entre les îlots et le marqueur GaN.

GaN s'étend sur 3-4 MC, et que les deux MC centrales renferment une plus grande proportion de Ga. Cette observation est cohérente avec les résultats d'études TEM à haute résolution, indiquant que la couche de mouillage s'étend sur 4 MC, avec un gradient de composition [Arlery 99].

En résumé, les images TEM en balayage, à haute résolution, confirment les tendances observées sur les images TEM basse résolution et sur les images AFM : jusqu'à environ 4 MC déposés, l'AIN mouille uniformément l'ensemble du plan de boîtes, y compris la couche de mouillage ; au-delà, AIN remplit les espaces entre les îlots, jusqu'à ce qu'une surface lisse soit obtenue.

5.4 Etude par diffraction anormale des rayons X

Une analyse complémentaire, moyennée sur une large partie de la surface des échantillons, a été menée par diffraction anormale des rayons X, en incidence rasante afin d'exacerber la contribution des îlots et de leur couverture AIN, par rapport à celle du substrat. L'étude a porté sur les échantillons avec des dépôts d'AIN de 0, 2, 4, 8, 11 et 18 MC. Les mesures de diffraction anormale ont été faites sur la ligne D2AM de l'ESRF, à l'aide du diffractomètre huit-cercle (voir section 3.1). L'objet de l'étude détaillée ci-dessous est de déterminer la proportion d'AIN pseudomorphique aux îlots, en fonction du dépôt d'AIN.

Nous avons d'abord mesuré l'intensité diffusée au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$, en fonction de la coordonnée h de l'espace réciproque, avec un angle d'incidence $\alpha_i = 0, 3^\circ$. Afin de localiser la contribution du Ga dans l'espace réciproque, nous avons fait des mesures MAD, c'est à dire des mesures de l'intensité en fonction de h pour une douzaine d'énergies autour du seuil d'absorption du Ga (voir sections 2.3.2 et 3.2.1.2). La figure 5.7(a) montre l'intensité I_{exp} diffusée, en fonction de h , pour un dépôt de 11 MC d'AIN, pour quelques énergies autour du seuil d'absorption K du Ga. Pour $\alpha_i = 0, 3^\circ$, un traitement cinématique du MAD est justifié (section 2.4.4.3), et permet d'obtenir le facteur de structure complexe F_{Ga} du Ga et le facteur de structure total F_T . La figure 5.7(b) montre la racine carrée de l'intensité mesurée à 10,267 keV et $\|F_{Ga}\|$. L'extraction permet de séparer la contribution du Ga, qui ne représente qu'un épaulement sur I_{exp} . La position du pic $\|F_{Ga}\|$ donne l'état de déformation moyen dans le plan dans les îlots GaN.

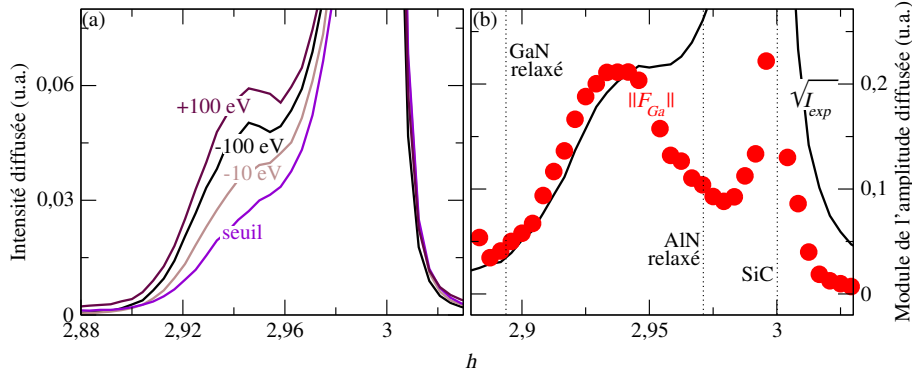


FIG. 5.7 : (a) Intensité mesurée selon la direction h de l'espace réciproque, au voisinage de la réflexion (3030), avant (-100 eV et -50 eV), après (+100 eV) et au seuil d'absorption du Ga (10.367 keV) pour un échantillon d'îlots de GaN déposés sur un pseudo-substrat d'AlN et recouverts de 11 MC d'AlN. (b) Intensité $\sqrt{I_{exp}}$ mesurée à 10,267 keV et $\|F_{Ga}\|$ pour 11 MC d'AlN déposé.

Le rapport $\|F_T\|/\|F_{Ga}\| = \beta \times f_{0,Ga}$ (voir section 2.3.2) est un facteur cristallographique qui dépend notamment de la composition de la région de l'espace réciproque sélectionnée par la diffraction [Lee 02], et qui détermine la forme de l'intensité diffractée en fonction de l'énergie. Afin de déterminer avec précision $\|F_T\|/\|F_{Ga}\|$ et donc la composition de la région iso-déformation constituée des îlots et de la couverture AlN contrainte à ces îlots, nous avons mesuré l'intensité diffractée au maximum en fonction de h de $\|F_{Ga}\|$, pour $\alpha_i = 0,3^\circ$ et avec un pas en énergie de 2 eV (voir section 2.3.2.4). La figure 5.8 montre le spectre obtenu pour un dépôt d'AlN de 11 MC.

L'intensité diffractée corrigée de la fluorescence a été affinée selon l'équation (2.66), en prenant en compte l'efficacité du détecteur (voir section 3.2.1.2), et en exprimant les facteurs de structures F_{Ga} et F_T pour une structure cristallographique wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$. Cette structure modélise la région iso-déformation sélectionnée par la diffraction, au maximum de $\|F_{Ga}\|$, incluant une proportion x d'AlN et $(1-x)$ de GaN. Remarquons que x ne représente pas l'interdiffusion Al/Ga dans les îlots, mais la proportion d'AlN pseudomorphique sur les îlots. Les îlots sont en effet purs GaN, quel que soit le dépôt d'AlN (voir section 6.4.1 et [Sarigiannidou 05]). Sur la figure 5.8, le meilleur affinement, obtenu pour un dépôt de 11 MC d'AlN, pour $x = 15 \pm 1\%$, est reproduit.

Pour des îlots non recouverts, nous trouvons $x = 2 \pm 1\%$, c'est à dire que la couche d'AlN sous les îlots ne participe pas à la région iso-déformation sélectionnée par la diffraction. La figure 5.9 montre l'évolution de la proportion x d'Al, en fonction du dépôt d'AlN. Jusqu'à 4 MC, la contribution d'AlN augmente linéairement. Au delà, x stagne. Le régime observé jusqu'à 4 MC indique une augmentation uniforme du dépôt d'AlN sur les îlots. Au delà de 4 MC, le mécanisme de recouvrement change, et conduit à des dépôts d'AlN dont le paramètre de maille dans le plan diffère de celui dans les îlots. Ces résultats sont cohérents avec ceux des analyses AFM et TEM détaillés plus haut. En particulier, ils confirment que la croissance d'AlN sur le plan de boîtes est uniforme jusqu'à 4 MC. Au delà de 4 MC, le changement de régime observé sur la figure 5.9 est attribué à la croissance sélective d'AlN entre les îlots, avec un paramètre de maille différent de celui en haut des îlots.

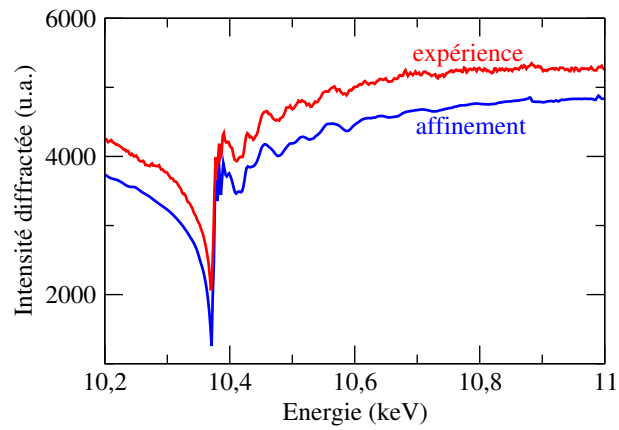


FIG. 5.8 : Intensité diffractée mesurée et affinée, au maximum de $\|F_{Ga}\|$, au voisinage du seuil K de Ga, pour un dépôt de 11 MC d'AlN. L'affinement a été décalé verticalement pour plus de clarté.

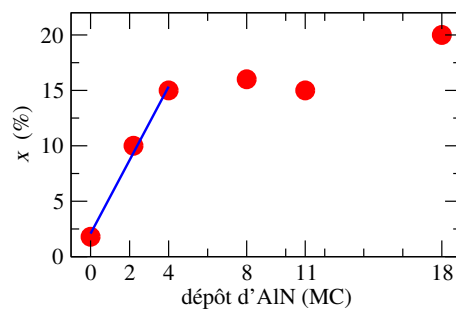


FIG. 5.9 : Proportion x d'Al dans la région iso-déformation sélectionné par la diffraction, en fonction du dépôt d'AlN.

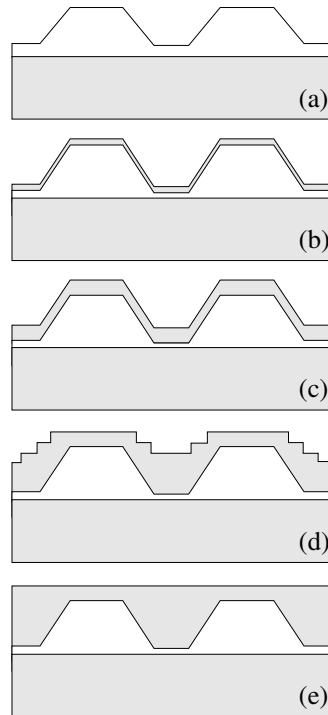


FIG. 5.10 : Représentation schématique de l'encapsulation des îlots GaN par AlN. (a) les îlots sont déposés sur une surface d'AlN. (b-c) le dépôt d'AlN mouille l'ensemble du plan GaN. (d) croissance préférentielle d'AlN entre les îlots, jusqu'à l'obtention d'une surface lisse (e).

5.5 Mécanisme d'encapsulation

Les résultats précédents permettent de proposer un mécanisme d'encapsulation des îlots GaN par AlN, en deux étapes : mouillage des îlots, puis croissance préférentielle d'AlN entre les îlots. Le plan d'îlots déposé sur AlN (figure 5.10(a)) exposé à des flux d'Al et N, est d'abord recouvert d'une fine couche uniforme d'AlN (figure 5.10(b)). Ce processus de mouillage est favorisé, jusqu'à 2 MC déposées, par un échange vertical entre Ga et Al, qui conduit à la formation de liaisons Al-N plus stables thermodynamiquement, et à une diminution de la taille des îlots [Gogneau 04a]. Au cours de l'étape suivante, jusqu'à un dépôt de 3-4 MC, AlN recouvre de façon homogène les îlots et l'espace entre ceux-ci (figure 5.10(c)). La croissance d'AlN au dessus des îlots est pourtant défavorable du point de vue de l'énergie élastique, puisqu'au dessus des îlots, la maille cristalline d'AlN est étirée. Ce mode de croissance pourrait cependant être gouverné par la mobilité des adatoms Al, relativement faible sur les surfaces d'AlN aux températures de croissance que nous employons. Au delà de 3 à 4 MC, l'excès d'énergie élastique emmagasinée conduit à un changement brutal de régime : la croissance d'AlN se produit préférentiellement entre les îlots, où le paramètre de maille dans le plan est plus proche de celui d'AlN relaxé (figure 5.10(d)). Ce mode de croissance se poursuit jusqu'à ce que l'espace entre les îlots soit rempli par AlN (figure 5.10(e)). La surface d'AlN est alors lisse.

Les îlots de GaN présentent la propriété remarquable de conserver leur forme et leur composition (voir section 6.4.1) au cours de l'encapsulation. En ce sens, ils diffèrent des îlots de Ge

recouverts par Si [Capellini 05] et des îlots d'InAs recouverts par InAlAs [Brault 00, Priester 01], où l'encapsulation est gouvernée par des phénomènes d'interdiffusion. Dans le premier cas, le matériau apporté par la couverture de Si est d'abord incorporé dans les îlots pour diminuer leur contrainte. Dans le second cas, la contrainte exercée par les îlots favorise une interdiffusion dans la couverture sur les îlots, qui conduit à une démixtion d'InAlAs.

A la précision expérimentale près, on n'observe pas un tel phénomène pour les îlots GaN/AlN, qui constituent un cas relativement singulier où l'interdiffusion ne joue aucun rôle dans la relaxation des contraintes.

Bibliographie

- [Adelmann 04] ADELMANN C., DAUDIN B., OLIVIER R. A., BRIGGS A. D. et RUDD R. E. Nucleation and growth of GaN/AlN quantum dots. *Physical Review B*, 2004, vol 70, p 125427.
- [Albrecht 91] ALBRECHT T. R., GRÜTTER P., HORNE D. et RUGAR D. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 1991, vol 69, n°2, p 668.
- [Arlery 99] ARLERY M., ROUVIÈRE J. L., WIDMANN F., DAUDIN B., FEUILLET G. et MARIETTE H. Quantitative characterization of GaN quantum-dot structures in AlN by high-resolution transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 1999, vol 74, n°22, p 3287.
- [Brault 00] BRAULT J., GENDRY M., MARTY O., PITAVAL M., OLIVARES J., GRENET G. et HOLLINGER G. Staggered vertical self-organization of stacked InAs/InAlAs quantum wires on InP(001). *Applied Surface Science*, 2000, vol 162-163, p 584.
- [Capellini 05] CAPELLINI G., SETA M. DE, GASPARE L. DI, EVANGELISTI F. et D'ACAPITO F. Evolution of Ge/Si(001) islands during si capping at high temperature. *Journal of Applied Physics*, 2005, vol 98, p 124901.
- [Ferdos 03] FERDOS F., WANG S., WIE Y., SADHEGI M., ZHAO Q. et LARSSON A. Influence of initial GaAs and AlAs cap layers on InAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 2003, vol 251, n°1-4, p 145.
- [García 97] GARCÍA J. M., MEDEIROS-RIBEIRO G., SCHMIDT K., NGO T., FENG J. L., LORKE A., KOTTHAUS J. et PETROFF P. M. Intermixing and shape changes during the formation of InAs self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*, 1997, vol 71, n°14, p 2014.
- [Gogneau 04a] GOGNEAU N. *Croissance de boîtes quantiques GaN/AlN auto-organisées par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma*. Thèse : Université Joseph Fourier, Grenoble, 2004.
- [Gogneau 04b] GOGNEAU N., MONROY E., JALABERT D., SARIGIANNADOU E., ROUVIÈRE J.-L. et DAUDIN B. Influence of AlN overgrowth on structural properties of GaN quantum wells and quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 2004, vol 96, n°2, p 1104.
- [Gérard 96] GÉRARD J. M., MARZIN J. Y., ZIMMERMANN G., PONCHET A., CABROL O., BARRIER D., JUSSERAND B. et SERMAGE B. InAs/GaAs quantum boxes obtained by self-organized growth : Intrinsic electronic properties and applications. *Solid State Electronics*, 1996, vol 40, p 807.

- [Heidemeyer 02] HEIDEMEYER H., KIRAVITTAYA S., MULLER C., JIN-PHILLIPP N. Y. et SCHMIDT O. G. Closely stacked InAs/GaAs quantum dots grown at low growth rate. *Applied Physics Letters*, 2002, vol 80, n°9, p 1544.
- [Hesse 02] HESSE A., STANGL J., HOLÝ V., ROCH T., BAUER G., SCHMIDT O.G., DENKER U. et STRUTH B. Effect of overgrowth on shape, composition, and strain of SiGe islands on Si(001). *Physical Review B*, 2002, vol 66, n°8, p 085321.
- [James 98] JAMES E. M., BROWNING N. D., NICHOLLS A. W., KAWASAKI M., XIN Y. et STEMMER S. Demonstration of atomic resolution Z-contrast imaging by a JEOL JEM-2010F scanning transmission electron microscope. *Journal of Electron Microscopy*, 1998, vol 47, n°6, p 561.
- [Joyce 01] JOYCE P. B., KRZYZEWSKI T. J., BELL G. R. et JONES T. S. Surface morphology evolution during the overgrowth of large InAs/GaAs quantum dots. *Applied Physics Letters*, 2001, vol 79, n°22, p 3615.
- [Kummer 00] KUMMER M., VOGELI B. et KANEL H. VON. Si overgrowth of self-assembled Ge clusters on Si(001) - a scanning tunnelling microscopy study. *Materials Science and Engineering B*, 2000, vol 69-79, p 247.
- [Lee 02] LEE H. H., YI M. S., JANG H. W., MOON Y. T., PARK S.-J., NOH D. Y., TANG M. et LIANG K. S. Determination of absolute indium content in InGaN/GaN multiple quantum wells using anomalous x-ray scattering. *Applied Physics Letters*, 2002, vol 81, n°27, p 5120.
- [Lin 94] LIN X. W., LILIENTAL-WEBER Z., WASHBURN J., WEBER E. R., SASAKI A., WAKAHARA A. et NABETANI Y. Molecular beam epitaxy of InAs and its interaction with a GaAs overlayer on vicinal GaAs (001) substrates. *Journal of the Vacuum Science and Technology B*, 1994, vol 12, n°4, p 2562.
- [Lozano 06] LOZANO J. G., SANCHEZ A. M., GARCIA R., GONZALEZ D., BRIOT O. et RUFENACH S. Misfit relaxation of InN quantum dots : Effect of the GaN capping layer. *Applied Physics Letters*, 2006, vol 88, p 151913.
- [Pennycook 89] PENNYCOOK S. J. Z-contrast stem for materials science. *Ultramicroscopy*, 1989, vol 30, p 58.
- [Priester 01] PRIESTER C. et GRENET G. Role of alloy spacer layers in non top-on-top vertical correlation in multistacked systems. *Physical Review B*, 2001, vol 12-15, n°64, p 125312.
- [Sarigiannidou 05] SARIGIANNIDOU E., ANDREEV A. D., MONROY E., DAUDIN B. et ROUVIÈRE J.-L. Strain distribution in GaN/AlN quantum-dot superlattices. *Applied Physics Letters*, 2005, vol 87, p 203112.
- [Sutter 98] SUTTER P. et LAGALLY M. G. Embedding of nanoscale 3D SiGe islands in a Si matrix. *Physical Review Letters*, 1998, vol 81, p 3471.
- [Zhong 03] ZHONG Z., STANGL J., SCHAFFLER F. et BAUER G. Evolution of shape, height, and in-plane lattice constant of Ge-rich islands during capping with Si. *Applied Physics Letters*, 2003, vol 83, n°18, p 3695.

Chapitre 6

Analyse structurale de l'encapsulation des boîtes quantiques GaN (0001) par AlN

Nous étudions ex situ, par diffraction anormale des rayons X multi-longueurs d'onde et en analysant les oscillations de structure fine en condition de diffraction, en incidence rasante, l'encapsulation étape par étape de boîtes quantiques de GaN par AlN. L'état de déformation global des îlots est mesuré en fonction du dépôt d'AlN sur un plan de boîtes. Nous mettons en évidence un état de déformation notablement différent du cas biaxial, et montrons que la couverture d'AlN induit une compression dans le plan accompagnée d'une déformation hors du plan de la maille GaN dans les îlots. Nous étudions la composition des îlots en fonction du dépôt d'AlN et montrons que l'interdiffusion est absente. Enfin, les oscillations de structure fine mesurées en d'absorption sont analysées et comparées aux oscillations de structure fine obtenues en condition de diffraction. Des différences notables entre les deux types d'oscillations sont mises en évidence. Elles sont attribuées à des atomes à l'interface entre les îlots et AlN.

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 6.1 | Description des échantillons | 172 |
| 6.2 | Déformation dans le plan des boîtes quantiques GaN | 172 |
| 6.3 | Cartographie de la déformation de boîtes quantiques GaN encapsulées | 175 |
| 6.4 | Environnement local du Ga dans les boîtes GaN | 177 |
| 6.4.1 | Mesure et affinement des oscillations de structure fine en conditions de diffraction | 177 |
| 6.4.2 | Déformation dans les îlots en fonction de l'épaisseur de la couverture d'AlN | 182 |
| 6.5 | Etude de l'environnement local du Ga par spectroscopie d'absorption | 184 |
| 6.5.1 | Mesure et analyse | 184 |
| 6.5.2 | Résultats de l'affinement | 185 |

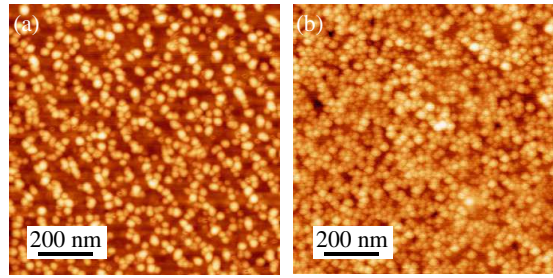


FIG. 6.1 : Topographie AFM de $1 \mu m^2$, d'un plan de boîtes non recouvert formé sur une couche tampon d'AlN, sur substrat (a) SiC et (b) AlN/saphir.

6.1 Description des échantillons

Deux séries d'échantillons ont été étudiées. La première est celle décrite au chapitre précédent, dans la section 5.1. Elle consiste en des îlots de 40 nm de largeur, par 3,5 nm de hauteur, répartis avec une densité de $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (figure 6.1(a)). Pour la seconde série, la croissance a été faite sur des couches épaisses d'AlN déposées sur saphir (voir section 1.3.4.1), chauffés à 740° . Nous avons tout d'abord déposé une couche tampon AlN de 10 nm. Ensuite, un plan de boîtes GaN a été formé selon le mode SK modifié (section 1.3.6) en condition riche Ga avec une quantité de 6 MC de GaN. Après formation, les boîtes sont laissées sous vide pendant 30 s, puis recouvertes de 0, 2, 5, 10 et 20 MC d'AlN. La figure 6.1(b) montre une topographie AFM de la surface de l'échantillon non recouvert. La hauteur et le diamètre moyens des îlots, évalués par une analyse statistique des images AFM, sont de $3,0 \pm 0,5 \text{ nm}$ et $15 \pm 2 \text{ nm}$, respectivement. La densité d'îlots est de $1,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, c'est à dire que les îlots sont presque adjacents.

Bien que synthétisés dans des conditions similaires, les îlots obtenus sur substrat AlN/saphir sont moins denses et présentent un rapport hauteur sur diamètre moins important que ceux sur substrat SiC. Un des objectifs de ce chapitre est la comparaison des déformations et de la structure atomique dans les îlots, selon les deux types de substrat.

6.2 Déformation dans le plan des boîtes quantiques GaN

La géométrie utilisée est celle décrite dans la section 3.2.1. Nous avons utilisé un angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon de $0,15^\circ$. Ainsi, la contribution des îlots et de leur couverture est largement privilégiée par rapport à celle du substrat. Nous avons ouvert les fentes détecteur pour intégrer le signal diffusé par l'échantillon selon l'angle de sortie (α_f) du faisceau. Un balayage de l'intensité diffusée au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$, le long de la direction $[10\bar{1}0]$ perpendiculaire aux plans $(30\bar{3}0)$, permet de sonder les distances entre ces plans, c'est à dire les déformations dans le plan ε_{xx} , ou de façon équivalente, le paramètre de maille a (voir section 3.2.1).

La figure 6.2(a) montre l'intensité diffusée selon la coordonnée h de l'espace réciproque, c'est à dire le long de la direction $[10\bar{1}0]$, au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}0)$, pour des plans de boîtes synthétisés sur substrat SiC. Pour le plan de boîtes non recouvert, en plus du pic intense du substrat en $h = 3$, apparaît un second pic aux basses valeurs de h , qui correspond à une région où le paramètre de maille est plus grand que dans AlN. Ce pic correspond aux îlots GaN. A

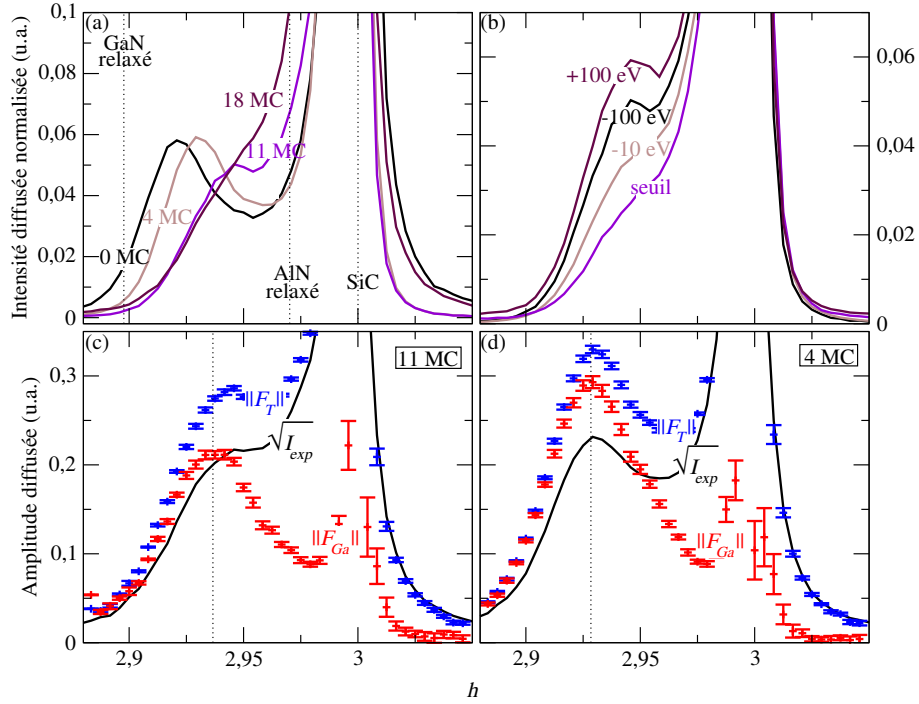


FIG. 6.2 : (a) Intensité diffusée le long de la direction $[10\bar{1}0]$, pour des plans de boîtes synthétisés sur substrat SiC et recouverts de 0, 4, 11 et 18 MC d'AlN. (b) Intensité diffusée en fonction de h , pour un plan de boîtes recouvert de 11 MC d'AlN, pour quelques énergies autour du seuil K du Ga. (c,d) Racine carrée de l'intensité mesurée à 10,267 keV, et modules des amplitudes diffusées $\|F_{Ga}\|$ et $\|F_T\|$ pour un plan de boîtes recouvert de 11 MC (c) et 4 MC (d) d'AlN. Les lignes pointillées sur (c,d) repèrent la position du maximum de $\|F_{Ga}\|$.

mesure que le dépôt d'AlN augmente, ce pic se déplace progressivement vers la position d'AlN, pour finalement devenir un épaulement du pic du substrat. Pour connaître l'état de déformation dans les îlots, il faut distinguer les contributions d'AlN et de GaN. Une sensibilité chimique est donc nécessaire. C'est l'objet de mesures MAD au seuil de Ga qui permettent de localiser la contribution dans l'espace réciproque, selon h , des régions contenant du gallium (section 3.2.1.2).

