



HAL
open science

Tomographie électronique analytique : Automatisation du traitement de données et application aux nano-dispositifs 3D en micro-électronique.

Julien Sorel

► **To cite this version:**

Julien Sorel. Tomographie électronique analytique : Automatisation du traitement de données et application aux nano-dispositifs 3D en micro-électronique.. Electronique. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSEI078 . tel-03127324

HAL Id: tel-03127324

<https://theses.hal.science/tel-03127324>

Submitted on 1 Feb 2021

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.



N°d'ordre NNT : 2020LYSEI078

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein du
CEA-Leti Grenoble

et du

Laboratoire MATEIS, INSA-Lyon

Ecole Doctorale N° 34 Matériaux

Spécialité/ discipline de doctorat :

Génie des matériaux

Soutenue publiquement le 02/10/2020, par :

Julien, Patrice SOREL

Tomographie électronique analytique : automatisation du traitement de données et application aux nano- dispositifs 3D en micro-électronique.

Devant le jury composé de :

ERSEN, Ovidiu IPCMS-Strasbourg

Professeur, Rang A.

BUFFIERE Jean-Yves INSA-Lyon, Villeurbanne

Professeur, Rang A

HEBERT, Cécile EPFL-Lausanne

Professeur, assimilée Rang A.

LEFEBVRE, Williams, GPM-Rouen

Maître de conférence, HDR.

GREGOIRE, Magali, STMicroelectronics-Crolles

Ingénieure Chercheuse, PhD.

EPICIER, Thierry Ircelyon, UCBL, Lyon

Directeur de recherche, HDR.

SAGHI, Zineb, CEA-Leti, Grenoble.

Ingénieure Chercheuse, PhD.

Examineur

Examineur

Rapporteuse

Rapporteur

Examinatrice

Directeur de thèse

Encadrante de thèse

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p>CHIMIE DE LYON</p> <p>http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON</p>	<p>M. Stéphane DANIELE</p> <p>Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr</p>
E.E.A.	<p>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</p> <p>http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole- doctorale.eea@ec-lyon.fr</p>	<p>M. Gérard SCORLETTI</p> <p>École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr</p>
E2M2	<p>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</p> <p>http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</p>	<p>M. Philippe NORMAND</p> <p>UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</p> <p>http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</p>	<p>Mme Sylvie RICARD-BLUM</p> <p>Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Curien - 3ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</p> <p>http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr</p>	<p>M. Hamamache KHEDDOUCI</p> <p>Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tel : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr</p>
Matériaux	<p>MATÉRIAUX DE LYON</p> <p>http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIÈRE</p> <p>INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</p>

<p>MEGA</p>	<p>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr</p>
<p>ScSo</p>	<p>ScSo* http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr</p>	<p>M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr</p>

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Table des matières

Table des matières	4
Glossaire	8
Introduction et contexte	10
Chapitre 1 : Un état de l’art de la tomographie électronique analytique appliquée à la science des matériaux	14
<i>1.1 Principes de la tomographie</i>	14
1.1.1 La transformée de Radon	14
1.1.2 Le théorème coupe-projection	16
<i>1.2 Les algorithmes de reconstruction</i>	17
1.2.1 Reconstruction par transformée inverse de Fourier.....	17
1.2.2 Reconstruction par transformée inverse de Fourier pseudo-polaire	17
1.2.3 Reconstruction par rétro-projection	17
1.2.4 Reconstruction algébrique	18
1.2.5 Tomographie discrète	20
1.2.6 Reconstruction par acquisition comprimée	20
<i>1.3 Un rapide historique de la tomographie électronique</i>	20
1.3.1 Les débuts en biologie.....	20
1.3.2 Son arrivée en sciences des matériaux	21
1.3.3 La tomographie en mode (HA)ADF-STEM	22
1.3.4 La microscopie électronique confocale à balayage	24
1.3.5 La tomographie à l’échelle atomique.....	24
<i>1.4 La tomographie électronique analytique</i>	26
1.4.1 La tomographie en mode STEM-EDX	27
1.4.2 La tomographie en mode EFTEM et STEM-EELS	35
1.4.3 Caractérisation simultanée par tomographie STEM-EELS / EDX	38

1.5 D'autres techniques de tomographie à l'échelle nanométrique ou atomique.....	39
1.5.1 La tomographie par sonde ionique focalisée	39
1.5.2 La tomographie par sonde atomique.....	40
1.5.3 Corrélation entre techniques de tomographie en science des matériaux	41
1.6 Synthèse du chapitre	42
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	44
2.1 Les types d'échantillons étudiés	44
2.1.1 Les transistors à effet de champ	44
2.1.2 Les mémoires à changement de phase.....	50
2.2 Acquisition des images tomographiques	52
2.2.1 Le critère de projection	52
2.2.2 Le nombre de projections	53
2.3 Préparation d'échantillons et microscopes utilisés	54
2.3.1 La préparation des échantillons TEM.....	54
2.3.2 Les TEMs utilisés pour la tomographie analytique	57
2.4 Traitement des données STEM-EDX	61
2.4.1 Le format des données : l'image hyperspectrale	61
2.4.2 Les prétraitements de l'image	62
2.4.3 Le traitement des spectres.....	69
2.4.4 Cartographies élémentaires et logiciels utilisés.....	73
2.5 Les spécificités du traitement de données en tomographie STEM-EDX.....	81
2.5.1 L'empilement de cubes de données	81
2.5.2 La dose électronique accrue	82
2.5.3 Le besoin d'un traitement automatique des données.....	83
2.6 La reconstruction 3D.....	84
2.6.1 L'alignement des projections	84

2.6.2 L'algorithme <i>Total Variation Minimization</i>	85
2.7 Synthèse du chapitre	86
Chapitre 3 : Vers une méthode de traitement automatique en tomographie STEM-EDX...	89
3.1 La méthode de traitement.....	89
3.1.1 Prétraitements	89
3.1.2 Opérations sur le spectre somme	93
3.1.3 Traitement des pixels et formation des cartographies.....	95
3.2 Analyse 3D d'une structure Si dopée en Arsenic par NMF	96
3.2.1 Contexte de l'étude	96
3.2.2 Problématique.....	97
3.2.3 Conditions expérimentales	97
3.2.4 Résultats de l'analyse par NMF	98
3.3 Analyse 3D par la nouvelle méthode et comparaison avec l'étude NMF.....	101
3.3.1 Débruitage des images.....	101
3.3.2 Soustraction du signal de fond.....	103
3.3.3 Modélisation du spectre somme	103
3.3.4 Projections élémentaires et reconstructions 3D	107
3.4 Synthèse du chapitre	108
Chapitre 4 : Application du programme développé à trois échantillons de la microélectronique actuelle	110
4.1 Analyse du phénomène de cristallisation au sein d'un film mince de Tellure de Germanium oxydé	110
4.1.1 Contexte de l'étude	110
4.1.2 Problématique.....	111
4.1.3 Paramètres expérimentaux.....	112
4.1.4 Résultats	118

4.2 Analyse d'un échantillon de transistor HEMT	122
4.2.1 Contexte de l'étude	122
4.2.2 Problématique.....	123
4.2.3 Paramètres expérimentaux.....	123
4.2.4 Résultats	125
4.3 Analyse d'un échantillon de transistor GAA	134
4.3.1 Contexte de l'étude	134
4.3.2 Problématique.....	134
4.3.3 Paramètres expérimentaux.....	134
4.3.4 Résultats	140
4.4 Synthèse du chapitre	143
Chapitre 5 : Perspectives	145
5.1 Optimisation de la programmation.....	145
5.1.1 Paralléliser les tâches	145
5.1.2 Interactivité	145
5.2 Optimisation du traitement.....	146
5.2.1 Le débruitage par filtre gaussien.....	146
5.2.2 Combinaison d'analyse NMF et analyse élémentaire.....	149
5.2.3 Prise en compte des ratios entre les groupements de raies	149
5.2.4 Prise en compte de l'absorption et quantification	150
5.3 Synthèse du chapitre	151
Conclusion	152
Références.....	154
Table des Illustrations	173
Annexe	180
Résumé	188

Glossaire

<i>(HA)ADF</i>	(High Angular) Annular Dark Field
<i>APT</i>	Atom Probe Tomography
<i>ART</i>	Algebraic Reconstruction Technique
<i>BF</i>	Bright Field
<i>CS</i>	Compressed Sensing
<i>DART</i>	Discrete Algebraic Reconstruction Technique
<i>DF</i>	Dark Field
<i>EDX(S)</i>	Energy Dispersive X-ray (Spectroscopy)
<i>EELS</i>	Electron Energy Loss Spectroscopy
<i>EFTEM</i>	Energy Filtered Electron Microscopy
<i>EPMA</i>	Electron Probe Micro Analyzer
<i>EST</i>	Equally Sloped Tomography
<i>ET</i>	Electron Tomography
<i>FD-SOI</i>	Full Depleted–Silicon On Insulator
<i>FEG</i>	Field Emission Gun
<i>FET</i>	Field Emission Transistor
<i>FIB</i>	Focused Ion Beam
<i>GAA</i>	Gate All Around
<i>GIF</i>	Gatan Imaging Filter
<i>GST</i>	GeSbTe
<i>HEMT</i>	High Electron Mobility Transistor
<i>HRTEM</i>	High Resolution Transmission Electron Microscopy

<i>MOCVD</i>	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
<i>MOS</i>	Metal Oxide Semiconductor
<i>MSA</i>	Multivariate Statistical Analysis
<i>NIST</i>	National Institute of Standards and Technology
<i>NMF</i>	Non-negative Matrix Factorization
<i>PCA</i>	Principal Component Analysis
<i>PCM</i>	Phase-Change Material
<i>RAM</i>	Random Access Memory
<i>ROM</i>	Read-Only Memory
<i>SART</i>	Simultaneous Algebraic Reconstruction Technique
<i>SCE</i>	Short Channel Effects
<i>SCEM</i>	Scanning Confocal Electron Microscopy
<i>SDD</i>	Silicon Drift Detector
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscope (or Microscopy)
<i>SGOI</i>	Silicon Germanium On Insulator
<i>SIRT</i>	Simultaneous Iterative Reconstruction Technique
<i>STEM</i>	Scanning Transmission Electron Microscope (or Microscopy)
<i>SVD</i>	Singular Value Decomposition
<i>TDS</i>	Thermal Diffuse Scattering
<i>TEM</i>	Transmission Electron Microscope (or Microscopy)
<i>TSMC</i>	Taiwan Semiconductor Manufacturing Company
<i>TVM</i>	Total Variation Minimization
<i>TRR</i>	Trust Region Reflective
<i>XPS</i>	X-ray Photoelectron Microscopy

Introduction et contexte

La communication a toujours été une grande préoccupation de l'être humain. Depuis l'invention de l'imprimerie, l'information possède un support reproductible, conservable et diffusable à grande échelle. La question de la transmission de cette information à longue distance s'est très vite posée à la suite de cette avancée. Les premiers systèmes de communication longue-distance tels que les signaux lumineux ou sonores étaient très limités en ce qui concerne la richesse de l'information. La prochaine invention qui révolutionna ce système de télécommunication est le télégraphe électrique qui permit de diffuser quasi-instantanément des messages écrits entre deux télégraphes reliés par un câble électrique, sans limite de distance, entre la fin du XVIII^{ème} et le début du XIX^{ème} siècle. La téléphonie succéda très vite à ce système avec la téléphonie filaire puis la radiotéléphonie. Celle-ci, avec le développement de l'informatique et du réseau internet, a permis d'ajouter l'image à la communication audio ou textuelle, donnant ainsi naissance aux appareils électroniques dits « multimédia » et offrant une richesse d'information inégalée.

Aujourd'hui, la télématique a pris une place centrale dans notre société, la plupart des systèmes administratifs sont maintenant informatisés et l'influence d'autres facteurs sociaux rendent quasi indispensable l'utilisation d'ordinateurs, tablettes ou smartphones. La diffusion au grand public de ces appareils s'est faite notamment grâce à l'apparition de circuits imprimés et la miniaturisation de leurs composants électroniques. La loi de Moore [**Moor06**, **Moor95**], formulée dans les années 60, prédisait la réduction en taille des composants électroniques et, par conséquent, l'augmentation du nombre de ceux-ci sur une puce électronique. Cette miniaturisation va de pair avec une augmentation des performances des appareils en termes de puissance délivrée par rapport à l'énergie consommée. Actuellement, la taille atteinte pour certaines parties des composants est de l'ordre du nanomètre. Cependant, depuis le début des années 2000, il est de plus en plus difficile de suivre cette loi et continuer à améliorer ces dispositifs (Figure 1, [**Wald16**]). De plus, en dessous de 3nm, soit une dizaine d'atomes de large, la miniaturisation engendrerait un comportement quantique des électrons rendant le dispositif incertain [**Wald16**]. C'est pourquoi de nouvelles stratégies

ont été mises en place pour modifier l'architecture des dispositifs et leur composition chimique.

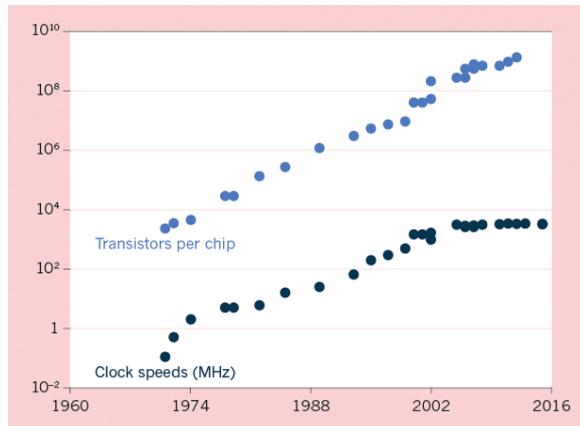


Figure 1 : Graphique montrant l'évolution du nombre de transistors et de la vitesse d'horloge des processeurs depuis 1960.

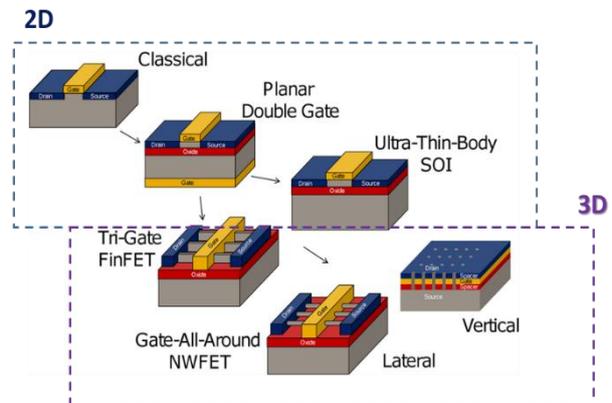


Figure 2 : Différents types de transistors à effet de champ actuels à géométrie 2D et 3D

Parmi les dispositifs électroniques les plus importants dans la composition des appareils multimédia, on retrouve le transistor et les mémoires, fabriqués à base de matériaux semi-conducteurs. Si on prend l'exemple des transistors, ceux-ci ont beaucoup changé de géométrie ces dernières années afin de compenser la difficulté rencontrée dans la poursuite de leur miniaturisation. A présent, ils n'ont plus une géométrie planaire en deux dimensions (2D), mais une géométrie 3D complexe (Figure 2, adaptée de [FaHu12]), rendant les techniques classiques de microscopie électronique en transmission inadéquates pour leur caractérisation. D'une manière générale pour un objet 3D, une projection unique ne suffit pas à le caractériser. Un exemple très connu est celui des « ombres chinoises » où l'on peut tromper la perception par ce principe (Figure 3).

Pouvoir analyser ces nouveaux dispositifs électroniques à géométrie 3D, à l'échelle nanométrique, voire atomique, est nécessaire car cela permet de mieux comprendre leur fonctionnement et optimiser leur méthode de fabrication, le tout, afin d'améliorer leurs performances et/ou abaisser leur coût et temps de fabrication. Trois techniques d'imagerie 3D permettent de répondre à ce défi majeur : la tomographie par sonde atomique (ou *Atom Probe Tomography (APT)* en anglais), la microscopie électronique à balayage avec faisceau d'ions focalisés (*Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy (FIB-SEM)* en anglais), et la tomographie électronique (*Electron Tomography (ET)* en anglais) qui fait l'objet de cette thèse.

Les résolutions et champs de vue possibles de ces techniques sont rassemblés dans le schéma de la Figure 4 issue de [BKWC16].

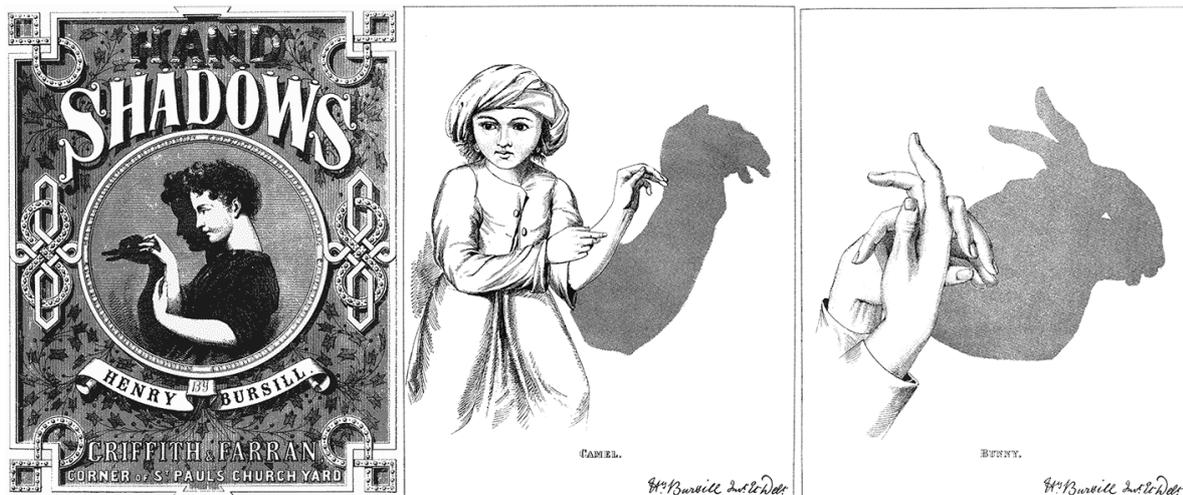


Figure 3 : Exemples d'ombres chinoises ou « ombres de la main à projeter sur un mur », d'après l'ouvrage de Henry Bursill: 'Hand shadows to be thrown upon the wall', Griffith & Farran, OK (1859) (voir <http://www.gutenberg.org/files/12961-h/12962-h.htm>)

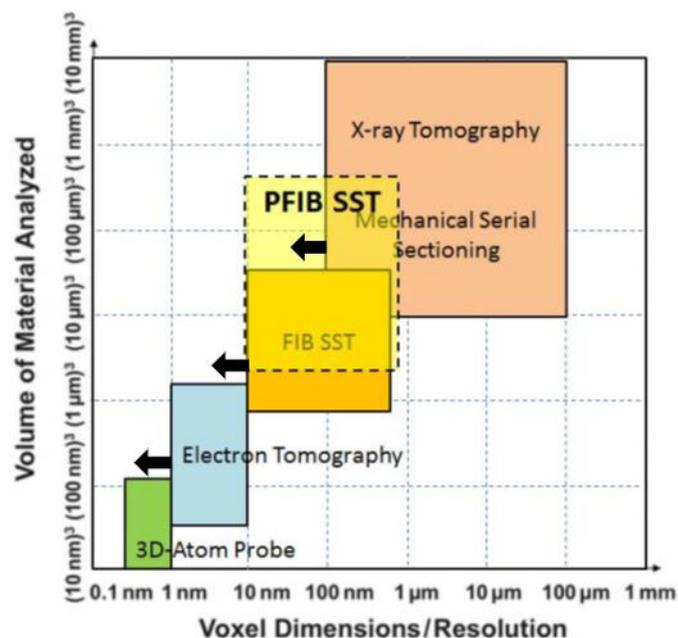


Figure 4 : Différentes techniques de caractérisation 3D applicables dans le contexte de la microélectronique.

La tomographie électronique, contrairement aux deux autres techniques mentionnées, est une technique non-destructive qui offre, à l'aide d'un microscope électronique à transmission ou *Transmission Electron Microscope* (TEM), une reconstruction 3D à l'échelle du nanomètre. De plus, il est possible de la coupler avec la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDX(S)) en anglais), et/ou la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (*Electron Energy-Loss Spectroscopy* (EELS) en anglais), ajoutant à

l'information morphologique une information chimique en chaque voxel de la reconstruction. La tomographie électronique analytique est aujourd'hui possible grâce aux développements récents en instrumentation, mais le traitement des données nécessite beaucoup de temps et d'étapes manuelles. L'automatisation du traitement spectral est donc nécessaire pour rendre la tomographie électronique analytique attractive et accessible à l'industrie des semi-conducteurs et de la microélectronique. Le but de cette thèse est d'effectuer un pas vers l'automatisation du traitement de données tomographiques en mode EDX. Un code en langage de programmation Python a été développé et appliqué pour l'analyse 3D chimique de diverses nanostructures. Ce code consiste en une série d'étapes automatisées allant de la lecture des données tomographiques hyperspectrales à l'extraction de séries tiltées de cartographies élémentaires ou phases chimiques, en passant par le débruitage, la calibration spectrale et la déconvolution de pics. Les deux dernières étapes sont optimisées en exploitant la richesse des données brutes.

Ce mémoire de thèse s'articule autour de 5 chapitres. Le **chapitre 1** est un état de l'art de la tomographie électronique analytique appliquée aux nanomatériaux, la situant dans le contexte global des applications de la tomographie à l'échelle du nanomètre et relatant les dernières avancées la concernant. Le **chapitre 2** quant à lui s'attarde sur les échantillons étudiés, rendant compte de leurs caractéristiques et leurs applications. Il explique également plus en détail tout le processus de la tomographie électronique analytique depuis l'acquisition des données dans le microscope à la reconstruction 3D, en insistant sur les différentes méthodes de traitement d'images hyperspectrales couramment utilisées jusqu'aujourd'hui. Le **chapitre 3** décrit la nouvelle méthode mise en place dans le code développé durant cette thèse et ce qu'elle apporte à la communauté de la microscopie électronique appliquée aux nanomatériaux. Un premier résultat de caractérisation 3D est présenté sur une structure Si dopée en arsenic. Dans le **chapitre 4** sont exposés les résultats de traitement spectral et de reconstruction chimique 3D de trois échantillons issus d'un dispositif de mémoire à changement de phase en tellure de germanium, un transistor à haute mobilité d'électrons et d'un transistor de type *gate all around*, respectivement. Enfin, dans un **dernier chapitre** nous discuterons des perspectives qu'offrent ces résultats pour le futur de cette technique de caractérisation avant de conclure.

Chapitre 1 : Un état de l'art de la tomographie électronique analytique appliquée à la science des matériaux

1.1 Principes de la tomographie

De par son étymologie provenant du grec ancien τομός (tomós) qui signifie « coupe » et γράφειν (graphein) signifiant « écrire », la tomographie désigne une méthode d'imagerie 3D qui permet de produire des coupes 2D d'un volume selon un plan donné. Initialement appliquée aux rayons X dans le domaine médical, le terme « tomographie » a longtemps été restreint aux techniques non-destructives et nécessitant l'acquisition d'une série de projections à différents angles d'inclinaison. Il est aujourd'hui employé pour désigner toute technique permettant de reconstruire un volume 3D. Ainsi, dans le domaine des sciences des matériaux, le terme « tomographie » désigne aussi bien la tomographie électronique que les techniques destructives d'imagerie 3D comme la sonde atomique tomographique ou le FIB-SEM 3D, et les techniques de microscopie confocale. La distinction se fait alors entre la tomographie dite « tiltée » et la tomographie par « slice-and-view » [Möln07]. Nous allons dans ce qui suit introduire les outils mathématiques permettant la reconstruction 3D dans le cas de la tomographie « tiltée ».

1.1.1 La transformée de Radon

Les techniques de « tomographie tiltée » sont, pour la plupart, basées sur la transformée de Radon, du nom de son inventeur [Rado17]. Soit f une fonction continue et à support compact dans \mathbb{R}^N . La transformée de Radon de f se définit alors en intégrant tous les hyperplans de dimensions $N-1$ de cette fonction. Prenons le cas simple d'une fonction $f(x,y)$ continue et à support compact dans \mathbb{R}^2 . La transformée de Radon de $f(x,y)$ est définie par les intégrales de curvilignes le long d'une droite L :

$$Rf = \int_L f(x,y) dl \quad (1)$$

La droite L est définie à partir de ses coordonnées polaires (r, θ) (Figure 5) avec :

$$r = x\cos\theta + y\sin\theta \quad (2)$$

L'équation paramétrique de L peut alors être définie comme :

$$\begin{cases} x = r \cos \theta - s \sin \theta \\ y = r \sin \theta + s \cos \theta \end{cases} \quad (3)$$

La formulation de Rf est donc :

$$Rf(L) = \iint_{-\infty}^{\infty} f(x,y) \delta(x \cos(\theta) + y \sin(\theta) - r_L) dx dy \quad (4)$$

Ici, δ est la distribution de Dirac qui a pour but d'isoler la droite du plan de paramètres (θ, r_L) .

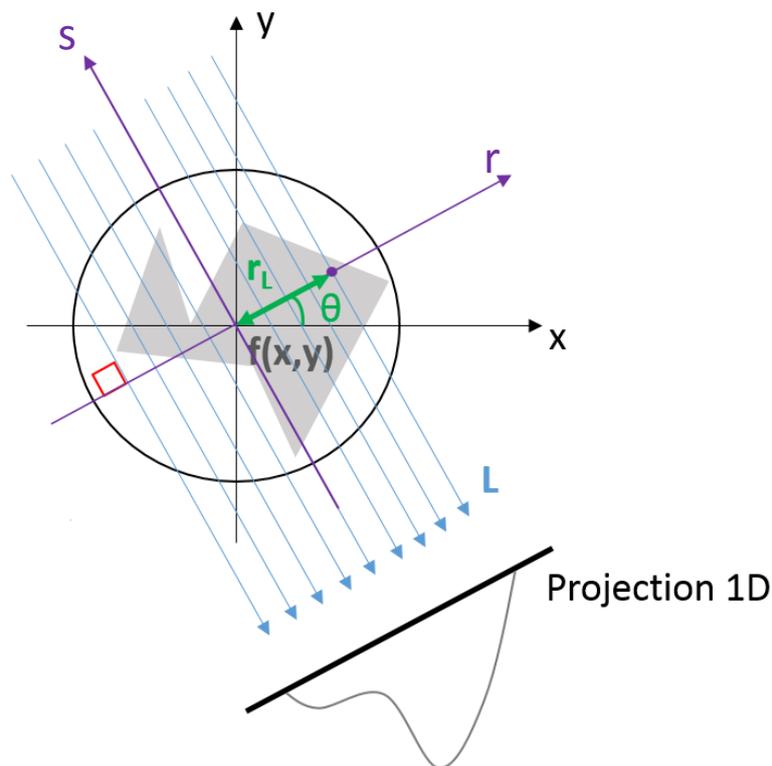


Figure 5 : Schéma de la transformée de Radon d'un objet quelconque $f(x,y)$.

Cette équation peut aussi être formulée en utilisant l'équation paramétrique de L :

$$Rf(\theta, r) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(r \cos \theta - s \sin \theta, r \sin \theta + s \cos \theta) ds \quad (5)$$

L'ensemble des mesures de $Rf(\theta, r)$ obtenues pour un θ donné, avec $r \in (-\infty, +\infty)$, est une projection de $f(x,y)$ selon l'angle θ . L'ensemble des mesures de $Rf(\theta, r)$ obtenues pour $r \in (-\infty, +\infty)$ et $\theta \in [-\pi/2, \pi/2[$ constitue un sinogramme (Figure 6). C'est cette représentation analytique des projections qui est utilisée par les algorithmes pour effectuer les opérations de reconstruction du volume 3D initial.

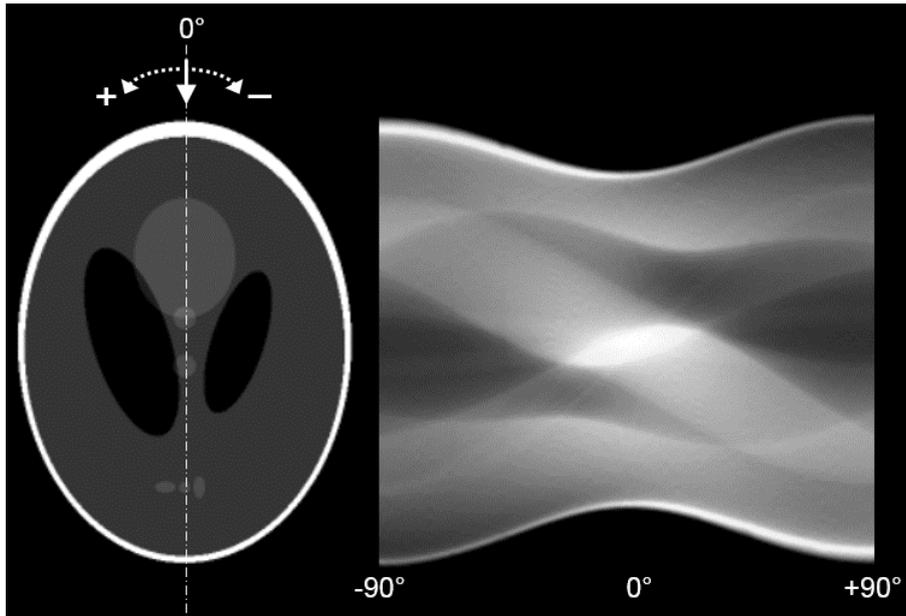


Figure 6 : Sinogramme (à droite) obtenu en projetant entre -90 et $+90^\circ$ un modèle classique d'image, le fantôme de Shepp-Logan (à gauche).

1.1.2 Le théorème coupe-projection

La reconstruction d'un objet à partir de ses projections est possible notamment grâce au théorème « coupe-projection », qui relie la transformée de Radon d'un objet à sa transformée de Fourier. Il stipule que la transformée de Fourier d'une projection à un angle θ est égale à une coupe centrale de la transformée de Fourier de l'objet à ce même angle θ (Figure 7).

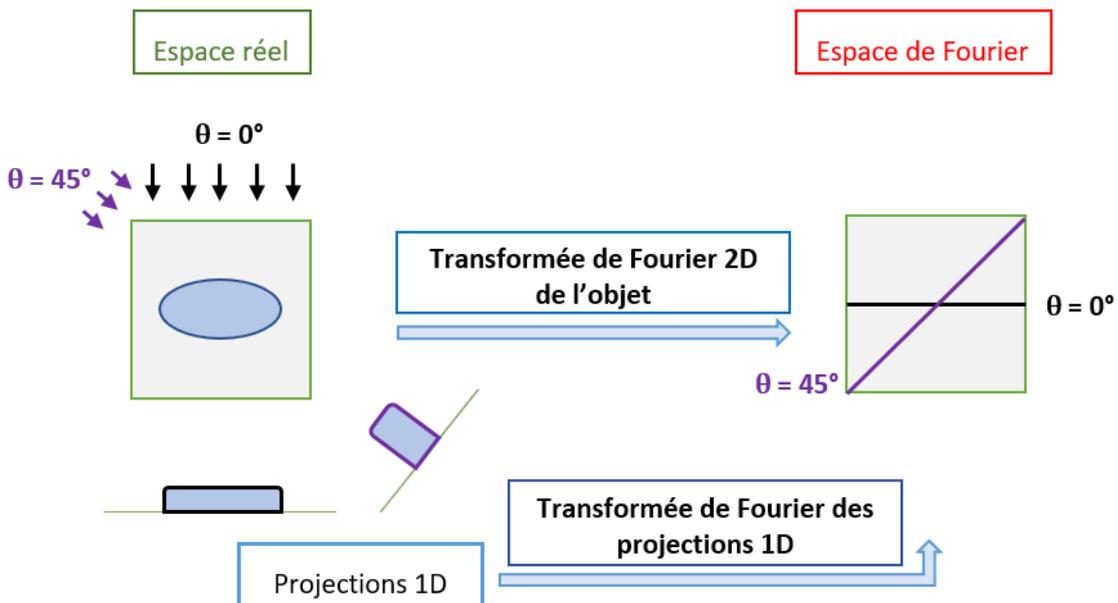


Figure 7 : Schéma explicatif du théorème coupe-projection dans le cas d'un objet 2D.

1.2 Les algorithmes de reconstruction

Comme il a été résumé dans diverses revues et livres, les algorithmes de reconstruction sont nombreux et ne cessent d'être modifiés pour s'adapter aux problèmes que pose l'optimisation de la tomographie électronique et son application à de nouveaux nanomatériaux ou systèmes [EARR15, HaMa16, KaSI88, MiBa12].

Nous décrivons ici les principes généraux de ces méthodes. Certaines considérations mathématiques à propos des algorithmes utilisés par la suite seront détaillées dans le chapitre suivant décrivant les matériaux et méthodes mis en œuvre durant cette thèse.

1.2.1 Reconstruction par transformée inverse de Fourier

Théoriquement, la technique la plus simple pour reconstruire un objet à partir d'une série tiltée est de remplir l'espace de Fourier de l'objet grâce au théorème coupe-projection, puis d'appliquer une transformée de Fourier inverse, ce que l'on appelle *direct Fourier reconstruction* ou Reconstruction directe de Fourier. En pratique, cette méthode est très peu utilisée car elle souffre d'artefacts liés à l'étape de conversion d'une grille polaire vers une grille cartésienne.

1.2.2 Reconstruction par transformée inverse de Fourier pseudo-polaire

Pour contourner ce problème d'interpolation, une méthode consiste à utiliser la transformée Fourier pseudo-polaire plutôt que la transformée de Fourier classique. En choisissant habilement les angles des projections, on peut faire correspondre les points de la transformée de Fourier 1D des projections (cas d'une reconstruction 2D) et ceux de la transformée 2D en coordonnées cartésiennes et s'affranchir de l'étape d'interpolation discutée au-dessus. Ainsi dans cette technique, ce n'est plus le pas angulaire des projections qui est constant, mais la pente des droites représentant les projections dans l'espace pseudo-polaire de Fourier, d'où le nom d'*Equally Sloped Tomography (EST)* [MFOM10, MiFL05]. Cette technique a été utilisée en tomographie électronique à l'échelle atomique, comme il sera présenté dans la section 1.3.5 de ce chapitre.

1.2.3 Reconstruction par rétro-projection

L'approche la plus utilisée est la *backprojection* ou rétro-projection dans l'espace direct. Cette technique, comme son nom l'indique, re-projette chaque projection selon son angle d'acquisition, dans un espace 3D. C'est ensuite la superposition de ces rétro-projections

qui reconstituera notre objet de départ (Figure 8b, Figure 8c). Cependant, ce type de reconstruction implique un flou important dû au sur-échantillonnage des basses fréquences par rapport aux hautes fréquences qui apparaît clairement dans l'espace de Fourier (Figure 8a).

Afin de corriger cet effet dû à l'échantillonnage, un filtre rampe est appliqué aux projections dans l'espace de Fourier. La méthode devient alors « *weighted backprojection* » (WBP) ou rétro-projection pondérée. Cette méthode est la plus utilisée car elle est très rapide mais crée très vite beaucoup d'artefacts de reconstruction avec le manque de projections ou le bruit.

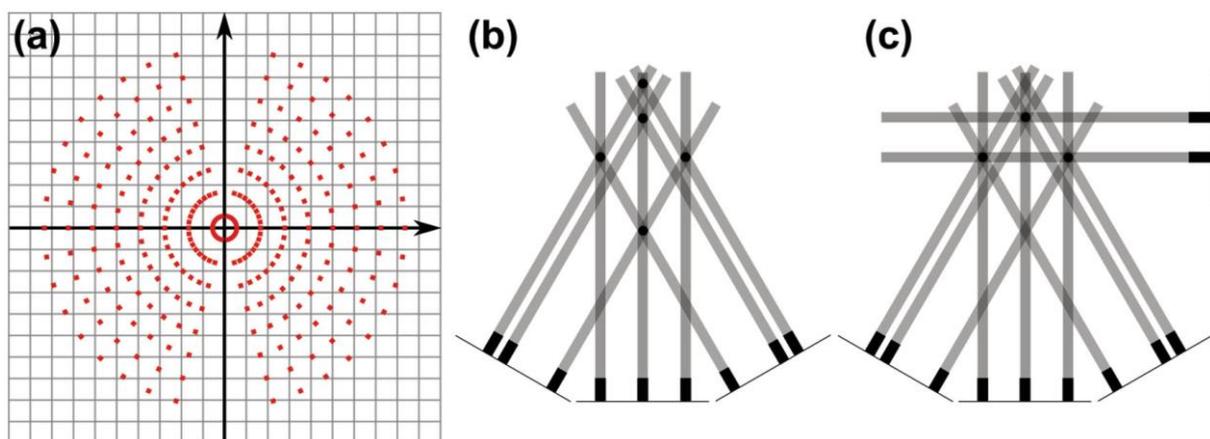


Figure 8 : Rétro-projection dans l'espace direct. (a) Mise en évidence du sous échantillonnage des hautes fréquences par rapport aux basses fréquences dans l'espace de Fourier. (b) et (c) Influence du nombre de projections sur la fidélité de la reconstruction par rétro-projection. On remarque que des points qui semblaient appartenir à l'objet en (b), apparaissent avec un contraste moins important en (c) grâce à l'ajout d'une rétro-projection. Schémas tirés de [EARR15]

1.2.4 Reconstruction algébrique

Pour éviter les artefacts de reconstruction mentionnés ci-dessus, on peut également utiliser une approche itérative. Contrairement aux approches analytiques, les méthodes itératives utilisent une expression discrète et matricielle du problème de reconstruction tomographique : $p=Rf$, p étant les projections expérimentales, R la matrice de projection et f l'objet à reconstruire. Un système d'équations de grande taille est créé, et les méthodes itératives consistent alors à inverser ce système, c-à-d à rechercher une solution f en connaissant p et R . La reconstruction est améliorée itération après itération en comparant les projections des reconstructions intermédiaires Rf avec les projections initiales p . Ainsi, on peut optimiser la reconstruction en minimisant la différence entre les deux. Généralement, cette minimisation se fait en choisissant deux paramètres, à savoir un coefficient de relaxation

(compris entre 0 et 1) souvent noté λ qui pondérera chaque rétro-projection résiduelle, et le nombre d'itérations que fera l'algorithme.

L'algorithme ART (Algebraic Reconstruction Technique) [GoBH70] basé sur l'algorithme de Kaczmarz [Kacz37], compare chaque pixel de l'ensemble des projections intermédiaires et initiales et modifie la reconstruction après chaque comparaison.

La même technique peut être utilisée en comparant cette fois-ci l'ensemble des projections sommées et non pas chaque pixel de chaque projection. Cette technique est nommée SIRT (Simultaneous Iterative Reconstruction Technique) [Gilb72] et son principe est résumé dans la Figure 9. SIRT est plus robuste face au bruit ou aux variations d'intensité dû au contraste de diffraction. Cependant, cet algorithme est plus lent à converger qu'ART.

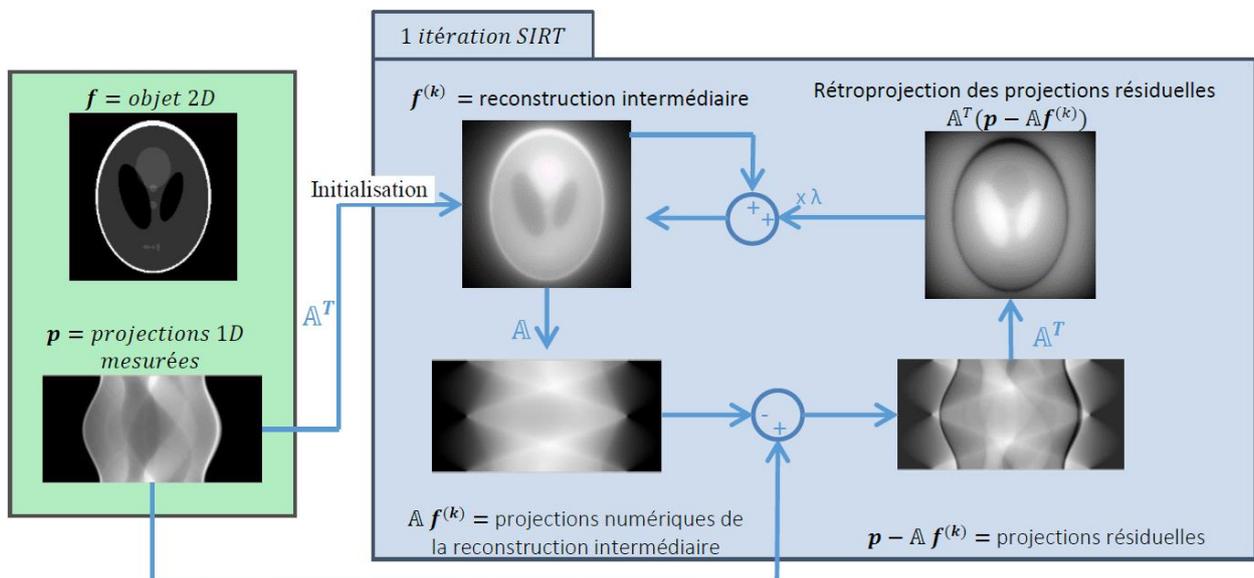


Figure 9 : Principe de la technique de reconstruction itérative SIRT. Tiré de la thèse de T. Printemps [Prin16]

Il existe également un algorithme qui se place entre ART et SIRT nommé SART (Simultaneous Algebraic Reconstruction Technique). Celui-ci compare non pas chaque pixel ou l'ensemble des projections, mais chaque projection angulaire intermédiaire avec les initiales. L'algorithme fonctionne généralement avec une itération seulement. Il est donc moins sensible au bruit qu'ART tout en étant plus rapide que SIRT [AnKa84].

1.2.5 Tomographie discrète

Il est possible d'ajouter des contraintes à ces algorithmes itératifs dans le but d'améliorer la qualité de la reconstruction, en particulier en présence de bruit ou lorsque le nombre de projections est très limité. L'algorithme DART (*Discrete ART*), par exemple, utilise comme information à priori le nombre et la valeur en intensité des niveaux de gris correspondant aux matériaux présents dans le volume. Une première reconstruction est effectuée avec ART (ou SIRT). Ce volume est segmenté pour séparer les pixels de frontière des pixels hors frontière. Des reconstructions et segmentations intermédiaires sont ensuite effectuées, mais seulement sur les pixels de frontière. Il a été montré que DART était supérieur aux algorithmes classiques lorsque le niveau de bruit est faible, et lorsque la couverture angulaire est complète. Il a trouvé ses premières applications au service de la tomographie électronique pour l'analyse de particules de catalyseurs pour des nanotubes [BBVS07], [BBSK09] ou d'une zéolithe 4 [BLL09].

1.2.6 Reconstruction par acquisition comprimée

Des algorithmes de type « *compressive sensing* » ou acquisition comprimée [CaRT06, Dono06] sont apparus récemment dans le domaine de la tomographie électronique, pour la reconstruction d'objets à partir de données fortement sous-échantillonnées. Ces algorithmes font l'hypothèse que l'objet est parcimonieux dans une certaine base de représentation, et le reconstruisent via un problème d'optimisation convexe en imposant la parcimonie. La norme l_1 du gradient de l'objet est appelée « variation totale » (total variation, *TV*) et est communément utilisée en tomographie électronique [CGBM14, GVBH12, HOAL14, LSMH13, SGPA17, SHLF11]. La variation totale généralisée (total generalized variation, *TGV*) [HHHK19] et la transformée par ondelettes [NPLH13] ont aussi été appliquées à des reconstructions analytiques.

1.3 Un rapide historique de la tomographie électronique

1.3.1 Les débuts en biologie

Après la découverte de la transformée de Radon au début du XX^{ème} siècle, Bracewell y a trouvé une première application en radioastronomie en 1956, suivi par Cormack qui a établi les fondements de la tomographie aux rayons X en 1963 [Corm63]. La théorie de

Cormack fut mise en pratique en 1971 par la mise au point du premier scanner à rayons X par Hounsfield [Houn00]. Leur invention permit d'obtenir des reconstructions 3D du corps humain, ce qui leur a valu le prix Nobel de médecine en 1979. En parallèle, les premières utilisations de la tomographie en TEM ont fait leur apparition en 1968. Klug et De Rosier ont reconstruit une macromolécule biologique à partir d'une seule projection grâce à sa symétrie hélicoïdale [DeKl68]. La même année, Hoppe *et al.* ont pour leur part démontré qu'avec assez de projections, un objet asymétrique pouvait correctement être déterminé en 3D [HLKP68]. Enfin, un autre résultat important fût l'amélioration du signal sur bruit dû à l'utilisation de plusieurs images (projections) d'un même objet sous différents angles de vue, comme cela fût montré dans la méthode du montage polytropique, où une image moyenne est calculée par sommation pondérée simple d'une série de telles projections [Hart68]. La biologie fût donc le premier domaine dans lequel la tomographie électronique trouva sa place. Par conséquent, la méthode fut utilisée principalement en mode champ clair ou en anglais *bright field* (BF). Ce mode d'imagerie répond assez bien au critère de projection : d'une part l'intensité diminue en fonction de l'épaisseur traversée en raison de l'absorption, d'autre part, l'absence assez systématique de phase cristallisée dans la matière vivante contribue à assurer une meilleure validité de l'hypothèse de linéarité du signal.

1.3.2 Son arrivée en sciences des matériaux

A partir des années 90, la tomographie électronique a commencé à être utilisée de manière routinière en science des matériaux grâce notamment à l'arrivée du premier système commercial pour l'acquisition des données tomographiques dans un TEM [DTHK91], [Kost92]. Les premiers échantillons observés ne présentaient que peu, voire pas de zones cristallines (de façon analogue aux échantillons biologiques), une condition nécessaire, ou au moins préférable, pour la tomographie électronique en mode BF. En effet, les échantillons cristallins engendrent des variations d'intensité dues à la diffraction causée par l'arrangement des plans atomiques qui invalident ainsi le critère de projection. Parmi ces échantillons non- ou peu cristallins, on trouve les catalyseurs, qui ont fait depuis l'objet de nombreuses études en 3D [Erse15, JYWS03, Zies04]. Parmi cette classe de nanomatériaux, on peut citer les zéolithes, formées de silice mésoporeuse (2-30 nm) dont les pores nanométriques ont suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine de la catalyse car ils leur confèrent une grande surface active. Leur présence a fait de la tomographie électronique la méthode de choix pour leur caractérisation.

On peut citer comme exemples d'études dans la littérature : la mise en évidence de nanoparticules à la surface de zéolithes ou à l'intérieur de mésopores [KZVJ00], l'observation de la formation des pores par extraction d'aluminium dans ceux-ci [JaKJ01] ou encore de SBA-15, un autre type de silice mésoporeuse dont l'analyse 3D révèle la courbure des pores [JoKo02].

1.3.3 La tomographie en mode (HA)ADF-STEM

Suite à ces publications, la tomographie électronique a gagné en popularité dans le domaine de la science des matériaux. Cependant, la plupart des matériaux d'intérêt étant cristallins ou semi-cristallins, le besoin d'un nouveau mode d'imagerie autre que le champ clair s'est fait sentir. Un autre type d'imagerie a alors été utilisé, reposant cette fois-ci sur le mode STEM : *Scanning Transmission Electron Microscopy*. Le STEM utilise un faisceau fortement focalisé formant une sonde de taille typiquement entre 5 et 0.1 nm, les plus petites tailles obtenues à l'aide de correcteurs des aberrations optiques offrant la possibilité d'une imagerie à l'échelle atomique. La zone imagée est alors « balayée » par cette sonde, en gardant sa direction parallèle à l'axe optique. L'image complète est formée par la collecte d'électrons ayant traversé l'échantillon. Divers détecteurs sont placés en sortie de l'échantillon, chacun collectant des électrons issus de différentes interactions avec les atomes, ce qui se traduit par des angles de diffusion différents et par des images à fond (appelé aussi champ) clair ou sombre. Le mode STEM a été très largement développé depuis plusieurs décennies et bénéficie aujourd'hui du développement des canons à électrons de type FEG (*Field Emission Gun*) et des correcteurs d'aberrations [Penn17], qui permettent l'obtention de sources très fines d'une grande brillance. Il est très important pour l'imagerie analytique, notamment pour l'utilisation des modes STEM-(HA)ADF ou STEM-EDX qui nous intéressent particulièrement.

Les images en STEM fond (ou champ) clair, ou *Bright Field (BF)*, sont réalisées à partir d'un détecteur à faible angle de collecte placé sur l'axe optique, cf. Figure 10 [COLLIEX96].

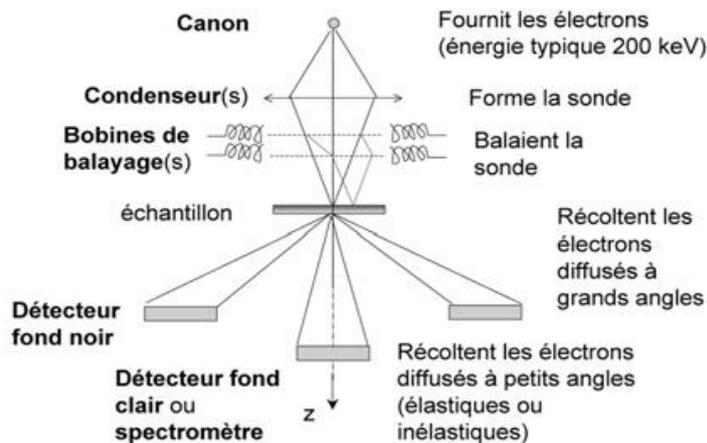


Figure 10 : Schéma du principe de fonctionnement du mode balayage du microscope électronique.

Dans cette configuration, c'est le faisceau directement transmis et les faisceaux diffusés à très faibles angles par rapport à la direction du faisceau incident (typiquement < 40 mrad) qui formeront l'image. Les électrons diffusés à ces angles correspondent aux interactions élastiques (diffraction de Bragg incluant le faisceau transmis sans déviation) et aux interactions inélastiques (transfert d'énergie vers les niveaux électroniques des atomes de la cible, à la base des méthodes d'analyse spectroscopiques EDX et EELS).

Les détecteurs annulaires de champ sombre (*Annular Dark Field* ou *ADF*, cf. Figure 10) récupèrent quant à eux de moins en moins d'électrons élastiques lorsque les angles de collecte augmentent. A partir d'environ 100 mrad (soit $> \approx 5^\circ$), le signal est plus significativement incohérent : les électrons diffusés ont perdu une très faible partie de leur énergie du fait d'interactions inélastiques avec les atomes lorsque ces derniers vibrent en dehors de leur position d'équilibre. Ce dernier phénomène, *Thermal Diffuse Scattering* en anglais, peut en pratique être considéré comme élastique car la perte d'énergie des électrons dans ce cas est négligeable comparée à l'énergie des électrons incidents ($\Delta E \approx 10^{-1}$ eV $\ll V \approx 10^5$ eV) [ShYa03]. On parle alors de *STEM-(HA)ADF (High Angle ADF)*, par opposition à l'ADF pour de plus faibles angles, où la contribution de diffraction est encore significative. Les images *(HA)ADF* ainsi obtenues possèdent un contraste fortement lié au numéro atomique Z , le *Z-contrast* [Penn11, TrHP79] : l'intensité est liée au numéro atomique Z selon une loi de variation en Z^α , avec α proche de 2 en conditions *(HA)ADF* et se rapprochant de 1.5 avec des angles de collecte plus faibles en *ADF* [CrLI75]. Ce mode est donc particulièrement important pour les échantillons de transistors et mémoires qui nous intéressent et qui sont constitués de zones cristallines et d'éléments lourds très diffusants.

La tomographie électronique a largement bénéficié du mode (HA)ADF qui a permis d'étendre l'analyse 3D à toute une gamme de matériaux jusqu'alors très difficile à caractériser par la technique. L'un des premiers papiers relatant une application de la tomographie en mode (HA)ADF-STEM est celui de P. A. Midgley *et al.* qui l'illustre sur un échantillon de silice mésoporeuse encore une fois, décorée par des nanocatalyseurs bi-métalliques cristallins de palladium-ruthénium [MWTJ01]. Dès lors, ce mode de tomographie électronique a été très utilisé pour l'analyse 3D de matériaux, notamment de catalyseurs, matériaux très importants pour de nombreuses applications dans la production et le transport de combustibles, carburants, composés chimiques, dans l'industrie alimentaire ou encore la réduction d'émissions de gaz [ZeJJ13], [Hung19]. Ce mode d'imagerie a aussi permis à la tomographie électronique de se développer dans le domaine de la microélectronique, pour l'analyse 3D de défaillance ainsi que l'extraction d'information morphologique et dimensionnelle de nanodispositifs [KVSO05].

1.3.4 La microscopie électronique confocale à balayage

Une autre méthode d'analyse 3D en microscopie électronique apparaît dans la même période (début du XXI^{ème} siècle) : la microscopie électronique confocale à balayage ou en anglais Scanning Confocal Electron Microscopy (SCEM). S'inspirant de son quasi-homologue dans la microscopie optique Scanning Confocal Optical Microscopy, elle a été rendue possible suite à un brevet déposé par Nestor J. Zaluzec et permet de « scanner » un échantillon en chaque point de son volume, c'est-à-dire non seulement en balayant le plan (x,y), mais également dans l'axe Z en focalisant de manière adéquate la sonde STEM [Zalu03]. A titre d'exemples, cette technique a été utilisée pour imager des structures enterrées de circuits intégrés en mode BF-STEM [FrLZ02] mais aussi en mode ADF pour observer des nanoparticules de platine mesurant 2 à 20 nm de diamètre sur un support de carbone [HWSM12]. L'inconvénient principal de cette technique est sa résolution anisotropique, limitée actuellement par les aberrations chromatiques du microscope [NBKH06].

1.3.5 La tomographie à l'échelle atomique

L'arrivée de microscopes électroniques corrigés en aberrations sphériques a permis d'améliorer la limite de résolution telle que décrite dans le travail de Scherzer [Sche49] qui exprime une limite de résolution (résolution communément appelée de Scherzer), imposée par cette aberration au niveau de la lentille objectif. Le mode d'imagerie « *High Resolution*

Transmission Electron Microscopy » (HRTEM) consistant à imager les colonnes atomiques d'un cristal a ainsi été considérablement améliorée au fil des années grâce aux générations successives de correcteurs : la résolution de 1.4 Å, atteinte dans les années 90 [HRUS98], a été abaissée à 0.5 Å [ERKD09] en mode TEM BF. L'avènement des correcteurs d'aberrations ont rendu plus simple l'imagerie à haute résolution, ce qui a pu être mis à profit pour tenter des expériences de tomographie résolues atomiquement.

L'utilisation de modèles a priori pour reconstruire la structure 3D de cristaux à partir d'une ou plusieurs projections a ainsi été proposée. Jinscheck et al. ont montré que l'utilisation de quelques projections TEM BF à haute résolution en axe de zone conjointement à une reconstruction de la fonction d'onde électronique à la sortie de l'échantillon, permettent de reconstruire la maille cristalline d'un matériau [JBCK08]. La tomographie discrète, utilisant le fait que les cristaux sont de nature discrète, a été employée dans cette étude. Les résultats obtenus ont été validés expérimentalement et la technique a été appliquée sur des échantillons pour la détection d'atomes d'or. Il est important de rappeler que les approches en tomographie discrète nécessitent de pouvoir définir des classes de niveaux de gris (d'intensité) dans les images, ce qui se prête bien à la reconstruction de positions atomiques dans les échantillons cristallins.

De même, Sadan et al. ont montré des reconstructions 3D de particules de type MoS₂ fullerène et contenant des défauts atomiques, résolus à l'échelle de 2-3 Å grâce à un réglage dans les négatifs de l'aberration sphérique, le tout sous une faible tension d'accélération en mode champ clair [SHWE08]. On peut également citer deux papiers dans lesquels des simulations d'un échantillon de dioxyde de cerium (CeO₂) ont été réalisées pour tester plusieurs conditions expérimentales permettant d'atteindre la résolution atomique en 3D, en comparant l'utilisation de microscopes avec et sans correction d'aberrations sphériques, et à différentes tensions d'accélération [SaRM10, SaXM09].

Pour ce qui est du mode STEM, le montage d'un correcteur sur le système d'illumination condenseur permet de réduire la taille de la sonde qui sera balayée sur l'échantillon, ce qui conduit également à une amélioration notable de l'imagerie en STEM à l'échelle atomique : à ce jour, les sondes électroniques des microscopes corrigés au niveau condenseur sont très nettement sub-Angström [Penn17]. Jusqu'à récemment, cette résolution n'était pas atteinte

en tomographie électronique et ce pour de nombreuses raisons : un trop petit nombre de projections, l'imprécision dans la localisation de l'axe de tilt et sa possible variation durant l'acquisition, les instabilités mécaniques durant l'acquisition, l'alignement imparfait des images ou encore l'endommagement du matériau sous le faisceau électronique. La résolution en tomographie 'tiltée' est ainsi communément d'environ 1 nm³. Grâce aux performances de résolution en STEM corrigé, de nombreux travaux ont démontré l'intérêt de ce mode pour une tomographie à l'échelle atomique. Sur la base d'un signal incohérent en mode (HA)ADF, Li et al. ont reconstruit des nano-agrégats d'or à l'aide d'une seule projection hautement résolue en déduisant le nombre d'atomes dans chaque colonne de son intensité (HA)ADF [LYVP08].

Avec seulement deux projections et un algorithme basé sur la théorie de l'estimation, une nanoparticule bimétallique composée d'argent et d'aluminium a pu être reconstruite en 3D à l'échelle atomique [VBRE11]. La même année, une étude de nanocristaux en structure cœur(PdSe)-coquille(CdSe) a également pu être menée grâce à cette technique [BCHV11].

En 2012, Scott et al. atteignent l'impressionnante résolution de 2.4 Å pour la reconstruction d'une nanoparticule d'or mesurant 10 nm avec une série tiltée plus complète en mode (HA)ADF-STEM [SCMZ12]. C'est grâce à de nouvelles méthodes, en premier lieu d'alignement utilisant le centre de masse pour remplacer la traditionnelle méthode de la cross-corrélation et de reconstruction en second lieu, technique baptisée « *Equally Slope Tomography* » (EST) (cf. §.1.2.2) qu'ils ont réussi à améliorer la résolution dans la reconstruction finale.

En parallèle, l'utilisation d'algorithmes d'acquisition comprimée (cf. §.1.2.6) [GBVC12, GDVG13, HTKV15, SHLF11] ou de tomographie discrète comme l'algorithme DART (cf §.1.2.5) pour la caractérisation de nanoparticules métalliques [BGLV14] ont également permis d'atteindre la résolution atomique.

1.4 La tomographie électronique analytique

La tomographie électronique permet d'obtenir la morphologie 3D de matériaux à géométrie complexe. Cependant lorsqu'il s'agit de distinguer des régions constituées d'espèces chimiques très proches au sein d'un même échantillon, le contraste des images en mode (HA)ADF-STEM peut ne pas être suffisant. De plus, ce mode ne permet pas d'extraire une information quantitative sur la composition chimique. Puisque les électrons interagissent

de nombreuses façons avec la matière, on peut utiliser d'autres phénomènes issus de ces interactions pour former les projections.

A partir des années 2000, d'autres modes d'imagerie ont fait leur apparition en parallèle des modes champ clair/champ sombre en TEM conventionnelle, ou BF et (HA)ADF en STEM, ajoutant de l'information dans les projections acquises. Le premier mode consiste à former l'image à partir d'électrons filtrés en énergie, que l'on désignera par la suite par son acronyme anglais l'EFTEM pour Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy [MiWe03, Möln01]. Cette technique permet de créer des cartographies chimiques en choisissant l'énergie des électrons après qu'ils aient subi des pertes d'énergie caractéristiques suite à la traversée de l'objet. Ainsi, on peut sélectionner ceux relatifs à des éléments chimiques d'intérêt pour l'étude. Deux autres méthodes de spectroscopie ont aussi été couplées à la tomographie électronique, à savoir l'EDX et l'EELS [MöDI03]. Ces deux techniques s'utilisent avec le mode STEM, et dans le cas de l'EELS, c'est la seule chose qui la différencie de l'EFTEM qui elle s'effectue avec un large faisceau d'électrons mais dont le principe physique en aval est le même. Néanmoins, il est important de souligner que malgré le fait que ces techniques étaient jugées possibles, ce n'est qu'après de grandes avancées en instrumentation, en particulier l'amélioration des détecteurs pour l'EDX et des spectromètres pour l'EELS ainsi que l'apparition de nouvelles sources électroniques, qu'elles ont pu être utilisées. De plus, ces techniques ajoutent des contraintes particulières dans le processus d'acquisition et de traitement d'images. Elles nécessitent un temps d'acquisition plus long qu'en (HA)ADF ou BF afin de récupérer des spectres exploitables en termes de statistique, ce qui augmente les risques d'endommagement de l'échantillon. On acquiert ainsi souvent un nombre assez limité d'images hyperspectrales, ce qui requiert par la suite des algorithmes de traitement spectral et de reconstruction plus sophistiqués.

1.4.1 La tomographie en mode STEM-EDX

Dans ce mode, les projections constituant la 'série tiltée' permettant la reconstruction tridimensionnelle de l'objet seront constituées par des cartes EDX 2D acquises en STEM. Nous présentons donc essentiellement ici les bases de la spectroscopie EDX qui permet d'identifier la nature des éléments présents dans l'échantillon et d'en quantifier plus ou moins précisément la composition chimique. Dans les chapitres de résultats 3 et 4, nous verrons que

cette quantification reste cependant sujette à de nombreux problèmes pour certains échantillons, autant dans l'acquisition (longue durée d'exposition aux électrons pour récupérer assez de coups de rayons X, hétérogénéités d'absorption liées à la géométrie de l'échantillon ou à sa composition) qu'en traitement des données (très grande quantité de données à traiter, peu de projections, basse résolution liée à la 'poire d'interaction' bien connue au sein du matériau).

1.4.1a La microscopie électronique analytique basée sur la spectroscopie EDX

Sous l'impact des électrons du faisceau incident, des électrons « de cœur » des atomes de l'échantillon sont éjectés, ce qui conduit à une émission de rayons X caractéristiques par désexcitation radiative telle qu'illustrée sur la Figure 11. Les énergies de ces photons sont généralement comprises entre 0 et 40 keV.

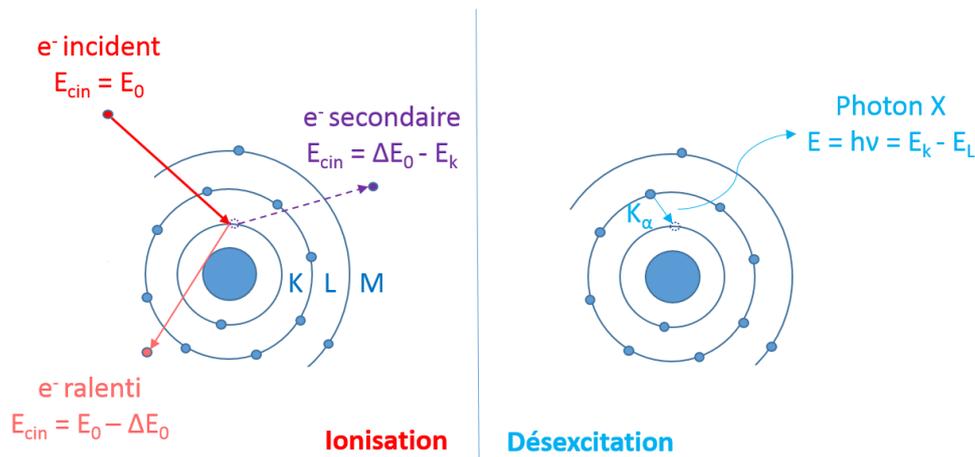


Figure 11 : Schéma du phénomène d'émission d'un photon X dans un TEM.

D'autres rayons X sont également produits par l'interaction du faisceau électronique avec les atomes. Ceux-ci proviennent de la décélération des électrons lorsqu'ils arrivent à la surface de l'échantillon, la perte d'énergie liée à ce freinage étant compensée par la génération de photons X. Ces derniers produisent, dans les spectres EDX, un signal continu dit de fond, appelé communément *Bremsstrahlung* (littéralement « radiation de freinage »). Celui-ci est intense dans les basses énergies puis s'atténue lorsque l'énergie augmente. Ce signal fausse l'analyse quantitative des coups de photons X caractéristiques des éléments présents et peut même les masquer s'il est du même ordre que ceux-ci. Nous verrons au chapitre 2 dans la section §2.3.3 comment traiter les spectres obtenus afin d'éliminer ce signal.

Le lien entre les rayons X générés suite à l'interaction électrons–matière et la nature des atomes dont cette dernière est composée a été pour la première fois décrit dans la publication d'Hillier & Baker en 1944 [HiBa44]. Suite à cela, le premier essai d'instrumentation d'un système de microanalyse élémentaire, appelé analyseur par micro sonde électronique en anglais *Electron Probe Micro Analyzer* (EPMA) a été réalisé par Raimond Castaing en 1951 [Cast51]. Ce travail pionnier en microanalyse était dédié à des échantillons épais afin d'en sonder le volume et non seulement sa surface.

Un peu moins d'une décennie plus tard, on voit apparaître le premier microscope électronique pour la microanalyse ou *Electron Microscope Micro Analyzer* (EMMA), fabriqué par Duncumb dans les années 1960 et fondé sur ses travaux [Dunc60]. La motivation pour la création de ce microscope vint des avantages à étudier un échantillon transparent aux électrons plutôt qu'épais, permettant de mettre de côté des facteurs correctifs dans les relations de quantification des éléments que l'on verra dans la section 1.4.1c.

1.4.1b Les détecteurs EDX

Afin de capter les photons X émis par l'échantillon, les TEM analytiques ont été munis de détecteurs à base de semi-conducteurs. Les électrons de la bande de valence de ces matériaux absorbent l'énergie du rayon X, créant ainsi des paires électrons-trous en faisant passer ces électrons dans la bande de conduction. Sachant que l'énergie pour créer ces paires est faible (3,8 eV pour le silicium, 2,9 eV pour le germanium), pour un rayon X dont l'énergie est de l'ordre de 1000 eV, beaucoup de paires sont générées. Il en résulte une charge qu'il est possible de transformer en une tension interprétable par un ordinateur. Le nombre de paires étant proportionnel à l'énergie du rayon X incident, l'ordinateur interprétant les tensions aux bornes du détecteur est capable de disperser les « coups » de chaque photon en fonction de leur énergie sur un spectre. C'est pourquoi ces détecteurs sont appelés EDX(S), pour Energy-Dispersive X-ray (spectroscopy).

