



HAL
open science

Développement d'une technique de caractérisation pour la mesure de déformation et de composition chimique à l'échelle nanométrique appliquée aux dispositifs avancés de la microélectronique

Loïc Henry

► **To cite this version:**

Loïc Henry. Développement d'une technique de caractérisation pour la mesure de déformation et de composition chimique à l'échelle nanométrique appliquée aux dispositifs avancés de la microélectronique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALY015 . tel-03425148

HAL Id: tel-03425148

<https://theses.hal.science/tel-03425148v1>

Submitted on 10 Nov 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.



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Loïc HENRY

Thèse dirigée par **Eric ROBIN**, et
codirigée par **Nicolas BERNIER** et **Laurent CLEMENT**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique et de
Technologie de l'Information (LETI-CEA)**
dans l'**École Doctorale de Physique**

**Développement d'une technique de
caractérisation pour la mesure de
déformation et de composition chimique à
l'échelle nanométrique appliquée aux
dispositifs avancés de la microélectronique.**

Thèse soutenue publiquement le **10 mars 2021**,
devant le jury composé de :

Muriel VERON

Professeur, Grenoble INP, Présidente de jury

Marco CANTONI

Directeur de recherche, EPFL, Rapporteur

Alain CLAVERIE

Directeur de recherche, CEMES/CNRS, Rapporteur

Catherine BOUGEROL

Directrice de recherche, CNRS, Examinatrice

Philippe BOIVIN

Ingénieur, STMicroelectronics, Examineur



Remerciements

A l'issue de ces trois années, au cours desquelles j'ai beaucoup appris scientifiquement et sur moi-même, je tiens à remercier les nombreuses personnes qui m'ont accompagné et qui ont contribué à remplir cette période de réflexions, d'échanges et de joie.

En premier lieu, je souhaite remercier pour leur confiance, leur disponibilité et leur bienveillance, mes encadrants : Nicolas Bernier, Laurent Clément et Eric Robin. J'adresse mes sincères remerciements à Nicolas Bernier pour tout le temps qu'il m'a accordé et pour son attention constante au bon déroulement de la thèse. Je te suis reconnaissant d'avoir veillé à ce que cette thèse soit une expérience formatrice et toujours enrichissante. Je tiens également à remercier Laurent Clément pour ses conseils et sa réactivité. Bien qu'occupé par la gestion de l'équipe de caractérisation, tu as toujours pris du temps pour faire régulièrement des points d'avancement et vérifier que tout se passait bien. J'adresse également de sincères remerciements à Eric Robin, qui s'est toujours montré disponible lorsque j'en ai eu besoin de son aide. Nos discussions, scientifiques ou non, m'ont beaucoup apportées.

Grâce à vous trois, j'ai pu évoluer avec beaucoup de sérénité et d'autonomie dans mes travaux. Je vous remercie encore pour une fois pour votre rigueur scientifique et vos qualités humaines, qui ont fait de cette thèse un incroyable moment d'apprentissage.

Je remercie également l'ensemble des membres du jury de ma soutenance : Muriel Veron, Marcon Cantoni, Alain Claverie, Catherine Bougerol, Philippe Boivin. Un grand merci à vous pour vos relectures attentives, vos commentaires constructifs ainsi que pour les discussions passionnantes lors de la soutenance.

Dans le cadre professionnel, je tiens également à remercier Gabriele Navarro, pour sa précieuse expertise sur les PCRAM et pour sa relecture minutieuse de l'article dédié à cette problématique. De la même manière, j'adresse mes remerciements à Jérémie Chrétien, Jean-Michel Hartmann et Vincent Reboud pour leur enthousiasme et leur aide dans l'interprétation des résultats obtenus sur les alliages GeSn.

Je souhaiterais également adresser mes remerciements aux membres permanents de la PFNC pour les échanges, brefs ou prolongés, que j'ai pu avoir avec eux. Merci à Zineb Saggi, David Cooper, Constantin Matei, Vincent Delaye, Jean-Luc Rouvière, Carmelo Castagna, Anne-Marie Papon, et à toutes les personnes que j'ai pu croiser ou qui m'ont apporté leur aide. Un grand merci à Audrey Jannaud pour les préparations d'échantillons et les discussions jeux-vidéos.

De la même manière, je tiens à remercier les membres de l'équipe de caractérisation physique de ST qui m'ont réservé un accueil très chaleureux. Bien que j'ai passé la majeure partie de ma thèse au CEA, vous m'avez fait me sentir comme un membre à part entière de l'équipe. Pour cela, j'ai réellement apprécié mes échanges avec vous. Je tiens donc à adresser mes remerciements à Karen, Alexia, Maria, Thomas, Céline, Frédéric, Vincent, Denis, Marc et tous les autres... Je vous souhaite le meilleur pour la suite !

Évidemment, je n'oublie pas mes co-bureaux et amis, qui contribuent au quotidien à créer une ambiance de bonne humeur, de soutien, de rire, et parfois même de travail (oui oui) ! Je peux commencer par remercier ceux qui m'ont accueilli au début de ma thèse, Julien Sorel, Remy Berthier, Alexandra Frackiewicz, Lynda Amichi, Amandine Arnould, Edouard Villepreux, Tristan Dewolf. Merci à vous pour votre accueil chaleureux et pour tous les bons moments que l'on a passé ensemble. Ensuite, il y a ceux avec qui j'ai partagé une plus importante partie de ma thèse. D'abord Martin Jacob, avec qui j'aurais partagé ces trois années de thèse, des interrogations (un peu) et des rires (beaucoup). Également Younes Boussadi pour ses histoires invraisemblables, ses décibels et son amour pour Origin. Enfin, je souhaitais remercier Lucas Bruas, Florian Castioni, et tous les autres thésards avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger : Manon Goubet, Julie Pouliziac, Vitomir Sever, Paul Naillou...

Un grand merci aux personnes que j'ai pu rencontrer tout au long de mon parcours. Tout particulièrement Alexis, Marine, Virginie, Thibaut et vos soirées cinéma. Je remercie également Eloïse, avec qui j'ai beaucoup partagé en collocation.

Enfin, je remercie Samia pour son soutien en tout instant, sa bonne humeur et son amour.

Mes derniers remerciements vont à ma famille, pour son amour inconditionnel et son soutien infaillible.

Table des matières

Introduction	1
1 Techniques et caractérisation	9
1.1 Caractérisation des déformations	9
1.1.1 Microscopie électronique à haute résolution	9
1.1.2 Diffraction électronique en faisceau convergent	15
1.1.3 Holographie électronique en champ sombre	18
1.1.4 Nano diffraction	21
1.1.5 Choix de la diffraction électronique en mode précession	26
1.2 Caractérisation structurale	27
1.2.1 Fonctionnement de l'algorithme ASTAR	28
1.2.2 Génération des clichés de diffraction théoriques	29
1.2.3 Conditions d'acquisition	31
1.2.4 Limites de la technique ASTAR	32
1.3 Caractérisation de la chimie :spectrométrie des rayons X par dispersion en énergie	38
1.3.1 Production des rayons X	39
1.3.2 Détection du rayonnement X	42
1.3.3 La méthode des k-facteurs	45
1.3.4 La méthode des facteurs ζ	50
1.3.5 La méthode des facteurs $\zeta+$	56
1.3.6 Limites de la technique EDX	60
1.3.7 Conclusion	63
2 Développements méthodologiques	67
2.1 Etude de l'impact de l'effet de canalisation des électrons sur la quantification par EDX d'échantillons $Si_{1-x}Ge_x$	68
2.1.1 Introduction	68
2.1.2 Procédure expérimentale	69
2.1.3 Préparation des échantillons	70

2.1.4	Configuration du microscope	72
2.1.5	Procédure d'acquisition des données	74
2.1.6	Traitement des données	75
2.1.7	Résultats	77
2.1.8	Discussion	88
2.1.9	Conclusion	91
2.2	Mise en oeuvre de l'acquisition simultanée PED-EDX	92
2.2.1	Environnement de codage : Digital Micrograph	92
2.2.2	Présentation de l'interface	95
2.2.3	Programmation des étapes clés de l'acquisition	98
2.2.4	Optimisation du système d'acquisition	106
2.3	Application de l'acquisition simultanée PED-EDX sur un échantillon de $Si_{1-x}Ge_x$ multicouches de référence :	111
2.3.1	Présentation de l'échantillon de $Si_{1-x}Ge_x$ multicouche	112
2.3.2	Procédure expérimentale	113
2.3.3	Simulation de l'échantillon sur COMSOL Multiphysics	115
2.3.4	Résultats	119
2.3.5	Conclusion	126
3	Application à la microélectronique	129
3.1	Système épitaxié $Ge_{1-x}Sn_x$	129
3.1.1	Présentation de l'échantillon	131
3.1.2	Procédure expérimentale	133
3.1.3	Définition des paramètres mécaniques étudiés :	135
3.1.4	Résultats obtenus sur l'hétérostructure de $Ge_{1-x}Sn_x$	137
3.1.5	Résultats obtenus sur la monocouche de $Ge_{1-x}Sn_x$	145
3.1.6	Discussion	149
3.1.7	Conclusion	154
3.2	Etude de la programmation vers l'état RESET des Mémoires à changement de phase :155	
3.2.1	Présentation des PCRAM	155
3.2.2	Echantillon et méthode expérimentale	159
3.2.3	Résultats	165
3.2.4	Discussion	172
3.2.5	Conclusion	176
	Conclusion	177
	Perspectives	181