La figure 6.2(b) montre l'intensité diffusée en fonction de h , pour quelques énergies au voisinage du seuil K du Ga (10,367 keV). Les variations importantes avec l'énergie observées au voisinage de $h = 2,95$ indiquent une contribution importante de Ga. Afin d'extraire avec précision la contribution de Ga, nous avons mesuré l'intensité pour une douzaine d'énergies autour du seuil K de Ga. Les énergies choisies permettent de décrire les variations de f'_{Ga} et f''_{Ga} connues par ailleurs (voir la figure 3.8(b)). L'analyse de ces expériences MAD donne accès aux facteurs de structure partiels F_{Ga} des atomes de Ga, et F_T de tous les atomes (section 2.3.2 et paragraphe 2.4.4.3). Les figures 6.2(c,d) reproduisent $\|F_{Ga}\|$, $\|F_T\|$, et la racine carrée de l'intensité mesurée à 10,267 keV, I_{exp} , pour un dépôt d'AlN sur les boîtes GaN, de 11 et 4 MC respectivement. Notons que pour le dépôt de 11 MC, l'analyse MAD permet de résoudre l'épaulement observé pour les faibles valeurs de h sur l'intensité. Les valeurs de $\|F_{Ga}\|$ et $\|F_T\|$ sont peu fiables au voisinage de $h=3$, c'est à dire près du pic de Bragg du substrat (voir section 3.2.1.2).

De la position du maximum de $\|F_{Ga}\|$, nous déduisons a_{GaN} , le paramètre de maille moyen dans le plan des îlots, et la déformation $\varepsilon_{xx,GaN}$ correspondante (par rapport à GaN relaxé). La fi-

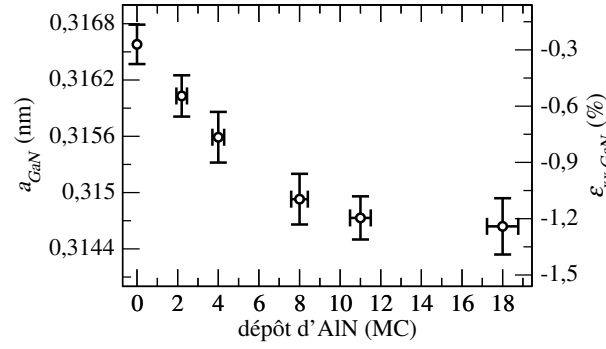


FIG. 6.3 : Paramètre de maille moyen dans le plan de croissance, déduits des mesures MAD pour des boîtes GaN synthétisées sur substrat SiC, en fonction du dépôt d'AlN.

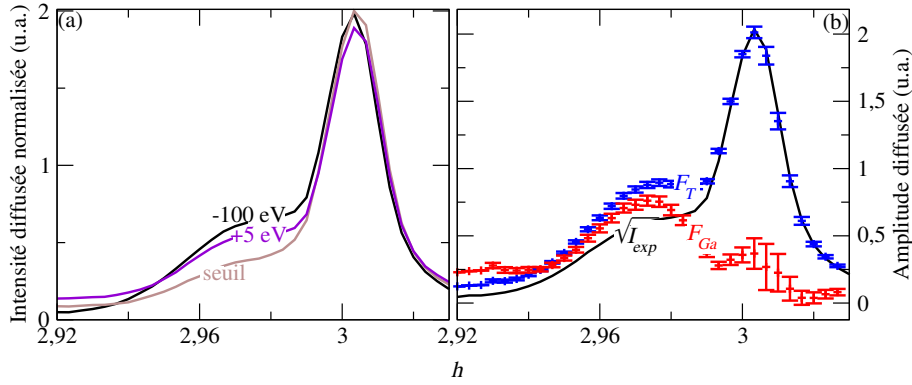


FIG. 6.4 : (a) Intensité diffusée en fonction de h , pour un plan de boîtes synthétisé sur substrat AlN/saphir et recouvert de 10 MC d'AlN, pour quelques énergies autour du seuil K du Ga. (b) Racine carrée de l'intensité I_{exp} mesurée à 10,267 keV, et modules de $\|F_{\text{Ga}}\|$ et $\|F_{\text{T}}\|$.

Figure 6.3 montre l'évolution de a_{GaN} et $\varepsilon_{xx,\text{GaN}}$ dans les îlots en fonction du dépôt d'AlN. Les îlots non recouverts sont largement relaxés, avec $\varepsilon_{xx,\text{GaN}} \simeq -0,3$ %. Ils sont progressivement contraints à mesure que le dépôt d'AlN augmente, mais restent partiellement relaxés, avec $\varepsilon_{xx,\text{GaN}} \simeq -1,3$ % pour un dépôt de 18 MC. Pour comparaison, GaN totalement contraint sur AlN relaxé, aurait une déformation $\varepsilon_{xx,\text{GaN}} \simeq -2,4$ %.

Une étude similaire a été conduite pour les échantillons synthétisés sur les substrats AlN/saphir. La figure 6.4(a) montre l'intensité diffusée en fonction de h , pour un plan de boîte recouvert de 10 MC d'AlN, à quelques énergies autour du seuil K de Ga. Des variations notables d'intensité sont observées autour de $h=2,975$. Les mesures MAD à une douzaine d'énergies (les mêmes que précédemment et que sur la figure 3.8(b)) permettent d'extraire $\|F_{\text{Ga}}\|$ et $\|F_{\text{T}}\|$. La figure 6.4(b) compare ces grandeurs avec la racine carrée de l'intensité mesurée à 10,267 keV. Nous avons ensuite déduit de la position du pic $\|F_{\text{Ga}}\|$, pour chacun des dépôts, le paramètre de maille moyen dans les îlots. Les résultats sont reproduits sur la figure 6.5. Les îlots non recouverts sont légèrement relaxés, $\varepsilon_{xx,\text{GaN}} \simeq -1,0$ %. Le dépôt d'AlN contraint progressivement les îlots, et conduit à $\varepsilon_{xx,\text{GaN}} \simeq -1,6$ % pour 20 MC.

Les évolutions relatives de la déformation sont semblables d'une série d'échantillons à l'autre.

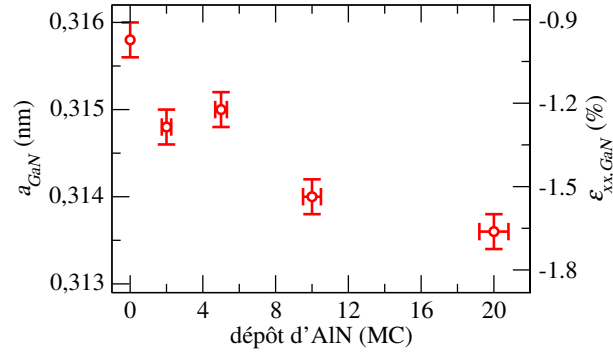


FIG. 6.5 : Paramètre de maille moyen dans le plan de croissance, déduits des mesures MAD pour des boîtes GaN synthétisées sur substrat AlN/saphir, en fonction du dépôt d'AlN.

La déformation dans les îlots diminue rapidement jusqu'à 8-10 MC d'AlN déposées, et suit des variations plus lentes au delà. Les valeurs absolues des déformations dans les îlots sont cependant différentes, et assez mal reproduites dans un modèle élastique (section 4.3). Pour les îlots non recouverts synthétisés sur substrat AlN/saphir, la relaxation dans le plan observée est environ 0,5 % plus forte que ce que prévoient les simulations. Pour les îlots non recouverts synthétisés sur substrat SiC, l'écart est plus fort, d'environ 0,9 %. Ces écarts pourraient avoir diverses origines. Nous écartons d'ores et déjà la formation de dislocations à l'intérieur des îlots, incompatible avec la photoluminescence des îlots GaN observée à température ambiante [Simon 03]. En revanche, les dislocations coin traversant la couche d'AlN [Wu 96] pourraient jouer un rôle : elles créent une augmentation locale du paramètre de maille d'AlN dans le plan, où l'hétéroépitaxie de GaN s'accompagne de contraintes plus faibles. Ces dislocations sont donc des centres de nucléation préférentiels qui permettent une relaxation supplémentaire dans les îlots [Rouvière 99]. Une plus grande densité de dislocations traversantes dans la couche tampon d'AlN déposée sur SiC permettrait d'expliquer la relaxation plus grande des îlots correspondants. Cependant, pour confirmer cette hypothèse, il conviendrait d'étudier, par TEM ou mesure de la largeur des pics de diffraction de couches épaisses, la densité de défauts dans les couches AlN sur SiC ou sur substrat AlN/saphir. Enfin, la forte relaxation observée dans les îlots pourrait être interprétée par la formation de dislocations dans le plan, à l'interface entre AlN et GaN, de la même manière que dans les couches GaN/AlGaN [Floro 04]. La contrainte résiduelle serait relaxée par formation d'îlots, comme pour dans le système InN/GaN [Daudin 98, Lozano 06]. Remarquons que la couche tampon AlN sous les îlots a probablement un paramètre de maille dans le plan plus faible sur substrat SiC que sur substrat AlN/saphir, en raison de la contrainte imposée par SiC. Il en résulte un plus fort désaccord de maille avec GaN, qui pourrait générer de plus grandes densités de dislocations à l'interface AlN/GaN, et pourrait expliquer la plus grande relaxation observée dans les îlots correspondant. Des mesures TEM seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

6.3 Cartographie de la déformation de boîtes quantiques GaN encapsulées

La mesure de l'intensité diffusée en fonction de la coordonnée l de l'espace réciproque, c'est à dire selon la direction [0001], ne permet pas, au voisinage d'une réflexion symétrique telle que (0002), de déterminer la déformation dans les îlots selon [0001]. En effet, pour une telle réflexion,

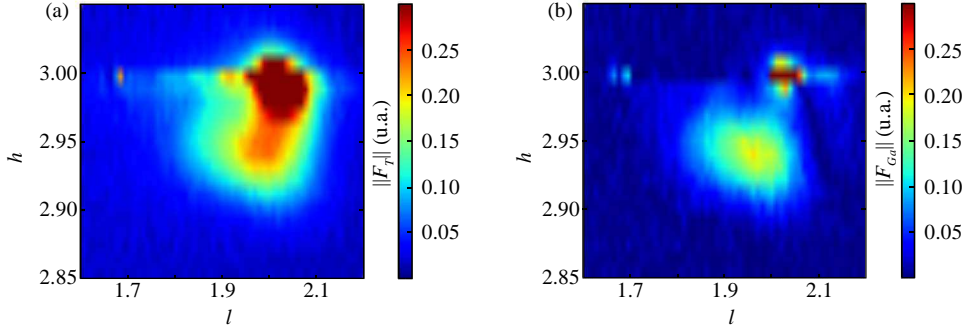


FIG. 6.6 : Cartographies des amplitudes diffusées $\|F_T\|$ (a) et $\|F_{Ga}\|$ (b), au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}2)$.

l'angle d'incidence α_i et l'angle de sortie α_f sont égaux, et s'identifient à l'angle de diffusion θ ($\theta \simeq 12^\circ$ pour GaN relaxé à 10,6 keV). Pour de tels angles, la pénétration du faisceau X est très grande, et la contribution des îlots est noyée dans celle du substrat. Pour garder la sensibilité à la contribution des îlots, l'une incidence rasante doit être maintenue. La détermination du paramètre de maille hors du plan c est alors possible en mesurant, selon l , l'intensité diffusée au voisinage de la réflexion $(30\bar{3}2)$.

Les mesures ont été réalisées pour les plans de boîtes synthétisés sur SiC et recouverts de 11 MC et 18 MC d'AlN. Nous avons ajusté l'angle d'incidence à $0,15^\circ$, et mesuré l'intensité diffusée à grand angle α_f , autour de la réflexion $(30\bar{3}2)$. Les fentes détecteur étaient fermées à $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, pour obtenir une résolution acceptable.

Afin de localiser la contribution du Ga, nous avons cartographié l'espace réciproque, selon ses coordonnées h et l avec un pas de 0,01, autour de la réflexion $(30\bar{3}2)$ de SiC. Les mesures MAD exigent des temps d'acquisition importants avec un détecteur ponctuel. Nous avons donc mesuré l'intensité diffusée à seulement trois énergies, ce qui est suffisant pour extraire $\|F_{Ga}\|$ et $\|F_T\|$ (et $\varphi_T - \varphi_{Ga}$, voir section 2.3.2.2). Ces trois énergies sont choisies pour maximiser les différences de Bijvoet et dispersive (voir section 2.3.2.2), c'est à dire avant le seuil (-100 eV), au seuil, et après le seuil (+100 eV).

Pour une réflexion $(30\bar{3}2)$ mesurée en incidence rasante sous critique, les effets de DWBA se manifestent sous la forme de deux chemins de diffusion, dont les contributions sont légèrement décalées selon h et l . Ces décalages sont cependant faibles par rapport à l'élargissement du pic $\|F_{Ga}\|$ dû à la taille finie des îlots, et ne sont pas observés en pratique. La dépendance avec l'énergie de l'intensité est sensiblement la même dans le cadre de la DWBA et dans celui de l'approximation cinématique (section 2.4.4.3). L'analyse des mesures MAD selon une approche cinématique donne accès aux amplitudes de diffusion F_{Ga} et F_T . La figure 6.6 montre les modules $\|F_{Ga}\|$ et $\|F_T\|$ extraits à partir des mesures MAD avec le code NanoMAD (voir section 3.2.1.2). Les décalages selon h et l entre les différents chemins sont imperceptibles, en raison de l'élargissement selon l du pic dû à la taille finie des îlots. Ils seront donc supposés plus faibles que l'incertitude sur la détermination de la position du pic $\|F_{Ga}\|$. Le paramètre de maille hors du plan c_{GaN} dans les îlots est déduit de la position relative selon l du maximum de $\|F_{Ga}\|$ et du pic du substrat SiC par $c_{GaN}/2 = c_{SiC}/l$, avec $c_{SiC} = 0.5037 \text{ nm}$ la paramètre de maille du substrat. Nous trouvons $c_{GaN} = 0,523 \pm 0,002 \text{ nm}$ pour un dépôt de 11 MC d'AlN, et $c_{GaN} = 0,526 \pm 0,002 \text{ nm}$ pour 18 MC.

La réfraction du faisceau X entraîne un changement de la direction du vecteur d'onde incident \vec{k}_i au passage de l'air à l'échantillon, et du vecteur d'onde sortant \vec{k}_f au passage de l'échantillon à l'air. La projection selon [0001] de \vec{k}_i vaut, dans l'air, $k_{i,z} = 2\pi \sin\alpha_i / \lambda$. Pour α_i plus petit que l'angle critique de réflexion totale, $k_{i,z}$ est plusieurs ordres de grandeurs plus faible dans le matériau. Pour des angles plus grands, l'effet de réfraction devient très vite négligeable. Les mêmes effets se produisent pour \vec{k}_f . Pour la réflexion (30 $\bar{3}$ 2) que nous mesurons, la projection hors du plan du vecteur de diffusion est $Q'_z \simeq 2\pi \times \sin\alpha_f / \lambda = 2\pi l' / c_{SiC}$ dans l'échantillon, et $Q_z = 2\pi (\sin\alpha_i + \sin\alpha_f) / \lambda = 2\pi l / c_{SiC}$ dans le vide. Ceci signifie que l'effet de réfraction entraîne un shift de $c_{SiC} \sin\alpha_i / \lambda$ des signaux diffusés selon l . A 10.3 keV, cela correspond à un décalage *global* de 0,015 vers les plus grandes valeurs de l . Ce décalage a été pris en compte pour la détermination des valeurs de c_{GaN} à partir de la position relative selon l des pics $\|F_{Ga}\|$ et SiC. Les considérations ci-dessus concernent une surface plane, ce qui est effectivement le cas des échantillons avec 11 et 18 MC de couverture d'AlN. En revanche, pour les plans d'îlots non recouverts et légèrement recouverts, un effet de réfraction notable est attendu pour la couche sous les îlots, qui est plane, alors que pour les îlots, aucun effet de réfraction notable ne se produit. En conséquence, seule la contribution de la couche sous les îlots est décalée selon l . La valeur de c_{GaN} déduite de la position relative du pic du substrat et du maximum de la contribution des îlots n'a pas pu, pour cette raison, être déterminée avec précision.

6.4 Environnement local du Ga dans les boîtes GaN

6.4.1 Mesure et affinement des oscillations de structure fine en conditions de diffraction

Nous avons mesuré les oscillations EDAFS, au maximum de la contribution du Ga, déterminé pour chaque échantillon par les mesures MAD, afin de quantifier l'environnement local des atomes de Ga contenus dans les îlots. L'angle d'incidence était $\alpha_i = 0,3^\circ$, sur-critique. Ainsi, l'échantillon intercepte une plus grande partie du faisceau incident, ce qui permet de réduire les temps de comptage. En outre, pour cet angle d'incidence, l'intensité diffractée reste stable pour des petites variations de α_i (voir section 3.3). Les fentes détecteur étaient largement ouvertes, de manière à intégrer selon l'angle de sortie α_f les contributions diffusées, sur environ 1° . Dans la géométrie que nous avons utilisée, la polarisation du faisceau X est orientée selon [0001], et donne aux oscillations EDAFS une grande sensibilité aux atomes voisins situés dans cette direction (voir section 3.3).

La figure 6.7(a) montre l'intensité diffractée au maximum $h=2,925$ de $\|F_{Ga}\|$, en fonction de l'énergie au seuil K du Ga (10,367 keV), avec un pas de 2 eV, pour un plan de boîte synthétisé sur SiC et recouvert de 2 MC d'AlN. Le profil de ce spectre a tout d'abord été affiné selon le traitement cinématique du MAD (équation (2.66)) justifié par l'angle d'incidence sur-critique notamment (paragraphe 2.4.4.3). L'affinement est montré sur la figure 6.7(a). Compte tenu du pas utilisé (2 eV) et de la plage en énergie mesurée (800 eV), l'affinement permet de déterminer les paramètres cristallographiques β , $\varphi_T - \varphi_{Ga}$, S_D et $\varphi_0 - \varphi_{Ga}$ avec précision (voir section 2.3.2.4). Les résultats des affinements, pour chaque échantillon de la série synthétisée sur SiC, sont reportés dans le tableau 6.1. Les paramètres S_D et $\varphi_0 - \varphi_{Ga}$ sont utilisés par la suite dans le cadre d'un traitement des oscillations EDAFS emprunté à l'EXAFS.

Les oscillations EDAFS qui apparaissent sous la forme de structurations de l'intensité diffractée au delà du seuil d'absorption sont extraites par rapport à une ligne de base de l'intensité affinée à l'aide du code AUTOBK (voir section 3.3). Les oscillations extraites sont reproduites, dans l'espace des distances interatomiques R , et dans celui du nombre d'onde du photoélectron

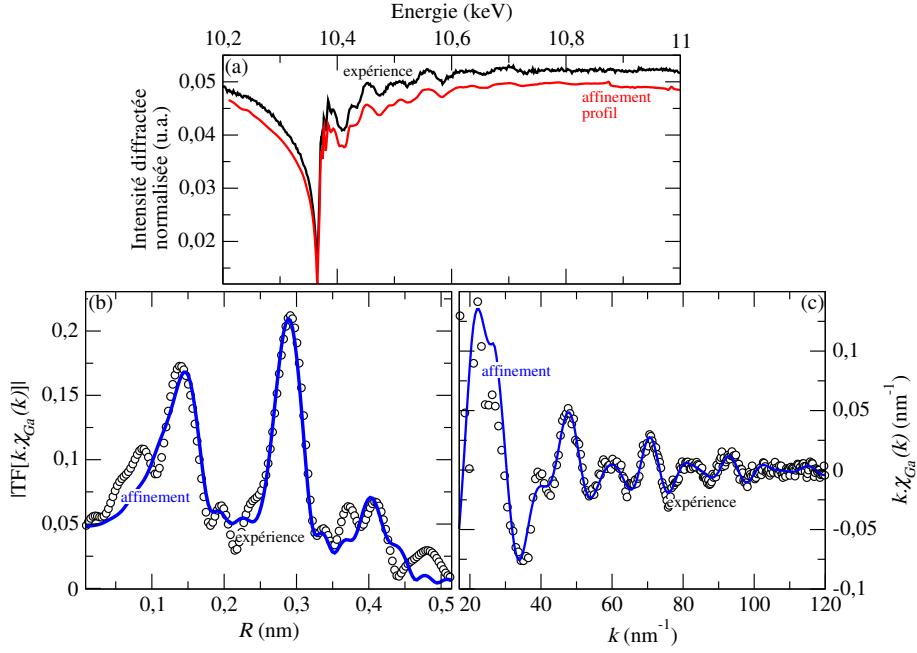


FIG. 6.7 : (a) Intensité diffractée mesurée et affinement de son profil, en $h=2,925$ en fonction de l'énergie des photons au voisinage du seuil K du Ga, pour un plan de boîtes synthétisé sur substrat SiC, et recouvert de 2 MC d'AlN. (b) Module de la transformée de Fourier de $k \times \chi_{Ga}(k)$, expérimentale (cercles) et affinée (trait plein). (c) Oscillations $k \times \chi_{Ga}(k)$, expérimentales (cercles) et affinées (trait plein).

TAB. 6.1 : β , $\Delta\varphi$, S_D et $\varphi_0 - \varphi_{Ga}$ déterminés d'après le profil de l'intensité diffractée avec l'énergie mesuré au maximum de l'amplitude de diffusion du Ga selon la coordonnée h de l'espace réciproque, pour la réflexion (30 $\bar{3}$ 0), pour $\alpha_i = 0.3^\circ$.

| Sample | β ((u.e.) $^{-1}$) | $\Delta\varphi$ ($^\circ$) | S_D | $\varphi_0 - \varphi_{Ga}$ ($^\circ$) |
|--------|---------------------------|------------------------------|-------|---|
| 0 MC | 0.068 | 1.72 | 1.9 | 18 |
| 2 MC | 0.059 | 1.15 | 2.2 | 20 |
| 4 MC | 0.054 | 0.46 | 2.5 | 16 |
| 8 MC | 0.053 | -1.09 | 2.5 | 25 |
| 11 MC | 0.056 | 9.51 | 2.5 | 25 |
| 18 MC | 0.049 | 9.40 | 2.9 | 22 |

TAB. 6.2 : Longueurs effectives des chemins r_1 , r_4 , Facteurs de Debye-Waller σ_1^2 , σ_4^2 , et roportion d'AlN autour des atomes Ga, obtenus pour les meilleurs affinements des oscillations EDAFS, pour les échantillons synthétisés sur substrats SiC. La valeur de $r_3 = a_{GaN}$ est donnée par les mesures MAD.

| | relaxé | biaxial | 0 MC | 2 MC | 4 MC | 8 MC | 11 MC | 18 MC |
|---------------------------------|--------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| r_1 (GaN) (nm) | - | - | 0,194 ± 0,001 | 0,190 ± 0,002 | 0,190 ± 0,001 | 0,193 ± 0,001 | 0,190 ± 0,001 | 0,193 ± 0,001 |
| σ_1^2 (nm ²) | - | - | 4 × 10 ⁻⁵ | 2 × 10 ⁻⁵ | 2 × 10 ⁻⁵ | 3 × 10 ⁻⁵ | 8 × 10 ⁻⁵ | 1 × 10 ⁻⁵ |
| r_3 (GaGa) (nm) | 0,3189 | 0,311 | 0,3166 | 0,3160 | 0,3156* | 0,3149 | 0,3146 | 0,3146 |
| r_4 (GaGa) (nm) | 0,318 | - | 0,318 ± 0,001 | 0,317 ± 0,001 | 0,318 ± 0,001 | 0,319 ± 0,002 | 0,319 ± 0,002 | 0,319 ± 0,002 |
| σ_4^2 (nm ²) | - | - | 5 × 10 ⁻⁵ | 5 × 10 ⁻⁵ | 3 × 10 ⁻⁵ | 6 × 10 ⁻⁵ | 8 × 10 ⁻⁵ | 3 × 10 ⁻⁵ |
| c_{GaN} (nm) | 0,5185 | 0,526 | 0,521 ± 0,002 | 0,521 ± 0,002 | 0,523 ± 0,002 | 0,525 ± 0,003 | 0,527 ± 0,004 | 0,526 ± 0,003 |
| c_{GaN}/a_{GaN} | 1,626 | 1,69 | 1,65 | 1,65 | 1,66 | 1,67 | 1,67 | 1,67 |
| x | - | - | 0,1 ± 0,1 | 0,0 ± 0,1 | 0,1 ± 0,2 | 0,0 ± 0,1 | 0,0 ± 0,1 | 0,0 ± 0,1 |

k , sur les figures 6.7(b,c). L'affinement de l'environnement local est fait dans l'espace R entre 0,1 et 0,35 nm⁻¹, à partir des codes usuels d'analyse de l'EXAFS (IFEFFIT, ARTEMIS), sur la base de calculs *ab initio* des phases et amplitudes des différents chemins de diffusion entre atomes voisins fournis par FEFF8, selon les équations (2.72) et (2.70) avec les valeurs de S_D et $\varphi_0 - \varphi_{Ga}$ obtenues plus haut. Cette procédure, ainsi que les chemins de diffusion utilisés pour caractériser les déformations des liaisons Ga-N et l'interdiffusion notamment, sont décrits en détail dans la section 3.3. Les résultats de l'affinement de l'environnement local pour chacun des échantillons synthétisés sur SiC sont reportés dans le tableau 6.2.

Nous n'observons pas de différence entre les longueurs r_1 et r_2 des deux premiers chemins, correspondant aux premiers voisins N (un selon [0001] et les trois autres pointant à 109°). Les déformations créées dans la maille par la contrainte imposée par la couche sous jacente sont donc accomodées par des rotations de liaisons. Seule la valeur r_1 est reportée dans le tableau 6.2.