Les premières générations de détecteurs, le plus souvent à base de Silicium dopé Li, ont été progressivement remplacés depuis 2 décades par de nouveaux systèmes ne nécessitant pas d'être refroidis, ce qui évite l'utilisation contraignante d'un *dewar* contenant de l'azote liquide. Ce type de détecteur EDX plus performant est le détecteur de silicium à diffusion ou Silicon Drift Detector (SDD). Il surpasse ses prédécesseurs car il a un meilleur taux

de comptage des rayons X et une résolution de 125 eV, et il peut être utilisé à température ambiante [GaRe84, LEHK96].

1.4.1c Les méthodes de quantification

Il existe plusieurs méthodes de quantification absolue ou relative des spectres EDX: la méthode des k-facteurs de Cliff&Lorimer [Cilo75], celle dite des Zéta-facteurs [WaWi06] et celle de la section efficace ou *cross section* [MSHO16].

Méthode des k-factors

Cliff et Lorimer ont proposé en 1975 une relation de proportionnalité entre le ratio des intensités I_A , I_B et des fractions atomiques C_A , C_B de deux éléments A et B. Cette relation s'exprime grâce à un coefficient de proportionnalité, nommé *k-factor*, prenant en compte plusieurs données expérimentales issues d'échantillons de référence [Cilo75]. En supposant que l'échantillon forme un système binaire décrit par $C_A + C_B = 1$, on obtient la relation (6) :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (6)$$

Cette méthode peut être étendue à un nombre d'éléments plus grand en recréant des équations identiques à la relation 6 pour chaque paire d'éléments. Les facteurs-k sont ainsi liés par paires d'éléments AB, BC etc... par la relation (7) :

$$k_{AB} = \frac{k_{AC}}{k_{BC}} \quad (7)$$

La détermination de ces facteurs est faite le plus souvent à l'aide d'étalons de référence composés d'au moins deux éléments et en principe analysés dans les mêmes conditions d'acquisition que pour l'échantillon d'intérêt. La détermination du facteur-k se fait alors par simple décompte simultanée des rayons X émis par les deux éléments, lorsqu'on passe l'échantillon au TEM. Il est préférable de faire ces acquisitions simultanées en conservant un élément fixe afin de pouvoir obtenir n'importe quelle combinaison d'éléments à l'aide de la relation (7). Cela est souvent fait par rapport au Si, élément fréquemment utilisé comme substrat pour la fabrication des échantillons. On obtient donc une table de facteurs notés k_{ASi} , A étant l'élément d'intérêt.

Afin que les intensités obtenues puissent aboutir à une analyse quantitative de l'élément dans l'échantillon, il est nécessaire :

- Que la stœchiométrie de l'échantillon soit bien connue
- Que l'amincissement de l'échantillon soit possible et ne modifie pas sa chimie
- Qu'il n'y ait pas d'effets d'absorption ou de canalisation
- Que la chimie de l'échantillon ne soit pas modifiée par l'exposition aux électrons

Créer un échantillon répondant à tous ces critères est très compliqué même si l'utilisation de composés particuliers peuvent faciliter la fabrication de certains d'entre eux, comme des minéraux écrasés ou bien des verres cristallisés sous forme de micro-goutelettes [GrSt84, Sher89, WiCa09a]. De plus, dans le cas de la détermination de facteurs-k par rapport au Si, les rayons X du silicium peuvent être absorbés par le ou les éléments présents au sein même de l'échantillon. Pour pallier ce problème, Wood et al. ont proposé de déterminer ces facteurs en fonction du fer, qui est plus lourd et qui crée des composés bien plus résistants sous le faisceau électronique [WoWG84].

Malgré ces astuces de fabrication, les difficultés ajoutées au manque de statistique lié à l'utilisation de matériaux fins et fragiles sous le faisceau, limitent grandement la fiabilité de la méthode, bien qu'elle soit aujourd'hui encore la plus utilisée car implémentée dans la plupart des logiciels commerciaux permettant une quantification par EDX.

Il est également possible de calculer théoriquement ces facteurs-k, cependant les erreurs sur ceux-ci sont plus élevées que dans le cas d'une détermination expérimentale. L'expression pour cela découle directement du principe de génération des rayons X suite à l'excitation d'un atome par un électron suffisamment énergétique :

$$k_{AB} = \frac{1}{2} \frac{(Q\omega a)_A A_B \varepsilon_A}{(Q\omega a)_B A_A \varepsilon_B} \quad (8)$$

Avec :

A la masse atomique de l'atome

Q section efficace d'ionisation de l'atome

ω le rendement de fluorescence (probabilité de créer un rayon X caractéristique)

ε efficacité du détecteur

a probabilité relative de créer un rayonnement issue d'une transition vers la même couche électronique (entre $K\alpha$ et $K\beta$ par exemple).

Méthode des ζ - factors

Le principal avantage des facteurs ζ est que, contrairement aux facteurs k , ils peuvent être déterminés expérimentalement en utilisant des éléments purs de référence. Ces échantillons de référence sont plus abordables que les alliages de composition connue qui requièrent les facteurs k . Ils sont aussi plus faciles à fabriquer et leur chimie n'est pas modifiée par les techniques d'amincissement. Cette méthode permet également de calculer l'épaisseur massique de l'échantillon, ce qui n'est pas possible avec les facteurs k , et de donner non plus une quantification relative avec des ratios, mais absolue, ce qui peut être un avantage comme un inconvénient. L'utilisation de ratios dans les facteurs k était vouée notamment à éviter l'influence des fluctuations du courant de sonde, liés aux instabilités du système d'illumination. Ces phénomènes étaient bien plus fréquents à l'époque des EPMA et avaient des conséquences non-négligeables lors du calcul des facteurs- k ou lors des acquisitions expérimentales pour lesquelles on souhaitait une quantification. A présent, ces inconvénients ont été réduits dans les nouveaux microscopes électroniques analytiques, ce qui rend une quantification absolue telle que celle des facteurs ζ possible et plus appropriée. Un dernier avantage est que cette méthode peut incorporer plus facilement une correction d'absorption (pouvant être dû à des effets d'ombrages extérieurs ou internes à l'échantillon) grâce à l'indépendance du facteur ζ au courant du faisceau, au temps d'acquisition, à la composition de l'échantillon et à l'épaisseur massique [WaWi06]. Cependant, ces derniers paramètres expérimentaux se doivent d'être connus pour les calculs de quantification, comme le montre la relation impliquant le facteur ζ (9) et la relation (10) donnant la dose électronique D_e totale reçue par l'échantillon :

$$\rho t = \zeta_x \frac{I_x}{C_x D_e} \quad (9)$$

$$D_e = N_e I_p \tau \quad (10)$$

Avec :

x : l'élément considéré

C_x : sa concentration massique ou atomique,

I_x : son intensité nette dans le spectre EDX,

ρ : sa masse volumique,

t : l'épaisseur de l'échantillon

N_e : le nombre d'électron

I_p : Le courant de sonde

τ : le temps total d'acquisition

Pour un composé binaire de deux éléments A et B, décrit par $C_A + C_B = 1$ (et de façon équivalente pour plus d'éléments), les relations de quantification des compositions absolues sont données par (11), qui sont les relations utilisées par les logiciels commerciaux :

$$C_A = \frac{\zeta_A I_A}{\zeta_A I_A + \zeta_B I_B} ; C_B = \frac{\zeta_B I_B}{\zeta_A I_A + \zeta_B I_B} ; \rho_t = \frac{\zeta_A I_A + \zeta_B I_B}{D_e} \quad (11)$$

Les facteurs k peuvent être définis par un rapport de facteurs ζ en suivant la relation (12) :

$$k_{AB} = \frac{\zeta_A}{\zeta_B} \quad (12)$$

Méthode des cross-sections

Cette dernière méthode en date est dérivée de la méthode des facteurs ζ et utilise la section efficace d'ionisation partielle (disponible en EDX) pour quantifier les éléments **[MSHO16]**. Cette section efficace peut être déterminée par la relation suivante dans le cas où les effets de canalisation peuvent être négligés (c'est-à-dire hors d'un axe de zone) :

$$\sigma_x = \frac{I_x}{D n_x t A} \quad (13)$$

Avec :

n_x : la densité atomique de x sous la sonde

A : l'aire d'illumination de l'échantillon par la sonde en atomes/m²

D : La dose électronique par unité d'aire d'illumination donnée par (14)

$$D = \frac{i\tau}{eA} \quad (14)$$

Avec :

e : La charge élémentaire électronique

i : Le courant de sonde

τ : le temps d'acquisition par pixel ou dwell time

La relation (13) est inspirée des calculs de section efficace dans les images électroniques issues de mode ADF **[Rets74]**, et des seuils d'ionisation en EELS **[Hofe91, SCLH88]** comme décrit dans **[MSHO16]**.

La section efficace d'ionisation partielle est inversement proportionnelle au facteur ζ par la relation (15) qui prend en compte les différences d'unité de ρ pouvant intervenir dans leur définition pour exprimer en atomes.m⁻³ la densité en kg.m⁻³ **[MDOA15]** :

$$\sigma_x = \frac{A_r}{N_A \zeta_x} \quad (15)$$

Avec :

N_A : la constante d'Avogadro

A_r : La masse atomique relative

L'avantage majeur de cette méthode est qu'elle ne requiert pas de connaissances a priori sur l'épaisseur de l'échantillon. Cette propriété est notamment intéressante dans le cas de l'étude de nanoparticules (pour laquelle elle a été développée) qui ont une épaisseur difficile à évaluer : elle a ainsi été utilisée sur des nanoparticules de PtCo [Maca16] ou de PtPd de forme 'cœur-coquille' [MDOA15]. Elle possède par ailleurs les mêmes avantages et inconvénients que la méthode des facteurs- ζ dont elle est issue.

1.4.1d Les applications en science des matériaux de la tomographie STEM-EDX

Suite au développement de nouveaux canons à électrons augmentant le courant du faisceau, des nouveaux détecteurs EDX et des systèmes multi-détecteurs, la caractérisation de matériaux alors difficilement accessibles pour la tomographie électronique est devenue possible.

Des études ont pu être réalisées sur des nanoparticules composées de $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ utilisée comme cathode de batterie au lithium [GKGC13], ou encore sur la caractérisation de nanoparticules bimétalliques [SILH16, SMSB14].

La tomographie EDX a également été utilisée en complément de la tomographie STEM-(HA)ADF pour allier, par corrélation, la résolution obtenue en mode ADF et l'information chimique donnée par la spectroscopie EDX [ZGSB17, ZPAB18]. Le premier transistor à haute constante diélectrique a été caractérisé par tomographie STEM-EDX par Lepinay et al. [LLPE13]. On peut également citer la caractérisation de nanofils de silicium étudiés par cette technique [AABC17].

En parallèle de ces résultats expérimentaux, des modèles utilisant les trajets des rayons X émis ont été développés pour corriger les effets d'ombrage pouvant empêcher la quantification de certains échantillons lors de la reconstruction [BSFB16, XDSDL16]. En effet, les détecteurs sont positionnés dans le microscope et collectent selon un angle bien défini. Lors des changements d'orientation de l'échantillon pour effectuer les projections, la

géométrie de celui-ci ou des objets qui l'entourent (porte-objet, support de l'échantillon) peuvent entraîner une absorption préférentielle des rayons X pour certaines énergies. En fonction de la composition des matériaux étudiés et de la géométrie de l'échantillon, il se peut également que de « l'auto-absorption » se produise au sein même de celui-ci pour certains angles [BSFR17]. Par exemple, si on étudie un échantillon de type « cœur-coquille » avec une coquille constituée d'atomes plus lourds, ou de plus haute densité qu'au centre, les rayons X générés par ce dernier peuvent être absorbés par la coquille. Ainsi le spectre résultant contiendra un nombre de coups atténués pour les éléments légers du cœur, conduisant à une sous-estimation de leur concentration réelle [SXPB07].

D'une manière générale, les derniers progrès en tomographie électronique analytique n'ont pas porté sur les détecteurs ou sur l'amélioration de l'acquisition, mais plutôt sur l'utilisation de méthodes statistiques lors du traitement des données, ou sur l'optimisation des techniques de reconstruction.

L'utilisation d'algorithmes d'Analyses Statistiques Multivariées (ASM) [PaBr10, TiDu96] tels que la PCA (*Principal Component Analysis*) [HOAL14], la NMF (*Non-negative Matrix Factorization*) [ShMu18, STMT16] ou l'ICA (*Independent Component Analysis*) [RKSU16] est en fait de plus en plus répandue afin de pallier le manque d'informations lié à des acquisitions douces et rapides pour des échantillons sensibles sous le faisceau électronique en STEM-EELS et/ou STEM-EDX. On peut voir aussi l'utilisation de techniques de reconstruction comme l'acquisition comprimée ou *compressive sensing* (CS) qui permet de réduire la dose d'électrons reçu par l'échantillon en permettant de reconstruire le volume 3D à partir de peu de projections [EEMS18, SHLF11, ZPAB18].

1.4.2 La tomographie en mode EFTEM et STEM-EELS

1.4.2a Le Gatan Imaging Filter (GIF)

Une des méthodes pour récupérer de l'information chimique est d'analyser l'intégralité du faisceau électronique en sortie de l'échantillon dans un prisme magnétique. Ce dernier est capable de focaliser en différents endroits d'un détecteur les électrons en fonction de leur énergie.

Ainsi grâce à ce prisme, on peut soit récupérer un spectre de l'ensemble des électrons en fonction de leur énergie (EELS), soit sélectionner une fine plage de ces énergies et obtenir ainsi

une cartographie chimique liée à l'élément ayant fait perdre cette quantité d'énergie aux électrons du faisceau (EFTEM). Le mode EELS permet de connaître l'environnement chimique des éléments et de récupérer un plus grand nombre d'informations que le mode EFTEM, comme par exemple le degré de valence, la nature de la liaison chimique, la structure électronique ou les effets plasmoniques.

C'est grâce au filtre en énergie des électrons (Figure 12) pouvant être attaché à un TEM et développé par A.J. Gubbens et O.L. Krivanek en 1993 que l'EFTEM et l'EELS ont pu être utilisés en microscopie électronique [GuKr93]. Ce système a été ensuite commercialisé par la société Gatan™ le nommant *Gatan Imaging Filter* (GIF).

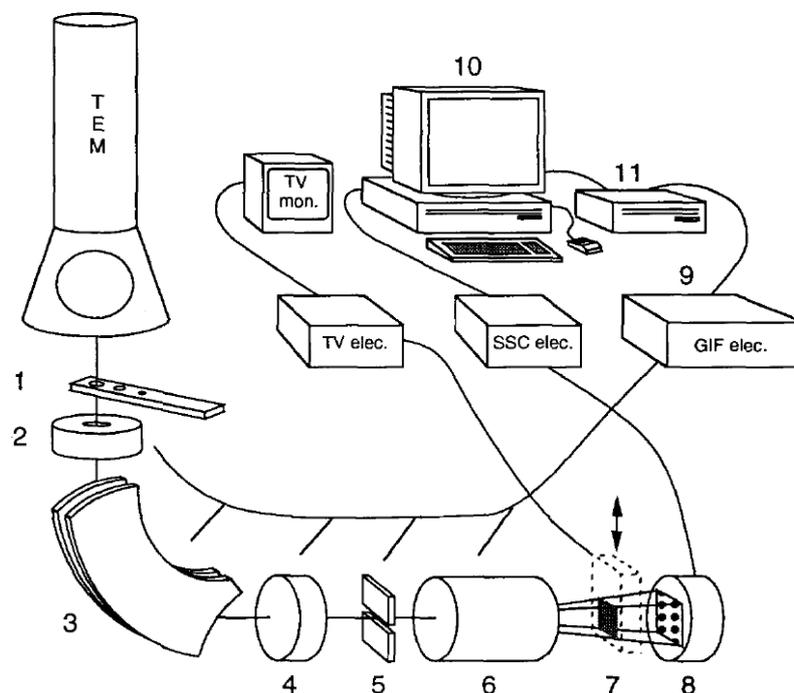


Figure 12 : Schéma du filtre énergétique : (1) diaphragme d'entrée du faisceau, (2) bobines de convergence, (3) prisme magnétique, (4) quadripôles de magnification de spectre, (5), fente de sélection en énergie, (6) ensemble de quadropôle-sextupôle pour l'imagerie, (7) caméra de télévision retractable, (8) camera CCD (Charge Coupled Device), (9) électronique du filtre, (10) ordinateur pour acquisition d'image, (11) ordinateur pour le contrôle du filtre (tiré de [GuKr93]).

1.4.2b Principes des tomographies EFTEM et STEM-EELS

En mode EFTEM, les images filtrées, contrairement à celles du mode BF, sont en principe peu sensibles au contraste de diffraction et présentent donc des intensités proportionnelles à l'épaisseur et la densité des matériaux étudiés, satisfaisant bien mieux les conditions de projection en tomographie que les images BF. A partir d'énergies sélectionnées

autour de seuils d'ionisation des éléments chimiques d'intérêt, des reconstructions 3D élémentaires peuvent ainsi être obtenues.

Le mode STEM-EELS conduit à des projections hyperspectrales dans lesquelles chaque pixel renferme un spectre EELS pouvant contenir plusieurs pics d'intérêt (Figure 13). Il est donc possible de reconstruire les volumes 3D correspondant à plusieurs éléments, contrairement à l'EFTEM où on doit présélectionner une fenêtre d'énergie par élément pendant l'acquisition.

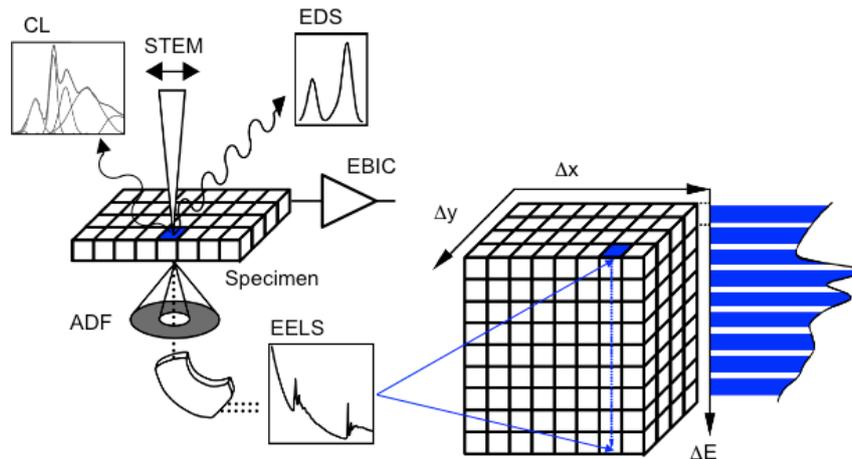


Figure 13 : Schéma d'une acquisition STEM engendrant la production de différents phénomènes pouvant être analysés par différentes techniques : CL (Cathodo-Luminescence), EBIC (Electron Beam Induced Current), EDS, ADF et EELS. Un cube de données représentant une image hyperspectrale STEM-EELS est aussi représenté.

Tiré de : <http://www.gatan.com/products/tem-imaging-spectroscopy/stem-pack-spectrum-imaging>

1.4.2c Applications des tomographies EFTEM et STEM-EELS en science des matériaux

La tomographie EFTEM a été utilisée en premier car initialement plus simple à réaliser que le STEM-EELS, donnant lieu à la caractérisation de plusieurs types d'échantillons. On peut citer à titre d'exemples [XSGM07] pour la caractérisation de nanoparticules polyédriques de CeO_2 ou encore des nanotubes de carbones dopés en azote [FEAI12]. A noter que ce mode était déjà utilisé dans le domaine de la biologie, non pas pour sa sensibilité chimique mais pour améliorer le contraste des images en ne sélectionnant que les électrons n'ayant pas subi de perte d'énergie (imagerie « zero-loss ») [KGTH97].

La tomographie STEM-EELS a été introduite ultérieurement à cause de temps d'acquisition nécessairement longs des projections induisant une modification trop importante de l'échantillon durant l'expérience. Les développements technologiques des canons à électrons (plus brillants), de nouveaux spectromètres ou détecteurs (plus sensibles) ont permis de

réduire ces temps d'acquisition tout en améliorant la résolution. L'utilisation de techniques d'Analyses Statistiques Multivariées, dont on parlera plus en détail dans le chapitre 2, a aussi contribué à réduire les temps d'acquisition ainsi que la tension d'accélération, en offrant une option de débruitage des spectres obtenus. On peut citer à titre d'exemple dans le domaine des matériaux appliqués à la micro-électronique la caractérisation d'un échantillon d'oxyde de cobalt de stœchiométrie Co_3O_4 antiferromagnétique, fabriqué comme une réplique de silice mésoporeuse [YEAP12]. Plus récemment, les approches 3D par STEM-EELS ont été étendues à d'autres études portant sur la localisation volumique de propriétés plus fines que la simple morphologie ou composition chimique des objets, comme des mesures 3D de résonances plasmoniques de nanoparticules [CRDS15, HSSH17, NPLH13], ou d'états d'oxydation [CFCM17, GMTZ16, TAPS16].

1.4.3 Caractérisation simultanée par tomographie STEM-EELS / EDX

Le mode STEM-EELS est plus adapté aux éléments légers tandis que le STEM-EDX permet une meilleure caractérisation des éléments lourds, ce qui rend ces deux méthodes complémentaires. De plus, l'EELS donne des informations sur l'environnement chimique des éléments que l'EDX ne peut fournir. L'idée d'avoir recours à l'utilisation simultanée des deux spectroscopies au service de la tomographie électronique pour caractériser de manière approfondie un échantillon est donc très pertinente.

On peut citer les travaux de S. Horiuchi qui a utilisé en 2D seulement la combinaison de ces méthodes pour la caractérisation d'une interface Cu/PPS (polyphénylène sulfide) dans laquelle l'EDX a servi à identifier les éléments, et l'EELS leur structure de valence [Hori14]. Il a pu être démontré ainsi qu'une réduction de l'oxyde de cuivre de stœchiométrie CuO en Cu_2O survenait à cette interface.

Une autre étude a été menée la même année en tomographie électronique analytique utilisant l'acquisition simultanée d'images hyperspectrales STEM-EELS et STEM-EDX [HOAL14]. Cet article montre la faisabilité d'une reconstruction 3D par ces deux techniques, utilisées sur un même alliage Al-Si contenant des précipités riches en Yb. Cette étude a permis d'observer la localisation des éléments Si et Yb dans l'aluminium et de vérifier que les résultats quantitatifs obtenus avec les deux techniques étaient cohérents.

1.5 D'autres techniques de tomographie à l'échelle nanométrique ou atomique

1.5.1 La tomographie par sonde ionique focalisée

Une des méthodes alternatives à la tomographie électronique concerne l'utilisation de la sonde ionique focalisée ou en anglais Focused Ion Beam (FIB), qui a connu un développement rapide et a acquis une certaine universalité de par son application possible à une très large gamme de matériaux inorganiques (métaux, céramiques, polymères...) ou biologiques. Ici, on coupe l'échantillon section par section à l'aide d'un faisceau d'ions, souvent de gallium (mais du xénon peut également être utilisé), et on acquiert à chaque coupe une image de la surface fraîchement révélée. Cette technique d'imagerie 3D destructive est appelée communément le « slice and view » ou littéralement en français « coupe et vue ». Le champ de vue pour cette technique est bien plus grand que celui de la tomographie électronique (quelques dizaines de microns contre une centaines de nanomètres pour la tomographie électronique), tout en offrant une résolution qui atteint à présent moins de 5 nm [DuSH02, KSDH04].

1.5.1a Les premiers FIB pour la tomographie

Dans les premières versions de FIB pour la 3D, l'image est formée à partir du même canon ionique qui s'occupe de sectionner l'échantillon, mais en utilisant un courant plus faible. Ce faisceau plus « doux » pour l'échantillon, engendre l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés, qui peuvent être récupérés pour former l'image.

1.5.1b Le FIB-SEM

Le FIB-SEM (nommé aussi *dual beam* ou *cross beam*) comprend un canon à électrons en plus de son canon ionique, permettant d'acquérir une image SEM de chaque coupe. L'utilisation d'électrons pour imager réduit les dégâts pouvant être faits à l'échantillon, ce qui améliore *à fortiori* la résolution finale.

1.5.1c Applications en science des matériaux

La largeur des faisceaux d'ions utilisés a progressivement diminué en passant sous les 10 nm grâce notamment à l'utilisation de sources ioniques à métal liquide [Forb97, Gamo97, GiSV99, Orlo93]. La nano-tomographie par cette méthode s'est alors considérablement développée au travers d'applications sur une très large gamme de 'types' de matériaux (à titre très indicatif et non-exhaustif : alliages métalliques [InMM01], céramiques (poreuses)

[HIGM04], dislocations **[KKHY15]**, matériaux plus ‘exotiques’ (à base de carbone **[NaWa19]**, à structure colloïdale par exemple **[HWWH19]**). Le FIB 3D peut aussi être couplé à de l’EDX pour l’analyse chimique 3D ou à la diffraction d’électrons rétrodiffusés (*EBS*D en anglais, pour *electron backscattered diffraction*) pour l’analyse de la microstructure et de la structure cristallographique de l’échantillon **[HoCa12]**.

Le FIB est également utilisé pour préparer les échantillons TEM qui doivent être d’une épaisseur d’environ 100 nm pour permettre une bonne traversée du faisceau d’électrons, ce que nous reverrons dans le chapitre 2.

1.5.2 La tomographie par sonde atomique

Aujourd’hui, la méthode d’imagerie 3D offrant la meilleure résolution est la tomographie par sonde atomique. A partir d’un échantillon taillé en forme de pointe, la méthode repose sur l’évaporation d’ions produite par application pulsée d’un champ électrique assistée ou non d’un laser. Les atomes évaporés sont captés sur un système d’écran bidimensionnel et analysés chimiquement par un spectromètre de masse à temps de vol. Un calcul de trajectoire permet de remonter à la position initiale 3D de l’atome dans la pointe. Le principe de la sonde atomique et la méthode ont été mise en œuvre par Müller et Bahadur en 1956 **[Müll56]**; l’ajout d’un spectromètre de masse à temps de vol fut réalisé une décennie plus tard **[MüPM68]**. On peut citer plusieurs ouvrages généraux présentant la technique et ses applications **[Gaul12, Lefe16, Mill14]**.

La sonde atomique tomographique présente des performances exceptionnelles : résolution atomique au niveau de la détection qui peut être préservée dans les reconstructions 3D (de résolution aisément sub-nanométrique), sensibilité excellente en termes de limite de détection. Cependant, elle reste assez difficile à mettre en œuvre. En effet, la préparation d’échantillon peut s’avérer délicate car elle nécessite de tailler, le plus souvent à partir d’un matériau massif, une pointe se terminant par un apex de moins de 100 nm de diamètre. Ce point est néanmoins en partie maîtrisé depuis l’avènement des FIB qui permettent d’usiner dans la forme de pointe voulue les matériaux même hétérogènes, et ce de manière assez systématique. Lorsque l’échantillon possède des éléments avec de fortes différences d’évaporation, la reconstruction finale peut être significativement faussée par des distorsions ou des aberrations de trajectoires. L’évaporation de certaines espèces nécessite par ailleurs

l'application d'un champ très élevé, ce qui peut conduire à la rupture de la pointe avant la fin de l'acquisition. Une étude par sonde atomique requiert donc en général de préparer plusieurs échantillons du même matériau.

Dans le domaine de la microélectronique, l'APT est beaucoup utilisée afin de déterminer des profils de dopage dans les dispositifs de la nanoélectronique, notamment les transistors [BGMB18, GDBS14]. On peut retrouver des exemples de caractérisation de transistors de types FinFET composés de canaux en Si [HXWZ20, KZST12], ou en SiGe [EGDV15, MaWS18], ou encore dans les transistors HEMTs à base de matériaux III-V à base de nitrure [RBST16], ou d'arsenic [HHMS16, KTMT18].

1.5.3 Corrélation entre techniques de tomographie en science des matériaux

Sachant que les techniques de tomographie ne sont pas toutes destructives, il est possible de corréler plusieurs techniques entre elles afin de combler les faiblesses de chacune et obtenir une caractérisation plus complète d'un échantillon. Ici nous ne parlerons que de la tomographie électronique (analytique) corrélée avec la tomographie par sonde atomique car elles opèrent aux résolutions qui nous intéressent pour caractériser les dernières générations de transistors et mémoires mentionnées en introduction (d'autres corrélations de techniques existent, comme le couplage de la tomographie aux rayons X avec la tomographie par FIB par exemple).

Sonde atomique et tomographie électronique sont compatibles car leur résolution est similaire bien que supérieure pour l'APT, mais surtout les deux techniques peuvent être appliquées sur le même échantillon. En effet, la contrainte d'avoir une pointe de rayon bien inférieur à 100 nm pour l'APT permet d'envisager son analyse préalable par tomographie électronique. Le fait qu'il soit préférable de disposer d'un échantillon suffisamment épais pour optimiser le nombre de coups de l'analyse EDX en tomographie analytique n'est pas rédhibitoire pour le passage à la sonde atomique car la pointe peut être reprise et réamincie par FIB entre les 2 techniques. Ainsi la corrélation de ces deux tomographies permet une analyse complémentaire où les faiblesses de chacune des techniques peuvent être partiellement compensées : par exemple, une reconstruction (HA)ADF-STEM peut être utilisée pour la correction de distorsions dans la reconstruction APT dû aux problèmes d'évaporation inhomogène [GDBS14]. La tomographie électronique (analytique) peut quant à elle profiter

de la meilleure sensibilité chimique de la sonde atomique pour apporter une information supplémentaire sur l'échantillon (par exemple : la distribution du bore).

Les études corrélatives appliquées à des matériaux semi-conducteurs concernent surtout la tomographie électronique en mode (HA)ADF ([**DMMM17**, **GDBS14**, **MPGG17**]). La corrélation de la tomographie STEM-EDX et APT a été appliquée à des alliages Alnico 8 [**GSZT16**]. On peut citer également un exemple de caractérisation de biomatériaux [**WLSK18**], où la tomographie STEM-EELS a été pour la première fois corrélée à l'APT.

1.6 Synthèse du chapitre

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, la tomographie recouvre un ensemble de techniques d'imagerie permettant d'obtenir l'information morphologique 3D d'un objet de diverses façons. Aujourd'hui en science des matériaux, l'intérêt est grandissant sur les matériaux semi-conducteurs que l'on retrouve dans les technologies de l'information, qui sont actuellement en plein essor. Les dispositifs électroniques associés ne cessent d'être miniaturisés et leur géométrie, autant que leur composition chimique, deviennent de plus en plus complexes afin d'améliorer leurs performances. Ces composants électroniques ne sont plus planaires mais présentent des reliefs sophistiqués, tout ça à une échelle nanométrique. Pour continuer d'optimiser et d'améliorer leur rendement énergétique, il faut maîtriser leur fabrication et comprendre les mécanismes impliqués lors de leur fonctionnement à cette échelle. Pour cela, il est nécessaire d'avoir une technique de caractérisation 3D, offrant une information précise sur la morphologie et la composition chimique, à l'échelle nanométrique voire atomique.

Les techniques remplissant ces critères sont peu nombreuses, essentiellement, l'APT, la tomographie FIB-SEM et la tomographie électronique analytique. Une fois l'échantillon préparé, les deux premières sont destructives tandis que la dernière ne l'est pas. La tomographie électronique a été utilisée pour la première fois en biologie puis, suite à l'amélioration des instruments de mesure et des algorithmes de reconstruction, a été élargie à la science des matériaux. Ces améliorations ont également permis de lui adjoindre des techniques d'analyse chimique telles l'EDX ou l'EELS. Pouvant être utilisée seule ou en corrélation avec d'autres techniques, la tomographie électronique analytique peut accéder aux informations recherchées. Cependant, elle reste assez délicate à mettre en œuvre pour

certaines matériaux, et surtout très lourde pour l'utilisateur tant pour l'acquisition des données que pour leur traitement.

L'objet de cette thèse porte sur ce dernier aspect. Nous proposons ici un premier pas vers une méthode permettant l'automatisation du traitement de l'ensemble des spectres d'une série de projections issues d'une acquisition de tomographie électronique en mode STEM-EDX.

Dans le chapitre qui suit, nous allons introduire les matériaux étudiés pendant nos travaux, ainsi que les problématiques qu'ils soulèvent. Dans ce même chapitre nous développerons les méthodes qui ont été utilisées pour répondre à celles-ci.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

2.1 Les types d'échantillons étudiés

Comme précisé dans l'introduction, les matériaux d'intérêt pour cette thèse sont les composants principaux des dispositifs de la microélectronique, à savoir les matériaux semi-conducteurs. Des résultats de caractérisation 3D chimique de matériaux constituant deux dispositifs électroniques en particulier seront exposés : les transistors et les mémoires à changement de phase. Nous allons brièvement présenter ici ces systèmes dont les caractéristiques récentes alliant miniaturisation, architecture 3D, dopage et chimie hétérogène, sont autant d'éléments qui justifient l'approche adoptée dans ce travail, à savoir la tomographie analytique en (S)TEM. Nous ferons également un rappel des principes de fonctionnement du TEM en modes STEM-(HA)ADF et STEM-EDX qui ont été utilisés pour la formation des images hyperspectrales de ces échantillons.

2.1.1 Les transistors à effet de champ

2.1.1a Généralités

Le premier échantillon qui a été étudié durant cette thèse est un élément constituant d'un composant électronique appelé transistor. Ce dernier est composé d'un matériau semi-conducteur relié à trois électrodes. Ce composant de base de l'électronique actuelle est utilisé dans les circuits électroniques pour de nombreuses fonctionnalités comme l'amplification ou la modulation de signal, le calcul de fonctions logiques ou la stabilisation de tension par exemple. Il en existe plusieurs types mais le plus courant aujourd'hui est le transistor à effet de champ d'organisation Métal/Oxyde/Semi-conducteur (Metal Oxide Semi-conductor Field Effect Transistor (MOSFET)). Parmi les plus grands fabricants de matériaux semi-conducteurs au monde, on peut citer Samsung, Intel, SK Hynix, Micron Technology et Broadcom Limited, qui regroupaient à eux seuls près de 45% du chiffre total de l'ensemble des fabricants en 2015 [Ellw19].

2.1.1b Principe de fonctionnement

Le MOSFET représenté par le schéma Figure 14 [Skot00], se comporte globalement comme un interrupteur. L'état de celui-ci (bloquant ou passant) est contrôlé par la tension notée V_{GS} aux bornes de deux de ses électrodes, à savoir la grille (G) et la source (S). Lorsque

cette tension est nulle, aucun courant I_{DS} ne s'établit entre la source et le drain (D) et l'état bloquant est obtenu. Au contraire, lorsque la tension V_{GS} est supérieure à une tension seuil appelée V_{th} , le passage du courant est permis entre ces deux électrodes. C'est donc le contrôle de la circulation des charges dans le canal situé sous la grille (entre la source et le drain) qui donne au transistor sa fonctionnalité.

Ce canal est formé par un matériau semi-conducteur, le plus souvent du silicium, dopé afin de lui octroyer un surplus de charges mobiles, qui peuvent être des électrons dans le cas d'un dopage n (atomes « donneurs », e.g. phosphore ou arsenic) ou des trous dans le cas d'un dopage de type p (« accepteurs », e.g. bore ou germanium). La source et le drain sont aussi très fortement dopées, du type opposé au canal, créant des structures p^+np^+ et n^+pn^+ . La grille étant polarisée, un oxyde dit « oxyde de grille » est placé sous celle-ci afin d'éviter le transfert de charges entre le canal et celle-ci Figure 14b.

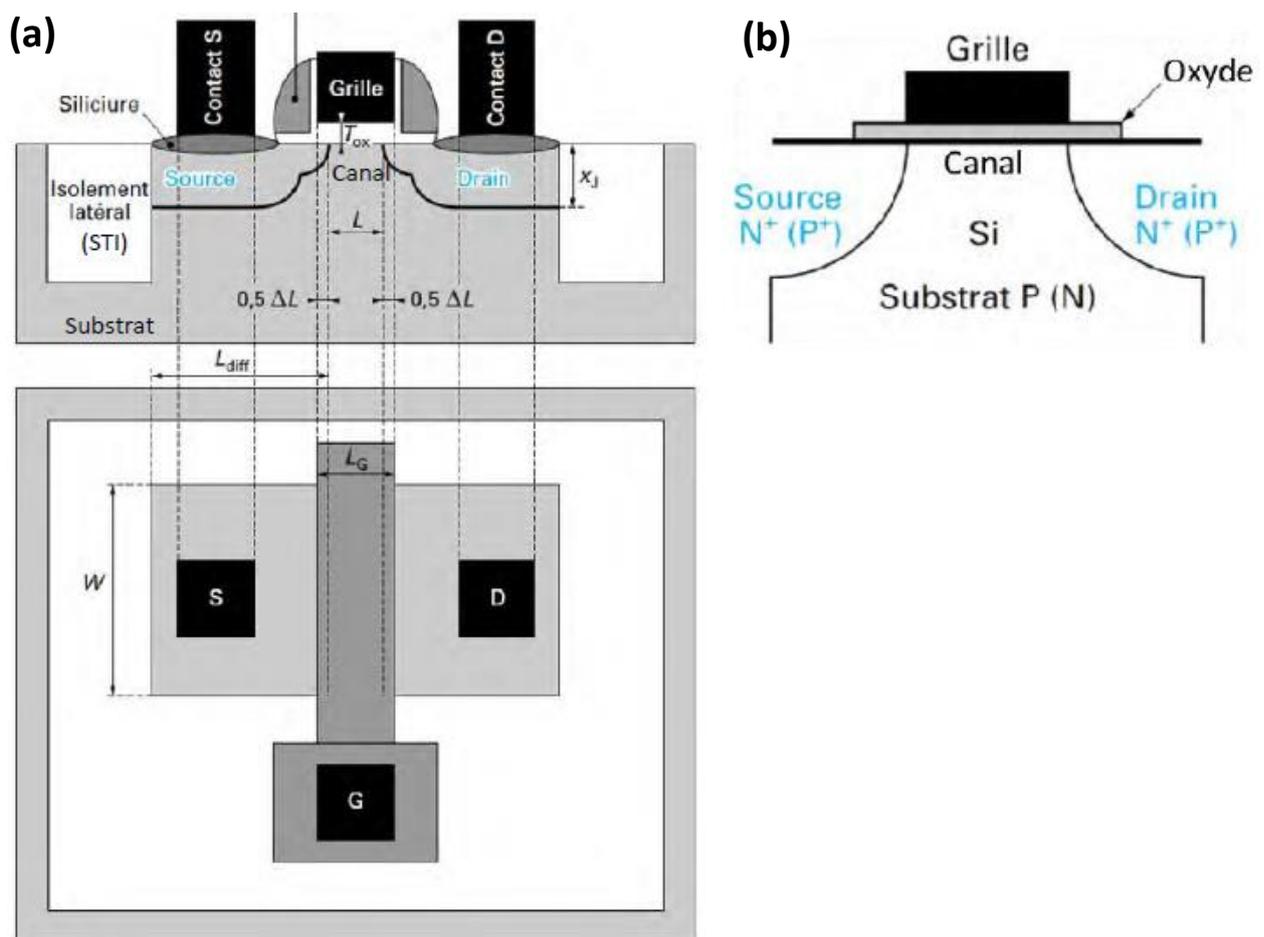


Figure 14 : (a) Schéma d'un transistor de type MOSFET classique vu en coupe et de dessus.
(b) Schéma plus précis du canal.

2.1.1c Critères de performances

Les performances de tels dispositifs sont dictées par plusieurs paramètres. En particulier le courant de fuite I_{off} qui détermine la consommation du transistor et I_{on} , le courant I_{DS} qui est transmis entre la source et le drain dans l'état passant une fois stabilisé. Le dernier paramètre qui mesure les performances des transistors est son gain, donné en (16) par le rapport des variations du courant I_{DS} et celles de la tension V_{GS} :

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \quad (16)$$

2.1.1d Stratégies d'amélioration

Réduction de taille

Pour améliorer les critères ci-dessus, on peut procéder à une miniaturisation du dispositif. La diminution du canal diminue théoriquement I_{off} car les surfaces par lesquelles peuvent s'échapper les électrons sont alors très réduites. La tension de seuil s'abaisse aussi, ce qui diminue la consommation globale du transistor. Enfin, le canal étant plus petit, la vitesse de transfert des charges entre la source et le drain augmente, améliorant ainsi la réponse du dispositif, ce qui se traduit par l'augmentation de I_{on} . Ces améliorations se sont notamment traduites par la loi de Moore. Cependant, la diminution du canal a engendré des effets indésirables, comme les effets de canal court ou *Short Channel Effects* qui provoquent un courant de fuite très important en pratique, mais aussi des difficultés accrues de fabrication de ces dispositifs.

Changement de substrat

La stratégie suivante fut de réduire les fuites de courant dans le canal en agissant sur le substrat. Il s'avère que ces fuites se faisaient notamment via celui-ci, typiquement composé de silicium dopé. Pour pallier cette limitation, une couche d'oxyde de silicium SiO_2 est enterrée proche de l'interface entre le substrat et le canal, comme le montre la Figure 15 issue de **[Glob15]**. Il est même possible de polariser le substrat pour qu'il joue le rôle d'une deuxième grille. Ces transistors sont appelés FD-SOI pour *Full Depleted Substrate On Insulator*, et ont été développés par la société SOITEC™.

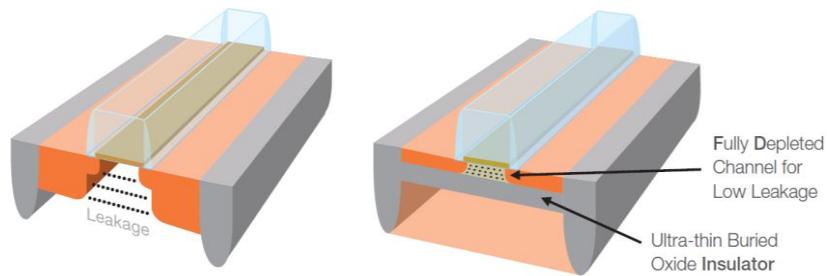


Figure 15 : Schéma de la structure FD-SOI

Dopage

Le dopage d'un transistor est essentiel à son bon fonctionnement. Il permet de contrôler la conduction du canal qui est fait d'un matériau semi-conducteur. Ce type de matériau dans son état intrinsèque, est très proche d'un isolant électrique. Pour du silicium intrinsèque, généralement la quantité de porteurs libres est de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} [ASGH03] à température ambiante. C'est l'introduction d'impuretés par dopage qui va le rendre de plus en plus conducteur en augmentant cette valeur. Dans un FinFET comme dans les autres transistors, le contrôle de ce dopage influe sur plusieurs paramètres entrant en jeu dans la performance globale du dispositif comme la valeur de sa tension de seuil et la longueur réelle du canal.

D'autres stratégies modifiant la composition du canal sont possibles. Par exemple, les transistors appelés *Silicon-Germanium On Insulator* (SGOI) comportent des canaux en SiGe (voir Figure 16 issue de [Bour16]). Le fait d'enrichir le canal avec du germanium dope celui-ci en type p, c'est donc les trous qui deviennent les porteurs de charges. Cette solution n'est pas la bonne a priori car les trous possèdent une mobilité plus faible que les électrons. Or, si lors du dopage en germanium des contraintes compressives sont induites dans le canal, la mobilité des porteurs augmente considérablement à l'intérieur de celui-ci [CKLL12].

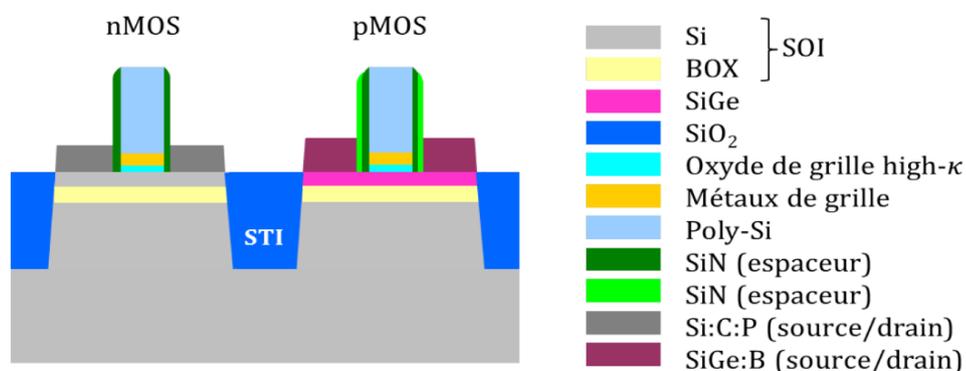


Figure 16 : Schéma présentant un co-système de transistor n-MOS et p-MOS.

Structure de la grille

Enfin, la dernière stratégie adoptée est de modifier la forme de la grille. En faisant passer le canal dans la grille et non plus en-dessous de celle-ci, la surface de contact entre la grille et le canal augmente. La différence de potentiel dans le canal, induite par la grille, est donc plus forte, ce qui améliore considérablement le transfert des charges entre la source et le drain (Figure 17). Ainsi la grille se retrouve à couvrir le canal et possède une forme de clou, ou *fin* en anglais, vu en coupe. C'est pourquoi ce type de FET sont appelés FinFET.

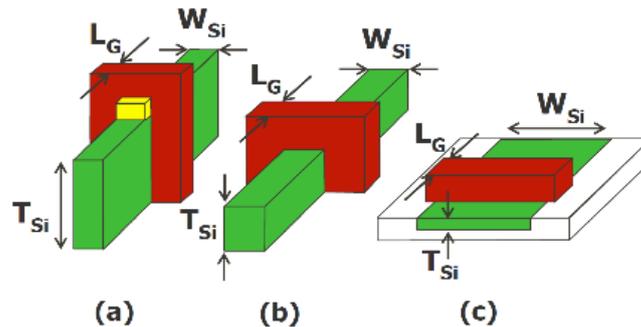


Figure 17 : Schémas montrant deux transistors de type FET à géométrie 3D, (a) FinFET, (b) Tri-Gate FET. (c) FET à géométrie planaire, pour comparaison. Avec L_G la largeur de la grille, T_{Si} la hauteur du canal et W_{Si} la largeur de ce dernier.

D'autres géométries 3D ont ensuite été développées. On cite les FETs multi-grilles de type *fin*, et les FET comportant une grille enrobante, qui englobe tout le canal. Ces derniers sont appelés *Gate All Around (GAA) FET*.

2.1.1e Les caractéristiques des transistors dits « multi-grilles »

Dans cette section, il est fait mention de tailles des nœuds technologiques pour différentes fonderies de FinFET et de GAA. Ces informations sont directement issues des sites web de ces fabricants. Le lecteur est donc invité à consulter ceux-ci pour plus d'informations.

Les FinFETs

Les FinFETs représentent le type de transistor 3D le plus utilisé aujourd'hui. Ils sont commercialisés pour des finesses de gravure des grilles allant de 12 nm pour Globalfoundries jusqu'à 7 nm pour les technologies de TSMC depuis 2018. La principale plus-value de ces transistors provient d'une vitesse de changement d'état du canal et d'une densité de courant plus grandes par rapport aux transistors dits « planaires ».

Le premier FinFET était appelé DELTA transistor, pour *Depleted Lean-channel TrAnsistor* et a été fabriqué dans le laboratoire de recherche du groupe Hitachi [HLKA98]. Sa

géométrie crée un système qu'on peut appeler multi-grilles car le canal dopé est en contact avec la grille à plusieurs endroits, à savoir sur les flancs. C'est en 2000 qu'apparait la dénomination FinFET pour la première fois dans la littérature [HLKT00], désignant un transistor double grille (sur chaque flanc) et de type SOI Figure 17a. Ces transistors possédaient un canal dopé de type n d'une largeur de 17 nm. Intel a quant à lui développé un nouveau type de FinFET appelé *Tri-Gate*. Dans ce dernier, la grille n'est plus en contact uniquement sur les flancs, mais également au-dessus du canal (Figure 17b). Ce type de transistor présente des tailles de grille de 22 nm qui sont descendues aujourd'hui à 14 nm.

Le transistor qui sera étudié dans le chapitre 3 est une structure de silicium dopée en arsenic pouvant servir de canal pour un transistor multi-grilles. Ce type de structure non-planaire a déjà été sujette à des analyse STEM-EDX 2D (par exemple [TMAB19]) mais nécessite une analyse 3D pour observer correctement la répartition du dopage sur les flancs du canal, c'est pourquoi elle a été choisi.

Les transistors GAA

Le transistor GAA est l'étape supérieure naturelle du FinFET qui permet d'avoir la plus grande surface de contact avec la grille. Les dispositifs utilisent alors un nanofil pour former le canal, Figure 18 [Male10]. Il est possible d'en regrouper plusieurs sur le même dispositif afin d'augmenter les rendements. Il a été reporté que les MOSFETs composés de GAA verticaux en silicium ont une consommation d'énergie moindre de 45% par rapport aux FinFET [MMKA11]. Depuis la découverte de la faisabilité de transistors à partir d'un nanofil de carbone à température ambiante [SaAD98], [MSSH98], ce type de GAA existe également et a été sujet

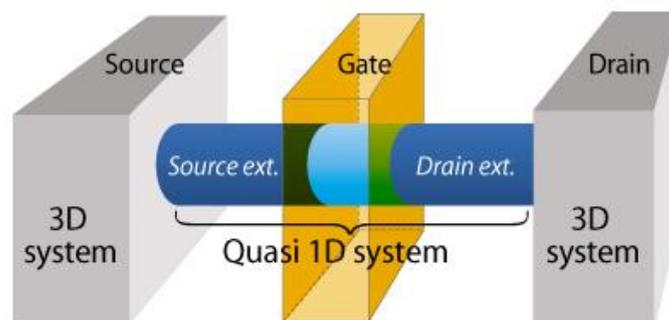


Figure 18 : Schéma d'un transistor de type GAA à nanofil horizontal.

de nombreuses études pour son amélioration [WEML01], [HTMD02], [JGWL03]. On se propose d'étudier un de ces transistors à grilles horizontales dans le chapitre 4.

2.1.1f Les transistors à haute mobilité d'électron

Il existe également des transistors fabriqués à partir d'autres matériaux semi-conducteurs comme des matériaux dits III-V issus de la troisième et cinquième colonne du tableau périodique de Mendeleïev. Ceux-ci ne font pas partie de la famille des MOSFET présentés ci-dessus, car le canal n'est plus formé par une région dopée mais par une jonction de matériaux semi-conducteurs de bandes interdites différentes appelée « hétérojonction ». C'est le cas du transistor à haute mobilité d'électrons ou *High Electron Mobility Transistor* (HEMT). Ces matériaux III-V sont souvent utilisés pour leurs propriétés optiques mais dans le cas des transistors, c'est leur large bande interdite ou *gap* qui est intéressante. Ces transistors permettent de répondre aux besoins qu'imposent la miniaturisation des composants, à savoir une plus grande densité de puissance en sortie, une utilisation à forte impédance d'entrée et tension. Ils possèdent cependant quelques défauts comme l'auto-échauffement par exemple. Ces composés sont utilisés notamment dans les nouvelles générations de téléphone portable qui demandent une grande bande-passante, ou encore la télévision et la communication par satellite qui nécessitent des amplificateurs haute fréquence puissants pour réduire la taille des antennes réceptrices.

Le deuxième échantillon étudié durant cette thèse est un HEMT de type AlGaIn/GaN.

2.1.2 Les mémoires à changement de phase

2.1.2a Généralités

Les mémoires peuvent être utilisées dans deux contextes différents : lors d'opérations rapides comme dans la vidéo par exemple où une importante quantité d'information doit être chargée et restituée dans un laps de temps très court, ou dans le stockage de données longue durée comme dans les disques durs. Dans l'informatique, cette distinction est faite par les dénominations RAM (*Random Access Memory*) qui représentent les mémoires rapides à lire mais qui s'effacent lorsque l'ordinateur est mis hors tension, et ROM (*Read-Only Memory*) qui sont, elles, lentes à lire et écrire mais sont capables de conserver l'information même après avoir éteint l'appareil.

Les mémoires à changement de phase (PCM) représentent le meilleur espoir d'alternative aux mémoires actuelles en alliant à la fois la possibilité d'une miniaturisation au-delà du nœud technologique 22nm, la haute vitesse d'écriture d'une RAM ainsi que la rétention de d'information d'une ROM. Pour ce type de mémoires, c'est la structure du matériau, amorphe ou cristallin, qui détermine un état SET ou RESET de la mémoire par la valeur de sa résistivité. Le passage d'une phase à l'autre se fait en chauffant localement le matériau à l'aide d'un laser ou d'une impulsion électrique transmise par un « heater ». Un schéma d'une telle mémoire ainsi que le temps et la tension utilisés lors de chaque étape du fonctionnement de celle-ci sont représentés dans la Figure 19 ci-après, adaptée de la thèse de A. Bastard [Bast12].

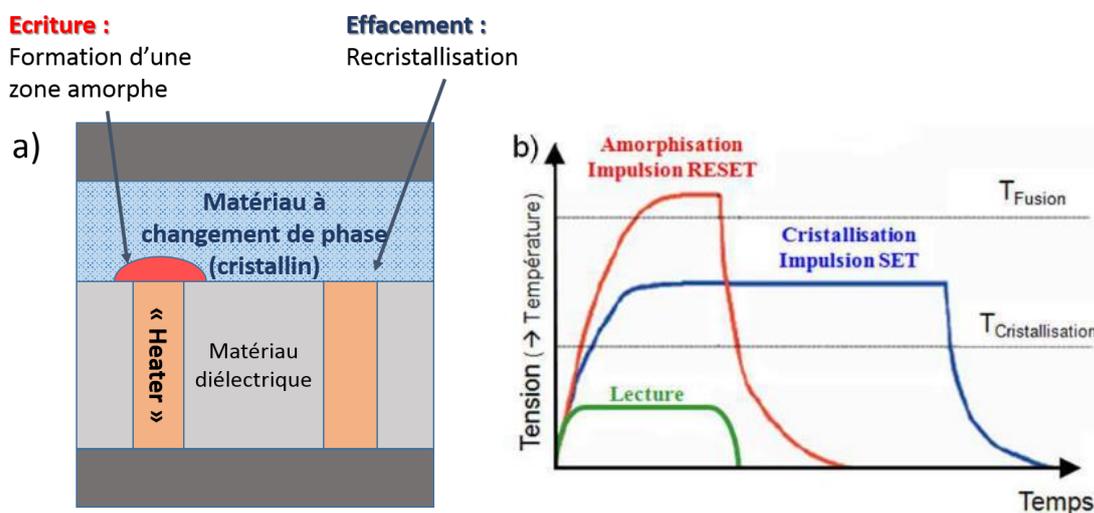


Figure 19 : (a) Schéma d'une mémoire à changement de phase. (b) Graphique représentant les différentes étapes lors du fonctionnement de la mémoire.

2.1.2b Les mémoires à base de tellure de germanium

Les matériaux à changement de phase les plus étudiés dans la littérature sont à base de Ge, Te et Sb. Le composé ternaire germanium-antimoine-tellure GeSbTe (GST en abrégé), permet de créer les PCMs les plus rapides. Celles-ci peuvent être utilisées dans des systèmes opérant à très hautes fréquences. Sa rapidité provient du fait que sa température de transition vitreuse est basse, ce qui permet de changer d'état facilement. En contrepartie, du fait de cette dernière propriété, ce type de mémoire est instable et donc volatile. Aujourd'hui, les compositions optimales de GST sont les stœchiométries $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ et $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ car elles possèdent la vitesse de cristallisation la plus rapide ($\sim 10\text{-}100$ ns), ce qui est le facteur limitant des PCMs en terme de performances [YONA91]. En revanche, le composé binaire GeTe possède une phase amorphe plus stable liée à une plus haute température de transition

vitreuse, tout en gardant une vitesse de cristallisation rapide, bien que plus lente que celle des GST [ChRB86, CJEJ95]. Cette stabilité fait de lui un sérieux candidat pour remplacer les matériaux des PCMs actuelles car il pourrait servir à créer des mémoires aussi rapides que celles à base de GST. Des publications visant à mieux contrôler la cristallisation du GeTe sont apparues durant la dernière décennie, et confirment qu'il est possible d'optimiser des alliages non-stœchiométriques de GeTe pour réduire ce temps de cristallisation [RCCW09], tout en évitant d'éventuelles ségrégations de composés [RMCJ09]. D'autres paramètres comme la taille de la zone amorphe peuvent être déterminants pour la vitesse de cristallisation [BMSS09]. Il est aussi connu que la surface d'une couche mince de GeTe s'oxyde au contact de l'air, ce qui a pour conséquence une diminution de la température de cristallisation [OkNa86]. Ceci fait l'objet d'une section du chapitre 4 présentant les résultats d'une analyse comparative par tomographie STEM-EDX d'un film mince de tellure de germanium oxydé, et d'un autre non-oxydé.

Nous allons maintenant décrire la manière dont on acquiert les projections STEM-EDX qui permettent de reconstruire des cartographies 3D chimiques pour chaque élément d'un échantillon.

2.2 Acquisition des images tomographiques

2.2.1 Le critère de projection

Afin de pouvoir reconstruire le volume initial à partir de ses projections, il est impératif que celles-ci soient bien représentatives de son aspect structural. Cela implique que le signal obtenu dans l'image soit au moins une fonction monotone d'une ou plusieurs caractéristiques de ce dernier ; on appelle cette condition le « critère de projection » ou *projection requirement*. Dans le cas des images TEM, le contraste provient le plus souvent de la nature des éléments (numéro atomique Z) et de l'épaisseur traversée, et est fonction des deux. Cependant, d'autres contrastes peuvent perturber cette proportionnalité, principalement le contraste de diffraction dans les matériaux cristallins. Celui-ci n'est pas fonction de façon monotone de la quantité de matière présente dans notre échantillon puisqu'il est également lié à son orientation.

En fonction de l'angle d'inclinaison, les variations d'épaisseur totale d'un échantillon de forme quelconque sont aussi une autre cause de violation de ce critère. Nous verrons par la suite comment il est possible de contrecarrer ces limitations.

2.2.2 Le nombre de projections

Une autre condition afin d'assurer la fiabilité des reconstructions est liée au nombre de projections permettant de couvrir l'échantillonnage dans l'espace de Fourier. Dans l'idéal, avoir une infinité de projections avec un pas infinitésimal nous donnerait l'information complète sur l'échantillon. En pratique, on se contente, quand l'échantillon le permet, de prendre des images tous les degrés voire par pas d'une fraction de degré. De plus, le fait que l'on traverse l'objet conduit à ce que des projections entre 0 et 180° suffisent car les suivantes seront identiques par symétrie. Crowther et al. ont proposé la relation (17) afin de déterminer la résolution finale R de la reconstruction par rapport au nombre de projections N acquises et à la taille de l'objet **[CrDK70]** :

$$N \approx \frac{\pi D}{R} \quad (17)$$

D : taille de l'objet (ici diamètre pour un objet circulaire)

Cette relation n'est quasiment jamais respectée en tomographie électronique et encore moins lorsqu'on souhaite récupérer une information chimique par spectroscopie en même temps. En effet, les temps d'acquisitions sont bien trop longs et l'échantillon est souvent trop sensible pour supporter la dose électronique nécessaire à l'acquisition tomographique complète. Il est donc préférable d'utiliser d'autres moyens, notamment lors du traitement des données et/ou lors de la reconstruction 3D pour compenser ce manque de projections. La Figure 20 ci-après représente l'effet du *missing wedge* et de l'augmentation du pas angulaire sur la reconstruction. Il est possible de voir les déformations induites par ces deux phénomènes.

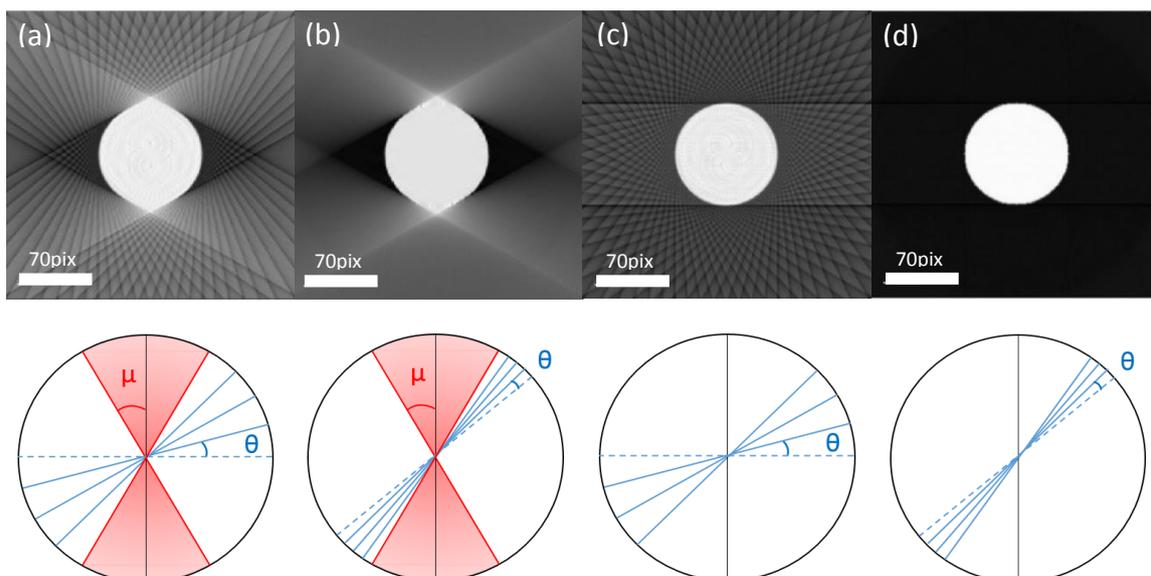


Figure 20 : Coupe vers la base d'un cône dans une reconstruction FBP pour différents nombre de projections. En dessous est représenté schématiquement pour chaque image l'échantillonnage dans l'espace de fourrier. Toutes les coupes ne sont pas représentées et il est indiqué μ le demi-angle de « missing wedge » et θ le pas angulaire.

(a) -60° à 60° | $\mu = \pm 30^\circ$ | $\theta = 5^\circ$; (b) -60° à 60° | $\mu = \pm 30^\circ$ | $\theta = 1^\circ$;
(c) -90° à 90° | $\mu = 0^\circ$ | $\theta = 5^\circ$; (d) -90° à 90° | $\mu = 0^\circ$ | $\theta = 1^\circ$

2.3 Préparation d'échantillons et microscopes utilisés

2.3.1 La préparation des échantillons TEM

Les échantillons étudiés en TEM doivent être amincis afin d'être « transparents » aux électrons. La « transparence » signifie qu'idéalement les électrons ont une probabilité faible d'être diffusés plus d'une fois par les atomes qu'ils rencontrent. Cette condition permet de lier cette diffusion aux caractéristiques de l'échantillon.

La probabilité de diffusion, calculée par la section efficace de diffusion liée à un atome, dépend principalement de trois paramètres : la tension d'accélération des électrons incidents, la composition chimique de l'échantillon et son épaisseur. Les deux premiers paramètres étant fixés (par le microscope et par l'étude), c'est donc l'épaisseur qu'il faudra choisir correctement. D'autres facteurs influent également sur l'épaisseur utilisée comme la volonté de faire une analyse chimique comme en STEM-EDX par exemple ou l'on préfère avoir une épaisseur plus importante pour augmenter les interactions entre les électrons et les atomes afin de générer plus de rayons X, donc collecter plus de signal.

Ainsi pour des tensions d'accélération de l'ordre de la centaine de keV, la transparence est obtenue pour une épaisseur d'environ 100 nm ou moins. L'amincissement des échantillons passe par plusieurs étapes. Tout d'abord une découpe ou un pré-amincissement est réalisé pour obtenir une tranche de 100 à 200 μm d'épaisseur du matériau. Ensuite, un amincissement final plus précis est fait pour atteindre l'épaisseur de transparence aux électrons: on parle alors de « lame mince ». Cette dernière étape peut être réalisée de plusieurs façons : par polissage mécanique avec ce que l'on appelle un polisseur tripode ; par électropolissage pour des échantillons conducteurs comme les métaux ou les alliages, par bombardement ionique ou encore par sonde ionique focalisée pour tous types de matériaux.

2.3.1a La préparation par sonde ionique focalisée

Le FIB *dual beam* présenté au chapitre précédent permet d'imager l'échantillon à l'aide d'un canon à électrons et de préparer l'échantillon TEM sur une zone d'intérêt localisée à l'aide d'un canon à ions Gallium. Le plus souvent l'échantillon est prélevé sous la forme d'une lame qui est ensuite encore affinée par un faisceau d'ions à environ 30 keV, pour obtenir les 100 nm ou moins d'épaisseur. Cette étape induit souvent une modification de la surface de l'échantillon, le rendant amorphe ainsi qu'une implantation d'ions Gallium. Un affinage avec un faisceau plus « doux » (5 keV) est alors réalisé pour retirer cette couche amorphe en surface et finaliser la préparation. La lame est manipulée dans le FIB par un micromanipulateur qui permet de la coller sur une grille TEM avant la deuxième étape d'amincissement.

En tomographie électronique, la forme traditionnelle de lame engendre dans la reconstruction des artefacts liés à l'augmentation de l'épaisseur avec l'angle d'inclinaison (Figure 21) et à la limitation de la plage angulaire, typiquement $\pm 70^\circ$. Il est donc préférable d'utiliser des échantillons taillés sous forme de pointe. L'échantillon est cette fois-ci soudé sur un support en tungstène, et l'usinage en forme de pointe se fait par un amincissement annulaire. Cette géométrie permet une rotation entre -90° et $+90^\circ$ sans variations d'épaisseur [HeHM12].