A	Structure électronique et transitions	183
B	Calcul du coefficient d'absorption des rayons X dans une lame mince	185
C	Approximation de la distribution en profondeur du rayonnement X par un profil quadrilatéral	189
D	Utilisation de la fonction <code>CM_AcquireImage</code>	191
E	Capture du mode « View » de la caméra	193
F	Boucle du code synchronisant les acquisitions CCD et EDX.	195
G	Préparation d'échantillon MET optimisée pour la mesure EDX	197
H	Données brutes obtenues sur l'échantillon $Si_{1-x}Ge_x$	199
I	Analyse d'un mélange spectral	205

Table des figures

1.1	(a) Schéma d'un microscope électronique en transmission en mode TEM, (b) image HRTEM obtenue sur un échantillon de Fe_3Al pour différentes valeurs d'épaisseur d'échantillon et de defocus et reproduite à partir de "Lattice imaging in transmission electron microscopy", par Karlík, M. (2001).	11
1.2	Schéma (a) d'un microscope électronique en transmission en mode STEM et (b) des angles de déviation du faisceau d'électrons collecté pour les différents modes d'imageries.	13
1.3	(a) image HRSTEM HAADF d'un échantillon composé d'un substrat silicium et de quatre couches de SiGe, (b) la transformée de Fourier correspondante, (c,d) images de phase réalisées à partir de la famille de plans 111, (e,f) cartographies de déformation dans les directions z (direction de croissance) et x (perpendiculaire à la direction de croissance). Image reproduite à partir de "Strain mapping of semiconductor specimens with nm-scale resolution in a transmission electron microscope", par Cooper, D (2015).	16
1.4	Cliché de diffraction CBED obtenu sur du Si [111]. Image reproduite à partir de "Transmission electron microscopy : a textbook for materials science", par Carter, C. B., & Williams, D. B. (2011).	17
1.5	(a) Cliché de diffraction CBED simulé par la théorie dynamique des (méthode des ondes de Bloch). Le disque supérieur gauche correspond au faisceau transmis et les autres disques à des faisceaux diffractés dont le vecteur de diffraction g est donné entre parenthèses. (b) Reconstruction du cliché CBED obtenu en translatant chaque disque par un vecteur \vec{g}_i et (c) cliché CBED expérimental obtenu sur un cristal de silicium. Image reproduite à partir de "Towards a full retrieval of the deformation tensor F using convergent beam electron diffraction", par Martin, Y. (2016).	18
1.6	(a) Interception des nœuds de la ZOLZ dans l'espace réciproque par la sphère d'Ewald avec \vec{g} le vecteur d'onde incident, s_g l'écart d'excitation de \vec{g} , (b) interception des nœuds d'ordre 0 à 2 par la sphère d'Ewald et leur correspondance sur un cliché de diffraction.	19
1.7	Principe de la DFEH dans lequel la figure résultant de l'interférence des faisceaux diffractés par une zone de référence et par la zone d'intérêt est collectée.	20
1.8	(b) image en champ clair (Bright Field) de transistors contraints sur silicium. Les axes x, y et z sont parallèles aux directions [220], [110] et [002]. (b) hologramme en champ sombre pour le faisceau diffracté (220), (c) image de phase calculée à partir de (b). (d) déformation dans la direction x. Image reproduite à partir de "Nanoscale holographic interferometry for strain measurements in electronic devices", par Hýtch, M. (2008).	21

1.9	Clichés de diffraction obtenu sur du silicium (a) sans précession et avec des angles de précession de (b) 0,25° et (c) 0,5°. Pour chaque cliché, une image de la sonde est donnée afin d'indiquer la taille de cette dernière. Image reproduite à partir de "Strain mapping of semiconductor specimens with nm-scale resolution in a transmission electron microscope", par Cooper, D (2015).	23
1.10	Principe de fonctionnement de la PED avec α_p l'angle de précession et α l'angle de convergence du faisceau d'électrons.	24
1.11	Clichés de diffraction obtenus pour différentes positions du faisceau d'électrons au cours d'une période de précession réalisée avec un angle de précession de 1,5°. Ces clichés ont été obtenus sur un échantillon de bismuth et de maganite. Le cliché de diffraction final obtenu par précession est montré au centre. Image reproduite à partir de "Precession electron diffraction—a topical review", par Midgley, P. A. (2015).	25
1.12	(a) image HAADF de la zone scannée, (b) cliché de diffraction acquis en mode précession sur lequel sont indiqués les disques de diffraction correspondant aux plans du réseau cristallin dans la direction de croissance (Oz). Ces mêmes disques de diffraction sont extraits d'un cliché de diffraction acquis sur le substrat de Si (en bleu) et sur une couche de SiGe (en rouge), mettant ainsi en valeur le déplacement de ces derniers. (d) montre la cartographie des déformations obtenus. Image reproduite à partir de "Strain mapping of semiconductor specimens with nm-scale resolution in a transmission electron microscope", par Cooper, D (2015).	26
1.13	<i>Rocking curves</i> typiques de conditions (a) cinématiques et (b) deux ondes. Image reproduite à partir de "Caractérisation de microtextures par la technique ACOM-TEM dans le cadre du développement des technologies avancées en microélectronique", par Valery, A. (2017).	31
1.14	Schémas du TEM en mode (a) nanoprobe et (b) microprobe. Un cliché de diffraction typique de chacune des configurations est donné.	32
1.15	Clichés de diffraction, après inversion des contrastes, et montrant (a) un halo caractéristique d'une zone amorphe, (b) le même cliché recouvert d'un template simulant le signal d'une zone amorphe.	34
1.16	Clichés de diffraction caractéristiques (a) d'une phase A, (b) d'une phase B, et (c) des deux phases A et B superposées dans l'échantillon. Le cliché de diffraction en (c) comprend alors les clichés de diffraction caractéristiques des phases A et B. On suppose, dans cet exemple, que l'orientation des cristaux n'a pas changé entre (a), (b) et (c).	35
1.17	Illustration de la méthode proposée en [Valery 2017a]. (a) cliché de diffraction acquis, (b,c) meilleur résultat proposé par ASTAR et permettant une première indexation, (d) cliché de diffraction duquel le premier réseau de diffraction détecté a été effacé et (e,f) résultats de la deuxième indexation par ASTAR. (g) cliché de diffraction duquel les deux premiers réseaux détectés par ASTAR ont été effacés en vue d'une troisième indexation, (h,i) résultats de la troisième indexation. Image reproduite à partir de : "Retrieving overlapping crystals information from TEM nano-beam electron diffraction patterns", par Valery, A. (2017).	37
1.18	Spectre EDX collecté sur un échantillon de SiGe et permettant d'illustrer le rayonnement continu de freinage et les pics caractéristiques qui le constituent.	40
1.19	Schéma de la réorganisation électronique qui peut mener à une émission (a) d'un photon X et (b) d'un électron d'Auger. Dans cet exemple, un électron de la couche électronique K est éjecté.	40

1.20	Schéma des transitions électroniques possibles qui engendrent des émissions de rayons X caractéristiques des couches K, L, M. Image reproduite à partir de "Transmission electron microscopy : a textbook for materials science", par Carter, C. B., & Williams, D. B. (1996).	41
1.21	Schémas de détecteurs SDD. Images reproduites à partir de (a) "SDD detectors explained", Oxford instrument, disponible sur "engineering.temple.edu" et (b) "Transmission electron microscopy : a textbook for materials science", par Carter, C. B., & Williams, D. B. (1996).	43
1.22	Fraction de rayonnement transmise par différents types de fenêtre de détecteur EDX. Image reproduite à partir de "Transmission electron microscopy : a textbook for materials science", par Carter, C. B., & Williams, D. B. (1996).	44
1.23	Schéma du système Super X du Themis de Thermofisher composé de 4 détecteurs SDD (en bleu). Sur cette illustration apparaissent également les pièces polaires (en gris) et l'échantillon (en orange). Image reproduite à partir de "Nanoscale chemical compositional analysis with an innovative S/TEM-EDX system", par Schlossmacher, P (1996).	44
1.24	Exemple (a) d'un spectre EDX et (b) d'un jeu de données EDX 3D correspondant à une cartographie hyperspectrale.	45
1.25	Résumé des trois modèles de quantification disponibles.	46
1.26	Schéma d'un rayonnement X généré en un point de l'échantillon dans un TEM de 100 nm d'épaisseur. En considérant un angle d'élévation des détecteurs EDX de 18°, nous montrons qu'un rayonnement X peut émerger à une distance maximale de 300 nm de là où il a été généré avant d'être capté par le détecteur.	53
1.27	Épaisseur de l'échantillon amenant à une absorption de 5% des rayons X en fonction du numéro atomique, pour les raies caractéristiques K, L et M. La tendance générale du graphique montre que, lorsque Z diminue, l'épaisseur d'échantillon provoquant une absorption de 5% du rayonnement décroît également. A noter que, sur ce graphique, l'épaisseur de 30 nm est constituée uniquement un point de repère. Cependant, ce graphique met en évidence des discontinuités d'absorption qui proviennent de l'absorption accrue des rayons X dont l'énergie correspond à un niveau d'énergie particulier de l'atome constituant l'échantillon. Image reproduite à partir de "The quantitative analysis of thin specimens : a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new ζ -factor methods", par Watanabe, M., & Williams, D. B. (2006).	54
1.28	Boucle d'itération des facteurs ζ pour la détermination de concentrations d'un échantillon. Reproduit à partir de "The quantitative analysis of thin specimens : a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new ζ -factor methods", par Watanabe, M (2006).	55