Aux incertitudes près, l'interdiffusion, caractérisée par la proportion x d'atomes Al second voisins en substitution de Ga, reste négligeable dans les îlots. La proportion x trouvée correspond à la quantité d'atomes Al dans l'environnement des atomes Ga à la surface des îlots (voir section 3.3). La proportion x ne semble pas varier avec le dépôt d'AlN sur les îlots. L'encapsulation des îlots ne s'accompagne donc pas d'interdiffusion, à la différence de nombreux systèmes, tels que les îlots de Ge recouverts par Si [Sutter 98, Schmidt 00b, Kummer 00, Hesse 02, Zhong 03, Capellini 05] ou d'InAs recouverts de GaAs ou AlAs [Lin 94, Gérard 96, García 97, Joyce 01, Heidemeyer 02, Ferdos 03]. Cette spécificité des îlots de GaN permet un meilleur contrôle des longueurs d'onde d'émission des boîtes quantiques dans des hétérostructures. En outre, la perte d'efficacité radiative qui peut intervenir en fonction de la température dans des îlots interdiffusés [Schmidt 00a], est vraisemblablement limitée dans le système GaN/AlN.

La longueur effective du quatrième chemin de diffusion, $r_4 = \sqrt{1/3a^2 + 1/4c^2}$, dépend des paramètres de maille moyens dans et hors du plan dans les îlots. La valeur de a est connue, fixée par la valeur de h choisie pour faire les mesures EDAFS, au maximum de la contribution $\|F_{Ga}\|$. Connaissant donc $a = a_{GaN}$, d'après les mesures MAD présentées plus haut, il est possible

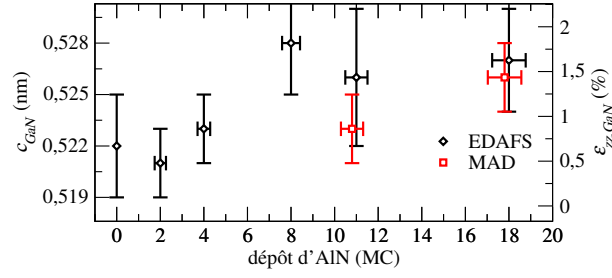


FIG. 6.8 : Evolution du paramètre de maille hors du plan c_{GaN} dans les îlots et de la déformation correspondante $\varepsilon_{zz,GaN}$, déterminés par les analyses MAD et EDAFS, pour les échantillons synthétisés sur SiC. Le paramètre de maille hors du plan dans GaN relaxé est 0,5185 nm.

TAB. 6.3 : Longueurs effectives des chemins r_1 , r_4 , Facteurs de Debye-Waller σ_1^2 , σ_4^2 , et proportion d'AlN autour des atomes Ga, obtenus pour les meilleurs affinements des oscillations EDAFS, pour les échantillons synthétisés sur substrats AlN/saphir. La valeur de $r_3 = a_{GaN}$ est donnée par les mesures MAD.

| | relaxé | biaxial | 0 MC | 2 MC | 5 MC | 10 MC |
|-------------------------|--------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| r_1 (GaN) (nm) | - | - | 0,193 | 0,194 | 0,194 | 0,194 |
| σ_1^2 (nm^2) | - | - | 2×10^{-5} | 4×10^{-5} | 4×10^{-5} | 1×10^{-5} |
| r_3 (nm) | 0,3189 | 0,3110 | 0,3156 | 0,3147 | 0,3150 | 0,3140 |
| r_4 (GaGa) (nm) | 0,318 | - | 0,319 | 0,318 | 0,318 | 0,319 |
| σ_4^2 (nm^2) | - | - | 6×10^{-5} | 8×10^{-5} | 4×10^{-5} | 7×10^{-5} |
| c_{GaN} (nm) | 0,5185 | 0,526 | $0,525 \pm 0,02$ | $0,523 \pm 0,03$ | $0,522 \pm 0,02$ | $0,525 \pm 0,04$ |
| c_{GaN}/a_{GaN} | 1,626 | 1,69 | 1,66 | 1,66 | 1,66 | 1,67 |
| x | - | - | $0,1 \pm 0,1$ | $0,0 \pm 0,1$ | $0,1 \pm 0,1$ | $0,05 \pm 0,1$ |

de déduire le paramètre c_{GaN} dans les îlots. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 6.2 et présentées sur la figure 6.8. Une augmentation globale de c_{GaN} est observée en fonction du dépôt d'AlN sur les îlots, conduisant de $0,522 \pm 0,002$ nm pour les îlots non recouverts à $0,527 \pm 0,002$ nm pour les îlots recouverts de 18 MC. Les valeurs pour 11 et 18 MC d'AlN sont comparées à celles obtenues par l'analyse du MAD pour la réflexion (30 $\bar{3}$ 2). Nous trouvons un bon accord entre les deux types de mesures.

Une analyse similaire a été menée pour les échantillons synthétisés sur substrat AlN/saphir. La figure 6.9(a) montre l'intensité mesurée au maximum de la contribution $\|F_{Ga}\|$ à la diffusion, pour un plan de boîtes non recouvert. L'affinement du profil du spectre mesuré donne accès aux paramètres cristallographiques S_D et $\varphi_0 - \varphi_{Ga}$ nécessaires par la suite pour analyser les oscillations EDAFS. La figure 6.9(b) montre les oscillations extraites à l'aide du code AUTOBK et les oscillations affinées selon la même procédure que plus haut, entre $R=0,1$ et $0,35$ nm. Les oscillations et leur affinement sont tracées dans l'espace k sur la figure 6.9(c). Les résultats des affinements pour chacun des échantillons de la série synthétisée sur substrats AlN/saphir sont reportés dans le tableau 6.3.

Comme pour les échantillons synthétisés sur SiC, l'interdiffusion est visiblement absente, et la longueur des liaisons Ga-N, inchangée, suggère une rotation, plutôt qu'une contraction des liaisons. Les valeurs de c_{GaN} dans les îlots, déduites de la longueur effective du chemin 4 et des

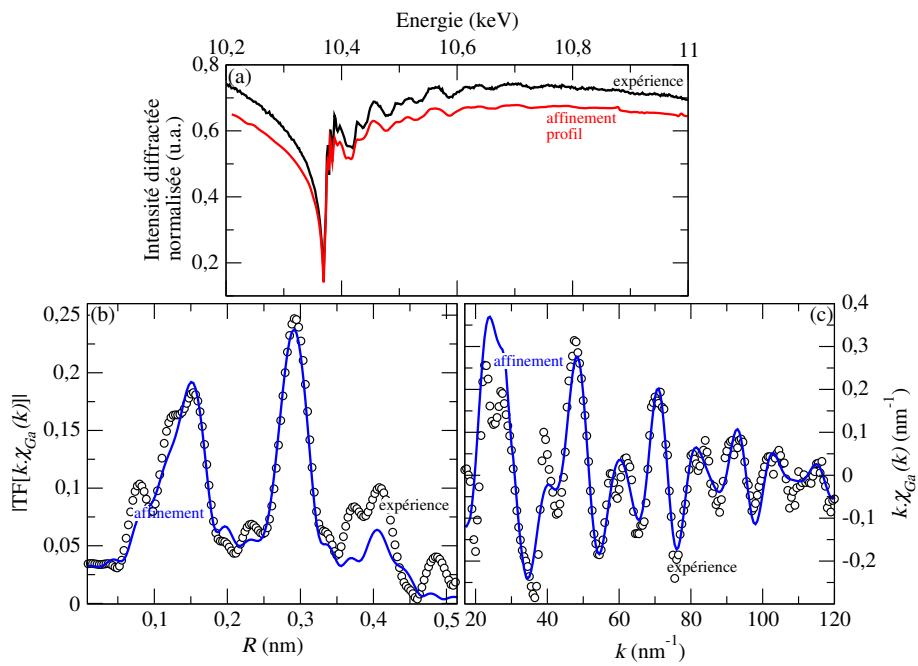


FIG. 6.9 : (a) Intensité diffractée mesurée et affinement de son profil, en $h=2,963$ en fonction de l'énergie des photons au voisinage du seuil K du Ga, pour un plan de boîtes synthétisé sur substrat AlN/saphir, non recouvert. (b) Module de la transformée de Fourier de $k \times \chi_{Ga}(k)$, expérimentale (cercles) et affinée (trait plein). (c) Oscillations $k \times \chi_{Ga}(k)$, expérimentales (cercles) et affinées (trait plein).

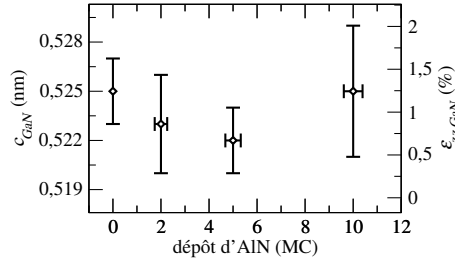


FIG. 6.10 : Evolution du paramètre de maille hors du plan c_{GaN} dans les îlots et de la déformation correspondante $\varepsilon_{zz,GaN}$, déterminés avec l'analyse EDAXS, pour les échantillons synthétisés sur substrats AlN/saphir. Le paramètre de maille hors du plan dans GaN relaxé est 0,5185 nm.

valeurs a_{GaN} données par l'analyse MAD présentent une évolution en fonction du dépôt d'AlN moins marquée que pour la série d'échantillons sur SiC.

6.4.2 Déformation dans les îlots en fonction de l'épaisseur de la couverture d'AlN

Les déformations dans les îlots, déduites des mesures MAD et EDAXS, sont résumées sur les figures 6.11 et 6.12, où sont reproduites les déformations dans et hors du plan $\varepsilon_{xx,GaN}$ et $\varepsilon_{zz,GaN}$ pour chaque dépôt d'AlN, pour les deux séries d'échantillons. Dans le cas des échantillons synthétisés sur SiC, la déformation dans le plan à la base des îlots dépend de celle à la surface de la couche tampon d'AlN, qui est mal connue. En effet, la position de la contribution d'AlN à la diffraction pour la réflexion $(30\bar{3}0)$, qui renseigne sur l'état de déformation dans le plan d'AlN, est soit plus faible que la diffusion diffuse par le substrat SiC, soit superposée à celle de SiC. Il est toutefois raisonnable de supposer que le paramètre de maille dans le plan d'AlN est compris entre celui d'AlN relaxé et celui de SiC, c'est à dire que la déformation dans le plan à la base des îlots est comprise entre $\varepsilon_{xx} = -2,4 \%$ et $\varepsilon_{xx} = -3,4 \%$. En conséquence, si les îlots ressentent une contrainte biaxiale, qui conduit à $\varepsilon_{zz} = -2\varepsilon_{xx}c_{13}/c_{33}$ (voir section 1.2.3.2), leur déformation hors du plan serait comprise entre $\varepsilon_{xx} = +1,7 \%$ et $\varepsilon_{zz} = +1,3 \%$. Le point correspondant est bien en dehors du cadre de la figure 6.11. Dans le cas des substrats AlN, le point correspondant est $\varepsilon_{xx} = -2,4 \%$ et $\varepsilon_{zz} = +1,3 \%$, lui aussi en dehors du cadre de la figure 6.12.

L'état de déformation dans les îlots non recouverts est loin de cette situation, ce qui signifie qu'il existe un profil de relaxation de la contrainte en fonction de la hauteur dans les îlots [Jalabert 05]. Soulignons que la déformation dans le plan dans les îlots non recouverts synthétisés sur SiC est plus faible que dans les îlots sur substrats AlN/saphir. Cette particularité a été discutée dans la section 6.2 : (i) à la surface d'AlN, des sites où le paramètre de maille dans le plan est localement plus grand, au voisinage de dislocations coin traversantes, pourraient se trouver en plus grand nombre dans les échantillons sur substrats SiC ; (ii) des dislocations dans le plan à l'interface entre AlN et GaN qui seraient plus nombreuses pour les échantillons sur SiC, pourraient accommoder une plus grande partie du désaccord de maille entre AlN et GaN et favoriser la relaxation dans le plan dans les îlots.

La déformation hors du plan dans les îlots est plus grande pour un substrat AlN/saphir que pour une substrat SiC. Ceci est cohérent avec les valeurs plus importantes de $\varepsilon_{xx,GaN}$ pour les îlots sur substrat AlN/saphir. Le rapport moyen $\varepsilon_{zz,GaN}/\varepsilon_{xx,GaN}$ pour les îlots non recouverts est très proche de celui d'une couche de GaN biaxial dont la déformation dans le plan correspondrait

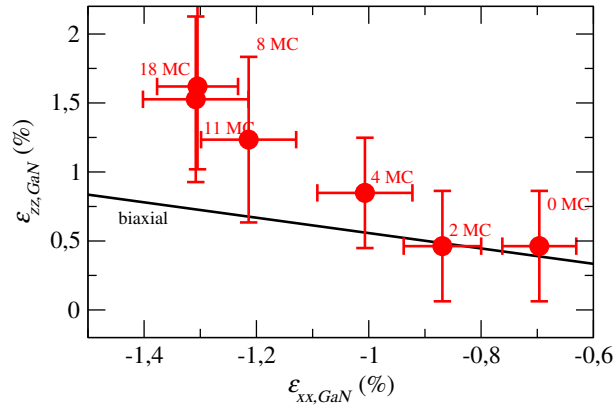


FIG. 6.11 : Déformation dans le plan $\varepsilon_{xx, GaN}$ déterminée par les mesures MAD, en fonction de la déformation hors du plan $\varepsilon_{zz, GaN}$ déterminée par EDAX, pour les échantillons synthétisés sur SiC. La droite représente le cas d'une couche de GaN en contrainte biaxiale.

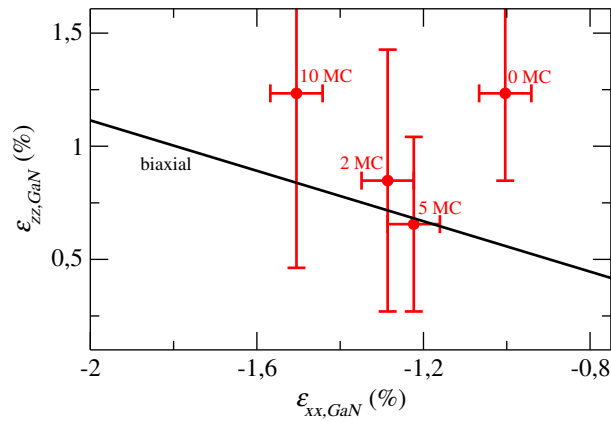


FIG. 6.12 : Déformation dans le plan $\varepsilon_{xx, GaN}$ déterminée par les mesures MAD, en fonction de la déformation hors du plan $\varepsilon_{zz, GaN}$ déterminée par EDAX, pour les échantillons synthétisés sur substrats AlN/saphir. La droite représente le cas d'une couche de GaN en contrainte biaxiale.

à celle dans les îlots ($\varepsilon_{xx,GaN} = -0,7\%$ sur la droite de la figure 6.11), qui est différente de celle à la base des îlots. Cette approximation biaxiale n'est pas valable pour les îlots synthétisés sur un substrat AlN/saphir (voir figure 6.12), ce que nous expliquons par le rapport d'aspect plus important des îlots dans ce cas, qui permet une plus grande relaxation des contraintes par la surface des îlots.

Lorsque la couverture d'AlN sur les îlots augmente, une déformation supplémentaire se produit dans les îlots, quel que soit le substrat. Cette évolution s'interprète par le mode d'encapsulation des îlots par AlN, présenté au chapitre 5 pour des substrats SiC. Remarquons que nous avons mis en évidence, à l'aide d'une étude AFM et par diffraction des rayons X similaire à celle décrite au chapitre 5, un mode d'encapsulation similaire pour les îlots sur substrats AlN/saphir [Coraux 06]. En particulier, la couverture d'AlN est uniforme sur le plan de boîtes même pour les faibles dépôts d'AlN (0-5 MC), et contraint donc les îlots, comme on l'observe sur les figures 6.11 et 6.12. La situation serait bien différente si la croissance d'AlN se produisait d'abord entre les îlots. Pour des couvertures d'AlN plus importantes, la croissance d'AlN se produit préférentiellement entre les îlots, et occasionne donc une contrainte supplémentaire dans le plan dans les îlots, qui s'accompagne donc d'une dilatation hors du plan des mailles GaN, c'est à dire des valeurs de $\varepsilon_{xx,GaN}$ plus importantes. Nos résultats mettent en évidence une saturation à $\varepsilon_{xx,GaN} = -1,3\%$ et $\varepsilon_{zz,GaN} = +1,7\%$. Remarquons enfin que pour des dépôts plus importants d'AlN que ceux étudiés ici, la contrainte dans les îlots devrait devenir hydrostatique, et conduirait à une compression dans *et* hors du plan. $\varepsilon_{zz,GaN}$ devrait donc diminuer pour des couvertures d'AlN épaisses.

6.5 Etude de l'environnement local du Ga par spectroscopie d'absorption

Nous avons étudié par EXAFS les échantillons synthétisés sur substrats AlN/saphir. Nous présentons ici les résultats concernant le plan de boîtes non recouvert et le plan de boîte recouvert de 10 MC d'AlN. Les résultats sont comparés avec ceux de l'analyse EDAXS présentée dans la section précédente.

6.5.1 Mesure et analyse

Le signal d'absorption a été obtenu en mesurant la fluorescence des échantillons au seuil d'absorption K de Ga, avec un vecteur de polarisation des photons X quasiment perpendiculaire ou parallèle au plan de surface (0001). Les mesures ont été faites sur la ligne CRG BM30 de l'ESRF, avec un angle d'incidence compris entre 3° et 5° , et un détecteur solide Canberra, de grande surface, composé de 30 éléments de Ge. A l'aide d'un porte-échantillon en rotation à $\simeq 20$ tours par seconde autour de l'axe [0001], nous avons réduit la proportion des pics de diffraction du substrat qui frappent le détecteur de fluorescence pendant le temps d'intégration (de 1 à 5 s), et ainsi limité les distortions du spectre d'absorption.

La ligne de base des structures fines d'absorption (oscillations EXAFS) a été affinée à l'aide du code AUTOBK (voir sections 2.3.3.3 et 3.3). L'analyse des oscillations EXAFS a été effectuée à l'aide du code IFEFFIT (section 2.3.3.3). Nous avons calculé à l'aide du code FEFF8 les phases et amplitudes des photoélectrons pour un cluster GaN de rayon 0,52 nm, incluant 77 premiers voisins, répartis sur les sites d'une structure wurtzite idéale uniforme non distordue, de paramètres de maille $a_0 = 0,3180$ nm et $c_0 = 0,5193$ nm. Le calcul a été fait pour les deux polarisations étudiées, perpendiculaire ([0001]) et parallèle ([11 $\bar{2}$ 0]). Afin de prendre en compte l'interface GaN/AlN et l'éventuelle interdiffusion Ga/Al, nous avons en outre calculé les phases

et amplitudes des photoélectrons pour un atome Ga au centre d'un cluster d'AlN de structure identique à celle du cluster GaN décrit plus haut.

L'analyse des oscillations EXAFS a été conduit selon la même approche que pour les oscillations EDAFS : les mêmes chemins ont été pris en compte et leurs longueurs effectives ont été exprimées de la même manière en fonction des paramètres de maille a et c dans et hors du plan. L'affinement a été mené dans l'espace R dans une gamme similaire à celle utilisée pour l'EDAFS, simultanément pour les mesures obtenues selon les deux polarisations [d'Acapito 02]. Pour les mesures avec une polarisation perpendiculaire au plan de surface, la contribution au signal EXAFS des seconds voisins est associée aux atomes Ga partiellement hors du plan, caractérisés par une distance à l'atome central $r_4 = \sqrt{1/3a^2 + 1/4c^2}$. Lorsque la polarisation est parallèle au plan de la surface, la contribution des seconds voisins inclut les mêmes atomes Ga, plus les Ga dans le plan, à une distance $r_3 = a$ de l'atome central. Les deux inconnues r_3 et r_4 , et donc les paramètres a et c , peuvent ainsi être déterminés à l'aide de deux mesures, l'une pour la polarisation perpendiculaire et l'autre pour une polarisation parallèle. Cette procédure n'est pas envisageable pour les oscillations EDAFS, mesurées pour une réflexion dans le plan telle que la (30 $\bar{3}$ 0). Pour une telle réflexion en effet, l'intensité est diffractée par l'échantillon dans une direction proche de celle de la polarisation. La diffraction, et donc les oscillations EDAFS, sont en conséquence très faibles.

L'affinement simultané des oscillations EXAFS dans les deux polarisations permet de déduire a et c . Une partie des résultats de l'affinement est reportée et comparée aux valeurs obtenues par l'analyse EDAFS dans le tableau 6.4. La figure 6.13(a,b) montre les oscillations EXAFS et le module de leur transformée de Fourier dans les deux polarisations, pour le plan de boîtes recouvert de 10 MC. Selon k , la gamme utilisée s'étend de 26 à 110 nm^{-1} , et l'affinement est mené entre $R = 0,1$ nm et $R = 0,35$ nm. Dans la transformée de Fourier des affinements, les contributions non nulles au delà de $R = 0,35$ nm visibles sur la figure 6.13(b) correspondent à des chemins de diffusion simple et multiple, dont la longueur effective est plus grande que 0,35 nm. Ces chemins sont pris en compte dans la procédure d'affinement, parce que leur contribution s'étant notablement pour $R < 0,35$ nm. En plus des longueurs des chemins, exprimées si possible en fonction de a et c (voir section 3.3.2.1 et tableau 3.1), des facteurs de Debye-Waller et de la proportion Ga/Al, un décalage de l'énergie des photoélectrons, ΔE_0 , ainsi que l'amplitude globale S_0^2 des oscillations, ont été affinés.

Pour le plan de boîtes recouvert de 10 MC d'AlN, nous trouvons $S_0^2 = 0,95$, $\Delta E_0 = -1eV$ pour les voisins Ga et $\Delta E_0 = -1,3eV$ pour les voisins Al. Ces valeurs ont été utilisées pour l'analyse de l'échantillon non recouvert.

Nous comparons sur la figure 6.14 le signal EDAFS expérimental χ_{Ga} au signal EDAFS reconstruit, dans une approximation au premier ordre, à partir du signal EXAFS χ''_{Ga} , et de χ'_{Ga} obtenue par transformée de Kramer-Kronig de χ''_{Ga} (équation (2.70) avec un seul type d'atome $A_j = Ga$) :

$$\chi_{Ga,EXAFS} = \cos(\varphi_0 - \varphi_{Ga}) \times \chi'_{Ga} + \sin(\varphi_0 - \varphi_{Ga}) \times \chi''_{Ga} \quad (6.1)$$

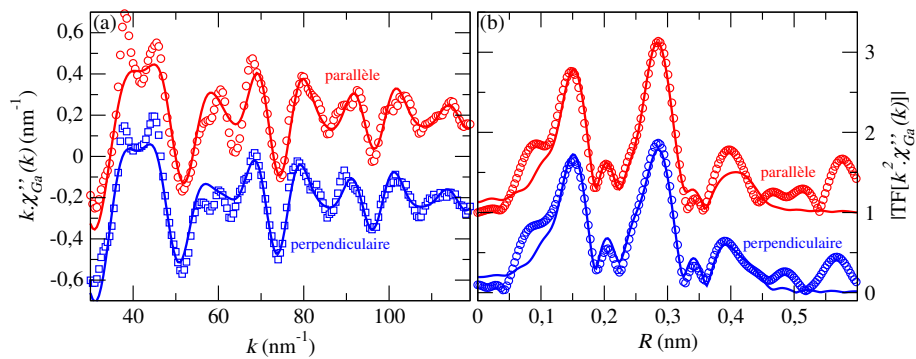
Les différences entre χ_{Ga} et $\chi_{Ga,EXAFS}$ sont mieux appréciés sur les courbes correspondant aux affinements.

6.5.2 Résultats de l'affinement

Les mesures d'EXAFS présentées dans cette section ont pour but de mesurer (i) les paramètres de maille a et c pour GaN et (ii) la proportion d'atomes Al voisins du Ga, dans l'ensemble de l'échantillon. Nous attendons *a priori* des différences avec les valeurs obtenues en analysant les oscillations EDAFS, qui concernent les atomes de Ga contribuant à la diffraction, ceux de

TAB. 6.4 : Longueurs effectives des chemins r_1 , r_3 , r_4 , Facteurs de Debye-Waller σ_1^2 , σ_4^2 , et proportions x_3 et x_4 d'Al autour des atomes Ga, obtenus pour les meilleurs affinements des oscillations EXAFS et EDAFS, pour deux plans de boîte GaN sur substrats AlN/saphir, recouverts (10 MC) ou non par AlN. (†) est donnée par les mesures MAD.

| | relaxé | biaxial | 0 MC EDAFS | 0 MC EXAFS | 10 MC EDAFS | 10 MC EXAFS |
|----------------------------------|--------|---------|---|---|---|---|
| r_1 (GaN) (nm) | - | - | $0,193 \pm 0,001$ | $0,194 \pm 0,001$ | $0,194 \pm 0,001$ | $0,195 \pm 0,001$ |
| σ_1^2 (nm ²) | - | - | $2 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-5}$ | $2 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-5}$ |
| r_3 (GaGa) _{//} (nm) | 0,3189 | 0,3110 | $0,3156^\dagger$ | $0,3150 \pm 0,001$ | $0,3140^\dagger$ | $0,3150 \pm 0,001$ |
| r_4 (GaGa) (nm) | 0,318 | - | $0,319 \pm 0,001$ | $0,318 \pm 0,001$ | $0,318 \pm 0,002$ | $0,316 \pm 0,002$ |
| σ_4^2 (nm ²) | - | - | 6×10^{-5} | 8×10^{-5} | 4×10^{-5} | 7×10^{-5} |
| $r_4^* \simeq r_3^*$ (GaAl) (nm) | 0,307 | - | $0,311 \pm 0,003$ | $0,313 \pm 0,003$ | - | $0,315 \pm 0,003$ |
| c_{GaN} (nm) | 0,5185 | 0,526 | $0,525 \pm 0,02$ | $0,522 \pm 0,03$ | $0,523 \pm 0,03$ | $0,519 \pm 0,03$ |
| c_{GaN}/a_{GaN} | 1,626 | 1,69 | 1,66 | 1,66 | 1,67 | 1,64 |
| x_3 | - | - | - | $0,14 \pm 0,07$ | - | $0,18 \pm 0,07$ |
| x_4 | - | - | $0,1 \pm 0,1$ | $0,12 \pm 0,07$ | $0,0 \pm 0,1$ | $0,26 \pm 0,07$ |


 FIG. 6.13 : (a) Oscillations EXAFS $k \times \chi''_{Ga}(k)$, expérimentales (cercles) et affinées (trait plein), selon la polarisation perpendiculaire et la polarisation parallèle, pour un plan de boîtes recouvert de 10 MC d'AlN. (b) Module des transformées de Fourier correspondantes. La polarisation perpendiculaire est décalée verticalement pour plus de clarté.