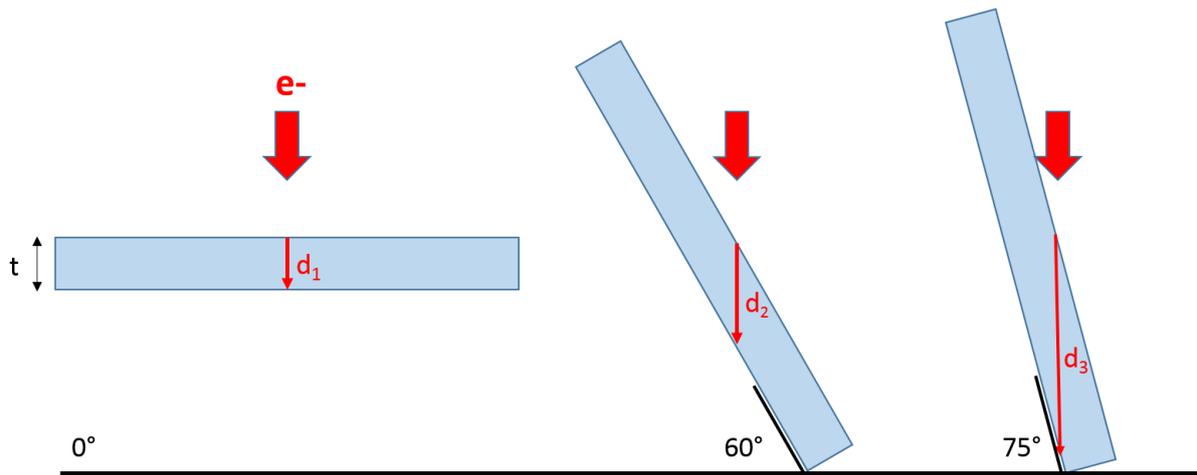


Figure 21 : Représentation du chemin du faisceau électronique d à travers une lame TEM d'épaisseur t en fonction de son angle d'inclinaison.

2.3.1b Les porte-échantillons en tomographie électronique

Les porte-échantillons dédiés à la tomographie électronique sont plus fins que les porte-échantillons classiques. Le porte-échantillon *single-axis* permet une plage angulaire de -76° à $+76^\circ$ (Figure 22 (a)) pour des lames minces. Un moyen d'obtenir plus de projections est d'effectuer une deuxième série d'inclinaisons après avoir fait tourner l'échantillon de 90° . On utilise pour cela un porte-échantillon dit *dual axis* permettant d'effectuer des rotations de l'échantillon dans son plan également (Figure 22 (b)). La rotation dans ce deuxième axe peut se faire manuellement ou de façon motorisée.

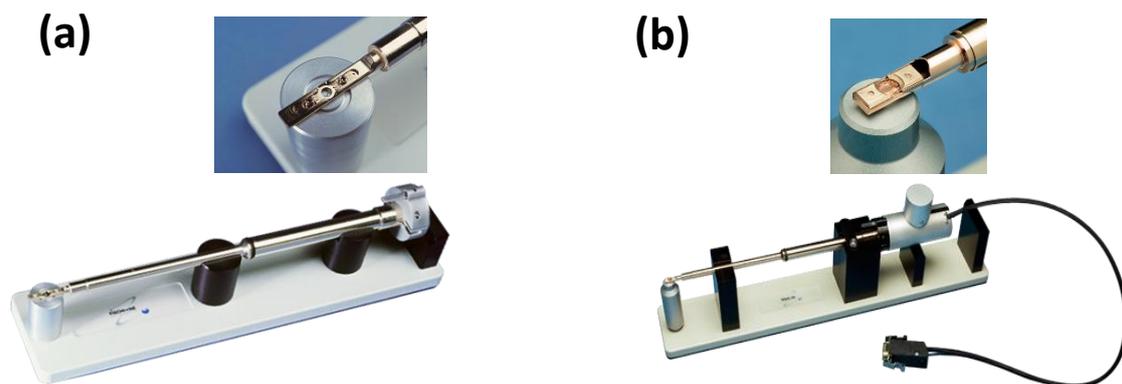


Figure 22 : (a) Porte-objet *single axis* (modèle 2020 du fabricant Fischione), porte-objet *dual axis* (Fischione, modèle 2045).

Pour les échantillons en forme de pointe, un porte-échantillon appelé *on-axis* est utilisé et permet une rotation complète de -90° à $+90^\circ$ (Figure 23). Les échantillons qui ont été étudiés durant cette thèse ont tous été préparés par FIB sous forme de pointes, et montés sur le porte-échantillon Fischione modèle 2050.

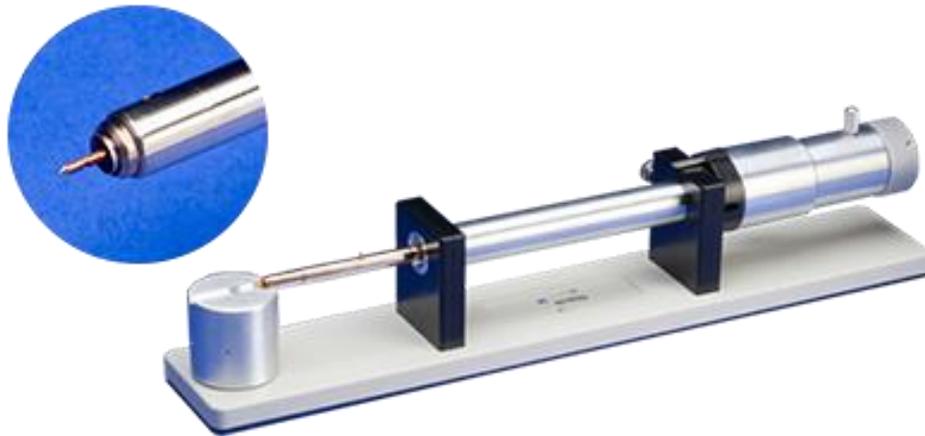


Figure 23 : Porte-échantillons on-axis (Fischione, modèle 2050).

2.3.2 Les TEMs utilisés pour la tomographie analytique

2.3.2a Le Tecnai Osiris et le Titan Themis

Les dernières avancées dans l'instrumentation des microscopes ont amélioré l'analyse chimique TEM de façon drastique. Parmi les microscopes les plus évolués, on peut citer le Tecnai Osiris et le Titan Themis de Thermo Fisher Scientific™ (TFS, ex FEI) qui ont été utilisés durant cette thèse (voir Figure 24(a) [Univ15], (b) [Asrc00]).



Figure 24 : Photographies de microscopes TFS optimisés pour la caractérisation TEM analytique. (a) Le Tecnai Osiris, (b) le Titan Themis.

Ces deux TEM sont composés d'un canon électronique à effet de champ ou *Field Emission Gun (FEG)* de type Schottky (S-FEG) à haute brillance dénommé « X-FEG ». Ce canon produit par la société TFS et développé à partir de la technologie du S-FEG, possède une brillance 5 fois supérieure pour la même taille de sonde par rapport aux sources

traditionnelles [SKFH10]. Cela permet d'avoir une meilleure statistique en termes de coups de photons X, tout en gardant une haute résolution latérale, la faible quantité de courant étant la principale limitation pour l'acquisition EDX en mode STEM. Cette brillance est également utile pour la haute résolution en STEM, le Titan Themis étant muni d'un correcteur de sonde optimisant l'imagerie atomique dans ce mode.

Enfin, les deux instruments sont également dotés d'un système multi-détecteurs EDX pour la collecte de rayons X (appelé le « Super-X ») que nous décrivons ci-dessous.

2.3.2b Le système Super-X™ et son intérêt pour la cartographie chimique STEM-EDX

Le système « Super-X » regroupe 4 détecteurs SDD placés au-dessus de l'échantillon pour permettre une collecte optimale des rayons X. La Figure 25 montre leur positionnement par rapport aux pièces polaires du microscope.

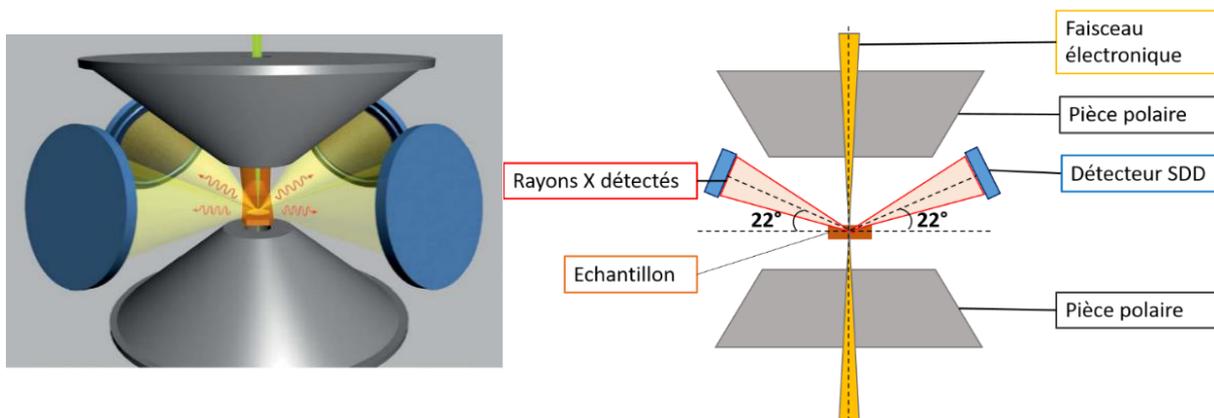


Figure 25 : Le système Super-X. A gauche, représentation 3D des 4 détecteurs dans le microscope (illustration tirée d'une documentation du constructeur). A droite : Schéma de la vue en coupe du système Super-X.

Ces détecteurs sont tous les 4 placés au-dessus de l'échantillon avec un angle d'élévation ou azimut, par rapport à celui-ci. L'angle d'élévation des 4 détecteurs par rapport à l'échantillon est de 22° sur le Themis et 18° sur l'Osiris. Les SDDs développés par TFS ont une surface de 30 mm², ce qui conduit à une surface totale de 120mm² pour un angle solide total de 0.9 sr pour le Themis et 0.7 sr pour l'Osiris [HDFS09]. A la différence de nombreux autres systèmes commerciaux, ces détecteurs ne possèdent pas de fenêtre de protection, ce qui permet de détecter des éléments légers qui auparavant étaient absorbés par les fenêtres, le plus souvent composées de béryllium.

A titre d'illustration, la Figure 26 rapporte une comparaison de cartographies chimiques obtenues avec un Tecnai Osiris™ et un microscope STEM conventionnel Tecnai TF20 XT, équipé d'un S-FEG et d'un seul détecteur Si(Li) avec un angle solide de collection de 0.3sr [Ther13]. Pour des tailles de cartographie équivalentes, les avantages du Super-X en termes de courant de sonde et de collection de rayons X permettent des résultats meilleurs avec une réduction considérable du temps total d'acquisition (ici, passage d'1h54 à 115 secondes).

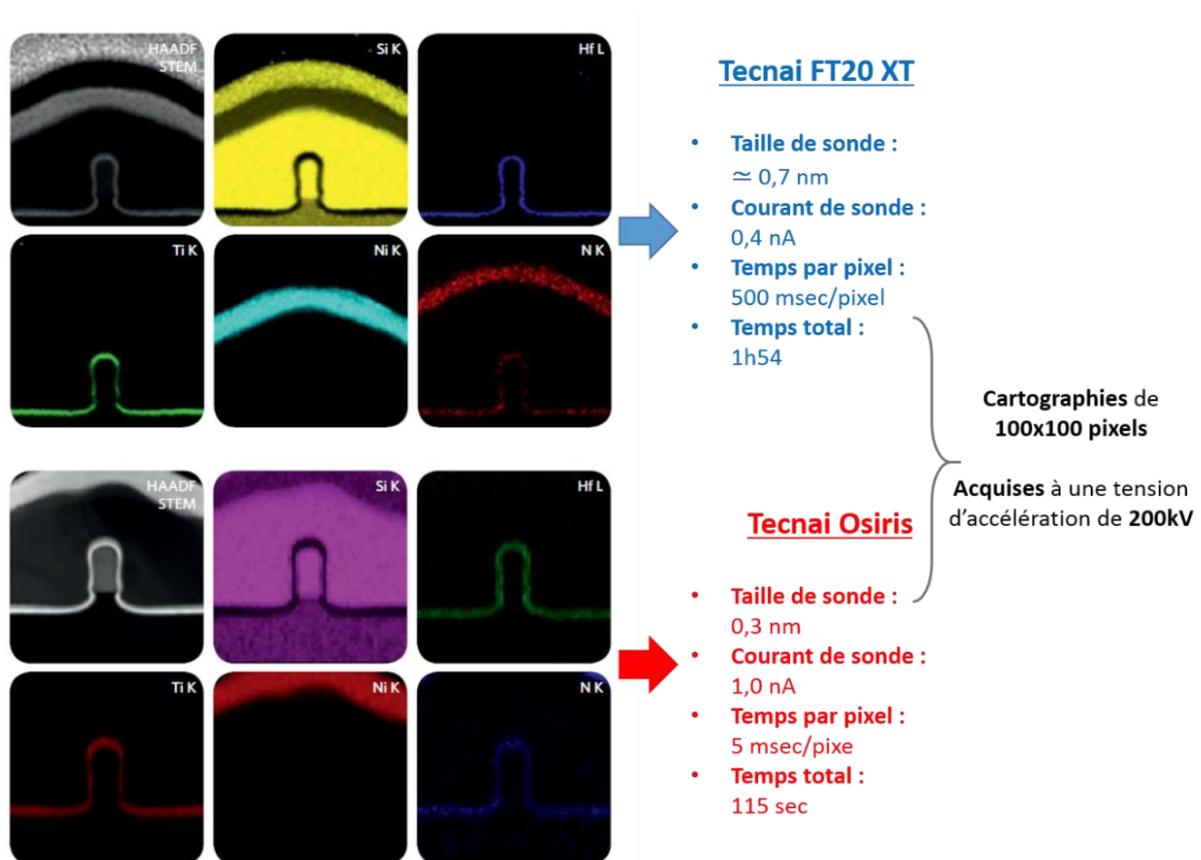
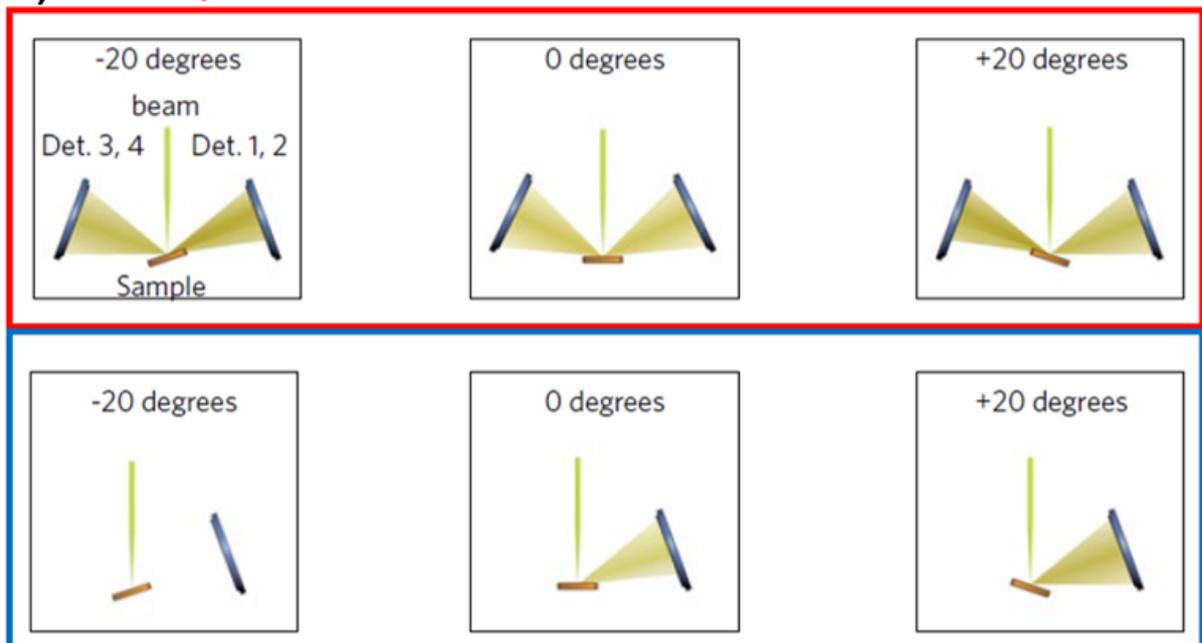


Figure 26 : Comparaison de cartographies EDX acquises avec deux microscopes Tecnai, le FT20 XT et l'Osiris

L'autre avantage du système à 4 détecteurs pour l'analyse chimique 3D est le fait que la collecte des rayons X est moins sensible aux effets d'ombrage, lorsque l'échantillon est préparé sous forme de lame mince. Les détecteurs étant placés en regard l'un par rapport à l'autre au-dessus de l'échantillon, l'ombrage des uns est compensé par les autres, voir Figure 27a et b. Il faut être néanmoins vigilant, car les artefacts sont difficilement identifiés lorsque les spectres des quatre détecteurs sont sommés. Sur la nouvelle génération de microscopes,

il est possible de collecter les quatre spectres séparément, et de prendre en compte l'effet d'ombrage selon la géométrie du détecteur. Dans le cadre de cette thèse, l'effet d'ombrage n'est pas observé car tous les échantillons ont été préparés sous forme de pointe.

a) Super X



b) Détecteur Si(Li)

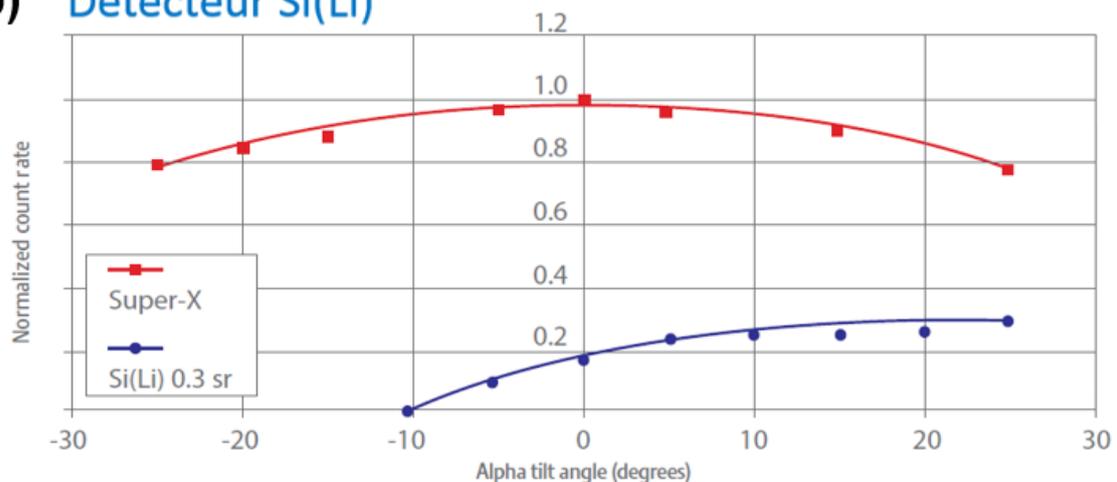


Figure 27 : Comparaison de l'influence de l'angle d'inclinaison sur la détection des rayons X entre le système super X et un détecteur Si(Li). (a) Schéma des angles de rayons X collectés en fonction des inclinaisons à -20°, 0° et +20°. (b) Graphique représentant le taux de coups en rayons X obtenus en fonction de l'angle d'inclinaison. Ces résultats proviennent de la caractérisation d'un film mince de NiO. Le détecteur Si(Li) est placé du côté des angles positifs comme il est représenté en (a).

2.4 Traitement des données STEM-EDX

2.4.1 Le format des données : l'image hyperspectrale

En tomographie électronique analytique, la série tiltée consiste en une série d'images hyperspectrales. Celles-ci peuvent être représentées sous forme matricielle, ce qui permet de les traiter numériquement par la suite. Ces matrices forment un cube de données (en anglais *datacube*) comme ceux que l'on peut voir en Figure 28.

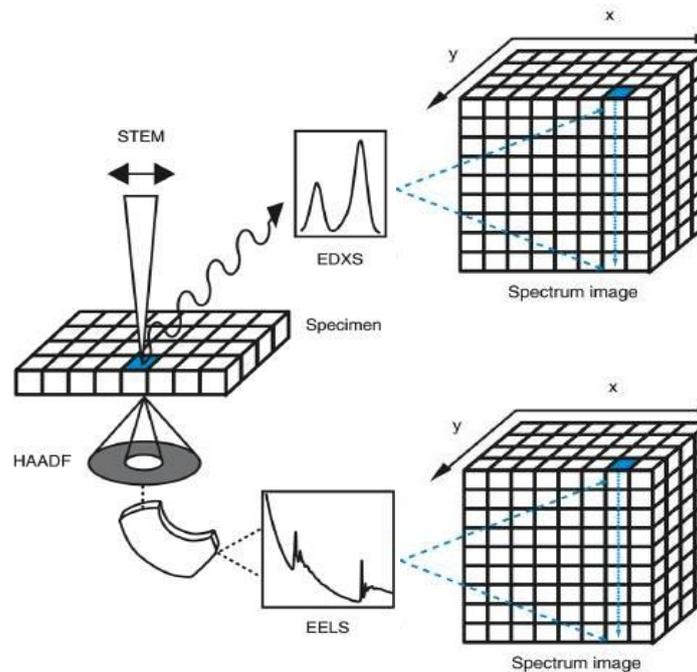


Figure 28 : Représentation des données acquises par STEM analytique.

La représentation 3D est telle que x et y repèrent la position des pixels de l'image, la dimension z étant les énergies E du spectre EDX associé à chaque pixel (x,y). La plupart du temps, la dispersion en énergie est choisie à 10 eV par canal. Caractériser l'ensemble des éléments du tableau périodique de Mendeleïev, soit couvrir les énergies de 0 à 40 keV, conduit à utiliser 4000 canaux. Ces canaux sont numériquement sauvegardés sous forme d'octets, le nombre de canaux doit donc être une puissance de 2 : pour une plage d'énergie de 40 keV on travaille donc avec $2^{12} = 4096$ canaux. Ainsi pour une image de 100 par 100 pixels, le cube de données contient $100 \times 100 \times 4096$ valeurs. Les données ainsi collectées sont volumineuses ce qui peut rendre leur traitement très long s'il n'est pas automatisé, voire impossible si la mémoire allouée de l'ordinateur n'est pas suffisante.

Un point important des données STEM-EDX est qu'elles sont parcimonieuses, c'est-à-dire que les matrices qui les représentent renferment un grand nombre de valeurs nulles (ce

détail a son importance pour les autres traitements, nous le verrons par la suite). De plus, lorsqu'on travaille sur des échantillons taillés sous forme de pointe : on observe toujours du vide autour de la pointe, ce qui se traduit par l'absence de coups de rayons X et donc la présence de pixels nuls en intensité ou presque.

2.4.2 Les prétraitements de l'image

2.4.2a Zone d'intérêt et masque par seuillage

Souvent le champ de vue est plus grand que la zone d'intérêt lors de l'acquisition et par conséquent il se peut qu'une grande partie de l'image ne soit pas exploitée pour l'étude. Celle-ci rend l'image plus volumineuse et peut ralentir les temps de traitement, voire fausser ceux-ci.

Pour éviter de traiter des données inutiles, la solution peut être de couper les parties qui ne nous intéressent pas en rognant l'image. Si elle est opérée manuellement, cette opération peut ne pas épouser la forme de la zone d'intérêt comme par exemple dans le cas d'une pointe. On peut également appliquer un masque sur l'image afin de conserver le champ de vue mais en ne sélectionnant que les pixels que l'on souhaite traiter. Ce masque est une image binaire indiquant simplement pour chaque pixel si celui-ci est considéré ou non par un booléen vrai/faux. Il est possible de créer ce masque à la main ou de le générer par une opération de seuillage.

2.4.2b Les opérations de « moyennage » de l'image

Dans le cas des images STEM-EDX, celles-ci sont généralement assez bruitées, principalement à cause d'un manque de coups dans les spectres EDX. Plusieurs traitements simples peuvent permettre de restaurer de la statistique dans les spectres.

Le Binning

Le binning consiste à fusionner un certain nombre de pixels voisins en x et en y pour qu'ils n'en forment qu'un, en sommant les intensités de chaque canal des spectres EDX correspondant. Cette technique augmente donc la statistique des spectres. De plus, elle réduit le nombre de pixels ce qui réduit la quantité d'information et par conséquent le temps d'exécution de tous les traitements. Evidemment elle dégrade la résolution spatiale, ce qui peut notamment fausser la morphologie d'objets à la limite de résolution des images. Le *binning* peut également s'opérer sur les spectres.

Les filtres

Ces opérations mathématiques ont la plupart du temps le même objectif que le *binning* mais ne dégradent pas autant la résolution. On applique ce que l'on appelle un élément structurant qui va modifier la valeur de chaque pixel en prenant en compte les valeurs des autres et leurs positions relatives, ce qui a pour conséquence de moyennner l'image. Souvent le résultat visuel est un flou dans l'image. Cette moyenne de chaque pixel par rapport aux pixels adjacents peut se faire simplement à l'aide d'un filtre dit « moyennneur », mais on peut également utiliser des formes de fonctions statistiques telles que des gaussiennes par exemple. Les éléments structurants servent à attribuer aux pixels des poids dans la moyenne qui sera faite à la fin. Ces poids sont normalisés (leur somme fait 1). L'intérêt est que ce type d'opération ne modifie pas le nombre de pixels et ne somme pas directement leurs valeurs, voir Figure 29. La parcimonie des matrices est ainsi réduite, ce qui permet d'obtenir des images avec une meilleure statistique sans détériorer leur précision.

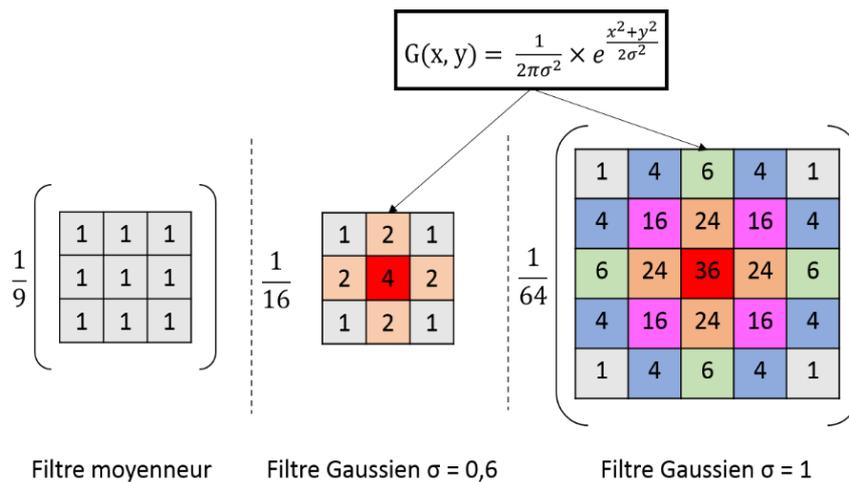


Figure 29 : Exemple de filtre moyennneur et gaussien dans le cas discret.
Pour le filtre gaussien, les poids de chaque pixels dans le filtre sont calculés selon $G(x,y)$

Un débruitage plus poussé peut également être appliqué en faisant appel à des méthodes statistiques, notamment l'analyse statistique multivariée. Comme évoqué au chapitre 1, ces techniques sont de plus en plus utilisées pour améliorer les images spectrales obtenues sans dégrader la résolution. Il est également possible d'utiliser ces algorithmes pour séparer les différentes phases chimiques présentes dans l'échantillon en classifiant les pixels ayant des spectres similaires. Deux algorithmes utilisés durant cette thèse vont être décrits par la suite.

2.4.2c L'Analyse en Composantes Principales

Principe

Pour bien comprendre l'analyse en composantes principales (PCA) inventée par Pearson [Pear01], et son application au cas particulier des images STEM-EDX, il faut imaginer représenter les différents pixels en fonction des canaux d'énergie (le contraire est également possible mais c'est la première représentation que nous avons choisie). Si une visualisation simple était possible, notre matrice de données hyperspectrales serait un repère présentant un axe pour chaque canal et un point pour chaque pixel dont la position serait donnée par l'ensemble des nombres de coups dans chaque canal pour ce pixel (Figure 30). Ainsi la position dans l'espace de chaque point est déterminée par un vecteur dont la dimension est le nombre de canaux.

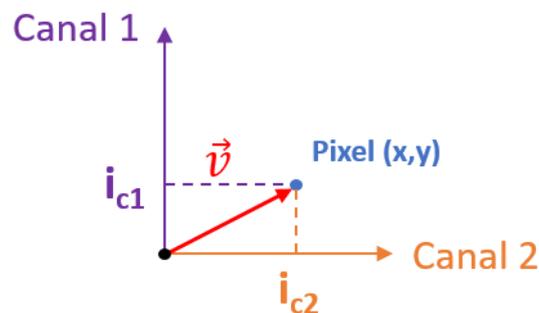


Figure 30 : Schéma de la représentation d'un pixel, d'une image hyperspectral à 2 canaux.

La première étape consiste à centrer tous ces points. Pour ce faire, il faut trouver le barycentre des données qui a donc pour coordonnées la moyenne des valeurs de chaque pixel pour chacun des canaux. En retranchant les contributions de ce point moyen sur chaque axe à tous les autres points, on centre les données autour de l'origine du repère sans modifier leurs positions relatives (Figure 31).

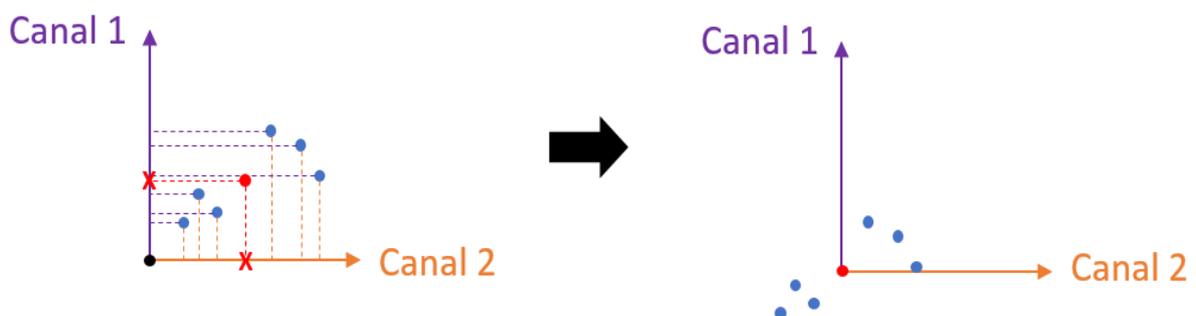


Figure 31 : Schéma de l'étape de "centrage" des données

La deuxième étape est de trouver une droite passant par l'origine tout en étant le plus proche d'un maximum de points. Ceci peut être fait en créant une fonction linéaire de pente aléatoire qui va être optimisée par minimisation des moindres carrés de la distance de chaque point à cette droite. Il est important de noter que cette opération est équivalente à essayer de maximiser la distance des points projetés sur la droite par rapport à l'origine du repère. L'algorithme va donc sommer le carré de ces distances et modifier la position de cette droite pour trouver la somme la plus grande. Celle-ci une fois optimisée, est notre 1^{ère} composante principale. La valeur de la somme des carrés des distances qui permet de la déterminer est la **valeur propre** liée à cette composante, sa racine carrée étant appelée **valeur singulière**. Sa pente dans le repère donne les proportions de chaque canal nécessaire pour qu'un point en fasse partie. En d'autres termes, elle donne les poids de la combinaison linéaire de chaque canal formant le spectre d'un pixel afin qu'il soit projeté sur elle.

Souvent un algorithme appelé décomposition en valeur singulières (SVD) est utilisé pour résoudre la PCA. La SVD procède en normalisant les poids des combinaisons linéaires. Grâce à la pente, on est capable de calculer le vecteur unitaire sur chaque composante. Ainsi pour retrouver les points projetés sur une composante, il suffit de donner le nombre de vecteurs unitaires requis pour les repérer sur celle-ci. Ces poids normalisés sont appelés *Loading Scores*. La composante peut ainsi être représentée par la combinaison linéaire de ce vecteur pondéré pour chaque pixel. Après avoir trouvé la première composante, on va créer d'autres composantes par le même principe avec la contrainte que chacune soit perpendiculaire aux autres. A la fin, on obtient autant de composantes que de canaux. Cependant, très vite (généralement au-delà des 10 premières dans notre cas), les composantes ne sont plus très proches des points et ne représentent donc plus correctement les données.

L'avant-dernière étape est la génération d'un graphique évaluant les écarts des points par rapport à chaque composante. Celui-ci est obtenu en divisant les valeurs propres de chaque composante par le nombre de points moins 1, soit le nombre de pixels moins 1. On obtient ainsi la variation de chaque composante par rapport à l'origine. Cette variation peut être ramenée à la somme des variations, ce qui nous donne un pourcentage de contributions à la variation totale pour chaque composante. Le graphique représentant le pourcentage en fonction des composantes est appelé *scree plot* (littéralement « tracé d'éboulis »). Il permet de comprendre quelles sont les composantes qui représentent le mieux nos données. Deux *scree plot* sont représentés en Figure 32, montrant un cas où les composantes contenant le plus de variations sont difficilement séparées des autres par PCA (a), et un autre où la séparation est plus évidente (b).

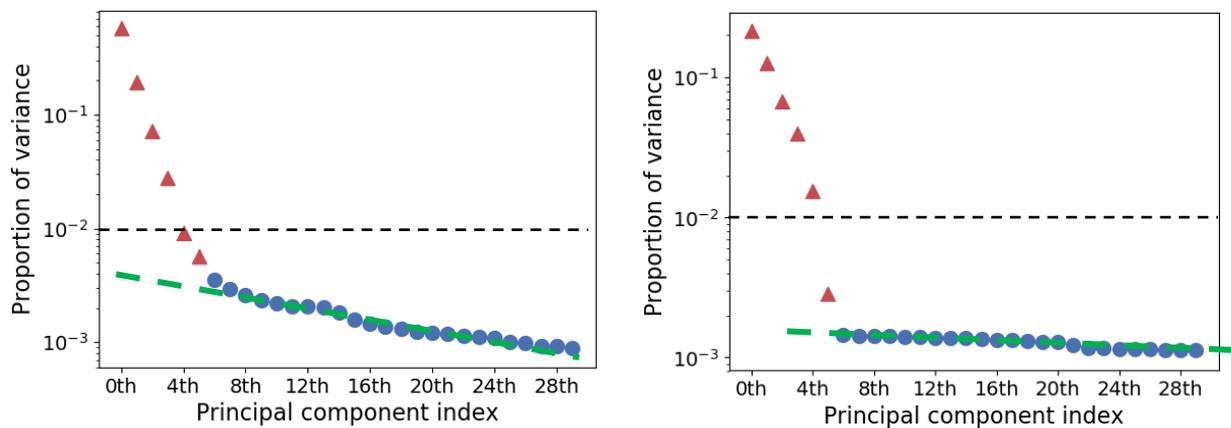


Figure 32 : Représentation des variations des données par rapport aux composantes de la PCA. Les triangles rouges représentent les 6 premières composantes. (a) Cas où il est difficile d'évaluer quelles composantes sont à conserver ou pas au-delà des 4 premières. (b) Les variations sont bien séparées, les 5 premières composantes représentent une grande majorité des données.

La dernière étape est enfin de reconstruire les données seulement à partir des composantes sélectionnées (Figure 33).

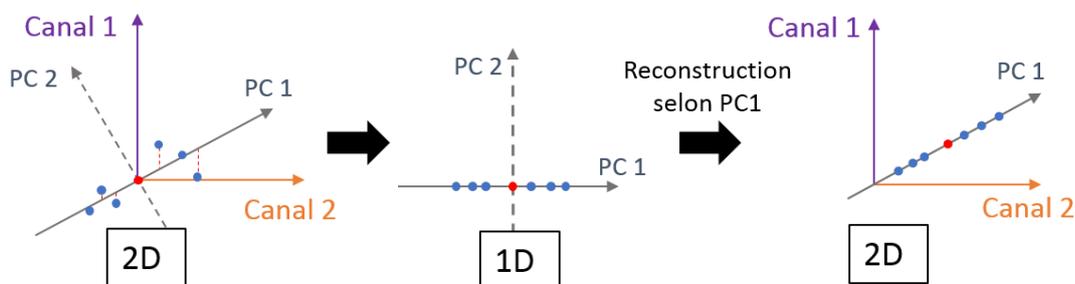


Figure 33 : Schéma de la reconstruction des données selon les composantes principales choisies (ici une seule, PC1).

La réduction de dimensions

La PCA est utilisée principalement pour effectuer une réduction de dimension des données. Notons $D(x,y,E)$ la matrice 3D représentant une image hyperspectrale où (x, y) représentent les pixels de l'image et E les canaux d'énergie. Si l'on représente l'ensemble des pixels en un vecteur N_{xy} , on obtient une matrice 2D $X(N_{xy},E)$. Le but de la PCA est de décomposer la matrice en deux matrices regroupant d'un côté les pixels et de l'autre les canaux liés par un nombre de composantes aléatoires tel que :

$$X = TP^T \quad (19)$$

Avec :

T la matrice des pixels de dimensions (N_{xy}, B) ,

P la matrice des canaux de dimensions (E, B) .

Dans le cas de la PCA, la minimisation de l'équation $\|X - TP^T\|^2$ (20) permet d'obtenir les valeurs dans la dimension B qui sont en réalité les composantes trouvées par la PCA. L'utilisation de la SVD sert à trouver la solution plus rapidement (en terme de calculs informatiques), c'est pourquoi elle est souvent utilisée. Elle opère en décomposant la matrice X en deux matrices unitaires orthogonales U et V liées par une matrice diagonale Σ telle que :

$$X = U\Sigma V^T \quad (21)$$

Les matrices unitaires étant carrées, U qui représente les pixels et V les canaux seront de dimensions respectives (N_{xy}, N_{xy}) et (E, E) . La matrice Σ elle sera donc de dimensions (N_{xy}, E) ; elle contient sur sa diagonale les valeurs singulières qui décrivent les composantes de la PCA.

La réduction de dimension s'opère lorsque l'on reconstruit les données en ne choisissant que quelques composantes. Ainsi avec k composantes plutôt que les B composantes, on obtient :

$$\tilde{X} = CS^T \quad (22)$$

Avec C (N_{xy}, k) , S (E, k) et $k \ll B$.

Le débruitage d'images STEM-EDX

Le cas particulier des images STEM-EDX nécessite des étapes supplémentaires afin d'améliorer ou de simplement faire fonctionner correctement la PCA pour les débruiter. La PCA est capable d'extraire des variations significatives seulement dans des cas où le bruit est homoscedastique, c'est-à-dire à variance uniforme. Or dans le cas des images spectrales issues

d'expériences EDX, le bruit est un bruit de Poisson connu pour être hétéroscédastique. Pour ce type de bruit, la valeur du bruit dans un canal est proportionnelle au nombre de coups comptés dans ce canal. Une autre propriété du bruit de Poisson étant que sa variance est égale à la moyenne du signal, il est donc possible de convertir le bruit de poisson dans notre image en bruit homoscedastique en faisant l'opération (23) [KeKo04] :

$$\tilde{D} = D \div W \quad (23) \quad \text{avec} \quad W = (G \otimes H)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Avec :

\tilde{D} qui représente nos données avec un bruit normalisé, \div la division élément par élément de la matrice D (données brutes) par W (24), G est l'image moyenne sur tous les canaux d'énergie, H le spectre moyen de tous les spectres des pixels.

On peut ainsi améliorer la détection de variations et ce, même au travers du bruit puisque celui-ci sera normalisé et donc uniforme. Néanmoins, lorsque les matrices sont trop parcimonieuses, c'est-à-dire lorsqu'elles possèdent beaucoup de pixels à valeur nulle, l'évaluation de la matrice W est faussée. Il faut alors trouver un moyen de réduire les espaces vides dans la matrice. Plusieurs opérations permettent de lisser les données afin de combler les lacunes dans ces images. La plus simple et la plus connue est le *binning*, mais comme discuté auparavant, celle-ci dégrade la résolution. Le filtre gaussien semble plus intéressant. Ce type de filtrage avant PCA a été utilisé dans l'amélioration d'acquisitions STEM-EDX haute résolution [PoLO17] et permet d'obtenir des *scree plot* exploitables même dans des conditions où le bruit est important.

[Le résultat d'une PCA](#)

Il est possible de recréer les données à partir de chaque composante individuellement, ou selon plusieurs. Dans le cas d'images, on peut voir pour chaque composante l'image résultante de la reconstruction suivant cette composante, cf. l'exemple d'un traitement PCA sur un échantillon de transistor Si/Ge en Figure S1 (annexe). On remarque très vite que les données peuvent être négatives. Cela provient du fait que la pente de la droite optimisée peut l'être, donc les combinaisons linéaires des canaux permettant de repérer les points engendrent des valeurs négatives. Ce résultat rend compte de l'aspect purement mathématique de cette opération, qui met ainsi de côté la réalité physique des données. Il faut donc être très attentif aux composantes utilisées pour reconstruire les données, et aux artefacts que ce choix peut engendrer dans le cas d'études quantitatives [Pota16], [Pota17],

[SpRu17]. Nous notons aussi que la 1^{ère} composante ressemble beaucoup aux données initiales; cette composante est en réalité l'image moyenne formée par des spectres provenant eux-mêmes de la moyenne des coups dans chaque canal d'énergie.

2.4.3 Le traitement des spectres

2.4.3a La calibration des spectres

Dans certains cas, les détecteurs EDX peuvent ne pas être calibrés correctement, ce qui se traduit par un décalage en canaux des pics par rapport aux énergies auxquelles ils devraient se trouver théoriquement. Ceci n'est pas si rare, notamment avec les systèmes multi-détecteurs qui doivent tous être calibrés exactement de la même façon. Sur les logiciels commerciaux, cette calibration se fait à partir d'un modèle linéaire.

2.4.3b La soustraction du signal de fond

Comme mentionné auparavant dans ce chapitre, les spectres EDX présentent un signal de fond appelé *Bremsstrahlung*. Il est impératif de le soustraire au spectre afin d'avoir les véritables coups caractéristiques de nos éléments.

La première loi présentant le *Bremsstrahlung* de façon empirique a été développée par Kulenkampff en 1922 et simplifiée par Kramer en 1923 sous la forme suivante **[TaHe94, WiCa09b]** :

$$N(E) = \frac{KZ(E_0 - E)}{E} \quad (25)$$

D'autres lois ont été proposées par la suite mais la loi de Kramer reste la plus utilisée, notamment pour la modélisation de ce fond continu dans les logiciels commerciaux. Elle n'est en réalité pas forcément optimale pour des échantillons très fins car elle a été développée pour des échantillons épais.

Pour retirer ce bruit de fond, plusieurs techniques existent et sont présentées ci-après.

Méthode des fenêtres

La méthode la plus simple mais la moins précise utilise des fenêtres que l'on place autour des pics. Il suffit alors de prendre la moyenne des valeurs du signal de fond dans ces fenêtres et tracer une droite entre les deux valeurs d'intensité moyenne de part et d'autre du pic. L'aire sous la droite est ensuite supprimée, voir Figure 34.

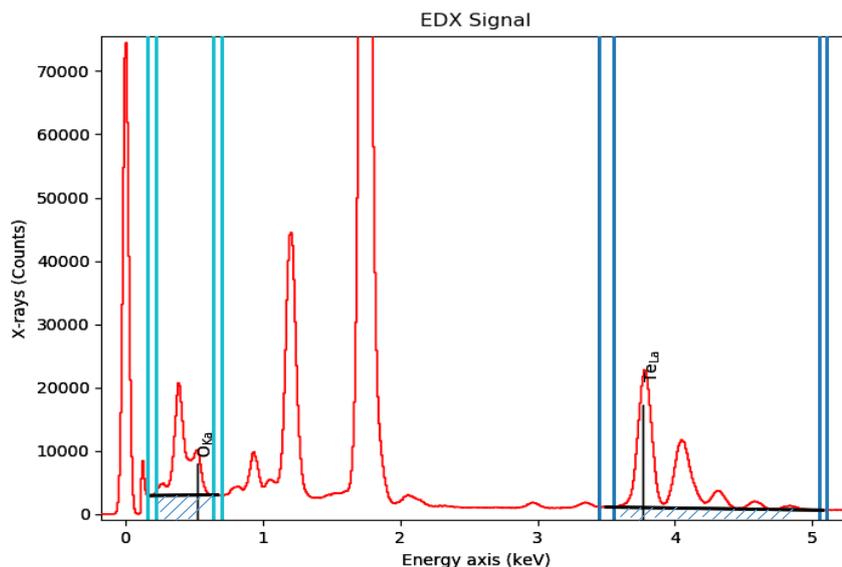


Figure 34 : Méthode des fenêtres appliquée à un spectre EDX. Les zones en hachures représentent les contributions retirées sous les pics d'intérêt.

Modélisation du background

Une autre méthode consiste à modéliser le signal de fond à partir d'une des lois décrivant celui-ci, la plus utilisée étant celle de Kramer (25). Le plus souvent cette méthode ne fonctionne pas correctement de façon automatique et le modèle doit être ajusté par un système de fenêtres, Figure 35.

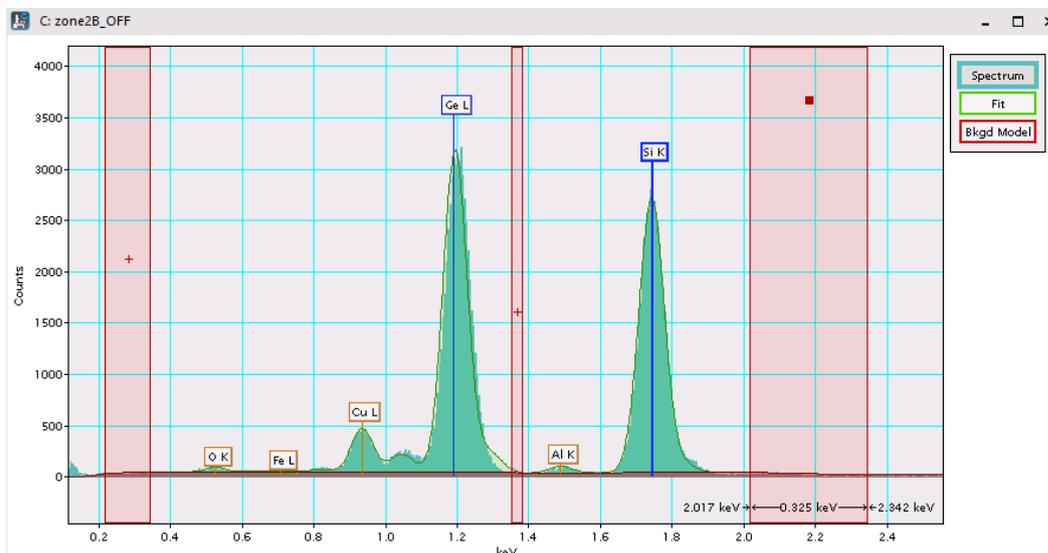


Figure 35 : Modélisation du bremsstrahlung dans le logiciel Digital Micrograph™

Opérations morphologiques

Une autre technique est l'utilisation d'opérations morphologiques pour isoler le fond des pics de manière mathématique. Dans cette méthode, on utilise un élément structurant *top hat* signifiant « chapeau haut de forme » (Figure 36) [WiCa09b]. La taille de cet élément, si elle

est bien choisie, permet d'épouser la largeur des pics, qui est censée être la même quelle que soit la gamme d'énergie où ils se trouvent.

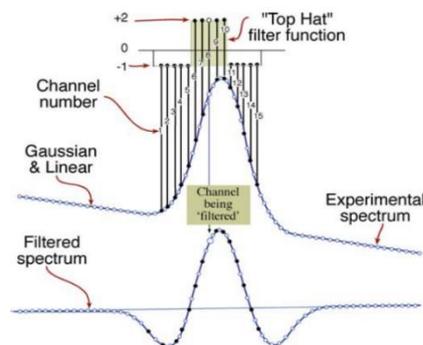


Figure 36 : Schéma explicatif de l'application du filtre "Top Hat".

Il existe deux types de transformation par filtre « Top-Hat », une dénommée « black » et l'autre « white ». Dans notre cas, nous avons fait appel à la fonction « *white tophat* » de la librairie Scipy de Python. La transformée s'applique sur un spectre de la façon suivante :

- Application d'une opération morphologique d'ouverture :
 - Erosion du spectre → suppression de l'ensemble des pics Figure 37a
 - Dilatation du résultat → Remplit les emplacements des pics érodés Figure 37b
- Soustraction de la transformée au spectre initial.

Ainsi, on obtient un pseudo-modèle du Bremsstrahlung permettant de retirer sa contribution au spectre à analyser.

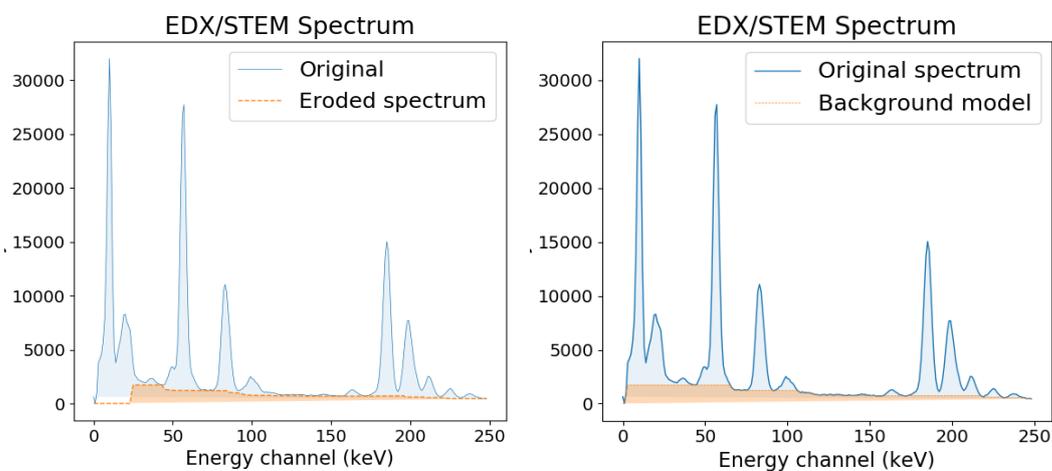


Figure 37 : Etape d'ouverture de la transformée par Top-hat.
(a) Etape d'érosion du spectre. (b) Dilatation du spectre précédemment érodé.

2.4.3c La séparation des pics superposés

Les spectres EDX sont formés par un ensemble de pics larges, dus à la résolution du détecteur. Il peut aussi arriver que la limite de la résolution soit atteinte pour des raies d'émissions proches, et que des pics se chevauchent. Les contributions des raies s'ajoutent et ceci cause des problèmes évidents pour des analyses quantitatives et même pour l'établissement de cartes purement qualitatives.

Le moyen de séparer ces contributions est de modéliser chaque pic par une fonction qui s'en approche (typiquement une fonction gaussienne, lorentzienne ou Voigt) en prenant en compte la largeur du pic qui est donnée par la résolution limite des détecteurs et la position théorique en énergie de ceux-ci. Prenons le cas de deux raies d'émissions confondues. La limite de résolution étant atteinte, on observe à la place de deux pics, une seule distribution, somme des deux. Si l'on modélise les deux pics préalablement, par l'utilisation d'algorithmes d'optimisation on peut forcer la somme de ces modèles à s'ajuster au pic expérimental. Ainsi on est capable de séparer par la suite ces deux contributions. Cette méthode, dans le cas où seule une petite fraction des pics sont superposés, fonctionne très bien. Cependant, si les pics des modèles sont très proches ou totalement confondus, il sera difficile pour l'algorithme de donner le résultat physique exact, et trouver les bonnes proportions des deux pics, en largeur et en amplitude. L'étape de calibration, dans le cas où elle est nécessaire, est donc très importante pour la séparation des pics car on place les modèles par rapport aux valeurs théoriques des raies d'émission que l'on veut séparer. Un exemple de séparation des pics sera présenté avec la réalisation de cartographies dans le paragraphe §. 2.4.4.

2.4.3d La factorisation de matrices non-négatives

Dénommée le plus souvent par l'acronyme NMF (en anglais *Non-negative Matrix Factorization*) la *factorisation de matrices non-négatives* est une technique utilisée pour des applications diverses telles que la recherche d'informations dans un texte ou le partitionnement de données (classification) par exemple [LEHK96, LHZC01, MaRS08]. Cette technique peut être utilisée dans les données STEM-EDX pour séparer statistiquement les différents spectres d'une image et les classer selon leur ressemblance [ShMu18, STMT16, ZhTa17a]. Contrairement à la PCA, la NMF pose une contrainte de non-négativité qui est inhérente à la physique de nos données. Hormis cette contrainte, la NMF agit de la même

façon que la PCA en minimisant l'écart entre les données et leur reconstruction après décomposition.

Une autre différence importante entre la PCA et la NMF réside dans le fait que cette dernière ne converge pas toujours vers la même solution. En effet, l'optimisation du problème peut posséder plusieurs minima locaux, il faut utiliser plusieurs fois la NMF pour connaître ce nombre de minima et évaluer entre eux la meilleure solution. De plus, la NMF demande de préciser le nombre de composantes à trouver pour converger. Un résultat de traitement par NMF est présenté en annexe Figure S2 sur un échantillon de transistor Si/Ge.

2.4.4 Cartographies élémentaires et logiciels utilisés

Une fois les traitements effectués, il est possible de générer les cartographies. Celles-ci se font par intégration, pour chaque pixel, d'une plage d'énergie déterminée par la largeur du pic de l'élément que l'on veut caractériser. Ainsi on obtient dans l'image finale une valeur par pixel qui dépend uniquement de la présence de cet élément.

Un même atome peut émettre plusieurs rayons X d'énergies différentes, en fonction de la couche électronique dont est issu l'électron éjecté par l'interaction entre un électron du faisceau incident et cet atome. Il est donc possible de former la même cartographie à partir de plusieurs pics différents. Ceci peut aider en quantification, pour minimiser les effets d'absorption, sachant que les hautes énergies sont moins affectées par le phénomène d'absorption.

2.4.4a Vu d'ensemble des logiciels

Dans cette section, nous allons présenter et comparer les différents logiciels permettant aujourd'hui de traiter une image hyperspectrale en STEM-EDX. Parmi les logiciels commerciaux, 3 sont utilisés majoritairement, à savoir **Esprit™** de l'entreprise Bruker, **Digital Micrograph™** de Gatan, et **Velox™** de Thermo Fisher Scientific. A côté, la librairie de Python appelée **Hyperspy** possède des fonctions capables de traiter les images hyperspectrales. Initialement développée pour les images STEM-EELS, cette librairie peut traiter également les images STEM-EDX.

Le Tableau 1 ci-dessous compare les méthodes précédemment citées qui sont utilisées par chacun des logiciels de traitement.

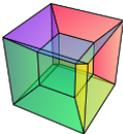
		Esprit	DigitalMicrograph	Velox	Hyperspy
					
Soustraction du signal de fond	<u>Fenêtres</u>				✓
	<u>Kramer</u>	✓	✓	✓	
	<u>Top Hat</u>		✓		
Calibration		Linéaire	Linéaire	Linéaire	
Binning		✓	✓	✓	✓
MSA			✓		✓

Tableau 1 : Comparatif des méthodes de traitements d'images hyperspectrales utilisées par les principaux logiciels

Dans ce qui suit, seront présentées les étapes de traitement d'une image STEM-EDX d'un alliage de Fer/Chrome par le logiciel Esprit (version 1.9), qui est très utilisé aujourd'hui dans la communauté.

2.4.4b Exemple d'utilisation du logiciel Esprit1.9

Ce logiciel est utilisé à la fois pour l'acquisition des données et leur traitement post-acquisition. Ce traitement dans Esprit se fait en suivant plusieurs étapes, cf. Figure 38.

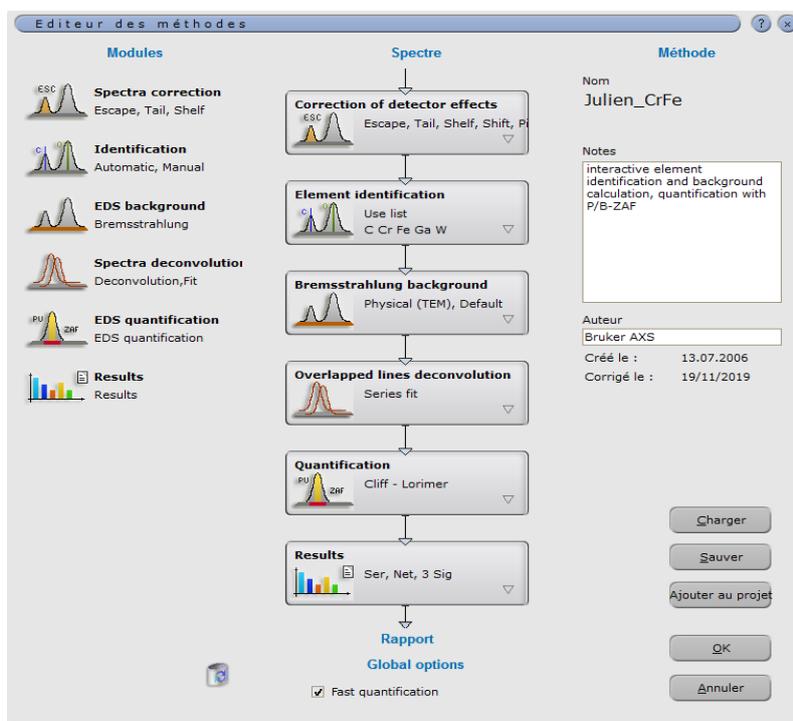


Figure 38 : Etapes de traitement des images hyperspectrales par Esprit1.9™.

La première étape permet à l'utilisateur de choisir les différents éléments qu'il veut caractériser. Il est possible, entre autres, de choisir ceux qui seront quantifiés par la suite et ceux qui sont utilisés uniquement pour la séparation de pics superposés comme l'illustre la Figure 39.

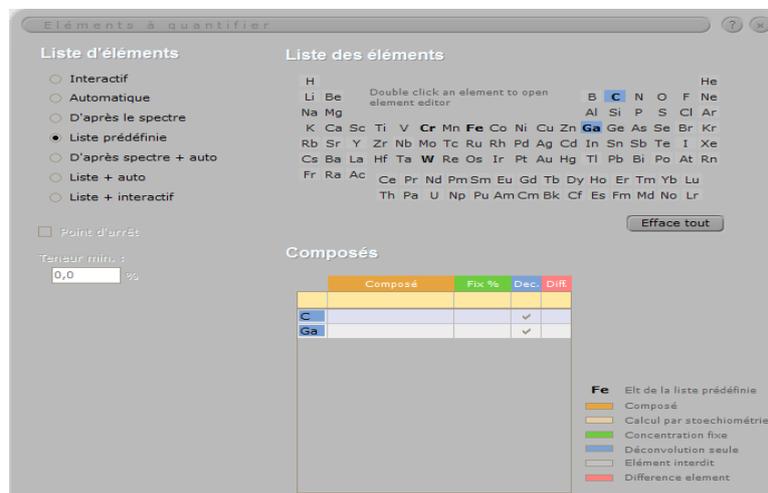


Figure 39 : Etapes de traitements des images hyperspectrales par Esprit1.9™.

Une fois le choix effectué, la zone de l'image à caractériser est définie à l'aide d'un outil simple de sélection. On peut ensuite voir le spectre total correspondant à la somme de tous les spectres dans cette région d'intérêt. Ici c'est l'ensemble de l'image qui a été choisie. Comme il a été dit précédemment, il arrive que les détecteurs possèdent un léger décalage en calibration.

La deuxième étape est de compenser ce décalage en supposant que celui-ci varie en fonction de l'énergie de manière linéaire. Cet étalonnage se fait manuellement en choisissant deux pics, un dans les basses énergies et un dans les hautes. Ensuite on fait varier les paramètres encadrés en bleu dans la Figure 40 pour que les pics modélisés coïncident au mieux avec les pics expérimentaux. Une calibration automatique de ces pics est également possible (icône encadrée en vert).

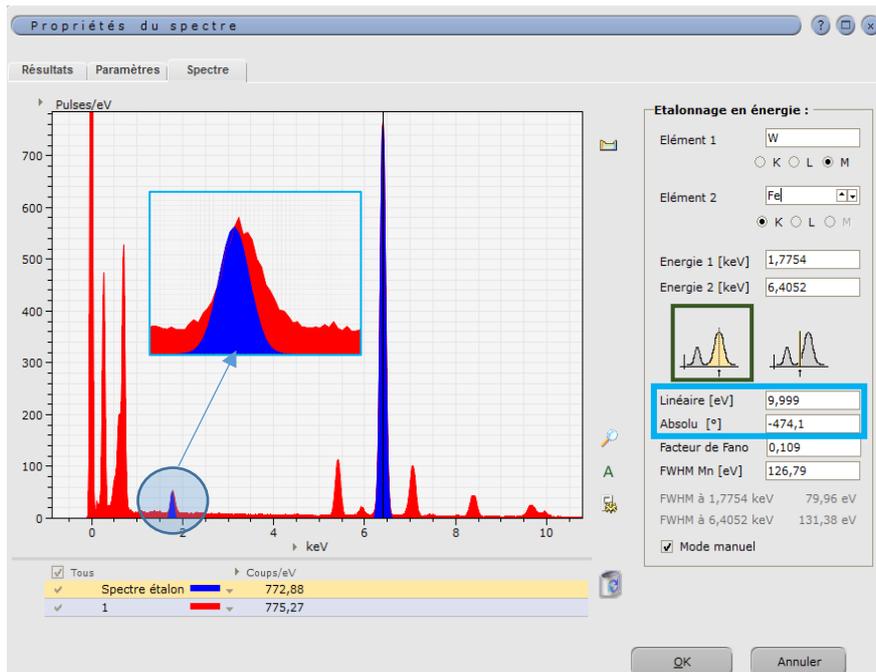


Figure 40 : Etape d'ajustement de la calibration des modèles des pics dans le logiciel Esprit 1.9™.

Ce décalage ne suit pas une loi linéaire. Ainsi la calibration pour les deux pics sélectionnés peut engendrer le décalage d'autres pics dans les basses ou hautes énergies. Souvent il est donc nécessaire d'effectuer deux traitements : un avec une calibration pour les basses énergies et un autre avec une calibration dans les hautes énergies.

La troisième étape consiste à évaluer le *Bremsstrahlung* dans ce spectre total. Cette évaluation se fait par la relation empirique (25) voir §. 2.4.3b. Ensuite elle est ajustée par la méthode des fenêtres expliquée également en 2.4.3b. Le logiciel propose un placement automatique de ces fenêtres mais qui demande souvent d'être ajusté, et qui peut l'être facilement comme il est montré dans la Figure 41 avec la fenêtre n°13 repérée en jaune.

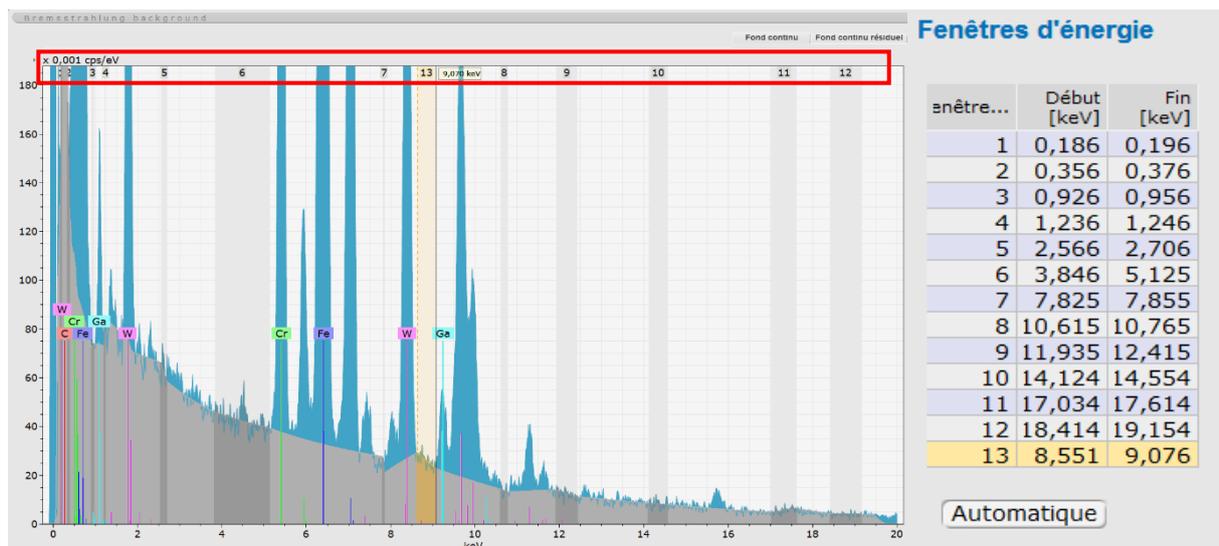


Figure 41 : Etape de suppression du signal de fond (Bremsstrahlung) dans le logiciel Esprit 1.9™. Le rectangle rouge montre les différentes fenêtres utilisées pour ajuster la modélisation du signal de fond.

On passe à la quatrième étape qui consiste à la modélisation des pics d'intérêts. Ceci permet de séparer les contributions des éventuels pics confondus, cf. Figure 42.

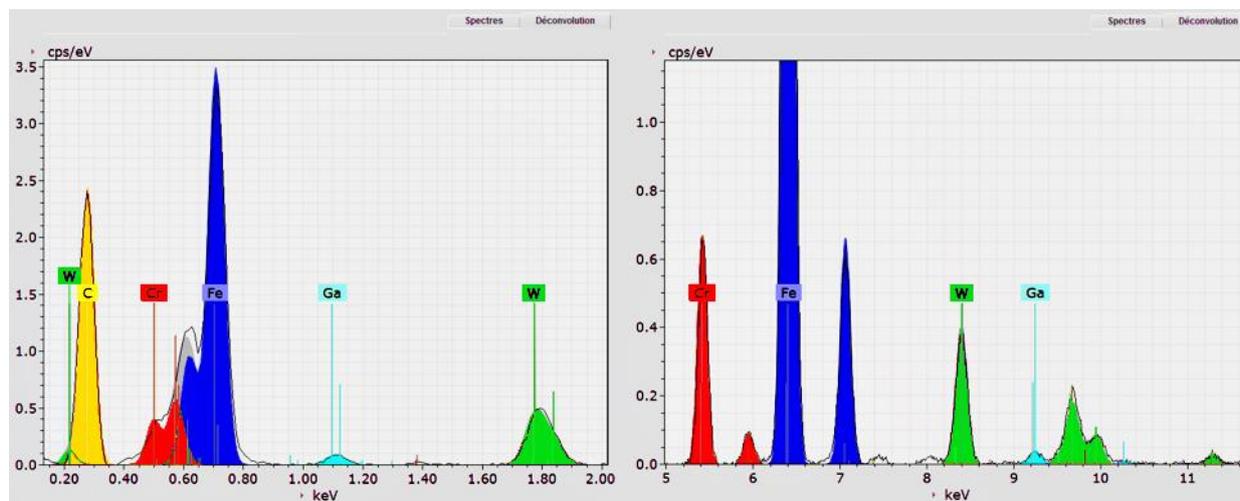


Figure 42 : Etape de séparation des pics superposés dans Esprit 1.9™.