1.29	Schéma d'un rayonnement X généré en un point de l'échantillon dans un TEM de 100 nm d'épaisseur. L'échantillon schématisé comprend quatre couches de SiGe de 10 nm d'épaisseur, chacune étant séparée de l'autre par 30 nm de silicium. Comme précédemment, en considérant un angle d'élévation des détecteurs EDX de 18°, nous montrons qu'un rayonnement X peut émerger à une distance maximale de 300 nm de là où il a été généré avant d'être capté par le détecteur. Ainsi, on montre qu'un rayon X émis dans la couche de SiGe #4 peut traverser les trois autres couches de SiGe, les couches de silicium qui les séparent et une partie du substrat silicium avant d'être capté par un détecteur. L'exemple de cet échantillon a été choisi pour illustré l'utilité du mode "multicouches" car il sera étudié dans le chapitre chapitre 2.	59
1.30	Schéma de la trajectoire des électrons en conditions de canalisation, reproduit à partir de "A simple intuitive theory for electron diffraction. Ultramicroscopy", par Van Dyck, D. (1996).	64
2.1	Illustration d'une préparation de lame tripode. Le premier schéma présente un matériau avec une couche d'intérêt et la section sur laquelle il est scié. Le deuxième schéma montre l'échantillon collé. Image reproduite à partir de "Hétéroépitaxie de GaN sur Si : De la nucléation à la relaxation des contraintes, étude par microscopie électronique en transmission", par Mante, N (2016).	71
2.2	Cartographie de rayons X de la lame MET de l'échantillon $Si_{1-x}Ge_x$ observée le long de l'axe de zone [110]. Le Si est en rouge et le Ge en vert.	74
2.3	Emissions de rayons X pour différents angles d'inclinaison (θ) des échantillons de Si_3N_4 et de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$. (a) Intensités nettes de N(K) et Si(K) mesurées pour différents angles d'inclinaison. (b) Intensités nettes de Ge(K), Ge(L) et Si(K) mesurées pour plusieurs angles d'inclinaison. Pour $\theta=0$, les échantillons de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ et Si_3N_4 sont orientés avec $\alpha_{ON}=1.03^\circ$ et $\beta_{ON}=-1.37^\circ$. Dans le cas du $Si_{0.88}Ge_{0.12}$, cela correspond à une orientation selon l'axe de zone. Les bars d'erreurs données sur chaque graphique traduisent l'incertitude statistique de chaque mesure	79
2.4	Comparaison entre les émissions de rayons X, les épaisseurs massiques et les concentrations Ge mesurées pour différents angles d'inclinaisons (θ) de l'échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$. (a) Intensités nettes des raies Ge(K), Ge(L) et Si(K) collectées à différents angles d'inclinaison (θ) et normalisées par les intensités nettes mesurées hors de l'axe de zone ($\theta=74$ mrad). Ecart relatifs entre (b) les épaisseurs massiques et (c) les concentrations de Ge mesurées à différents angles d'inclinaison (θ) et hors de l'axe de zone. Les données brutes ayant permises d'obtenir ces résultats sont renseignées en Appendice H (Tableau H.1 et Tableau H.2) .	82
2.5	Comparaison entre les émissions de rayons X, les épaisseurs massiques et les concentrations Ge mesurées en axe de zone et hors axe de zone pour différents angles de convergence (échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$). (a) Ratios entre les intensités nettes des raies Ge(K), Ge(L) et Si(K) collectées en axe de zone et hors axe de zone pour différents angles de convergence. Ecart relatifs entre (b) les épaisseurs massiques et (c) les concentrations de Ge mesurées en axe de zone et hors axe de zone à différents angles de convergence. Toutes les acquisitions ont été réalisées sur la même zone afin de conserver une épaisseur massique constante. Les données brutes ayant permises d'obtenir ces résultats sont renseignées en Appendice H (Tableau H.3 et Tableau H.4) .	83

2.6	Comparaison entre les émissions de rayons X, les épaisseurs massiques et les concentrations Ge mesurées pour différents angles de précession, sur l'échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$. (a) Intensités nettes des raies Ge(K), Ge(L) et Si(K) collectées à différents angles précession (θ) et normalisées par les intensités nettes mesurées hors de l'axe de zone ($\theta=74$ mrad, sans précession). Ecart relatifs entre (b) les épaisseurs massiques et (c) les concentrations de Ge mesurées à différents angles de précession (θ) et hors de l'axe de zone. Pour un angle de précession de zéro, la précession est désactivée. Les données brutes ayant permises d'obtenir ces résultats sont renseignées en Appendice H (Tableau H.5 et Tableau H.6)	85
2.7	Comparaison entre les émissions de rayons X, les épaisseurs massiques et les concentrations Ge mesurées pour les différentes compositions présentes sur l'échantillon de $Si_{1-x}Ge_x$. (a) Intensités nettes des raies Ge(K), Ge(L) et Si(K) collectées et normalisées par les intensités nettes mesurées hors de l'axe de zone ($\theta=74$ mrad, sans précession). Ecart relatifs entre (b) les épaisseurs massiques et (c) les concentrations de Ge mesurées en axe et hors de l'axe de zone. Les données brutes ayant permises d'obtenir ces résultats sont renseignées en Appendice H (Tableau H.7 et Tableau H.8)	87
2.8	Comparaison entre les émissions de rayons X, les épaisseurs massiques mesurées en axe de zone et hors axe de zone sur un échantillon de silicium en fonction de l'épaisseur. (a) Intensités nettes des raies Si(K) collectées en axe de zone et hors axe de zone sur l'échantillon de Si. (b) Ecart relatifs entre les épaisseurs massiques mesurées en axe de zone et hors axe de zone. Les épaisseurs données ont été mesurées par PACBED.	88
2.9	Interface du module développé pour l'acquisition simultanée PED-EDX.	99
2.10	Illustration des repères DM et BS.	100
2.11	Schéma d'un cycle d'acquisition du système sans l'acquisition EDX.	104
2.12	Schéma d'un cycle d'acquisition du système simultanée PED-EDX.	106
2.13	(a) Image HAADF de la zone de l'échantillon $Si_{1-x}Ge_x$ étudié. Les concentrations de Ge renseignées ont été mesurées par SIMS [Cooper 2016] et un rectangle rouge et blanc désigne la zone d'acquisition. (b) Schéma de la mise en contrainte d'un échantillon par épitaxie. La contrainte engendrée est liée au désaccord de maille initial. Ici, nous illustrons le cas d'un SiGe épitaxié sur un substrat silicium. La direction de croissance correspond à l'axe (Oz). Clichés PACBED (c) expérimental obtenu sur le substrat silicium et (d) théorique obtenu par simulation sur JEMS pour une épaisseur de 150 nm.	113
2.14	Image HAADF de la lame TEM préparée par FIB. Deux zones d'épaisseurs différentes sont visibles, une mince (gauche) et une plus épaisse (droite).	115
2.15	(a) Modèle 3D de l'échantillon $Si_{1-x}Ge_x$ multicouche réalisé sur COMSOL comprenant les quatre couches de $Si_{1-x}Ge_x$ (gris clair). (b) Maillage réalisé sur le modèle 3D par des éléments triangulaires de dimensions maximales et minimales de 15.6 et 0.156 nm, respectivement.	119
2.16	Profil de déformation hors du plan de croissance obtenu par COMSOL (orange) et convolué par des tailles de sonde de 1 (violet), 2 (bleu) et 3 (vert) nm.	120
2.17	(a) Image HAADF de la zone de l'échantillon scannée lors de l'acquisition, (b) profils donnant la concentration de Ge calculée à partir des raies Ge(K) (rouge) et Ge(L) (bleu).	121