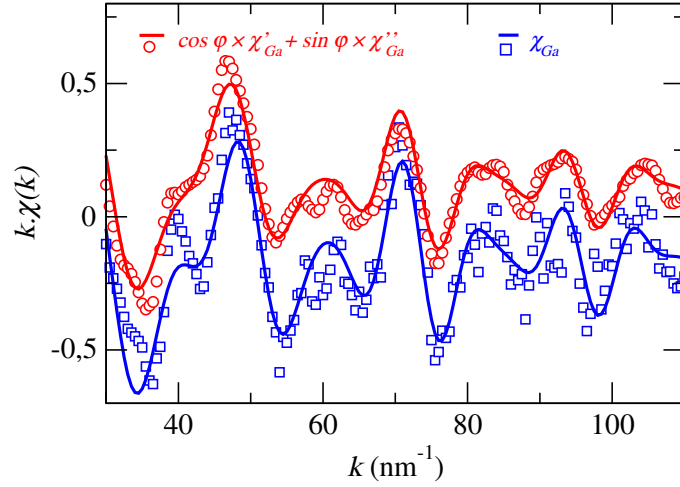


FIG. 6.14 : Oscillations EDAFS $\chi_{Ga}(k)$ expérimentales (carrés) et reconstruites (cercles) à partir de $\chi''_{Ga}(k)$ (voir texte pour détails). Les affinements correspondants sont représentés en traits pleins. Les spectres sont traduits verticalement pour plus de clarté.

l'îlot dans notre cas. Pour les oscillations EDAFS, la contribution de chacun de ces atomes est pondérée de façon différente selon sa position dans l'îlot, comme nous l'avons montré sur la base de simulations FEM (voir section 4.4.2). Cet effet n'existe pas pour les oscillations EXAFS, tous les atomes Ga étant pondérés de la même façon.

Les affinements de l'EDAFS et de l'EXAFS donnent des résultats très proches pour le plan de boîtes non recouvert (tableau 6.4). En particulier, la proportion Al/Ga est faible dans les deux cas. En revanche, pour le plan d'îlots recouvert, les différences sont importantes. Notamment, les oscillations EDAFS ne révèlent pas ou très peu d'Al, contrairement aux oscillations EXAFS.

La présence de diffuseurs Al est en principe attendue, à l'interface entre GaN et AlN. D'après la forme et le rapport d'aspect des îlots, on peut évaluer la proportion entre les atomes Ga à l'interface de la boîte, qui ont un quart de seconds voisins Al, et ceux plus à l'intérieur de la boîte qui n'ont que des Ga comme seconds voisins. Pour les chemins 3, dans le plan, la proportion, x_3 , est de 1 et 7 %, avec ou sans couverture d'AlN. Pour les chemins 4, partiellement hors du plan, la proportion x_4 , est de 10 et 6 %, avec ou sans couverture d'AlN. Ces valeurs sont des limites inférieures, calculées pour des interfaces parfaites. Dans la réalité, les interfaces s'étalent sur 1 à 2 MC [Sarigiannidou 06]. En outre, ces proportions ne tiennent pas compte des atomes appartenant à la couche de mouillage GaN, qui contribuent *a priori* au signal EXAFS. Enfin, comme nous l'avons vu dans la section 4.4.2, les atomes situés au centre de l'îlot ont les contributions au signal EDAFS les plus importantes pour la valeur de h à laquelle sont faites les mesures (au maximum de $\|F_{Ga}\|$). Cette région de l'îlot ne contient qu'une faible proportion d'atomes à la surface de GaN.

Les valeurs de x_3 et de x_4 obtenues par un affinement simultané des signaux EXAFS mesurés selon les polarisations perpendiculaire et parallèle, ainsi que la valeur x_4 déduite de l'affinement des oscillations EDAFS, sont reportées dans le tableau 6.4. La présence d'Al au voisinage d'un atome Ga se manifeste par une diminution de pic de deuxième voisins (Ga ou Al) sur le module de la transformée de Fourier des oscillations. Cette diminution est due au déphasage des contributions de Ga et de Al selon k . Cependant, pour un atome léger tel que Al, l'amplitude

de diffusion est faible, d'où une incertitude importante sur les valeurs sur x_3 et x_4 affinées. Pour la même raison, l'incertitude sur les longueurs affinées r_3^* et r_4^* , des chemins Ga-Al dans le plan et partiellement hors du plan, est trop forte pour qu'une différence entre r_3^* et r_4^* se distingue.

Pour l'échantillon non revouvert, les proportions d'Al autour des atomes Ga déduites par l'analyse des oscillations EXAFS et EDAFS (10 % et 12-14 % respectivement) sont proches. La valeur de a est en bon accord avec celle mesurée par MAD. La longueur r_4 (GaGa), et donc c , est légèrement plus faible pour l'EXAFS que pour l'EDAFS. Cette différence suggère que les signaux EXAFS et EDAFS ne sondent pas les mêmes régions de l'échantillon. En particulier, l'interface entre les îlots et la couche d'AlN sous-jacente contribue peu au signal EDAFS (voir section 4.4.2), mais participe notablement au signal EXAFS. Les différences entre EXAFS et EDAFS pourraient donc provenir de Ga répartis à l'interface GaN/AlN, laquelle, étendue sur 1 à 2 MC [Sarigiannidou 06], consiste vraisemblablement en un alliage AlGaN qui accomode le désaccord de maille entre AlN et GaN.

Pour l'échantillon recouvert de 10 MC d'AlN, les différences sont plus marquées. La proportion Al/Ga, négligeable selon l'EDAFS, vaut $x_3 \simeq 18$ % et $x_4 \simeq 26$ % pour les chemins 3 et 4, d'après l'affinement simultané des signaux EXAFS. L'augmentation de la proportion d'Al avec le dépôt de 10 MC d'AlN se manifeste qualitativement par la diminution de l'intensité du pic associé aux deuxièmes voisins sur le module de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS. Cet effet provient de l'interférence destructive entre les chemins GaGa et GaAl. Par ailleurs, pour l'échantillon recouvert d'AlN, les valeurs de r_4 et de r_3 donnent $c = 0,525$ nm selon l'analyse des oscillations EDAFS, et $c = 0,519$ nm pour l'EXAFS. Le signal EXAFS inclut donc les contributions de régions auxquelles le signal EDAFS n'est pas sensible. De telles contributions pourraient provenir de l'interface entre la couverture d'AlN et les îlots. Cette interface de 1 à 2MC, assimilable à un alliage GaAlN, aurait un état de déformation intermédiaire entre celui d'AlN et de GaN, qui contribuerait à diminuer la valeur moyenne de c ressentie par les oscillations EXAFS. La présence de Ga dans un alliage AlGaN à l'interface entre les îlots et leur couverture AlN serait d'ailleurs compatible avec des différences plus faibles, pour l'échantillon recouvert d'AlN, entre les valeurs des distances GaGa (r_3 et r_4) et des distances GaAl (r_3^* et r_4^*), obtenues par l'analyse des oscillations EXAFS. Soulignons que l'hypothèse d'une interdiffusion dans les îlots est écartée par les résultats de l'analyse EDAFS.

Les résultats présentés dans cette section mettent en évidence l'intérêt d'une comparaison entre les mesures EXAFS et EDAFS. Les oscillations EDAFS renseignent notamment sur la déformation et la composition à l'intérieur des îlots. Les oscillations EXAFS révèlent vraisemblablement un effet d'interface entre les îlots et leur couverture d'AlN. Un tel effet, susceptible d'intervenir dans la relaxation des contraintes, devrait influencer les propriétés optoélectroniques des îlots recouverts.

Bibliographie

- [Capellini 05] CAPELLINI G., SETA M. DE, GASPARE L. DI, EVANGELISTI F. et D'ACAPITO F. Evolution of Ge/Si(001) islands during si capping at high temperature. *Journal of Applied Physics*, 2005, vol 98, p 124901.
- [Coraux 06] CORAUX J., FAVRE-NICOLIN V., PROIETTI M. G., RENEVIER H. et DAUDIN B. Grazing incidence diffraction anomalous fine structure study of gan/aln quantum dots. *Physical Review B*, 2006, vol 73, p 205343.
- [d'Acapito 02] D'ACAPITO F., BOSCHERINI F., MOBILIO S., RIZZI A. et LANTIER R. Epitaxy and strain in the growth of GaN on AlN : A polarized x-ray absorption spectroscopy study. *Physical Review B*, 2002, vol 66, p 205411.
- [Daudin 98] DAUDIN B., WIDMANN F., FEUILLET G., SAMSON Y., ROUVIÈRE J.-L. et PELEKANOS N. Elaboration of III-V nitrides quantum dots in molecular beam epitaxy. *Material Science Forum*, 1998, vol 264-268, p 1177.
- [Ferdos 03] FERDOS F., WANG S., WIE Y., SADHEGI M., ZHAO Q. et LARSSON A. Influence of initial GaAs and AlAs cap layers on InAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 2003, vol 251, n°1-4, p 145.
- [Floro 04] FLORO J. A., FOLLSTAEDT D. M., PROVENCIO P., HEARNE S. J. et LEE S. R. Misfit dislocation formation in the AlGaIn/GaN heterointerface. *Journal of Applied Physics*, 2004, vol 96, n°12, p 7087.
- [García 97] GARCÍA J. M., MEDEIROS-RIBEIRO G., SCHMIDT K., NGO T., FENG J. L., LORKE A., KOTTHAUS J. et PETROFF P. M. Intermixing and shape changes during the formation of InAs self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*, 1997, vol 71, n°14, p 2014.
- [Gérard 96] GÉRARD J. M., MARZIN J. Y., ZIMMERMANN G., PONCHET A., CABROL O., BARRIER D., JUSSERAND B. et SERMAGE B. InAs/GaAs quantum boxes obtained by self-organized growth : Intrinsic electronic properties and applications. *Solid State Electronics*, 1996, vol 40, p 807.
- [Heidemeyer 02] HEIDEMEYER H., KIRAVITTAYA S., MULLER C., JIN-PHILLIPP N. Y. et SCHMIDT O. G. Closely stacked InAs/GaAs quantum dots grown at low growth rate. *Applied Physics Letters*, 2002, vol 80, n°9, p 1544.
- [Hesse 02] HESSE A., STANGL J., HOLÝ V., ROCH T., BAUER G., SCHMIDT O.G., DENKER U. et STRUTH B. Effect of overgrowth on shape, composition, and strain of SiGe islands on Si(001). *Physical Review B*, 2002, vol 66, n°8, p 085321.
- [Jalabert 05] JALABERT D., CORAUX J., RENEVIER H., DAUDIN B., MANN-HO C., KWUNBUM C., MOON D. W., LLORENS J. M., GARRO N., CROS A. et CRISTÓBAL A. GARCÍA. Deformation profile in GaN quantum dots : Medium-energy ion

- scattering experiments and theoretical calculations. *Physical Review B*, 2005, vol 72, p 115301.
- [Joyce 01] JOYCE P. B., KRZYZEWSKI T. J., BELL G. R. et JONES T. S. Surface morphology evolution during the overgrowth of large InAs/GaAs quantum dots. *Applied Physics Letters*, 2001, vol 79, n°22, p 3615.
- [Kummer 00] KUMMER M., VOGELI B. et KANEL H. VON. Si overgrowth of self-assembled Ge clusters on Si(001) - a scanning tunnelling microscopy study. *Materials Science and Engineering B*, 2000, vol 69-79, p 247.
- [Lin 94] LIN X. W., LILIENTAL-WEBER Z., WASHBURN J., WEBER E. R., SASAKI A., WAKAHARA A. et NABETANI Y. Molecular beam epitaxy of InAs and its interaction with a GaAs overlayer on vicinal GaAs (001) substrates. *Journal of the Vacuum Science and Technology B*, 1994, vol 12, n°4, p 2562.
- [Lozano 06] LOZANO J. G., SANCHEZ A. M., GARCIA R., GONZALEZ D., BRIOT O. et RUFENACH S. Misfit relaxation of InN quantum dots : Effect of the GaN capping layer. *Applied Physics Letters*, 2006, vol 88, p 151913.
- [Rouvière 99] ROUVIÈRE J.-L., SIMON J., PELEKANOS N., DAUDIN B. et FEUILLET G. Preferential nucleation of GaN quantum dots at the edge of AlN threading dislocations. *Applied Physics Letters*, 1999, vol 75, n°17, p 2632.
- [Sarigiannidou 06] SARIGIANNIDOU E., MONROY E., GOGNEAU N., RADTKE G., BAYLE-GUILLEMAUD P., BELLET-AMALRIC E., DAUDIN B. et ROUVIÈRE J.-L. Comparison of the structural quality in Ga-face and N-face polarity GaN/AlN multiple-quantum-well structures. *Semiconductor Science and Technology*, 2006, vol 21, n°5, p 612.
- [Schmidt 00a] SCHMIDT O. G., DENKER U., EBERL K., KIENZLE O. et ERNST F. Effect of overgrowth temperature on the photoluminescence of Ge/Si islands. *Applied Physics Letters*, 2000, vol 77, n°16, p 2509.
- [Schmidt 00b] SCHMIDT O. G. et EBERL K. Multiple layers of self-assembled Ge/Si islands : Photoluminescence, strain fields, material interdiffusion, and island formation. *Physical Review B*, 2000, vol 20, n°15, p 13721.
- [Simon 03] SIMON J., PELEKANOS N. T., ADELMANN C., MARTINEZ-GUERRERO E., ANDRÉ R., DAUDIN B., DANG L. S. et MARIETTE H. Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots. *Physical Review B*, 2003, vol 68, p 035312.
- [Sutter 98] SUTTER P. et LAGALLY M. G. Embedding of nanoscale 3D SiGe islands in a Si matrix. *Physical Review Letters*, 1998, vol 81, p 3471.
- [Wu 96] WU X. H., BROWN L. M., KAPOLNEK D., KELLER S., B. KELLER S. P. DENBAARS et SPECK J. S. Defect structure of metal-organic chemical vapor deposition-grown epitaxial (0001) GaN/Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, 1996, vol 80, n°6, p 3228.
- [Zhong 03] ZHONG Z., STANGL J., SCHAFFLER F. et BAUER G. Evolution of shape, height, and in-plane lattice constant of Ge-rich islands during capping with Si. *Applied Physics Letters*, 2003, vol 83, n°18, p 3695.

Chapitre 7

Etude *in situ* par diffraction résonante des rayons X de l'encapsulation et de l'empilement de plans de boîtes quantiques GaN (0001)

Par diffraction résonante en incidence rasante des rayons X, nous avons suivi la croissance par épitaxie par jets moléculaires de boîtes quantiques GaN/AlN. L'état de déformation dans le plan de croissance dans les boîtes et la couverture d'AlN pendant le dépôt progressif d'AlN ont été analysés par diffraction anormale multi-longueurs d'onde en incidence rasante. La corrélation verticale des boîtes quantiques a été étudiée par diffraction anormale multi-longueurs d'onde et diffusion centrale résonante aux petits angles en fonction du nombre de plans de boîtes déposés et de l'espaceur d'AlN entre plans de boîtes. Tant que les couches supérieures des espaceurs d'AlN sur un plan de boîtes sont contraintes par les boîtes sous-jacentes, une corrélation verticale de la position des boîtes se produit, avec, pour effet secondaire, une augmentation progressive du diamètre des boîtes avec le nombre de plans empilés.

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 7.1 | Dispositif expérimental | 192 |
| 7.2 | Etude de la déformation dans les boîtes quantiques GaN et leur couverture d'AlN | 193 |
| 7.3 | Corrélation verticale des positions dans les empilements de plans de boîtes GaN (0001) | 196 |
| 7.3.1 | Taille des boîtes en fonction du nombre de plans | 196 |
| 7.3.2 | Mise en évidence directe de l'alignement des boîtes | 196 |

Le contrôle des processus de croissance est déterminant pour l'obtention de nanoobjets aux propriétés optoélectroniques bien définies. Dans cette logique, il est nécessaire de mesurer les propriétés morphologiques et structurales des nanoobjets, à savoir leur forme, leur taille, leur densité, leur contrainte et leur organisation. La possibilité de faire ces mesures pendant la croissance, *in situ*, contourne nombre d'écueils des analyses *ex situ* en termes d'erreurs de reproductibilité, puisque les paramètres de croissance (température de substrat, flux des jets moléculaires) et de mesure peuvent être maintenus constants tout au long de la croissance d'un échantillon. Les paramètres structuraux et morphologiques sont accessibles *in situ* dans l'espace réel, par des techniques d'imagerie, TEM [Ross 99] ou STM [Voigtländer 01] par exemple, ou dans l'espace réciproque, par des techniques impliquant la diffusion de rayonnements. Dans ce dernier cas, l'utilisation de faisceaux d'électrons permet un suivi très rapide de la croissance, par RHEED notamment [Neave 83] (voir chapitre 8). L'utilisation de rayons X, en revanche, est plus coûteuse en temps de mesure et nécessite souvent des arrêts de croissance, mais permet une analyse quantitative très complète de la structure et de la morphologie des nanoobjets. La diffusion aux petits angles (GISAXS) [Renaud 03] et la diffraction [Robach 04, Satapathy 04] en incidence rasante on toutes deux montré leur puissance à cet égard.

L'analyse des effets d'encapsulation sur l'état de déformation dans les îlots de GaN a été largement détaillée dans le chapitre 6. Ici nous présentons une analyse *in situ* de la déformation dans le plan de croissance des îlots, mais aussi dans la couverture d'AlN sur les îlots.

La corrélation verticale de plans d'îlots, par les champs de déformation traversant le matériau disposé entre deux plans d'îlots successifs, a permis, dans les systèmes Si/Ge [Tersoff 96], ZnSe/ZnTe [Springholz 98] et GaN/AlN [Widmann 98] notamment, de réduire considérablement la taille des distributions de taille de boîtes quantiques. Cette opportunité est d'un intérêt évident pour les applications optoélectroniques qui requièrent une réponse homogène des assemblées de nanoobjets à une excitation extérieure. Cet effet a été étudié par diffraction et diffusion des rayons X par de nombreux auteurs, dans les systèmes ZnSe/ZnTe [Springholz 98], Si/Ge [Kegel 99, Stangl 00], et GaN/AlN [Chamard 03b, Chamard 03a, Chamard 04]. Pourtant, pour ce dernier système, une mise en évidence directe de l'alignement vertical des îlots, sur l'ensemble d'un échantillon, n'a pas été possible jusqu'à présent, et les effets secondaires de cette corrélation de position n'ont pas été mis en évidence quantitativement. Ces deux aspects, étudiés pendant la croissance par MAD et GISAXS, sont présentés dans le présent chapitre.

7.1 Dispositif expérimental

La croissance MBE des échantillons a été réalisée sur l'équipement Surface Ultra Vide (SUV), installé sur la ligne de lumière CRG BM32 à l'ESRF [Baudoing-Savois 99b, Baudoing-Savois 99a, Renaud 04]. Pour ce faire, la chambre de croissance était équipée d'une cellule d'Al et d'une cellule de Ga, ainsi que d'une cellule à plasma d'azote (voir figure 7.1(a,b) et section 1.3.3).

Le faisceau de rayons X pénètre dans la chambre de croissance par une fenêtre de Be. Les signaux diffusés par l'échantillon, aux petits et grands angles respectivement, s'échappent de la chambre par deux fenêtres de Be supplémentaires (figure 7.1(a)). Un diffractomètre six-cercle [Bloch 85] permet d'explorer l'espace réciproque, avec un détecteur ponctuel muni de deux jeux de fentes par exemple. Pour le GISAXS, le signal utile est très proche du faisceau transmis. Il est par conséquent impératif de réduire autant que possible le fond diffus créé par les éléments de l'optique de la ligne et les fenêtres de Be. Pour cela une fente anti-diffusion est disposée immédiatement après la fenêtre de Be d'entrée, deux puits, dans et à l'extérieur de la chambre, arrêtent les faisceaux réfléchi et réfracté par la surface [Leroy 04]. Le détecteur utilisé pour le

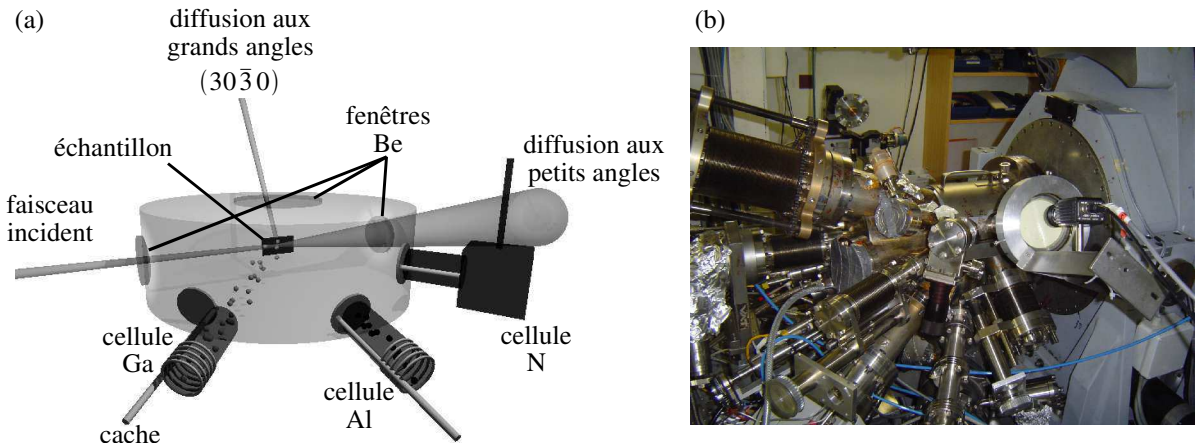


FIG. 7.1 : (a) Représentation schématique de l'équipement SUV sur la ligne BM32 à l'ESRF et (b) photographie.

GISAXS est une caméra 2D CCD (Charge-Coupled Device), de 1242×1152 pixels, avec une acceptance de $65 \times 65 \text{ mm}^2$. Pour réduire la diffusion par l'air, un tube rempli d'He peut être installé entre la sortie de la chambre de croissance et la caméra.

Les échantillons étudiés ont été synthétisés sur substrats 6H-SiC (0001). La température de croissance était évaluée à 730° par pyrométrie optique. Une couche de 8 MC d'AlN, dont la qualité a été contrôlée par RHEED, a d'abord été déposée. Au dessus de cette couche tampon, des boîtes quantiques ont été synthétisées selon le mode SK modifié (voir section 1.3.6), avec 6 MC de GaN déposées en conditions riche Ga. Après la transition 2D/3D observée sur l'écran du RHEED, les îlots de GaN ainsi formés sont laissés sous vide pendant 30 s pour permettre leur mûrissement. Par la suite, le plan de boîtes est recouvert par un dépôt d'AlN

7.2 Etude de la déformation dans les boîtes quantiques GaN et leur couverture d'AlN

Une géométrie en incidence et sortie rasantes a été utilisée pour réduire les contributions à la diffusion en provenance du substrat, et exacerber celles des boîtes quantiques et du dépôt d'AlN les couvrant. Les mesures MAD ont été faites systématiquement pour des dépôts de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 20, 27 et 34 MC d'AlN, le long de la direction $[10\bar{1}0]$ de l'espace réciproque, autour de $h = 3$, et pour une douzaine d'énergies au voisinage du seuil K du Ga (voir figure 7.2). Notons qu'il n'a pas été possible, au-delà de 10,380 keV, de mesurer l'intensité diffusée de façon fiable. En effet, à la différence de l'optique de la ligne de lumière D2AM (3.1), l'optique de la ligne BM32 n'est pas optimisée pour la diffraction anormale. Les fentes détecteurs étaient ouvertes de sorte à intégrer largement le signal diffusé selon l'angle de sortie α_f .

La figure 7.3(a) montre l'influence de dépôts d'AlN successifs sur des balayages de l'intensité diffusée (aux grands angles) en fonction de h autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$. L'angle d'incidence α_i était ajusté à $0,17^\circ$, c'est à dire en dessous de l'angle critique de réflexion totale (section 2.4.2.2), ce qui correspond à une profondeur de pénétration de quelques nm. Pour les boîtes non recouvertes, on observe un pic de diffraction associé aux boîtes GaN, partiellement contraintes à la couche tampon d'AlN et au substrat SiC. La position de ce pic est directement reliée au

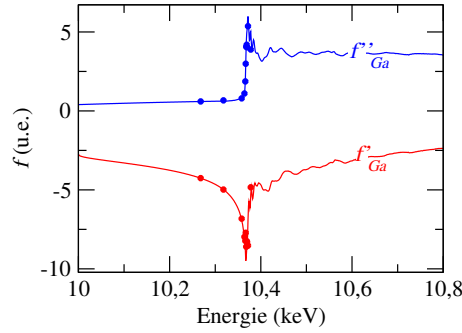


FIG. 7.2 : f'_{Ga} et f''_{Ga} et les énergies choisies pour les expériences MAD.

paramètre de maille dans le plan moyen dans les îlots. A mesure que le dépôt d'AlN sur le plan de boîtes augmente, ce pic est distordu et déplacé vers les plus hautes valeurs de h , c'est à dire que le paramètre de maille moyen diminue et se rapproche de celui d'AlN relaxé.