Suite à cette étape on peut récupérer les cartographies de chaque élément par intégration des pics, cf. Figure 43.

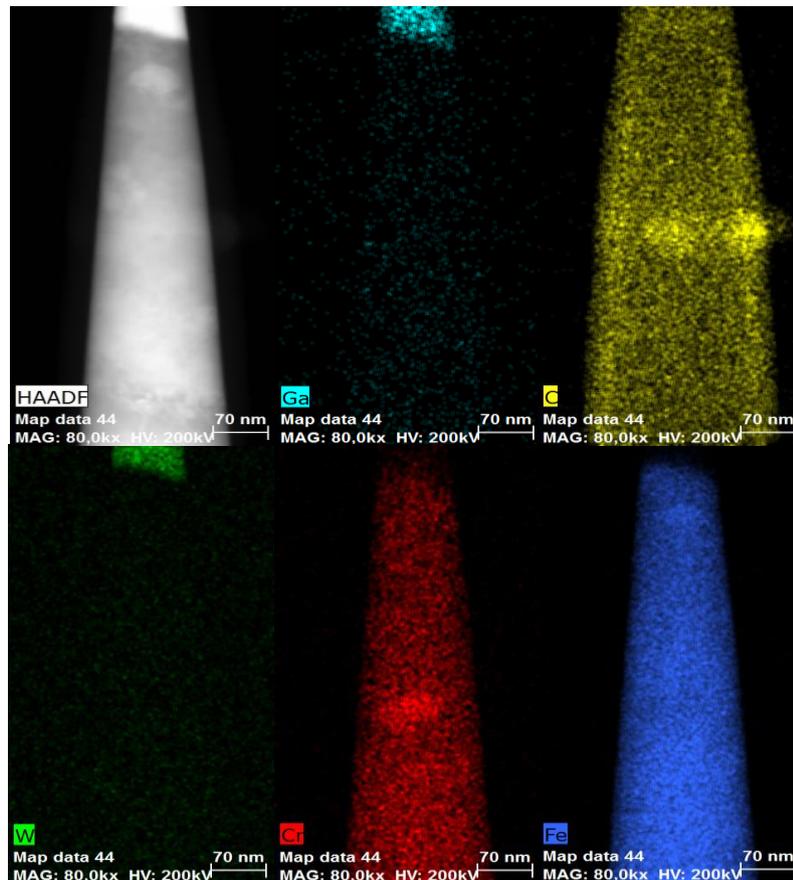


Figure 43 : Cartographie EDX élémentaire obtenue à l'aide du logiciel Esprit 1.9™.

Il est également possible de demander au logiciel d'effectuer une quantification. Dans cette version la quantification est possible avec la méthode des facteurs k de Cliff & Lorimer comme illustré sur la Figure 44.

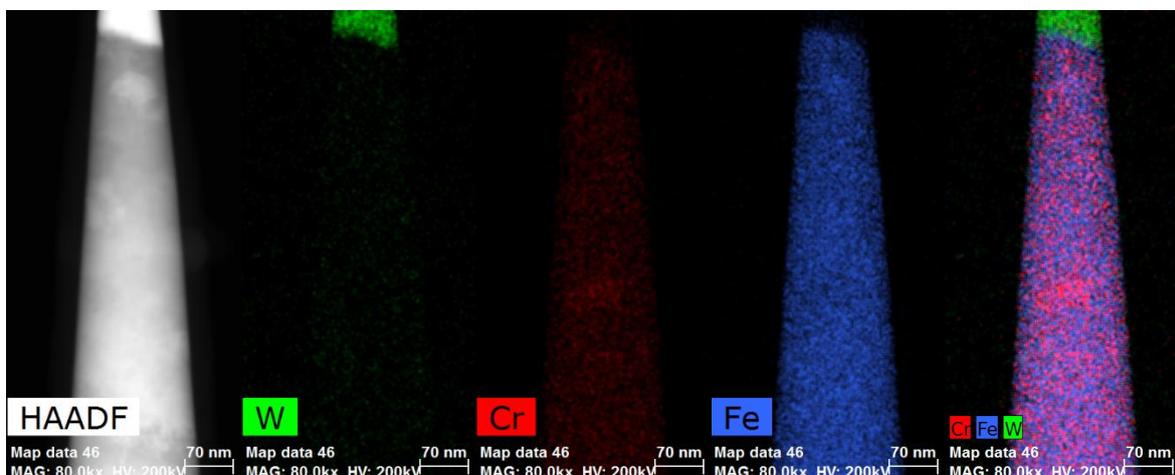


Figure 44 : Cartographies post-quantification. Les pixels représentent les pourcentages atomiques de chaque élément calculé par la méthode de Cliff & Lorimer.

Pour finir, le logiciel contient également des options de binning et de filtrage (cf. §2.4.2), permettant d'améliorer la visualisation ou la statistique des spectres (Figure 45).



Figure 45 : Traitements de l'image possibles dans Esprit 1.9™.

2.4.4c Hyperspy

Les logiciels commerciaux sont puissants et faciles d'utilisation. Cependant, ceux-ci rencontrent leur limite pour certains échantillons difficiles à analyser. De plus, il n'est souvent pas possible de connaître l'implémentation exacte de ceux-ci et donc d'être sûr de leur fonctionnement et des méthodes utilisées. Il est parfois possible de rajouter des lignes de scripts pour adapter le logiciel à des besoins spécifiques comme dans le logiciel Digital Micrograph™ de Gatan, mais les possibilités restent limitées. Hyperspy permet d'outrepasser ces problèmes.

[Les bibliothèques Python utilisées dans Hyperspy](#)

La bibliothèque Hyperspy rassemble un grand nombre de bibliothèques Python dédiées au domaine scientifique afin de les utiliser au mieux pour l'analyse de données multidimensionnelles (3D et plus) acquises sur un (S)TEM. Dans notre cas, les bibliothèques qui nous intéressent particulièrement sont représentées dans la Figure 46a. « Numpy » permet de représenter les images hyperspectrales sous formes de matrices et d'effectuer les calculs nécessaires sur celles-ci. La bibliothèque « matplotlib » permet d'afficher les images, les spectres, de gérer les légendes des axes et contient des outils interactifs de visualisation comme des zooms par exemple. Enfin « scikit-learn » est une bibliothèque contenant des fonctions utilisant des algorithmes d'analyses statistiques comme la classification et la réduction de dimensions.

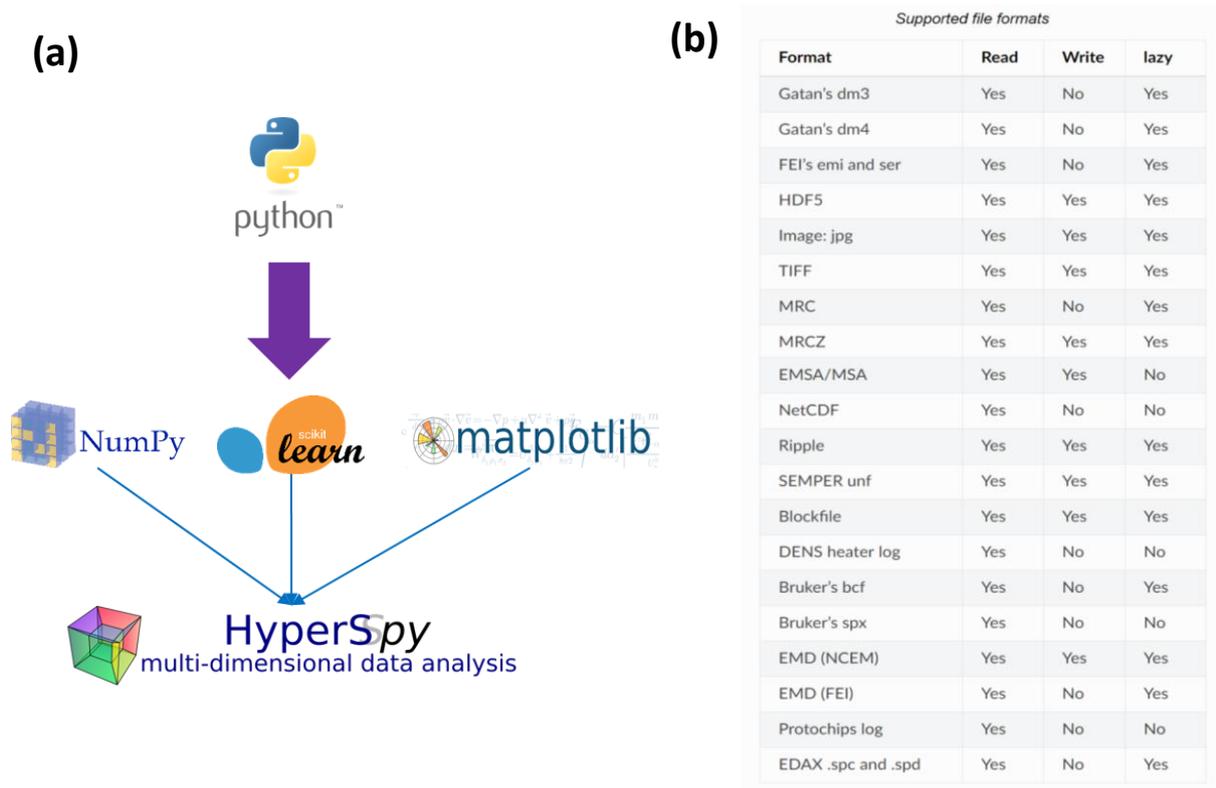


Figure 46 : (a) Principales librairies utilisées par Hyperspy. (b) Les formats pouvant être lus et écrits par le logiciel.

Les avantages face aux logiciels commerciaux

L'objectif principal de la thèse, comme il a été décrit dans l'introduction, est d'automatiser le traitement des spectres issus de séries d'acquisition STEM-EDX tomographique. Comme les logiciels cités précédemment ne permettent de traiter qu'une seule image à la fois, l'ensemble du processus doit être reproduit pour toutes les projections, ce qui peut être très long et présente de surcroît le risque d'engendrer des erreurs de manipulation lors du traitement. A contrario, Hyperspy offre la possibilité de charger et traiter un ensemble d'images de façon optimisée.

La librairie Hyperspy présente beaucoup de fonctionnalités qu'offrent les logiciels commerciaux réputés. De plus, l'accès aux lignes de code de chaque fonction est libre. Il est ainsi possible de comprendre dans le détail comment chacune opère pour l'adapter à ses besoins. Ensuite, elle gère une large gamme de formats de fichiers issus de logiciels commerciaux qu'elle peut donc lire (liste en Figure 46b). Ceci est un énorme avantage dans le domaine de la microscopie. En effet, la concurrence entre les différents constructeurs de microscopes électroniques ou d'outils associés fait que chacun possède son logiciel et ses

formats propriétaires de données. Souvent les logiciels sont capables à la fois d'effectuer l'acquisition des images et leur traitement par la suite.

Cependant certains logiciels possèdent des fonctionnalités que d'autres n'ont pas. Il peut être par exemple intéressant d'acquérir une image avec le logiciel Esprit 1.9 de Bruker car il permet de faire plusieurs cycles de balayages du faisceau en mode STEM avec un temps d'exposition faible par pixel plutôt que d'effectuer une acquisition avec de longues pauses par pixel. Cela peut permettre d'optimiser la dose d'électrons que reçoit celui-ci au cours du temps, tout en récupérant un grand nombre de coups. Au contraire pour le traitement des données post-acquisition, le logiciel Digital Micrograph™ peut être intéressant pour son *plugin* permettant une analyse PCA que ne peut pas faire Esprit 1.9. Hyperspy permet en fait d'interfacer ces différents logiciels car il peut lire et écrire beaucoup de leurs formats de fichiers. Il permet par ailleurs l'utilisation simple des algorithmes de PCA ou NMF évoqués plus haut via la librairie Scikit Learn [PVGM11].

2.5 Les spécificités du traitement de données en tomographie STEM-EDX

2.5.1 L'empilement de cubes de données

En tomographie STEM, le besoin de plusieurs projections angulaires augmente énormément la quantité de données. En effet, pour des images prises à 5° d'intervalles entre -90° et +90°, on atteint les 37 images (ou 36 si on ne prend pas celle à +90° qui est censée être la même que celle à -90°). Pour une acquisition (HA)ADF classique d'images 1024x1024, cela représente une matrice de $1024 \times 1024 \times 37 = 38\,797\,312$ pixels à manipuler. Cela semble déjà beaucoup, mais pour des acquisitions de tomographie électronique analytique en STEM-EDX, des images de 100x100 pixels seulement, contenant des spectres sur une plage d'énergie allant jusqu'à 20 keV et obtenues pour le même pas angulaire, conduisent à une matrice de $100 \times 100 \times 37 \times 2048 = 757\,760\,000$ pixels. La valeur d'un pixel est stockée en mémoire en 24 bits, soit 3 octets de 8 bits ou bien le double (48 bits). Dans le cas de nos images hyperspectrales, chaque pixel contient 2048 valeurs qui sont elles aussi stockées en 24 ou 48 bits.

Ainsi pour les deux images « simples » et hyperspectrales représentées par des valeurs en 24 bits, leur poids en octets est donné par le Tableau 2 suivant :

Type de données	Taille de matrice	Nombre d'octets	Taille de fichier
Images simples	1024x1024x37	116 391 936	111 Mo
Images hyperspectrales	100x100x37x2048	2 273 280 000	2.2 Go

Tableau 2 : Comparaison de la taille des images simples et des images hyperspectrales.

La quantité d'information croît ainsi énormément pour des images hyperspectrales et relève donc d'une problématique « *big data* ». Le traitement des données devient alors très long et surtout très lourd, et peut nécessiter une grande quantité de mémoire et/ou une grande puissance de calcul.

Si le nombre impressionnant de valeurs stockées en mémoire est une contrainte, il peut également s'avérer être un atout : en effet, plus il y a de données, plus les algorithmes basés sur la statistique opèrent correctement.

2.5.2 La dose électronique accrue

Lors d'une acquisition tomographique STEM-EDX, l'échantillon reçoit évidemment une plus grande dose d'électrons puisqu'on doit récupérer plusieurs images pour sa reconstruction 3D avec suffisamment de coups pour chacune d'elles. Pour limiter cette dose, on peut effectuer des cycles de balayage du faisceau où le temps d'exposition par pixel, ou *dwell time*, est faible pour chaque passage. Ceci ne diminue pas la dose totale reçue par l'échantillon car le temps d'exposition en chaque pixel s'accumule au cours des cycles, comme en un seul passage avec le même *dwell time*. Mais l'énergie que reçoit un pixel n'est pas la même car lorsque le faisceau est balayé rapidement, celle-ci n'a pas le temps de se cumuler et occasionne ainsi moins de dégâts.

Dans les cas les plus sensibles, cette stratégie n'est pas suffisante et il est nécessaire de diminuer le courant de sonde, ce qui détériore la statistique dans les spectres EDX. La perte de coups ainsi induite déforme l'aspect des spectres dont les pics de transition ne sont plus des gaussiennes mais plutôt des distributions de Dirac comme le montre la Figure 47.

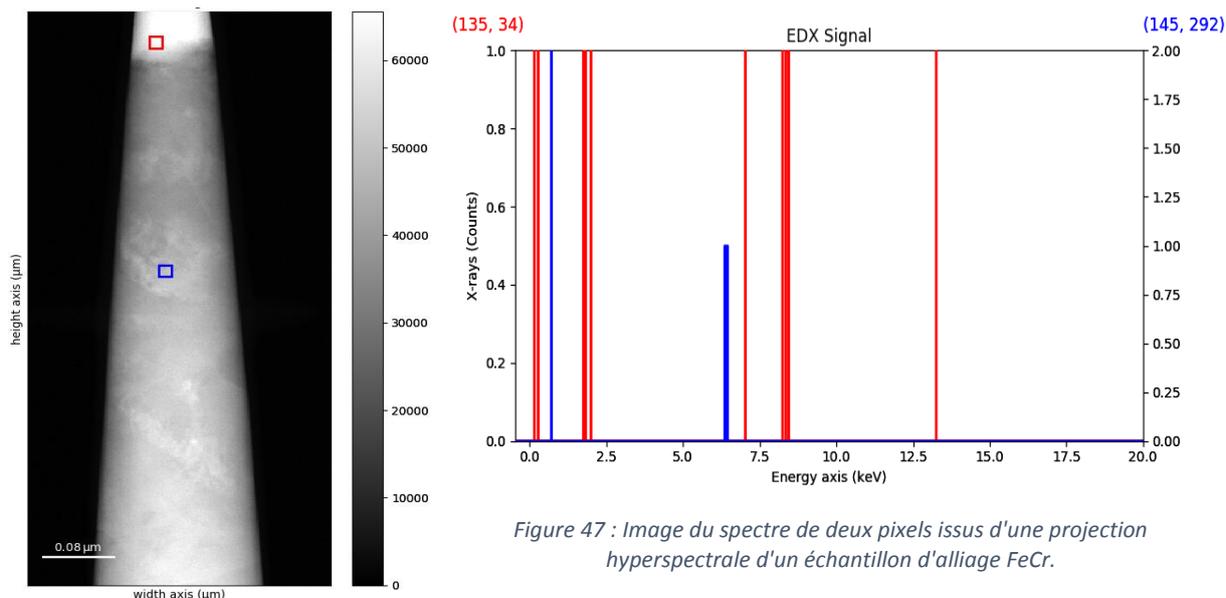


Figure 47 : Image du spectre de deux pixels issus d'une projection hyperspectrale d'un échantillon d'alliage FeCr.

Une dernière façon de limiter l'endommagement de l'échantillon est de diminuer le nombre de projections de la série 'tiltée' 3D en augmentant le pas angulaire. Une diminution du nombre de projections engendre néanmoins une dégradation de la qualité de la reconstruction 3D (cf. §2.2.2) et il sera donc nécessaire d'utiliser des algorithmes de reconstruction avancés pour contrer cet effet.

2.5.3 Le besoin d'un traitement automatique des données

Il est impératif pour l'analyse d'un grand nombre d'images hyperspectrales STEM-EDX d'automatiser la répétition du processus des traitements décrits dans la section §2.4 afin de limiter les interventions de l'utilisateur car les traitements sont longs ce qui entraîne facilement des erreurs. Les logiciels commerciaux n'étant pas encore prévus pour une automatisation, il paraît utile de développer un logiciel pouvant traiter itérativement, à partir de paramètres choisis par l'utilisateur une seule et unique fois, l'ensemble des images hyperspectrales. Un premier pas vers une telle approche a été accompli durant cette thèse en prenant pour base la librairie Hyperspy. Le processus mis en place sera exposé dans le prochain chapitre avec des exemples de son application. Les moyens de l'améliorer afin de le rendre aussi performant que les logiciels actuels pour le traitement d'une image unique seront exposés en discutant des perspectives futures.

2.6 La reconstruction 3D

2.6.1 L'alignement des projections

Pendant l'acquisition d'une série tomographique par microscopie électronique, l'angle d'inclinaison de l'échantillon est modifié entre chaque projection. La rotation de l'échantillon, effectuée à l'aide du goniomètre du microscope, peut engendrer de faibles instabilités induisant des déplacements dans toutes les directions rapidement perceptibles sur l'image à fort grossissement dans le TEM. Obtenir une bonne stabilité de l'ensemble des images est ainsi quasiment impossible et il subsiste toujours des décalages entre les images, voire des dérives entraînant un désalignement des projections successivement acquises. Ce défaut est rédhibitoire pour la phase de reconstruction 3D qui requiert que toutes les projections tournent autour d'un axe de rotation unique. Il est aussi possible que l'axe de rotation ne soit pas aligné, ceci pouvant être dû à la préparation de la pointe ou sa fixation dans le porte objet. Un mauvais alignement engendrera donc l'apparition d'artefacts illustrés par la Figure 48 .

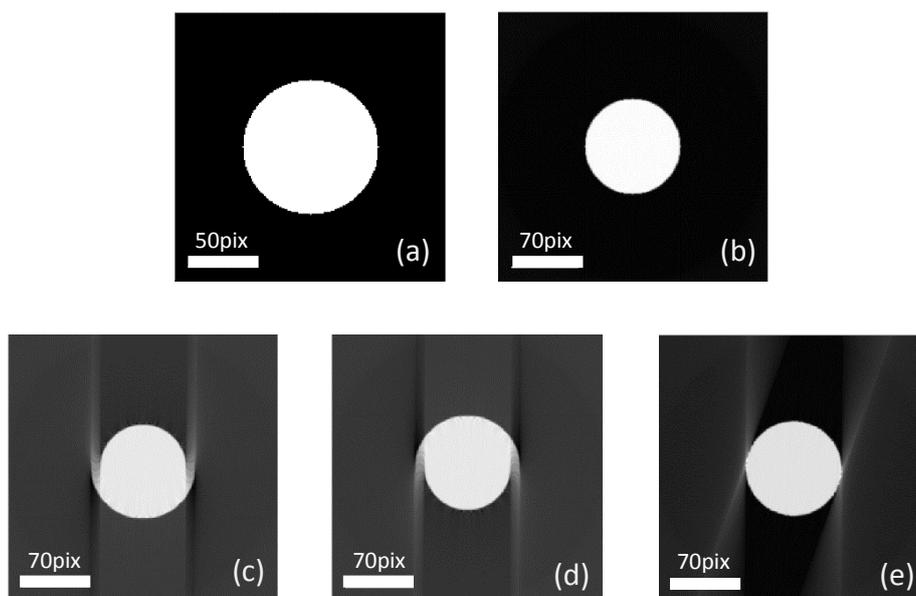


Figure 48 : Illustration des différents types d'artefacts simulés sur le cône ci-dessus
(a) Base du volume du cône, (b) Reconstruction FBP des projections alignées et complètes, (c) Reconstruction FBP des projections déplacées de 5 pixels vers le bas, (d) Reconstruction FBP des projections shiftées de 5 pixels vers le haut, (e) Reconstruction FBP avec manque de projections

Plusieurs méthodes d'alignement sont possibles numériquement. Les plus communes reposent sur la corrélation croisée entre les images ou *cross-correlation*. On calcule la covariance de deux matrices, en l'occurrence deux images, ce qui permet de les aligner en compensant les déplacements en (x,y) de l'une par rapport à l'autre. On peut travailler de

proche en proche en prenant les couples d'images successives dans la série de projections, ou prendre une image de référence sur laquelle toutes les suivantes sont alignées. En réalité, l'alignement par *cross-corrélation* seule est imparfait car il conduit au mieux à l'alignement du centre de masse des projections de l'objet, sans respecter le fait que cet objet a tourné autour d'un axe de rotation (de « *tilt* ») unique. Durant cette thèse, le logiciel GUIDAR développé par T. Printemps a été utilisé pour aligner les projections et l'axe de rotation de façon automatisée [Prin16].

2.6.2 L'algorithme *Total Variation Minimization*

L'algorithme SIRT, décrit dans le Chapitre 1, fonctionne très bien pour un nombre de projections élevé, mais lorsque celui-ci est limité, comme dans le cas de la tomographie analytique, le manque d'information engendre des artefacts.

Dans cette thèse, nous avons utilisé l'algorithme de minimisation de la variation totale (Total Variation Minimization, *TVM*) pour les reconstructions analytiques. Cette algorithm, inspiré du *compressed sensing*, ajoute au terme d'attache aux données (norme 2, équation (29)) un terme de régularisation (norme 1, équation(29)) qui promeut la parcimonie de l'objet dans le domaine du gradient. Il favorise donc des reconstructions avec des bords nets et abrupts, et des régions constantes par morceaux.

L'expression de la fonctionnelle correspondant à TVM est:

$$g(f) = \frac{1}{2} \|Rf - p\|_2^2 + \mu \|\nabla f\|_1 \quad (29)$$

μ étant un facteur permettant de contrôler la balance entre le terme d'attache aux données et le terme de régularisation.

La résolution de ce problème mathématique sortant du cadre de la thèse, pour plus de détails, le lecteur est invité à se référer aux articles de références cités au paragraphe §1.2.6 du chapitre 1.

2.7 Synthèse du chapitre

Il a été présenté dans ce chapitre l'ensemble des éléments expérimentaux de nos études. En partant des caractéristiques des matériaux semi-conducteurs choisis et de leurs applications dans les dispositifs du domaine de la microélectronique, il a été possible d'anticiper l'intérêt de la tomographie électronique en mode STEM-EDX pour les caractériser. Dans les dernières générations de transistors, on a besoin d'imager le canal possédant une taille allant de 22 à 7 nm pour contrôler leurs performances. De plus, des stratégies autres que la miniaturisation ont été mises en place pour continuer à améliorer le rendement énergétique de ces transistors, à savoir la modification de leur géométrie (passage d'une géométrie planaire à tridimensionnelle), ou bien le dopage en rendant leur composition chimique très hétérogène. Pour les mémoires à changement de phase, c'est l'arrangement atomique qu'il est nécessaire de contrôler dans les mêmes ordres de grandeur afin de mieux comprendre le phénomène de cristallisation de celles-ci.

La préparation de ces échantillons est primordiale afin de pouvoir les observer et en tirer le maximum d'informations dans le TEM. La méthode la plus adaptée à nos échantillons est le FIB permettant de repérer la zone à extraire d'un bloc du matériau. Les échantillons d'une épaisseur d'environ 100 nm sont traditionnellement taillés sous forme d'une lame mince, mais une taille en forme de pointe est préférable pour la tomographie électronique : elle permet d'éviter le phénomène du *missing wedge*, très pénalisant pour la reconstruction. D'importantes variations d'épaisseur lors de l'inclinaison du spécimen sont aussi évitées, permettant de mieux respecter le critère de projection.

Parmi les différents modes d'imagerie disponibles dans un TEM, le mode (HA)ADF est celui qui respecte le mieux le critère de projection de par l'utilisation d'électrons incohérents diffusés à grands angles. Il permet d'obtenir des images dont l'intensité est proportionnelle à l'épaisseur et au carré du numéro atomique des éléments traversés. Cependant, lorsque les éléments sont trop proches en numéro atomique, ce contraste peut se trouver insuffisant. C'est pourquoi on utilise le mode STEM-EDX disponible dans les TEM analytiques qui sont capables de fournir une information chimique complète en plus de l'information morphologique à l'échelle du nanomètre. Néanmoins, dans le cas d'échantillons contenant des zones d'intérêt très petites comme les transistors et mémoires de dernière génération, le

signal de photons X émis est souvent insuffisant pour bien caractériser les éléments qui nous intéressent. C'est là qu'interviennent les avancées en instrumentation des dernières décennies, notamment le nouveau module pour les canons à effet de champ Schottky appelé X-FEG, qui augmente la brillance de ces canons et permet d'obtenir de meilleurs rendements en termes d'émission X. Cependant une telle avancée n'est pas suffisante sans un système capable d'optimiser la détection des signaux émis. Depuis l'installation du système multi-détecteurs EDX, super-X dans les TEM Tecnai OSIRIS et Titan THEMIS de Thermo Fischer Scientific™, qui a augmenté l'angle total de collecte en augmentant la surface des capteurs dans plusieurs directions de l'espace, l'acquisition de spectres exploitables pour des échantillons difficiles est maintenant possible. De plus, le fait de collecter dans plusieurs directions permet de compenser des effets d'ombrages dus à l'auto-absorption des rayons X de l'échantillon par certains de ses éléments constitutifs.

Pour passer des images STEM-EDX qui contiennent des spectres en chaque pixel, à des cartographies des éléments présents dans l'échantillon, un traitement des données en plusieurs étapes est requis. La première est une soustraction du signal de fond, ou *Bremsstrahlung*, présent dans le spectre sous la forme d'un « bruit blanc », s'étalant ainsi sur toutes les énergies et provenant de la décélération des électrons lorsqu'ils arrivent près de l'échantillon. La deuxième consiste en une modélisation théorique des pics qu'il faut ensuite calibrer sur nos spectres expérimentaux. On peut ainsi séparer les contributions lorsque ces pics se superposent, et par simple intégration de leur intensité sur des intervalles d'énergie adaptés, on peut générer une image localisant chaque élément d'intérêt. Ces méthodes sont aujourd'hui bien maîtrisées, et utilisées par plusieurs logiciels commerciaux développés par les principaux fabricants de microscopes ou d'instrumentation pour la microscopie électronique analytique.

Malgré les avancées instrumentales dans les TEM analytiques, il est fréquent que l'on n'obtienne pas assez de statistique dans les spectres pour obtenir des cartographies précises et quantitatives ; il faut alors prétraiter les images afin de les débruiter et d'extraire au mieux l'information qu'elles contiennent. Pour ce faire, on peut procéder par moyennage des images ou des spectres, au détriment d'une perte de résolution. Il est également possible d'utiliser des méthodes d'analyses statistiques multivariées, comme la PCA, pour isoler le bruit de l'information caractéristique des éléments recherchés.

Les traitements de données opérés par les logiciels commerciaux présentés sont limités à l'analyse d'une seule image STEM-EDX à la fois. Or la tomographie électronique produit une grosse quantité d'images nécessaires à la reconstruction tridimensionnelle des objets étudiés. Cet ensemble d'images pose le problème de leur stockage ainsi que du temps de leur traitement. Elle impose de trouver un moyen d'automatiser le traitement de chaque image et de leur ensemble. Pour cela un logiciel libre appelé Hyperspy, développé dans le langage de programmation Python, semble tout indiqué, mais nous devons nous attacher à implémenter certaines fonctionnalités pour qu'il soit aussi performant que les logiciels commerciaux.

Une autre spécificité de l'acquisition en tomographie électronique, du fait également du grand nombre d'images, est qu'elle engendre une dose conséquente d'électrons sur l'échantillon, qui a donc de fortes chances d'être endommagé. Pour éviter cet écueil, on peut réduire le courant et/ou le temps d'acquisition, mais cela réduit la statistique dans nos spectres et impose des prétraitements des images et des spectres afin de récupérer des données exploitables. Une autre façon de réduire cette dose est d'acquérir moins de projections, ce qui requiert des algorithmes de reconstruction robustes, comme ceux basés sur l'acquisition comprimée par exemple.

Nous allons à présent voir comment tous ces éléments peuvent être mis à profit pour traiter des données expérimentales de tomographie électronique en mode STEM-EDX, servant à caractériser des échantillons de la micro-électronique à géométrie 3D, à l'échelle du nanomètre.

Chapitre 3 : Vers une méthode de traitement automatique en tomographie STEM-EDX

On rappelle que l'objectif de cette thèse est de développer une méthode de traitement automatique permettant d'effectuer l'ensemble des traitements listés dans la section §2.4 du chapitre précédent et de les adapter à un *stack* entier d'images hyperspectrales.

Un code Python a été développé sur la base de la librairie Hyperspy. Celle-ci est utilisée principalement pour charger les données, les traiter afin d'en extraire les informations importantes et former les images élémentaires finales issues de ce traitement.

Après avoir décrit le détail du contenu de ce code, nous montrerons des applications de celui-ci sur un échantillon de structure Si dopée en arsenic.

3.1 La méthode de traitement

3.1.1 Prétraitements

Le processus de traitement peut se résumer par le schéma de la Figure 49. Il opère en deux temps, subdivisés en plusieurs étapes. Dans un premier temps, suite au chargement des données on prétraite celles-ci pour identifier les pixels qui ne font pas partie de la zone d'intérêt et qui sont susceptibles d'alourdir les temps de calcul et d'affecter l'efficacité des algorithmes statistiques. Un spectre dit « spectre somme » sera formé par la simple addition des pixels. Un ensemble d'opérations sont effectués sur ce spectre : Suppression du bruit de fond, puis chaque pic d'intérêt est modélisé par une fonction gaussienne. Ces opérations servent de paramétrage pour la modélisation des spectres individuels de chaque pixel présent dans l'ensemble des projections à traiter. Dans le deuxième temps, nous traiterons ces spectres individuels afin d'en tirer les séries de cartographies élémentaires.

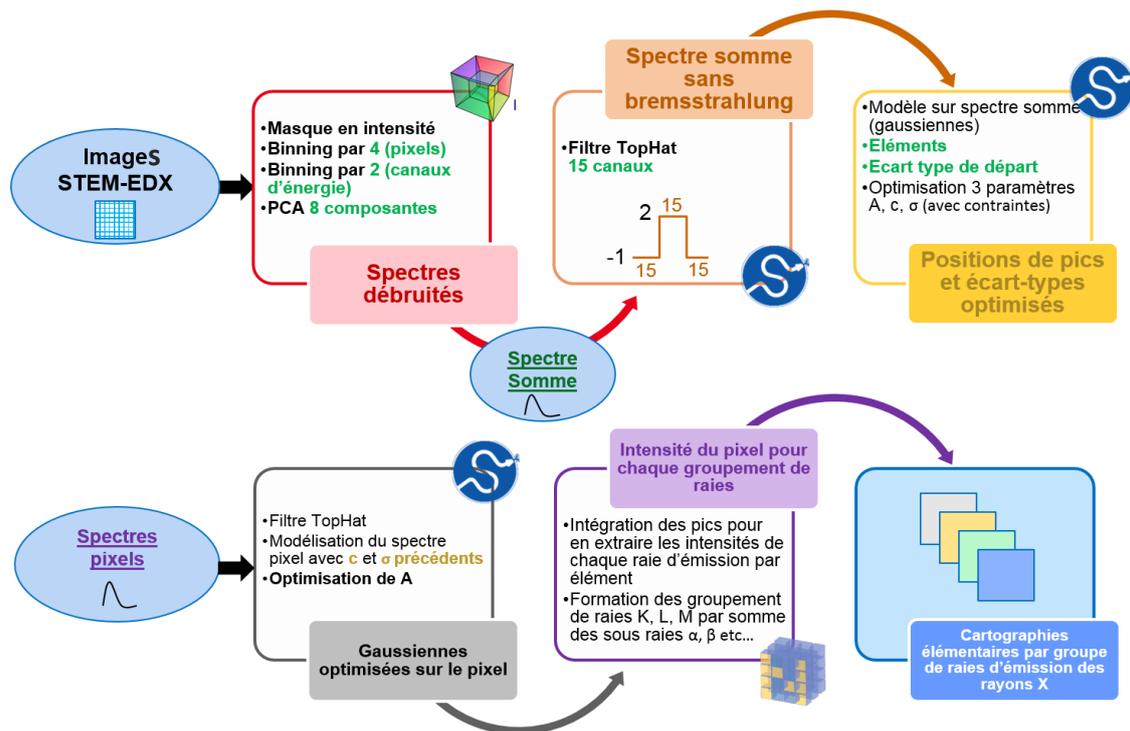


Figure 49 : Schéma du processus de traitement de données STEM-EDX avec peu de statistiques.

Nous allons à présent détailler ces étapes en décrivant les fonctions utilisées dans celles-ci.

3.1.1a Chargement des données

Pour charger les données via Hyperspy, on utilise la fonction `load()`. Celle-ci identifie le format du fichier et extrait les données d'acquisition. Elle stocke ensuite ces données dans un format spécial qu'elle peut manipuler plus facilement et qui se traduit par une arborescence appelée *metadata* contenue dans une classe Python. Cette classe s'appelle **signal**. Elle possède des attributs et méthodes qui appellent les fonctions nécessaires au traitement des données. Ainsi lorsque l'on charge les images hyperspectrales celles-ci sont placées dans une variable dont on choisit le nom et qui hérite de ces fonctions. A partir des données du format initial, cette classe est capable de détecter de quelle façon ont été acquises les images, et elle organise les dimensions afin de séparer les pixels des canaux spectroscopiques. Cette fonction possède également l'option **stack** qui permet de passer d'une liste de matrices 3D représentant les images, à une unique matrice 4D les regroupant toutes.

Voici ce que l'on obtient lorsqu'on appelle une variable qui a hérité de la classe **signal**. En l'occurrence, on se propose de charger des données au format `.bcf` issues du logiciel Esprit™. Ces données sont une série de projections avec le nom `AcquisitionSTEM_EDX_±angle.bcf`. Chaque fichier contient deux images, une image STEM-(HA)ADF et une image hyperspectrale STEM-EDX qui ont été acquises simultanément.

```
In []: sig = hs.load('AcquisitionSTEM_EDX_*.bcf', stack = True)
```

```
In []: print(sig)
```

```
Out[]: [<Signal2D, title: AcquisitionSTEM_EDX, dimensions: (36|300, 260)>,
        <EDSTEMSpectrum, title: AcquisitionSTEM_EDX, dimensions: (300, 260, 36|4096)>]
```

On remarque donc qu'après avoir chargé et empilé les images avec la fonction **load()** dans la variable **sig**, cette dernière contient une liste (caractérisée par les crochets `[]`) qui inclue deux empilements de données, à savoir la série d'images STEM-(HA)ADF et la série d'images hyperspectrales STEM-EDX. La fonction a bien reconnu indépendamment les deux types d'images et le précise en donnant la dénomination **Signal2D** aux images STEM-(HA)ADF et **EDSTEMSpectrum** aux images hyperspectrales. On remarque également que les dimensions ne sont pas rangées de la même façon. Cela provient du fait que la fonction gère les images simples et les images hyperspectrales différemment. Le signe « `|` » sépare les dimensions dans lesquelles on va naviguer de celles qui seront utilisées pour la représentation. Dans le cas des images STEM-(HA)ADF, la fonction parcourt d'abord les images puis leurs pixels, alors que pour les images STEM-EDX, ce sont d'abord les pixels puis les canaux des spectres qu'ils contiennent.

Il est possible de visualiser ces données en utilisant la méthode **plot()** issue de la librairie `matplotlib`, et qui permet de naviguer entre les différentes images ou pixels à l'aide d'outils de sélection.

La première étape du code développé a donc permis de charger et d'afficher les données qu'il va traiter par la suite.

3.1.1b Réduction des données

La plage d'énergie pour les images STEM-EDX dans les logiciels d'acquisition est en général de 1024, 2048 ou 4096 canaux, soit environ 10, 20 ou 40 keV. Les éléments que l'on souhaite caractériser ne couvrent généralement pas la totalité du spectre. Le script analyse

les éléments choisis par l'utilisateur et prend celui qui a la plus haute énergie. Il convertit cette énergie théorique en canaux et coupe le spectre à 100 canaux au-dessus pour réduire la taille des données utiles et faciliter les calculs. Il est important de noter que le spectre est toujours décalé d'un offset au niveau des canaux, dû au stockage numérique des données. Par exemple, pour les spectres pris sur 2048 canaux, le pic à 0 keV, caractéristique d'un bruit des détecteurs, sera décalé au canal 48. Cet offset, corrigé automatiquement dans les logiciels commerciaux, est pris en compte dans le script développé. La conversion entre canaux et énergie s'effectue à l'aide de la valeur en énergie des canaux. Elle est généralement de 10 eV mais peut aussi être modifiée dans le logiciel d'acquisition et doit être précisée par l'utilisateur dans le script.

Une fois les données chargées, si la taille du plus petit élément structurel à observer dans l'image n'est pas de l'ordre de la résolution maximale offerte par la technique (soit ≈ 1 nm dans nos conditions expérimentales), nous pouvons binner nos images afin de réduire la quantité d'informations et augmenter la statistique de nos spectres. La classe **Signal** possède la méthode **rebin()** qui permet de binner la ou les dimensions choisies. Il suffit d'inscrire la nouvelle taille des dimensions dans les paramètres de la fonction pour qu'elle applique le *binning* nécessaire.

3.1.1c Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales s'effectue par la méthode **decomposition()** sur l'ensemble des données. Elle procède d'abord par une décomposition en valeurs singulières (SVD). Elle contient également les options **normalize_poissonian_noise** et **navigation_mask** qui permettent respectivement de normaliser le bruit de poisson de nos images (ce qui améliore le *scree plot* aidant à choisir le nombre de composantes de la PCA), et d'utiliser un masque sélectionnant les pixels à traiter. Une fois cette étape effectuée, il est possible d'observer les images qui correspondent aux composantes avec la méthode **plot_decomposition_results()** et de tracer le *scree plot* avec **plot_explained_variance_ratio()**. Il suffit de reconstruire les images de départ à partir du nombre de composantes que l'on souhaite conserver : ceci se fait avec la méthode **get_decomposition_model()**, dans laquelle on précise le nombre de composantes.

3.1.2 Opérations sur le spectre somme

Comme mentionné précédemment, nous allons créer le « spectre somme » avant de traiter les spectres des pixels. Le spectre somme possède deux avantages par rapport aux spectres individuels : il regroupe l'ensemble des éléments présents dans l'échantillon, et il possède une très bonne statistique encore améliorée par la PCA qui vient juste d'être appliquée. Les distributions gaussiennes se trouvant ainsi mieux définies, l'ajustement d'un modèle sur ce spectre est facilité.

3.1.2a La soustraction du signal de fond

La première opération à effectuer sur le spectre somme est de soustraire le signal de fond pour que l'ajustement des modèles ne soit pas perturbé par la suite. L'important pour cette étape est que la méthode soit automatique et s'adapte à toutes les images et pixels. La méthode que l'on a choisie est celle de l'opération morphologique *Top Hat*. Pour la paramétrer, il faut ajuster la taille de son élément structurant afin qu'il épouse correctement les pics caractéristiques. Cette valeur dépend de la largeur des pics et doit être choisie de façon adéquate pour que les opérations successives d'érosion et de dilatation ne sur- ou sous-estiment pas le signal de fond lors de sa modélisation.

Il s'avère dans notre cas qu'un filtre de 45 canaux de largeur totale est le plus souvent optimal pour modéliser correctement ce signal de fond. Ce choix se fait par des critères visuels et par observation de la convergence de l'étape suivante de modélisation du spectre.

L'intérêt de ce type de modélisation du *Bremsstrahlung* pour notre étude est qu'il suffit de le paramétrer une seule fois. En effet l'utilisation au préalable de la PCA fait que le spectre d'un pixel est reconstruit à partir de la moyenne des coups de chaque canal pour l'ensemble des pixels (rappel §2.4.2c). Ainsi la distribution des pics, et donc leur largeur, dans un pixel sera proche de celle du spectre somme. Dans ces conditions, l'élément structurant utilisé pour la modélisation du signal de fond du spectre somme peut également servir pour le spectre d'un pixel. C'est la fonction `ndimage.white_tophat()` de Scipy qui est utilisée pour appliquer cette opération.

3.1.2b La calibration et séparation de pics superposés

Une fois le *Bremsstrahlung* éliminé du spectre somme, il est possible de le modéliser. L'utilisateur choisit les éléments à quantifier en fonction d'une première analyse du spectre somme. Il définira ensuite les raies d'émission qu'il souhaite modéliser pour ces éléments.

Il est alors possible d'effectuer une première modélisation. Les pics caractéristiques peuvent être modélisés par des distributions gaussiennes calculées à l'aide de l'expression (30) :

$$g(x) = Ae^{-\frac{(x-E)^2}{2\sigma^2}} \quad (30)$$

Avec :

E , la position du centre du pic en énergie (liée à l'énergie d'émission des éléments)

A , l'amplitude du pic (liée au nombre de coups reçus par le détecteur)

σ , l'écart-type de la gaussienne (lié à la résolution du détecteur)

Pour cette première modélisation, les énergies théoriques des raies d'émission des pics d'intérêt sont utilisées pour positionner les gaussiennes. Ces valeurs théoriques se trouvent dans la base de données NIST (*National Institute of Standard and Technology*) qui est déjà implantée dans Hyperspy ; l'amplitude des gaussiennes est l'intensité du spectre somme à cette position théorique ; l'écart type σ est défini par la largeur à mi-hauteur de la raie $K\alpha$ du Manganèse $FWHM_{MnK\alpha}$ observée à l'aide des SDDs (~ 125 eV ; cette raie est traditionnellement utilisée pour connaître la résolution maximale des diodes [Rust09]) et déterminée par :

$$\sigma = \frac{FWHM_{MnK\alpha}}{2 \times \sqrt{2 \times \ln 2}} \quad (31)$$

Elle est sensiblement la même pour tous les pics du spectre, et donc estimée ici arbitrairement à une valeur plus faible pour aider l'étape suivante en supposant une meilleure résolution des détecteurs. Dans notre cas nous avons choisi 2 canaux pour être sûr que la séparation s'opère bien par la suite. Après cette 1^{ère} modélisation, la position théorique utilisée ne correspond pas toujours précisément à celle des pics observés expérimentalement. Cet écart n'est pas le même selon les énergies et ne suit pas une loi linéaire. Comme précisé au chapitre précédent, une compensation de l'écart par dilatation et décalage en énergie du spectre ne suffit pas toujours pour calibrer sur l'ensemble des énergies.

Nous avons donc modifié cette étape de calibration en utilisant la fonction de minimisation des moindres carrés `least_square()` présente dans la librairie Scipy. Cela permet de ne pas faire d'hypothèses sur le décalage des pics tout en automatisant son utilisation. La valeur à minimiser est la somme S du résidu, élevé au carré, entre les valeurs dans le spectre expérimental y et celles dans le spectre modèle f formé par les gaussiennes :

$$r_i = y_i - \sum_{i=1}^n f(x_i, A, \sigma, E) \quad (32) \qquad S = \sum_{i=1}^n r_i^2 \quad (33)$$

En ajoutant certaines contraintes telles que reportées dans le Tableau 3, on peut éviter l'extension maladroite d'une gaussienne sur l'ensemble de l'abscisse, ou le placement de pics à une énergie à l'évidence erronée. L'algorithme utilisé pour la minimisation est appelé *Trust Region Reflective* et est tiré de la librairie Scipy de Python. C'est l'algorithme est le plus robuste pour la résolution de problèmes sous contraintes faisant intervenir des matrices dites « creuses », c'est-à-dire comportant beaucoup de valeurs nulles [BrCL99, BySS88], ce qui est notre cas.

Suite à cette optimisation, une deuxième modélisation cette fois plus proche du spectre expérimental peut être réalisée. Elle permet ainsi de séparer les différentes contributions de pics lorsqu'ils sont superposés sans nécessiter de nouvelles étapes de calibration car celle-ci est comprise dans l'optimisation du modèle.

Paramètre de gaussienne	Limite inférieure	Limite supérieure
A	0	$+\infty$
Σ (canaux)	σ_{init}	$\sigma_{init} + 5$
E (canaux)	$E_{init} - 10$	$E_{init} + 10$

Tableau 3 : Contraintes par défaut appliquées sur les variables de optimisée pour la calibration et modélisation automatique du spectre somme.

3.1.3 Traitement des pixels et formation des cartographies

Dans un deuxième temps, à l'aide des positions et déviations des gaussiennes du spectre somme, nous allons pouvoir modéliser chaque pixel un par un en optimisant (toujours avec la même fonction) cette fois-ci seulement l'amplitude des gaussiennes de ce nouveau modèle. L'amplitude pour chaque pic aura comme valeur initiale, le nombre de coups à l'énergie E du centre de la gaussienne. Cette optimisation de l'amplitude est donc utile uniquement dans le cas de pics superposés. Chaque pixel est également au préalable traité

par filtre Top Hat afin de soustraire le signal de fond qui serait présent et testé pour savoir s'il peut être évité car trop bruité ou ne présentant aucun coup, afin de réduire le temps de calcul.

Suite à ces nombreux traitements, il suffit alors d'intégrer les différentes gaussiennes optimisées du modèle, sommer celles qui appartiennent au même groupement de raies d'émission de rayons X et récupérer les cartographies élémentaires de chaque groupe, pour chaque élément et pour chaque projection. Les empilements angulaires ainsi traités sont prêts pour l'alignement et la reconstruction par l'un des algorithmes présentés dans les chapitres précédents.

3.2 Analyse 3D d'une structure Si dopée en Arsenic par NMF

3.2.1 Contexte de l'étude

Il existe plusieurs techniques d'implantation pour le dopage, mais pour notre étude, c'est l'implantation par immersion plasma qui a été choisie. La technique traditionnelle pour l'implantation ionique est l'implantation dite *beam line*. Cependant, celle-ci est dite « non-

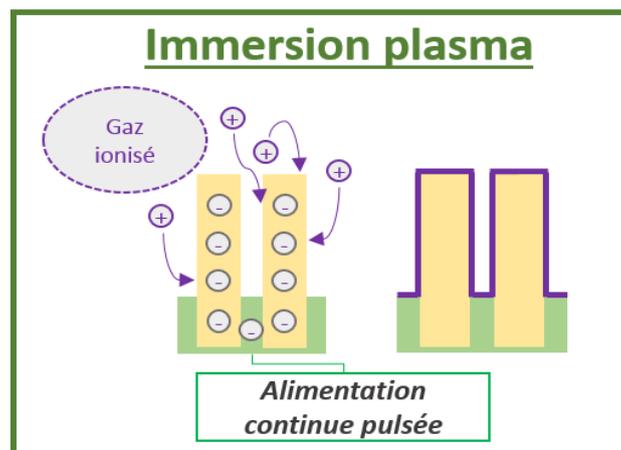


Figure 50 : Schéma de dopage par immersion plasma.

conforme » dans le cas d'un FinFET ayant une géométrie 3D car elle est directionnelle. En effet, le fait que l'implantation soit dirigée dans la direction du faisceau d'ion, fait qu'il faut répéter l'opération plusieurs fois pour traiter toutes les faces de la structure fin. De plus, lorsque les structures à doper sont trop proches, il peut y avoir des effets d'ombrage dans la direction d'implantation, rendant celle-ci non-uniforme. Au contraire, l'immersion plasma (voir Figure 50) fait baigner le silicium dans un nuage ionique (plasma) qui permet de doper tous les flancs en même temps ; elle est donc dite « conforme » et semble mieux adaptée.

3.2.2 Problématique

Malgré cette capacité à effectuer une implantation multidirectionnelle, l'immersion plasma qui est suivie d'un recuit rapide à environ 1000° pour diffuser les impuretés dans le silicium et activer les porteurs qu'elles lui incorporent, a tendance à former des agrégats de dopants, ce qui n'est pas le cas avec la technique *beam line* aujourd'hui bien maîtrisée.

On se propose donc d'étudier l'état et la localisation du dopant suite à ce pic de température afin de savoir si ce type d'implantation est réellement plus intéressant que la méthode traditionnelle dans le cas d'un FinFET. Bien que les méthodes utilisées pour ce type d'études sont le plus souvent le SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) ou l'APT, l'analyse STEM-EDX est capable de révéler le dopage en arsenic de ce type d'échantillon [SPJB09]. Durant cette étude, une analyse STEM-EDX 3D est proposée pour étudier la répartition du dopant. Elle sera également corrélée à une reconstruction STEM-(HA)ADF afin d'obtenir une précision accrue pour l'information morphologique.

3.2.3 Conditions expérimentales

3.2.3a La fabrication de l'échantillon

L'échantillon de l'étude comporte une structure de silicium encapsulée dans un oxyde de silicium. Celui-ci a été taillé sous forme de pointe et monté sur un porte-objet Fischione™ *on-axis* Figure 51.

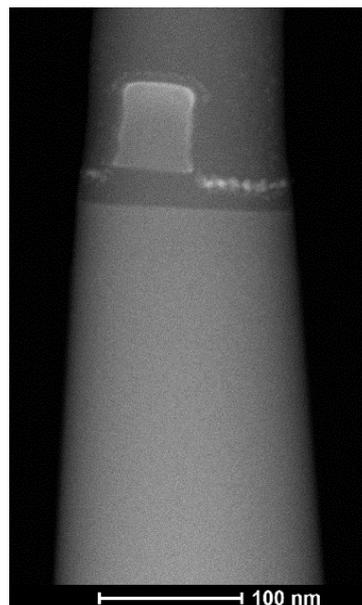


Figure 51 : Image (HA)ADF de la structure silicium dopée à l'arsenic

3.2.3b L'acquisition des données

Des images entre -90° et 90° ont été réalisées à l'aide d'un microscope Titan Themis avec une tension d'accélération de 200 keV. Deux empilements d'images ont été récupérés à l'aide des logiciels TIA et Esprit. Une série tiltée avec un pas de 5° a été effectuée en STEM-(HA)ADF avec une taille d'image de 2048x2048 pixels (Figure 51), une durée d'acquisition de 15 secondes par image et une taille de pixel de 0,26 nm. En parallèle, une autre série avec un incrément de 10° a été obtenue en mode STEM-EDX avec une taille d'image de 193x163 pixels, un *dwell time* de 80 μ s par pixel, un temps total de 10 min par image et une taille de pixel de 1 nm. Les spectres qui s'étendaient initialement sur 2048 canaux de 10 eV, pour couvrir les énergies de 0 à 20 keV, ont été coupés à 1200 canaux pour réduire les temps de calcul sachant qu'aucun pic d'intérêt ne se trouve au-delà.

3.2.3c Le traitement des données

Pour traiter les images STEM-EDX obtenues, une partie du script Python décrit en section §3.1 a été utilisé. Dans cette expérience, le programme se contente d'appliquer sur l'ensemble des données une SVD suivie de l'algorithme NMF, implémenté dans la librairie hyperspy. Celui-ci s'inspire de la Online NMF with Outliers (ONMFO) développée par Zhao *et al.* [ZhTa17b]. Le nombre de composantes spectrales a été choisi au nombre de 4. Ce choix est destiné à identifier l'encapsulation SiO_x , la structure Si, l'arsenic ainsi que le bruit électronique donnant le pic à 0 keV.

3.2.3d La reconstruction 3D

Pour assurer une bonne reconstruction, les images ont été alignées en utilisant les méthodes de ligne commune et de centre de masse incluses dans le logiciel Guidar (voir chapitre 2). En raison du peu de projections acquises, on utilise l'algorithme TVM pour reconstruire les phases chimiques en 3D. L'algorithme utilisé est celui écrit par Sanders *et al.* [SPAB15].

3.2.4 Résultats de l'analyse par NMF

Rugosité et agrégats d'arsenic

La reconstruction 3D en mode STEM-(HA)ADF donne une représentation à haute résolution de la structure Si dopée que l'on représente avec le logiciel Avizo™ dans la Figure 53a plus loin dans le texte. On remarque immédiatement la présence d'accumulations

d'arsenic à la base du canal qui forment des grains. Il est possible aussi de voir un début de diffusion sur le haut du plot de silicium. La résolution permet également de voir de la rugosité sur les flancs du silicium, estimée à environ 3nm. On est capable de mesurer approximativement un volume de grains d'arsenic d'environ 15 nm³.

Profil de diffusion d'arsenic

La NMF nous a permis d'identifier les trois composantes chimiques correspondant au Si, SiO_x et As (Figure 52), de façon automatisée et sans soustraction préalable du signal de fond. La reconstruction correspondant à l'arsenic (voir Figure 53) nous permet d'évaluer bien plus facilement qu'avec la reconstruction STEM-(HA)ADF le profil de diffusion du dopant en haut du plot. On arrive à évaluer celle-ci à une profondeur d'environ 20nm ce qui est difficile à voir en STEM-(HA)ADF. Il est intéressant de noter que cette reconstruction permet également de voir les grains d'arsenic, cependant avec une bien moins bonne résolution qu'en STEM-(HA)ADF, évaluant ceux-ci à environ 20nm³. Il est important de noter que la séparation du silicium pur et du SiO_x ne s'est pas effectuée correctement. En effet on retrouve des autours du canal de Si sur ce qui semble être la composante du Si pur Figure 52a, ce qui n'est pas le cas dans celle représentant le SiO_x Figure 52b.

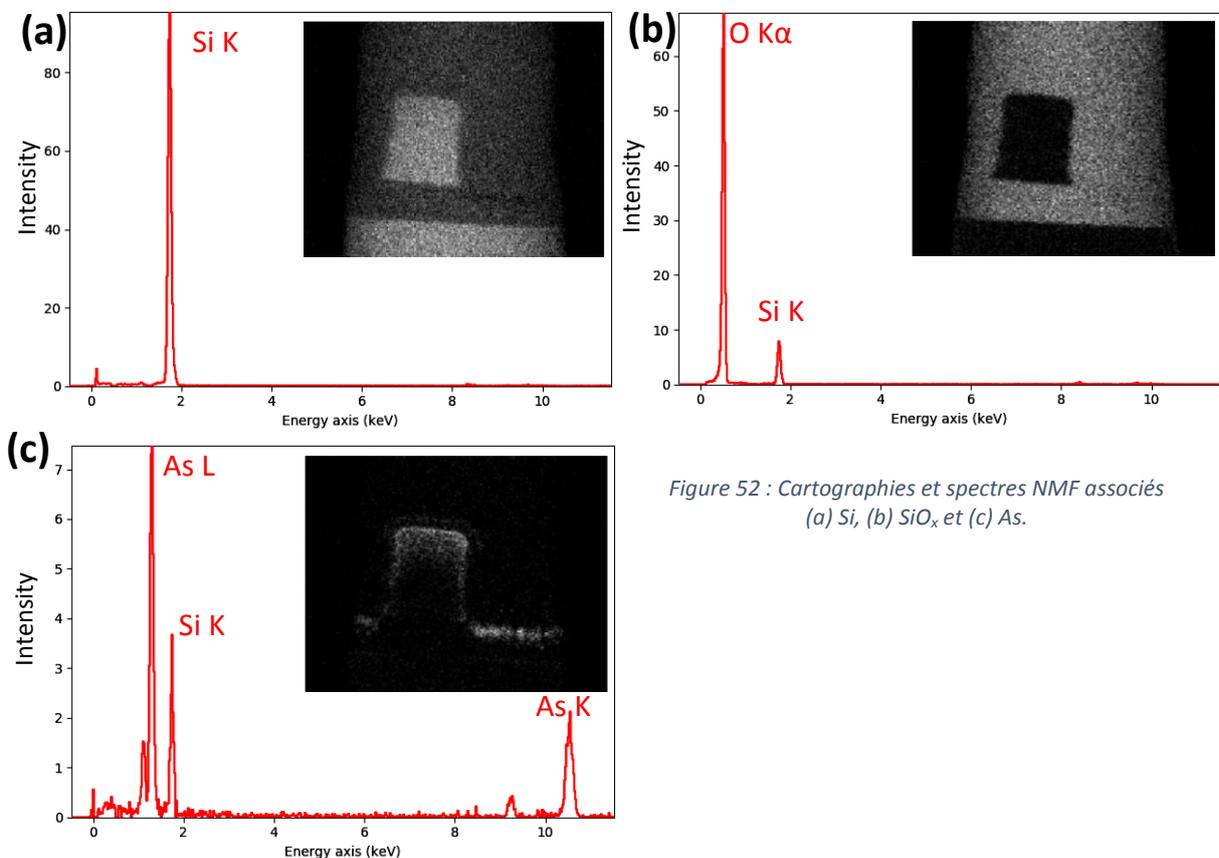


Figure 52 : Cartographies et spectres NMF associés (a) Si, (b) SiO_x et (c) As.

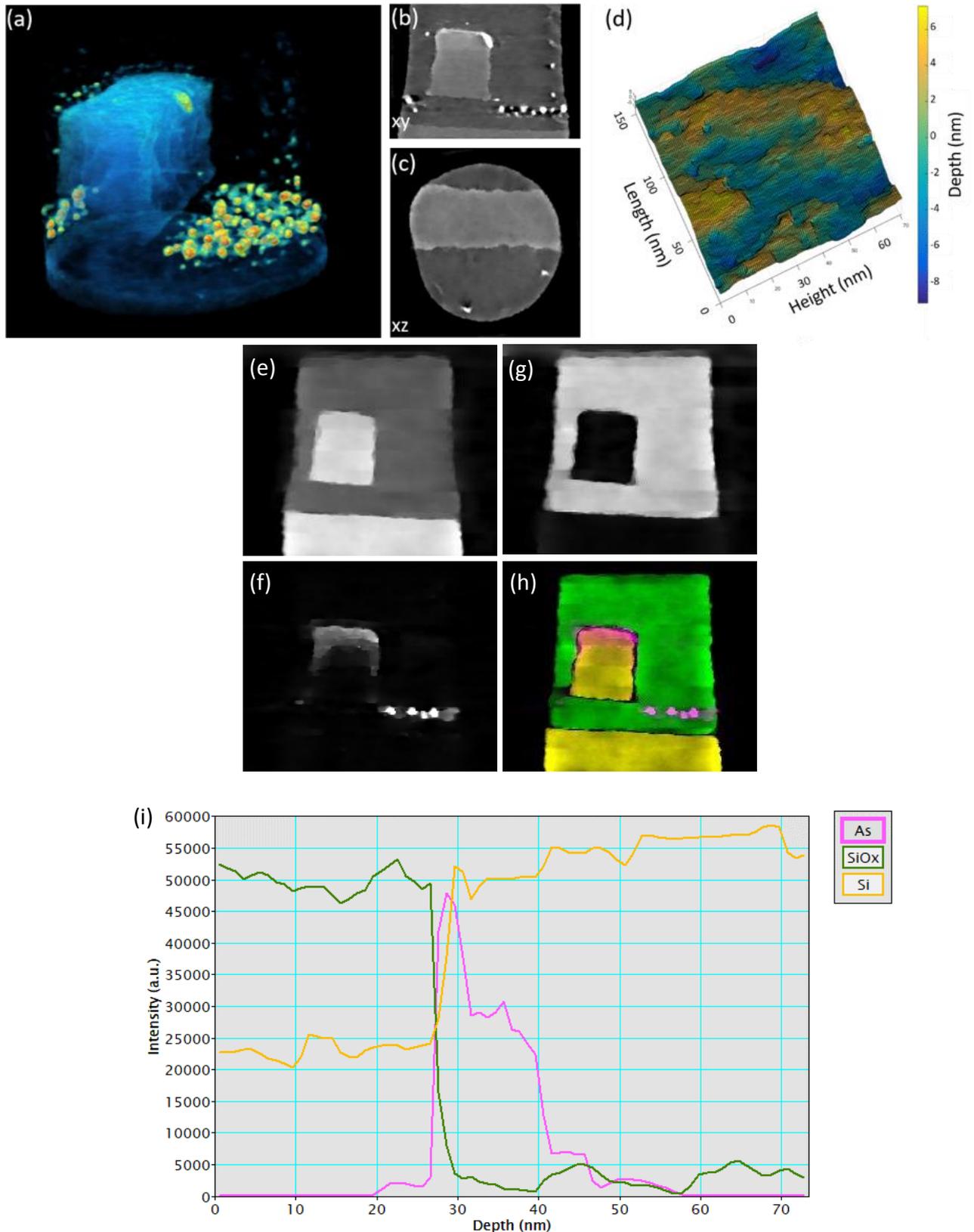


Figure 53 : (a) Reconstitutions 3D de l'échantillon. Visualisation 3D du volume issu des projections (HA)ADF. (b) Coupe longitudinale dans la reconstruction STEM-(HA)ADF mettant en évidence les grains d'arsenic à la base du canal. (c) Coupe transversale dans la reconstruction (HA)ADF. (d) Représentation de la rugosité sur les flancs de la structure Si. Coupes longitudinales dans les reconstructions des phases chimiques identifiées par l'algorithme NMF (e) Si, (f) As et (g) SiOx. (h) Coupe transversale représentant les trois compositions chimiques. Le graphique (i) représente un profil en profondeur de composition du plot de silicium pour les trois composés.

3.3 Analyse 3D par la nouvelle méthode et comparaison avec l'étude NMF

Afin de tester le programme décrit en §3.1, on se propose de comparer les résultats qu'il offre avec ceux de la précédente étude réalisée avec la fonction NMF d'Hyperspy.

3.3.1 Débruitage des images

Pour cette analyse élémentaire, les paramètres de préparation des données en terme de *cropping* sont les mêmes. Cette fois-ci par contre, l'algorithme PCA est utilisé pour débruiter les images. Il est appliqué sur l'ensemble de nos données tomographiques pour avoir une bonne statistique à l'aide de la fonction **decomposition()**. Afin de s'adapter à nos données, cette fonction a été utilisée *post-binning* des canaux par 2 avec l'option de normalisation du bruit de Poisson activée.

Un masque a été également appliqué lors de l'application de la PCA pour améliorer la décomposition en composantes principales et la visualisation des variances par le *scree plot* (Figure 54) : quatre composantes se détachent du lot.

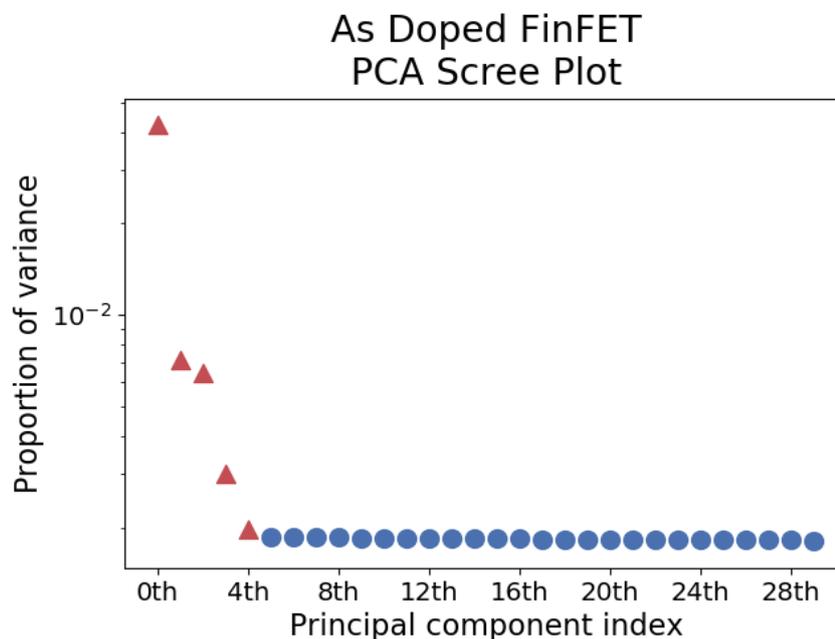


Figure 54 : Scree plot obtenu après application de la PCA. Les triangles montrent les variances qui se détachent des autres (la proportion des variances en ordonnée est en échelle logarithmique).

La Figure 55 montre les images issues des spectres obtenus pour les quatre premières composantes. Il est possible de voir les différentes phases apparaître sauf celle du silicium.