2.18	Profils EDX donnant la concentration de Ge calculée à partir des raies Ge(K) (rouge) et Ge(L) (bleu) (a) avec correction de l'effet de canalisation et (b) avec correction de l'élargissement du faisceau dans l'échantillon. Les incertitudes données sur le profil (b) correspondent à l'incertitude statistique. En (c) nous donnons le profil SIMS réalisé sur le même échantillon, reproduit à partir de "Strain measurement at the nanoscale : Comparison between convergent beam electron diffraction, nano-beam electron diffraction, high resolution imaging and dark field electron holography", par Béch�, A (2013). A noter que l'axe x est inversé sur cette figure par rapport aux autres profils. Les concentrations moyennes et incertitudes ont été reprises à partir de cette même source [B�ch� 2009b].	122
2.19	(a) Image HAADF de la zone de l'échantillon scannée lors de l'acquisition, cartographies (b) expérimentale et (c) simul�e des déformations perpendiculaire au plan de croissance, (c) profils des déformations expérimentales et simul�es repr�sent�es en (b-c).	124
2.20	Profils des déformations théoriques réalisés dans COMSOL et extraits du modèle 3D � différentes valeurs de y dans la lame. Sur ce graphique, t désigne l'épaisseur de la lame simul�e (150 nm). Contrairement aux profils précédents, ceux-ci n'ont pas été convolués par la taille de sonde.	126
3.1	(a) Micro-résonateur observé au MEB et étudié en [Chrétien 2019], (b) schéma présentant le principe de la mise en contrainte par micro-pont après gravure des bras de Ge pour une contrainte de tension (bleu) ou de compression (beige).(c) et (d) Schémas des structures "step-graded" et monocouche �tudi�es. Images (a) et (b) reproduite à partir de "GeSn lasers covering a wide wavelength range thanks to uniaxial tensile strain", par Chrétien, J. (2019).	133
3.2	Lames TEM de l'échantillon de GeSn en (a) hétérostructure et (b) monocouche.	135
3.3	Cartographies d'intensités des raies (a) Sn(L) et (b) Ge(K). Les pointillés blancs indiquent la direction des profils ensuite r�alis�es. Intensités des raies (c) Ge-K, (d) Ge-L et (e) Sn-L mesur�es lors des acquisitions simultan�es PED-EDX et hors axe de zone. Pour chaque raie caractéristique, nous traçons le coefficient de correction de l'effet de canalisation donné par le ratio des intensités mesur�es en mode précession et hors axe de zone.	139
3.4	Quantification de l'étain à partir de raies Ge-K et Ge-L (a) sans et (c) correction de l'effet de canalisation.	140
3.5	(a) Image ADF virtuelle, (b) déformation dans le plan de croissance, (c) déformation hors du plan de croissance, (d) cisaillement et (e) rotation des plans cristallins.	142
3.6	Cartographies de rotation (a) sans et (b) avec application d'un filtre de Sobel permettant de détecter les contours. (c) profils de déformation e_{xx} e_{zz} et de l'intensité mesur�e sur (b) afin de détecter les dislocations. Les pointillés verts délimitent les différentes couches de l'échantillon.	143
3.7	(a) Cartographie des relaxations dans le plan de croissance. Profils des relaxations parallèle et perpendiculaire au plan de croissance	144
3.8	(a) Profil des déformations $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} . Le graphique donné en (b) correspond à la zone d�limit�e par des pointillés rouges sur le graphique (a).	145
3.9	(a) Image ADF virtuelle, (b) déformations dans le plan de croissance, (c) déformation hors du plan de croissance, (d) cisaillement et (e) rotation des plans cristallins, (f) profils des déformations dans le plan et hors du plan de croissance.	146

3.10	Cartographies de rotation (a) sans et (b) avec application d'un filtre de Sobel permettant de détecter les contours. (c) profils de déformation e_{xx} e_{zz} et de l'intensité mesurée sur (b) afin de détecter les dislocations. Les pointillés verts délimitent les différentes couches de l'échantillon.	147
3.11	(a) Cartographie des relaxations parallèles au plan de croissance, (b) profils des relaxations parallèles et perpendiculaires au plan de croissance.	148
3.12	Profils issus des déformations matériaux	148
3.13	Les graphiques (a) et (b) reprennent des résultats obtenus sur la monocouche et l'hétérostructure de GeSn, respectivement. Sur chacun des deux graphiques, un profil donnant la quantité de Sn est tracé (en vert, sur l'axe droit). Sur l'axe gauche, nous donnons l'écart relatif entre les paramètres de maille de chaque couche par rapport à sa couche sous-jacente. La courbe rouge traduit l'écart entre le paramètre de maille totalement relâché d'une couche et le paramètre de maille expérimental de la couche sous-jacente. Cette grandeur traduit l'écart initial de paramètre de maille juste avant le dépôt d'une couche. La courbe bleue donne l'écart relatif entre les paramètres de maille expérimentaux d'une couche et celui de sa couche sous-jacente. Cette grandeur traduit l'écart final de paramètre de maille, tel que mesuré par PED. A noter que pour la première couche de GeSn, le paramètre de maille du buffer de Ge a été utilisé comme référence. Ainsi, nous avons utilisé celui donné dans la publication citée ci-contre [Chrétien 2019]. Egalement, les températures renseignées sur les graphiques correspondent à celles appliquées lors de la croissance de chaque couche. Ces valeurs ont été reprises à partir de l'article [Aubin 2017a].	150
3.14	Schéma résumant le fonctionnement d'une mémoire PCRAM.	157
3.15	Digramme ternaire montrant les compositions explorées pour la réalisation de dispositifs PCRAM. Image reproduite à partir de "A Thermally Robust Phase Change Memory by Engineering the Ge/N concentration in (Ge, N) _x Sb _y Te _z Phase Change Material", par Cheng, H.Y (2012).	158
3.16	(a) Schéma du dispositif PCM étudié. (b) Image HAADF montrant les zones d'acquisition pour les cellules RESET-Fail (dysfonctionnelle) et RESET-Pass (fonctionnelle).	160
3.17	Schéma du système d'acquisition simultanée développé, avec les jeux de données PED et EDX acquis. Un organigramme résume les étapes principales du traitement de données réalisé.	162
3.18	Cliché de diffraction acquis sur la couche de GST de la cellule RESET-Fail et indexé comme du (b) Ge (indice de corrélation $Q=492$) ou du (c) $Ge_2Sb_2Te_5$ (indice de corrélation $Q=833$). Dans les images (b) et (c) les contrastes ont été inversés et les positions des disques de diffraction simulées ont été superposées au cliché expérimental. Comme indiqué par l'indice de corrélation, le cristal ici identifié n'a pas la structure d'un Ge.	166
3.19	(a) Indice de corrélation donné par le logiciel ASTAR, avec une vue sur le dôme amorphe segmenté par l'indice de corrélation ASTAR, les intensités EDX, et superposé sur l'image hyperspectrale STEM-EDX. Un cliché de diffraction typique du dôme amorphe est montré en (b). (c) donne le résultat de la quantification des spectres extraits du dôme amorphe.	167

3.20	Composantes spectrales extraites par VCA. Les signatures spectrales 1 et 2 peuvent être associées à des phases GST et Ge purs, respectivement. Pour estimer la composition de la phase GST affichée dans le diagramme ternaire, nous avons quantifié les spectres présentant plus de 90% de la plus grande abondance de la phase GST. Les signatures spectrales 3 à 5 correspondent à des phases de nitrure de titane, de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium, respectivement. Le diagramme ternaire renseigne la composition de la phase GST expérimentale (signature spectrale 1) et du GST-212.	170
3.21	(a,c) Schémas d'une mémoire PCM et (b,d) vues TEM correspondantes au plan de coupe dessiné. Ces images mettent en avant l'encapsulation du point mémoire par du nitrure de silicium.	170
3.22	Cartographies (a) d'indice de corrélation, (b) de phase obtenues par ASTAR sur la cellule RESET-Pass. (c) Cartographies d'abondance des composantes (c) GST et (d) Ge obtenues par VCA. (e, h, l) montrant les clichés de diffraction extraits des position 1, 2 et 3 respectivement. Dans (f, i, m), les contrastes des clichés de diffraction ont été inversés, et les clichés simulés de GST (bleu) et Ge (vert) y sont superposés en (g, j) et (k, n), respectivement.	171
3.23	Cartographies (a) d'indice de corrélation, (b) de phase obtenues par ASTAR sur la cellule RESET-Pass. (c) Cartographies d'abondance des composantes (c) GST et (d) Ge obtenues par VCA. (e, i, m) montrant les clichés de diffraction extraits des position 1, 2 et 3 respectivement. Dans (f, j, m), les contrastes des clichés de diffraction ont été inversés, et les clichés simulés de GST (bleu) et Ge (vert) y sont superposés en (h, l, o) et (g, k), respectivement.	173
3.24	Diagramme ternaire faisant apparaître les compositions des zones actives des cellules RESET-Pass et RESET-Fail. La composition de la région active de la cellule RESET-Pass est calculée en quantifiant la somme des spectres EDX extrait du dôme amorphe (voir Fig 5.2.4c). Pour la cellule RESET-Fail, nous donnant la quantification du grain de GST situé au-dessus du filament de nitrure de titane.	175
B.1	Schéma d'un échantillon exposé au faisceau d'électrons. Sur ce schéma, α désigne l'angle d'émergence des rayons X et t l'épaisseur de l'échantillon.	187
C.1	Profil quadrilatéral. Extrait de de G. Love, D. Sewell et V. Scott, An improved absorption correction for quantitative analysis, 1984 [G. Love 1984]	190
G.1	(a-b) Schéma illustrant l'effet de la position de la lame et de sa forme sur l'occultation des détecteurs. (c-f) Images de la préparation optimisée à l'analyse EDX, réalisée par FIB et permettant de s'assurer que l'angle solide des rayons X collectés est le même pour chaque détecteur. (c) Image FIB the la grille Omniprobe sur laquelle est délimitée la zone FIB (pointillés jaunes) permettant de retirer la partie de la grille qui sera en dessous de la lame. (d) images MEB de cette même zone après avoir retiré cette partie de la grille. (e) image FIB de la lame placée sur la partie supérieure de la grille. (f) image MEB sur laquelle sont indiqués la face supérieure de la lame (pointillés verts) et la surface la plus haute de la grille (pointillés oranges). 198	198
I.1	Le diagramme représente les données observées dans un espace à 2 dimensions. Le pixels issus d'un mélange (gris) appartiennent au simplexe formé par les 3 endmembers. Image reproduite à partir de « Spectral mixture analysis of EELS spectrum-images », par Dobigeon, N. (2012).	206