Les expériences MAD au seuil du Ga permettent de localiser la contribution du Ga dans l'espace réciproque, et ainsi de distinguer les contributions de GaN et d'AlN. Même en incidence sous-critique où des effets de DWBA se manifestent, une analyse cinématique (section 2.3.2) reste justifiée (voir paragraphe 2.4.4.3). La figure 7.3(b) montre l'intensité mesurée en fonction de h , *in situ*, pour un dépôt d'AlN de 8 MC, à quelques énergies autour du seuil K du Ga. Selon la procédure décrite dans la section 3.2.1.2, nous avons extrait à l'aide du code NanoMAD l'amplitude de diffusion (complexe) du Ga, F_{Ga} et celle des atomes non anomaux. Loin de la position de Bragg du substrat SiC, pour $h < 2,985$, la contribution des atomes non anomaux se résume à celle de Al et de N, et l'amplitude de diffusion correspondante est notée F_{Al+N} . Les modules $\|F_{Ga}\|$ et $\|F_{Al+N}\|$ des amplitudes de diffusion sont représentés pour un dépôt de 8 et 12 MC sur les figures 7.3(c) et (d) respectivement.

Sur la figure 7.4 sont représentés le paramètre de maille et la déformation dans le plan pour AlN et GaN, déduits pour chaque dépôt de la position des pics $\|F_{Ga}\|$ et $\|F_{Al+N}\|$ (voir section 3.2.1.2). Les îlots non recouverts ont un paramètre de maille égal à 0,3167 nm, qu'ils conservent au moins jusqu'à un dépôt de 4 MC d'AlN. Pour ces faibles dépôts, le paramètre de maille d'AlN est sensiblement le même que celui des îlots, ce qui semble indiquer que l'AlN déposé sur les îlots est pseudomorphique sur ces derniers. Pour des dépôts plus importants, la déformation initiale de l'AlN (+1,7 %) diminue progressivement, en même temps que les îlots sont contraints dans le plan. La diminution du paramètre de maille est rapide jusqu'à 16 MC, et devient plus lente par la suite. Même pour des dépôts d'AlN plus importants, de 100 nm, AlN reste légèrement étiré dans le plan (+0,6 %), et la déformation dans les îlots stagne autour de -1,1 %. Il est intéressant de noter que l'état de déformation dans le plan d'AlN varie très peu au delà d'une trentaine de MC déposées. Cette limite semi-quantitative donne une idée de la portée du champ de déformation des îlots dans la couche d'AlN, qui créent localement, au dessus des îlots, une augmentation locale du paramètre de maille dans la couverture d'AlN, favorable du point de vue de l'énergie élastique à la nucléation de nouveaux îlots. La valeur de 30 MC (7,5 nm) donne donc une idée de la taille minimale que doit avoir un espaceur d'AlN entre deux plans de boîtes successifs pour éviter la corrélation verticale de la position des îlots.

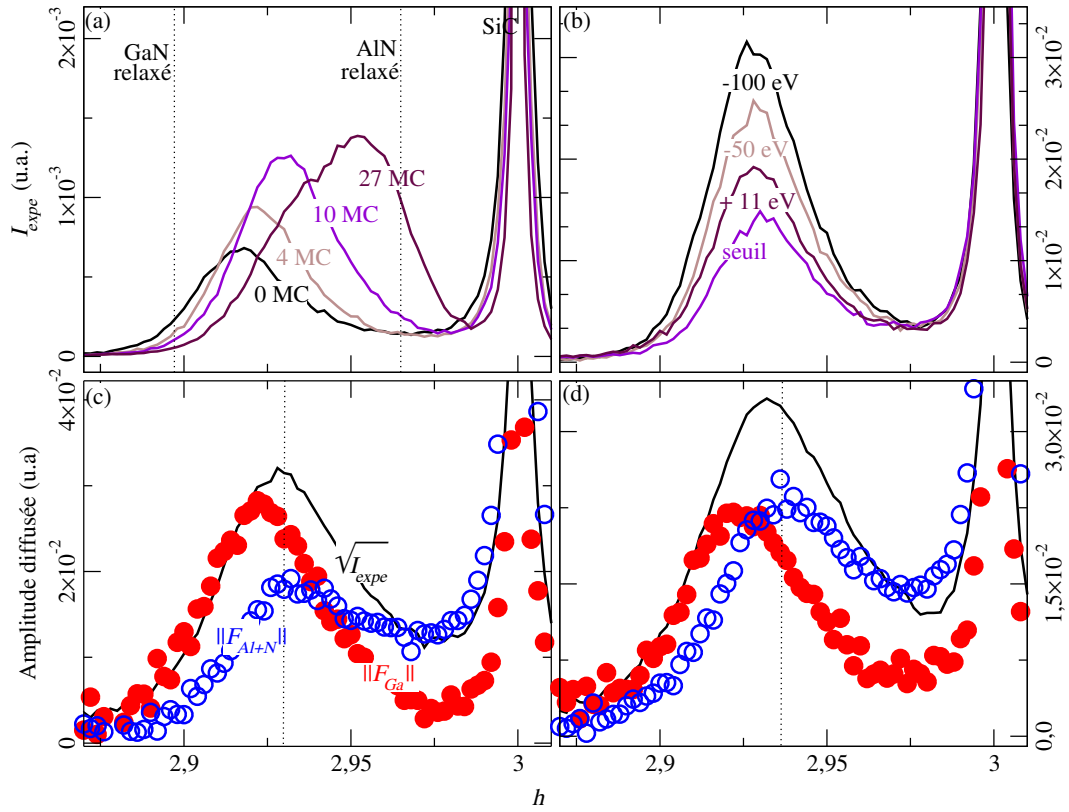


FIG. 7.3 : (a) Balayages de l'intensité diffusée en fonction de h , le long de la direction $[10\bar{1}0]$ à 10,267 keV, pour un $\alpha_i = 0, 17^\circ$, et différents dépôts d'AlN. (b) Intensité mesurée I_{exp} à quatre énergies autour du seuil K de Ga pour un dépôt de 8 MC d'AlN. (c,d) Intensité $\sqrt{I_{exp}}$ mesurée à 10,267 keV, $\|F_{Ga}\|$ et $\|F_{Al+N}\|$ extraits pour 8 MC (c) et 12 MC (d) d'AlN déposé.

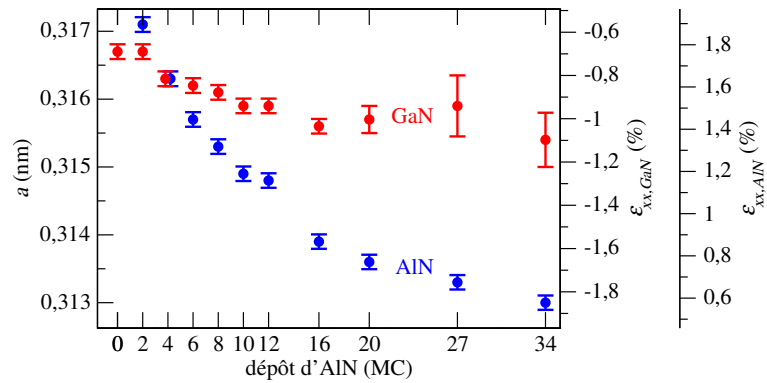
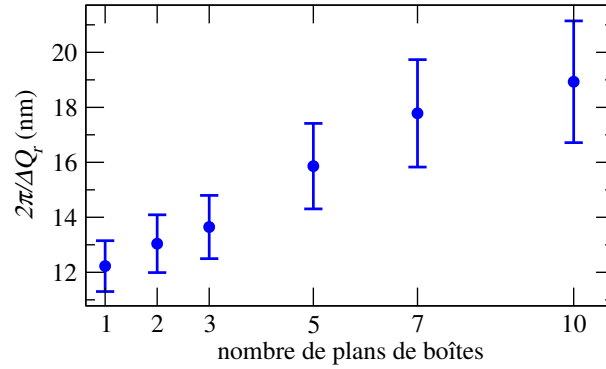


FIG. 7.4 : Paramètres de maille dans le plan a et déformations dans le plan $\epsilon_{xx,GaN}$ et $\epsilon_{xx,AlN}$ pour GaN et AlN, en fonction du dépôt d'AlN sur le plan de boîtes, déduits des mesures MAD.


 FIG. 7.5 : $2\pi/\Delta Q_r$ en fonction du nombre de plans de boîtes.

7.3 Corrélation verticale des positions dans les empilements de plans de boîtes GaN (0001)

7.3.1 Taille des boîtes en fonction du nombre de plans

Une analyse MAD a été menée pour un empilement progressif de plans de boîtes. L'espaceur d'AlN entre plans de boîtes successifs, de 25 MC, est *a priori* plus petit que la portée du champ de déformation créé par les boîtes, et doit permettre une corrélation verticale des boîtes. Les mesures ont été faites dans les mêmes conditions que précédemment. Les contributions F_{Ga} and F_{Al+N} ont été extraites des mesures MAD pour 1, 2, 3, 5, 7, et 10 plans de boîtes recouverts. La position du pic $\|F_{Ga}\|$ reste inchangée en fonction du nombre de plans.

En revanche, la largeur de $\|F_{Ga}\|$ diminue avec le nombre de plans. Comme nous l'avons vu dans la section 3.2.1.3, la largeur est due aux champs de déformation et/ou à l'effet de taille. Pour l'échantillon qui nous intéresse ici, la largeur du pic $\|F_{Ga}\|$ est trop grande pour correspondre à des champs de déformation réalistes dans les îlots. En conséquence, l'élargissement provient essentiellement d'un effet de taille finie des îlots (section 2.2.3.1). La largeur des pics $\|F_{Ga}\|$ selon h , peut être exprimée de façon équivalente selon la norme $\|\vec{Q}_r\|$ de la projection dans le plan (0001) du vecteur de diffusion \vec{Q} . L'élargissement en $\|\vec{Q}_r\|$ du pic $\|F_{Ga}\|$, ΔQ_r , est inversement proportionnel à la taille des îlots. La figure 7.5 montre l'évolution de la quantité $2\pi/\Delta Q_r$, c'est à dire la taille des îlots GaN à un facteur multiplicatif proche de l'unité près, en fonction du nombre de plans de boîtes (voir 2.2.3.1). Malgré les incertitudes proches de 10 %, une augmentation moyenne d'environ 50 % est mise en évidence.

Il s'agit vraisemblablement d'un effet secondaire de la corrélation verticale des îlots : à la surface des espaceurs d'AlN, les sites situés en dessus d'un îlot sont très favorables énergétiquement, et fixent préférentiellement les adatoms Ga et N. Les grosses boîtes créées sur ces sites induisent des champs de déformation plus importants dans les espaceurs d'AlN, et par conséquent, des sites de nucléation encore plus favorables pour les îlots du plan suivant. Sur ces nouveaux sites, des îlots encore plus gros sont formés, et ainsi de suite... [Tersoff 96].

7.3.2 Mise en évidence directe de l'alignement des boîtes

Afin de mettre directement en évidence l'alignement vertical des boîtes, et pas seulement un effet secondaire, nous avons eu recours à des mesures GISAXS. La technique offre une grande

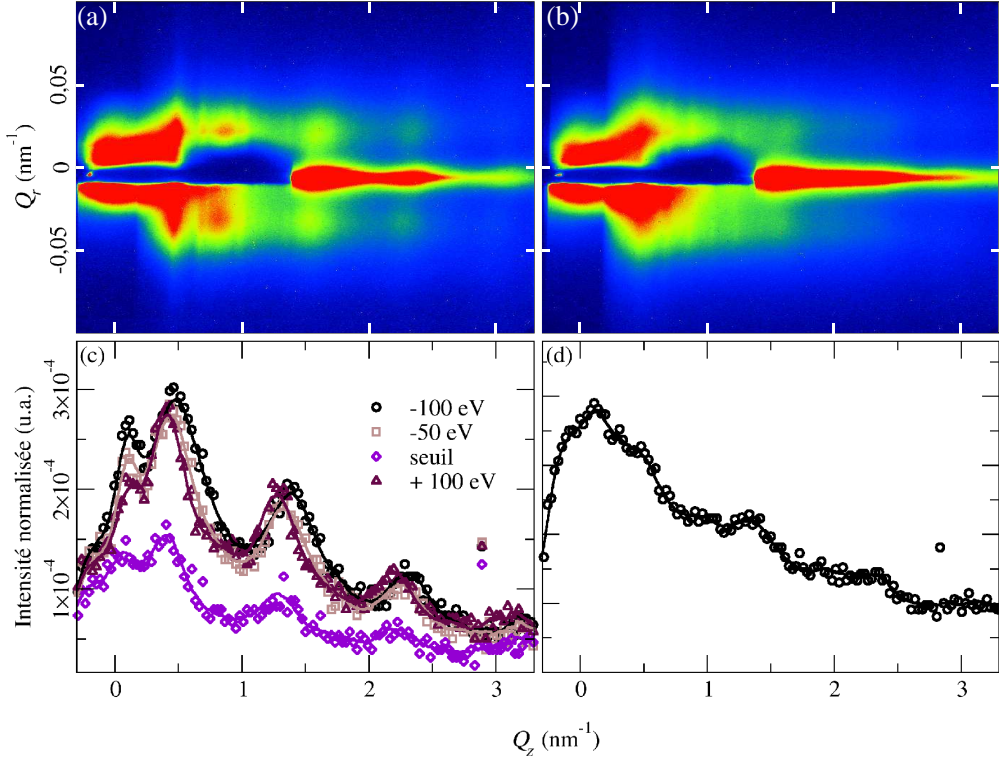


FIG. 7.6 : Cartes GISAXS mesurées à 10,267 keV pour $\alpha_i = 0,23^\circ$, pour cinq plans de boîtes séparés de (a) 25 MC et (b) 53 MC d'AlN. Q_z est selon la direction de croissance [0001]. Q_r est la direction dans le plan (0001). (c,d) Intensités GISAXS expérimentales (symboles ouverts) et lissées (traits pleins), pour $Q_r = -0,33 \text{ nm}^{-1}$. (d) est mesurée à 10,267 keV.

sensibilité à l'ordre, sur une échelle de quelques dizaines de nm, dans les assemblées de nanoobjets [Renaud 03]. Pour ces mesures, l'angle d'incidence a été ajusté légèrement au dessus de l'angle de réflexion totale, afin de sonder un ensemble de cinq plans de boîtes quantiques. La figure 7.6(a) montre une carte GISAXS mesurée selon les projections dans et hors du plan, $\|\vec{Q}_r\| = Q_r$ et $\|\vec{Q}_z\| = Q_z$, du vecteur de diffusion \vec{Q} . La carte a été mesurée à 10,267 keV pour cinq plans de boîtes séparés de 25 MC, c'est à dire une épaisseur suffisamment faible pour autoriser les effets de corrélation de position des îlots. Selon Q_r , deux contributions se distinguent de part et d'autre du faisceau spéculaire (occulté par des puits), pour $Q_r = \pm 0,33 \text{ nm}^{-1}$. La séparation entre ces deux contributions est inversement proportionnelle à la distance moyenne dans le plan entre les îlots.

La présence de satellites selon la direction Q_z en $Q_r = \pm 0,33 \text{ nm}^{-1}$, c'est à dire pour les signaux diffusés associés aux îlots, est une preuve directe d'un arrangement régulier des îlots selon [0001]. La période ΔQ_z des satellites correspond dans l'espace réel à $2\pi/\Delta Q_z \simeq 6,8 \text{ nm}$, c'est à dire approximativement la période de l'empilement. La dépendance avec l'énergie marquée des satellites au voisinage du seuil d'absorption du Ga, mise en évidence sur la figure 7.6(c), confirme que les satellites sont créés essentiellement par les îlots de GaN.

Pour des espaceurs plus grands entre plans de boîtes, de 53 MC, les deux contributions séparées selon Q_r persistent (7.6(b)). En revanche, aucun satellite n'est clairement identifié selon

Q_z (7.6(b,d)). L'absence des satellites selon [0001] indique qu'aucun arrangement particulier des îlots selon cette direction ne se produit pour des espaceurs si épais. Vraisemblablement, l'épaisseur des espaceurs dépasse largement la portée des champs de déformations des îlots, à l'origine des effets de corrélation verticale.

Bibliographie

- [Baudoing-Savois 99a] BAUDOING-SAVOIS R., RENAUD G., SANTIS M. DE, BARBIER A., ROBACH O., TAUNIER P., JEANTET P., ULRICH O., ROUX J. P., SAINT-LAGER M. C., BARSKI A., GEAYMOND O., BÉRARD G., DOLLE P., NOBLET M. et MOUGIN A. Erratum to : "a new UHV diffractometer for surface structure and real time molecular beam deposition studies with synchrotron radiations at ESRF" [Nucl. Instr. and Meth. B 149 (1999) 213]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 1999, vol 159, n°1-2, p 120.
- [Baudoing-Savois 99b] BAUDOING-SAVOIS R., SANTIS M. DE, SAINT-LAGER M. C., DOLLE P., GEAYMOND O., TAUNIER P., JEANTET P., ROUX J. P., RENAUD G., BARBIER A., ROBACH O., ULRICH O., MOUGIN A. et BÉRARD G. A new UHV diffractometer for surface structure and real time molecular beam deposition studies with synchrotron radiations at ESRF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 1999, vol 149, n°1-2, p 213.
- [Bloch 85] BLOCH J. M. Angle and index calculations for 'z-axis' x-ray diffractometer. *Journal of Applied Crystallography*, 1985, vol 18, p 33.
- [Chamard 03a] CHAMARD V., METZGER T. H., SZTUCKI M., HOLY V., TOLAN M., BELLET-AMALRIC E., ADELMANN C., DAUDIN B. et MARIETTE H. On the driving forces for the vertical alignment in nitride quantum dot multilayers. *Europhysics Letters*, 2003, vol 63, p 268.
- [Chamard 03b] CHAMARD V., METZGER T. H., SZTUCKI M., TOLAN M., BELLET-AMALRIC E., DAUDIN B., ADELMANN C. et MARIETTE H. Anomalous diffraction in grazing incidence to study the strain induced by GaN quantum dots stacked in an AlN multilayer. A paraître, 2003.
- [Chamard 04] CHAMARD V., SCHULLI T., SZTUCKI M., METZGER T. H., SARAGIAN-NIDOU E., ROUVIERE J.L., TOLAN M., ADELMANN C. et DAUDIN B. Strain distribution in nitride quantum dot multilayers. *Physical Review B*, 2004, vol 69, p 125327.
- [Kegel 99] KEGEL I., METZGER T. H., PEISL J., STANGL J., BAUER G. et SMILGIES D. Vertical alignment of multilayered quantum dots studied by x-ray grazing-incidence diffraction. *Physical Review B*, 1999, vol 60, n°4, p 2516.
- [Leroy 04] LEROY F. *Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in situ de la croissance de nanostructures : vers la croissance auto-organisée*. Thèse : Université Joseph Fourier, Grenoble, 2004.

- [Neave 83] NEAVE J. H., JOYCE B. A., DOBSON P. J. et NORTON N. Dynamics of film growth of GaAs by MBE from RHEED observations. *Applied Physics A*, 1983, vol 31, n°1, p 1.
- [Renaud 03] RENAUD G., LAZZARI R., REVENANT C., BARBIER A., NOBLET M., ULRICH O., LEROY F., JUPILLE J., BORENSZTEIN Y., HENRY C. R., DEVILLE J.-P., F. SCHEURER J. MANE-MANE et FRUCHART O. Real-time monitoring of growing nanoparticles. *Science*, 2003, vol 300, p 1416.
- [Renaud 04] RENAUD G., DUCRUET M., ULRICH O. et LAZZARI R. Apparatus for real time in situ quantitative studies of growing nanoparticles by grazing incidence small angle x-ray scattering and surface differential reflectance spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004, vol 222, n°3-4, p 667.
- [Robach 04] ROBACH O., RENAUD G. et BARBIER A. Structure and morphology of the Ag/MgO(001) interface during in situ growth at room temperature. *Physical Review B*, 2004, vol 60, n°8, p 5858.
- [Ross 99] ROSS F. M., BENNETT P. A., TROMP R. M., TERSOFF J. et REUTER M. Growth kinetics of $CoSi_2$ and Ge islands observed with in situ transmission electron microscopy. *Micron*, 1999, vol 30, n°1, p 21.
- [Satapathy 04] SATAPATHY D. K., JENICHEN B., KAGANER V. M., BRAUN W., DÄWERITZ L. et PLOOG K. H. In situ investigation of MnAs/GaAs(001) growth and interface structure using synchrotron x-ray diffraction. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2004, vol 22, n°4, p 2079.
- [Springholz 98] SPRINGHOLZ G., HOLY V., PINCZOLITS M. et BAUER G. Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant. *Science*, 1998, vol 282, p 734.
- [Stangl 00] STANGL J., ROCH T., BAUER G., KEGEL I., METZGER T. H., SCHMIDT O. G., EBERL K., KIENZLE O. et ERNST F. Vertical correlation of SiGe islands in SiGe/Si superlattices : X-ray diffraction versus transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 2000, vol 77, n°24, p 3953.
- [Tersoff 96] TERSOFF J., TEICHERT C. et LAGALLY M. G. Self-organization in growth of quantum dot superlattices. *Physical Review Letters*, 1996, vol 76, n°10, p 1675.
- [Voigtländer 01] VOIGTLÄNDER B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth. *Surface Science Report*, 2001, vol 43, n°5-8, p 127.
- [Widmann 98] WIDMANN F., DAUDIN B., FUEILLET G., SAMSON Y., ROUVIÈRE J. L. et PELEKANOS N. Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol 83, n°12, p 7618.

Chapitre 8

Analyse structurale quantitative du mûrissement de boîtes quantiques GaN (0001) par diffraction des électrons rapides en réflexion.

Nous avons suivi par diffraction des électrons rapides en réflexion l'état de déformation de boîtes quantiques de GaN/AlN (0001) pendant leur croissance par épitaxie par jets moléculaires. Des valeurs quantitatives et absolues des paramètres de maille dans et hors du plan ont été déterminées et comparées à des valeurs de référence obtenues par des mesures de diffraction des rayons X. Un très bon accord a été trouvé entre les mesures par diffraction des électrons et des rayons X. La croissance et le mûrissement thermique des îlots ont été analysés. Une relaxation des contraintes progressive dans les îlots, suggérant un changement de leur morphologie, est mise en évidence lors de l'étape de mûrissement.

Sommaire

| | | |
|-----|--|-----|
| 8.1 | Dispositif expérimental | 202 |
| 8.2 | Déformation dans le plan de croissance | 203 |
| 8.3 | Déformation hors du plan de croissance | 204 |
| 8.4 | Mûrissement des boîtes quantiques de GaN | 205 |

Un des principaux avantages de la MBE est la possibilité, grâce à un environnement ultra-vide, de contrôler *in situ* la croissance par diffraction de rayonnements. L'utilisation de faisceaux de rayons X est coûteuse en temps de mesure et nécessite souvent des arrêts de croissance, mais permet une analyse quantitative très complète de la structure et de la morphologie des nanoobjets. La diffusion aux petits angles (GISAXS) [Renaud 03] et la diffraction [Robach 04, Satapathy 04] des rayons X en incidence rasante ont toutes deux montré leur puissance à cet égard. Grâce à la forte interaction des électrons avec la matière, le RHEED permet un suivi en temps réel de la croissance [Neave 83]. De nombreux travaux ont été consacrés à l'utilisation de cette technique, associée aux développements de la MBE. Le RHEED est utilisé de façon routinière pour analyser la morphologie de surface d'un cristal. En effet, la diffraction par une surface cristalline lisse 2D est caractérisée dans le cas usuel par des tiges perpendiculaires à la surface. En revanche, la diffraction par couches rugueuses ou des objets 3D donne des taches de diffraction. Dans un autre registre, la mesure des oscillations de l'intensité du signal RHEED est couramment utilisée pour déterminer des vitesses de croissance.

Bien qu'une analyse rigoureuse des diagrammes RHEED repose sur la théorie dynamique de la diffusion de l'électron, l'analyse quantitative, selon un formalisme cinématique, des positions des taches et tiges de diffraction est dans une certaine mesure justifiée [Batterman 64]. Ainsi, le paramètre de maille dans le plan de croissance peut être déduit de la position des tiges de diffraction (voir par exemple la discussion de M. G. Lagally *et al* dans [Savage 87]). Des mesures précises de ces positions ont permis de mettre en évidence un comportement oscillatoire, attribué à la croissance couche par couche, selon les conditions de croissance [Massies 93, Eymery 94, Eymery 95]. En revanche, le RHEED n'a que très rarement été utilisé pour mesurer le paramètre de maille perpendiculaire à la surface, malgré l'intérêt évident de cette mesure. Pourtant, lorsque les lignes de Kikuchi et autres effets dynamiques n'interceptent pas les pics de Bragg et ne les déplacent pas, une analyse relativement simple, cinématique, permet de déduire le paramètre de maille hors du plan par la simple mesure de la position des taches de diffraction, pourvu que les effets de réfraction du faisceau électronique soient correctement pris en compte (voir la discussion de B. Gilles dans [Haubucken 01]). Dans ce chapitre, nous montrons que la formation et le mûrissement thermique d'îlots de GaN peuvent être contrôlés *in situ* en temps réel, de façon quantitative en mesurant les distances entre pics de Bragg. Les paramètres de maille dans et hors du plan obtenus sont comparés aux valeurs mesurées par diffraction des rayons X.

8.1 Dispositif expérimental

L'échantillon utilisé dans cette étude a été synthétisé par MBE sur des substrats SiC chauffés à 740°. Une couche tampon de 5 MC d'AlN a d'abord été synthétisée. Quatre MC de GaN ont ensuite été déposées en conditions riche Ga, conduisant, après évaporation de l'excès de Ga sous vide, à la formation d'îlots de GaN (voir section 1.3.6). Enfin, les îlots ont été laissés sous vide pendant 50 s, avant une trempe thermique. L'analyse *ex situ* de la morphologie de surface de l'échantillon par AFM révèle des îlots uniformément répartis avec une densité de $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, de 40 nm de diamètre et de 4 nm de hauteur. Les paramètres de maille dans et hors du plan, a et c , dans les îlots ont été déterminés *ex situ* par les techniques MAD et EDAXS (voir sections 3.2.1 et 3.3). Les mesures correspondantes ont été faites sur la ligne D2AM de l'ESRF (voir section 3.1). Nous trouvons $a = 0,3166 \pm 0,0002 \text{ nm}$ et $c = 0,522 \pm 0,002 \text{ nm}$. Ces valeurs serviront dans la suite de référence pour valider l'analyse quantitative des diagrammes RHEED.