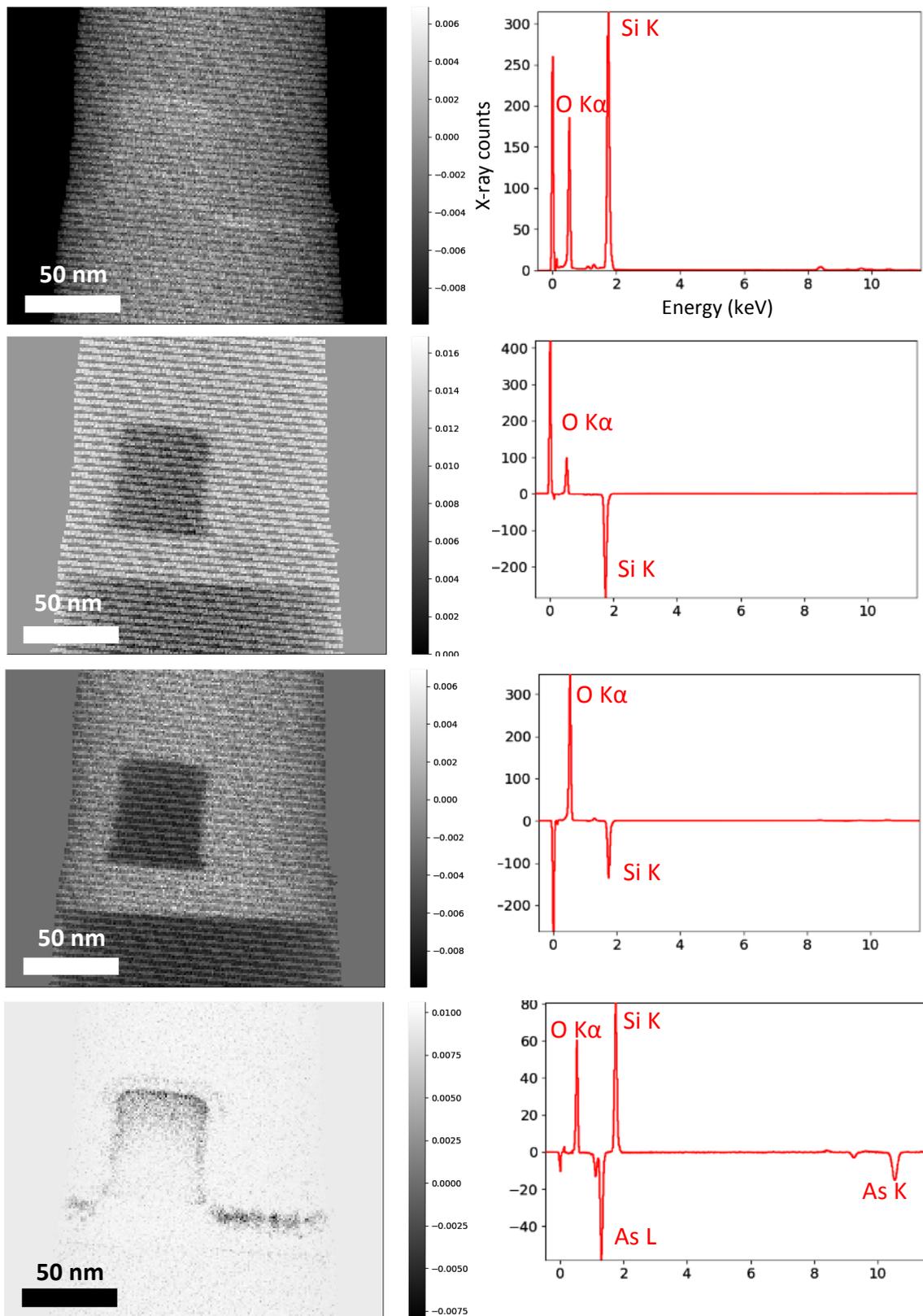


Figure 55 : Résultats de la SVD montrant les spectres des 4 premières composantes et les images associées.

On peut également remarquer l'apparition de traits obliques. Ceux-ci sont dû au bruit électronique des détecteurs et sont issus du pic à 0 keV. Celui-ci est automatiquement retiré dans la plupart des logiciels commerciaux mais apparaît clairement ici. Il sera retiré lors du traitement également dans notre cas. Pour cette expérience on prendra 5 composantes.

3.3.2 Soustraction du signal de fond

Le *Bremsstrahlung* est ensuite retiré de nos données en utilisant le filtre *top hat*. La taille qui semble être optimale pour cet échantillon est 45 canaux, soit 15 canaux par parties $th(x) = -1, 0 < x < 15$; $th(x) = 2, 15 < x < 30$; $th(x) = -1, 30 < x < 45$ du *top hat*. Le résultat de la modélisation du signal de fond par ce filtre est montré dans la Figure 56 ci-dessous, il est appliqué ici sur le spectre somme.

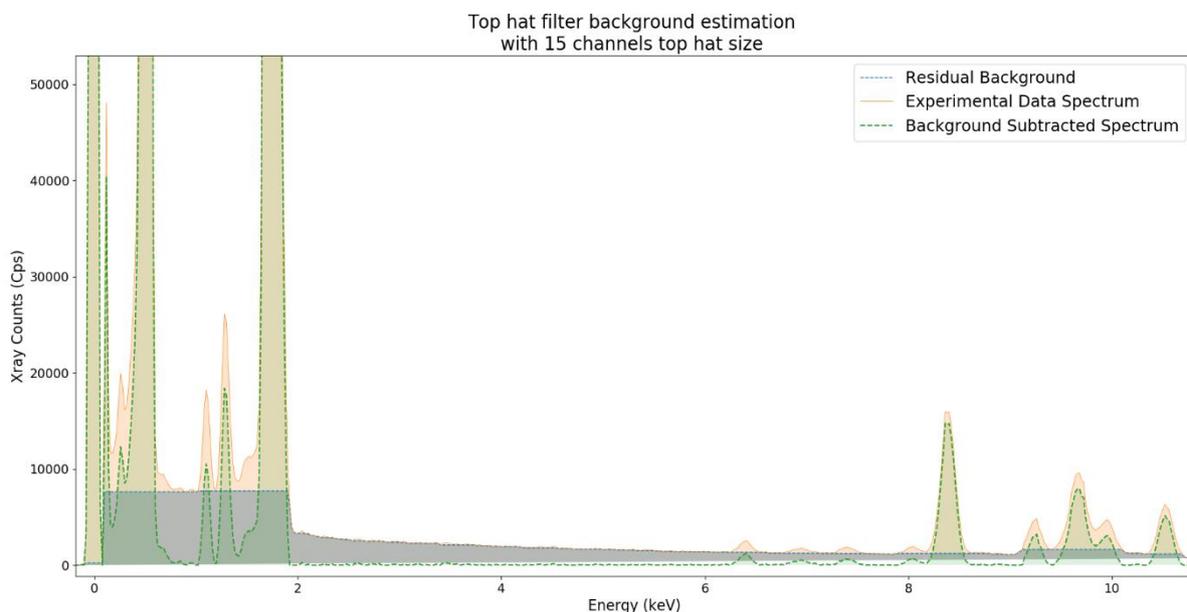


Figure 56 : Modélisation du signal du fond par application du filtre Top Hat sur le spectre somme.

3.3.3 Modélisation du spectre somme

Maintenant que le spectre somme est affranchi du signal de fond, nous pouvons modéliser les pics correspondant à nos éléments. Pour ce faire, on rappelle qu'une première modélisation par des gaussiennes est réalisée. Celles-ci sont calculées à l'aide des positions en énergie théoriques des pics (prises dans la base de données NIST pour chaque raie de chaque élément), de la résolution théorique des détecteurs SDD pour la largeur des pics et l'amplitude à la position théorique. Le résultat de cette modélisation est présenté en Figure 57, sachant

que la résolution théorique est diminuée pour aider l'étape suivante de calibration des pics (40 eV au lieu de 150 eV pour la largeur à mi-hauteur dans la relation (2) du § 3.1.2b).

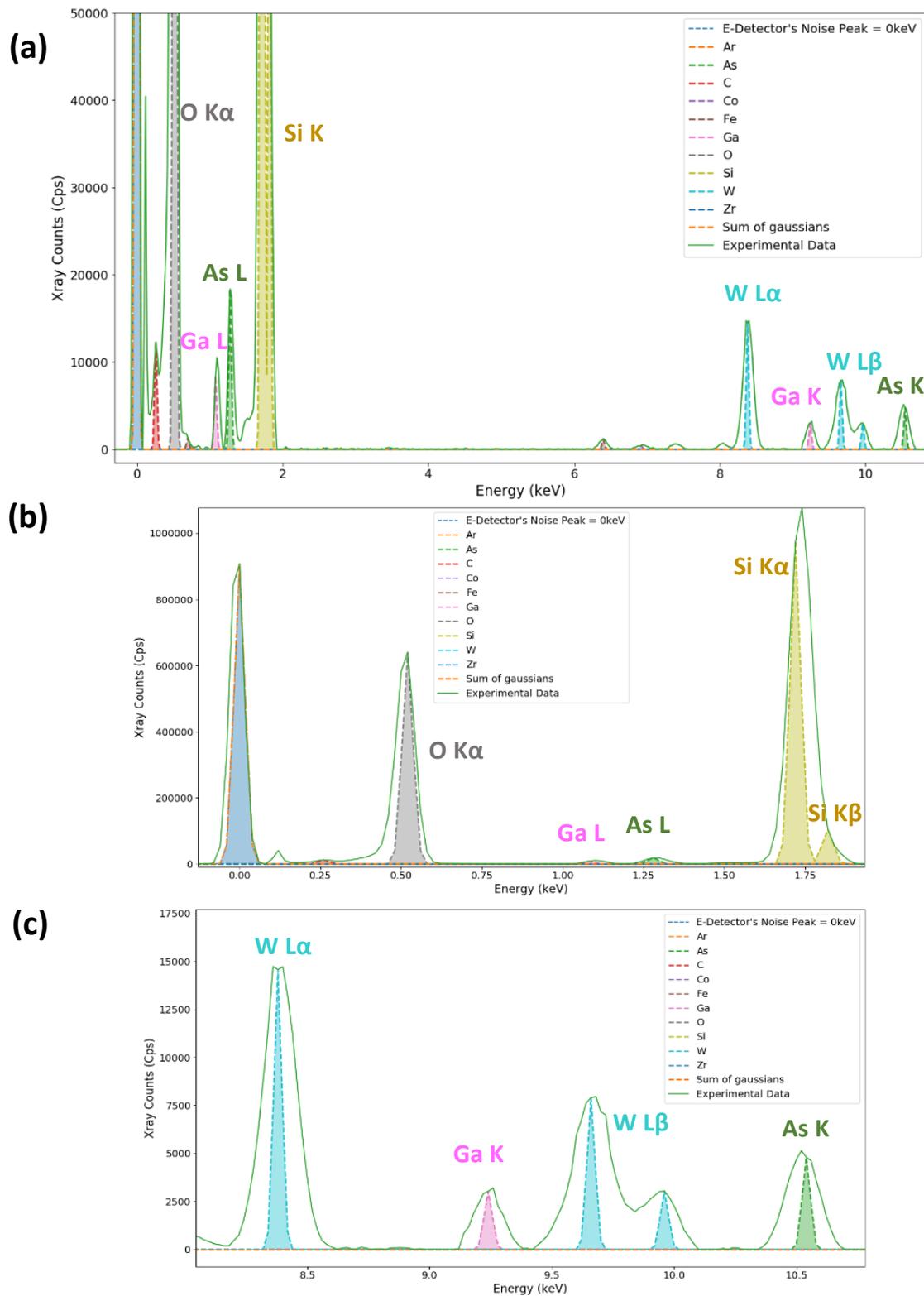


Figure 57 : Première modélisation du spectre somme.
(a) Vue globale du spectre, (b) zoom sur les basses énergies, (c) zoom sur les hautes énergies.

On remarque que les pics modélisés ne correspondent pas à ceux du spectre expérimental. En ce qui concerne la largeur des pics, en observant le spectre expérimental, on remarque que cette largeur diffère en fonction de l'énergie, elle semble plus fine dans les basses énergies. Ceci est sûrement dû à une mauvaise calibration des détecteurs. Les amplitudes étant prises aux positions théoriques des pics elles ne sont également pas les bonnes. On passe donc à l'étape d'optimisation de ces paramètres afin d'avoir une modélisation plus proche du spectre expérimental. Les contraintes utilisées pour cette étude sont reportées dans le Tableau 4.

Paramètres de gaussienne	Limite inférieure	Limite supérieure
A	0	$+\infty$
σ pour $E < 400$ canaux	σ_{init}	$\sigma_{init} + 5$
σ pour $E > 400$ canaux	σ_{init}	$\sigma_{init} + 20$
$\sigma_{Fe\ L\alpha}, \sigma_{C\ K\alpha}$	σ_{init}	$\sigma_{init} + 1$
E	$E_{init} - 10$	$E_{init} + 10$
$E_{C\ K\alpha}, E_{Fe\ L\alpha}, E_{Si\ K\beta}$	$E_{init} - 1$	$E_{init} + 1$

Tableau 4 : Contraintes utilisées pour l'optimisation des paramètres des gaussiennes.

On obtient alors la modélisation suivante avec les paramètres optimisés par la fonction `least_square()` de Scipy (Figure 58).

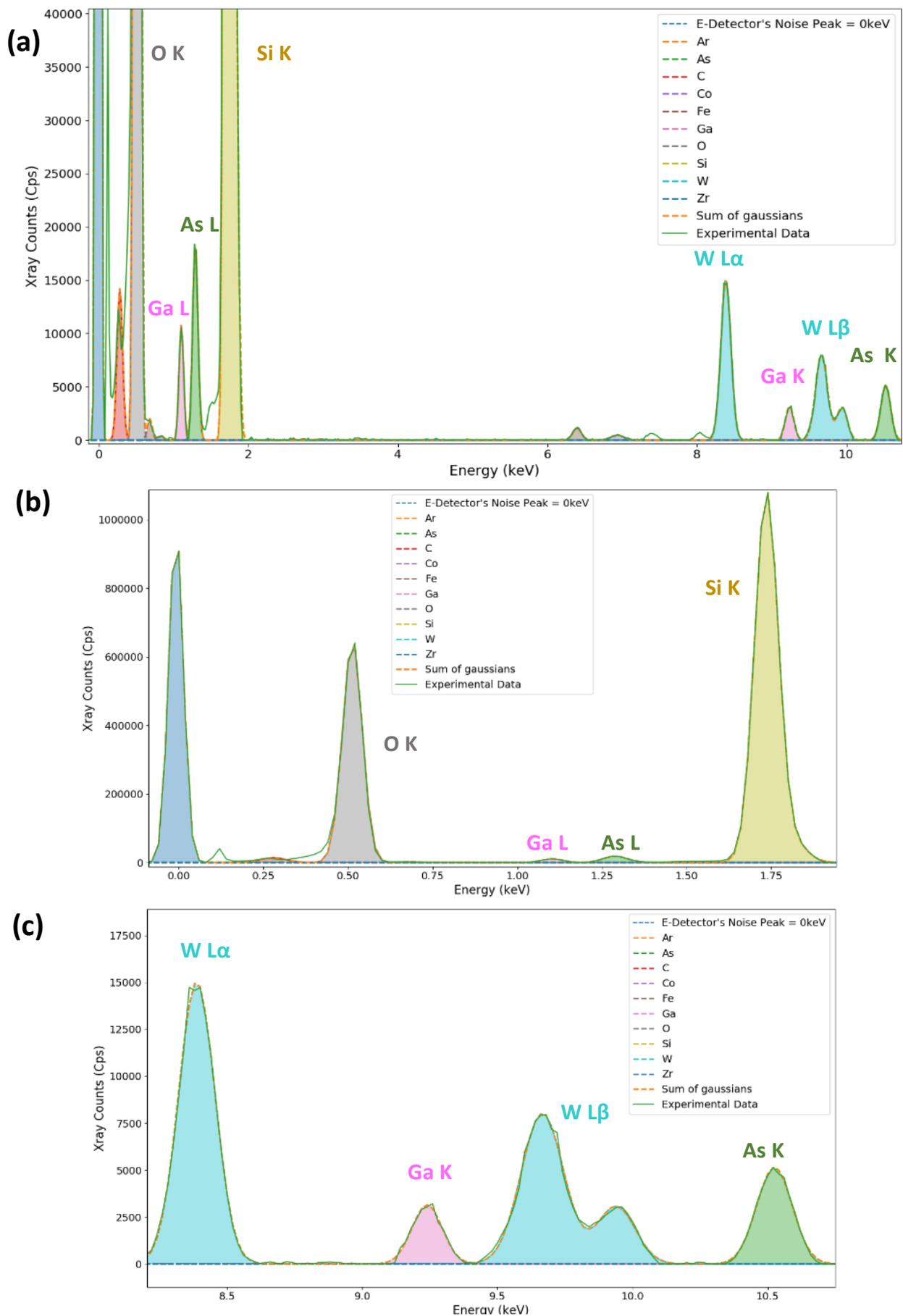


Figure 58 : Modélisation du spectre somme après optimisation des paramètres de chaque gaussienne. (a) Vue globale du spectre, (b) Zoom sur les basses énergies, (c) Zoom sur les hautes énergies.

3.3.4 Projections élémentaires et reconstructions 3D

Par intégration des gaussiennes pour chaque groupe de raies, notamment pour celles qui nous intéressent, à savoir Si K, O K et As K, on est capable de récupérer les cartographies élémentaires pour toutes les projections (Figure 59).

Une fois ces projections alignées, une reconstruction 3D est possible. Ici l'algorithme TVM a été utilisé pour effectuer celles-ci, le stack ne comprenant que peu de projections. Le paramètre μ (rappel §2.6.2) pour ces reconstructions a été fixé à 25. Celles-ci nous permettent également d'observer les grains d'arsenic ainsi que la répartition de l'arsenic en haut du canal de silicium comme dans l'analyse précédente. On remarque que cette reconstruction est précise et que ces grains Figure 60a sont aussi définis que dans les reconstructions issues de l'analyse par NMF. Les profils en intensité permettent également d'évaluer une profondeur d'implantation dans l'axe Z qui est importante sur les 10 premiers nanomètres et qui décroît jusqu'à disparaître 10 nm plus loin Figure 60b ; soit une implantation sur 20nm environ comme l'on pouvait le voir dans l'analyse NMF.

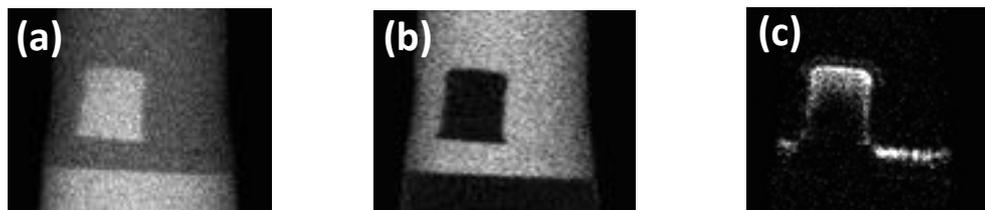


Figure 59 : Projection à -5° pour une raie de chaque élément d'intérêt (a) Si K, (b) O K α , (c) As K.

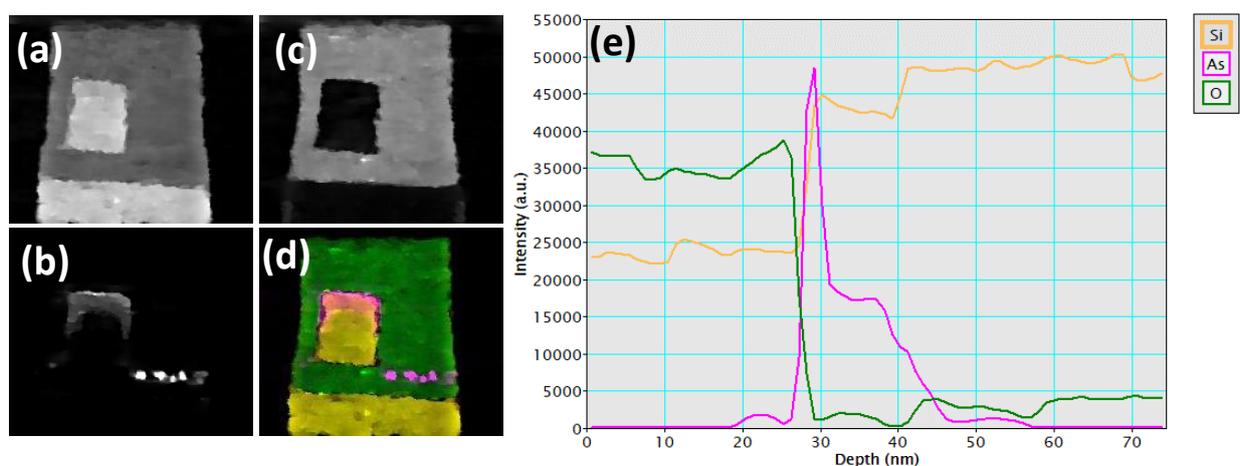


Figure 60 : Reconstructions 3D issues des cartographies élémentaires (a) Si K, (b) As K, (c) O K α (d) rendu des 3 éléments. (e) Profils élémentaires le long de la structure Si.

3.4 Synthèse du chapitre

Un programme capable d'automatiser l'analyse d'une série d'images hyperspectrales issues d'une acquisition pour tomographie STEM-EDX a été présenté. Celui-ci suit plusieurs étapes comprenant un prétraitement des images par opérations simples de moyennage des images et d'analyse statistique multivariée, une première modélisation du spectre somme de tous les spectres contenus dans la série, une optimisation des paramètres de modélisation et enfin la réutilisation de cette optimisation pour modéliser chaque pixel afin d'en tirer des cartographies élémentaires. Ce programme permet de s'affranchir du traitement image par image imposé par les logiciels commerciaux actuellement disponibles, et de réaliser l'analyse qualitative d'échantillons très sensibles sous le faisceau électronique à l'aide des algorithmes d'analyse statistiques qu'il utilise. L'optimisation mise en œuvre pour la modélisation des spectres permet également d'éviter le problème de calibration des pics et propose une alternative à la solution manuelle supposant un écart linéaire suivant les énergies, que l'on retrouve dans certains logiciels commerciaux, avec la souplesse de calibrer de manière optimale les faibles et hautes énergies.

Une application de ce programme a été réalisée sur une structure Si dopée en arsenic, échantillon représentant un cas « simple » d'analyse spectrale STEM-EDX. Cet échantillon étant sensible sous le faisceau, des faibles temps d'acquisition et courant de sonde, relativement à une acquisition traditionnelle STEM-EDX, ont été choisis pour l'expérience. Deux série « tiltées » en mode STEM-(HA)ADF et STEM-EDX ont été réalisées afin de tirer profit de la précision morphologique de la première et de la précision chimique de la deuxième. Une profondeur d'implantation de l'arsenic dans le Si d'environ 20 nm, ainsi que la formation de grains d'arsenic entre 15 et 20 nm³ de volume, ont pu être mises en évidence par segmentation des reconstructions 3D à partir des projections issues des spectres classifiés par NMF. On remarque que cette méthode arrive à séparer, bien qu'encore imparfaitement, une partie du silicium de l'oxyde de celui du substrat et du canal.

Une autre analyse, élémentaire cette fois-ci avec le programme complet décrit au début du chapitre. Celle-ci donne des résultats très similaires à l'analyse par NMF. Cela représente un résultat encourageant pour l'analyse 3D qualitative de matériaux sensibles sous le faisceau électronique.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter l'application de ce programme pour trois autres échantillons issus de la microélectronique et présentant des difficultés récurrentes dans le domaine de l'analyse STEM-EDX.

Chapitre 4 : Application du programme développé à trois échantillons de la microélectronique actuelle

4.1 Analyse du phénomène de cristallisation au sein d'un film mince de Tellure de Germanium oxydé

4.1.1 Contexte de l'étude

Une étude récente a mis en évidence l'influence de l'oxydation de surface de films minces de Tellure de Germanium (GeTe), perturbant l'homogénéité de leur cristallisation [KBRB19]. Par corrélation entre des analyses de STEM-EDX, diffraction des électrons et spectroscopie photoélectronique X (XPS) effectuées sur un échantillon oxydé, la formation de cristallites de Te et d'oxydes GeO_x et TeO_x a pu être révélée. Cette étude montre également que la présence de ces oxydes provoque la cristallisation du film mince à une température inférieure de 50°C par rapport à celle d'un échantillon non-oxydé comme le montre la Figure 61 issue de ce document. Ceci peut provoquer une réduction : du nombre de cycles possibles, de la rétention de l'information et donc dégrader la durée de vie de la mémoire. Cette étude permet de mieux comprendre les phénomènes impliqués dans la cristallisation du film de GeTe en présence d'oxyde et par conséquent de rechercher une solution pouvant éviter les problèmes mentionnés juste avant.

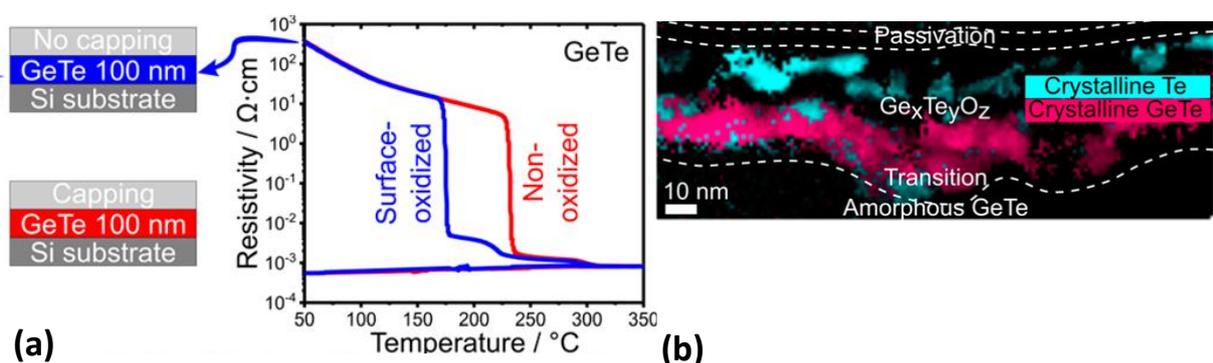


Figure 61 : Influence de l'oxygène sur un film mince de GeTe. (a) Résistivité en fonction de la température qui montre le changement d'état du film pour un échantillon oxydé et non-oxydé. (b) cartographie STEM-EDX montrant les différentes phases chimiques en présence dans un échantillon oxydé.

4.1.2 Problématique

4.1.2a Intérêt du point de vue de la science des matériaux

Il est important de comprendre la formation de ces structures afin de maîtriser les performances finales de la mémoire. Cependant, les résultats de cette étude sont limités à l'utilisation de méthodes procurant des informations bidimensionnelles. Une analyse chimique 3D de ces matériaux permettrait de confirmer la présence d'îlots de Te et d'oxydes GeO_x et TeO_x , en s'affranchissant de l'effet de projection.

4.1.2b Intérêt dans le cadre de la thèse

Cet échantillon comprend deux problématiques récurrentes dans le domaine de la tomographie électronique analytique appliquée aux semi-conducteurs.

La première est que les éléments germanium et tellure sont sensibles sous le faisceau électronique. Dans le cas de l'imagerie STEM-EDX, une des solutions pour obtenir assez de statistique dans les spectres est d'augmenter le temps d'acquisition, augmentant ainsi le nombre de coups. Cependant, ce n'est pas possible ici à cause de la sensibilité du film aux électrons. Il est donc impératif de trouver un moyen de traiter les spectres pauvres en statistiques ainsi obtenus (voir Figure 62b).

La deuxième est celle de la superposition des pics dans le spectre EDX, la raie Te $M\zeta = 0,46$ keV du tellure et celle de l'oxygène ($O K\alpha = 0,52$ keV) proches de 60 eV seulement (voir spectre de la Figure 62c). Les logiciels commerciaux permettent de traiter les spectres comportant ces phénomènes. Cependant, la calibration suit un modèle linéaire et le traitement se fait sur chaque image hyperspectrale, individuellement. Dans notre cas, ceci implique un traitement manuel d'une trentaine d'images hyperspectrales très bruitées, sans tenir compte de la richesse des données tomographiques. Une solution doit être trouvée pour automatiser le traitement spectral de l'empilement.

4.1.3 Paramètres expérimentaux

4.1.3a Conditions d'acquisition

On se propose d'effectuer une analyse STEM-EDX 3D de deux films minces de GeTe (représentés par les schémas en Figure 62a) afin d'obtenir des reconstructions élémentaires 3D par tomographie électronique analytique .

Le 1^{er} échantillon est un film mince de GeTe ne présentant pas de couche de protection contre l'oxygène. Il a été recuit à 174°C, sachant que dans l'étude de Kolb *et al.* mentionnée auparavant, la cristallisation pour un film oxydé apparaît aux alentours de 180°C. On se place donc à une température où l'on devrait voir un début de cristallisation. La taille d'une projection pour cet échantillon est de 300x260 pixels et le nombre de canaux d'énergie pour les spectres EDX est de 4096 avec 10 eV par canal.

Le 2^{ème} sera lui recouvert de nitrure de tantale, matériau connu pour son imperméabilité à l'oxygène. Celui-ci a été recuit à 240°C, température de cristallisation normale du film GeTe sans présence d'oxygène. La taille d'une projection pour cet échantillon est de 226x207 pixels et le nombre de canaux d'énergie pour les spectres EDX est de 4096 avec 10 eV par canal.

Les deux échantillons ont été taillés sous forme de pointes par FIB, afin d'éviter les effets d'ombrage et les variations d'épaisseur lors du *tilt*, et pouvoir obtenir des projections sur une plage angulaire allant de -90° à +90°. Les images ont été acquises dans un TEM Titan Themis. A l'aide du logiciel Esprit™ de Bruker les images hyperspectrales ont été acquises simultanément en mode (HA)ADF-STEM et STEM-EDX. Pour les deux échantillons, un pas de 5° a été choisi pour prendre les images sur toute la plage angulaire, aboutissant à 37 images par empilement. Chaque image STEM-EDX a été acquise par balayage du faisceau d'électrons avec un temps par pixel identique pour une durée d'acquisition totale de 5 min par image, sous un courant de 200 pA.

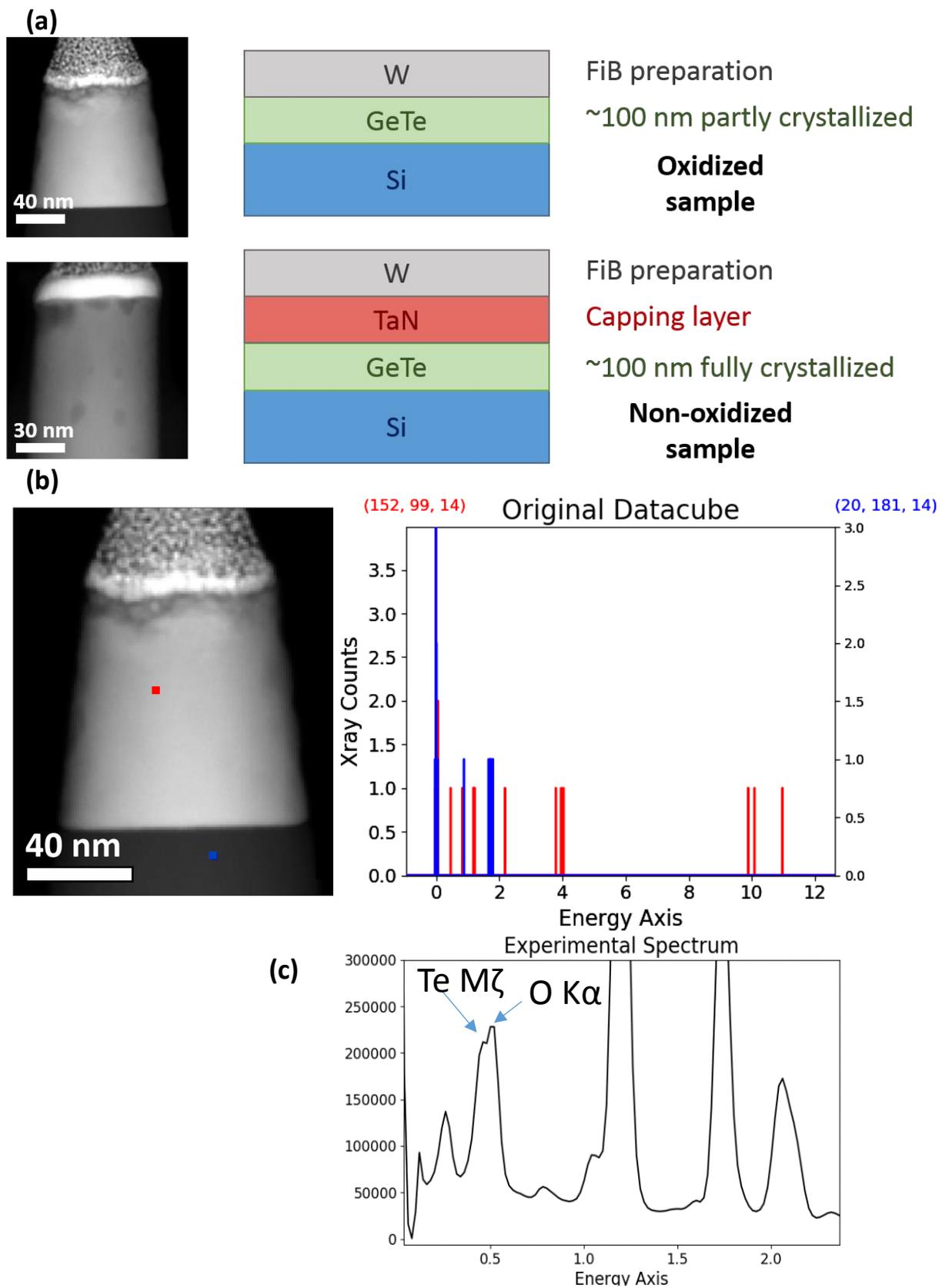


Figure 62 : Représentation des échantillons observés. (a) Images (HA)ADF et schémas des pointes taillées à partir de films minces de GeTe oxydés et non oxydés. (b) Deux spectres issus de deux pixels de l'échantillon oxydé et (c) spectre somme de l'image montrant la superposition d'une raie du tellure avec la raie de l'oxygène.

4.1.3b Le traitement des données

Le traitement des données a été effectué par le script Python décrit dans le chapitre 3.

Choix des éléments

Les conditions expérimentales nous ont permis de déterminer les éléments autres que le germanium, le tellure et l'oxygène, qui seront présents a priori dans notre pointe tomographique et sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Éléments	Raisons de la présence
Ar	Atmosphère
Co, Fe	Pièce polaire du microscope
Ga	FIB
N	<i>Capping</i> (pour échantillon non-oxydé)
Pt, W	FIB
Si	Substrat (pour échantillon oxydé)
Ta	<i>Capping</i> (pour échantillon non-oxydé)
Zr	Détecteurs

Tableau 5 : Éléments présents dans les échantillons analysés

Sélection de la plage d'énergie et seuillage de l'image

La raie la plus haute que l'on souhaite analyser ici est la raie L β 3 du platine à 11,23 keV. Le script coupe donc le spectre à 100 canaux au-dessus de la position de cette raie soit à 1319 canaux par rapport aux 4096 initiaux.

Un masque binaire est créé pour isoler les pixels de la pointe du vide qui l'entoure dans l'image. Le seuillage a été fait sur l'image (HA)ADF où les contrastes sont plus importants. Le seuil utilisé ici est de 600 coups.

Débruitage des images

Le nombre de coups de rayons-X obtenus dans les pixels est très faible en raison de la faible épaisseur de l'échantillon et du courant de sonde choisi pour ne pas trop endommager celui-ci, voir Figure 63a. On utilise donc la PCA pour débruiter nos images. Afin d'améliorer le *scree plot* et le résultat de la PCA [**PoLO17**], une opération de *binning* a été réalisée au préalable, sur les pixels par 4, et sur les canaux d'énergie par 2 (Figure 63b). Cette opération

réduit aussi considérablement la taille des données, ce qui a pour bénéfice de diminuer le temps de calcul. Le bruit de Poisson de nos images a été normalisé dans cette expérience en activant l'option de la fonction d'Hyperspy qui applique la PCA. Une autre précaution a été prise, celle d'appliquer le masque créé à partir des images (HA)ADF sur les données et ainsi limiter l'effet de parcimonie dans celles-ci dû au vide autour de la pointe qui, toujours d'après [PoLO17], induit une erreur dans la normalisation du bruit. Le nombre de composantes a été choisi à partir du *scree plot* en Figure 63c, qui résulte de l'application de la SVD sur l'ensemble des images hyperspectrales avec toutes ces précautions. Celui-ci nous permet de passer de spectres sous forme de 'Diracs' (Figure 63a), à des spectres exploitables par modélisation à l'aide de fonctions caractéristiques (Figure 63d).

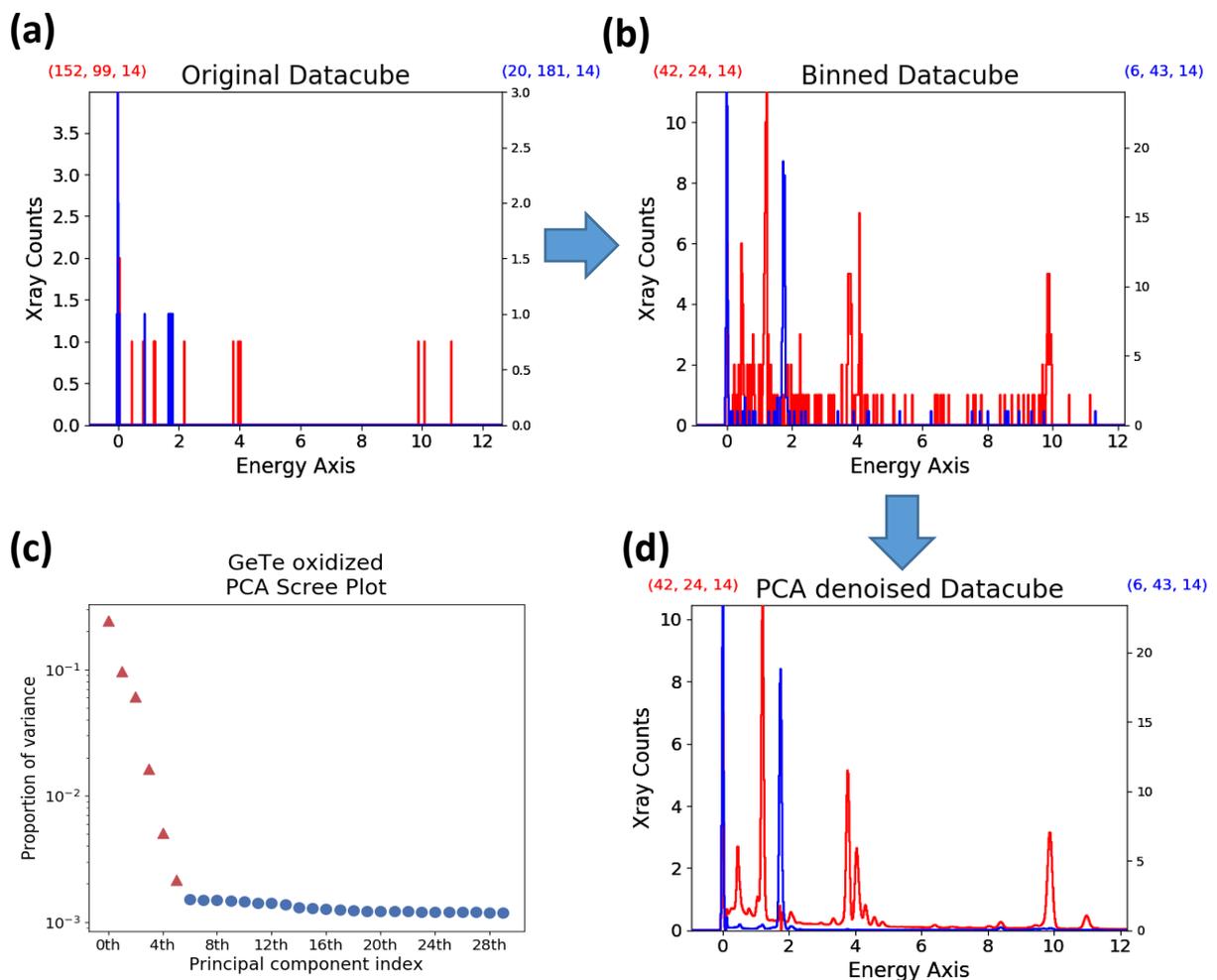


Figure 63 : Résultats du débruitage des spectres EDX. Ici 2 spectres de pixels correspondant aux localisations de la Figure 61 sont représentés avant (a) traitement, après binning spatial (4x4) et spectral (x2) (b) et après binning + PCA avec 6 composantes (d).

Une fois les spectres « débruités », nous allons constituer un spectre somme de tous les spectres présents dans le stack. Ce spectre permet deux choses : obtenir sur le même spectre l'ensemble des éléments constituant notre échantillon et améliorer la statistique pour modéliser les pics avec des représentations gaussiennes.

Soustraction du signal de fond

Le signal de fond a été modélisé puis soustrait en utilisant le filtre *top hat* avec une taille totale de 45 canaux. Le résultat de cette opération sur les deux échantillons est montré dans la Figure 64.

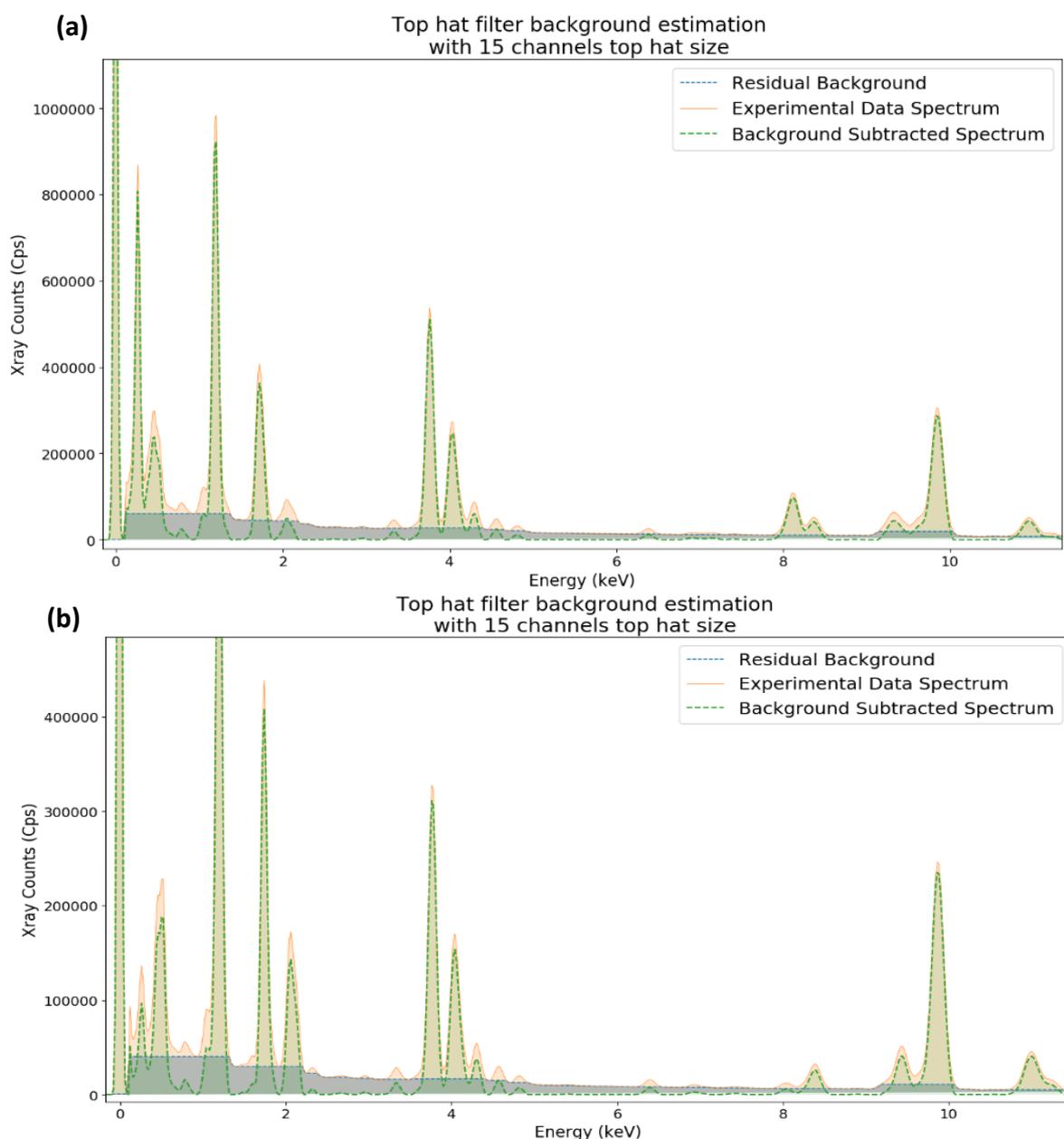


Figure 64 : Résultat du filtre Top Hat sur le spectre somme. (a) Echantillon non-oxydé. (b) Echantillon oxydé.

Modélisation des pics du spectre somme

Le spectre somme est modélisé en suivant les étapes décrites au chapitre 3. La première modélisation et l'optimisation sur le spectre global sont montrées ici uniquement pour l'échantillon oxydé en Figure 65.

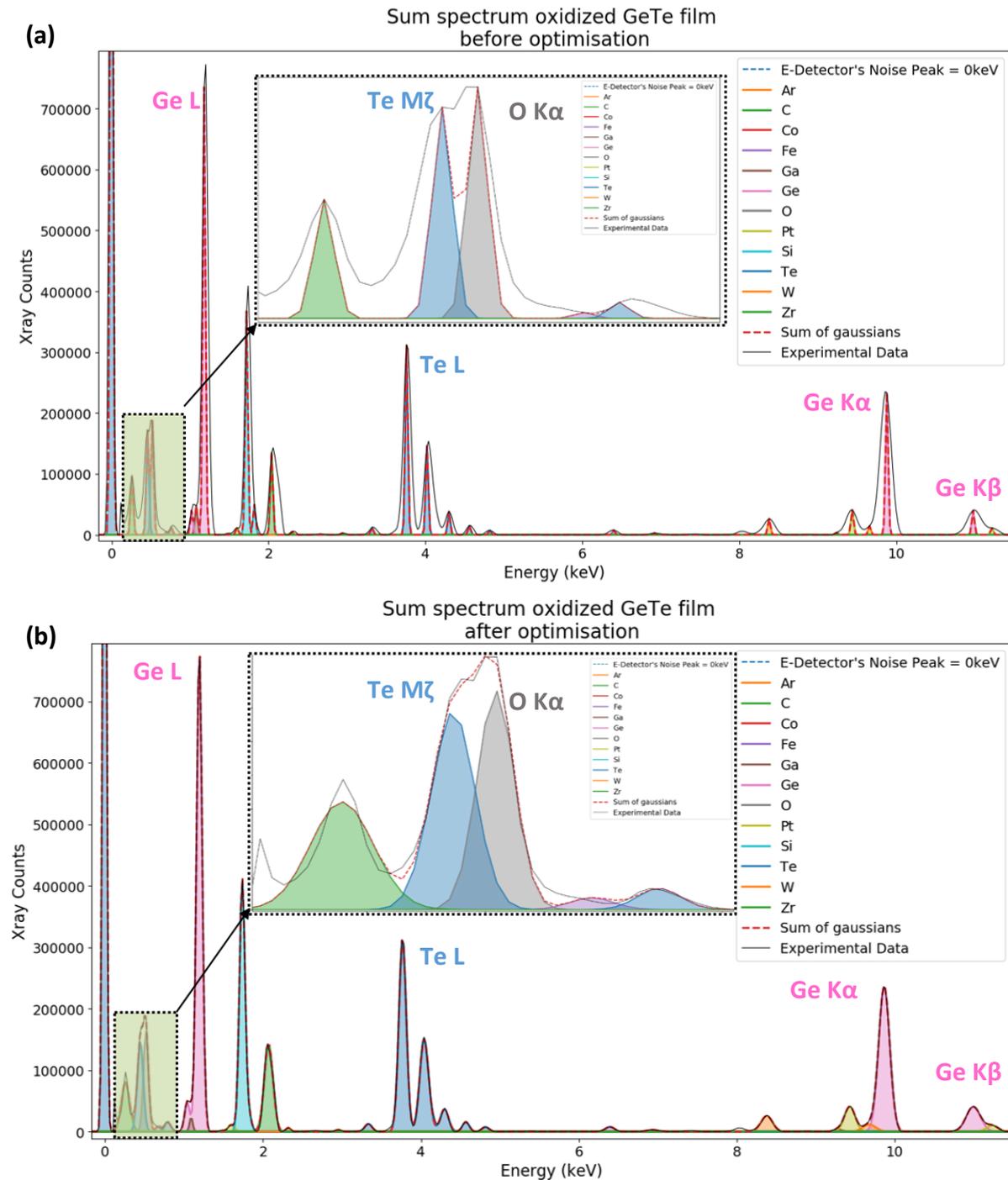


Figure 65 : Modélisations du spectre somme de l'échantillon oxydé. (a) Première modélisation à partir des valeurs théoriques. (b) Optimisation par minimisation des moindres carrés.

4.1.4 Résultats

4.1.4a Les cartographies élémentaires

A partir de cette modélisation, on est capable de modéliser chaque pixel de chaque image et récupérer les cartographies associées à chaque groupe de raies, tout ceci de façon automatisée. La Figure 66 montre le spectre modélisé d'un pixel et les cartographies d'une projection pour chaque groupe de raie. La comparaison entre les cartographies issues des raies L et de la raie M ζ du tellure permet de vérifier si la séparation de cette dernière avec la raie de l'oxygène a bien été effectuée. En effet, les raies L sont bien isolées de tout autre élément ainsi cette cartographie sert de référence.

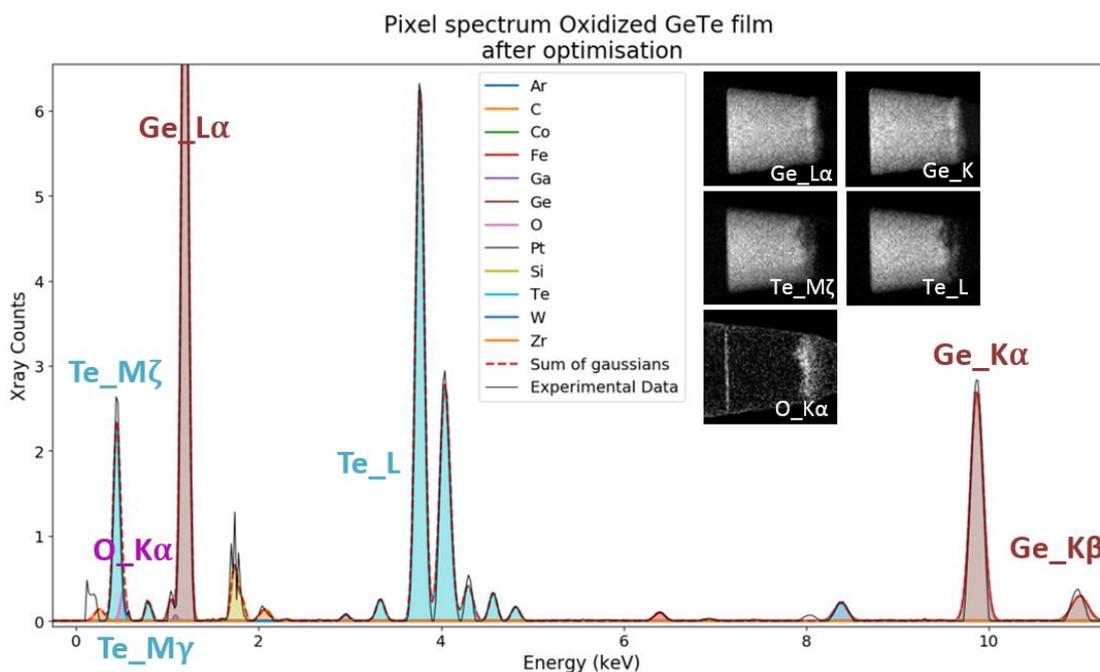


Figure 66 : Modélisation d'un pixel de l'échantillon oxydé de germanium tellure et visualisation de cartographies issues de différents groupes de raies.

La grande similitude entre les groupes de raies L et M du tellure dans le cas de l'échantillon oxydé, confirme une séparation correcte des contributions de l'oxygène et du tellure. Le même travail a été effectué pour l'échantillon non-oxydé et les cartographies pour chaque projection ont été récupérées (Figure 67). Les spectres sommes sont montrés pour une meilleure illustration des raies intégrées pour former les cartographies, mais on rappelle que c'est la modélisation de chaque pixel qui a donné ces cartographies.

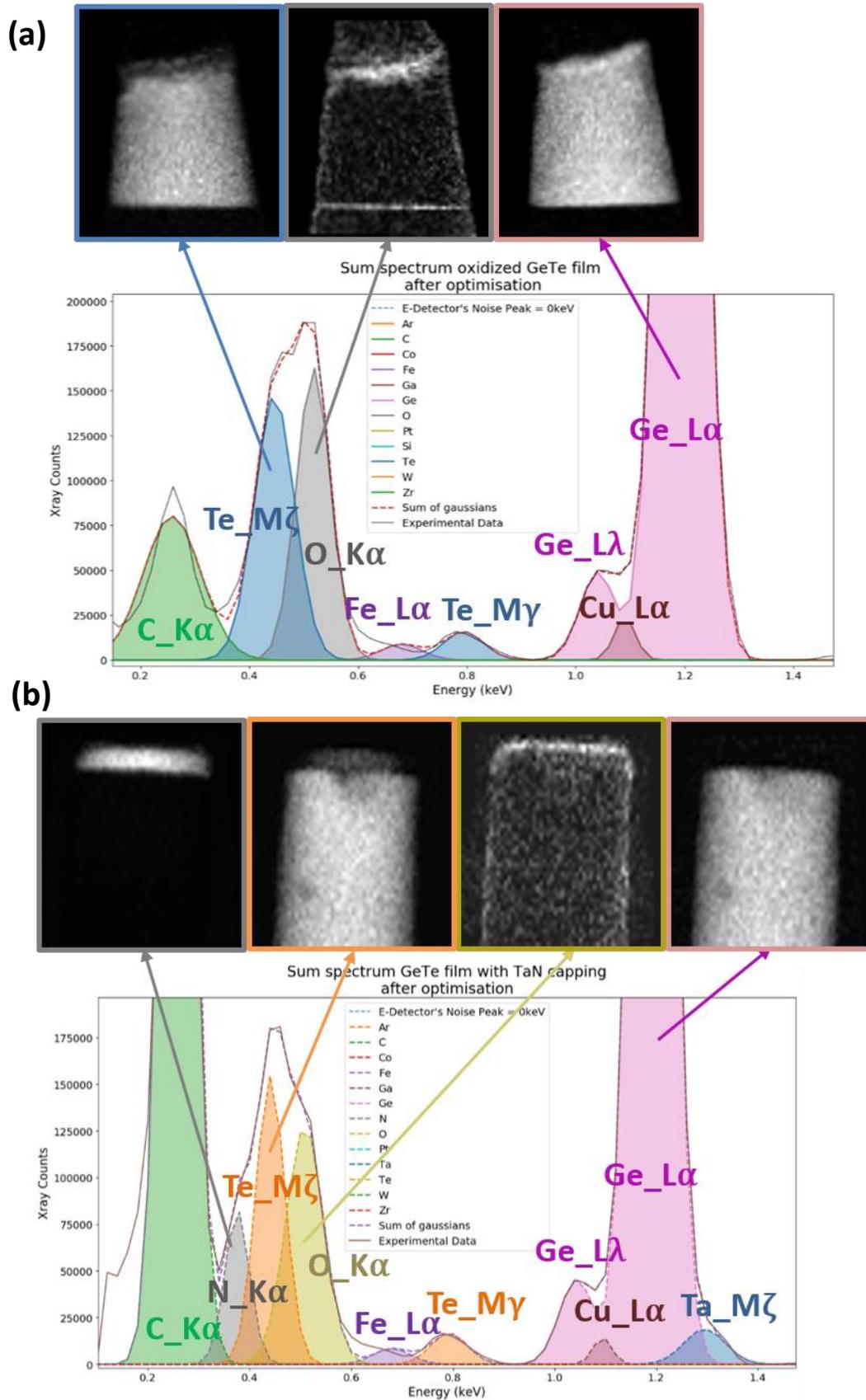


Figure 67 : Cartographies obtenues et spectres sommes modélisés pour l'échantillon oxydé (a) et l'échantillon non-oxydé (b)

Pour l'échantillon non-oxydé, on peut voir que la raie M ζ du tellure n'a pas été complètement séparé de celle de l'azote. Cependant l'oxygène lui a bien été isolé ce qui nous permet d'observer que celui-ci ne semble pas pénétrer dans la pointe, notamment à l'interface entre le TaN et le film GeTe Figure 67. Dans ce cas particulier, la NMF permet une séparation plus satisfaisante des trois pics, comme le montre la Figure 68.

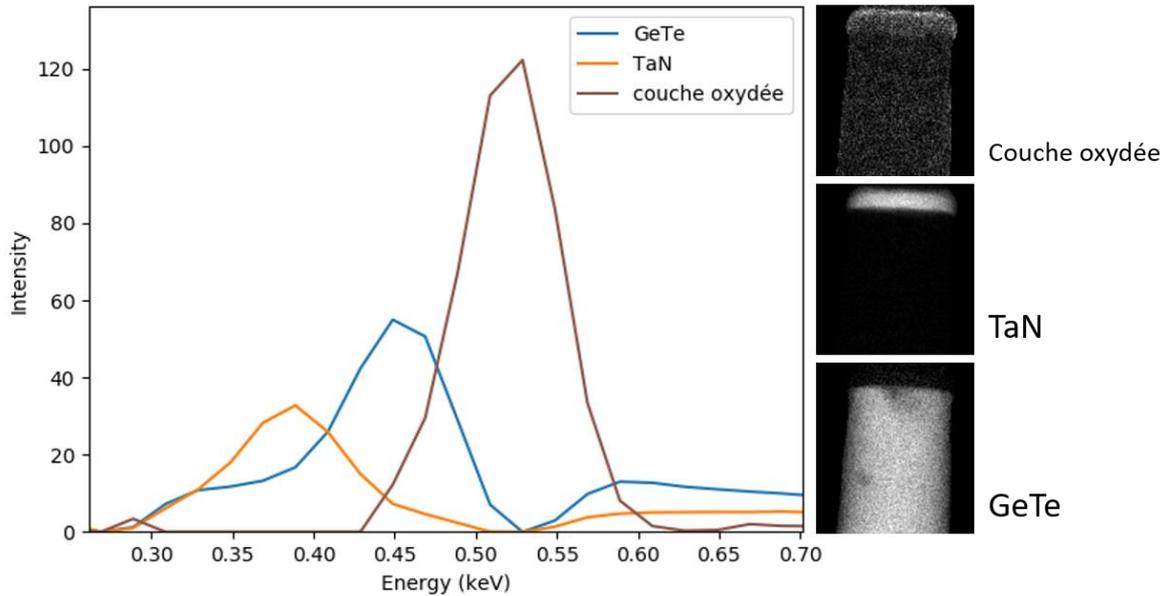


Figure 68 : Résultats NMF sur l'échantillon non-oxydé.

4.1.4b Les Reconstructions 3D

L'algorithme utilisé pour les reconstructions est la TVM qui a été décrite dans le chapitre 2. Celui-ci permet d'obtenir une reconstruction avec peu d'artefacts malgré le pas angulaire de 5° utilisé pour l'acquisition tomographique.

La reconstruction de l'échantillon oxydé nous montre la formation d'îlots de tellure et d'oxydes à l'interface entre la couche de protection et le film mince de tellurure de germanium pour l'échantillon oxydé (Figure 70a). L'oxygène se situe à cette interface Figure 69 et affecte uniquement la partie supérieure du film. L'analyse 3D nous permet également d'observer que la nucléation n'est pas homogène et qu'elle s'accompagne d'une dégradation du film qui l'appauvrit en tellure par endroits. Les parties en violet dans la Figure 70 montrent bien la présence d'oxydes de germanium par le mélange du rouge et du bleu. Il a donc été possible de confirmer les résultats de Kolb et al. en étendant leur analyse à trois dimensions.

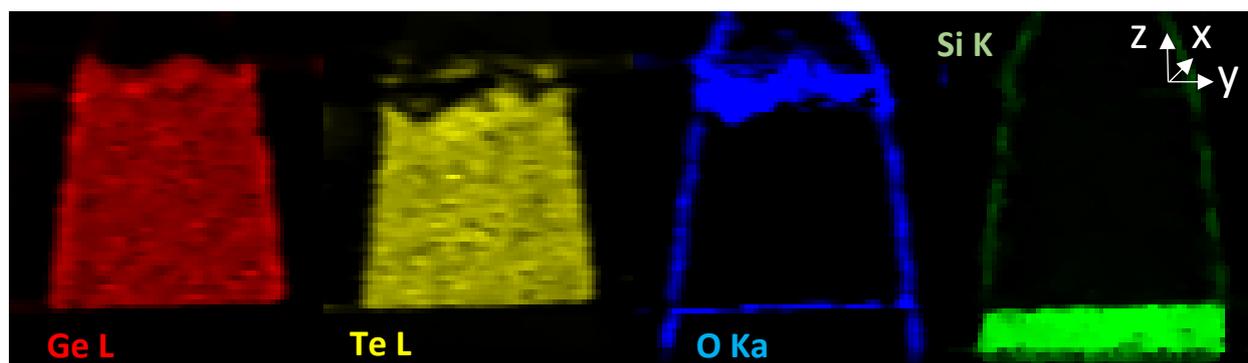


Figure 69 : Reconstitutions élémentaires réalisées à partir des cartographies des groupes de raies Ge L, Te L, O K, Si K (coupes sagittales à 35/65 pixels le long de l'axe x du repère en haut à droite de l'image).

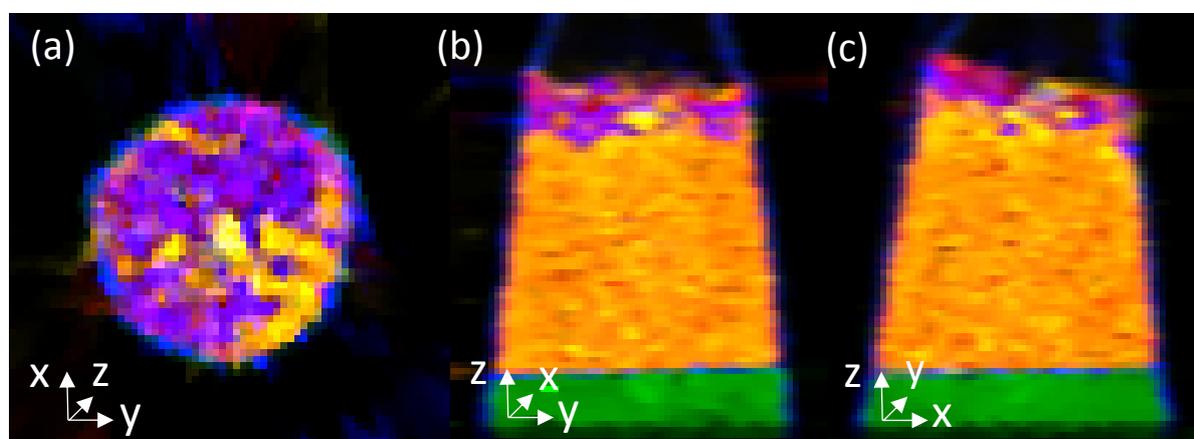


Figure 70 : Coupes dans les reconstructions 3D superposées. (a) Coupe transversale à 58/75 pixels suivant l'axe z, (b) coupe sagittale à 35/65 pixel suivant l'axe x et (c) coupe sagittale à 31/65 selon l'axe y.

4.2 Analyse d'un échantillon de transistor HEMT

Les transistors HEMT comme présentés dans le chapitre 2 sont formés par la jonction entre deux matériaux semi-conducteurs dotés de bandes interdites bien différentes. L'intérêt est de créer un gaz électronique 2D au niveau de cette jonction. Sous cette forme, les charges sont capables d'atteindre une mobilité bien plus grande, ce qui permet à ce type de transistor de fonctionner à très hautes fréquences. Cette performance répond à un besoin grandissant dans le domaine des télécommunications.

4.2.1 Contexte de l'étude

Le HEMT qui a été étudié durant cette thèse est composé de nitrure de gallium GaN d'énergie de *gap* $E_{g,GaN} = 3.4$ eV et de nitrure d'aluminium-gallium ($\approx 3.3 < E_{g,AlGaN} < \approx 6.23$ eV, en fonction du rapport Al/Ga). Ces HEMTs à base de GaN, sont plus performants que leurs prédécesseurs composés de GaAs, car ils sont capables de résister à des champs électriques plus importants. Ils sont constitués d'un barreau de matériau de type N. C'est l'AlGaN dans notre cas qui compose ce barreau et a pour but de libérer des électrons. Ces derniers sont confinés dans un canal formé par l'interface AlGaN / GaN représenté en hachures sur la Figure 71 issue de [Call11], formant un gaz électronique 2D, ou *2 Dimensions Electron Gas* (2DEG). Ce gaz est à l'origine de la grande mobilité des charges au sein du transistor. C'est également ce qui permet son utilisation à hautes fréquences. Le flux d'électrons est géré par la taille du canal et la densité de porteurs de charge qu'il contient. Le contrôle de ces paramètres est assuré par la tension appliquée entre la grille et la source comme dans le cas des MOSFET.

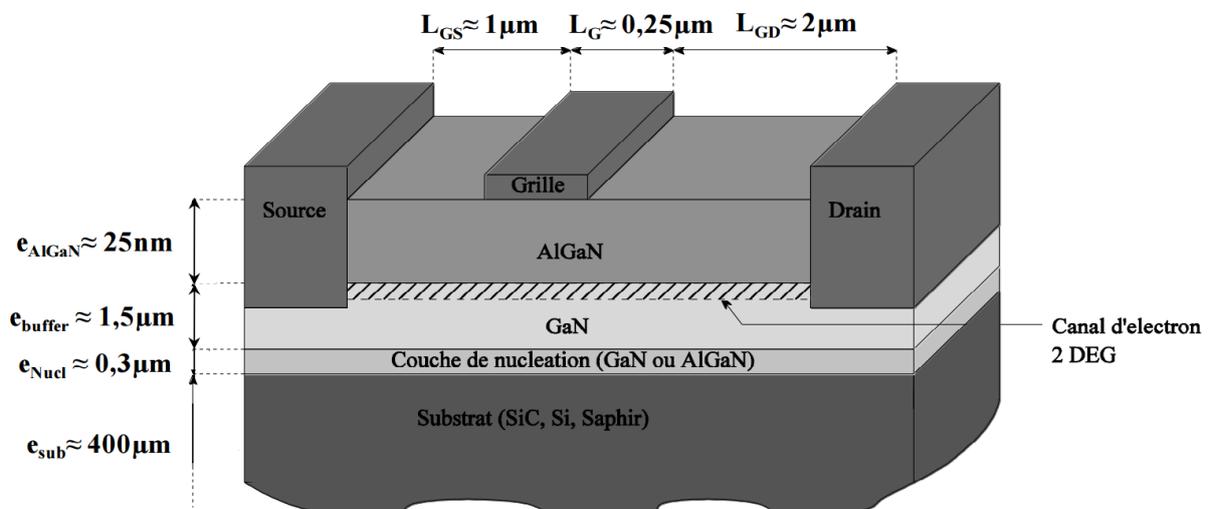


Figure 71 : Schéma de transistor HEMT avec un canal créé par une jonction AlGaN/GaN.