Liste des tableaux

1.1	Récapitulatif des techniques de microscopie électronique en transmission pour l'analyse de déformations.	27
2.1	Valeurs des facteurs ζ utilisées pour la quantification EDX ¹ sur l'échantillon de SiGe.	72
2.2	Tailles de sonde mesurées pour les angles de précession utilisés lors de l'analyse de l'échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$	73
2.3	Valeurs des (i) diaphragmes C2, (ii) spotsize, (iii) courant de sonde et (iv) angles de convergence utilisés lors de l'analyse de l'échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$	74
2.4	Épaisseurs des couches de $Si_{1-x}Ge_x$ calculées par le code IZAC	86
2.5	Configurations du TEM explorées permettant de satisfaire une acquisition simultanée PED-EDX pour différentes applications (ASTAR, mesure de déformations ou PACBED).	109
2.6	Clichés de diffraction avec ou sans précession pour les configurations du TEM explorés. Dans chaque cas, un angle de précession de 1° a été utilisé. La configuration Nanoprobe – 30 μ m n'a pas été testée en précession. Du fait de la superposition des disques de diffraction, aucune application en mode précession n'a été identifiée. . .	110
2.7	Évolution de la taille de sonde avec un angle de précession croissant pour les configurations du microscope renseignées en <i>Tableau 2.5</i> . La configuration Nanoprobe – 30 μ m n'a pas été testée en précession. Du fait de la superposition des disques de diffraction (voir <i>Tableau 2.6</i>), aucune application en mode précession n'a été identifiée.	111
2.8	Valeurs des facteurs ζ utilisées pour la quantification sur l'échantillon de SiGe multicouche.	115
2.9	Paramètres mécaniques, donnés dans la base [100],[010],[001], utilisés lors de la simulation COMSOL	116
2.10	Coefficients de correction de l'effet de canalisation δ_i mesurés sur l'échantillon $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ avec un angle de précession de 0.5 °.	121
3.1	Valeurs des facteurs ζ utilisées pour la quantification sur l'échantillon de $Ge_{1-x}Sn_x$ multicouche.	134
3.2	Paramètres mécaniques utilisés.	136
3.3	Valeurs de distances critiques mesurées sur la structure step-graded.	153

1. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*

3.4	Paramètres utilisés pour la création de clichés de diffraction ASTAR. Pour le Ge, nous avons utilisé le fichier CIF ID 9008567, alors que pour le $Ge_2Te_2Te_5$ le fichier CIF a été généré en se basant sur des observations DRX [Zuliani 2013, Valery 2019, Kim 2010].	165
H.1	Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'inclinaison de l'échantillon et à partir des raies Si(K) et Ge(K)	199
H.2	Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'inclinaison de l'échantillon et à partir des raies Si(K) et Ge(L)	200
H.3	Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'angle de convergence et à partir des raies Si(K) et Ge(K)	200
H.4	Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'angle de convergence et à partir des raies Si(K) et Ge(L)	201
H.5	Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'angle de précession et à partir des raies Si(K) et Ge(K)	201
H.6	Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'angle de précession et à partir des raies Si(K) et Ge(L).	202
H.7	Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{1-x}Ge_x$ en fonction de la teneur de Ge et calculées à partir des raies Si(K) et Ge(K).	202
H.8	Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{1-x}Ge_x$ en fonction de la teneur de Ge et calculées à partir des raies Si(K) et Ge(L).	203

Liste des sigles et acronymes

ACOM	<i>Automated Crystal Orientation Mapping</i>
ADF	<i>Annular Dark Field</i>
BEOL	<i>Back-End-of-Line</i>
BF	<i>Bright Field</i>
CCD	<i>Charged Coupled Device</i>
CEA	<i>Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives</i>
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
CBED	<i>Convergent Beam Electron Diffraction</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
DF	<i>Dark Field</i>
DRF	<i>Direction de la Recherche Fondamentale</i>
DM	<i>Digital Micrograph</i>
DFEH	<i>Dark Field Electron Holography</i>
DRT	<i>Direction de la Recherche Technologique</i>
DRAM	<i>Dynamic Random Access Memory</i>
DRF	<i>Direction de la Recherche Fondamentale</i>
EDX	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
e-NVM	<i>embeded Non Volatile Memory</i>
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FEOL	<i>Front-End-of-Line</i>
FDSOI	<i>Fully Depleted Silicon On Insulator</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
FOLZ	<i>First Order Laue zone</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
FOUP	<i>Front Opening Unified Pod</i>
GeOI	<i>Germanium On Insulator</i>
GMS	<i>Gatan Microscopy Suite</i>
GPA	<i>Geometrical Phase Analysis</i>
IRIG	<i>Institut de recherche interdisciplinaire de Grenoble</i>
HAADF	<i>High Angle Annular Dark Field</i>
HOLZ	<i>High Order Laue zone</i>

HREM	<i>High Resolution Electron Microscopy</i>
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
HRSTEM	<i>High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
LETI	<i>Laboratoire d'électronique et de technologies de l'information</i>
LEMMA	<i>Laboratoire d'Etude des Matériaux par Microscopie Avancée</i>
LIST	<i>Laboratoire d'Intégration de Systèmes et des technologies</i>
IBM	<i>International Business Machines</i>
INAC	<i>Institut de Nanoscience et Cryogénie</i>
IoT	<i>Internet of Things</i>
MOS	<i>Metal Oxide Semiconductor</i>
MOSFET	<i>Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor</i>
NBED	<i>Nano Beam Electron Diffraction</i>
NVM	<i>Non-Volatile Memory</i>
PACBED	<i>Position Averaged Convergent Beam Electron Diffraction</i>
PED	<i>Precession Electron Diffraction</i>
PCRAM	<i>Phase Change Random Access Memory</i>
ROI	<i>Region of Interest</i>
PFNC	<i>Plateforme de nanocaractérisation</i>
RPCVD	<i>Remote Plasma Chemical Vapor Deposition</i>
SCMC	<i>Service de caractérisation des matériaux et composants</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SDD	<i>Silicon Drift Detectors</i>
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
SNR	<i>Signal to Noise Ratio</i>
SOI	<i>Silicon On Insulator</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscope</i>
VDF	<i>Virtual Dark Field</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>
ZOLZ	<i>Zero Order Laue zone</i>

Introduction

Evolution de la microélectronique :

Au cours des dernières années, l'industrie microélectronique a vu naître un changement de paradigme en son sein. Initialement, dans les années 1960, les objectifs de miniaturisation de transistors étaient au cœur des feuilles de route de l'industrie, coordonnant des centaines d'acteurs sur une même stratégie. Les industriels suivaient alors les objectifs donnés par les conjectures de Moore [Moore 1965, Dennard 1974], doublant la densité de transistor tous les deux ans. Derrière cet effort de miniaturisation, se jouait une rapide évolution technologique. La baisse des coûts de production, combinée à l'augmentation des performances des puces électroniques, a permis de rendre accessible des technologies sophistiquées au grand public. En quelques dizaines d'années se sont alors développés les objets de notre quotidien actuel : ordinateurs portables, smartphones, internet à haut débit, etc. Jusqu'aux années 2000, la versatilité des puces produites permettait d'abonder un grand nombre d'applications différentes, et l'importante augmentation des performances entre deux générations d'un même appareil renouvelait la demande. En résumé, la production évoluait rapidement, conditionnant les applications qui en bénéficiaient.

A partir des années 2000, la miniaturisation, en tant que réduction géométrique des dimensions d'un composant, commençait à atteindre ses limites. Les acteurs de l'industrie microélectronique, afin de tenir leurs objectifs, ont proposé de nombreuses innovations technologiques en complexifiant leurs composants. Les salles blanches ont vu émerger de nouvelles architectures, comme celle du transistor 3D proposé par

*IBM*² en 2011. D'autres stratégies, davantage tournées vers l'ingénierie des matériaux, ont permis d'optimiser le fonctionnement des dispositifs. *STMicroelectronics* fut l'un des acteurs dans le développement de ces stratégies en intégrant des contraintes mécanique afin d'augmenter les performances du transistor MOSFET³ ou en développant un transistor MOS⁴ faible consommation sur substrat SOI⁵ sur un noeud 28 nm. Les composants microélectroniques, sur lesquels un fort travail de miniaturisation avait déjà été réalisé, se sont alors complexifiés du point de vue des mécanismes physiques qu'ils mettent en jeu.