L'équipement RHEED consiste en un canon à électrons de 40 kV, fonctionnant à une énergie $E=34 \text{ keV}$, et un écran fluorescent couplé à une caméra. Les diagrammes RHEED sont digitalisés

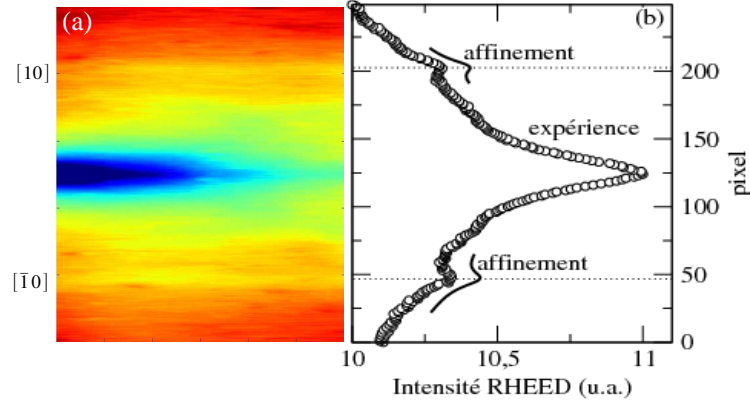


FIG. 8.1 : (a) Cliché RHEED mesuré pour le substrat SiC, le long de l'azimut $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, et (b) profils d'intensité RHEED selon la direction $[10\bar{1}0]$, expérimentaux et affinés. Les affinements sont décalés horizontalement pour plus de clarté.

au moyen d'une carte d'acquisition codée sur 12 bits.

Les diagrammes RHEED ont été mesurés selon l'azimut $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Ils consistent en des tiges pour le substrat SiC (figure 8.1(a)), pour la couche d'AlN, et aussi longtemps qu'un excès de Ga recouvre la couche de GaN. Après évaporation du Ga, les diagrammes RHEED deviennent pointés (figure 8.2(a)), en raison de la formation d'îlots.

8.2 Déformation dans le plan de croissance

Par la mesure de la distance entre les tiges $[10]$ et $[\bar{1}0]$ sur l'écran fluorescent, il est possible de connaître le paramètre de maille dans le plan. Ceci réclame une connaissance précise de la distance L entre l'écran fluorescent et l'échantillon, ce qui n'est habituellement pas possible d'un façon directe. L est mesurée de façon indirecte par la relation de Bragg (équation (2.40)), en mesurant précisément la distance entre les tiges pour un échantillon de référence, le substrat SiC, dont le paramètre de maille dans le plan a_{SiC} est connu. Pour ce faire, nous avons moyenné le diagramme RHEED obtenu pour le substrat SiC le long de la direction $[0001]$, sur l'ensemble de la figure 8.1(a). Le résultat est présenté sur la figure 8.1(b) qui montre le profil d'intensité RHEED correspondant. Les deux pics satellites correspondant aux tiges $[10]$ et $[\bar{1}0]$ ont été affinés par des lorentziennes, plus des fonctions linéaires pour prendre en compte la contribution du fond. La distance entre le centre des deux lorentziennes nous donne la distance X_0 séparant effectivement les tiges. Puisque l'angle de Bragg pour la tige $[10]$ est donné par $\sqrt{3} \times a_{SiC} \times \sin\theta_0 = \lambda$, avec³ $\lambda=6,5$ pm, la distance L est déduite de $\tan(\theta_0) = \frac{X_0}{2L}$.

Connaissant L , des valeurs absolues du paramètre de maille a peuvent être déduites de la distance X entre les tiges $[10]$ et $[\bar{1}0]$ à l'écran, dans le cas de GaN. A cette fin, nous avons moyenné l'intensité RHEED le long de la direction $[0001]$, sur la fenêtre horizontale indiquée sur la figure 8.2(a). Les tiges $[10]$ et $[\bar{1}0]$ ont été affinées par des lorentziennes plus des fonctions linéaires (figure 8.2(b)). L'angle de Bragg a été déduit d'après les valeurs de X et L par la relation $\tan(\theta) = \frac{X}{2L}$. Enfin, la valeur de a a été déduite par la relation de Bragg, $\sqrt{3} \times a \times \sin\theta = \lambda$.

La figure 8.3 présente les valeurs de a ainsi déduites en fonction du temps. La croissance de

³ $\lambda = hc/\sqrt{E \times (2m_e c^2 + E)}$ donne la correspondance entre la longueur d'onde des électrons et leur énergie

GaN débute au temps $t=19$ s, et dure 16 s. Pendant cette période, une augmentation notable de a est observée. Elle provient vraisemblablement de la relaxation des contraintes par formation de dislocations à la coalescence de platelettes de 1 à 2 MC de hauteur [Bourret 01]. L'excès de Ga surnageant à la surface du GaN est fluide aux températures de croissance que nous avons utilisées [Northrup 00], et ne crée donc que de la diffusion diffuse, qui se superpose à celle du fond. Les flux de Ga et N sont arrêtés à 35 s et l'échantillon est laissé sous vide pour que s'évapore l'excès de Ga de la surface. Tout d'abord, a reste constant de 35 à 50 s. Ensuite, a commence à augmenter. Cette tendance se renforce jusqu'à 90 s. La valeur de a se stabilise alors. L'étape d'évaporation du Ga, qui est associée à l'évolution observée entre 35 et 90 s, s'accompagne d'une apparition progressive de taches sur les diagrammes RHEED. Pour expliquer ce phénomène, nous proposons qu'au long du processus d'évaporation, la couverture de Ga sur GaN diminue progressivement, laissant des régions nues de GaN 2D dont la surface augmente, et qui, pour une plus grande stabilité thermique, se transforment en îlots. A 50 s, quasiment aucun îlot n'est présent, alors qu'à 90 s, l'ensemble de la couche GaN s'est transformée en îlots sur une couche de mouillage. Par la suite, l'évolution lente de a entre 90 s et 140 s, interprétée comme un phénomène de mûrissement [Widmann 98], conduit à $a = 0,3167 \pm 0,0003 \text{ nm}$. Il est remarquable que cette valeur soit en très bon accord avec celle donnée par l'analyse par rayons X.

8.3 Déformation hors du plan de croissance

Le paramètre de maille hors du plan c peut être déduit de la distance Z entre les pics de diffraction le long de la direction [0001], sur le cliché RHEED pointé correspondant aux îlots. Cela nécessite de prendre en compte avec précaution les effets marqués de réfraction du faisceau électronique qui se produisent en incidence rasante. En effet, la loi de Bragg est valable pour l'angle de diffraction dans l'échantillon, alors que les angles sont mesurés dans le vide. Puisque l'indice de réfraction des électrons est plus grand que l'unité, et puisque les effets de réfractons sont d'autant plus faibles que l'angle du faisceau électronique est grand, l'angle entre deux réflexions de Bragg successives est plus important dans le vide que dans l'échantillon. En conséquence, la valeur de c , déterminée d'après la distance Z par la loi de Bragg, est sous-estimée. L'angle du faisceau d'électrons avec la surface, dans l'échantillon θ_e et dans le vide θ_v , sont reliés par $\cos\theta_v = \sqrt{1 - V_0/E} \times \cos\theta_e$ [Dobson 87], où $V_0 \simeq -16V$ est le travail d'extraction des électrons pour GaN [Schowalter 06]. Pour un cristal avec $c = 0,5198 \text{ nm}$, nous avons calculé l'angle de Bragg dans l'échantillon pour les deux réflexions successives (0002) et (0004), et nous en avons déduit les angles correspondants dans le vide. En utilisant la loi de Bragg, nous avons ensuite déduit le paramètre de maille qui correspondrait à ces angles (dans le vide!), que nous avons comparé avec la valeur réelle, $c = 0,5198 \text{ nm}$, pour le cristal. L'erreur est considérable, typiquement quelques centièmes de nanomètres pour des angles d'incidence et de sortie dans la gamme de 1 à 3°. Cependant, ce cas correspond à une surface plane, c'est à dire une surface dont la rugosité a une longueur caractéristique bien plus faible que la longueur de cohérence L_c du faisceau. Ce n'est pas du tout vrai pour les îlots de GaN. En effet, $L_c = \lambda/2\beta$, avec $\beta \simeq 0,005^\circ$, la divergence angulaire du faisceau d'électron, vaut approximativement 40 nm, ce qui est comparable au diamètre des îlots. En conséquence, les îlots sont des objets 3D pour le faisceau électronique, et ne peuvent être considérés comme une rugosité de surface. Afin de minimiser les effets de réfraction, nous mesurons dans la suite la position *relative* de deux pics de Bragg (e.g. $(\bar{1}014)$ et $(\bar{1}016)$). La différence de réfraction entre les deux faisceaux est due à la différence entre les angles de sortie : cependant, puisque les îlots présentent des facettes formant un angle de 32° avec la surface (voir section 1.3.7.1), l'effet de réfraction n'occasionne que de

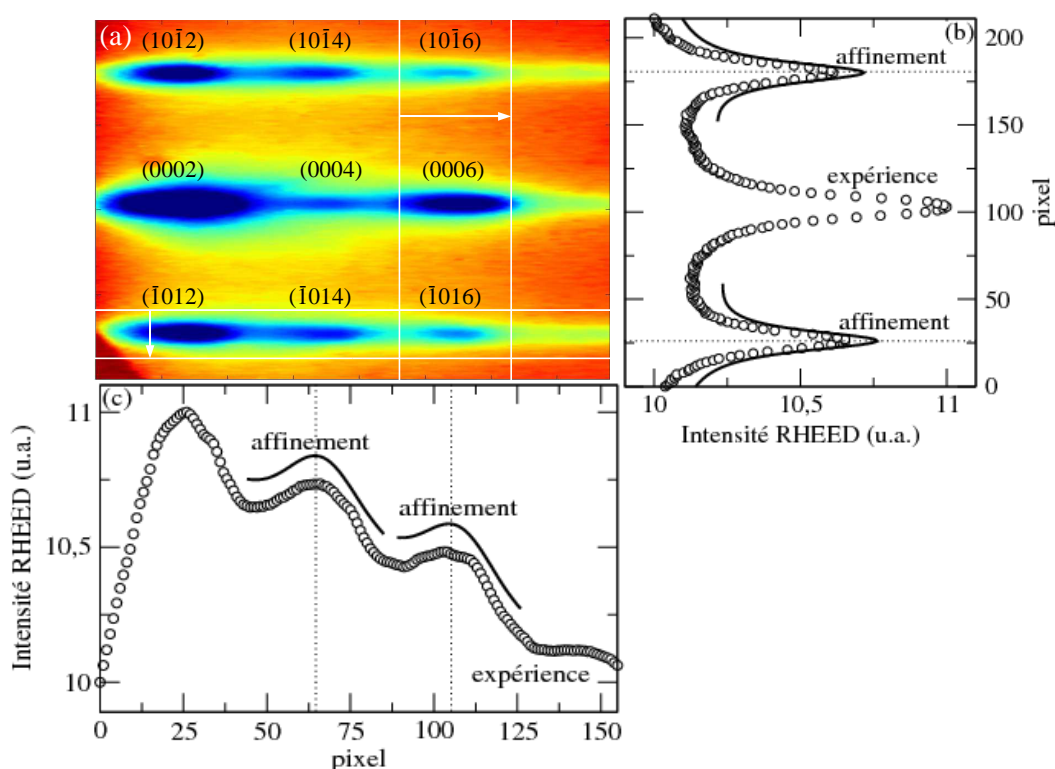


FIG. 8.2 : (a) Cliché RHEED mesuré pour GaN au temps $t=120$ s, le long de l'azimuth $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, et profils d'intensité RHEED selon les directions (b) $[0001]$ et (c) $[10\bar{1}0]$, expérimentaux et affinés. Les affinements sont décalés pour plus de clarté.

très faibles écarts pour la valeur de c (typiquement $0,00039-0,00037$ nm pour 32°), ce que nous négligeons par la suite.

Compte tenu des faibles angles de diffraction, typiquement 1° , une approximation linéaire, au premier ordre, des fonctions tangente et sinus est justifiée. Donc, en soustrayant les relations de Bragg pour les deux pics de diffraction, e.g. $(\bar{1}014)$ et $(\bar{1}016)$, il vient $\lambda = c(\theta_{\bar{1}016} - \theta_{\bar{1}014}) \simeq cZ/L$, Z étant la distance à l'écran entre les deux pics de Bragg. Notons que l'angle d'incidence, qui est le plus souvent mal connu, est absent de cette relation. Pour une mesure précise de Z , l'intensité RHEED a été moyennée le long de la direction $[10\bar{1}0]$, sur la fenêtre verticale délimitée par le cadre sur la figure 8.2(a). Les pics $(\bar{1}014)$ et $(\bar{1}016)$ ont été affinés par des gaussiennes, plus des fonctions linéaires pour le fond (figure 8.2(c)). Cette procédure d'affinement a été appliquée entre les temps $t = 100$ s and $t = 140$ s, période pendant laquelle les pics de Bragg sur le diagramme RHEED deviennent bien marqués. Comme le montre la figure 8.3, c diminue lentement, de $0,532 \pm 0,005$ nm to $0.521 \pm 0,005$ nm. Il est remarquable que cette dernière valeur soit en très bon accord avec celle donnée par l'analyse par rayons X.

8.4 Mûrissement des boîtes quantiques de GaN

L'augmentation lente de a , et la diminution de c , représentent une dérive de l'état de contrainte vers le cas de GaN relaxé. Comme le montre la figure 8.3, le processus de mûris-

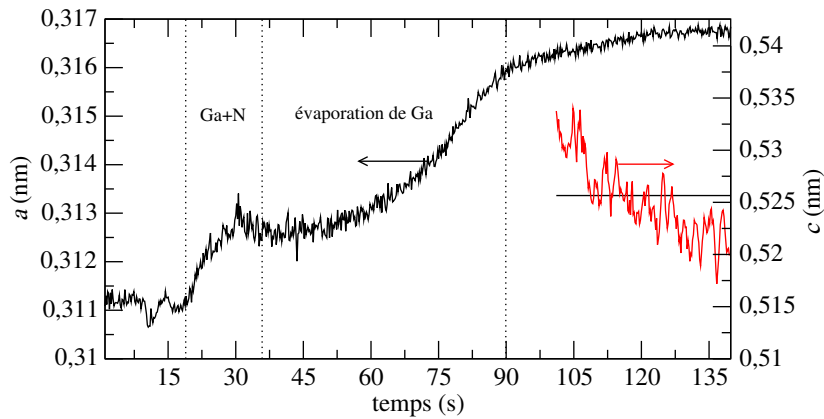


FIG. 8.3 : Paramètres de maille dans et hors du plan dans GaN, déduits des clichés RHEED, en fonction du temps. Le paramètre de maille hors du plan c a été moyenné sur 0,8 s. La ligne horizontale représente le paramètre de maille hors du plan d'une couche GaN en contrainte biaxiale, pseudomorphique sur AlN.

sement conduit à une valeur de c plus petite que dans le cas d'une couche de GaN en contrainte biaxiale, pseudomorphique sur la couche d'AlN sous-jacente dont le paramètre de maille vaut 0,3111 nm. Le cas biaxial, représenté sur la figure 8.3 par une ligne horizontale, a été calculé à partir des coefficients élastiques c_{13} et c_{33} [Deger 98], sur lesquelles une importante incertitude subsiste dans la littérature. Ce résultat est cohérent avec les constatations expérimentales et théoriques qui ont montré que l'état de contrainte des îlots GaN est loin d'obéir à un comportement biaxial [Jalabert 05]. La relaxation supplémentaire dans les îlots par rapport au cas biaxial, qui se produit pendant l'évolution sous vide des îlots, s'explique vraisemblablement par la création de surface libre supplémentaire, c'est à dire par augmentation de la taille des îlots, et en particulier par une augmentation du rapport d'aspect hauteur sur diamètre des îlots [Kern 96]. Le mûrissement thermique des îlots est probablement à l'origine de cette évolution de morphologie [Widmann 98]. Une analyse du phénomène de mûrissement des îlots GaN en fonction de la température, *in situ* par RHEED et *ex situ* par analyse AFM d'échantillons ayant subi une trempe thermique pour différents temps de mûrissement, devrait donner accès aux énergies d'activation du phénomène de mûrissement, et permettre de comprendre en profondeur les effets sur la taille des îlots.

Bibliographie

- [Batterman 64] BATTERMAN B. B. et COLE H. Dynamical diffraction of x rays by perfect crystals. *Review of Modern Physics*, 1964, vol 36, n°3, p 681.
- [Bourret 01] BOURRET A., ADELMANN C., DAUDIN B., ROUVIÈRE J.-L., FEUILLET G. et MULA G. Strain relaxation in (0001) AlN/GaN heterostructures. *Physical Review B*, 2001, vol 63, p 245307.
- [Deger 98] DEGER C., BORN E., ANGERER H., AMBACHER O. et STUTZMANN M. Sound velocity of $Al_xGa_{1-x}N$ thin films obtained by surface acoustic-wave measurements. *Applied Physics Letters*, 1998, vol 72, n°19, p 2400.
- [Dobson 87] DOBSON P. J., JOYCE B. A., NEAVE J. H. et ZHANG J. Current understanding and applications of the RHEED intensity oscillation technique. *Journal of Crystal Growth*, 1987, vol 81, p 1.
- [Eymery 94] EYMERY J., TATARENKO S., BOUCHET N. et SAMINADAYAR K. Study of the first-stage relaxation in ZnTe/(001)CdTe strained layers. *Applied Physics Letters*, 1994, vol 64, n°26, p 3631.
- [Eymery 95] EYMERY J., DAUDIN B., CUNFF D. BRUN-LE, BOUDET N. et TATARENKO S. Anisotropic relaxation during the first stages of the growth of ZnTe/(001) CdTe strained layers studied by reflection high energy electron diffraction. *Applied Physics Letters*, 1995, vol 66, n°25, p 3456.
- [Haubucken 01] HAUBUCKEN M. et DEVILLE J.-P. *Strain and stress in epitaxy : theoretical concepts, measurements and applications*. Elsevier, 2001.
- [Jalabert 05] JALABERT D., CORAUX J., RENEVIER H., DAUDIN B., MANN-HO C., KWUNBUM C., MOON D. W., LLORENS J. M., GARRO N., CROS A. et CRISTÓBAL A. GARCÍA. Deformation profile in GaN quantum dots : Medium-energy ion scattering experiments and theoretical calculations. *Physical Review B*, 2005, vol 72, p 115301.
- [Kern 96] KERN R. et MULLER P. Elastic relaxation of coherent epitaxial deposits. *Surface Science*, 1996, vol 392, p 103.
- [Massies 93] MASSIES J. et GRANDJEAN N. Oscillation of the lattice relaxation in layer-by-layer epitaxial growth of highly strained materials. *Physical Review Letters*, 1993, vol 71, n°9, p 1411.
- [Neave 83] NEAVE J. H., JOYCE B. A., DOBSON P. J. et NORTON N. Dynamics of film growth of GaAs by MBE from RHEED observations. *Applied Physics A*, 1983, vol 31, n°1, p 1.
- [Northrup 00] NORTHRUP J. E., NEUGEBAUER J., FEENSTRA R. M. et SMITH A. R. Structure of GaN(0001) : The laterally contracted Ga bilayer model. *Physical Review B*, 2000, vol 61, n°15, p 9932.

- [Renaud 03] RENAUD G., LAZZARI R., REVENANT C., BARBIER A., NOBLET M., ULRICH O., LEROY F., JUPILLE J., BORENSZTEIN Y., HENRY C. R., DEVILLE J.-P., F. SCHEURER J. MANE-MANE et FRUCHART O. Real-time monitoring of growing nanoparticles. *Science*, 2003, vol 300, p 1416.
- [Robach 04] ROBACH O., RENAUD G. et BARBIER A. Structure and morphology of the Ag/MgO(001) interface during in situ growth at room temperature. *Physical Review B*, 2004, vol 60, n°8, p 5858.
- [Satapathy 04] SATAPATHY D. K., JENICHEN B., KAGANER V. M., BRAUN W., DÄWERITZ L. et PLOOG K. H. In situ investigation of MnAs/GaAs(001) growth and interface structure using synchrotron x-ray diffraction. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2004, vol 22, n°4, p 2079.
- [Savage 87] SAVAGE D. E. et TRINGIDES M. C. *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Imaging of Surface*. Plenum Press, 1987.
- [Schowalter 06] SCHOWALTER M., ROSENAUER A., LAMOEN D., KRUSE P. et GERTHSEN D. *Ab initio* computation of the mean inner coulomb potential of wurtzite-type semiconductors and gold. *Applied Physics Letters*, 2006, vol 88, p 232108.
- [Widmann 98] WIDMANN F., DAUDIN B., FUEILLET G., SAMSON Y., ROUVIÈRE J. L. et PELEKANOS N. Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol 83, n°12, p 7618.

Chapitre 9

Déformation en fonction de la morphologie dans des boîtes quantiques GaN ($11\bar{2}0$)

Par microscopie à force atomique, nous avons étudié la morphologie dans le plan d'îlots GaN ($11\bar{2}0$) en fonction de la quantité totale de GaN déposée pendant la croissance par épitaxie par jets moléculaires. L'évolution de la photoluminescence des îlots reflète l'évolution de leur morphologie. Le lien entre la morphologie et les déformations dans les îlots a été étudié par diffusion des ions de moyenne énergie. Ces mesures ont permis d'accéder aux profils de déformation en fonction de la hauteur dans les îlots, à l'échelle de la MC, selon les deux directions perpendiculaires, non équivalentes $[0001]$ et $[1\bar{1}00]$. Nous montrons que la relaxation des contraintes dans les îlots GaN ($11\bar{2}0$) est anisotrope, en raison notamment d'une relaxation plastique selon la direction $[0001]$, comme le soulignent des images de microscopie électronique en transmission à haute résolution.

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 9.1 | Description des échantillons | 210 |
| 9.2 | Analyse par microscopie à force atomique de la morphologie des îlots | 211 |
| 9.3 | Photoluminescence des échantillons | 212 |
| 9.4 | Diffusion des ions de moyenne énergie | 213 |
| 9.5 | Microscopie électronique en transmission à haute résolution | 217 |
| 1 | Conclusion | 221 |
| 2 | Perspectives | 222 |

La nécessité de caractériser aussi précisément que possible les propriétés structurales de nanostructures s'impose rapidement. En particulier, les déformations déterminent en partie l'étendue de la bande interdite entre bande de valence et bande de conduction, et doivent donc être contrôlées si l'on souhaite pouvoir ajuster les longueurs d'onde d'émission. Dans les hétérostructures impliquant des matériaux non centrosymétriques de mailles cristalline différentes, des effets piézoélectrique, dépendant des déformations, doivent être pris en compte pour prédire correctement les propriétés optoélectroniques. C'est particulièrement le cas pour les nitrures d'éléments III (voir section 1.2.4), en raison de constantes piézoélectriques considérables [Im 97]. Dans le plan de croissance (0001) de la phase wurtzite, la polarisation piézoélectrique, combinée à la polarisation interne, produit des champs électriques intenses qui affectent les propriétés optiques des puits quantiques [Leroux 98, Simon 03] et des boîtes quantiques [Founta 05, Chakraborty 06]. La volonté de réduire ces champs électriques responsables de l'efficacité radiative réduite dans les nanoobjets synthétisés dans la direction de croissance [0001] est la motivation principale de l'utilisation de la direction de croissance [11 $\bar{2}$ 0] pour les îlots de GaN [Garro 05].

La caractérisation structurale des nanostructures, notamment celle des nitrures d'éléments III, est habituellement menée par TEM en haute résolution [Sarigiannidou 05], par spectroscopie Raman [Cros 06] ou par diffraction des rayons X (voir les autres chapitres de ce manuscrit). En plus de ces techniques éprouvées, la diffusion des ions de moyenne énergie (Medium-Energy Ion Scattering, MEIS) permet de mesurer directement la déformation dans les nanostructures, sous la forme d'un rapport de paramètres de maille, avec une résolution en profondeur de l'ordre de la MC. Cette méthode a été utilisée récemment pour analyser l'état de déformation dans des îlots Ge/Si [Moon 03] et dans des nanofils de Ge [Sumitomo 03] ainsi que dans les boîtes quantiques de GaN (0001) déposées sur AlN [Jalabert 05].

Remarquons que les résolutions en profondeur en spectroscopie Raman et diffraction des rayons X ne permettent pas de mesurer directement les profils de déformation dans des nanoobjets de petite taille. Au contraire, le TEM haute résolution et le STM donnent une information à l'échelle de la MC, mais nécessitent une préparation de l'échantillon qui affecte l'état de déformation, et donnent une information locale. Le MEIS ne réclame lui aucune préparation particulière de l'échantillon, et donne une information moyennée sur la taille du faisceau d'ions, typiquement quelques dixièmes de mm, avec une résolution en profondeur suffisante pour reconstruire les profils de déformation en fonction de la hauteur dans les nanoobjets.

Avec l'objectif de comprendre et de contrôler les propriétés optiques des boîtes quantiques GaN (11 $\bar{2}$ 0), nous avons tout d'abord analysé la taille et la morphologie des îlots par AFM. Le lien avec les propriétés optoélectroniques est établi par des mesures de photoluminescence (PL). Le lien avec l'état de déformation des îlots est analysé par des mesures MEIS, permettant de déduire des profils de déformation en fonction de la hauteur des îlots, et par des images TEM haute résolution.