4.2.2 Problématique

L'échantillon étudié avait déjà fait l'objet d'une analyse 3D durant les travaux de thèse de T. Printemps **[Prin16]**, seulement celui-ci s'était attaché aux aspects de débruitage pour l'amélioration des images obtenues par tomographie. Nous voulons appliquer l'analyse spectrale développée pour aller plus loin au niveau de la répartition des éléments dans celui-ci, tout en testant le nouveau programme dans un cas plus complexe.

4.1.2a Intérêt du point de vue de la science des matériaux

Lors de l'élaboration de ces transistors, des couches de métaux sont déposées sur le substrat de GaN par MOlecular Chemical Vapor Deposition (MOCVD) afin de créer les contacts ohmiques de la source et du drain. Cette étape est suivie d'un recuit rapide afin de créer un alliage avec le substrat permettant de réaliser le contact. Des phénomènes de diffusion peuvent intervenir à cette interface et ainsi modifier l'échantillon autant au niveau de sa composition chimique que morphologiquement. Ceux-ci sont connus depuis peu pour se manifester sous forme d'un pompage de l'azote dans le contact ohmique et ce à partir d'une température de 600°C, devenant plus importants lorsque celle-ci augmente, notamment à partir de 900°C **[BFTB14]**. L'utilisation de la tomographie électronique analytique pourrait donc permettre de discerner ces phénomènes dans le volume à l'interface entre le substrat et le contact.

4.1.2b Intérêt dans le cadre de la thèse

Du point de vue de l'analyse spectrale, la présence de titane et d'azote présente un problème de séparation des pics récurrent en EDX. En effet les raies L du titane (de 0.32 à 0.52 keV) se retrouvent confondues avec la raie $K\alpha$ de l'azote (0.39 keV) ainsi qu'avec la raie $K\alpha$ de l'oxygène (0.52 keV). Les écarts entre ces raies sont donc bien en dessous des résolutions atteintes par les détecteurs contemporains (≈ 125 eV). Cet échantillon représente donc un challenge au moins aussi important que celui du film GeTe.

4.2.3 Paramètres expérimentaux

4.2.3a Les éléments présents

Pour ce transistor, les métaux déposés pour les contacts sont de l'aluminium et du titane en proportion 1 pour 3 (formule chimique $TiAl_3$). D'après **[BFTB14]**, puisque le dépôt de ces contacts nécessite une température avoisinant les 900°C à laquelle le phénomène de

pompage de l'azote par le TiAl_3 intervient entre la couche d' AlGaIn et le contact, une couche hybride doit se créer. L'interface attendue serait donc composée de TiAlIn . Le cliché (HA)ADF de cet échantillon taillé sous forme de pointe par FIB et tiré de la thèse de T. Printemps [Prin16] en Figure 72 présente bien ces différentes couches.

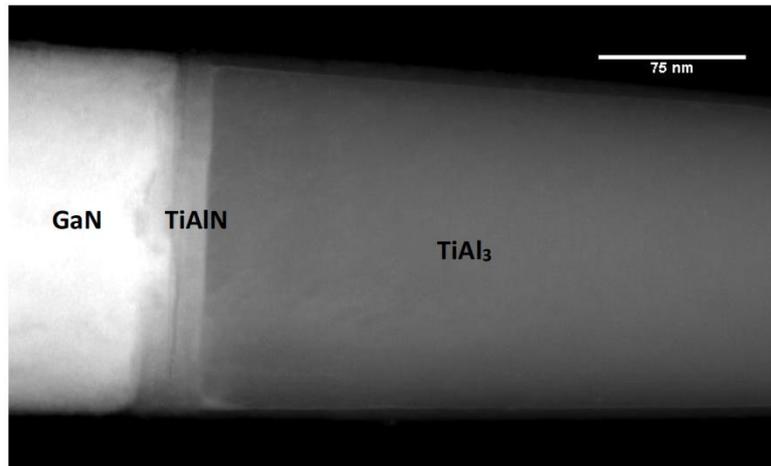


Figure 72 : Image (HA)ADF de l'échantillon de transistor HEMT étudié.

4.2.3b Conditions d'acquisition

L'échantillon a été taillé sous forme de pointe par FIB. Afin d'observer la structure finale du transistor et la composition chimique au niveau de l'interface, des projections STEM-EDX ont été réalisées entre -90° et 90° avec un pas angulaire de 5° formant un empilement de 36 images. Une région a été sélectionnée autour de la zone d'intérêt conduisant à des images de 250×126 pixels. Ces dernières ont été acquises en 7 minutes avec une taille de pixel d'1 nm à l'aide du microscope Titan Themis opérant à 200 keV et ce, via le logiciel TIA de TFS.

4.2.3c Le traitement des données

Le traitement utilisé ici est le même que pour la structure Si dopée à l'Arsenic présentée au chapitre 3. Une première séparation des éléments est faite par NMF séparant les composés chimiques du contact, du substrat et de l'interface. Ensuite une autre analyse par la méthode développée sera effectuée afin d'avoir une séparation purement élémentaire.

4.2.4 Résultats

4.2.4a Analyse NMF

Pour cette analyse de phases chimiques à partir des spectres EDX, le nombre de composantes à trouver par l'algorithme est 4, afin de séparer les trois couches d'intérêt et l'oxyde autour de la pointe, voir Figure 73.

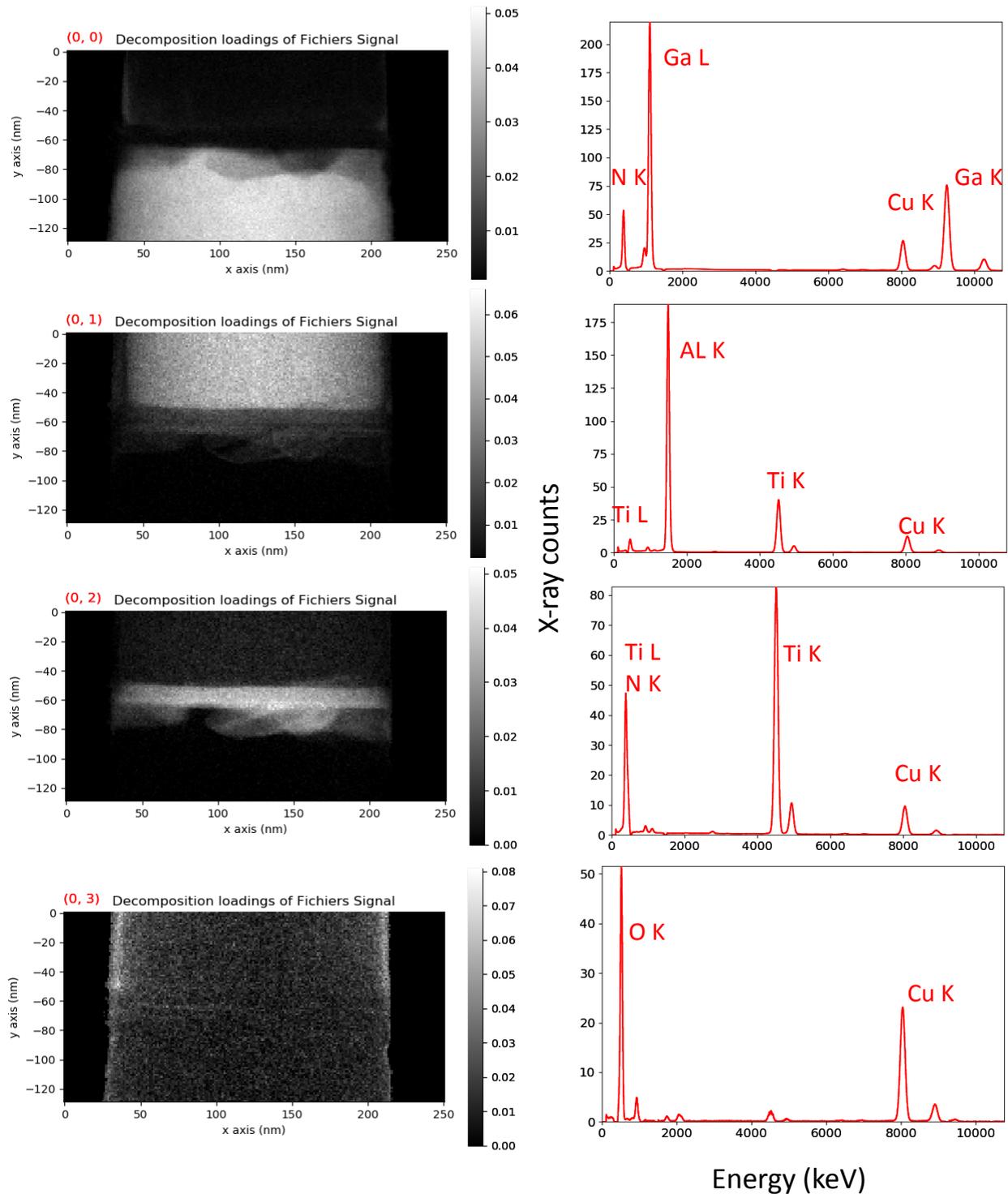


Figure 73 : Résultat de décomposition par NMF avec 4 composantes en sortie.

Le résultat de l'algorithme sépare correctement le substrat de GaN par rapport à l'interface et le contact. Ce premier résultat n'est pas évident car l'azote est présent à la fois dans ce substrat et à l'interface, mais le fait que le gallium soit présent seulement dans le substrat facilite cette séparation.

Sur la deuxième image de la Figure 73 représentant des coups de TiN, on remarque que des coups sont localisés dans la zone du $TiAl_3$. Ceci indique soit une diffusion de l'azote vers le contact, soit une difficulté de l'algorithme à séparer les raies L du titane avec la raie $K\alpha$ de l'azote. Au vue de l'homogénéité de la répartition des coups, c'est plutôt la seconde hypothèse qui est envisagée mais sans certitude absolue néanmoins, car on s'attendrait à un gradient de concentration dans cette zone.

En ce qui concerne l'interface, celle-ci est bien composée de TiAlN puisque les 2^{ème} et 3^{ème} cartographies présentent des coups à son emplacement.

Ainsi on ne peut conclure clairement des phénomènes de diffusion suite à cette analyse par NMF.

Reconstructions 3D

Les reconstructions 3D (Figure 74) effectuées avec l'algorithme TVM mettent en évidence une certaine rugosité au niveau de l'interface. Elles permettent aussi d'observer une oxydation de surface de la pointe. Une diffusion de l'azote provenant du substrat pourrait être une explication à la rugosité que révèlent les reconstructions 3D au niveau de l'interface, si celle-ci n'est pas dû aux méthodes de croissance et/ou de déposition des éléments.

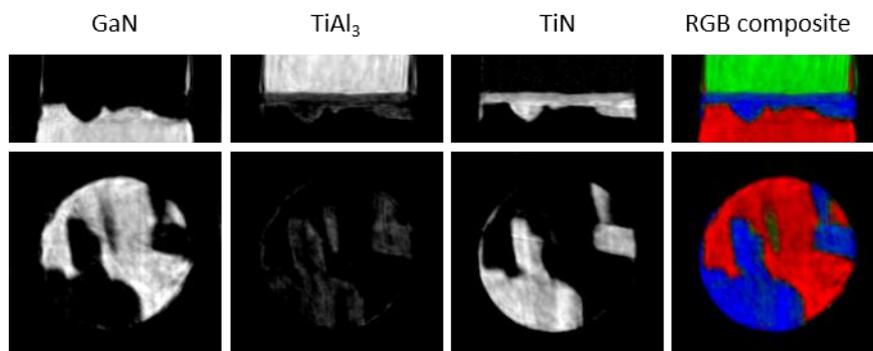


Figure 74 : Reconstructions 3D des phases chimiques GaN, $TiAl_3$ et TiN..

4.2.4b Analyse élémentaire

L'application du code développé durant cette thèse sur cet échantillon a pour but de permettre l'observation d'éventuels phénomènes de diffusion en révélant la répartition de chaque élément indépendamment des autres, ce que ne fait pas la NMF.

Choix des éléments

Les éléments choisis pour cette expérience autres que Al, Ti, Ga et N sont répertoriés dans le Tableau 6 ci-dessous.

Éléments	Raisons de la présence
Ar	Atmosphère
Co, Fe	Pièce polaire du microscope
C	Contamination
Cu	Inconnu
Zr	Détecteurs

Tableau 6 : Eléments présents dans l'échantillon analysé.

Sélection de la plage d'énergie

Les canaux initialement au nombre de 2048 sont coupé à 1200 car la raie la plus haute que l'on désire observer est la raie $K\beta$ du gallium qui se trouve à 10,26 keV.

Débruitage des images

Pour cette analyse, un *binning* par 2x2 des pixels de chaque image a été réalisé. Celui-ci est suivi d'un débruitage par PCA dont le nombre de composantes est déterminé par le *scree plot* issue de la SVD d'hyperspy (Figure 75).

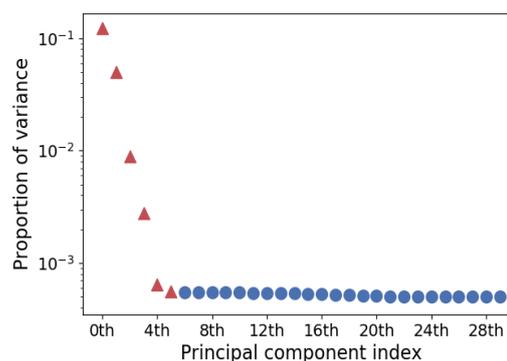
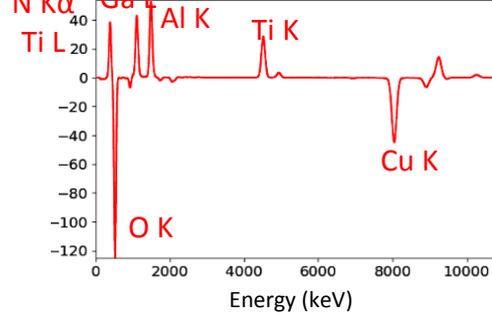
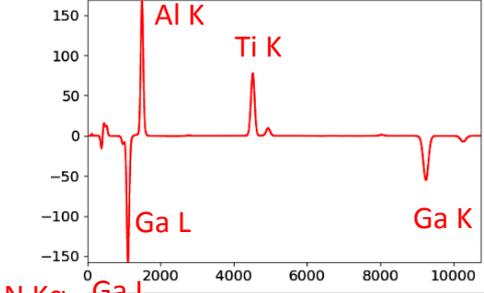
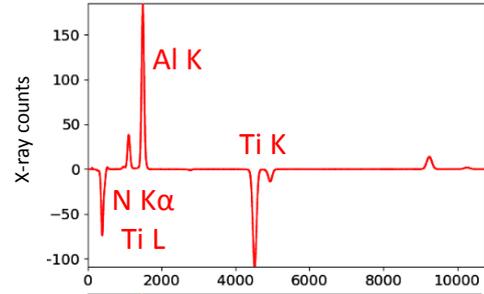
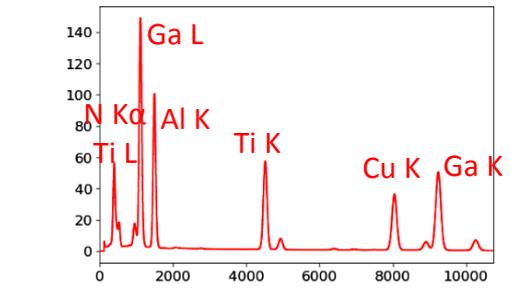
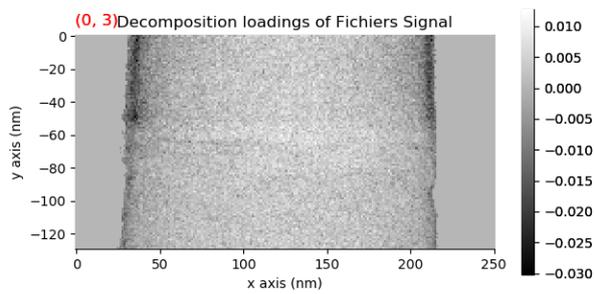
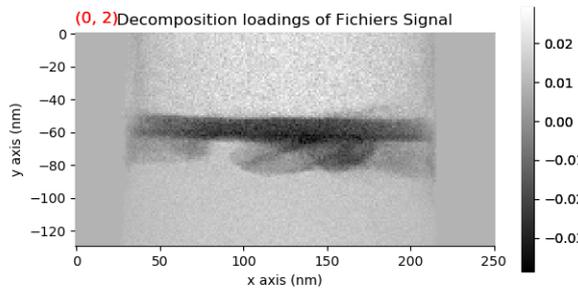
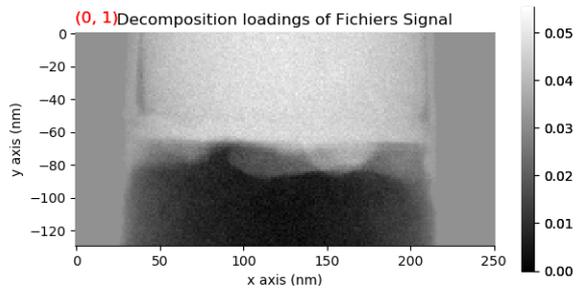
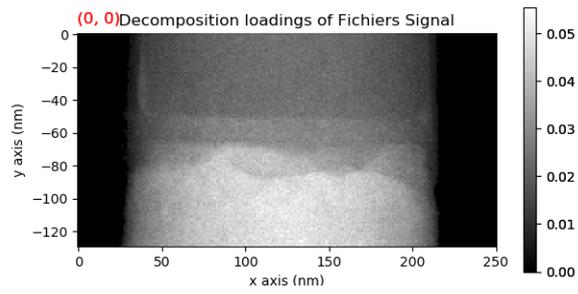


Figure 75 : Scree plot après SVD appliquée sur l'échantillon d'HEMT

Les 8 premières composantes de la SVD sont montrées dans la Figure 76. 5 composantes ont été choisies pour reconstruire nos données, les composantes suivantes étant clairement identifiables à du bruit.



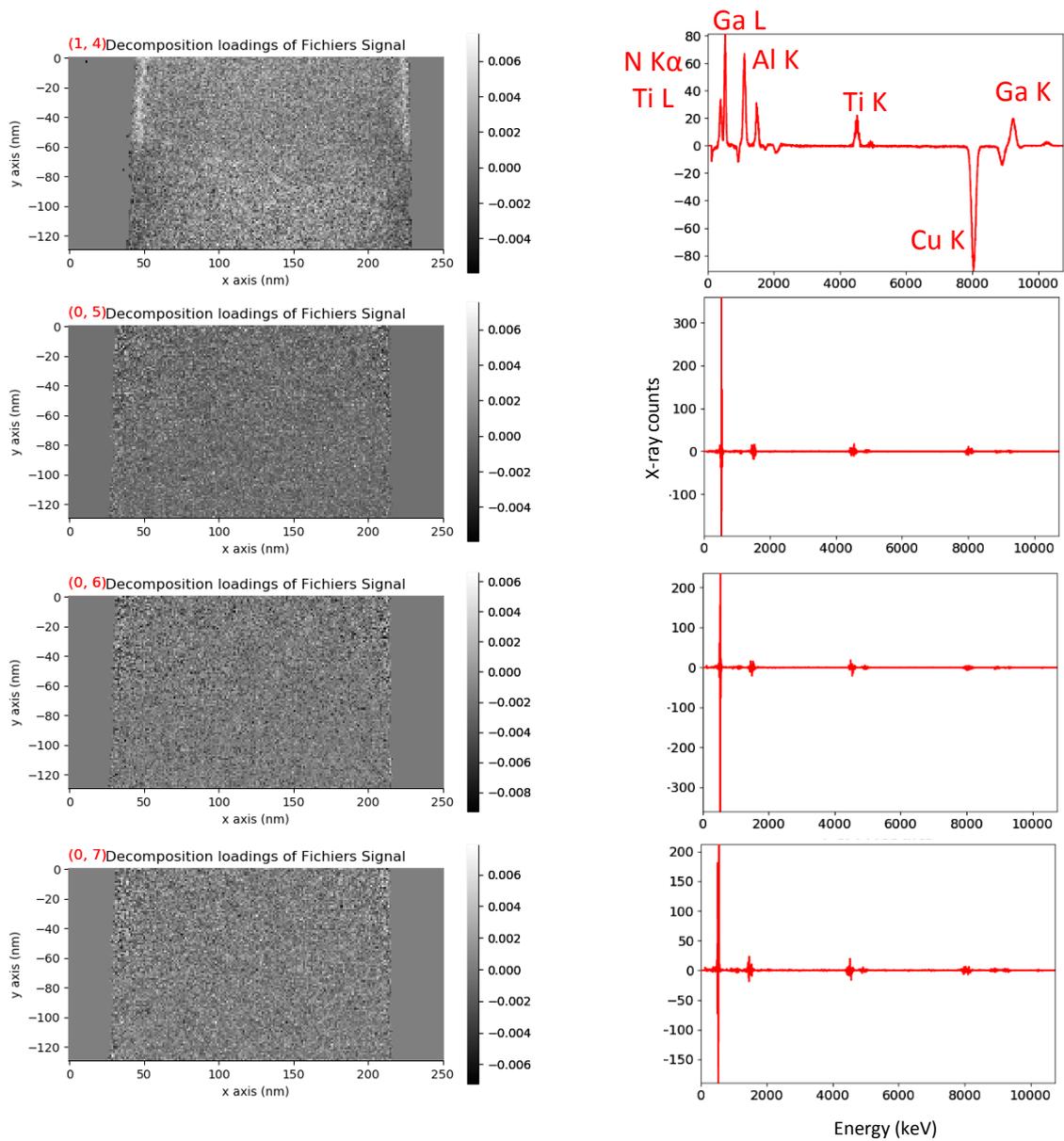


Figure 76 : 8 premières composantes de la PCA trouvées par SVD.

Soustraction du signal de fond

La soustraction du signal de fond a été effectuée sur le spectre somme par filtre *top hat* mais cette fois avec une taille totale d'élément structurant de 225 canaux. Le résultat de celle-ci est montré en Figure 77 ci-après.

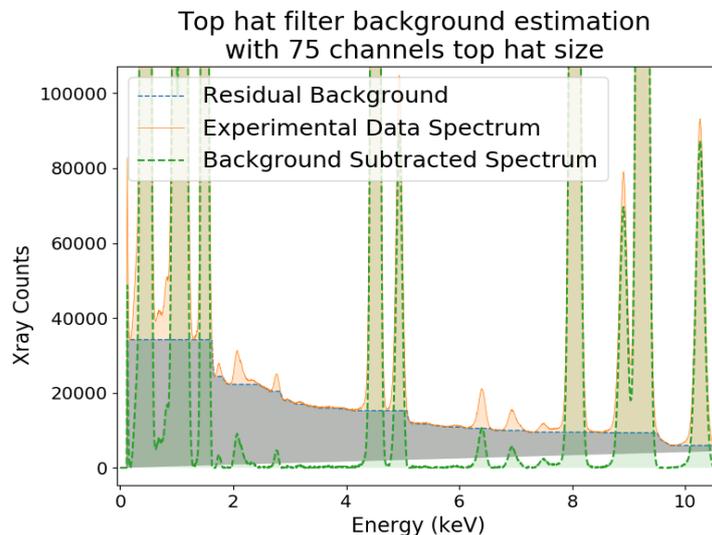


Figure 77 : Résultat de la soustraction du signal de fond sur le spectre somme par filtre Top Hat.

Modélisation des pics du spectre somme

Le résultat de la modélisation du spectre somme après optimisation et les cartographies associées sont montrée en Figure 78 et Figure 79. A priori, la cartographie de l'azote montre que cet élément semble assez bien réparti, bien qu'il reste quelques coups provenant du titane dans la partie AlTi_3 . La cartographie des raies L du titane nous confirme que cette séparation n'est pas bien réalisée. En effet, on remarque beaucoup d'intensité provenant de l'azote dans la partie GaN. En ce qui concerne l'image représentant l'oxygène, on voit également que la carte contient des coups liés au titane. Ceci rend donc une analyse quantitative très compliquée. Néanmoins, pour une analyse qualitative, le fait que l'azote soit assez bien séparé permet d'observer les différents composés chimiques. Seul l'oxygène n'est pas réellement fiable.

En somme, au vue des cartographies obtenues, on ne peut pas réellement conclure sur une diffusion d'éléments mais on peut, tout comme avec l'analyse NMF, obtenir des informations sur la chimie de l'interface. Celle-ci semble également composée de TiAlN , avec une majorité de TiN .

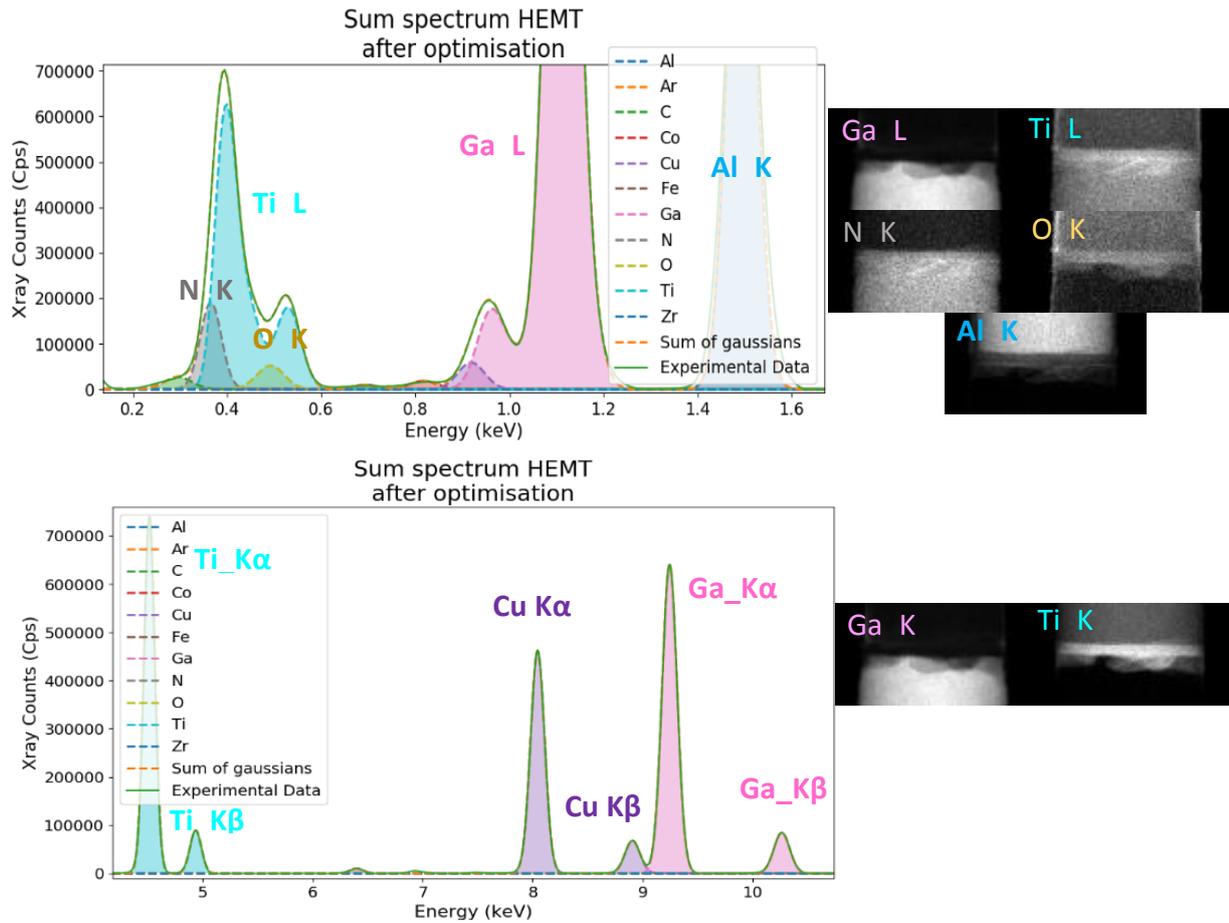


Figure 78 : Cartographies élémentaires obtenues pour un échantillon de transistor HEMT. On remarque ici que les cartographies issues des raies K et L du Ga sont identiques ce qui n'est pas le cas pour celles du Ti. Les raies L du Ti et celle de l'azote N sont très difficiles à séparer, ainsi ici on se servira des raies K du titane pour repérer cet élément car celles-ci sont bien isolées des autres éléments. Pour l'oxygène en revanche, il n'y a pas d'autre raie qui permet de former une cartographie, on ne peut pas connaître sa position à l'intérieur de la pointe.

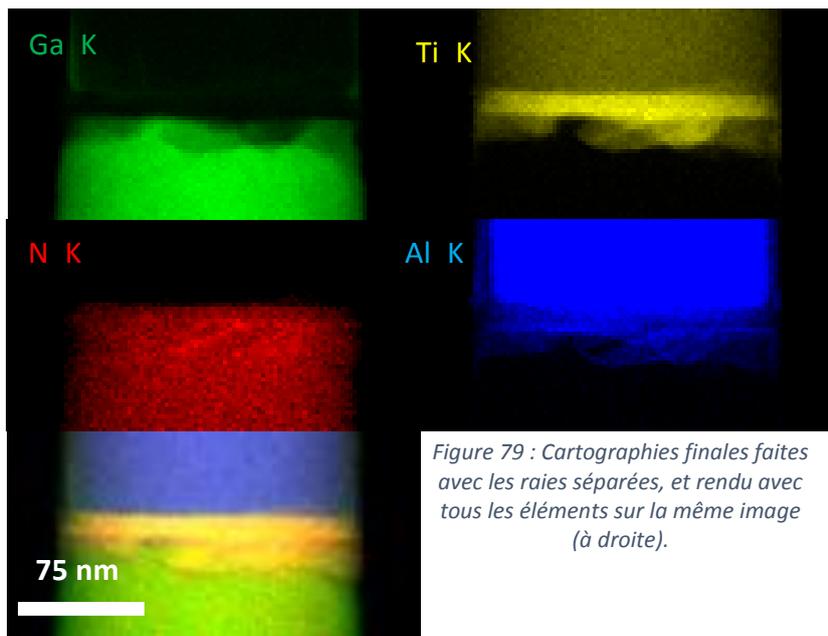


Figure 79 : Cartographies finales faites avec les raies séparées, et rendu avec tous les éléments sur la même image (à droite).

Reconstructions 3D

Pour accélérer les calculs, les images initialement de taille 250x126 ont encore été rognées pour arriver à une taille de 200x102 et donc de 100x51 en considérant le *binning* 2x2.

Les reconstructions issues des cartographies élémentaires nous permettent d'observer, comme avec l'analyse NMF, une forte rugosité au niveau des interfaces et notamment entre la couche de GaN et de TiAlN, cf. Figure 80. En revanche l'analyse élémentaire permet de réaliser des profils de répartition de l'azote et de l'oxygène, Figure 81, ce qui n'était pas le cas avec la séparation par NMF car l'azote présent à l'interface était séparé de celui du substrat de GaN.

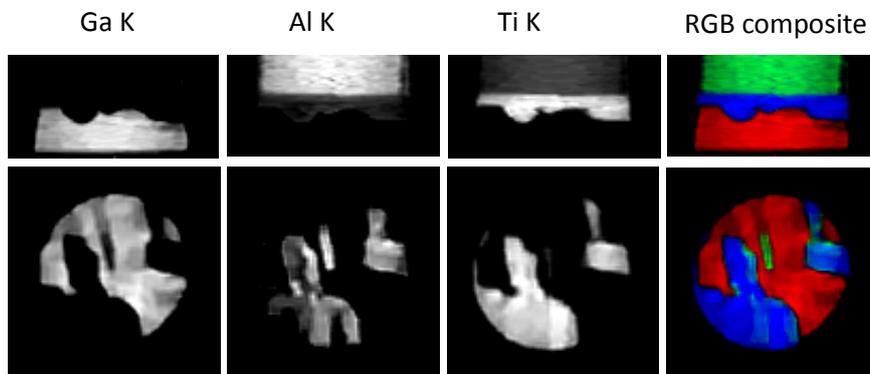


Figure 80 : Reconstructions issues des cartographies élémentaires des raies Ga K, Al K et Ti K.

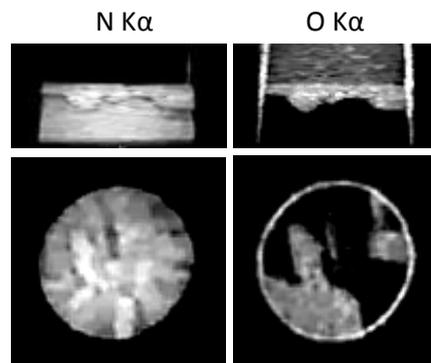


Figure 81 : Reconstructions issues des cartographies élémentaires des raies N K α et O K α .

Tout d'abord, lorsqu'on s'intéresse à la cartographie de l'oxygène, on remarque que celle-ci, bien que perturbée par les coups des raies L du titane, présente des coups en surface de la pointe que l'on observe sur nulle autre cartographie. La séparation des contributions a donc bien permis d'isoler cette oxydation de surface comme avec l'analyse NMF.

En ce qui concerne la répartition de l'azote, on peut observer un changement d'intensité à l'interface entre les couches TiAlN et GaN. On se propose de réaliser des profils à cet endroit afin de voir si cette variation peut suggérer une diffusion de l'azote au sein de l'échantillon.

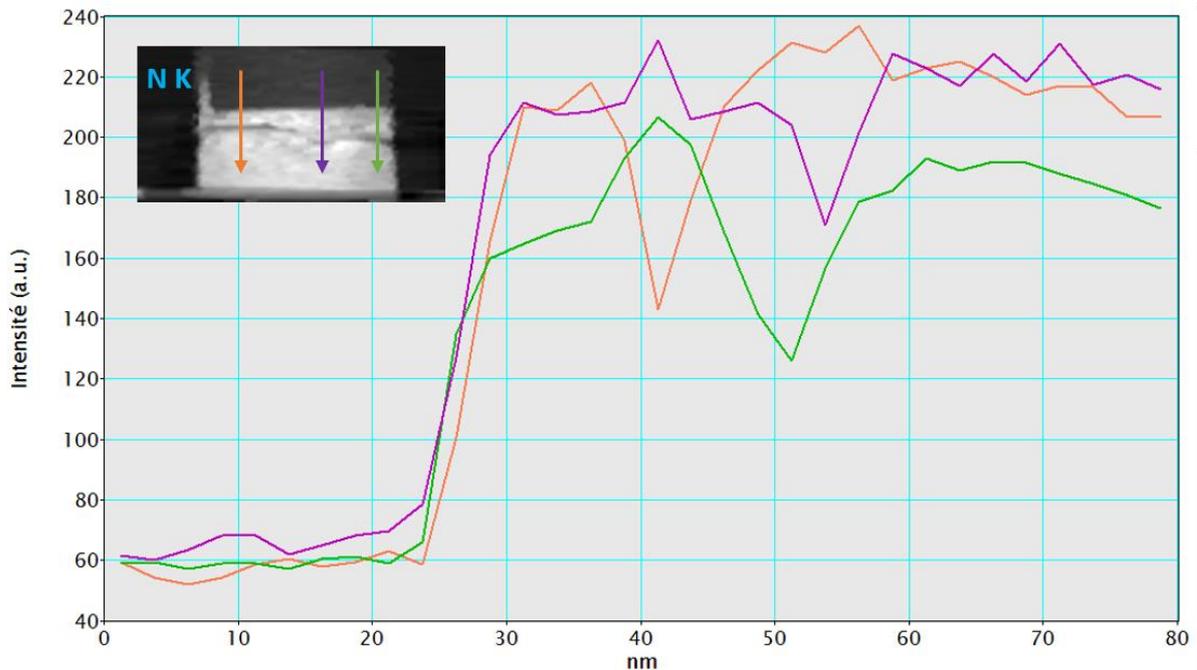


Figure 82 : Profils d'azote le long de la pointe suivant différentes positions données par les flèches de couleurs.

Ces profils en Figure 82, confirment la présence d'une rugosité entre les deux couches présentant de l'azote, mais ne nous permettent malheureusement pas de déterminer une quelconque diffusion puisque l'intensité en azote ne varie pas significativement entre les deux couches. De plus, l'azote est confondu avec le titane ce qui rend d'autant plus compliquée l'analyse de sa répartition entre les deux couches. On remarque que la pointe présente de l'oxygène à sa surface. Cependant hormis ce détail, qui n'est bien présent uniquement sur la cartographie de l'oxygène, cette dernière reste similaire à celle du titane ce qui montre une mauvaise séparation des deux éléments.

On remarquera néanmoins que la NMF même si elle ne permet pas de suivre l'azote seul, permet d'observer une cartographie de l'oxygène moins perturbée par le titane (voir Figure 73 composante 4).

Cette étude montre la limitation de la technique en terme de séparation des contributions des éléments. Ce cas de figure est connu et reste compliqué malgré l'utilisation d'algorithmes d'analyse statistique multivariée.

4.3 Analyse d'un échantillon de transistor GAA

4.3.1 Contexte de l'étude

Le dernier échantillon est un type de transistor multi-grilles dans lequel la grille entoure complètement le canal. L'échantillon que l'on souhaite observer possède plusieurs canaux en silicium. Ceux-ci sont entourés de deux fines couches de matériaux. Une première qui est l'oxyde de grille, composé d'oxyde d'hafnium de formule brute HfO_2 et autour, la grille en nitrure de titane TiN. Le tout est encapsulé dans du tungstène.

4.3.2 Problématique

4.3.2a Intérêt du point de vue de la science des matériaux

Ces couches sont de l'ordre du nanomètre et on souhaite les distinguer et voir si leur déposition s'est bien effectuée uniformément.

4.3.2b Intérêt dans le cadre de la thèse

En ce qui concerne la méthode d'analyse, ce cas fait partie des plus compliqués qui peuvent être en analyse EDX. En effet, on a encore une fois le souci de la superposition des raies du titane, de l'azote et de l'oxygène. A cela s'ajoute Les raies du tungstène qui se superpose au silicium et le hafnium. De plus, le tungstène étant un élément très lourd, de nombreux phénomènes d'absorption surviennent. Pour finir, les couches étant de l'ordre du nanomètre, on atteint ici la limite de résolution en tomographie STEM-EDX. On s'attend ainsi à des spectres très pauvres et une très grande difficulté à résoudre les deux couches qui entourent les canaux de silicium.

4.3.3 Paramètres expérimentaux

4.3.3a Conditions d'acquisitions

Les projections pour cet échantillon ont été acquises sur le titan Themis opérant sous une tension d'accélération de 200 kV. Celui-ci a été taillé sous forme de pointe par FIB afin d'être capable d'effectuer des projections -90° et $+90^\circ$ avec un pas angulaire de 5° pour un total de 36 images. La taille des images est de 243x311 pixels chacune et le nombre de canaux par pixel de 2048. Le temps d'acquisition d'une projection hyperspectrale est de 5 min.

4.3.3b Le traitement des données

Choix des éléments

Les éléments autres que Hf, N, O, Ti, Si, W sont répertoriés dans le Tableau 7 ci-dessous.

Eléments	Raisons de la présence
Ar	Atmosphère
Co, Fe	Pièce polaire du microscope
C	Contamination
Ga	Inconnu
Zr	Détecteurs

Tableau 7 : Eléments présents dans l'expérience

Débruitage des images

Pour cet échantillon aucun *binning* n'a été effectué en raison de la taille des couches entourant les canaux de silicium que l'on souhaite résoudre. En effet celle-ci étant à la limite de la résolution spatiale STEM-EDX, on ne pourrait les voir après une telle opération.

Ainsi, seul un débruitage par PCA a été effectué pour cet étude dont le *scree plot* est en Figure 83. On remarque sur cette représentation graphique deux plateaux après les 6 premières composantes. Cependant, au vu de l'échelle logarithmique on se rend compte que les 6 premières composantes sont bien plus représentatives de nos données que les autres. On choisit donc ces composantes pour reconstruire nos données.

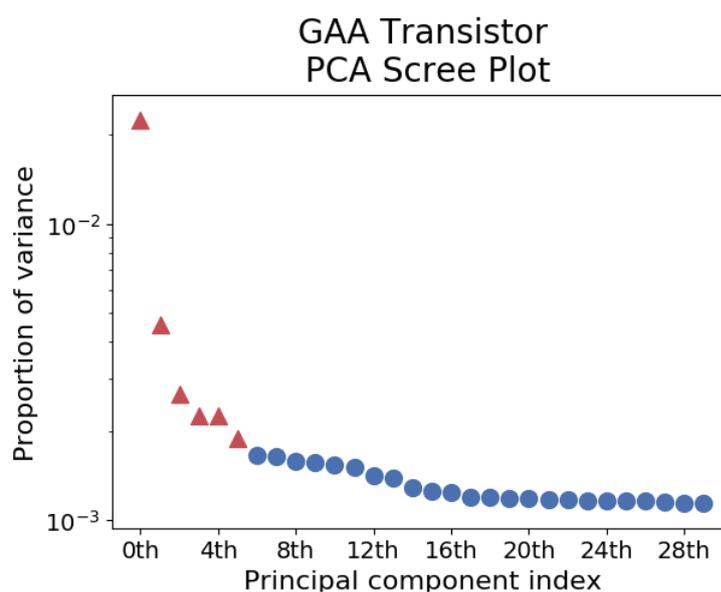


Figure 83 : Scree plot pour l'échantillon de GAA. Les premières 6 composantes représentées par des triangles rouges, se détachent des autres.

Soustraction du signal de fond

Le filtre *top hat* appliqué au spectre somme ainsi qu'à ceux des pixels de cet échantillon utilise un élément structurant d'une taille totale de 3x45 canaux. Le résultat de la modélisation du signal de fond résultant est représenté dans la Figure 84.

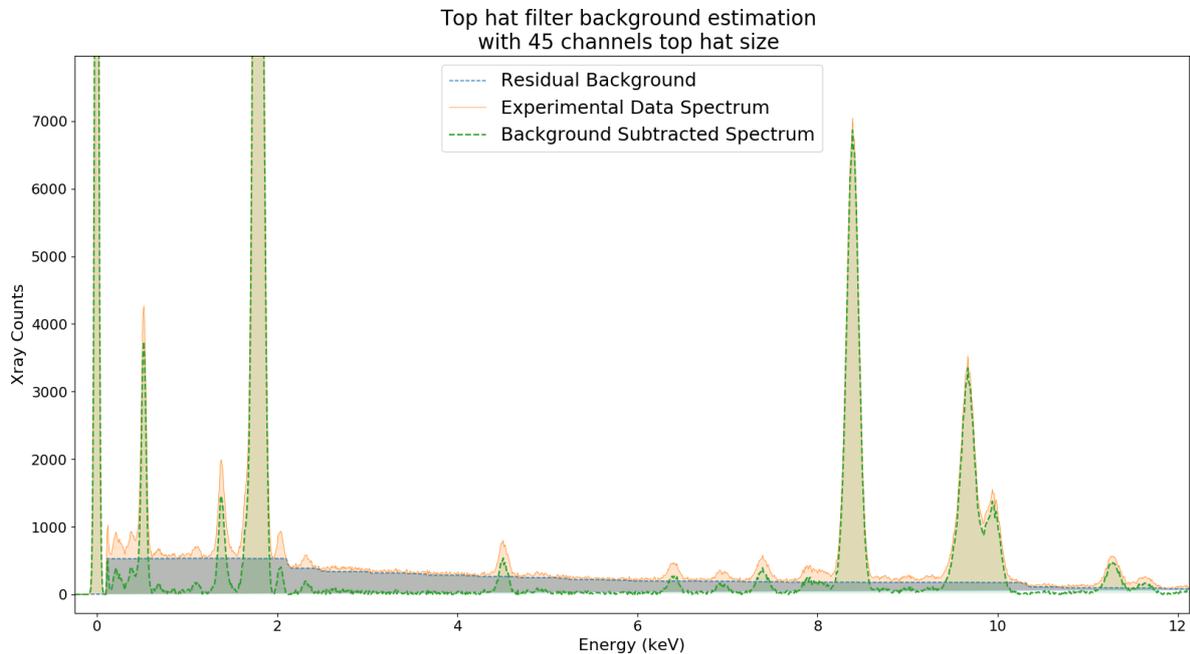


Figure 84 : Modélisation du signal de fond du spectre somme par application d'un filtre top hat.

Modélisation des pics du spectre somme

Toujours en suivant les étapes décrites au chapitre 3, on tente de séparer les contributions de chaque élément dans le spectre somme. Une première modélisation a été réalisée (Figure 85).

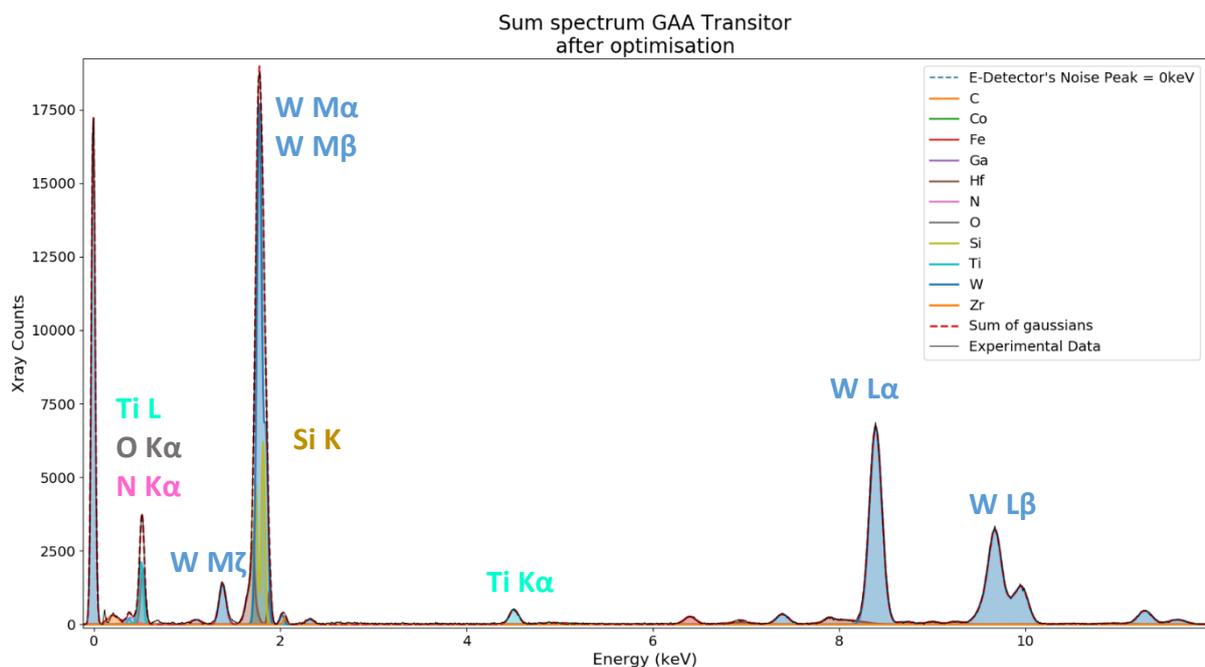


Figure 85 : 1ère Modélisation du spectre somme.

On remarque tout de suite que le tungstène encapsulant les canaux est très présent dans le spectre. Les deux plages énergétiques où beaucoup de pic se superposent sont aux alentours de la raie $K\alpha$ du silicium (1,74 keV) et celle de l'azote (0,39 keV). La séparation de l'azote et de l'oxygène avec le titane est toujours très difficile à effectuer car la raie de l'azote se retrouve au milieu des raies L du titane comme nous l'avons déjà vu dans l'échantillon précédent. En ce qui concerne le tungstène et le silicium, le même cas de figure se produit. A la superposition de ces raies s'ajoute la contribution du hafnium qui se superpose au silicium. En regardant de plus près les plages d'énergies basses où beaucoup de superpositions de raies surviennent, on remarque que le tungstène prend une grande place (Figure 86).

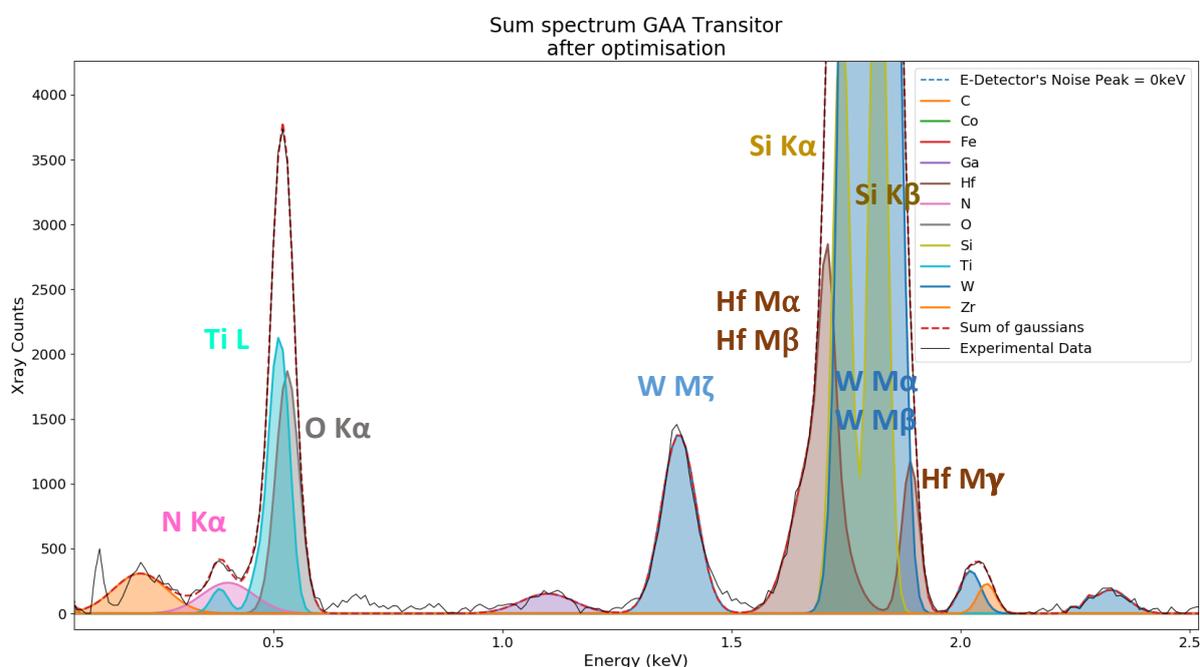


Figure 86 : 1ère modélisation (basses énergies).

La cartographie des raies M du hafnium ne semble pas perturbée par le tungstène ; ainsi, on peut considérer qu'une partie des raies M-Hf sont confondues avec le Si seulement, notamment la raie $Hf M\gamma = 1,89 \text{ keV}$ qui est très proche de la raie $Si K\beta = 1,83 \text{ keV}$. Ce résultat est visible dans les cartographies Figure 89 en page 138.

Pour pallier ce problème on décide d'effectuer une autre modélisation en retirant la raie $W M\beta$ du tungstène qui se trouve elle à 1,83 keV (exactement comme la raie $Si K\beta$) et la raie My du hafnium. Le résultat de cette deuxième modélisation est représenté dans les Figure 87 et Figure 88 ci-après.

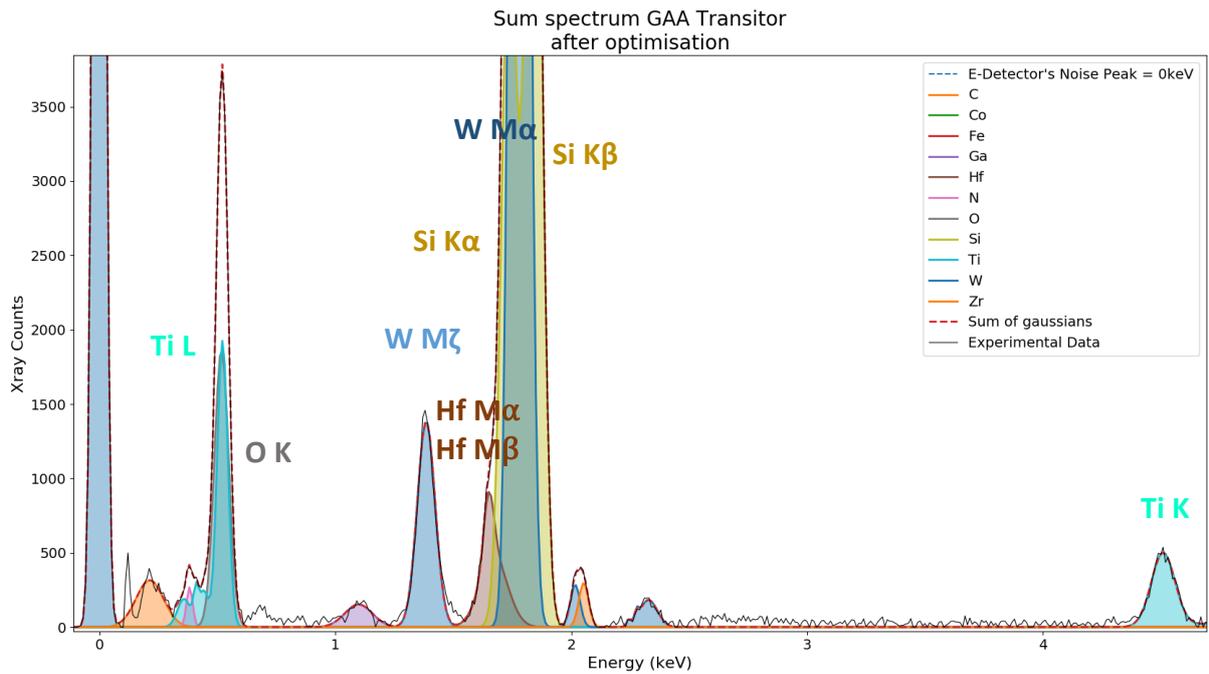


Figure 87 : 2ème modélisation (basses énergies).

Au terme de cette modélisation, on remarque que le tungstène se positionne au milieu des deux pics de silicium ce qui n'était pas le cas dans la première modélisation. Les cartographies tirées de cette modélisation sont représentées en Figure 90, où l'on remarque que la cartographie du Silicium est moins perturbée par le tungstène qu'auparavant comme le montre la Figure 89.

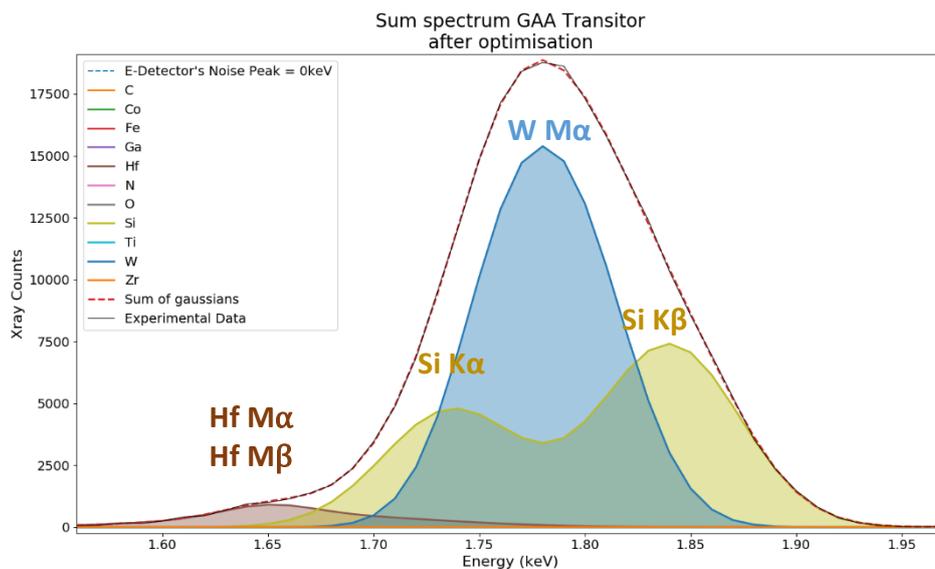


Figure 88 : 2ème modélisation (région des raies K du silicium).

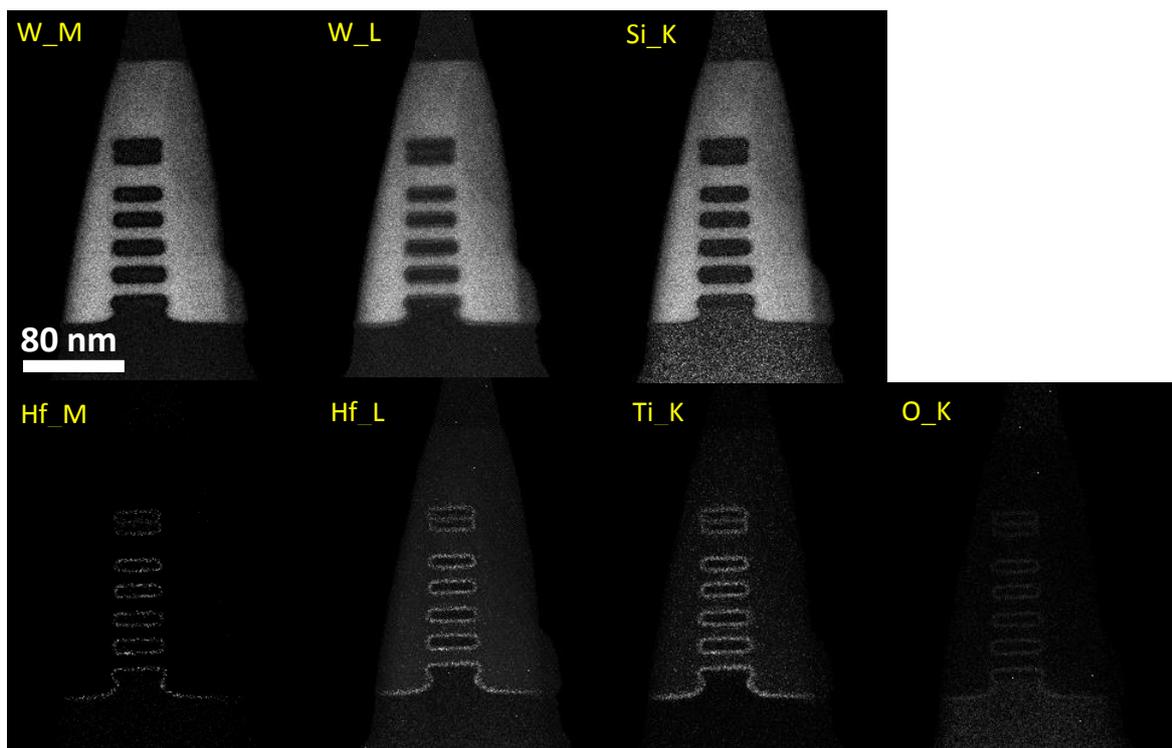


Figure 89 : Cartographies issues de la première modélisation.

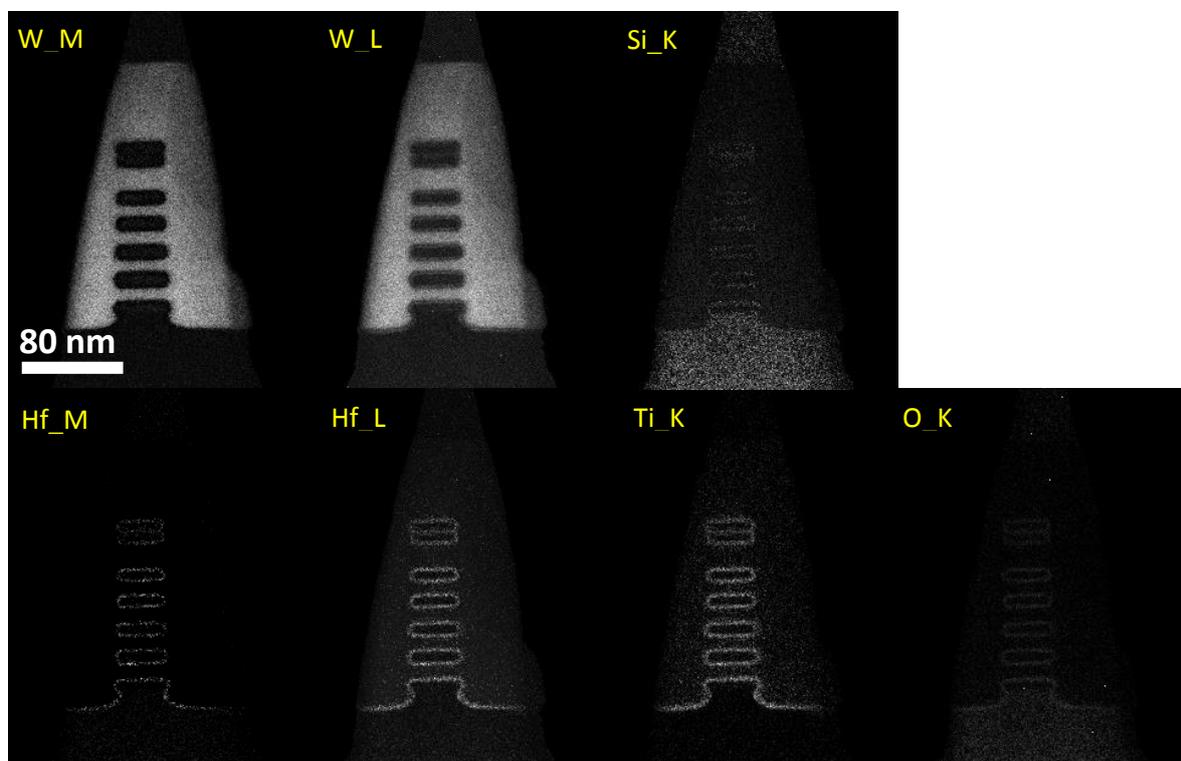


Figure 90 : Cartographies issues de la seconde modélisation

4.3.4 Résultats

Pour des raisons de temps, une seule projection a été traitée pour cet échantillon. En effet, sachant que la taille des couches que l'on souhaite observer atteint déjà les limites de la résolution en STEM-EDX, une opération de *binning* permettant de réduire les temps de calcul n'est pas pertinente dans ce cas. Néanmoins, les cartographies traitées par la méthode développée durant cette thèse montrent bien les différents canaux de silicium entourés par les couches d' HfO_2 et de TiN Figure 91. Cependant il reste très difficile de résoudre les deux couches comme on pouvait s'y attendre. De même, la séparation du tungstène et des raies K du silicium n'est pas parfaite. La superposition de certaines cartographies permet d'appréhender une différence entre la cartographie du Ti et celle du Hf et d'entrevoir une séparation des deux couches, même si celle-ci n'est pas très nette sur la Figure 92. On remarque également que le silicium dans les canaux possède très peu de coups suite à la deuxième modélisation.

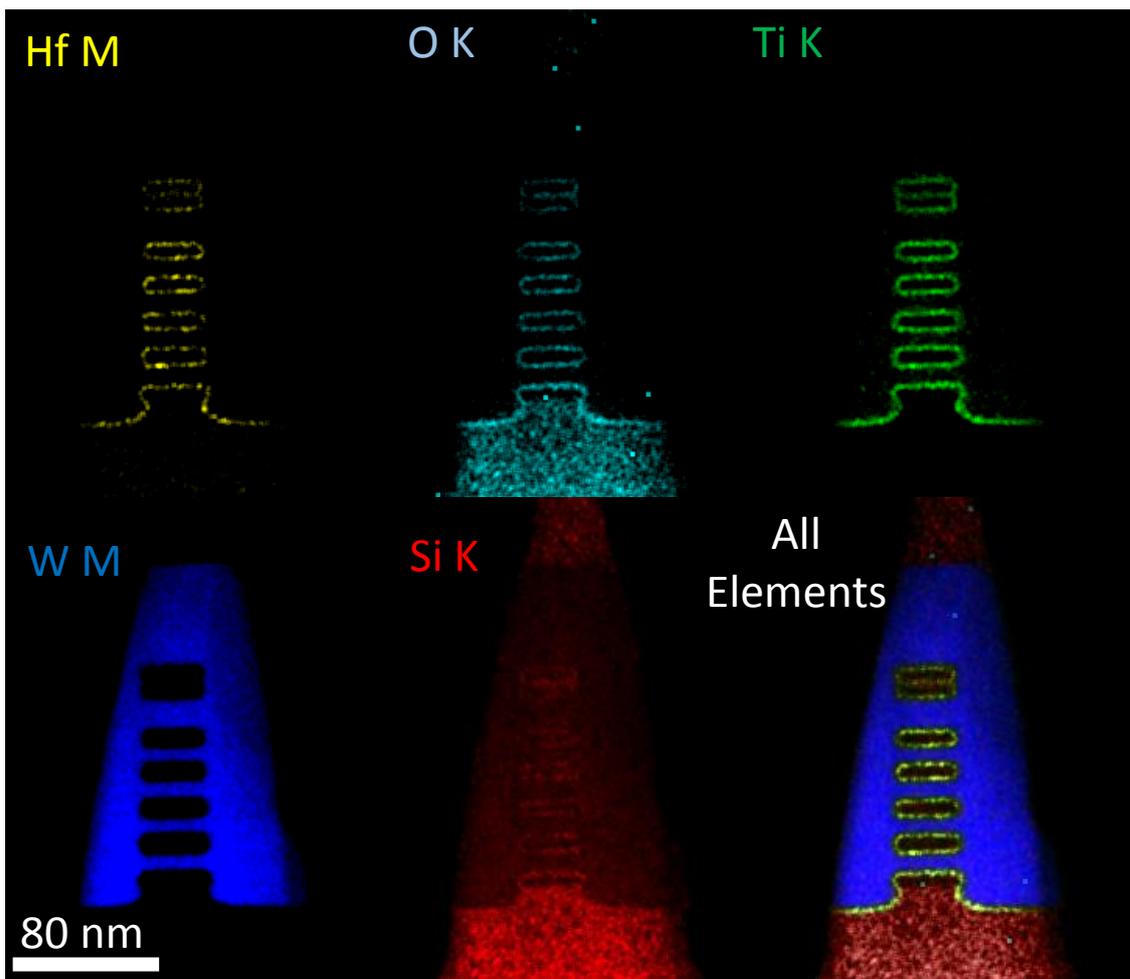


Figure 91 : Cartographies élémentaires obtenues par séparation des contributions.