Depuis les années 2010, la rupture avec les conjectures de Moore est devenue significative, amenant avec elle une double problématique. Premièrement, les limites physiques rencontrées en termes de miniaturisation restreignent l'augmentation des performances des composants. D'autre part, les stratégies de développement pour outrepasser ces limites ont un prix croissant, augmentant le coût des fonderies. Consciente de ces difficultés, et des besoins de plus en plus spécifiques d'un grand nombre d'applications, l'industrie microélectronique a pris la décision forte d'inverser sa stratégie. Dans sa feuille de route, publiée en 2016 [Semiconductor Industry Association 2016], elle officialise que la production sera désormais au service des applications. Cette logique, nommée "More than Moore", ne donne plus la priorité à la miniaturisation et la performance, mais à l'enrichissement des fonctionnalités des circuits intégrés en réponse aux besoins de développement d'applications spécifiques. Depuis, c'est notamment l'IoT⁶, les capteurs et mémoires embarquées qui ont bénéficié d'un essor important, devenant les pilotes du marché de la microélectronique [Arnaud 2018].

La complexification des dispositifs :

Les choix stratégiques successifs ont donc eu une incidence sur les dispositifs fabriqués. Si la tendance de miniaturisation est observée depuis

2. *International Business Machines*

3. *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*

4. *Metal Oxide Semiconductor*

5. *Silicon On Insulator*

6. *Internet of Things*

plusieurs décennies, le changement de stratégie qui traverse l'industrie microélectronique est plus récent. Il adresse désormais les fabricants de composants électroniques à des problématiques spécifiques à chaque application, complexifiant les circuits intégrés. Dans ce contexte, *ST-Microelectronics* a récemment développé un microcontrôleur basé sur la co-intégration des technologies CMOS⁷ et PCRAM⁸. Ce dispositif, qui s'adresse au marché automobile, ajoute aux fonctions logiques du CMOS la fonctionnalité de mémoire embarquée, nécessaire pour la mise en place de systèmes tels que l'optimisation de la consommation de carburant, ou de récupération d'énergie. La technologie PCRAM repose sur la capacité de son matériau constituant à changer d'état cristallin. Basée sur l'alliage ternaire de Ge-Sb-Te, les propriétés des états amorphe (RESET) et cristallin (SET) de la mémoire dépendent à la fois de la stoechiométrie initiale de l'alliage, de la microstructure polycristalline formée et de la diffusion des espèces chimiques au cours du cycle de vie de la mémoire. L'interconnexion entre la chimie du matériau et sa microstructure joue un rôle crucial qui affecte ses propriétés. Ainsi, ces deux paramètres et leurs interactions sont étudiés afin d'adapter cette technologie au cahier des charges imposé. La tendance générale de complexification des systèmes face à des problématiques spécifiques nécessite alors l'accompagnement de méthode de caractérisation adaptée aux multiples mécanismes physiques mis en jeu et à la miniaturisation des composants. Une illustration de cela peut être donnée par les dimensions très réduites du point mémoire des PCM qui affectent les transferts thermiques, mécanismes clés pour le contrôle du changement de phase des cellules.

De nouveaux besoins de caractérisation :

La microscopie électronique en transmission, de par sa capacité à observer un échantillon avec une résolution atomique, constitue un support incontestable depuis de nombreuses années dans l'industrie du semi-

7. *Complementary Metal Oxide Semiconductor*

8. *Phase Change Random Access Memory*

conducteur. Les multiples caractérisations qu'elle permet de réaliser en termes de chimie, de déformation, de microstructure, sont d'une grande utilité pour accompagner le développement des dispositifs ou le contrôle de leur production. Cependant, l'échelle des dispositifs se faisant de plus en plus réduite, et leur fonctionnement mettant en jeu des interactions entre chimie et structure, l'application successive de techniques trouve ses limites. Tout d'abord, le manque de cohérence spatiale entre les données issues de différentes techniques limite la compréhension des interactions physiques en jeu. C'est notamment le cas lorsque l'état de déformation, ou la microstructure d'un matériau, est lié à la diffusion des espèces chimiques qui le compose. Dans de tels cas, la réalisation d'une cartographie de déformation, ou de phase cristallographique peut être difficilement corrélable avec une cartographie chimique obtenue par une analyse ultérieure. La difficulté à scanner exactement la même zone, associée au risque d'une dérive mécanique de l'échantillon lors des acquisitions, devient d'autant plus pénalisant que l'échelle des composants se réduit. La cohérence spatiale limitée entre les jeux de données obtenus entache alors notre capacité à mettre en lien ces résultats. Ensuite, l'exposition répétée d'un échantillon sous le faisceau d'électrons risque d'endommager ou d'altérer ce-dernier, rendant impossible la comparaison entre les différentes données acquises. La sensibilité d'un matériau lorsqu'il est exposé au faisceau électronique peut se manifester par : (i) l'apparition de contamination, (ii) la migration d'espèces chimiques, ou même (iii) la déformation de certaines couches et interfaces. Si certains échantillons sont plus ou moins sensibles, une acquisition simultanée garantit que les signaux de diffraction et de rayons X caractérisent un même état de l'échantillon. Enfin, la pluralité des acquisitions entraîne un allongement du temps d'utilisation de l'équipement, évitable par la mise en place d'acquisitions simultanées. Les expériences de microscopie pouvant, de par leur complexité, être chronophages, le gain de temps est un paramètre important s'il permet de laisser place à des caractérisations complémentaires. De manière plus général, les équipements de microscopies étant occupés presque sans discontinuités, la réduction du temps d'acquisition permettrait à un plus grand nombre de probléma-

tiques de bénéficier de la force d'analyse de cet instrument.

C'est dans ce contexte que nous proposons une contribution aux besoins de la microscopie électronique. Cette thèse présente la mise en place d'un nouveau système d'acquisition, synchronisant pour la première fois les techniques de diffraction électronique et de spectrométrie des rayons X par dispersion en énergie (EDX), en mode précession. Alors que la diffraction électronique en mode précession (PED⁹) est la technique de référence pour cartographier les déformations d'un matériau ou sa microstructure, l'EDX apporte une analyse précise sur la chimie de l'échantillon.

Dans ce manuscrit, nous présenterons en premier lieu les apports méthodologiques développés. Pour cela, nous interrogerons l'aspect quantitatif des données EDX acquises sur des matériaux monocristallins observés en axe de zone. Dans ces conditions, les électrons tendent à être guidés par les colonnes atomiques qu'ils traversent. Ce phénomène est nommé "canalisation des électrons". Si cette orientation de l'échantillon est indispensable pour la caractérisation de fines couches, de dispositifs, ou dans le cadre d'une acquisition simultanée PED-EDX, elle conduit à une modification du rayonnement X émis, et de l'évaluation de la composition qui en résulte. Afin de pouvoir coupler les informations de composition issues de l'EDX à celle obtenue par PED nous détaillerons les paramètres expérimentaux qui influence cet effet et préciserons la méthodologie développée afin de le corriger. Ensuite, après avoir détaillé la mise en place du système d'acquisition PED-EDX et sa validation sur un échantillon de référence, nous présenterons l'apport d'un couplage PED-EDX sur deux problématiques majeures que rencontre l'industrie microélectronique aujourd'hui. La première problématique étudie la répartition des relaxations mécaniques au sein des systèmes $Ge_{1-x}Sn_x$, qui s'inscrivent dans l'essor de la photonique sur silicium. La faisabilité de tels systèmes repose sur la capacité des industriels à faire croître des couches de $Ge_{1-x}Sn_x$ partiellement relaxées, sans défauts structuraux et présentant une quantité de Sn suffisamment importante. A travers cet exemple d'application, nous illustrons dans ce manuscrit qu'un couplage

9. *Precession Electron Diffraction*

PED-EDX peut s'étendre à la mesure combinée de déformations et de chimie de matériaux déposés par épitaxie. La deuxième problématique porte sur la compréhension des mécanismes physiques de programmation des mémoires embarquées type PCRAM. Cet aspect est aujourd'hui crucial pour permettre l'application de cette technologie dans le secteur automobile qui requiert un cahier des charges strict.

Ces travaux ouvrent la voie à une nouvelle manière d'observer dans un TEM¹⁰ en permettant de limiter l'endommagement des échantillons sous le faisceau, de diminuer le temps d'acquisition, et d'améliorer la compréhension des interactions entre structure et chimie à l'échelle nanométrique.