9.1 Description des échantillons

Les échantillons ont été synthétisés par MBE. Sur des substrats 6H-SiC (11 $\bar{2}$ 0) de 500 μm d'épaisseur fournis par INTRINSIC Semiconductor, et polis par NOVASiC, une couche tampon de 7 nm d'AlN a d'abord été déposée. Puis, une multicouche constituée de cinq périodes de 1 MC de GaN + 13 MC d'AlN a été synthétisée. Une couche supplémentaire d'AlN, de 7 nm, a été déposée. Cette multicouche AlN/GaN a pour but d'empêcher aux défauts structuraux et aux impuretés chimiques provenant du substrat de se propager en fonction de la hauteur, et en particulier jusqu'aux îlots. Cette procédure a été utilisée notamment dans les systèmes GaA-

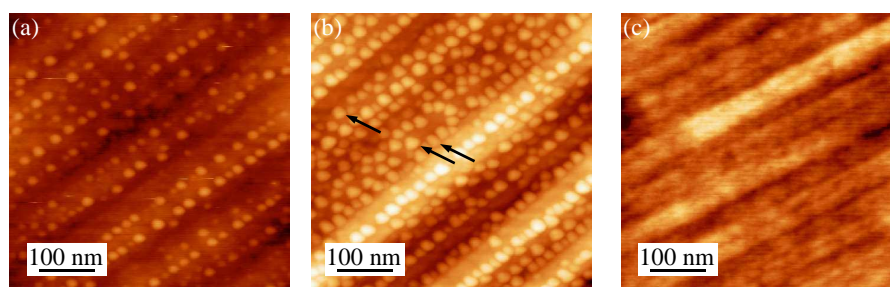


FIG. 9.1 : Topographie AFM de $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$, de la surface des échantillons D (a) et E (b), ainsi que de la surface de la couche d'AlN avant dépôt de GaN. Les flèches sur (a) mettent en évidence différentes formes d'îlots dans le plan, carré, rectangle, et trapèze.

lAs/GaAs [Meynadier 85] et InAs/GaAs [Gérard 96]. Au-dessus de la multicouche, un premier plan d'îlots a été formé avec un dépôt de GaN en conditions riche Ga, dans le mode SK (voir section 1.3.6). La transition SK est observée autour de 2-3 MC de GaN déposées. Ce premier plan d'îlots a été recouvert de 30 nm d'AlN. Enfin, un second plan d'îlots a été déposé, dans les mêmes conditions que le premier. La quantité de GaN utilisée pour former les îlots varie d'un échantillon à l'autre, et détermine la densité et les dimensions des îlots. Cinq échantillons ont été synthétisés avec 3,1 (échantillons A et D), 3,6 (échantillon B) et 4,1 (échantillons C et E) MC de GaN.

9.2 Analyse par microscopie à force atomique de la morphologie des îlots

L'analyse AFM en mode dynamique a été faite avec des pointes Veeco TESP-SS, dont le rayon de courbure, compris entre 2 et 5 nm, autorise une bonne résolution latérale. Des images AFM des échantillons D et E sont reproduites sur la figure 9.1(a,b). La densité surfacique d'îlots est de $8,4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour D, et de $1,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour E. Les îlots sont alignés selon la direction $[1\bar{1}00]$.

Une étude AFM de la surface d'AlN sous les îlots (figure 9.1(c)) montre des ondulations perpendiculaires à $[1\bar{1}00]$, c'est à dire selon $[0001]$. Ces ondulations sont distantes en moyenne d'environ 30 nm selon $[0001]$ [Onojima 02], et correspondent à la distance moyenne entre les lignes d'îlots. La position des lignes d'îlots sur les ondulations de surface d'AlN reste mal connue. En particulier, les sommets sur les ondulations d'AlN pourraient constituer des sites de nucléation préférentiels pour les îlots. Remarquons que la distance entre ondulations ne varie pas notablement avec l'éventuelle désorientation de la surface de l'échantillon par rapport au plan $(11\bar{2}0)$. Nous supposons que l'anisotropie de morphologie provient (i) d'une anisotropie de la relaxation des contraintes dans AlN sur SiC (+0,8 % selon $[1\bar{1}00]$ et -3,3 % selon $[0001]$), et/ou (ii) de la présence de fautes d'empilement selon la direction $[0001]$, se propageant le long de la hauteur dans l'échantillon et créant une anisotropie de contrainte à la surface.

La résolution latérale des pointes AFM utilisées permet de discerner grossièrement la forme de la base des îlots. Pour l'échantillon D, on observe essentiellement des îlots à base rectangulaire ou carrée (figure 9.1(a)). Pour l'échantillon E, on distingue toute une variété de formes : carrés, rectangles et trapèzes (figure 9.1(b)). Remarquons que les rectangles ont leur arête la plus longue selon $[0001]$ ou $[1\bar{1}00]$. Pour l'échantillon D, l'analyse statistique sur 120 îlots révèle des

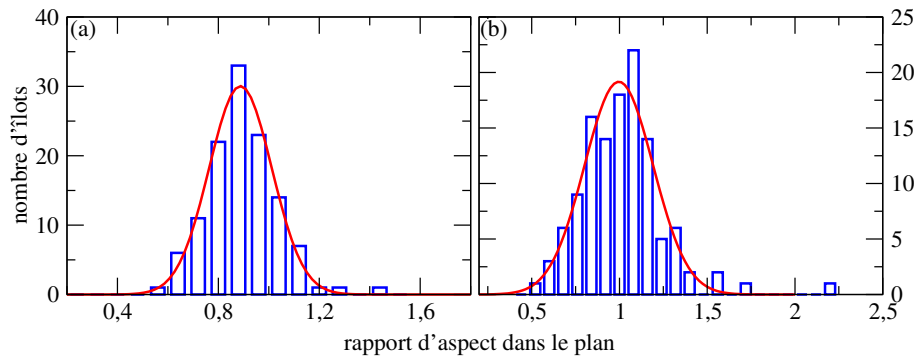


FIG. 9.2 : Distribution du rapport d'aspect dans le plan dans les îlots, pour les échantillons D (a) et E (b).

dimensions moyennes de 20,8 nm selon $[1\bar{1}00]$, 18,7 nm selon $[0001]$, et 1,6 nm selon la normale à la surface, $[11\bar{2}0]$. Pour l'échantillon E, nous trouvons de même 25,3 nm, 24,6 nm et 2,6 nm. Il apparaît donc que la taille des îlots augmente avec la quantité totale de GaN déposée.

Les distributions des rapports d'aspect dans le plan sont montrées pour les deux échantillons sur la figure 9.2. Pour l'échantillon D, 80 % des îlots ont une largeur selon $[0001]$ plus petite que selon $[1\bar{1}00]$. La distribution est centrée sur $0,89 \pm 0,12$, ce qui signifie que les îlots ont une forme anisotrope. Pour l'échantillon E en revanche, le centre de la distribution est très proche de l'unité, et présente un large écart relatif moyen ($\sim 20\%$), cohérent avec la variété de forme des îlots. L'anisotropie de morphologie dans le plan de ces îlots n'est pas notable. Nous interprétons la différence d'anisotropie des îlots entre les deux échantillons en remarquant que le long d'une ligne $[1\bar{1}00]$ où sont arrangés les îlots, peu d'espace est disponible pour une augmentation de leur volume. L'apport de matière de D à E se répartit donc préférentiellement sur les flancs perpendiculaires à $[0001]$, et augmente la taille moyenne des îlots dans cette direction. En conséquence, l'anisotropie des îlots diminue.

Sur la figure 9.3 nous montrons le rapport de la hauteur sur la largeur selon $[1\bar{1}00]$ des îlots, en fonction de la hauteur, pour les deux échantillons. Une corrélation linéaire entre hauteur et rapport d'aspect est observée. Elle indique que plus les îlots sont hauts, plus leur rapport d'aspect est élevé, ou, en d'autres termes, que l'augmentation de hauteur en fonction de l'apport de matière dans un îlot est plus importante que l'augmentation de son diamètre. Il est important de noter que l'évolution du rapport d'aspect avec la hauteur se fait avec la même pente pour les deux échantillons. En particulier, les plus petits îlots sur l'échantillon E ont des dimensions comparables aux plus gros sur l'échantillon D. C'est une indication forte que les conditions de croissance (température du substrat, rapport entre les flux de Ga et de N) sont très semblables d'un échantillon à l'autre.

9.3 Photoluminescence des échantillons

La PL intégrée dans le temps, pour chacun des échantillons A, B, C, D et E, est reproduite sur la figure 9.4. Pour les échantillons A, B et C, un net décalage vers le rouge de la PL est observé, le pic se déplaçant de 3,84 eV pour l'échantillon A à 3,72 eV pour l'échantillon C. Nous attribuons ce décalage à une diminution du confinement de la paire électron-trou en fonction de la hauteur des îlots [Founta 05]. Les pics des échantillons D et E sont situés respectivement

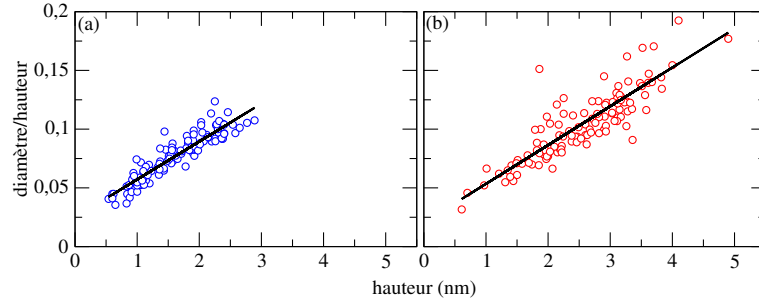


FIG. 9.3 : Hauteur sur largeur dans le plan selon $[1\bar{1}00]$, dans les îlots, en fonction de la hauteur des îlots, pour les échantillons D (a) et E (b). Les distributions sont affinées par une droite, dont la pente est la même pour les deux échantillons ($0,033 \pm 0,002 \text{ nm}^{-1}$).

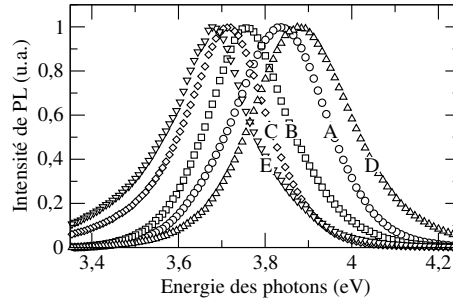


FIG. 9.4 : PL intégrée dans le temps des échantillons A, B, C, D et E. L'amplitude des pics de photoluminescence a été normalisée au maximum des pics.

en 3,88 eV et 3,68 eV. Il semble donc que les îlots sur l'échantillon E soient en moyenne plus gros que sur l'échantillon C, et que ceux sur D soient plus petits que ceux sur A. Néanmoins, l'échantillon A est proche du D, et le C, de E.

9.4 Diffusion des ions de moyenne énergie

Dans la suite, la déformation de la maille wurtzite sera décrite par trois paramètres de maille, $\times a_{1\bar{1}00}$, $a_{11\bar{2}0}$ (voir figure 9.5(a)) et c , le long des directions $[1\bar{1}00]$, $[11\bar{2}0]$ et $[0001]$ respectivement. Les directions $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$ sont dans le plan $(11\bar{2}0)$. Elles forment une maille rectangulaire $\sqrt{3} \times a_{1\bar{1}00} \times c$ [Northrup 96]. Pour un matériau massif, $a_{1\bar{1}00}/\sqrt{3} = a_{11\bar{2}0}$. Les désaccords de maille entre GaN, AlN et SiC sont différents selon les directions $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$. L'hétéroépitaxie selon le plan de croissance $(11\bar{2}0)$ s'accompagne donc de contraintes anisotropes. En particulier, la relaxation des contraintes en fonction de la hauteur dans les îlots formés sur AlN est supposée différente selon les deux directions non équivalentes $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$.

Afin d'étudier cette possibilité, nous avons mesuré les profils de déformations en fonction de la hauteur, par MEIS, pour les échantillons A, B et C. Les mesures ont été faites sur l'installation du CCLRC à Daresbury, avec des protons d'énergie égale à 102,8 keV. Le faisceau de protons incident était orienté à 7° en dehors de la direction $[11\bar{2}0]$ (voir figure 9.5). Les distributions angulaire et en énergie des photons rétrodiffusés ont été mesurées à l'aide d'un détecteur

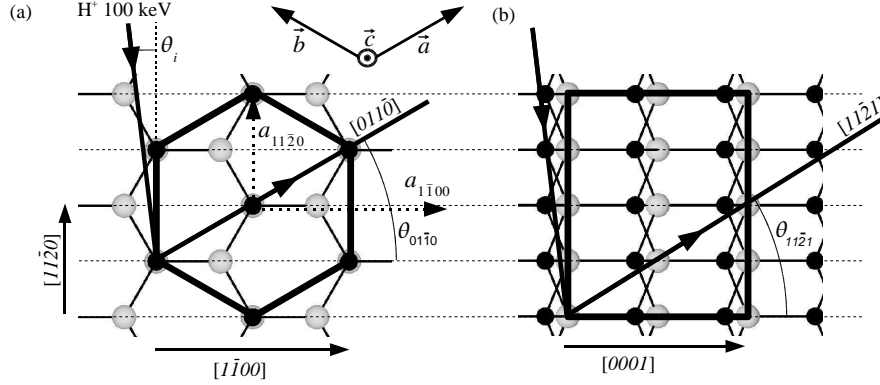


FIG. 9.5 : Représentation schématique des géométries de diffusion MEIS, avec un angle d'incidence des protons sur la surface de $\theta_i = 7^\circ$, pour les directions $[1\bar{1}00]$ (a) et $[0001]$ (b). Les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la maille wurtzite sont représentés selon le plan (0001) (a).

2D [Tromp 91], doté d'une résolution angulaire de $0,3^\circ$ et en énergie de $2,4 \times 10^{-3}$, et d'une acceptation angulaire de 27° . Les protons ont été détectés au voisinage des directions cristallographiques $[01\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}1]$ (voir figure 9.5), selon lesquelles, en raison de l'alignement des atomes, les protons rétrodiffusés sont bloqués. Ces directions sont appelées *directions de blocage*. Elles permettent, comme nous le détaillons par la suite, de mesurer les déformations selon $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$.

La figure 9.6 montre une carte MEIS 2D du nombre de protons mesurés en fonction de l'angle de diffusion et de l'énergie des protons, au voisinage de la direction de blocage $[01\bar{1}0]$. L'angle de la direction de blocage est clairement identifié par une forte diminution du nombre de photons détectés. La perte d'énergie des protons dans la matière augmente avec la profondeur dans l'échantillon. En conséquence, les protons ont une énergie plus faible lorsqu'ils sont rétrodiffusés plus en profondeur pour un angle de diffusion donné. L'énergie de 97,5 keV correspond à la surface de GaN, c'est à dire au haut des îlots et de la couche de mouillage. Au contraire, 96,7 keV correspond à l'interface GaN/AlN. Comme on le voit sur la figure 9.6, entre ces deux valeurs limites, la position angulaire $\theta_{Ga,01\bar{1}0}$ de la direction de blocage se déplace vers les petits angles de diffusion. Cette évolution provient de la distorsion des mailles GaN en fonction de la profondeur dans les îlots. Il est possible de relier quantitativement $\theta_{Ga,01\bar{1}0}$ au rapport $a_{11\bar{2}0}/a_{1\bar{1}00}$:

$$\theta_{Ga,01\bar{1}0} = \arctan \left(\frac{a_{11\bar{2}0}}{\times a_{1\bar{1}00}} \right) \quad (9.1)$$

Pour ce faire, il faut disposer d'une référence pour les angles de diffusion. C'est ce que nous avons fait en mesurant l'angle $\theta_{Si,01\bar{1}0}$ de la direction de blocage du SiC, pour une énergie des protons de 70 keV, qui correspond à la région du Si du spectre MEIS. $\theta_{Si,01\bar{1}0}$ correspond, d'après l'équation (9.1), à 30° puisque $a_{1\bar{1}00}/\sqrt{3} = a_{11\bar{2}0}$ dans SiC. Une ligne blanche matérialise cette référence sur la figure 9.6.

Le profil de déformation $a_{11\bar{2}0}/a_{1\bar{1}00} \times \sqrt{3}$ en fonction de la hauteur dans les îlots est donc déduit en mesurant $\theta_{Ga,01\bar{1}0}$ en fonction de l'énergie des protons. La profondeur Δz par rapport à la surface de GaN est déduite de la perte d'énergie ΔE par $\Delta E = dE/dz \times \Delta z$, dE/dz étant la perte d'énergie par unité de longueur des protons dans GaN. Remarquons que l'énergie cinétique d'un proton diffusé à une profondeur donnée est répartie sur une certaine gamme d'énergie, en

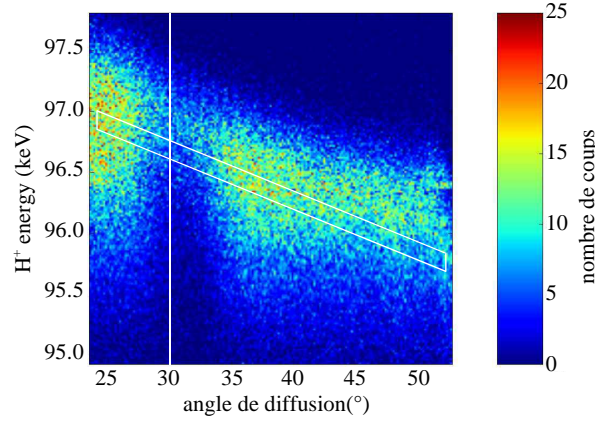


FIG. 9.6 : Distribution angulaire et en énergie des protons rétrodiffusés par l'échantillon C, au voisinage de la direction de blocage $[01\bar{1}0]$. La ligne blanche à 30° correspond au substrat SiC, utilisé comme référence, et à GaN relaxé.

raison de la résolution du détecteur et de la fluctuation statistique du nombre d'interaction subies dans l'échantillon par les ions incidents et émergents (straggling effect). En conséquence, nous estimons la résolution sur la profondeur à 1 MC. Le cadre blanc dans la figure 9.6 donne une indication du pas en énergie utilisé pour construire les profils de déformation.

La figure 9.7(a,c,e) montre le rapport $a_{11\bar{2}0}/a_{1\bar{1}00} \times \sqrt{3}$ déduit de l'équation (9.1), en mesurant $\theta_{Ga,01\bar{1}0}$, en fonction de la profondeur dans les îlots, pour les échantillons A, B et C. Le rapport $a_{11\bar{2}0}/a_{1\bar{1}00} \times \sqrt{3}$ est comparé à celui dans une couche GaN en contrainte biaxiale, pseudomorphique sur AlN relaxé (cas GaN/AlN sur la figure 9.7, voir section 1.2.3.3). Le cas de GaN relaxé correspond à $a_{11\bar{2}0}/a_{1\bar{1}00} \times \sqrt{3} = 1$. L'échantillon C présente un profil marqué de déformation entre la base et le haut des îlots. La base des îlots est proche du cas biaxial, alors que le haut des îlots a un état de déformation intermédiaire entre les cas biaxial et relaxé. Ce comportement reflète la relaxation des contraintes en fonction de la hauteur dans l'îlot, par la surface libre. Cette relaxation est aussi observée pour les échantillons A et B. Il est important de noter que le rapport $a_{11\bar{2}0}/a_{1\bar{1}00} \times \sqrt{3}$ présente une relaxation plus importante en fonction de la hauteur pour C que pour B, et pour B que pour A. Ceci est cohérent avec l'augmentation des tailles et des rapports d'aspect hauteur sur diamètre, de A à C, suggérée par la PL et l'analyse AFM. Cette augmentation favorise en effet la relaxation des contraintes [Kern 96], et donc une diminution de la compression dans le plan, en même temps qu'une diminution de la dilatation hors du plan, de la maille GaN, qui se traduit par une diminution de $a_{11\bar{2}0}/a_{1\bar{1}00} \times \sqrt{3}$.

Les profils de déformation selon la direction perpendiculaire dans le plan, $[0001]$, ont été étudiés en collectant les protons rétrodiffusés dans une région angulaire incluant la direction de blocage $[11\bar{2}1]$ (figure 9.5(b)), en fonction de l'énergie des protons. En mesurant l'angle $\theta_{Ga,11\bar{2}1}$ de la direction de blocage, nous avons accès au rapport $a_{11\bar{2}0}/c$, puisque

$$\theta_{Ga,11\bar{2}1} = \arctan\left(\frac{a_{11\bar{2}0}}{c}\right) \quad (9.2)$$

Une référence pour les angles de diffusion a été obtenue en mesurant la position angulaire de la direction de blocage pour le Si, qui correspond au substrat SiC, dont on connaît avec précision le rapport $a_{11\bar{2}0}/c$.

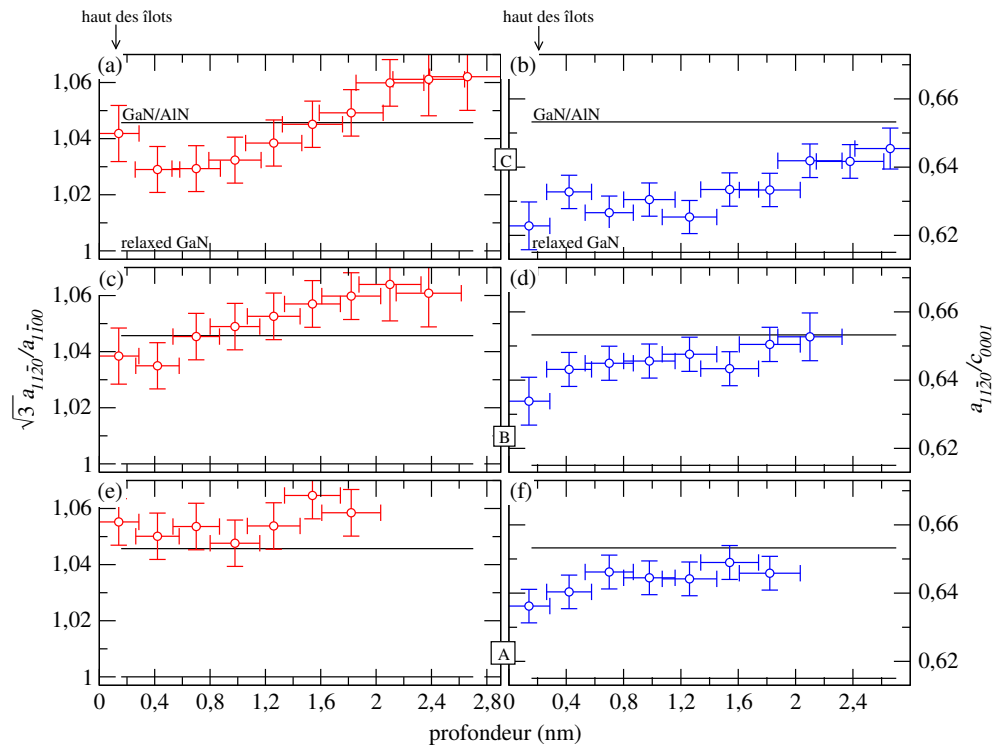


FIG. 9.7 : Profils de $a_{11\bar{2}0}/a_{1\bar{1}00}$ (a,c,e) et de $a_{11\bar{2}0}/c$ (b,d,f) pour les échantillons C (a,b), B (c,d) et A (e,f). GaN/AlN représente le cas d'une couche GaN en contrainte biaxiale sur AlN relaxé. GaN relaxé correspond à $a_{11\bar{2}0}/a_{1\bar{1}00} = 1$ et $a_{11\bar{2}0}/c = 0,615$.

La figure 9.7(b,d,f) montre le rapport $a_{11\bar{2}0}/c$ en fonction de la profondeur dans les îlots pour les échantillons A, B et C. Il est comparé au cas d'une couche GaN en contrainte biaxiale pseudomorphique sur AlN relaxé (voir section 1.2.3.3). Le cas de GaN relaxé correspond à $a_{11\bar{2}0}/c = 0,615$. La déformation en haut des îlots est, dans cette direction, plus proche du cas de relaxé que dans la direction $[1\bar{1}00]$, quelque soit l'échantillon. Le relaxation du rapport $a_{11\bar{2}0}/c$ est plus importante pour l'échantillon C. Cette observation est cohérente avec l'analyse AFM, qui suggère, avec l'analyse de la PL que les îlots formés sur l'échantillon C sont plus gros que pour les échantillons B et A.

Les profils de déformation selon les deux directions non équivalentes $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$ sont notablement différents. La relaxation supplémentaire observée selon la direction $[0001]$ est cohérente avec l'analyse AFM qui suggère que les îlots sont légèrement plus larges selon cette direction. Cependant, cette anisotropie de morphologie s'estompe avec l'augmentation de la taille et de la densité des îlots, qui doit être sensible pour l'échantillon C (proche de l'échantillon E étudié par AFM). Pourtant, la relaxation supplémentaire selon $[0001]$ existe aussi pour C. Tout se passe en fait comme si les résultats expérimentaux des figures 9.7(b,d,f) étaient affectés d'un décalage de la relaxation par rapport à ceux de la direction perpendiculaire. Nous interprétons ce décalage comme une relaxation plastique anisotrope (selon $[0001]$) superposée à la relaxation élastique. En effet, dans le cas où la couche d'AlN sous les îlots est totalement relaxée (ce que nous n'avons pas pu vérifier), à l'interface entre AlN et GaN, c'est à dire à la base des îlots, des désaccords de maille dans le plan de -2,4 % et de -3,9 % sont présents selon les directions $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$ respectivement. L'important désaccord de maille selon $[0001]$ pourrait favoriser la relaxation des contraintes de façon plastique, par formation de dislocations à l'interface GaN/AlN. Cette relaxation plastique se superposerait à la relaxation élastique. Cet effet a été observé dans d'autres systèmes, pour les îlots d'InN sur GaN par exemple [Daudin 98, Lozano 06].

9.5 Microscopie électronique en transmission à haute résolution

Dans le but de vérifier l'hypothèse ci-dessus, des mesures TEM ont été faites dans le mode haute résolution, avec un microscope Jeol 400EX fonctionnant à 400 kV, et équipé d'une caméra CCD à faible vitesse de balayage. L'échantillon, constitué de 19 plans de boîtes GaN/AlN synthétisés selon la procédure détaillée dans la section 9.1, a été aminci en deux sections transverses coïncidant respectivement avec les plans $(1\bar{1}00)$ et (0001) . Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, un filtrage de Wiener a d'abord été appliqué aux images à l'aide du logiciel "Strain Determination Software" [Galindo 06]. Les images ont ensuite été analysées par la méthode des phases géométriques [Hýtcha 98], afin d'obtenir une information sur les déplacements atomiques locaux et de détecter d'éventuelles dislocations.