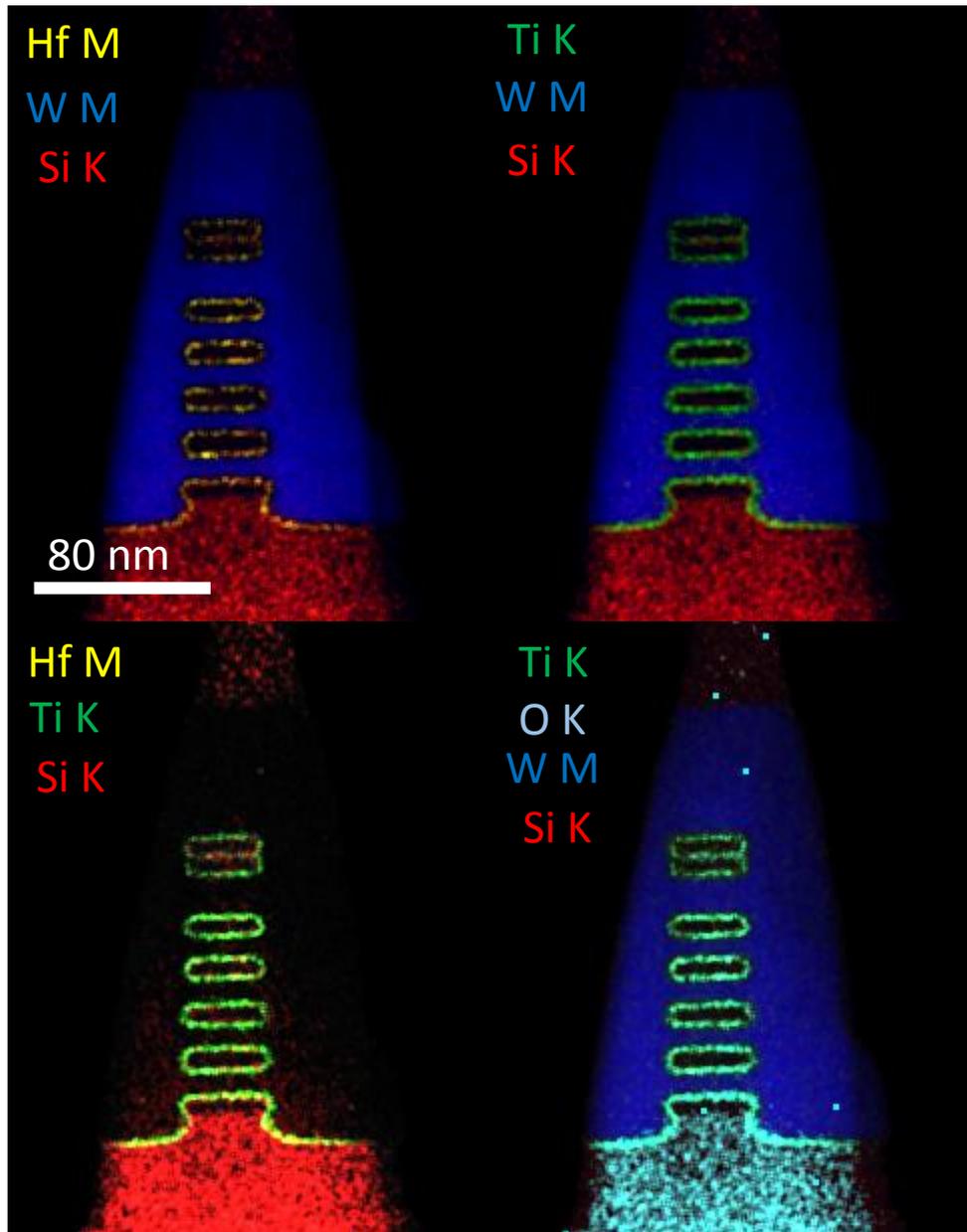


Figure 92 : Différentes superpositions de cartographies essayant de montrer les deux couches entourant les canaux séparément.

Des profils en intensité le long de la pointe ont été réalisés afin d'évaluer s'il est réellement possible de résoudre les différentes couches Figure 93. La position relative des courbes montre que l'oxyde d'hafnium encadre bien les canaux de silicium. Même chose pour le nitrure de titane qui présente également des coups plus proches du W. On peut alors deviner que le TiN entoure la couche d'HfO₂. On remarque que le Si à l'intérieur des canaux est absent, ce qui montre la difficulté que possède le code à séparer le Si du W ; d'ailleurs on remarque un léger pic de W à cet endroit.

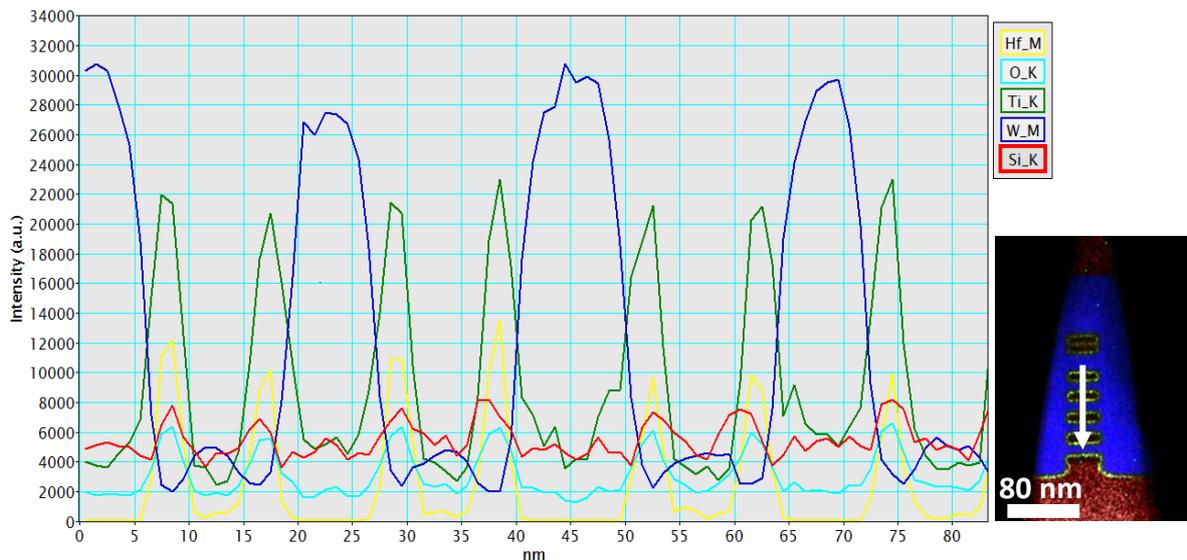


Figure 93 : Profils élémentaires des 5 éléments constituant les canaux de Si et les couches de HfO₂ et TiN qui les enrobent.

Les reconstructions à partir des projections STEM-(HA)ADF ont pu être réalisées Figure 94. Le *Z-contrast* permet de voir très distinctement les canaux de Si ($Z=14$) qui sont représentés en noir car ils possèdent une très grande différence en numéro atomique avec le tungstène W ($Z=74$). Autour on distingue le HfO₂, visible car l'Hf ($Z=67$) est assez lourd, cependant on ne voit pas le TiN qui est constitué d'éléments bien plus légers ($Z_{Ti} = 22$ et $Z_N = 7$).

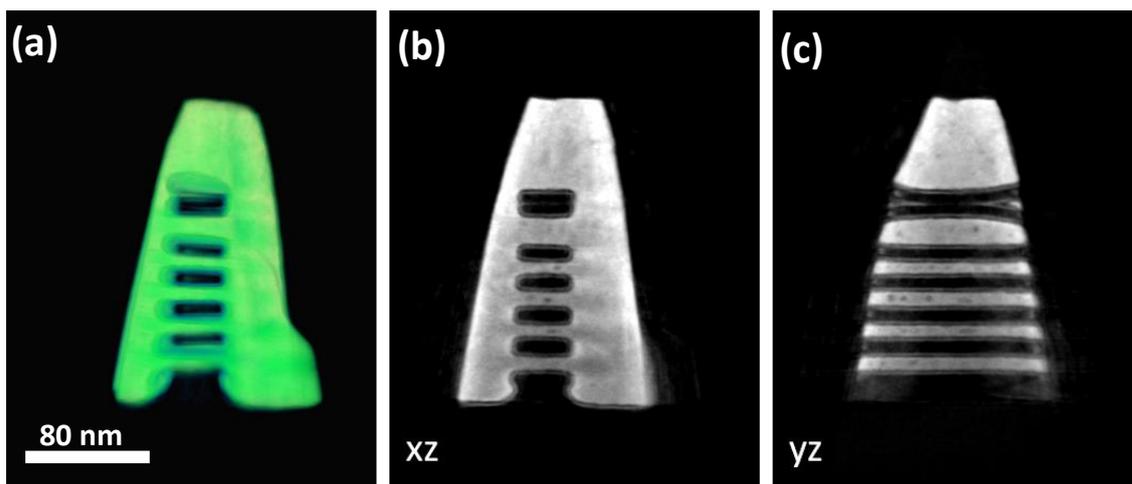


Figure 94 : Reconstruction à partir des projections STEM-(HA)ADF des structures GAA. (a) Visualisation 3D. Coupes (b) transversale et (c) longitudinale des canaux dans la reconstruction.

4.4 Synthèse du chapitre

Ces études montrent les possibilités et les limites du programme Python réalisé durant notre travail, en s'appuyant sur des applications concrètes à des échantillons de la microélectronique et directement issus des enjeux actuels du développement des télécommunications.

L'application aux films minces de tellure de germanium est un exemple de ce qu'est capable d'accomplir ce programme. Dans ce cas, une séparation correcte de la raie $M\zeta$ du Te et de la raie de l'oxygène a permis d'observer la dégradation du film par la formation d'oxydes, dont la cristallisation est perturbée par la précipitation d'îlots de tellure purs. Cette séparation a été effectuée en une fois sur les pixels de chaque image du *stack* de cartographies afin d'en tirer des reconstructions 3D élémentaires.

L'échantillon de transistor à haute mobilité d'électrons a permis d'appréhender un cas encore plus complexe de superposition des pics. Il s'agit du cas classique des raies du titane confondues avec la raie de l'azote. Pour cette étude, deux analyses ont été conduites avec notre code. Une première par analyse statistique, qui utilise l'algorithme de NMF permettant de séparer les 3 composés présents dans le dispositif ($TiAl_3$, $TiAlN$ et GaN) et l'oxyde autour de la pointe. Celle-ci mène à des cartographies qui semblent bien représenter ces composés ainsi que la répartition de l'oxygène. Ce n'est cependant pas le cas pour le TiN qui donne lieu à quelques coups de Ti dans la zone de $TiAl_3$. Une seconde analyse élémentaire a été effectuée, pour laquelle la séparation azote - titane semble presque correcte. Cependant elle reste imparfaite en raison des coups d'azote dans la partie $TiAl_3$. Elle permet toutefois de réaliser des profils de répartition de l'azote le long de la pointe, qui révèlent une réelle séparation entre la couche de $TiAlN$ et celle de GaN par un phénomène de rugosité.

La dernière étude concerne un échantillon des dernières générations de transistors, à savoir les transistors multi-grilles de types *Gate All Around*. Cet échantillon pousse encore la difficulté en termes de séparation de pics issus de spectroscopie EDX, car il est composé de canaux en silicium entourés d'une fine couche d'oxyde de hafnium, elle-même recouverte d'une fine couche de nitrure de titane, le tout encapsulé dans du tungstène. Non seulement nous rencontrons ici les mêmes problèmes que pour le TiN du précédent échantillon HEMT, mais apparaît en plus la superposition des raies du tungstène. A ceci s'ajoutent des

phénomènes d'absorption causés par la présence de tungstène, qui est un matériau très lourd, autour des canaux de silicium. Pour finir, la taille des couches d'oxyde et de nitrure sont de l'ordre du nanomètre, soit la limite de résolution de la technique dans nos conditions expérimentales. L'analyse élémentaire d'une projection a été effectuée pour observer ces couches. Les résultats montrent que l'analyse est fortement perturbée par la présence de tungstène, et la séparation des deux couches se devine plus qu'elle ne se voit. Cependant, ce résultat reste assez encourageant : malgré toutes ces contraintes, une analyse qualitative reste possible.

Chapitre 5 : Perspectives

Le travail de cette thèse a permis de faire un pas vers l'automatisation du traitement des données issues d'expériences de tomographie électronique analytique, en particulier en mode STEM-EDX. Il reste encore de nombreuses améliorations à apporter au code développé afin d'obtenir des analyses complètes, fiables et quantitatives.

5.1 Optimisation de la programmation

5.1.1 Paralléliser les tâches

Le logiciel n'a pas été totalement optimisé par manque de temps ; une de ses limitations est la durée d'exécution des traitements de l'image. Ce temps de traitement augmente très fortement avec le nombre de pixels, ce qui peut le rendre très lent bien qu'automatique. Pour cela une simple parallélisation des différents traitements des pixels ou même des processus engendrés pour le traitement de chacun d'entre eux diminuerait drastiquement le temps d'exécution. Un moyen d'implémenter cette parallélisation est d'utiliser le paradigme maître-travailleur ou *master-worker* en anglais, utilisé pour l'analyse de données à grande échelle [DeGh08], [ZCFS10], [GLDS96].

5.1.2 Interactivité

L'utilisation de la méthode développée nécessite dans un premier temps de visualiser un premier résultat d'optimisation sur le spectre somme afin de voir si les paramètres des fonctions sont judicieux. Il serait donc intéressant d'implémenter une interface graphique interactive permettant d'essayer les paramètres avant de lancer le traitement de l'empilement d'images. Celle-ci devrait permettre de choisir chaque raie d'émission de chaque élément, et de voir en temps réel, ou presque, la modélisation de cette raie sur le spectre somme. Elle doit aussi comprendre une fenêtre permettant de fixer, ou pas, la position de ces raies lors de l'optimisation et d'ajuster l'écart-type des gaussiennes modèles.

Ainsi il serait possible de tester la modélisation qui dépend à la fois des éléments choisis (leur nombre et leurs positions relatives) et des paramètres des fonctions modèles. La parallélisation des tâches mentionnées précédemment est très importante pour l'interactivité car elle permettrait de rendre les tests instantanés.

5.2 Optimisation du traitement

Comme il a été mentionné durant cette thèse, l'analyse en composantes principales est susceptible de modifier les données, leur faisant perdre leur sens physique. Ceci peut avoir des conséquences sur la véracité d'une éventuelle quantification, ce qui est le but final de toute analyse. On peut alors envisager d'utiliser une autre méthode permettant également de débruiter les données efficacement.

5.2.1 Le débruitage par filtre gaussien

Après plusieurs tests, il s'avère que l'application d'un ou plusieurs filtres gaussiens sur l'image et les canaux d'énergie peut « restaurer » l'aspect de gaussiennes des coups obtenus même en sous-échantillonnage. Pour se faire, il faut d'abord appliquer ce filtre sur les pixels, ce qui moyenne l'image, puis sur les canaux. Cette étape permet d'avoir un spectre modélisable à l'instar de l'application de la PCA, bien qu'il ne s'agisse ici que de moyenniser l'information. Il est donc dans ce cas plus simple d'évaluer la modification des données et de la prendre en compte après quantification. L'important est ensuite de trouver de bons paramètres pour les filtres gaussiens.

Un des essais réalisés sur l'échantillon de GeTe non-oxydé du chapitre 4 est illustré par la Figure 95 montrant les images ainsi que le spectre d'un pixel avant et après application des filtres. En Figure 96 est représenté la modélisation du spectre somme de cette même image hyperspectrale.

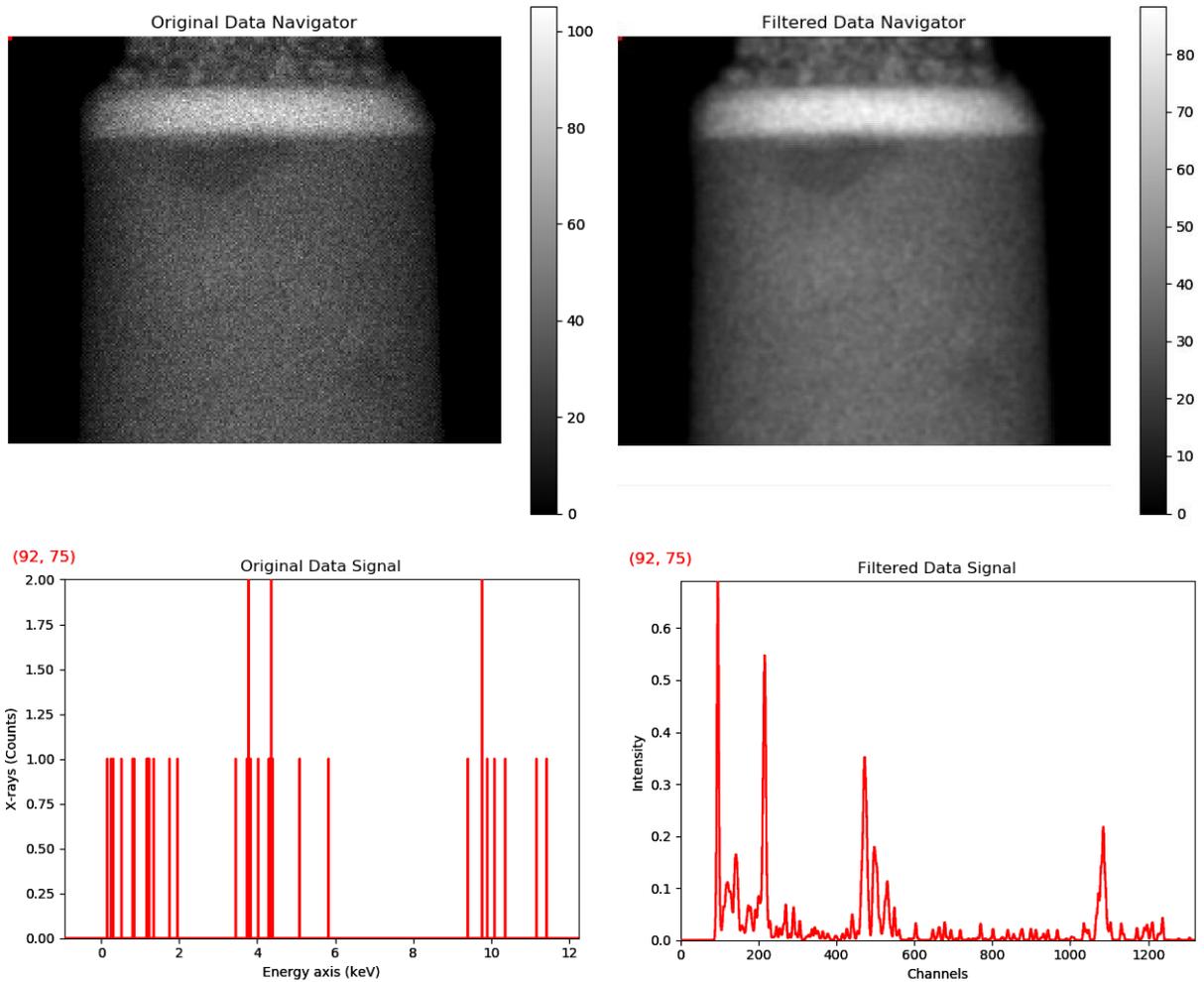


Figure 95 : Résultat d'un filtrage gaussien des pixels suivi d'un filtrage des canaux. A gauche l'image brute et un spectre issu d'un pixel de celle-ci. A droite l'image filtrée et le spectre filtré. La taille du canal est de 10 eV.

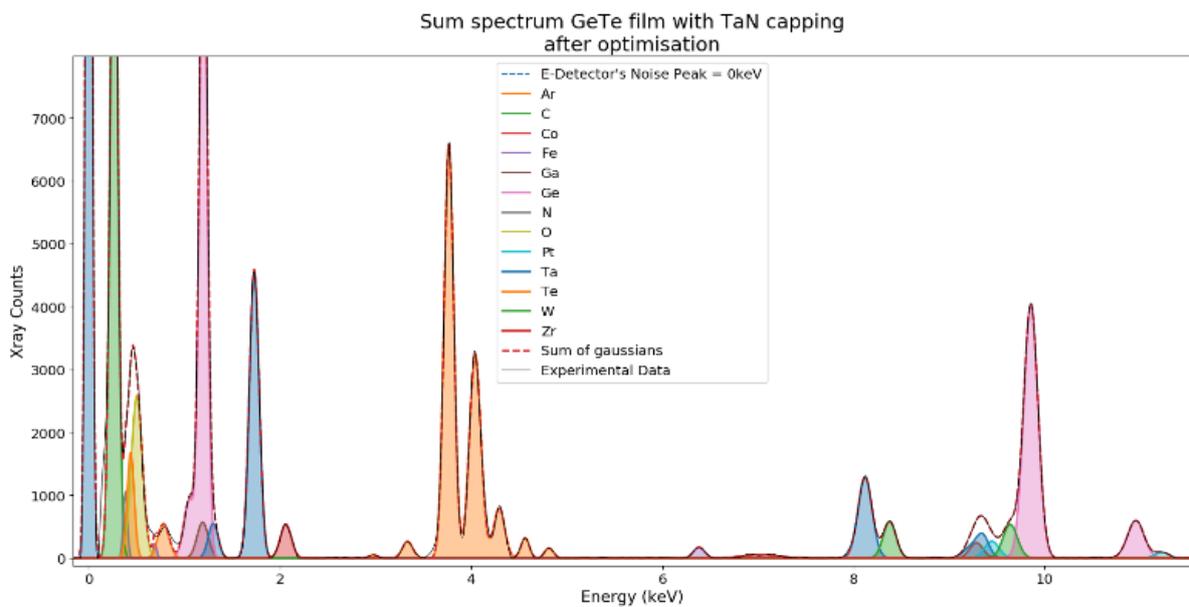


Figure 96 : Modélisation du spectre somme de l'image filtrée.

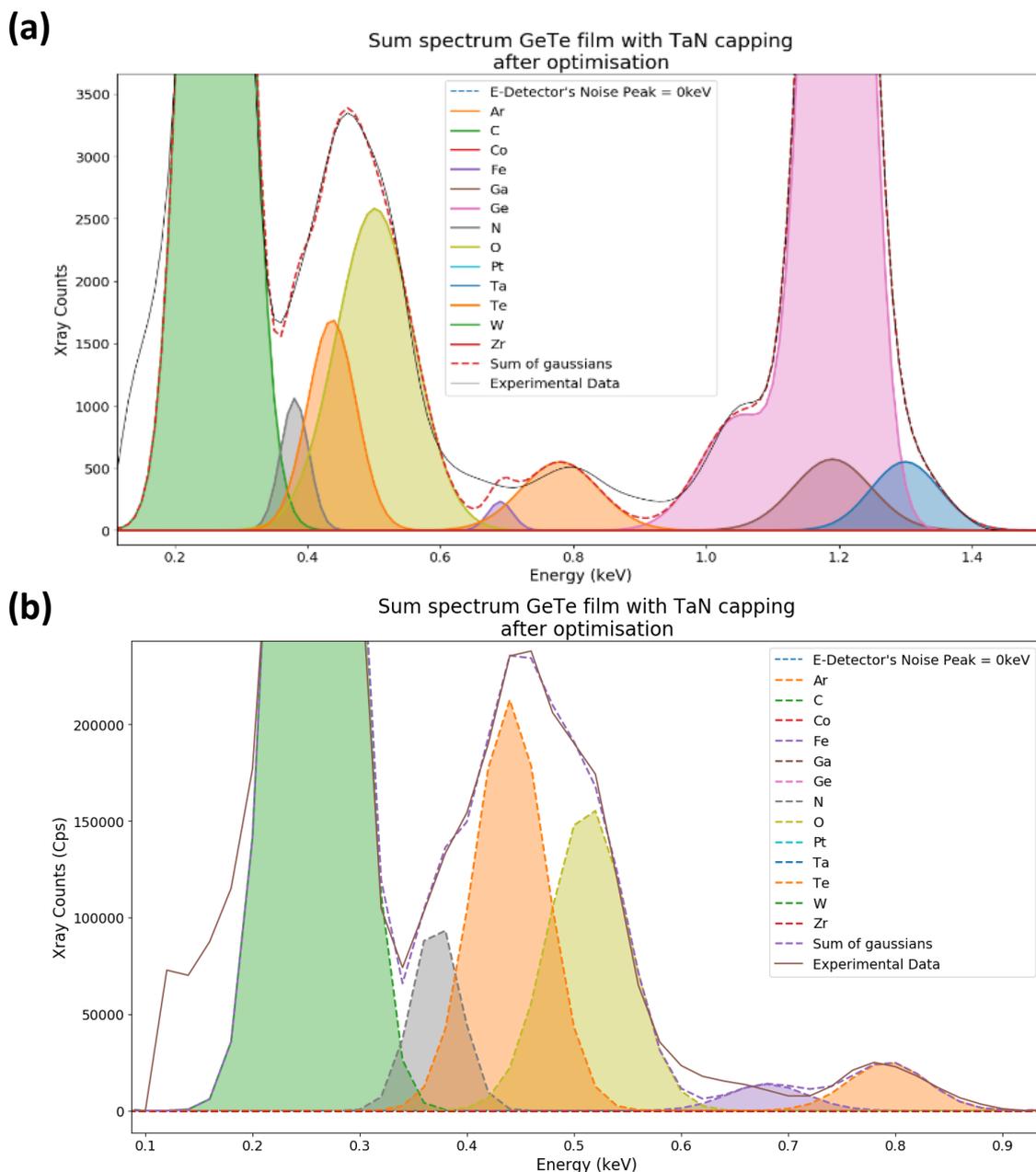


Figure 97 : Comparaison des spectres sommes modélisés (a) après filtrage gaussien sur une seule image et (b) après PCA pour le stack entier.

Comme on peut le remarquer sur la Figure 97 qui compare les modélisations après filtrage gaussien et PCA, le lissage du spectre par le filtrage gaussien empêche l'optimisation de converger vers une solution correcte. En effet la forme de l'ensemble des contributions des raies K de l'oxygène, de l'azote et de la raie M ζ du Tellure ne forme pas une gaussienne au maximum bien « arrondi » dans le cas de la PCA, ce qui aide le programme à placer les gaussiennes, ce qui n'est pas le cas dans le cas du filtrage gaussien. Ceci peut être rattrapé par les contraintes ou simplement par une optimisation des paramètres des filtres gaussiens utilisés.

5.2.2 Combinaison d'analyse NMF et analyse élémentaire

Comme nous avons pu le voir avec l'exemple de l'échantillon de HEMT, il s'avère que la NMF fonctionne particulièrement bien. Dans de tels cas, elle conduit à des gaussiennes pour chaque raie des éléments chimiques d'intérêt exploitables pour la modélisation. L'idée est donc d'utiliser ces spectres afin d'avoir la position a priori des éléments qui sont délicats à séparer, comme l'azote et le titane. Si l'on poursuit sur l'exemple du HEMT, la zone GaN et la zone TiAlN contiennent toutes deux de l'azote. Dans la zone du TiN, la raie de l'azote est confondue avec des raies du titane. Puisque cela n'est pas le cas pour le GaN, et comme la NMF sépare automatiquement les spectres exempts de titane des autres, on peut préciser la position de l'azote dans le spectre brut en modélisant le spectre du GaN, ce afin d'affiner une analyse élémentaire par la suite. L'intérêt de la NMF a aussi été montré sur l'échantillon GeTe non-oxydé.

Cependant, les techniques de séparation de sources ne sont pas adaptées pour l'étude de diffusion d'un élément présent dans plusieurs régions (ex : l'azote dans le cas du HEMT) ou l'identification de petits îlots dans une matrice de composition similaire (ex : îlots de Te dans la couche GeTe).

5.2.3 Prise en compte des ratios entre les groupements de raies

Après avoir identifié les éléments que l'on sait présents sur les spectres EDX, notamment le spectre somme d'une cartographie, on constate souvent que certaines de ses raies (en particulier les sous-raies) peuvent en réalité n'avoir que très peu, voire pas de coups. Ce phénomène peut être dû à l'absorption, mais aussi simplement aux ratios entre les différentes raies K, L, M. Si l'on force le programme à ajouter une des raies qui ne sont pas ou peu représentées par les coups dans le spectre, celui-ci ajoutera une contribution à cet endroit. Ceci peut être un problème qui n'arrive pas dans le cas d'une raie isolée mais si cette raie est censée apparaître au même endroit qu'une ou plusieurs autres : le programme ne pourra alors pas évaluer laquelle devrait être plus intense ou bien nulle du fait des phénomènes mentionnés juste avant.

Ainsi, sachant que les ratios entre les différents types de groupements de raies sont connus, il serait intéressant de les implémenter dans le programme afin d'éviter ce genre d'erreurs.

5.2.4 Prise en compte de l'absorption et quantification

L'absorption est un problème récurrent et difficile à traiter dans les expériences de spectroscopie EDX. Néanmoins dans notre cas, nous avons travaillé sur des échantillons taillés sous forme de pointe. Cela minimise les effets d'absorption liés à la géométrie de l'échantillon puisqu'il présente ainsi une quasi-symétrie de révolution, mais aussi ceux liés au porte-objet. Il ne reste alors que l'absorption au sein même de l'échantillon. Cela est favorable à nos études qui sont donc moins perturbées par ces phénomènes.

Des observations préliminaires ont été réalisées en mesurant la réponse des 4 détecteurs du système Super X montrant que l'absorption reste relativement uniforme.

Par ailleurs, des travaux ont été réalisés au début de cette thèse pour tenter d'implémenter la boucle de correction d'absorption décrite par M. Watanabe [WaHN96] au processus de quantification d'Hyperspy. Le but étant d'adapter cette correction, qui fonctionne uniquement pour les échantillons à géométrie plane, aux pointes tomographiques. Cet objectif n'a malheureusement pas pu être mis en œuvre durant cette thèse par manque de temps.

Adapter les équations de cette correction à la géométrie cylindrique des pointes permettrait de recalculer les chemins des rayons X à travers celles-ci et d'appliquer des coefficients de correction afin de rétablir des coups perdus par la traversée d'éléments lourds, et ce pour les 4 détecteurs du système super X. Une quantification fiable serait alors possible pour ces expériences.

5.3 Synthèse du chapitre

Le travail de thèse qui a été réalisé n'est qu'un socle pour le développement d'un logiciel performant adapté à la tomographie électronique en mode STEM-EDX. Une optimisation de la programmation de ce logiciel, comme la parallélisation des tâches qu'il effectue, pourrait accélérer considérablement sa vitesse d'exécution et permettre de faciliter l'utilisation du programme en y incorporant notamment une interface graphique interactive.

En ce qui concerne le traitement des données, plusieurs points peuvent être également améliorés dans ce logiciel. Le premier est le remplacement de l'analyse en composantes principales par une autre méthode de débruitage qui conserverait les caractéristiques physiques du signal et permettrait d'avoir des résultats plus fiables. L'exemple d'un filtrage gaussien appliqué en deux temps sur les pixels et sur les canaux des images hyperspectrales a été décrit. La combinaison de la NMF avec une analyse élémentaire, permettant d'affiner la modélisation des spectres, est également une piste qui a été mise en lumière. Enfin la prise en compte des ratios entre les différents groupements de raies et de l'absorption par l'implémentation d'une correction à partir de la modélisation des trajets effectués par les rayons X dans l'échantillon permettrait des analyses quantitatives plus précises et plus fiables.

Conclusion

Un prototype de logiciel de traitement des données issues d'expériences de tomographie analytique en mode STEM-EDX a été développé et utilisé durant cette thèse. Celui-ci a été créé en vue de répondre aux problématiques récurrentes de cette technique lors de la caractérisation 3D de matériaux semi-conducteurs composant les nanodispositifs électroniques contemporains, bien qu'il soit évidemment applicable à d'autres types de matériaux. Ces dispositifs sont des transistors et mémoires utilisés dans tous les appareils électroniques actuels et notamment, pour des applications liées à la télécommunication. Le programme développé permet actuellement d'effectuer une analyse 3D qualitative de matériaux sensibles sous le faisceau électronique par traitement automatique de l'ensemble d'un empilement d'images hyperspectrales formées par spectroscopie EDX dans un microscope électronique à transmission et issues d'un échantillon taillé sous forme de pointe.

Une étude bibliographique a permis dans un premier temps de situer cette technique depuis son invention jusqu'aujourd'hui dans le contexte de la caractérisation de nanomatériaux. Dans un deuxième temps, celle-ci en montre l'utilité dans la résolution des problématiques contemporaines concernant la nanoélectronique, en la comparant aux autres techniques de caractérisation 3D à cette échelle. En rassemblant les dernières applications de la technique, il a été possible de dégager les solutions connues pour l'analyse et le traitement des données qu'elle génère. Les différents logiciels utilisés ont pu être listés et comparés afin de s'en inspirer et d'y ajouter les fonctionnalités manquantes dans le programme développé. Cette étude a notamment permis de mettre en lumière l'intérêt du logiciel Hyperspy, maintenant bien établi en microscopie, pour l'analyse d'empilements d'images hyperspectrales. Elle a également permis de mieux comprendre les méthodes de débruitage avancées de ces images, utilisant des méthodes d'analyses statistiques, ainsi que des techniques de reconstruction permettant de réduire le nombre d'images acquises sans trop dégrader le volume final.

Dans un deuxième chapitre, les dispositifs caractérisés durant cette thèse et les matériaux qui les constituent ont été détaillés afin d'en comprendre leur fonctionnement ainsi que leurs propriétés physiques. S'en est suivie la description des microscopes électroniques utilisés pour leur caractérisation, en expliquant les avancées technologiques récentes qui les rendent

particulièrement adaptés à ce type de matériaux. Pour finir, ce chapitre a balayé les spécificités des projections hyperspectrales générées par les expériences de tomographie analytique en mode STEM-EDX, ainsi que les méthodes employées pour leur traitement spectral et la reconstruction 3D des échantillons étudiés.

Dans le chapitre 3, le programme développé pour le traitement spectral automatique de l'ensemble d'un *stack* hyperspectral EDX a été détaillé. Les résultats de la caractérisation d'une structure Si dopée à l'arsenic par analyse NMF et élémentaire choisie pour tester ce nouveau programme figurent également dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre rassemble les résultats de la caractérisation de 3 autres échantillons, l'un issu d'un film composé de tellure et de germanium, et de deux transistors, un de type HEMT et un autre de type GAA. Ces échantillons proviennent tous de dispositifs importants dans le développement de la microélectronique actuelle, et présentent des problématiques récurrentes dans l'analyse STEM-EDX que le programme développé tente de résoudre.

Enfin le dernier chapitre expose les perspectives qu'ouvre l'ensemble de ce travail pour la poursuite du développement d'un logiciel performant et adapté à la tomographie électronique analytique pour diverses applications. Il y a été décrit notamment les optimisations possibles du programme que nous n'avons pas eu le temps d'implémenter, les essais réalisés pour l'amélioration de celui-ci ainsi que les pistes envisagées afin d'arriver à une caractérisation quantitative automatique par tomographie analytique en mode STEM-EDX.

Références

- [AABC17] Agati, M. ; Amiard, Guillaume ; Borgne, Vincent Le ; Castrucci, Paola ; Dolbec, Richard ; De Crescenzi, Maurizio ; El Khakani, My Ali ; Boninelli, Simona: Self-assembly of silicon nanowires studied by advanced transmission electron microscopy. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* (2017)
- [AnKa84] Andersen, A.H. ; Kak, A.C.: Simultaneous Algebraic Reconstruction Tehcnique (SART): A Superior Implementation of the ART Algorithm. In: *Ultrasonic Imaging* (1984), Nr. 6, S. 81–94
- [ASGH03] Altermatt, Pietro P. ; Schenk, Andreas ; Geelhaar, Frank ; Heiser, Gernot: Reassessment of the intrinsic carrier density in crystalline silicon in view of band-gap narrowing. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 93 (2003), Nr. 3, S. 1598–1604
- [Asrc00] ASRC: *FEI Titan Themis 200 TEM*. URL <https://asrc.gc.cuny.edu/nanoscience/facilities/imaging-facility/instrument-list/fei-titan-themis-200-tem/>. — Nanoscience initiative : Advanced Science Research Center
- [Bast12] Bastard, A.: *Analyse théorique et physique de nouveaux matériaux à base de chalcogénures convenant aux Mémoires à Changements de Phases.*, Université de Grenoble, Autre, 2012
- [BBLL09] Bals, S. ; Batenburg, K.J. ; Liang, D. ; Lebedev, O. ; Van Tendeloo, G. ; Aerts, A. ; Martens, J. A. ; Kirschhock, E.A.: Quantitative Three-Dimensional Modeling of Zeotile Through Discrete Electron Tomography. In: *JACS* (2009), Nr. 131, S. 4769–4773
- [BBSK09] Batenburg, K.J. ; Bals, S. ; Sijbers, J. ; Kübel, C. ; Midgley, P.A. ; Hernandez, J.C. ; Kaiser, U. ; Encina, E.R. ; u. a.: 3D imaging of nanomaterials by discrete tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 109 (2009), Nr. 6, S. 730–740
- [BBVS07] Bals, S. ; Batenburg, K. Joost ; Verbeeck, J. ; Sijbers, J. ; Van Tendeloo, Gustaaf: Quantitative Three-Dimensional Reconstruction of Catalyst Paricles for Bamboo-like Carbon Nanotubes. In: *Nano Letters* Bd. 7 (2007), Nr. 12, S. 3669–3674
- [BCHV11] Bals, S. ; Casavola, M. ; van Huis, M.A. ; Van Aert, S. ; Batenburg, K. Joost ; Van Tendeloo, Gustaaf ; Vanmaekelbergh, Daniël: Three-Dimensional Atomic Imaging of Colloidal Core-Shell Nanocrystals. In: *Nano Letters* (2011), Nr. 11, S. 3420–3424

- [BFTB14] Bertrand, D. ; Fayolle, M. ; Torres, A. ; Blanquet, E. ; Volpi, F.: Study of Ti-Rich and Al-Rich Contact Metallization for AlGaIn/GaN HEMT Power Devices. In: *ECS Transactions* Bd. 64 (2014), Nr. 7, S. 263–272
- [BGLV14] Bals, S. ; Goris, B. ; Liz-Marzán, L.M. ; Van Tendeloo, G.: Three-Dimensional Characterization of Noble-Metal Nanoparticles and their Assemblies by Electron Tomography. In: *Angewandte Reviews* (2014), Nr. 23, S. 10600–10610
- [BGMB18] Barnes, J.P. ; Grenier, A. ; Mouton, I. ; Barraud, S. ; Audoit, G. ; Bogdanowicz, J. ; Fleischmann, C. ; Melkonyan, D. ; u. a.: Atom probe tomography for advanced nanoelectronic devices: Current status and perspectives. In: *Scripta Materialia* Bd. 148 (2018), S. 91–97
- [BKWC16] Burnett, T.L. ; Kelley, R. ; Winiarski, B. ; Contreras, L. ; Daly, M. ; Gholinia, A. ; Burke, M.G. ; Withers, P.J.: Large volume serial section tomography by Xe Plasma FIB dual beam microscopy. In: *Ultramicroscopy* Bd. 161 (2016), S. 119–129
- [BMSS09] Bruns, G. ; Merkelbach, P. ; Schlokermann, C. ; Salinga, M. ; Happ, T. D. ; Phillip, J. B. ; Kund, M.: Nanosecond switching in GeTe phase change memory cells. In: *Applied Physics Letters* Bd. 95 (2009), Nr. 043108
- [Bour16] Bourreau, V.: *Déformations introduites lors de la fabrication de transistors FDSOI : une contribution de l'holographie électronique en champ sombre*. Toulouse, Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2016
- [BrCL99] Branch, M. A. ; Coleman, T. F. ; Li, Y.: A Subspace, Interior, and Conjugate Gradient Method for Large-Scale Bound-Constrained Minimization Problems. In: *SIAM Journal on Scientific Computing* Bd. 21 (1999), Nr. 1, S. 1–23
- [BSFB16] Burdet, Pierre ; Saghi, Z. ; Filippin, A.N. ; Borrás, A. ; Midgley, P.A.: A novel 3D absorption correction method for quantitative EDX-STEM tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 160 (2016), S. 118–129
- [BSFR17] Bender, H. ; Seidel, F. ; Favia, P. ; Richard, O. ; Vandervorst, W.: X-ray absorption in pillar shaped transmission electron microscopy specimens. In: *Ultramicroscopy* Bd. 177 (2017), S. 58–68
- [BySS88] Byrd, R. H. ; Schnabel, R. B. ; Shultz, G. A.: Approximate solution of the trust region problem by minimization over two-dimensional subspaces. In: *Mathematical Programming* Bd. 40–40 (1988), Nr. 1–3, S. 247–263
- [Call11] Callet, G.: *Caractérisation et modélisation de transistors HEMT AlGaIn/GaN et InAlIn/GaN pour l'amplification de puissance en radio-*

fréquences, Univeristé de Limoges, Electronique des hautes fréquences, photonique et systèmes, 2011

- [CaRT06] Candès, E.J. ; Romberg, J. ; Tao, T.: Robust Uncertainty Principles: Exact Signal Reconstruction From Highly Incomplete Frequency Information. In: *IEEE Transactions on information theory* Bd. 52 (2006), Nr. 2, S. 489–509
- [Cast51] Castaing, R.: *Application des Sondes Electroniques a une Méthode d'Analyse Ponctuelle Chimique et Cristallographique*, Université de Paris ONERA, 1951
- [CFCM17] Collins, Sean M. ; Fernandez-Garcia, Susana ; Calvino, José J. ; Midgley, Paul A.: Sub-nanometer surface chemistry and orbital hybridization in lanthanum-doped ceria nano-catalysts revealed by 3D electron microscopy. In: *Scientific Reports* Bd. 7 (2017), Nr. 1
- [CGBM14] Chen, D. ; Goris, B. ; Bleichrodt, F. ; Mezerji, H., H. ; Bals, S. ; Batenburg, K. J. ; de With, G. ; Friedrich, H.: The properties of SIRT, TVM, and DART for 3D imaging of tubular domains in nanocomposite thin-films and sections. In: *Ultramicroscopy* Bd. 147 (2014), S. 137–148
- [ChRB86] Chen, M. ; Rubin, A. ; Barton, R. W.: Compound materials for reversible, phase-change optical data storage. In: *Applied Physics Letters* Bd. 49 (1986), Nr. 502
- [CJEJ95] Coombs, J. H. ; Jongenelis, A. P. J. M. ; van Es-Spiekman, W. ; Jacobs, B. A. J.: Laser-induced crystallization phenomena in GeTe-based alloys. II. Composition dependence of nucleation and growth. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 78 (1995), Nr. 4918
- [CKLL12] Cheng, K. ; Khakifirooz, A. ; Loubet, N. ; Luning, S. ; Nagumo, T. ; Vinet, M. ; Liu, Q. ; Reznicek, A. ; u. a.: High Performance Extremely Thin SOI (ETSOI) Hybrid CMOS with Si Channel NFET and Strained SiGe Channel PFET. In: *IEEE Electron Device Meeting (IEDM)* (2012), S. 18.1.1-18.1.4
- [CILo75] Cliff, G. ; Lorimer, G. W.: The quantitative analysis of thin specimens. In: *Journal of Microscopy* Bd. 103 (1975), Nr. 2, S. 203–207
- [Corm63] Cormack, A.M.: Representation of a function by its line integrals with some radiological applications. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 34 (1963), Nr. 9, S. 2722–2727
- [CrDK70] Crowther, R. A. ; De Rosier, D.J. ; Klug, A.: The reconstruction of a three-dimensional structure from projections and its application to electron microscopy. In: *Proceedings of the Royal society of London* Bd. 317 (1970), S. 319–340

- [CRDS15] Collins, Sean M. ; Ringe, Emilie ; Duchamp, Martial ; Saghi, Zineb ; Dunin-Borkowski, Rafal E. ; Midgley, Paul A.: Eigenmode Tomography of Surface Charge Oscillations of Plasmonic Nanoparticles by Electron Energy Loss Spectroscopy. In: *ACS Photonics* Bd. 2 (2015), Nr. 11, S. 1628–1635
- [CrLI75] Crewe, A. V. ; Langmore, J. P. ; Isaacson, M. S.: In: Siegel, B. M. ; Beamn, D. R. (Hrsg.): *Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis*. Wiley. New York, NY, 1975, S. 47–62
- [DeGh08] Dean, J. ; Ghemawat, S.: MapReduce: simplified data processing on large clusters. In: *Communications of the ACM* Bd. 51 (2008), Nr. 1, S. 107
- [DeKl68] De Rosier, D.J. ; Klug, A.: Reconstruction of Three Dimensional Structures from electron Micrographs. In: *Nature* (1968), Nr. 217, S. 130–134
- [DMMM17] Di Russo, E. ; Mancini, L. ; Moyon, F. ; Moldovan, S. ; Houard, J. ; Julien, F.H. ; Tchernycheva, M. ; Chauveau, J.M. ; u. a.: Three-dimensional atomic-scale investigation of ZnO-MgxZn1-xO m-plane heterostructures. In: *Applied Physics Letters* Bd. 111 (2017), Nr. 032108
- [Dono06] Donoho, D.L.: Compressed Sensing. In: *IEEE Transactions on information theory* Bd. 52 (2006), Nr. 4, S. 1289–1305
- [DTHK91] Dierksen, K. ; Typke, D. ; Hegerl, R. ; Koster, A.J. ; Baumeister, W.: Towards automatic electron tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 40 (1991), Nr. 1, S. 71–87
- [Dunc60] Duncumb, P.: Electron probe methods of X-ray microanalysis. In: *British Journal of Applied Physics* Bd. 11 (1960), Nr. 169
- [DuSH02] Dunn, D.N. ; Shiflet, G.J. ; Hull, R.: Quantitative three-dimensional reconstruction of geometrically complex structures with nanoscale resolution. In: *Review of Scientific Instruments* Bd. 73 (2002), Nr. 330
- [EARR15] Ercius, P. ; Alaidi, O. ; Rames, M.J. ; Ren, G.: Electron Tomography: A Three-Dimensional Analytic Tool for Hard and Soft Materials Research. In: *Advanced Materials* (2015), Nr. 27, S. 5638–5663
- [EEMS18] Einsle, J. F. ; Eggeman, A. S. ; Martineau, B. H. ; Saghi, Zi. ; Collins, S. M. ; Blukis, R. ; Bagot, P. A. J. ; Midgley, P. A. ; u. a.: Nanomagnetic properties of the meteorite cloudy zone. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* Bd. 115 (2018), Nr. 49, S. E11436–E11445

- [EGDV15] Estivill, R. ; Grenier, A. ; Duguay, S. ; Vurpillot, F. ; Terlier, Tanguy ; Barnes, J.-P. ; Hartmann, J.-M. ; Blavette, D.: Quantitative investigation of SiGeC layers using atom probe tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 150 (2015), S. 23–29
- [Ellw19] Ellwanger, R.: *Competitive Landscaping Tool CLT - Quarterly Q2 2019*. URL <https://technology.ihs.com/609036/competitive-landscaping-tool-clt-quarterly-q2-2019>. — IHS Markit™
- [ERKD09] Erni, R. ; Rossell, M.D. ; Kisielowski, C. ; Dahmen, U.: Atomic-Resolution imaging with a Sub-50-pm Electron Probe. In: *Physical Review Letters* Bd. 102 (2009), Nr. 096101
- [Erse15] Ersen, O.: Exploring nanomaterials with 3D electron microscopy. In: *Materials Today* Bd. 18 (2015), Nr. 7, S. 395–408
- [FaHu12] Fahad, Hossain M. ; Hussain, Muhammad M.: Are Nanotube Architectures More Advantageous Than Nanowire Architectures For Field Effect Transistors? In: *Scientific Reports* Bd. 2 (2012), Nr. 1
- [FEAI12] Florea, I. ; Ersen, O. ; Arenal, R. ; Ihiwakrim, D. ; Messaoudi, C. ; Chizari, Kambiz ; Janowska, I. ; Pham-Huu, C.: 3D analysis of the Morphology and Spatial Distribution of Nitrogen in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes by Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy Tomography. In: *Journal of the American Chemical Society* (2012), Nr. 134, S. 9672–9680
- [Forb97] Forbes, R.G.: Understanding how the liquid-metal ion source works. In: *Vacuum* Bd. 48 (1997), Nr. 1, S. 85–97
- [FrLZ02] Frigo, Sean P. ; Levine, Zachary H. ; Zaluzec, Nestor J.: Submicron imaging of buried integrated circuit structures using scanning confocal electron microscopy. In: *Applied Physics Letters* Bd. 81 (2002), Nr. 11, S. 2112–2114
- [Gamo97] Gamo, K.: Recent advances of focused ion beam technology. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* Bd. 121 (1997), S. 464–469
- [GaRe84] Gatti, E. ; Rehak, P.: Semiconductor drift chamber — An application of a novel charge transport scheme. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* Bd. 225 (1984), Nr. 3, S. 608–614
- [Gaul12] Gault, B. (Hrsg.): *Atom probe microscopy, Springer series in materials science*. New York : Springer, 2012 — ISBN 978-1-4614-3435-1
- [GBVC12] Goris, B. ; Bals, S. ; Van den Broek, W. ; Carbo-Argibay, E.: Atomic-scale determination of surface facets in gold nanorods. In: *Nature Materials* Bd. 11 (2012)

- [GDBS14] Grenier, A. ; Duguay, S. ; Barnes, J.P. ; Serra, R. ; Haberehner, G. ; Cooper, D. ; Bertin, F. ; Barraud, S. ; u. a.: 3D analysis of advanced nano-devices using electron and atom probe tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 136 (2014), S. 185–192
- [GDVG13] Goris, B. ; De Backer, A. ; Van Aert, S. ; Gomez-Grana, S. ; Liz-Marzán, L.M. ; Van Tendeloo, G. ; Bals, S.: Three-Dimensional Elemental Mapping at the Atomic Scale in Bimetallic Nanocrystals. In: *Nano Letters* (2013), Nr. 13, S. 4236–4241
- [Gilb72] Gilbert, Peter: Iterative Methods for the Three-dimensional Reconstruction of an Object from Projections Bd. 36 (1972), S. 105–117
- [GiSV99] Gierak, J. ; Septier, A. ; Vieu, C.: Design and realization of a very high-resolution FIB nanofabrication instrument. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* (1999), Nr. 427, S. 91–98
- [GKGC13] Genc, A. ; Kovarik, L. ; Gu, M. ; Cheng, H. ; Plachinda, P. ; Pullan, L. ; Wang, C.: XEDS STEM tomography for 3D chemical characterization of nanoscale particles. In: *Ultramicroscopy* Bd. 131 (2013), S. 24–32
- [GLDS96] Gropp, William ; Lusk, Ewing ; Doss, Nathan ; Skjellum, Anthony: A high-performance, portable implementation of the MPI message passing interface standard. In: *Parallel Computing* Bd. 22 (1996), Nr. 6, S. 789–828
- [Glob15] Globalfoundries®: *FD-SOI Technology Innovations Extend Moore's Law: A Globalfoundries white paper*. URL <https://www.globalfoundries.com/sites/default/files/technicalpaper/fd-soi-technology-extend-moores-law.pdf>. — globalfoundries.com
- [GMTZ16] Goris, Bart ; Meledina, Maria ; Turner, Stuart ; Zhong, Zhichao ; Batenburg, K. Joost ; Bals, Sara: Three dimensional mapping of Fe dopants in ceria nanocrystals using direct spectroscopic electron tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 171 (2016), S. 55–62
- [GoBH70] Gordon, R. ; Bender, R. ; Herman, G.T.: Algebraic Reconstruction Techniques (ART) for Three-dimensional Electron Microscopy and X-ray Photography Bd. 29 (1970), S. 471–481
- [GrSt84] Graham, R. J. ; Steeds, J. W.: Determination of Cliff-Lorimer k factors by analysis of crystallized microdroplets. In: *Journal of Microscopy* Bd. 133 (1984), Nr. 3, S. 275–280
- [GSZT16] Guo, W. ; Sneed, B. T. ; Zhou, L. ; Tang, W. ; Kramer, M. J. ; Cullen, D. A. ; Poplawsky, D.: Correlative Energy-Dispersive X-ray Spectroscopic Tomography and Atom Probe Tomography of the Phase Separation in

- an Alnico 8 alloy. In: *Microscopy and Microanalysis* (2016), Nr. 22, S. 1251–1260
- [GuKr93] Gubbens, A.J. ; Krivanek, O.L.: Applications of a post-column imaging filter in biology and materials science. In: *Ultramicroscopy* (1993)
- [GVBH12] Goris, B. ; Van den Broek, W. ; Batenburg, K.J. ; Heidari Mezerji, H. ; Bals, S.: Electron tomography based on a total variation minimization reconstruction technique. In: *Ultramicroscopy* Bd. 113 (2012), S. 120–130
- [HaMa16] Hayashida, Misa ; Malac, Marek: Practical electron tomography guide: Recent progress and future opportunities. In: *Micron* Bd. 91 (2016), S. 49–74
- [Hart68] Hart, R.G.: Electron Microscopy of Unstained Biological Material: The Polytopic Montage. In: *Science* Bd. 159 (1968), Nr. 3822, S. 1464–1467
- [HDFS09] Harrach, HS von ; Dona, P ; Freitag, B ; Soltau, H ; Niculae, A ; Rohde, M: An integrated Silicon Drift Detector System for FEI Schottky Field Emission Transmission Electron Microscopes. In: *Microscopy and Microanalysis* Bd. 15 (2009), Nr. S2, S. 208–209
- [HeHM12] Hernández-Saz, J. ; Herrera, M. ; Molina, S. I.: A methodology for the fabrication by FIB of needle-shape specimens around sub-surface features at the nanometer scale. In: *Micron* Bd. 43 (2012), S. 643–650
- [HHHK19] Huber, R. ; Haberfehlner, G. ; Holler, M. ; Kothleitner, G. ; Bredies, K.: Total generalized variation regularization for multi-modal electron tomography. In: *Nanoscale* Bd. 11 (2019), Nr. 12, S. 5617–5632
- [HHMS16] Hernández-Saz, J. ; Herrera, M. ; Molina, S.I. ; Stanley, C.R. ; Duguay, S.: Atom probe tomography analysis of InAlGaAs capped InAs/GaAs stacked quantum dots with variable barrier layer thickness. In: *Acta Materialia* Bd. 103 (2016), S. 651–657
- [HiBa44] Hillier, J. ; Baker, R.F.: Microanalysis by Means of Electrons. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 15 (1944), S. 663–675
- [HIGM04] Holzer, L. ; Indutnyi, F. ; Gasser, P. ; Münch, B. ; Wegmann, M.: Three-dimensional analysis of porous BaTiO₃ ceramics using FIB nanotomography. In: *Journal of Microscopy* Bd. 216 (2004), S. 84–95
- [HLKA98] Hisamoto, D. ; Lee, W.-C. ; Kedzierski, J. ; Anderson, E. ; Takeuchi, H. ; Asano, K. ; King, T.-J. ; Bokor, J. ; u. a.: A Folded-channel MOSFET for Deep-sub-tenth Micron Era. In: *IEEE Electron Device Meeting (IEDM)* Bd. 98 (1998), S. 1032–1034

- [HLKP68] Hoppe, W. ; Langer, R. ; Knesch, G. ; Poppe, Ch.: Proteinkristallstrukturanalyse mit Elektronenstrahlen. In: *Naturwissenschaften* Bd. 55 (1968), Nr. 7, S. pp 333-336
- [HLKT00] Hisamoto, D. ; Lee, W.-C. ; Kedzierski, J. ; Takeuchi, H. ; Asano, K. ; Kuo, C. ; Anderson, E. ; King, T.-J. ; u. a.: FinFET-A Self-Aligned Double-Gate MOSFET Scalable to 20 nm. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* Bd. 47 (2000), Nr. 12, S. 2320–2325
- [HOAL14] Haberfehlner, G. ; Orthacker, A. ; Albu, M. ; Li, J. ; Kothleitner, G.: Nanoscale voxel spectroscopy by simultaneous EELS and EDS tomography. In: *Nanoscale* Bd. 6 (2014), Nr. 23, S. 14563–14569
- [HoCa12] Holzer, L. ; Cantoni, M.: Review of FIB-tomography. In: *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications*, 2012, S. 410–435
- [Hofe91] Hofer, F.: Determination of inner-shell cross section for EELS-quantification Bd. 2 (1991), S. 215–230
- [Hori14] Horiuchi, S.: Characterization of polymer/metal interfaces by STEM-EDX/EELS. In: *Kobunshi* Bd. 63 (2014), Nr. 9, S. 626–627
- [Houn00] Hounsfield, G.N.: Method of and apparatus for examining a body by radiation such as X or gamma radiation.
- [HRUS98] Haider, M. ; Rose, H. ; Uhlemann, S. ; Schwan, E. ; Kabius, B. ; Urban, K.: A spherical-aberration-corrected 200kV transmission electron microscope. In: *Ultramicroscopy* (1998)
- [HSSH17] Haberfehlner, Georg ; Schmidt, Franz-Philipp ; Schaffernak, Gernot ; Hörl, Anton ; Trügler, Andreas ; Hohenau, Andreas ; Hofer, Ferdinand ; Krenn, Joachim R. ; u. a.: 3D Imaging of Gap Plasmons in Vertically Coupled Nanoparticles by EELS Tomography. In: *Nano Letters* Bd. 17 (2017), Nr. 11, S. 6773–6777
- [HTKV15] Haberfehlner, G. ; Thaler, P. ; Knez, D. ; Volk, A. ; Hofer, F. ; Ernst, W.E. ; Kothleitner, G.: Formation of bimetallic clusters in superfluid helium nanodroplets analysed by atomic resolution electron tomography. In: *Nature Communications* (2015)
- [HTMD02] Heinze, S. ; Tersoff, J. ; Martel, R. ; Derycke, V. ; Appenzeller, J. ; Avouris, P.: Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors. In: *Physical Review Letters* Bd. 89 (2002), Nr. 10
- [Hung19] Hungria, A.B.: (HA)ADF-STEM Electron Tomography in Catalysis Research. In: *Topics in Catalysis* Bd. 62 (2019), Nr. 12–16, S. 808–821

- [HWSM12] Hashimoto, Ayako ; Wang, Peng ; Shimojo, Masayuki ; Mitsuishi, Kazutaka ; Nellist, Peter D. ; Kirkland, Angus I. ; Takeguchi, Masaki: Three-dimensional analysis of nanoparticles on carbon support using aberration-corrected scanning confocal electron microscopy. In: *Applied Physics Letters* Bd. 101 (2012), Nr. 25, S. 253108
- [HWWH19] van der Hoeven, J.E.S. ; van de Wee, E.B. ; de Winter, D.A.M. ; Hermes, M. ; Liu, Y. ; Fokkema, J. ; Bransen, M. ; van Huis, M. A. ; u. a.: Bridging the gap: 3D real-space characterization of colloidal assemblies via FIB-SEM tomography. In: *Nanoscale* Bd. 11 (2019), Nr. 5304
- [HXWZ20] Hu, R. ; Xue, J. ; Wu, X. ; Zhang, Y. ; Zhu, H. ; Sha, G.: Atom Probe Tomography Characterization of Dopant Distributions in Si FinFET: Challenges and Solutions. In: *Microscopy and Microanalysis* Bd. 26 (2020), Nr. 1, S. 36–45
- [InMM01] Inkson, B.J. ; Mulvihill, M. ; Möbus, G.: 3D Determination of grain shape in a FeAl-based nanocomposite by 3D FIB tomography. In: *Scripta Materialia* (2001), Nr. 45, S. 753–758
- [JaKJ01] Janssen, A.H. ; Koster, A.J. ; de Jong, K.P.: Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observation of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y Bd. 40 (2001), Nr. 6
- [JBCK08] Jinschek, J.R. ; Batenburg, K.J. ; Calderon, H.A. ; Kilaas, R. ; Radmilovic, V. ; Kisielowski, C.: 3-D reconstruction of the atomic positions in a simulated gold nanocrystal based on discrete tomography: Prospects of atomic resolution electron tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 108 (2008), S. 589–604
- [JGWL03] Javey, A. ; Guo, J. ; Wang, Qian ; Lundstrom, M. ; Hongjie, D.: Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. In: *Nature* Bd. 424 (2003)
- [JoKo02] de Jong, K.P. ; Koster, A.J.: Three-Dimensional Electron Microscopy of Mesoporous Materials - Recent Strides Towards Spatial Imaging at the Nanometer Scale. In: *ChemPhysChem* (2002)
- [JYWS03] Janssen, A. H. ; Yang, C.-M. ; Wang, Y. ; Schüth, F. ; Koster, A. J. ; de Jong, K. P.: Localization of Small Metal (Oxide) Particles in SBA-15 Using Bright-Field Electron Tomography. In: *The Journal of Physical Chemistry B* Bd. 107 (2003), Nr. 38, S. 10552–10556
- [Kacz37] Kaczmarz, S.: Angenaherte auflosung von systemen lenearer gleichungen. In: *Bull. Int. Acad. Pol. Sci. Lett. A* (1937), S. 355–357
- [KaSI88] Kak, A. C. ; Slaney, M.: *Principles of Computerized Tomographic Imaging* : IEEE Press, 1988

- [KBRB19] Kolb, Andrea N. D. ; Bernier, Nicolas ; Robin, Eric ; Benayad, Anass ; Rouvière, Jean-Luc ; Sabbione, Chiara ; Hippert, Françoise ; Noé, Pierre: Understanding the Crystallization Behavior of Surface-Oxidized GeTe Thin Films for Phase-Change Memory Application. In: *ACS Appl. Electron. Mater.* (2019)
- [KeKo04] Keenan, M. R. ; Kotula, P. G.: Accounting for Poisson noise in the multivariate analysis of ToF-SIMS spectrum images. In: *Surface and Interface Analysis* Bd. 36 (2004), Nr. 3, S. 203–212
- [KGTH97] Koster, A. J. ; Grimm, R. ; Typke, D. ; Hegerl, R. ; Stoschek, A. ; Walz, J. ; Baumeister, W.: Perspectives of Molecular and Cellular Electron Tomography. In: *Journal of Structural Biology* Bd. 120 (1997), Nr. 3, S. 276–308
- [KKHY15] Kawano, R. ; Kaneko, K. ; Hara, T. ; Yamada, K. ; Sato, Y. ; Higashida, K. ; Kikuchi, M.: Decorated Dislocations with Fine Precipitates Observed by FIB-SEM Slice-sectioning Tomography. In: *ISIJ International* Bd. 55 (2015), Nr. 4, S. 858–862
- [Kost92] Koster, A.J.: Automated microscopy for electron tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 46 (1992), Nr. 1–4, S. 207–227
- [KSDH04] Kubis, A.J. ; Shiflet, G.J. ; Dunn, D.N. ; Hull, R.: Focused Ion-Beam Tomography. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* Bd. 35A (2004)
- [KTMT18] Kotulak, N. A. ; Twigg, M. E. ; Mahadik, N. A. ; Tomasulo, Stephanie ; Bonanno, P. L. ; Pereira, N. R. ; Knipling, K. ; Yakes, M. K.: Evaluating Compositional Variation in InGaAs Random Alloys Using Atom Probe Tomography. In: *Microscopy and Microanalysis* Bd. 24 (2018), Nr. S1, S. 398–399
- [KVSO05] Kübel, Christian ; Voigt, Andreas ; Schoenmakers, Remco ; Otten, Max ; Su, David ; Lee, Tan-Chen ; Carlsson, Anna ; Bradley, John: Recent Advances in Electron Tomography: TEM and (HA)ADF-STEM Tomography for Materials Science and Semiconductor Applications. In: *Microscopy and Microanalysis* Bd. 11 (2005), Nr. 05, S. 378–400
- [KZST12] Kambham, A.K. ; Zschaetzsch, G. ; Sasaki, Y. ; Togo, M. ; Horiguchi, N. ; Mody, J. ; Florakis, A. ; Gajula, D.R. ; u. a.: Atom Probe Tomography for 3D-dopant analysis in FinFET devices. In: *Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers* (2012)
- [KZVJ00a] Koster, A.J. ; Ziese, U. ; Verkleij, A.J. ; Janssen, A.H. ; de Graaf, J. ; Geus, J.W. ; de Jong, K.P.: Development and application of 3-dimensional transmission electron microscopy (3D-TEM) for the characterization of metal-zeolite catalyst systems. In: *Studies in Surface Science and*

Catalysis. Bd. 130 : Elsevier, 2000 — ISBN 978-0-444-50480-7, S. 329–334

- [KZVJ00b] Koster, A.J. ; Ziese, U. ; Verkleij, A. J. ; Janssen, A.H. ; de Jong, K.P.: Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy: A Novel Imaging and Characterization technique with Nanometer Scale Resolution for Materials Science. In: *Journal of Physical Chemistry B* (2000)
- [Lefe16] Lefebvre-Ulrikson, W. (Hrsg.): *Atom probe tomography: put theory into practice*. London : Academic Press, 2016 — ISBN 978-0-12-804647-0
- [LEHK96] Lechner, P. ; Eckbauer, S. ; Hartmann, R. ; Krisch, S. ; Hauff, D. ; Richter, R. ; Soltau, H. ; Strüder, L. ; u. a.: Silicon drift detectors for high resolution room temperature X-ray spectroscopy. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* Bd. 377 (1996), Nr. 2–3, S. 346–351
- [LHZC01] Li, S. Z. ; Hou, X. ; Zhang, H. ; Cheng, Q.: Learning spatially localized parts-based representation. In: *Proceedings of the 2001 IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern recognition* Bd. 1 (2001)
- [LLPE13] Lepinay, K. ; Lorut, F. ; Pantel, R. ; Epicier, T.: Chemical 3D tomography of 28nm high K metal gate transistor: STEM XEDS experimental method and results. In: *Micron* Bd. 47 (2013), S. 43–49
- [LSMH13] Leary, R. ; Saghi, Z. ; Midgley, P. A. ; Holland, D. J.: Compressed sensing electron tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 131 (2013), S. 70–91
- [LYVP08] Li, Z.Y. ; Young, N.P. ; Vece, M.D. ; Palomba, S. ; Palmer, R.E. ; Bleloch, A.L. ; Curley, B.C. ; Johnston, R.L. ; u. a.: Three-dimensional atomic-scale structure of size-selected gold nanoclusters. In: *Nature* Bd. 451 (2008)
- [Maca16] MacArthur, K.E.: The Use of Annular Dark-field Scanning Transmission Electron Microscopy for Quantitative Characterisation. In: *Johnson Matthey Technology Review* Bd. 60 (2016), Nr. 2, S. 117–131
- [Male10] Maleville, C.: Wafers For Fully Depleted SOI Devices: Ready for Volume. In: *Advanced Substrate News* (2010), Nr. 16
- [MaRS08] Manning, C. D. ; Raghavan, P. ; Schütze, H.: Introduction to Information Retrieval. In: *Cambridge University Press* (2008)