Plan de thèse :

Ce manuscrit s'articule autour de trois parties : (i) le chapitre 1 présente les bases théoriques nécessaires à la bonne compréhension et au développement de cette thèse, (ii) le chapitre 2 détaille les éléments méthodologiques développés et (iii) le chapitre 3 présente l'application du couplage PED-EDX sur les deux problématiques abordées :

- Dans le chapitre 1, nous introduirons l'état de l'art des techniques de diffraction électronique permettant de caractériser les déformations et la microstructure d'un échantillon. Nous donnerons une vue d'ensemble des techniques de microscopie électronique donnant accès à la mesure de déformations et détaillerons le fonctionnement et l'apport de la PED. Nous présenterons ensuite le système de caractérisation de microstructure A-COM TEM et ses limites pour les cas d'études considérés dans cette thèse. Enfin, nous ferons un état de l'art de la mesure de chimie par EDX, des méthodes de quantifications utilisées, et nous introduirons le phénomène de canalisation des électrons qui peut influencer cette mesure ;

- Le chapitre 2 sera consacré aux éléments méthodologiques dévelop-

10. *Transmission Electron Microscope*

pés. Dans un premier temps, nous présenterons une étude expérimentale détaillée de l'effet de canalisation des électrons et de son impact sur l'aspect quantitatif de l'EDX. Nous mettrons en évidence l'importance de cet effet lors de la mesure simultanée par PED-EDX. Aussi, nous discuterons de l'influence des paramètres d'acquisition (angle d'inclinaison de l'échantillon et angles de convergence et de précession du faisceau d'électrons) et des caractéristiques de l'échantillon (épaisseur massique). Dans ce chapitre, nous discutons des possibilités de corriger cet effet lors de l'étude d'échantillons épitaxiés.

Dans un deuxième temps, nous présenterons le système d'acquisition développé et appliqué au cours des travaux de thèse. Nous introduirons d'abord l'environnement de codage, inclus dans le logiciel Digital Micrograph, puis nous détaillerons ensuite le fonctionnement des étapes principales de l'acquisition et de sa mise en œuvre. Ensuite, nous discuterons des limites du module développé.

Enfin, nous présenterons le premier résultat de l'acquisition simultanée PED-EDX réalisée sur un échantillon SiGe de référence. Nous montrerons que cette analyse valide le fonctionnement du système d'acquisition développé. Nous discuterons l'influence du phénomène de canalisation sur la mesure EDX et des résultats obtenus en comparant la mesure de déformation à des simulations par éléments finis.

- Le chapitre 3 présentera l'application du système d'acquisition PED-EDX sur deux matériaux. Tout d'abord, présenterons les résultats obtenus sur deux architectures de $Ge_{1-x}Sn_x$ en compétition pour la réalisation de composants pour application laser. Nous montrerons que les développements méthodologiques précédemment réalisés permettent un couplage des deux techniques et une quantification précise des matériaux épitaxiés. Par ailleurs, le couplage des informations de chimie et de déformations montrent qu'une analyse fine de l'évolution de l'état mécanique du matériau est réalisable. Ainsi, la quantité de Sn et la répartition des relaxations dans le matériau, caractéristiques essentielles de l'échantillon, peuvent être caractérisées avec précision.

La suite du chapitre sera consacrée aux résultats obtenus sur des com-

posants PCRAM. Nous montrerons que l'acquisition simultanée PED-EDX nous a aidé à mieux comprendre les mécanismes de programmation de l'état RESET, notamment en nous permettant d'identifier les phases formées et leur distribution dans un dispositif industriel. Nous décrirons la microstructure permettant à la cellule mémoire de répondre au cahier des charges attendu, mettant également en lumière les mécanismes pouvant conduire à un dysfonctionnement du dispositif.

Chapitre 1

Techniques et caractérisation

Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques de microscopie électronique en transmission applicables à (i) la mesure de déformations, (ii) l'analyse de microstructure et (iii) la mesure de composition chimique. Dans chaque cas, nous proposerons un état de l'art des techniques existantes et détaillerons avec plus d'attention celles appliquées dans ces travaux de thèse. A noter que les modes de fonctionnement des microscopes décrits correspondent à des instruments *ThermoFisher*.

1.1 Caractérisation des déformations

1.1.1 Microscopie électronique à haute résolution

La HREM¹ est une technique permettant de visualiser la structure atomique d'un échantillon. Cette technique peut être réalisée de deux manières différentes, en fonction du choix d'utilisation du mode TEM² ou STEM³. Nous parlerons en conséquence de HRTEM⁴ ou de HRSTEM⁵. Dans les deux cas, le calcul de la déformation est réalisé par comparaison des distances interatomiques mesurées, en prenant comme référence une zone dont le niveau de déformation est connu ou nul.

La technique HRTEM consiste en une utilisation du TEM à fort grandissement qui permet d'observer la structure atomique d'un échantillon. En

1. *High Resolution Electron Microscopy*
2. *Transmission Electron Microscope*
3. *Scanning Transmission Electron Microscopy*
4. *High Resolution Transmission Electron Microscopy*
5. *High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy*

mode TEM traditionnel, les premières lentilles condenseurs 1 (C1) et 2 (C2) sont ajustées afin d'illuminer l'échantillon sur une zone de plusieurs micromètres avec un faisceau d'électrons quasi-parallèle (**Figure 1.1a**). Elle se différencie ainsi du mode STEM dans lequel le faisceau est convergent. Le faisceau électronique, lors de son interaction avec l'échantillon, peut interagir de manière élastique (sans transfert d'énergie) ou inélastique (avec transfert d'énergie) avec la matière. Parmi les interactions élastiques figure le phénomène de diffraction, qui traduit la déviation des électrons par le réseau périodique d'un échantillon cristallin. Ce phénomène permet d'observer une figure de diffraction, alors formée par les faisceaux diffractés et transmis dans le plan focal arrière de la lentille objectif, et qui est utilisée comme source d'imagerie. Pour une imagerie classique, un diaphragme est inséré afin de récupérer soit le faisceau transmis (imagerie BF⁶) soit des faisceaux diffractés (imagerie DF⁷). En insérant un diaphragme de diamètre plus important, une image à haute résolution qui résulte des interférences entre les électrons diffractés par les atomes de l'échantillon et le faisceau transmis est obtenue. De cette manière, le contraste rend compte du retard de phase propre à chaque faisceau diffracté et qui trouve son origine dans la différence de chemin parcouru. Ce contraste, représentatif de la diffraction des électrons par l'échantillon, est donc bien représentatif de la structure atomique observée.

Si l'image haute résolution rend bien compte de la structure atomique de l'échantillon, son analyse reste complexe du fait de la dépendance du contraste avec l'épaisseur de la lame et des conditions d'observation (orientation, mise au point ("focus"), aberrations) pour une composition donnée. A titre d'exemple, nous montrons en **Figure 1.1b** que, pour différentes valeurs d'épaisseur d'un même cristal et de décalage par rapport à la mise au point ("defocus"), les valeurs maximales de contraste peuvent correspondre aux colonnes atomiques, aux espaces entre les colonnes, ou aux deux. Ainsi, pour une interprétation fiable de la struc-

6. *Bright Field*

7. *Dark Field*

ture atomique, il est nécessaire de réaliser des simulations prenant en compte la structure du cristal, son interaction avec le faisceau électronique, et de vérifier la correspondance avec l'expérimentation. Ainsi, il a été démontré qu'une analyse sur un échantillon d'épaisseur constante, et en axe de zone, permettait d'extraire une information quantitative de ces images [Hýtch 1998]. Notamment, l'avènement des canons à émission de champ (FEG⁸) associés aux correcteurs d'aberrations d'images ont permis d'augmenter la bande passante de la fonction de transfert de contraste de phase (i.e de collecter un plus grand nombre de fréquences) [Haider 1998].

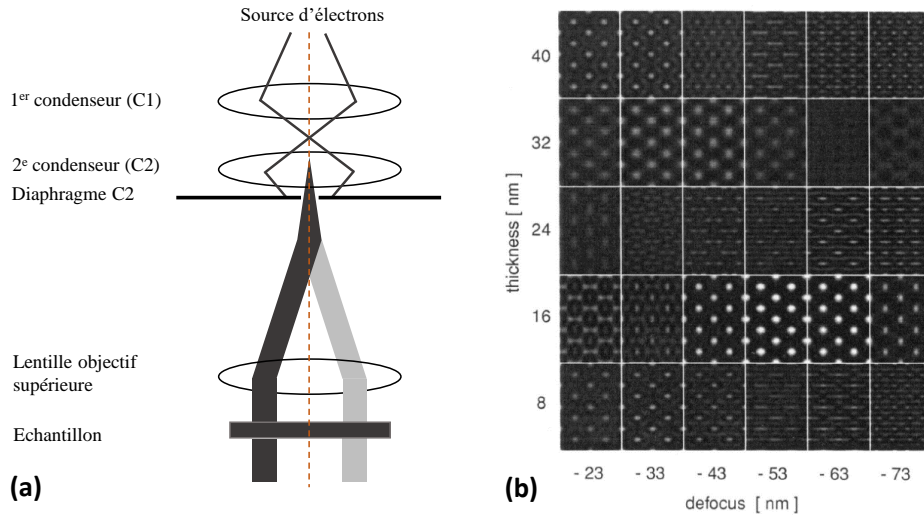


FIGURE 1.1 – (a) Schéma d'un microscope électronique en transmission en mode TEM, (b) image HRTEM obtenue sur un échantillon de Fe_3Al pour différentes valeurs d'épaisseur d'échantillon et de defocus et reproduite à partir de "Lattice imaging in transmission electron microscopy", par Karlík, M. (2001).