L'image TEM haute résolution reproduite sur la figure 9.8(a) a été mesurée selon l'axe de zone $[1\bar{1}00]$. Elle donne une vue générale de l'échantillon, pour deux couches de mouillage GaN entre AlN. Les îlots sont peu denses sur cet échantillon, et n'apparaissent pas sur la figure 9.8(a). Une analyse attentive de l'image met en évidence la présence de dislocations à l'interface GaN/AlN, en différents lieux, repérés par des cercles sur la figure 9.8(a)). La figure 9.8(b) montre un agrandissement de la région 1 de la figure 9.8(a), où le cœur d'une dislocation est indiqué par une flèche. Un circuit de Burgers a été tracé, mettant en évidence le vecteur de Burgers $1/2[0001]$ de la dislocation. La zone 1 a par ailleurs été analysée par la méthode des phases géométriques, en sélectionnant la contribution de la réflexion (0002) dans le module au carré de la transformée de Fourier de l'image. L'image des phases des franges (0002) du réseau est montrée sur la figure 9.8(c), où une variation de 2π , correspondant à l'étendue de la gamme de

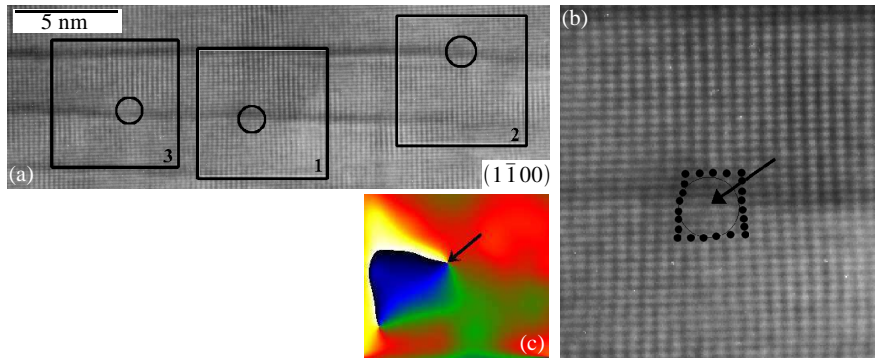


FIG. 9.8 : (a) Vue transverse le long de l'axe de zone $[1\bar{1}00]$ d'une partie d'un échantillon contenant 19 plans de GaN (11 $\bar{2}$ 0), montrant deux couches de mouillage de GaN entre AlN. Les zones 1, 2 et 3 indiquent une relaxation du désaccord de maille entre AlN et GaN par dislocations. Un agrandissement de la zone 1 est montré en (b), où un circuit de Burgers a été matérialisé autour de la dislocation. L'image de phase des franges (0002) du réseau est montrée en (c). La variation de 2π est caractéristique de la dislocation.

couleurs utilisée, se produit au point signalé par une flèche. Cette variation est caractéristique de la présence d'un plan supplémentaire, c'est à dire d'une dislocation [Hýtch 03]. La présence de ces dislocations est une façon efficace d'accomoder une partie du désaccord de maille important entre GaN et AlN selon la direction $[0001]$.

En revanche, selon l'axe de zone $[0001]$, l'arrangement des colonnes atomiques est très régulier et nous n'avons pas pu mettre en évidence de dislocations.

En résumé, les expériences présentées dans ce chapitre ont mis en évidence une relaxation anisotrope de la déformation dans les îlots GaN (11 $\bar{2}$ 0), plus forte selon la direction $[0001]$, grâce notamment à la formation de défauts qui accomodent le désaccord de maille important entre AlN et GaN dans cette direction. Il est important de noter que cette coexistence d'une relaxation plastique et d'une relaxation élastique n'est pas inédite pour les cristaux de nitrures semiconducteurs : c'est aussi le cas pour le système InN/GaN, caractérisé par un fort désaccord de maille. La croissance d'InN sur AlN s'accompagne en effet de la formation de dislocation qui accomodent 9 des 12 % de désaccord paramétrique entre AlN et GaN dans le plan de croissance (0001) [Bellet-Amalric 04]. Les 3 % restants sont relaxés par formation d'îlots, selon le mode SK, comparables à ceux de GaN sur AlN [Daudin 98]. Dans le cas particulier des boîtes quantiques GaN (11 $\bar{2}$ 0), l'anisotropie de la relaxation plastique est vraisemblablement due à l'anisotropie du désaccord de maille, plus grand dans la direction $[0001]$. Il est intéressant de noter que la relaxation plastique partielle selon $[0001]$ contribue à la diminution de l'effet piézoélectrique et à une diminution notable du champ électrique dans les îlots GaN (11 $\bar{2}$ 0) [Garro 05]. Remarquons que la présence des dislocations, habituellement associées à une recombinaison non radiative des porteurs, n'occasionne pas de diminution appréciable de la PL des boîtes quantiques. Ceci est probablement dû à la faible densité de dislocations à l'interface GaN/AlN, en comparaison du nombre de boîtes quantiques, compatible avec la réalisation pratique de dispositifs émetteurs de lumière de grande efficacité.

Bibliographie

- [Bellet-Amalric 04] BELLET-AMALRIC E., ADELMANN C., SARIGIANNIDOU E., ROUVIÈRE J.-L., FEUILLET G., MONROY E. et DAUDIN B. Plastic strain relaxation of nitride heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 2004, vol 95, n°3, p 1127.
- [Chakraborty 06] CHAKRABORTY A., HASKELL B. A., MASUI H., KELLER S., SPECK J. S., DENBAARS S. P., NAKAMURA S. et MISHRA U. K. Nonpolar m-plane blue-light-emitting diode lamps with output power of 23.5 mW under pulsed operation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, vol 45, n°2A, p 739.
- [Cros 06] CROS A., GARRO N., LLORENS J. M., GARCIA-CRISTOBAL A., CANTARERO A., GOGNEAU N., MONROY E. et DAUDIN B. Raman study and theoretical calculations of strain in GaN quantum dot multilayers. *Physical Review B*, 2006, vol 73, n°11, p 115313.
- [Daudin 98] DAUDIN B., WIDMANN F., FEUILLET G., SAMSON Y., ROUVIÈRE J.-L. et PELEKANOS N. Elaboration of III-V nitrides quantum dots in molecular beam epitaxy. *Material Science Forum*, 1998, vol 264-268, p 1177.
- [Founta 05] FOUNTA S., ROL F., BELLET-AMALRIC E., BLEUSE J., DAUDIN B., GAYRAL B., MARIETTE H. et MOISSON C. Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar (11-20) SiC by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 2005, vol 86, p 171901.
- [Galindo 06] GALINDO P. L., YAÑEZ A., PIZARRI J., GUERRERO E., BEN T. et MOLINA S. I. Strain mapping from HRTEM images. Proceedings of the MSM XIV Conference. IOP, Oxford, in press, 2006.
- [Garro 05] GARRO N., CROS A., BUDAGOSKY J. A., CANTARERO A., VINATTIERI A., GURIOLI M., FOUNTA S., MARIETTE H. et DAUDIN B. Reduction of the internal electric field in wurtzite a-plane GaN self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*, 2005, vol 87, p 011101.
- [Gérard 96] GÉRARD J. M., MARZIN J. Y., ZIMMERMANN G., PONCHET A., CABROL O., BARRIER D., JUSSERAND B. et SERMAGE B. InAs/GaAs quantum boxes obtained by self-organized growth : Intrinsic electronic properties and applications. *Solid State Electronics*, 1996, vol 40, p 807.
- [Hýtch 03] HÝTCH M. J., PUTAUX J.-L. et PÉNISSON J.-M. Measurement of the displacement field of dislocations to $0.03 a$ by electron microscopy. *Nature*, 2003, vol 423, p 270.
- [Hýtcha 98] HÝTCHA M. J., SNOECK E. et KILAAS R. Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultramicroscopy*, 1998, vol 74, n°3, p 131.

- [Im 97] IM J. S., KOLLMER H., OFF J., SOHMER A., SCHOLZ F. et HANGLEITER A. Reduction of oscillator strength due to piezoelectric fields in $GaN/Al_xGa_{1-x}N$ quantum wells. *Physical Review B*, 1997, vol 57, n°16, p R9435.
- [Jalabert 05] JALABERT D., CORAUX J., RENEVIER H., DAUDIN B., MANN-HO C., KWUN-BUM C., MOON D. W., LLORENS J. M., GARRO N., CROS A. et CRISTÓBAL A. GARCÍA. Deformation profile in GaN quantum dots : Medium-energy ion scattering experiments and theoretical calculations. *Physical Review B*, 2005, vol 72, p 115301.
- [Kern 96] KERN R. et MULLER P. Elastic relaxation of coherent epitaxial deposits. *Surface Science*, 1996, vol 392, p 103.
- [Leroux 98] LEROUX M., GRANDJEAN N., LAÜGT M., MASSIES J., GIL B., LEFEBVRE P. et BIGENWALD P. Quantum confined stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al,Ga)N/GaN quantum wells. *Physical Review B*, 1998, vol 58, n°20, p R13371.
- [Lozano 06] LOZANO J. G., SANCHEZ A. M., GARCIA R., GONZALEZ D., BRIOT O. et RUFFENACH S. Misfit relaxation of InN quantum dots : Effect of the GaN capping layer. *Applied Physics Letters*, 2006, vol 88, p 151913.
- [Meynadier 85] MEYNADIER M. H., BRUM J. A., DELALANDE C., VOOS M., ALEXANDRE F. et LIÉVIN J. L. Optical studies of impurity trapping at the GaAlAs/GaAs interface in quantum well structures. *Journal of Applied Physics*, 1985, vol 58, n°11, p 4307.
- [Moon 03] MOON D. W., LEE H. I., CHO B., FOO Y. L., SPILA T., HONG S. et GREENE J. E. Direct measurements of strain depth profiles in Ge/Si(001) nanostructures. *Applied Physics Letters*, 2003, vol 83, p 5298.
- [Northrup 96] NORTHRUP J. E. et NEUGEBAUER J. Theory of GaN (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) surfaces. *Physical Review B*, 1996, vol 53, n°16, p 10477.
- [Onojima 02] ONOJIMA N., SUDA J. et MATSUNAMI H. Growth of AlN (11 $\bar{2}$ 0) on 6H-SiC (11 $\bar{2}$ 0) by molecular-beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, vol 41, p L1348.
- [Sarigiannidou 05] SARIGIANNIDOU E., ANDREEV A. D., MONROY E., DAUDIN B. et ROUVIÈRE J.-L. Strain distribution in GaN/AlN quantum-dot superlattices. *Applied Physics Letters*, 2005, vol 87, p 203112.
- [Simon 03] SIMON J., PELEKANOS N. T., ADELMANN C., MARTINEZ-GUERRERO E., ANDRÉ R., DAUDIN B., DANG L. S. et MARIETTE H. Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots. *Physical Review B*, 2003, vol 68, p 035312.
- [Sumitomo 03] SUMITOMO K., OMI H., ZHANG Z. et OGINO T. Anisotropic strain relaxation of Ge nanowires on Si(113) studied by medium-energy ion scattering. *Physical Review B*, 2003, vol 67, p 035319.
- [Tromp 91] TROMP R. M., COPEL M., REUTER M. C., v HOEGEN M. HORN, SPEIDEL J. et KOUDIJS R. A new two-dimensional particle detector for a toroidal electrostatic analyzer. *Review of Scientific Instruments*, 1991, vol 62, n°11, p 2679.

Conclusion et perspectives

1 Conclusion

Pendant ces trois années, nous avons développé et appliqué la spectroscopie X en condition de diffraction et la diffraction anormale multi-longueurs d'onde, en incidence rasante, pour des nanoobjets en surface ou enterrés. Ces deux techniques ne sont envisageables que sur les installations de rayonnement synchrotron modernes, qui fournissent un spectre continu en énergie et une brillance élevée. Les exigences expérimentales expliquent le faible nombre d'expériences à travers le monde dédiées à la diffraction anormale en incidence rasante. Pourtant, la spectroscopie X en condition de diffraction et la diffraction anormale multi-longueurs d'onde apportent des informations inaccessibles par d'autres méthodes. En particulier, il est possible d'extraire systématiquement des amplitudes de diffusion et des phases, et non plus simplement des intensités, donc de caractériser la diffusion par un objet ou une assemblée d'objets. En outre, la sensibilité chimique combinée à la sélectivité de la diffraction renseignent quantitativement sur la structure atomique locale d'une région iso-déformation, d'un nanoobjet par exemple.

Nous avons analysé les effets de diffraction dynamique qui se produisent avec une géométrie en incidence rasante, et leurs conséquences sur la diffraction anormale. Il apparaît qu'une analyse dans le cadre de l'approximation de Born, au seuil d'absorption d'un élément contenu dans un nanoobjet, reste utilisable pour le cas de nanoobjets déposés sur une couche contenant une faible proportion d'atomes anomaux. C'est le cas des boîtes quantiques auto-assemblées par la méthode Stranski-Krastanow, qui reposent sur une fine couche de mouillage (2 MC) constituée du même matériau que les boîtes. C'est *a fortiori* le cas d'agrégats supportés, ou de nanofils d'un matériau sur un autre. Au cours de ces trois années, l'essentiel de notre travail a porté sur les îlots GaN/AlN. Nous avons eu également l'occasion d'étudier d'autres nanostructures semi-conductrices par diffraction anormale : îlots Ge/Si, fils quantiques InAs/InP îlots d'InGaN/GaN. Les résultats de ces études ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

Nous avons utilisé la diffraction anormale en incidence rasante pour étudier, à trois dimensions, la déformation, la forme et la composition dans des nanostructures de nitrures. Nous avons ainsi étudié en détail le cas d'îlots non recouverts, en prenant en compte notamment les champs de déformations dans les îlots, obtenus par des simulations par éléments finis. Nous avons par ailleurs analysé l'encapsulation et l'empilement de plans de boîtes quantiques GaN/AlN, et confronté les résultats expérimentaux donnés par la diffraction anormale à des observations dans l'espace réel, par microscopie en champ proche notamment. Ces études mettent en évidence un mécanisme d'encapsulation en deux étapes. Pour les faibles épaisseurs, AlN mouille uniformément le plan de boîtes, et, au delà de 4-5 MC, une croissance préférentielle d'AlN entre les îlots est observée. Nous montrons que les îlots restent dénués d'interdiffusion tout au long de l'encapsulation, et caractérisons l'interface entre les îlots et la matrice AlN en comparant les structures fines mesurées en condition de diffraction et d'absorption. Nous mettons en évidence la déformation progressive des îlots sous l'effet de la contrainte imposée par AlN. Deux séries d'échantillons,

synthétisées chacune sur des substrats différents (couche épaisse AlN sur saphir ou sur SiC), sont étudiées et comparées. Une relaxation plus importante, probablement associée à des défauts au voisinage des îlots, est mise en évidence pour les îlots obtenus sur des substrats SiC.

Nous avons appliqué la diffraction anormale à l'étude *in situ* de la croissance de nanoobjets. Cette approche nous a permis de développer une compréhension profonde des mécanismes d'acomodation des contraintes élastiques dans des îlots et leur matrice, d'étudier l'encapsulation et l'empilement de plans de boîtes quantiques GaN. La diffusion en incidence rasante aux petits angles (GISAXS) nous a fourni des informations complémentaires, à l'échelle des longueurs caractéristiques des assemblées d'îlots. Nous caractérisons l'interaction élastique entre les îlots et leur matrice, et quantifions la portée de cette interaction. Nous montrons que l'alignement vertical des îlots d'un plan au suivant se produit pour des espaceurs d'AlN d'épaisseur plus faible que la portée de l'interaction élastique entre les îlots et leur matrice. Nous étudions l'évolution de la taille des îlots dans un empilement, et associons l'augmentation observée à la corrélation verticale de position des îlots.

Parallèlement, nous avons développé l'utilisation de la diffraction des électrons rapides en réflexion (RHEED) pour suivre en temps réel l'évolution de la déformation dans des nanoobjets, dans le plan et hors du plan de croissance. Nous avons appliqué la méthode à une étude préliminaire du mûrissement des îlots GaN sous vide et à haute température. L'augmentation de la relaxation dans les îlots avec le temps de mûrissement mise en évidence est interprétée par une évolution de la taille des îlots. La comparaison avec des valeurs de référence obtenues par diffraction anormale a permis de valider la méthode.

Enfin, nous avons analysé la structure et la morphologie de boîtes quantiques GaN/AlN synthétisés sur un plan de croissance (11 $\bar{2}$ 0). Ces objets, aux propriétés optoélectroniques supérieures à leurs homologues synthétisés sur un plan (0001), sont l'objet d'un intérêt croissant et nouveau. L'étude présentée dans ce manuscrit combine des résultats de microscopie à force atomique, de diffusion des ions de moyenne énergie, de microscopie électronique en transmission, et de photoluminescence. L'anisotropie des profils de déformations dans les îlots est analysée en fonction de l'évolution de la morphologie des îlots. Une relaxation plastique anisotrope, à l'interface entre AlN et GaN, est observée. Une analyse par diffraction anormale en incidence rasante est prévue par la suite.

2 Perspectives

L'étude commencée sur le mûrissement des îlots GaN mérite d'être approfondie. La diffraction des électrons rapides en réflexion devrait permettre de mesurer en fonction de la température de croissance la relaxation des contraintes dans et hors du plan. En complétant ces résultats par une analyse *ex situ* en microscopie à force atomique, il devrait être possible d'accéder aux paramètres cinétiques du processus de mûrissement.

La caractérisation structurale des îlots GaN(11 $\bar{2}$ 0), mais aussi des îlots (1 $\bar{1}$ 00), devrait être entreprise par diffraction anormale, pour quantifier la composition et les déformations, et par diffusion en incidence rasante aux petits angles pour analyser la morphologie et l'organisation spatiale des îlots. Les premiers stades de la croissance, ainsi que l'encapsulation et l'empilement de plans de boîtes, pourraient être étudiés *in situ* et *ex situ* selon les mêmes schémas que ceux présentés dans ce manuscrit.

La synthèse de nanocolonnes (nanofils!) de GaN/AlN est une activité nouvelle du laboratoire, encouragée par la perspective d'applications technologiques considérables, concernant notamment les dispositifs émetteurs et récepteurs de lumière, le transport nanoélectronique et

la spintronique. L'analyse de la diffraction et de la diffusion aux petits angles des rayons X par de tels objets (GaN/AlN ou d'autres) est un terrain vierge, qui sera abordé au sein du laboratoire. L'utilisation de la diffraction anormale devrait fournir des informations structurales pour caractériser notamment des hétérostructures AlGaN/AlN élaborées au sein des nanocolonnes.

La diffraction anormale multi-longueurs d'onde et la spectroscopie X en conditions de diffraction ont été appliquées aux seuils K de Ga, de l'As et de Ge, qui sont très proches en énergie (10,367 keV, 11,864 keV et 11,103 keV respectivement). L'utilisation de seuils à plus hautes énergies, tels que le seuil K de In, et à plus basse énergie, tels que le seuil L_{III} de In ou le seuil K de Al, devrait étendre largement les champs d'application de ces deux techniques.

Jusqu'à présent, la spectroscopie X en condition de diffraction a été étudiée à l'aide de détecteurs ponctuels. Il semble particulièrement prometteur d'envisager l'utilisation de détecteurs linéaires, pour mesurer simultanément les oscillations de structure fine sur toute une gamme de l'espace réciproque. Il serait alors possible d'analyser l'environnement local d'atomes appartenant à différentes régions d'un nanoobjet. Un effort de développement d'outils d'analyse adaptés est indispensable.

Enfin, soulignons l'intérêt croissant porté sur la caractérisation par diffraction des rayons X par un objet unique. Ce type d'étude se heurte à des limites expérimentales sérieuses concernant les flux de photons X et la taille des faisceaux utilisés. A l'heure actuelle, les boîtes quantiques sont des objets trop petits pour être étudiés ainsi. Les nanofils et nanocolonnes, en revanche, pourraient convenir aux performances actuelles des sources synchrotron. On peut se demander comment une sensibilité chimique pourrait être obtenue pour ces études d'objets uniques, et quel rôle pourrait jouer la diffraction anormale à cet égard.

Acronymes et abréviations

2D : bidimensionnel
3D : tridimensionnel
AFM : Atomic Force Microscopy
BA : Born Approximation
BQ : boîte quantique
CCD : Charge-Coupled Device
CRG : Collaborative Research Group
EDAFS : Extended Diffraction Anomalous Fine Structure
ESRF : European Synchrotron Radiation Facility
EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure
DAFS : Diffraction Anomalous Fine Structure
DANES : Diffraction Near Edge Structure
DWBA : Distorted-Wave Born Approximation
FEM : Finite Element Method
GISAXS : Grazing Incidence X-ray Small Angle Scattering
LED : Light Emitting Diode
MAD : Multiwavelength Anomalous Diffraction
MBE : Molecular Beam Epitaxy
MC : monocouche
MEIS : Medium-Energy Ion Scattering
MOCVD : MetalOrganic Chemical Vapor Deposition
MOVPE : MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy
PL : photoluminescence
 r_e : rayon de l'électron
RHEED : Reflection High-Energy Electron Diffraction
SK : Stranski-Krastanow
STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy
STM : Scanning Tunneling Microscopy
TEM : Transmission Electron Microscopy
TF : Transformée de Fourier
u.a. : unités arbitraires
u.e. : unités électroniques
XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure

Index

- approximation de Born, 58
approximation de Born de l'onde distordue, 95, 102
ARTEMIS, 92, 134, 179
atténuateur, 125
AUTOBK, 133, 177
- BA, 65, 78, 89
- champ de déformation, 131, 138
champ de déformations, 142
champs de déformations, 71, 134
chemin de diffusion, 90
chemins de diffusion multiple, 104
composition, 162
correction de Lorentz, 76
correction de polarisation, 76
corrections anormales, 63
couche de mouillage, 163
- détecteur, 125
DANES, 88
Debye-Waller, 73, 90, 92, 134, 135
deuxièmes voisins, 135
diffractomètre, 121, 192
diffusion aux petits angles, 192, 202
diffusion de Thomson, 56
diffusion des ions de moyenne énergie, 210
diffusion en incidence rasante aux petits angles, 95
diffusion résonante, 56
directions de blocage, 214
dislocation, 218
DWBA, 95, 99, 107, 108, 110, 130, 132, 133
- EDAFS, 87, 132
effet anomal, 75, 86, 88, 93
effet de taille, 71, 131, 142, 196
empilement, 196, 197
environnement local, 88, 134
- EXAFS, 86, 91
facteur de diffusion atomique, 61
facteur de structure, 69
facteur de Thomson, 61, 69
FEFF8, 90, 107, 134
fentes, 124
- GISAXS, 192, 196
- hamiltonien d'interaction, 57
- IFEFFIT, 92, 134, 179
indice, 96
interdiffusion, 134, 135, 138
- liaison, 16
loi de Bragg, 71, 203
longueur effective, 135
- MAD, 128, 192, 193, 196
matrice d'orientation, 127
MBE, 192
MEIS, 213
miroir, 121
moniteur, 125
monochromateur, 121
- NanoMAD, 84, 130, 194
- opérateur annihilation, 56
opérateur création, 56
- photoélectron, 60, 63, 87, 88
premiers voisins, 135
profondeur de pénétration, 98
- réflexion totale, 97
réfraction, 204
RHEED, 202
- sélectivité de site, 94

sélectivité spatiale, 93

structure fine, 76

structures fines, 86

TEM, 161, 217

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont consacrés à l'étude des propriétés structurales (taille, déformation, composition) de boîtes quantiques GaN, dont les propriétés optiques remarquables dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, les prédisposent à une utilisation dans de futurs dispositifs optoélectroniques. Leurs propriétés optiques dépendent fortement de l'état de contrainte et la composition des boîtes, qui doivent donc être contrôlées et caractérisées finement. C'était l'un des enjeux majeurs de cette thèse de développer et exploiter à cette fin la spectroscopie X en condition de diffraction, la diffraction et la diffusion anormale des rayons X, en incidence rasante. Les mesures correspondantes, à l'aide d'une source de rayonnement synchrotron telle que l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), indispensable pour l'étude de nanoobjets, ont nécessité des développements expérimentaux spécifiques. Les effets dynamiques associés à l'utilisation d'une incidence rasante ont été pris en compte dans l'analyse quantitative des résultats. En outre, les résultats ont été comparés à des simulations des diagrammes de diffraction, des structures fines en condition de diffraction et de la diffraction anormale, sur la base de simulations par éléments finis des champs de déformations dans les boîtes quantiques. L'analyse par rayons X a été complétée par des études par diffraction des électrons rapides en réflexion (RHEED), microscopies électronique en transmission (TEM) et à force atomique (AFM), et diffusion des ions de moyenne énergie (MEIS). L'encapsulation de boîtes quantiques GaN (0001) par AlN a été étudiée, *in situ* pendant la croissance et *ex situ*, pour deux types de substrats. Ces études ont permis de proposer un mécanisme d'encapsulation en trois étapes, de montrer la mise en contrainte des boîtes et l'absence d'interdiffusion pendant l'encapsulation. L'arrangement vertical de boîtes quantiques dans des empilements, et l'augmentation en moyenne de la taille des boîtes qui en découle, ont été étudiés *in situ*. Une étude préliminaire structurale du mûrissement des boîtes quantiques GaN (0001) a été entreprise à l'aide de mesures RHEED. Enfin, AFM, TEM et MEIS ont permis d'analyser les propriétés structurales et optoélectroniques de boîtes quantiques GaN (11 $\bar{2}$ 0) auto-organisées.

The works presented in this manuscript focus on the structural (size, strain, composition) investigation of GaN quantum dots, which remarkable optoelectronic properties in the visible to ultraviolet range makes them potential building blocks of new optoelectronic devices. Their optoelectronic properties strongly depend on the dots strain state and composition, which must therefore be controlled and characterized accurately. One major objective of that thesis was to take benefit of and develop x-ray spectroscopy in diffraction condition and x-ray anomalous diffraction and scattering, for that purpose, in a grazing incidence setup. The measurement of fine structure oscillation in diffraction condition (x-ray spectroscopy in diffraction condition) and anomalous diffraction from nanoobjects, which requires synchrotron radiation sources such that the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), promoted specific experimental developments. The dynamical effects occurring in grazing incidence were taken into account for the quantitative analysis of the experimental results. Moreover, experimental results were compared with simulations of x-ray diffraction diagrams, fine structure signal in diffraction condition and anomalous diffraction spectrum, performed on the basis of finite element simulations of the strain fields in the quantum dots. The x-ray analysis was complemented by Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED), Transmission Electron Microscopy (TEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Medium-Energy Ion Scattering (MEIS) measurements. The capping of (0001) GaN quantum dots by AlN, was studied *in situ* during growth and *ex situ*. Those studies put in evidence a three-step capping mechanism, the progressive strain and absence of intermixing in the quantum dots, during the capping process. The vertical alignment of GaN quantum in stackings, and the average increase of the dots diameter, were analyzed *in situ*. Using RHEED as a tool to monitor the overall strain in the dots, a preliminary analysis of the (0001) GaN quantum dots ripening under vacuum was carried out. At last, AFM, TEM and MEIS allowed to investigate the structural and optoelectronic properties of self-organized (11 $\bar{2}$ 0) GaN quantum dots.