- [MaWS18] Martin, A.J. ; Wei, Y. ; Scholze, A.: Analyzing the channel dopant profile in next-generation FinFETs via atom probe tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 186 (2018), S. 104–111
- [MDOA15] MacArthur, K.E. ; D’Alfonso, A.J. ; Ozkaya, D. ; Allen, L.J. ; Nellist, P.D.: Optimal ADF STEM imaging parameters for tilt-robust image quantification. In: *Ultramicroscopy* Bd. 156 (2015), S. 1–8
- [MFOM10] Mao, Y. ; Fahimian, B.P. ; Osher, S.J. ; Miao, J.: Development and Optimization of Regularized Tomographic Reconstruction Algorithms Utilizing Equally-Sloped Tomography. In: *IEEE Transactions on Image Processing* Bd. 19 (2010), Nr. 5, S. 1259–1267
- [MiBa12] Midgley, P.A. ; Bals, S.: Chapter 7: Electron Tomography. In: *Handbook of Nanoscopy*. First Edition., 2012, S. 253–276
- [MiFL05] Miao, J. ; Förster, F. ; Levi, O.: Equally sloped tomography with oversampling reconstruction. In: *Physical Review B* Bd. 72 (2005), Nr. 052103
- [Mill14] Miller, M. K.: *Atom-probe tomography: the local electrode atom probe*. New York : Springer, 2014 — ISBN 978-1-4899-7429-7
- [MiWe03] Midgley, P.A. ; Weyland, M.: 3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z-contrast and EFTEM tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 96 (2003), Nr. 3–4, S. 413–431
- [MMKA11] Maheshwaram, S. ; Manhas, S. K. ; Kaushal, G. ; Anand, B. ; Singh, N.: Vertical Silicon Nanowire Gate-All-Around Field Effect Transistor Based Nanoscale CMOS. In: *IEEE Electron Device Letters* Bd. 32 (2011), Nr. 8
- [MöDI03] Möbus, G. ; Doole, R.C. ; Inkson, B.J.: Spectroscopic electron tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 96 (2003), Nr. 3–4, S. 433–451
- [MöIn01] Möbus, G. ; Inkson, B.J.: Three-dimensional reconstruction of buried nanoparticles by element-sensitive tomography based on inelastically scattered electrons. In: *Appl. Phys. Lett.* Bd. 79 (2001), Nr. 1369
- [MöIn07] Möbus, G. ; Inkson, B.J.: Nanoscale tomography in materials science. In: *Materials Today* Bd. 10 (2007), Nr. 12, S. 18–25
- [Moor06] Moore, Gordon E.: Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from *Electronics*, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff. In: *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter* Bd. 11 (2006), Nr. 3, S. 33–35
- [Moor95] Moore, Gordon E.: Lithography and the future of Moore’s law. In: Warlaumont, J. M. (Hrsg.): , 1995, S. 2

- [MPGG17] Mouton, I. ; Printemps, T. ; Grenier, A. ; Gambacorti, N. ; Pinna, E. ; Tiddia, M. ; Vacca, A. ; Mula, G.: Toward an accurate quantification in atom probe tomography reconstruction bycorrelatvd elctron tomography approach on nanoporous materials. In: *Ultramicroscopy* Bd. 182 (2017), S. 112–117
- [MSHO16] MacArthur, Katherine E. ; Slater, Thomas J. A. ; Haigh, Sarah J. ; Ozkaya, Dogan ; Nellist, Peter D. ; Lozano-Perez, Sergio: Quantitative Energy-Dispersive X-Ray Analysis of Catalyst Nanoparticles Using a Partial Cross Section Approach. In: *Microscopy and Microanalysis* Bd. 22 (2016), Nr. 01, S. 71–81
- [MSSH98] Martel, R. ; Schmidt, T. ; Shea, H. R. ; Hertel, T. ; Avouris, P.: Single and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. In: *Applied Physics Letters* Bd. 73 (1998), Nr. 17
- [Müll56] Müller, E. W.: Field ionization of gases at a metal surface and the resolution of the field ion microscope. In: *Physical Review* Bd. 102 (1956), Nr. 624
- [MüPM68] Müller, E. W. ; Panitz, J. A. ; McLane, S. B.: The atom-probe field ion microscope. In: *Review of Scientific Instruments* Bd. 39 (1968), S. 83–86
- [MWTJ01] Midgley, P.A. ; Weyland, M. ; Thomas, J.M. ; Johnson, B.F.G.: Z-Contrast tomography: a technique in three-dimensional nanostructural analysis based on Tutherford scattering (2001)
- [NaWa19] Nan, N. ; Wang, J.: FIB-SEM Three-Dimensional Tomography for Characterization of Carbon-Based Materials. In: *Advances in Materials Science and Engineering* (2019), S. 8
- [NBKH06] Nellist, P. D. ; Behan, G. ; Kirkland, A. I. ; Hetherington, C. J. D.: Confocal operation of a transmission electron microscope with two aberration correctors. In: *Applied Physics Letters* Bd. 89 (2006), Nr. 12, S. 124105
- [NPLH13] Nicoletti, O. ; de la Peña, F. ; Leary, R. K. ; Holland, D. J. ; Ducati, C. ; Midgley, P. A.: Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles. In: *Nature* Bd. 502 (2013), Nr. 7469, S. 80–84
- [OkNa86] Okabe, Toshio ; Nakagawa, Masayuki: Crystallization behavior and local order of amorphous GexTex-1 films. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*. North-Holland, Amsterdam (1986)
- [Orlo93] Orloff, J.: High-resolution focused ion beams. In: *Scientific Instruments* Bd. 64 (1993), Nr. 1105

- [PaBr10] Parish, Chad M. ; Brewer, Luke N.: Multivariate statistics applications in phase analysis of STEM-EDS spectrum images. In: *Ultramicroscopy* Bd. 110 (2010), Nr. 2, S. 134–143
- [Pear01] Pearson, Karl: On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space. In: *Philosophical Magazine* Bd. 2 (1901), Nr. 6
- [Penn11] Pennycook, S. J.: A Scan Through the History of STEM. In: Pennycook, S. J. ; Nellist, P. D. (Hrsg.): *Scanning Transmission Electron Microscopy*. New York, NY : Springer New York, 2011 — ISBN 978-1-4419-7199-9, S. 91–115
- [Penn17] Pennycook, S. J.: The impact of STEM aberration correction on materials science. In: *Ultramicroscopy* Bd. 180 (2017), S. 22–33
- [PoLO17] Potapov, Pavel ; Longo, Paolo ; Okunishi, Eiji: Enhancement of noisy EDX HRSTEM spectrum-images by combination of filtering and PCA. In: *Micron* Bd. 96 (2017), S. 29–37
- [Pota16] Potapov, Pavel: Why Principal Component Analysis of STEM spectrum-images results in “abstract”, uninterpretable loadings? In: *Ultramicroscopy* Bd. 160 (2016), S. 197–212
- [Pota17] Potapov, Pavel: On the loss of information in PCA of spectrum-images. In: *Ultramicroscopy* Bd. 182 (2017), S. 191–194
- [Prin16] Printemps, T.: *Débruitage, alignement et reconstruction 3D automatisés en tomographie électronique - Applications en Sciences des Matériaux*. Grenoble, Université de Grenoble Alpes, 2016
- [PVMG11] Pedregosa, F. ; Varoquaux, G. ; Gramfort, A. ; Michel, V. ; Thirion, B. ; Grisel, O. ; Blondel, M. ; Prettenhofer, P. ; u. a.: Scikit-learn: Machine Learning in Python. In: *Journal of Machine Learning Research* Bd. 12 (2011), S. 2825–2830
- [Rado17] Radon, J.: Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten. In: *Math-Phys. K1* Bd. 69 (1917), S. 262–277
- [RBST16] Rigutti, L. ; Bonef, B. ; Speck, J. ; Tang, F. ; Oliver, R.A.: Atom probe tomography of nitride semiconductors. In: *Scripta Materialia* (2016)
- [RCCW09] Raoux, S. ; Cheng, H.-Y. ; Caldwell, M. A. ; Wong, H.-S. P.: Crystallization times of Ge-Te phase change materials as a function of composition. In: *Applied Physics Letters* Bd. 95 (2009), Nr. 071910
- [Rets74] Retsky, M.: Observed single atom elastic cross sections in a scanning electron microscope. In: *Optik* Bd. 41 (1974), S. 127–142

- [RKSJ16] Rossouw, David ; Krakow, Robert ; Saghi, Zineb ; Yeoh, Catriona S.M. ; Burdet, Pierre ; Leary, Rowan K. ; de la Peña, Francisco ; Ducati, Caterina ; u. a.: Blind source separation aided characterization of the γ' strengthening phase in an advanced nickel-based superalloy by spectroscopic 4D electron microscopy. In: *Acta Materialia* Bd. 107 (2016), S. 229–238
- [RMCJ09] Raoux, Simone ; Muñoz, Becky ; Cheng, Huai-Yu ; Jordan-Sweet, Jean L.: Phase transitions in Ge-Te phase change materials studied by time-resolved x-ray diffraction. In: *Applied Physics Letters* Bd. 95 (2009), Nr. 143118
- [Rust09] Ruste, J.: Microanalyse X par sonde électronique Principe et instrumentation. In: *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie* Bd. base documentaire : TIB387DUO (2009), Nr. ref. article : p885
- [SaAD98] Sander, J. T. ; Alwin, R. W. V. ; Dekker, C.: Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. In: *Nature* Bd. 393 (1998)
- [SaRM10] Saghi, Z. ; Ross, I.M. ; Möbus, G.: Prospects of aberration correction for lattice-resolved electron tomography. In: *Journal of Physics* Bd. 241 (2010), Nr. 012071
- [SaXM09] Saghi, Z. ; Xu, X. ; Möbus, G.: Model based atomic resolution tomography. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 106 (2009), Nr. 024304
- [Sche49] Scherzer, O.: The Theoretical Resolution Limit of The Electron Microscope. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 20 (1949), Nr. 20
- [SCLH88] Skiff, W.M. ; Carpenter, R.W. ; Lin, S.H. ; Higgs, A.: K, L, M, N, O and P ionization cross sections for electron energy loss spectroscopy. In: *Ultramicroscopy* Bd. 25 (1988), S. 47–60
- [SCMZ12] Scott, M.C. ; Chen, C. ; Mecklenburg, M. ; Zhu, C. ; Xu, R. ; Ercius, P. ; Dahmen, U. ; Regan, B.C. ; u. a.: Electron tomography at 2.4-ångström resolution. In: *Nature* Bd. 483 (2012)
- [SGPA17] Sanders, T. ; Gelb, A. ; Platte, R. B. ; Arslan, I. ; Landskron, K.: Recovering fine details from under-resolved electron tomography data using higher order total variation ℓ_1 regularization. In: *Ultramicroscopy* Bd. 174 (2017), S. 97–105
- [Sher89] Sheridan, Patrick J.: Determination of experimental and theoretical ΔS_i factors for a 200-kV analytical electron microscope. In: *Journal of Electron Microscopy Technique* Bd. 11 (1989), Nr. 1, S. 41–61

- [SHLF11] Saghi, Z. ; Holland, D. J. ; Leary, R. ; Falqui, A. ; Bertoni, G. ; Sederman, A. J. ; Gladden, L. F. ; Midgley, P. A.: Three-Dimensional Morphology of Iron Oxide Nanoparticles with Reactive Concave Surfaces. A Compressed Sensing-Electron Tomography (CS-ET) Approach. In: *Nano Letters* Bd. 11 (2011), S. 4666–4673
- [ShMu18] Shiga, M. ; Muto, S.: Chapter 9 - High Spatial Resolution Hyperspectral Imaging with the Machine-Learning Techniques. In: *Nanoinformatics*. Springer. : Isao tanaka, 2018
- [SHWE08] Sadan, M.B. ; Houben, L.. ; Wolf, S.G. ; Enyashin, A. ; Seifert, G. ; Tenne, R. ; Urban, K.: Toward Atomic-Scale Bright-Field Electron Tomography for the Study of Fullerene-Like Nanostructures. In: *Nano Letters* Bd. 8 (2008), Nr. 3, S. 891–896
- [ShYa03] Shiojiri, M. ; Yamazaki, T.: Atomic Resolved (HA)ADF-STEM for Composition Analysis. In: *JEOL News* Bd. 38 (2003), Nr. 2, S. 3–7
- [SKFH10] Schlossmacher, P. ; Klenov, D. O. ; Freitag, B. ; von Harrach, S. ; Steinbach, A.: Nanoscale Chemical Compositional Analysis with an Innovative S/TEM-EDX System. In: *Microscopy and Analysis Nanotechnology Supplement* (2010), S. S5–S8
- [Skot00] Skotnicki, T.: *Transistor MOS et sa technologie de fabrication., Techniques de l'ingénieur* (Rapport Technique Nr. E2430), 2000
- [SILH16] Slater, Thomas J. A. ; Lewis, Edward A. ; Haigh, Sarah J.: Energy Dispersive X-ray Tomography for 3D Elemental Mapping of Individual Nanoparticles. In: *Journal of Visualized Experiments* (2016), Nr. 113
- [SMSB14] Slater, T. J. A. ; Macedo, A. ; Schroeder, S. L. M. ; Burke, M. G. ; O'Brien, P. ; Camargo, P. H. C. ; Haigh, S. J.: Correlating Catalytic Activity of Ag–Au Nanoparticles with 3D Compositional Variations. In: *Nano Letters* Bd. 14 (2014), Nr. 4, S. 1921–1926
- [SPAB15] Sanders, Toby ; Prange, Micah ; Akatay, Cem ; Binev, Peter: Physically motivated global alignment method for electron tomography. In: *Advanced Structural and Chemical Imaging* Bd. 1 (2015), Nr. 1
- [SPJB09] Servanton, G. ; Pantel, R. ; Juhel, M. ; Bertin, F.: Two-dimensional quantitative mapping of arsenic in nanometer-scale silicon devices using STEM EELS–EDX spectroscopy. In: *Micron* Bd. 40 (2009), Nr. 5–6, S. 543–551
- [SpRu17] Spiegelberg, Jakob ; Rusz, Ján: Can we use PCA to detect small signals in noisy data? In: *Ultramicroscopy* Bd. 172 (2017), S. 40–46
- [STMT16] Shiga, M. ; Tatsumi, K. ; Muto, S. ; Tsuda, K. ; Yamamoto, Y. ; Mori, T. ; Tanji, T.: Sparse modeling of EELS and EDX spectral imaging data by

- nonnegative matrix factorization. In: *Ultramicroscopy* Bd. 170 (2016), S. 43–59
- [SXPB07] Saghi, Z. ; Xu, X. ; Peng, Y. ; B.J. Inkson ; Möbus, G.: Three-dimensional chemical analysis of tungsten probes by energy dispersive x-ray nanotomography. In: *Applied Physics Letters* Bd. 91 (2007), Nr. 251906
- [TaHe94] Tan, D. ; Heaton, B.: Bremsstrahlung Intensity and Spectrum - Theoretical Deduction and Discussion. In: *Applied Radiation and Isotopes* Bd. 45 (1994), Nr. 11, S. 1101–1111
- [TAPS16] Torruella, Pau ; Arenal, Raúl ; de la Peña, Francisco ; Saghi, Zineb ; Yedra, Lluís ; Eljarrat, Alberto ; López-Conesa, Lluís ; Estrader, Marta ; u. a.: 3D Visualization of the Iron Oxidation State in FeO/Fe₃O₄ Core–Shell Nanocubes from Electron Energy Loss Tomography. In: *Nano Letters* Bd. 16 (2016), Nr. 8, S. 5068–5073
- [Ther13] Thermofisher: ChemiSTEM Technology: A revolution in EDX analytics (2013)
- [TiDu96] Titchmarsh, J.M. ; Dumbill, S.: Multivariate stistical analysis of FEG-STEM EDX spectra. In: *Journal of Microscopy* Bd. 184 (1996), Nr. 3, S. 195–207
- [TMAB19] Trombini, H. ; Marmitt, G. G. ; Alencar, I. ; Baptista, D. ; Reboh, S. ; Mazen, F. ; Pinheiro, R. B. ; Sanchez, D. F. ; u. a.: Unraveling structural and compositional information in 3D FinFET electronic devices. In: *Scientific Reports* Bd. 9 (2019), Nr. 1, S. 11629
- [TrHP79] Treacy, M. M. J. ; Howie, A. ; Pennycook, S. J.: In: Mulvey, T. (Hrsg.): *Electron Microscopy and Analysis*, 1979, S. 261–266
- [Univ15] University of Cambridge: *Osiris microscope in Materials Science and Metallurgy, Cambridge*. URL <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2015/os/Pages/1.html>. — Phase transformations & Complex Properties Reasearch Group
- [VBRE11] Van Aert, S. ; Batenburg, K.J. ; Rossell, M.D. ; Erni, R. ; Van Tendeloo, G.: Three-dimensional atomic imaging of crystalline nanoparticles. In: *Nature* Bd. 470 (2011)
- [WaHN96] Watanabe, Masashi ; Horita, Zenji ; Nemoto, Minoru: Absorption correction and thickness determination using the ζ factor in quantitative X-ray microanalysis. In: *Ultramicroscopy* Bd. 65 (1996), Nr. 3–4, S. 187–198
- [Wald16] Waldrop, Mitchell: More Than Moore by M. Mitchell Waldrop. In: *Nature* Bd. 530 (2016), Nr. 7589

- [WaWi06] Watanabe, M. ; Williams, D. B.: The quantitative analysis of thin specimens: a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new zeta-factor methods. In: *Journal of Microscopy* Bd. 221 (2006), Nr. 2, S. 89–109
- [WEML01] Wei, Y. Y. ; Eres, G. ; Merkulov, V. I. ; Lowndes, D. H.: Effect of catalyst film thickness on carbon nanotube growth by selective area chemical vapor deposition. In: *Applied Physics Letters* Bd. 78 (2001), Nr. 1394
- [WiCa09a] Williams, D. B. ; Carter, C. Barry: Chapter 35: Quantitative X-ray Analysis. In: *Transmission Electron Microscopy*. Second Edition. : Springer, 2009
- [WiCa09b] Williams, D. B. ; Carter, C. B.: Quantitative X-ray analysis. In: *The Transmission Electron Microscope* : Springer US, 2009
- [WLSK18] Wang, X. ; Langelier, B. ; Shah, F. A. ; Korinek, A. ; Bugnet, M. ; Hitchcock, P.A. ; Palmquist, A. ; Grandfield, K.: Biomineralization at Titanium Revealed by Correlative 4D Tomographic and Spectroscopic Methods. In: *Advanced Materials Interfaces* Bd. 5 (2018), Nr. 1800262, S. 1–9
- [WoWG84] Wood, J. E. ; Williams, D. B. ; Goldstein, J. I.: Experimental and theoretical determination of k_{AF}e factors for quantitative X-ray microanalysis in the analytical electron microscope. In: *Journal of Microscopy* Bd. 133 (1984), Nr. 3, S. 255–274
- [XDSL16] Xu, W. ; Dycus, J.H. ; Sang, X. ; LeBeau, J.M.: A numerical model for multiple detector energy dispersive X-ray spectroscopy in the transmission electron microscope. In: *Ultramicroscopy* Bd. 164 (2016), S. 51–61
- [XSGM07] Xu, X. ; Saghi, Z. ; Gay, R. ; Möbus, G.: Reconstruction of 3D morphology of polyhedral nanoparticles. In: *Nanotechnology* (2007), Nr. 18
- [YEAP12] Yedra, L. ; Eljarrat, A. ; Arenal, R. ; Pellicer, E. ; Cabo, M. ; Lopez-Ortega, A. ; Estrader, M. ; Sort, J. ; u. a.: EEL spectroscopic tomography: Towards a new dimension in nanomaterials analysis. In: *Ultramicroscopy* (2012), Nr. 122, S. 12–18
- [YONA91] Yamada, Noboru ; Ohno, Eiji ; Nishiuchi, Kenichi ; Akahira, Nobuo ; Takao, Mastoshi: Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 69 (1991), Nr. 2849
- [Zalu03] Zaluzec, N.J.: The Scanning Confocal Electron Microscope. In: *Microscopy-Today* Bd. 6 (2003), S. 8–12

- [ZCFS10] Zaharia, M. ; Chowdhury, Mosharaf ; Franklin, M. J. ; Shenker, S. ; Stoica, Ion: Spark: cluster computing with working sets. In: *HotCloud'10: Proceedings of the 2nd USENIX conference on Hot topics in cloud computing* (2010), S. 10
- [ZeJJ13] Zecevic, J. ; de Jong, K.P. ; de Jongh, P.E.: Progress in electron tomography to assess the 3D nanostructure of catalysts. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (2013)
- [ZGSB17] Zhong, Zhichao ; Goris, Bart ; Schoenmakers, Remco ; Bals, Sara ; Batenburg, K. Joost: A bimodal tomographic reconstruction technique combining EDS-STEM and (HA)ADF-STEM. In: *Ultramicroscopy* Bd. 174 (2017), S. 35–45
- [ZhTa17a] Zhao, R. ; Tan, Y. F.: Online Nonnegative Matrix Factorization With Outliers. In: *IEEE Transactions on Signal Processing* Bd. 65 (2017), Nr. 3
- [ZhTa17b] Zhao, Renbo ; Tan, Vincent Y. F.: Online Nonnegative Matrix Factorization With Outliers. In: *IEEE Transactions on Signal Processing* Bd. 65 (2017), Nr. 3, S. 555–570
- [Zies04] Ziese, U: Electron tomography: a tool for 3D structural probing of heterogeneous catalysts at the nanometer scale. In: *Applied Catalysis A: General* Bd. 260 (2004), Nr. 1, S. 71–74
- [ZPAB18] Zhong, Z. ; Palenstijn, W. J. ; Adler, J. ; Batenburg, K. J.: EDS tomographic reconstruction regularized by total nuclear variation joined with (HA)ADF-STEM tomography. In: *Ultramicroscopy* Bd. 191 (2018), S. 34–43

Table des Illustrations

Figure 1 : Graphique montrant l'évolution du nombre de transistors et de la vitesse d'horloge des processeurs depuis 1960.	11
Figure 2 : Différents types de transistors à effet de champ actuels à géométrie 2D et 3D.....	11
Figure 3 : Exemples d'ombres chinoises ou « ombres de la main à projeter sur un mur », d'après l'ouvrage de Henry Bursill: 'Hand shadows to be thrown upon the wall', Griffith & Farran, OK (1859) (voir http://www.gutenberg.org/files/12961-h/12962-h.htm)	12
Figure 4 : Différentes techniques de caractérisation 3D applicables dans le contexte de la microélectronique.	12
Figure 5 : Schéma de la transformée de Radon d'un objet quelconque $f(x,y)$	15
Figure 6 : Sinogramme (à droite) obtenu en projetant entre -90 et $+90^\circ$ un modèle classique d'image, le fantôme de Shepp-Logan (à gauche).....	16
Figure 7 : Schéma explicatif du théorème coupe-projection dans le cas d'un objet 2D.	16
Figure 8 : Rétro-projection dans l'espace direct. (a) Mise en évidence du sous échantillonnage des hautes fréquences par rapport aux basses fréquences dans l'espace de Fourier. (b) et (c) Influence du nombre de projections sur la fidélité de la reconstruction par rétro-projection. On remarque que des points qui semblaient appartenir à l'objet en (b), apparaissent avec un contraste moins important en (c) grâce à l'ajout d'une rétro-projection. Schémas tirés de [EARR15]	18
Figure 9 : Principe de la technique de reconstruction itérative SIRT. Tiré de la thèse de T. Printemps [Prin16]	19
Figure 10 : Schéma du principe de fonctionnement du mode balayage du microscope électronique.	23
Figure 11 : Schéma du phénomène d'émission d'un photon X dans un TEM.	28
Figure 12 : Schéma du filtre énergétique : (1) diaphragme d'entrée du faisceau, (2) bobines de convergence, (3) prisme magnétique, (4) quadripoles de magnification de spectre, (5), fente de sélection en énergie, (6) ensemble de quadropole-sextupole pour l'imagerie, (7) caméra de télévision retractable, (8) camera CCD (Charge Coupled Device), (9) électronique du filtre, (10) ordinateur pour acquisition d'image, (11) ordinateur pour le contrôle du filtre (tiré de [GuKr93]).	36

Figure 13 : Schéma d'une acquisition STEM engendrant la production de différents phénomènes pouvant être analysés par différentes techniques : CL (Cathodo-Luminescence), EBIC (Electron Beam Induced Current), EDS, ADF et EELS. Un cube de données représentant une image hyperspectrale STEM-EELS est aussi représenté.	37
Figure 14 : (a) Schéma d'un transistor de type MOSFET classique vu en coupe et de dessus.	45
Figure 15 : Schéma de la structure FD-SOI.....	47
Figure 16 : Schéma présentant un co-système de transistor n-MOS et p-MOS.....	47
Figure 17 : Schémas montrant deux transistors de type FET à géométrie 3D, (a) FinFET, (b) Tri-Gate FET. (c) FET à géométrie plane, pour comparaison. Avec L_G la largeur de la grille, T_{Si} la hauteur du canal et W_{Si} la largeur de ce dernier.	48
Figure 18 : Schéma d'un transistor de type GAA à nanofil horizontal.	49
Figure 19 : (a) Schéma d'une mémoire à changement de phase. (b) Graphique représentant les différentes étapes lors du fonctionnement de la mémoire.	51
Figure 20 : Coupe vers la base d'un cône dans une reconstruction FBP pour différents nombre de projections. En dessous est représenté schématiquement pour chaque image l'échantillonnage dans l'espace de fourrier. Toutes les coupes ne sont pas représentées et il est indiqué μ le demi-angle de « missing wedge » et θ le pas angulaire.	54
Figure 21 : Représentation du chemin du faisceau électronique d à travers une lame TEM d'épaisseur t en fonction de son angle d'inclinaison.	56
Figure 22 : (a) Porte-objet single axis (modèle 2020 du fabricant Fischione), porte-objet dual axis (Fischione, modèle 2045).	56
Figure 23 : Porte-échantillons on-axis (Fischione, modèle 2050).	57
Figure 24 : Photographies de microscopes TFS optimisés pour la caractérisation TEM analytique. (a) Le Tecnai Osiris, (b) le Titan Themis.....	57
Figure 25 : Le système Super-X. A gauche, représentation 3D des 4 détecteurs dans le microscope (illustration tirée d'une documentation du constructeur). A droite : Schéma de la vue en coupe du système Super-X.	58
Figure 26 : Comparaison de cartographies EDX acquises avec deux microscopes Tecnai, le FT20 XT et l'Osiris.....	59
Figure 27 : Comparaison de l'influence de l'angle d'inclinaison sur la détection des rayons X entre le système super X et un détecteur Si(Li). (a) Schéma des angles de rayons X collectés en	

fonction des inclinaisons à -20° , 0° et $+20^\circ$. (b) Graphique représentant le taux de coups en rayons X obtenus en fonction de l'angle d'inclinaison. Ces résultats proviennent de la caractérisation d'un film mince de NiO. Le détecteur Si(Li) est placé du côté des angles positifs comme il est représenté en (a).	60
Figure 28 : Représentation des données acquises par STEM analytique.	61
Figure 29 : Exemple de filtre moyenneur et gaussien dans le cas discret. Pour le filtre gaussien, les poids de chaque pixels dans le filtre sont calculés selon $G(x,y)$	63
Figure 30 : Schéma de la représentation d'un pixel, d'une image hyperspectral à 2 canaux.	64
Figure 31 : Schéma de l'étape de "centrage" des données	64
Figure 32 : Représentation des variations des données par rapport aux composantes de la PCA. Les triangles rouges représentent les 6 premières composantes. (a) Cas où il est difficile d'évaluer quelles composantes sont à conserver ou pas au-delà des 4 premières. (b) Les variations sont bien séparées, les 5 premières composantes représentent une grande majorité des données.	66
Figure 33 : Schéma de la reconstruction des données selon les composantes principales choisies (ici une seule, PC1).	66
Figure 34 : Méthode des fenêtres appliquée à un spectre EDX. Les zones en hachures représentent les contributions retirées sous les pics d'intérêt.	70
Figure 35 : Modélisation du bremsstrahlung dans le logiciel Digital Micrograph™	70
Figure 36 : Schéma explicatif de l'application du filtre "Top Hat".	71
Figure 37 : Etape d'ouverture de la transformée par Top-hat.....	71
Figure 38 : Etapes de traitement des images hyperspectrales par Esprit1.9™	74
Figure 39 : Etapes de traitements des images hyperspectrales par Esprit1.9™	75
Figure 40 : Etape d'ajustement de la calibration des modèles des pics dans le logiciel Esprit 1.9™	76
Figure 41 : Etape de suppression du signal de fond (Bremsstrahlung) dans le logiciel Esprit 1.9™. Le rectangle rouge montre les différentes fenêtres utilisées pour ajuster la modélisation du signal de fond.	77
Figure 42 : Etape de séparation des pics superposés dans Esprit 1.9™	77
Figure 43 : Cartographie EDX élémentaire obtenue à l'aide du logiciel Esprit 1.9™.	78

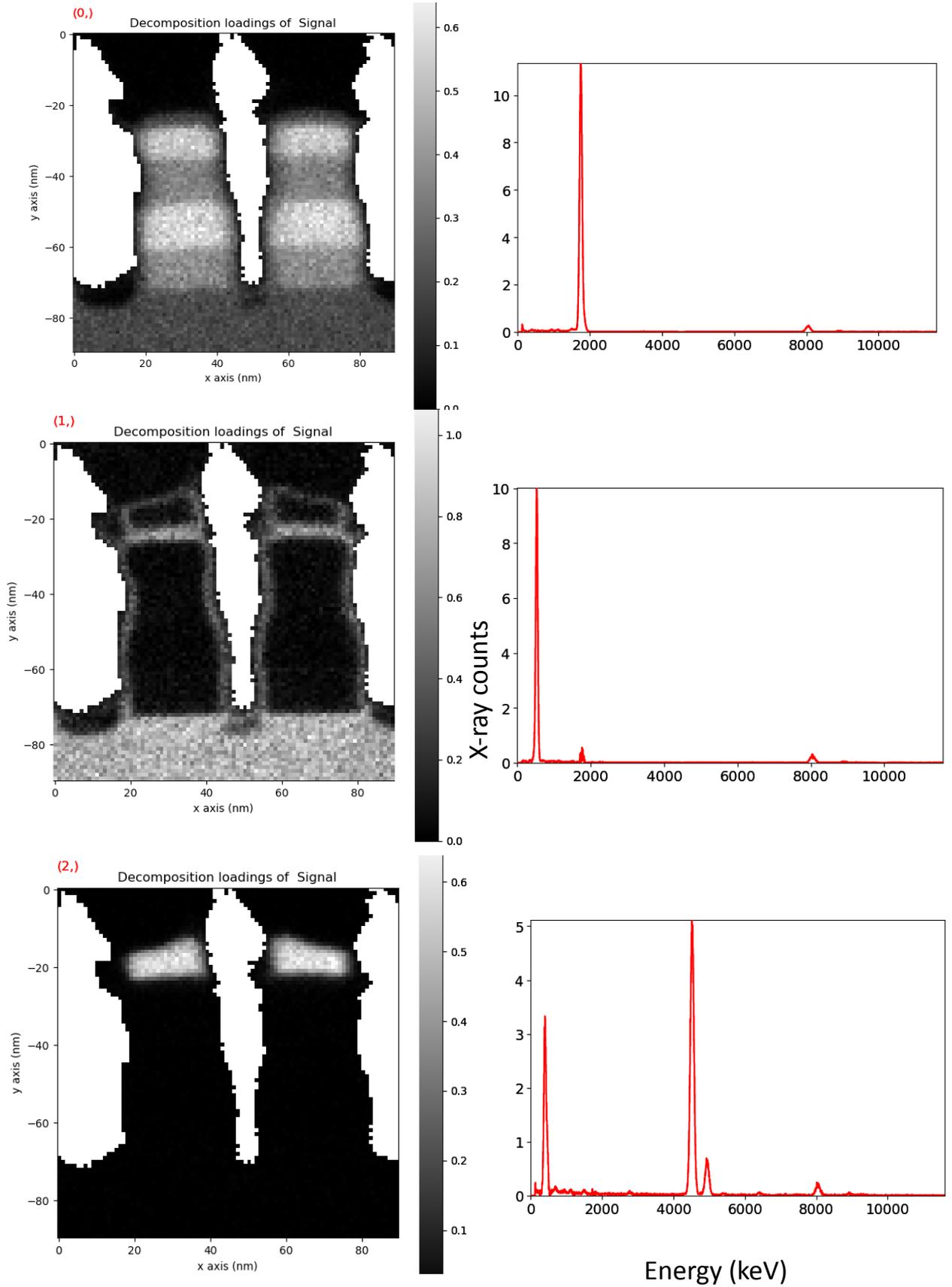
Figure 44 : Cartographies post-quantification. Les pixels représentent les pourcentages atomiques de chaque élément calculé par la méthode de Cliff & Lorimer.	78
Figure 45 : Traitements de l'image possibles dans Esprit 1.9™.	79
Figure 46 : (a) Principales bibliothèques utilisées par Hyperspy. (b) Les formats pouvant être lus et écrits par le logiciel.	80
Figure 47 : Image du spectre de deux pixels issus d'une projection hyperspectrale d'un échantillon d'alliage FeCr.	83
Figure 48 : Illustration des différents types d'artefacts simulés sur le cône ci-dessus (a) Base du volume du cône, (b) Reconstruction FBP des projections alignées et complètes, (c) Reconstruction FBP des projections déplacées de 5 pixels vers le bas, (d) Reconstruction FBP des projections shiftées de 5 pixels vers le haut, (e) Reconstruction FBP avec manque de projections.....	84
Figure 49 : Schéma du processus de traitement de données STEM-EDX avec peu de statistiques.	90
Figure 50 : Schéma de dopage par immersion plasma.	96
Figure 51 : Image (HA)ADF de la structure silicium dopée à l'Arsenic.....	97
Figure 52 : Cartographies et spectres NMF associés	99
Figure 53 : (a) Reconstructions 3D de l'échantillon. Visualisation 3D du volume issu des projections (HA)ADF. (b) Coupe longitudinale dans la reconstruction STEM-(HA)ADF mettant en évidence les grains d'arsenic à la base du canal. (c) Coupe transversale dans la reconstruction (HA)ADF. (d) Représentation de la rugosité sur les flancs de la structure Si. Coupes longitudinales dans les reconstructions des phases chimiques identifiées par l'algorithme NMF (e) Si, (f) As et (g) SiOx. (h) Coupe transversale représentant les trois compositions chimiques. Le graphique (i) représente un profil en profondeur de composition du plot de silicium pour les trois composés.....	100
Figure 54 : Scree plot obtenu après application de la PCA. Les triangles montrent les variances qui se détachent des autres (la proportion des variances en ordonnée est en échelle logarithmique).....	101
Figure 55 : Résultats de la SVD montrant les spectres des 4 premières composantes et les images associées.	102

Figure 56 : Modélisation du signal du fond par application du filtre Top Hat sur le spectre somme.....	103
Figure 57 : Première modélisation du spectre somme.....	104
Figure 58 : Modélisation du spectre somme après optimisation des paramètres de chaque gaussienne.....	106
Figure 59 : Projection à -5° pour une raie de chaque élément d'intérêt (a) Si K, (b) O $K\alpha$, (c) As K.....	107
Figure 60 : Reconstructions 3D issues des cartographies élémentaires (a) Si K, (b) As K, (c) O Ka (d) rendu des 3 éléments.(e) Profils élémentaires le long de la structure Si.....	107
Figure 61 : Influence de l'oxygène sur un film mince de GeTe. (a) Résistivité en fonction de la température qui montre le changement d'état du film pour un échantillon oxydé et non-oxydé. (b) cartographie STEM-EDX montrant les différentes phases chimiques en présence dans un échantillon oxydé.	110
Figure 62 : Représentation des échantillons observés. (a) Images (HA)ADF et schémas des pointes taillées à partir de films minces de GeTe oxydés et non oxydés. (b) Deux spectres issus de deux pixels de l'échantillon oxydé et (c) spectre somme de l'image montrant la superposition d'une raie du tellure avec la raie de l'oxygène.	113
Figure 63 : Résultats du débruitage des spectres EDX. Ici 2 spectres de pixels correspondant aux localisations de la Figure 61 sont représentés avant (a) traitement, après binning spatial (4x4) et spectral (x2) (b) et après binning + PCA avec 6 composantes (d).	115
Figure 64 : Résultat du filtre Top Hat sur le spectre somme. (a) Echantillon non-oxydé. (b) Echantillon oxydé.	116
Figure 65 : Modélisations du spectre somme de l'échantillon oxydé. (a) Première modélisation à partir des valeurs théoriques. (b) Optimisation par minimisation des moindres carrés....	117
Figure 66 : Modélisation d'un pixel de l'échantillon oxydé de germanium tellure et visualisation de cartographies issues de différents groupes de raies.....	118
Figure 67 : Cartographies obtenues et spectres sommes modélisés pour l'échantillon oxydé (a) et l'échantillon non-oxydé (b)	119
Figure 68 : Résultats NMF sur l'échantillon non-oxydé.	120

Figure 69 : Reconstructions élémentaires réalisées à partir des cartographies des groupes de raies Ge L, Te L, O K, Si K (coupes sagittales à 35/65 pixels le long de l'axe x du repère en haut à droite de l'image.....	121
Figure 70 : Coupes dans les reconstructions 3D superposées. (a) Coupe transversale à 58/75 pixels suivant l'axe z, (b) coupe sagittale à 35/65 pixel suivant l'axe x et (c) coupe sagittale à 31/65 selon l'axe y.....	121
Figure 71 : Schéma de transistor HEMT avec un canal créé par une jonction AlGaIn/GaN... 122	122
Figure 72 : Image (HA)ADF de l'échantillon de transistor HEMT étudié.....	124
Figure 73 : Résultat de décomposition par NMF avec 4 composantes en sortie.	125
Figure 74 : Reconstructions 3D des phases chimiques GaN, TiAl ₃ et TiN..	126
Figure 75 : Scree plot après SVD appliquée sur l'échantillon d'HEMT.....	127
Figure 76 : 8 premières composantes de la PCA trouvées par SVD.....	129
Figure 77 : Résultat de la soustraction du signal de fond sur le spectre somme par filtre Top Hat.	130
Figure 78 : Cartographies élémentaires obtenues pour un échantillon de transistor HEMT. On remarque ici que les cartographies issues des raies K et L du Ga sont identiques ce qui n'est pas le cas pour celles du Ti. Les raies L du Ti et celle de l'azote N sont très difficiles à séparer, ainsi ici on se servira des raies K du titane pour repérer cet élément car celles-ci sont bien isolées des autres éléments. Pour l'oxygène en revanche, il n'y a pas d'autre raie qui permet de former une cartographie, on ne peut pas connaître sa position à l'intérieur de la pointe.	131
Figure 79 : Cartographies finales faites avec les raies séparées, et rendu avec tous les éléments sur la même image (à droite).	131
Figure 80 : Reconstructions issues des cartographies élémentaires des raies Ga K, Al K et Ti K.	132
Figure 81 : Reconstructions issues des cartographies élémentaires des raies N Ka et O Ka.	132
Figure 82 : Profils d'azote le long de la pointe suivant différentes positions données par les flèches de couleurs.....	133
Figure 83 : Scree plot pour l'échantillon de GAA. Les premières 6 composantes représentées par des triangles rouges, se détachent des autres.	135

Figure 84 : Modélisation du signal de fond du spectre somme par application d'un filtre top hat.....	136
Figure 85 : 1ère Modélisation du spectre somme.	136
Figure 86 : 1ère modélisation (basses énergies).....	137
Figure 87 : 2ème modélisation (basses énergies).....	138
Figure 88 : 2ème modélisation (région des raies K du silicium).	138
Figure 89 : Cartographies issues de la première modélisation.....	139
Figure 90 : Cartographies issues de la seconde modélisation	139
Figure 91 : Cartographies élémentaires obtenues par séparation des contributions.	140
Figure 92 : Différentes superpositions de cartographies essayant de montrer les deux couches entourant les canaux séparément.	141
Figure 93 : Profils élémentaires des 5 éléments constituant les canaux de Si et les couches de HfO ₂ et TiN qui les enrobent.	142
Figure 94 : Reconstruction à partir des projections STEM-(HA)ADF des structures GAA. (a) Visualisation 3D. Coupes (b) transversale et (c) longitudinale des canaux dans la reconstruction.....	142
Figure 95 : Résultat d'un filtrage gaussien des pixels suivi d'un filtrage des canaux. A gauche l'image brute et un spectre issu d'un pixel de celle-ci. A droite l'image filtrée et le spectre filtré. La taille du canal est de 10 eV.....	147
Figure 96 : Modélisation du spectre somme de l'image filtrée.	147
Figure 97 : Comparaison des spectres sommes modélisés (a) après filtrage gaussien sur une seule image et (b) après PCA pour le stack entier.	148

Annexe



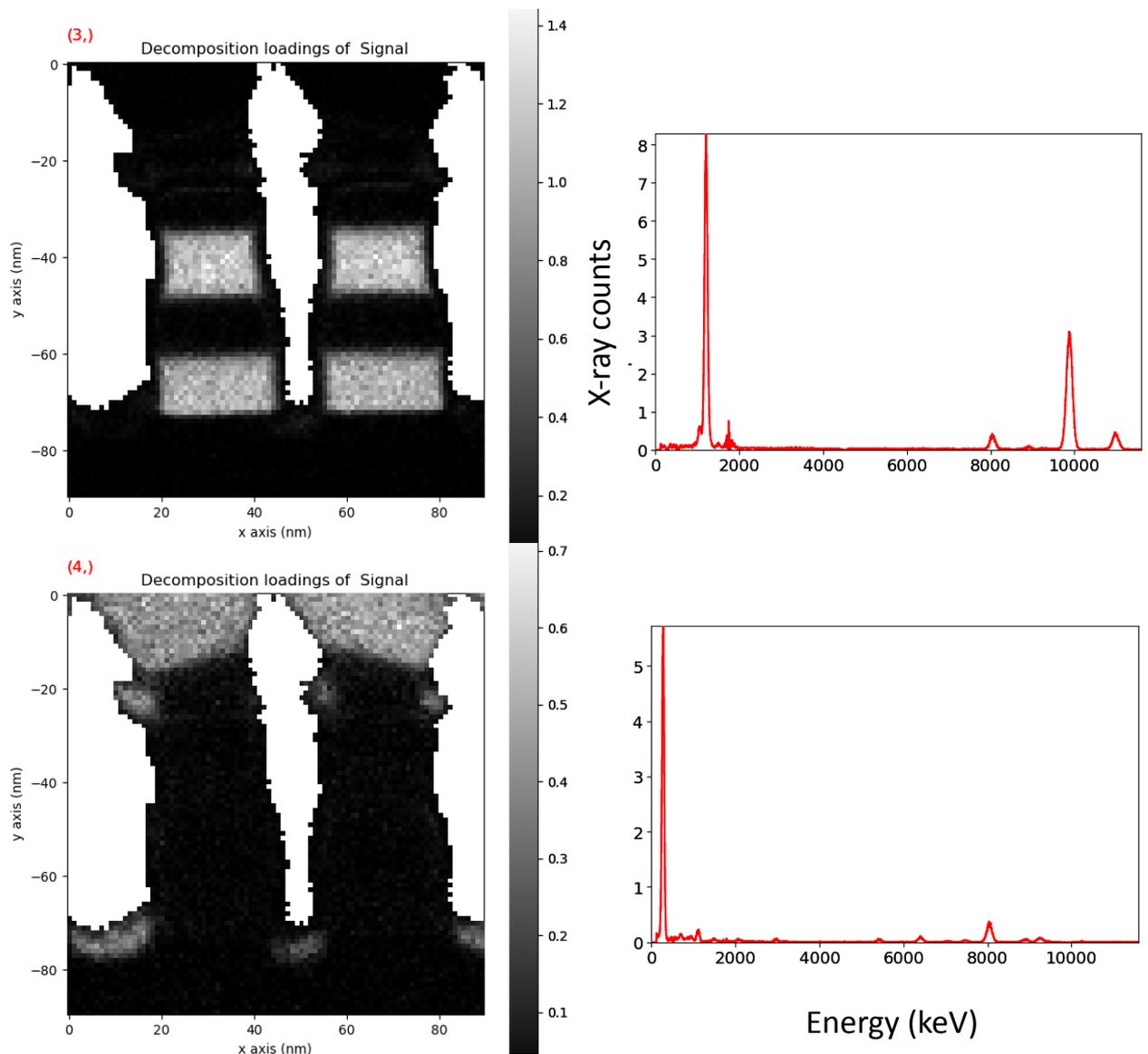
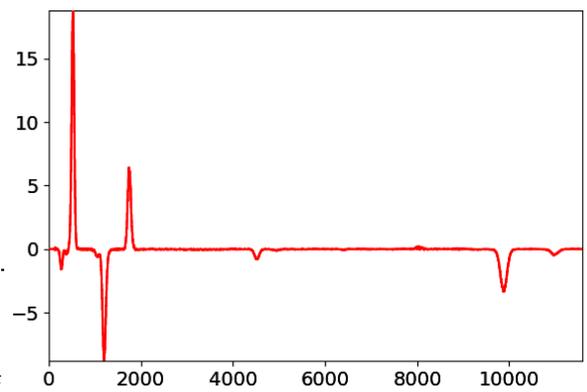
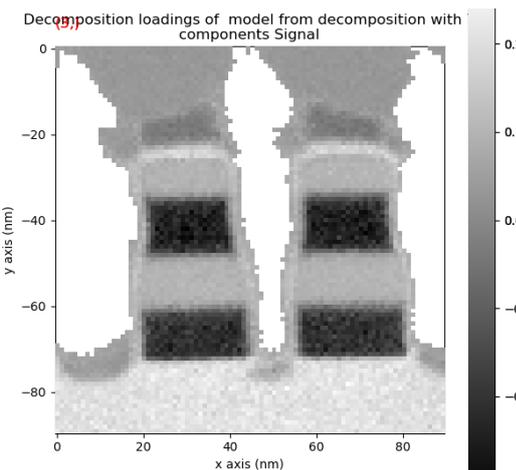
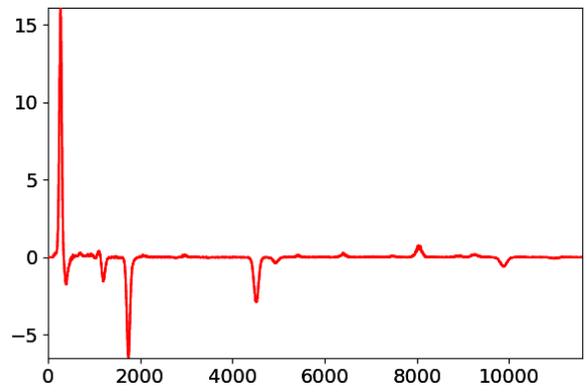
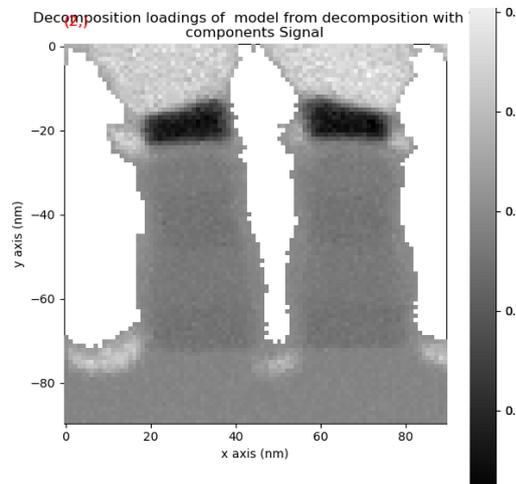
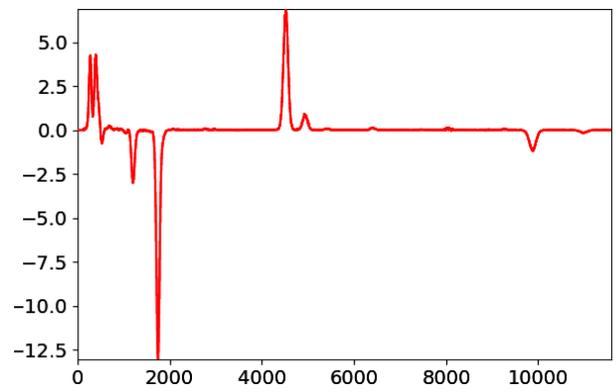
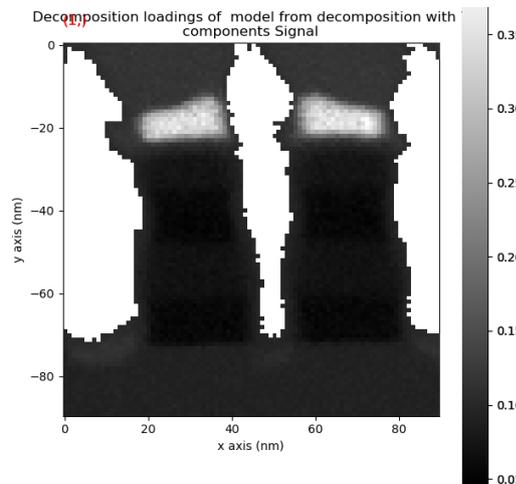
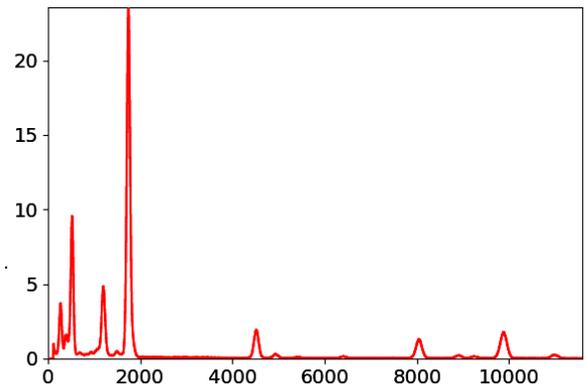
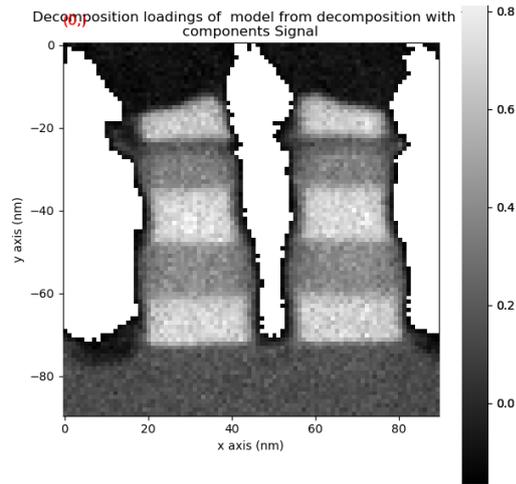


Figure S1 : Résultats d'une séparation par NMF. 5 régions de spectres similaires ont été trouvés par la NMF.



X-ray counts

182

Energy (keV)

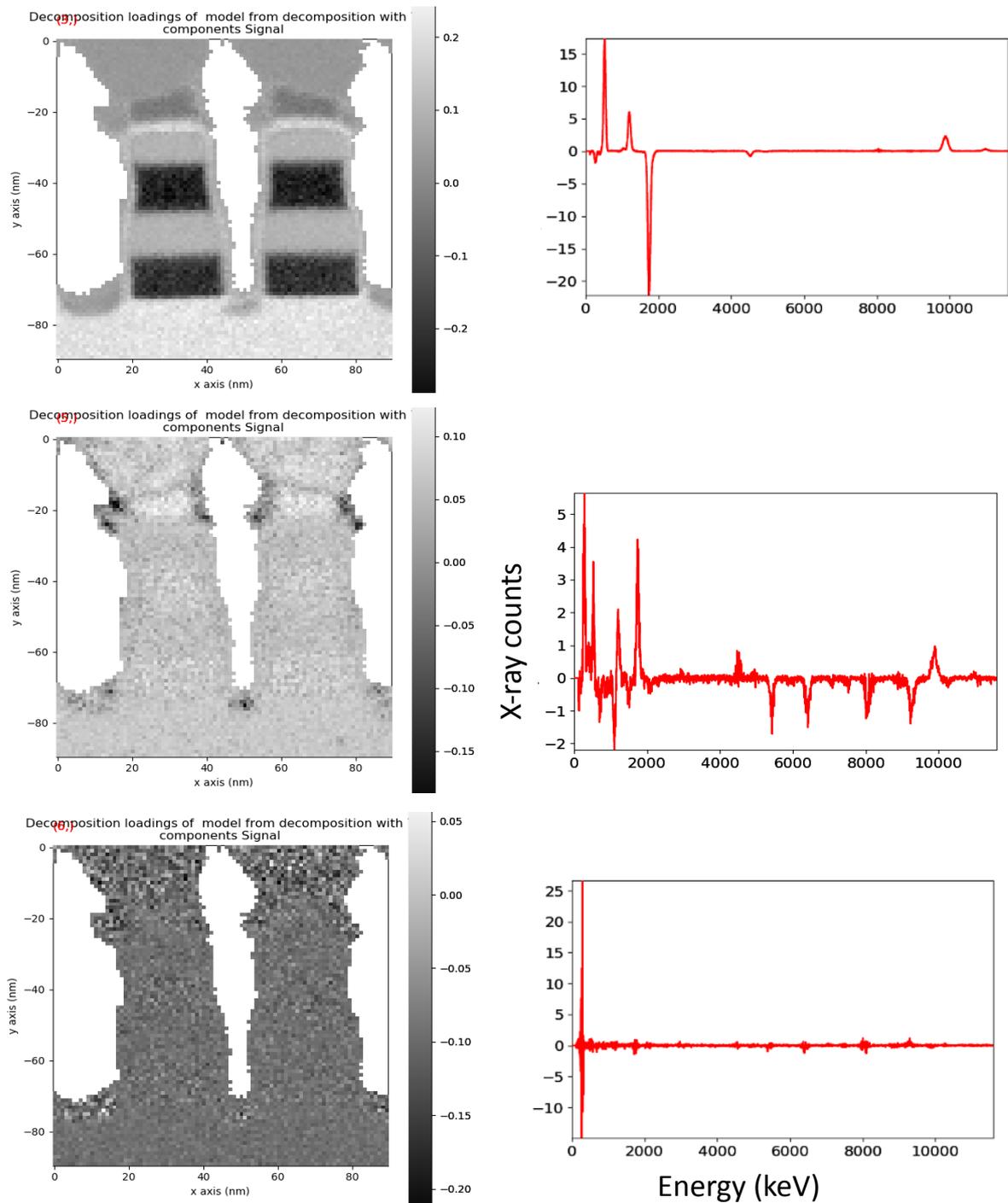


Figure S2 : Exemple d'un résultat de PCA. Celle-ci a été réalisée sur une image hyperspectrale d'un échantillon d'empilements Si/SiGe. Celle-ci a été binnée par 4X4, masquée et le bruit de poisson a été normalisé. Les 7 premières composantes sont ainsi représentées ; les 6 premières montrent un spectre total avec des pics d'éléments bien distincts, la dernière présente uniquement du bruit. On remarque que l'image de la première composante est très proche de l'image (HA)ADF. Ceci illustre bien que cette composante représente la majorité de nos données, d'où sa variance très élevées face aux autres composantes sur le scree plot.

Paramètres d'acquisition détaillés des échantillons

Glossaire des termes et symboles employés par la suite

Dose definition:

Beam current i_e : (C s⁻¹)

Elementary charge e: 1.602176487E-19 C/electron

A: Scanned area in nm²

Tf: frame time (s)

Dose rate: e⁻/(nm² s)

$$d = i_e / (e \cdot A)$$

The electron dose per frame can then be calculated by multiplying d by the pixel dwell time and the number of pixels in the image.

Dose per frame: e⁻/nm²

$$D_f = (i_e \cdot t_f) / (e \cdot A)$$

Echantillon de structure de silicium dopé en arsenic

	STEM settings	
Accelerating voltage	200kV	
Beam current	120 pA	
Convergence angle	12 mrad	
Camera length	110 mm	
Tilt range	-90° to +90°	
	STEM-HAADF settings	STEM-EDX settings
Tilt increment	5°	5°-10°
Frame size	2048*2048	193*163
Pixel size	267 pm	1 nm
Dwell time	3 μs	80 μs
Acquisition type	Single frame	Cumulative
Time per frame	15 s	2.5 s
Cumulative time per tilt angle	15 s	10 min (~258 frames)
Dose rate	$2.5 \times 10^3 \text{ e-}/\text{nm}^2/\text{s}$	$2.1 \times 10^4 \text{ e-}/\text{nm}^2/\text{s}$
Dose per frame	$3.1 \times 10^4 \text{ e-}/\text{nm}^2$	$5.3 \times 10^4 \text{ e-}/\text{nm}^2$
Cumulative dose	$3.1 \times 10^4 \text{ e-}/\text{nm}^2$	$1.36 \times 10^7 \text{ e-}/\text{nm}^2$
Total dose for 37 projections	$1.14 \times 10^6 \text{ e-}/\text{nm}^2$	-
Total dose for 21 projections	-	$2.8 \times 10^8 \text{ e-}/\text{nm}^2$

Echantillon de tellurure de germanium

	STEM settings	
Accelerating voltage	200kV	
Beam current	125 pA	
Convergence angle	12 mrad	
Camera length	110 mm	
Tilt range	-90° to +90°	
Tilt increment	5°	
	STEM-HAADF settings	STEM-EDX settings
Frame size	2048*2048	300*260
Pixel size	133 pm	534 pm
Dwell time	5 μs	40 μs
Acquisition type	Single frame	Cumulative
Time per frame	20 s	3.12s
Cumulative time per tilt angle	20 s	5 min (~96 frames)
Dose rate	$1.08 \times 10^4 \text{ e-/nm}^2/\text{s}$	$3.7 \times 10^4 \text{ e-/nm}^2/\text{s}$
Dose per frame	$2.27 \times 10^5 \text{ e-/nm}^2$	$1.1 \times 10^5 \text{ e-/nm}^2$
Cumulative dose	$2.27 \times 10^5 \text{ e-/nm}^2$	$1.05 \times 10^7 \text{ e-/nm}^2$
Total dose for 37 projections	$8.4 \times 10^6 \text{ e-/nm}^2$	$3.9 \times 10^8 \text{ e-/nm}^2$

Echantillon de HEMT

	STEM settings	
Accelerating voltage	200kV	
Beam current	~400 pA	
Convergence angle	12 mrad	
Camera length	110 mm	
Tilt range	-90° to +90°	
	STEM-HAADF settings	STEM-EDX settings
Tilt increment	5°	5°
Frame size	1024*1024	200*103
Pixel size	533 pm	1.25 nm
Dwell time	5 μs	20 ms
Acquisition type	Single frame	Single frame
Time per frame	6 s	7 min
Cumulative time per tilt angle	6 s	7 min
Dose rate	$8.4 \times 10^3 \text{ e-/nm}^2/\text{s}$	$7.7 \times 10^4 \text{ e-/nm}^2/\text{s}$
Dose per frame	$4.4 \times 10^4 \text{ e-/nm}^2$	$3.2 \times 10^7 \text{ e-/nm}^2$
Cumulative dose	$4.4 \times 10^4 \text{ e-/nm}^2$	$3.2 \times 10^7 \text{ e-/nm}^2$
Total dose for 37 projections	$1.6 \times 10^6 \text{ e-/nm}^2$	$1.2 \times 10^9 \text{ e-/nm}^2$

Résumé

Ce travail porte sur l'automatisation du traitement des données de tomographie électronique analytique appliquée aux nano-dispositifs électroniques. La technique utilisée est la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons-X en mode balayage en microscopie électronique en transmission (*STEM-EDX : Scanning Transmission Electron Microscopy, Energy Dispersive X-ray spectroscopy*).

Si la tomographie électronique *STEM-EDX* a bénéficié d'avancées technologiques récentes, comme de nouvelles sources électroniques 'X'-FEG (*Field Emission Gun*) et des détecteurs X sensibles, les *SDD (Silicon Drift Detectors)*, elle reste chronophage avec une statistique de comptage souvent faible pour éviter des durées prohibitives et une dégradation de l'échantillon par irradiation électronique. L'empilement des projections *STEM-EDX*, acquises sous différents angles d'inclinaison, est par ailleurs très volumineux et les logiciels commerciaux actuels ne peuvent pas le traiter automatiquement et de manière optimale.

Pour améliorer cette situation, nous avons développé un programme utilisant la librairie *Hyperspy* en langage python, dédiée au traitement de données multidimensionnelles. L'analyse statistique multivariée permet d'optimiser et d'automatiser le débruitage des données, la calibration des spectres et la séparation des raies d'émission X superposées pour l'obtention de reconstructions tridimensionnelles quantitatives. Une technique de reconstruction avancée, l'acquisition comprimée, a aussi été mise en œuvre, diminuant le nombre de projections sans réduire l'information 3D finale.

La méthode développée a été utilisée pour l'analyse chimique 3D de quatre nanostructures issues de la microélectronique : des transistors *FET* multi-grilles, *HEMT* et *GAA*, et un film mince GeTe. Les échantillons ont été taillés en pointe par FIB (*Focused Ion Beam: Faisceau d'ions focalisés*), et les données obtenues sur un microscope Titan Themis muni d'un système à 4 détecteurs *SDD*.

L'évaluation du programme atteste qu'il permet d'obtenir des résultats précis et fiables sur les architectures 3D étudiées. Des pistes d'améliorations sont discutées en perspective d'un futur logiciel dédié au traitement de données en tomographie électronique analytique.

Summary

The aim of this thesis is to automate the process of hyperspectral analysis for analytical electron tomography applied to nanodevices. The work presented here is focused on datasets obtained by energy-dispersive X-ray spectroscopy in a scanning transmission electron microscope (STEM-EDX).

STEM-EDX tomography has benefited greatly from recent developments in electron sources such as the 'X'-FEG (Field Emission Gun), and multiple X-ray detector systems such as the Super-X, incorporating four SSD (Silicon Drift Detectors) detectors. The technique remains however very time-consuming, and low X-ray count rates are necessary to minimize the total acquisition time and avoid beam damage during the experiment. In addition, tomographic stacks of STEM-EDX datacubes, acquired at different tilt angles, are too large to be analyzed by commercial software packages in an optimal way.

In order to automate this process, we developed a code based on Hyperspy, a Python library for multidimensional data analysis. Multivariate statistical analysis techniques were employed to optimize and automate the denoising, the energy calibration and the separation of overlapping X-ray lines, with the aim to achieve quantitative, chemically sensitive volumes. Moreover, a compressed sensing based algorithm was employed to achieve high fidelity reconstructions with undersampled tomographic datasets.

The code developed during this thesis was used for the 3D chemical analysis of four microelectronic nanostructures: FinFET, HEMT and GAA transistors, and a GeTe thin film for memory device applications. The samples were prepared in a needle shape using a focused ion beam, and the data acquisitions were performed using a Titan Themis microscope equipped with a super-X EDX detector system.

It is shown that the code yields 3D morphological and chemical information with high accuracy and fidelity. Ways to improve the current methodology are discussed, with future efforts aiming at developing a package dedicated to analytical electron tomography.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : SOREL	DATE de SOUTENANCE 02/10/2020
Prénoms : Julien, Patrice	
TITRE : Tomographie électronique analytique : automatisation du traitement de données et application aux nano-dispositifs 3D en micro-électronique.	
NATURE : Doctorat	Numéro d'ordre : 2020LYSEI082
Ecole doctorale : ED Matériaux de Lyon (EDA 034)	
Spécialité : Génie des matériaux	
RESUME :	
<p>Ce travail porte sur l'automatisation du traitement des données de tomographie électronique analytique appliquée aux nano-dispositifs électroniques. La technique utilisée est la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons-X en mode balayage en microscopie électronique en transmission (STEM-EDX : Scanning Transmission Electron Microscopy, Energy Dispersive X-ray spectroscopy). Si la tomographie électronique STEM-EDX a bénéficié d'avancées technologiques récentes, comme de nouvelles sources électroniques 'X'-FEG (Field Emission Gun) et des détecteurs X sensibles, les SDD (Silicon Drift Detectors), elle reste chronophage avec une statistique de comptage souvent faible pour éviter des durées prohibitives et une dégradation de l'échantillon par irradiation électronique. L'empilement des projections STEM-EDX, acquises sous différents angles d'inclinaison, est par ailleurs très volumineux et les logiciels commerciaux actuels ne peuvent pas le traiter automatiquement et de manière optimale. Pour améliorer cette situation, nous avons développé un programme utilisant la librairie Hyperspy en langage python, dédiée au traitement de données multi-dimensionnelles. L'analyse statistique multivariée permet d'optimiser et d'automatiser le débruitage des données, la calibration des spectres et la séparation des raies d'émission X superposées pour l'obtention de reconstructions tridimensionnelles quantitatives. Une technique de reconstruction avancée, l'acquisition comprimée, a aussi été mise en œuvre, diminuant le nombre de projections sans réduire l'information 3D finale. La méthode développée a été utilisée pour l'analyse chimique 3D de quatre nanostructures issues de la microélectronique : des transistors FET multi-grilles, HEMT et GAA, et un film mince GeTe. Les échantillons ont été taillés en pointe par FIB (Focused Ion Beam: Faisceau d'ions focalisés), et les données obtenues sur un microscope Titan Themis muni d'un système à 4 détecteurs SDD. L'évaluation du programme atteste qu'il permet d'obtenir des résultats précis et fiables sur les architectures 3D étudiées. Des pistes d'améliorations sont discutées en perspective d'un futur logiciel dédié au traitement de données en tomographie électronique analytique.</p>	
MOTS-CLÉS : Tomographie, STEM-EDX, Hyperpsy, Automatisation, Python, Semi-conducteurs, Transistor, Mémoire, Traitement, Données, PCA, NMF, TVM, 3D.	
Laboratoire (s) de recherche : MATEIS	
Directeur de thèse : EPICIER Thierry	
Président de jury :	
Composition du jury : ERSEN Ovidiu, BUFFIERE Jean-Yves, HEBERT Cécile, LEFEVBRE Williams, GREGOIRE Magali, EPICIER Thierry, SAGHI Zineb	