Comme nous l'avons expliqué, la technique HRTEM permet une caractérisation précise de la structure atomique d'un échantillon, ainsi qu'une analyse quantitative de son état de déformation. Cependant, du fait de la dépendance du contraste de phase vis-à-vis de plusieurs paramètres, une certaine complexité demeure dans l'analyse. Le développement de l'imagerie par diffusion incohérente, largement portée par l'avènement des détecteurs HAADF⁹, permet aujourd'hui d'obtenir une image immédiatement interprétable.

8. *Field Emission Gun*

9. *High Angle Annular Dark Field*

Comme la HRTEM, la technique HRSTEM consiste en une utilisation du TEM à fort grandissement dans le but d'observer la structure atomique d'un échantillon. Cependant, la configuration du microscope utilisée est différente (**Figure 1.2a**). Dans ce mode de fonctionnement, un système de déflectrices électrostatiques permet de balayer l'échantillon avec un faisceau d'électrons concentré en un point. C'est cette sonde, dont les dimensions sont de l'ordre de l'angström (Å), qui déterminera en partie la résolution de l'image. En chaque point, le détecteur HAADF collecte les électrons déviés à grands angles (**Figure 1.2b**). La diffusion d'un électron à grand angle survient lorsqu'un électron interagit avec un noyau atomique, chargé positivement. La forte interaction coulombienne qui survient produit une déviation à grand angle. Ce type d'interaction est donc d'autant plus fort que le numéro atomique de l'atome (Z) est grand. Ainsi, une image dont le contraste est très fortement dépendant du numéro atomique est obtenue. De par la nature du signal recueilli, le technique HRSTEM assure une non-inversion des contrastes lorsque l'épaisseur ou le *defocus* varie, facilitant grandement l'analyse des images acquises. De même que pour le HRTEM, l'utilisation de FEG et de correcteurs d'aberrations permet aujourd'hui de réaliser une mesure avec la même résolution spatiale et précision de mesure de déformation qu'en HRTEM. La principale limite de l'HRSTEM, pour une analyse quantitative, vient des distorsions provoquées par le système de balayage des bobines, à laquelle une correction systématique peut être apportée [Sanchez 2006]. D'autre part, si la dérive spatiale de l'échantillon est également une source d'erreur, différentes approches ont été proposées [Rouvière 2011, Braidy 2012, Zuo 2014] afin de corriger cela.

Qu'il s'agisse d'une image HRTEM ou HRSTEM, deux principales méthodes existent afin de calculer l'état de déformation de l'échantillon :

Repérage des maxima de contraste

Le repérage des maxima, nommé "*peak finding*", est une méthode d'appréciation des distances interatomiques par détection des maxima de contraste. Elle s'applique donc dans l'espace direct, contrairement à l'approche d'analyse de phase géométrique, comme nous le verrons. Cette

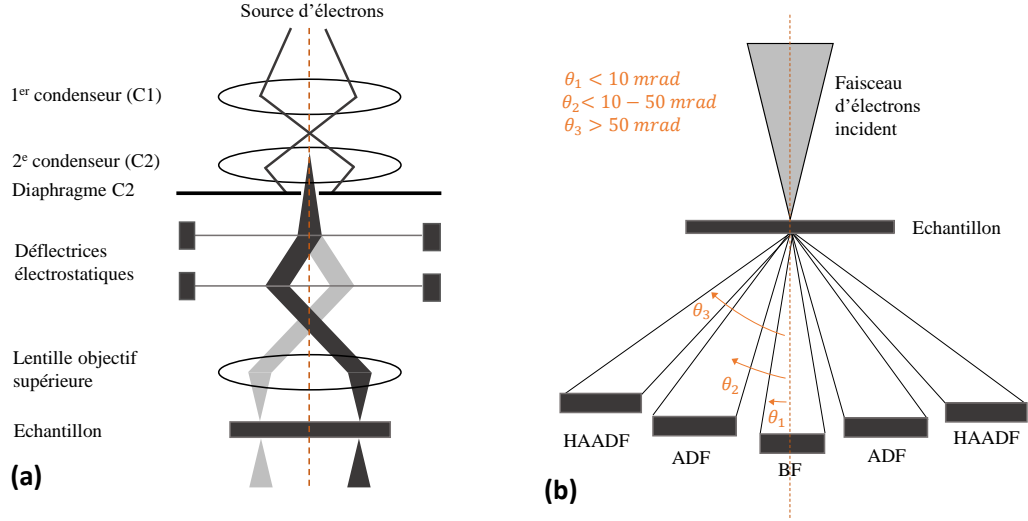


FIGURE 1.2 – Schéma (a) d'un microscope électronique en transmission en mode STEM et (b) des angles de déviation du faisceau d'électrons collecté pour les différents modes d'imageries.

méthode procède par comparaison des distances entre deux colonnes atomiques voisines. Pour cela, une zone de référence est choisie. Cette dernière une distance interatomique de référence est extraite. Cette distance est ensuite soustraite à celles mesurées sur le reste de l'image. Cette opération permet alors d'obtenir le champ de déplacement atomique [Bierwolf 1993]. Le tenseur 2D des déformations est alors calculé à partir des équations suivantes :

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.1)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.2)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.3)$$

Avec D_{ij} la dilatation de la maille, ϵ_{ij} la déformation axiale (si $i = j$) ou le cisaillement (si $i \neq j$), ω_{ij} la rotation, $u_{i,j}$ le déplacement atomique, x_{ij} les axes du repère choisi.

Du fait de la sensibilité de cette technique au bruit contenu par l'image traitée, des méthodes de pré-filtrage ont été proposées telles

que l'utilisation de filtres de Wiener [Wiener 1950], Gaussien ou passe-bas. Ces méthodes permettent d'optimiser la détection des maxima de contraste en améliorant le ratio signal sur bruit. Par la suite, différents algorithmes de détection ont été développés [Rosenauer 1996, Du 2002, Galindo 2007]. La méthode de détection des maxima des contrastes reste cependant très sensible aux défauts de l'image et l'analyse complète est chronophage. Il est cependant à noter qu'elle s'est montrée particulièrement adaptée pour l'étude d'interfaces ou de dislocations [Galindo 2007].

Analyse de phase géométrique

L'analyse de phase géométrique (GPA¹⁰) [Takeda 1996, Hÿtch 1998] consiste à filtrer l'image haute résolution obtenue dans l'espace réciproque. La première étape est l'application d'une transformée de Fourier, permettant de déterminer les réflexions de Bragg des ondes formant l'image HREM considérée. Ensuite, par l'application d'un masque (Gaussien, Lorentzien), l'image est filtrée selon une réflexion représentative d'une famille de plan cristallin. C'est alors le déplacement de cette famille de plan qui est étudié. En considérant une zone de référence non déformée (ou de déformation connue), il est alors possible de déterminer le tenseur des déformations. Ci-dessous, nous reprenons le formalisme proposé par Hÿtch [Hÿtch 1998] afin de préciser le fondement physique sur lequel repose les principales étapes de la GPA.

Dans l'espace direct, les pixels d'une image peuvent être définis par leur position \vec{r} et leur intensité $I(\vec{r})$. Dans l'espace réciproque, le réseau périodique d'une image HRSTEM d'un cristal présente un ensemble de réflexions de Bragg. Les périodicités de ce-dernier peuvent être décrites par un vecteur \vec{g} . En masquant les fréquences autour de \vec{g} , un filtre dans l'espace réciproque est réalisé. La transformée de Fourier inverse permet alors de décomposer $I(\vec{r})$ [Hÿtch 1998] :

$$I(\vec{r}) = 2A_G(\vec{r})\cos[2\pi\vec{g}\cdot\vec{r} + P_g(\vec{r})] \quad (1.4)$$

10. Geometrical Phase Analysis

Avec A_g l'amplitude du signal et P_g sa phase. Le terme de phase, nommée phase géométrique, dépend des plans (hkl) considérés de la manière suivante :

$$P_G(\vec{r}) = -2\pi\vec{g}_{hkl}.\vec{u}_{hkl} \quad (1.5)$$

Avec \vec{u}_{hkl} le déplacement des plans cristallins considérés. En introduisant les vecteurs de base du réseau direct \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , l'équation peut être renversée. Par ailleurs, en considérant deux fréquences spatiales non colinéaires (\vec{g}_1 et \vec{g}_2) le champ des déplacements peut être obtenu :

$$u(\vec{r}) = -\frac{1}{2\pi}(P_{g_1}^g(\vec{r}).\vec{a}_1 + P_{g_2}^g) \quad (1.6)$$

A partir de la mesure du champ des déplacements, et des équations (1.1)-(1.3), le tenseur des déformations peut être calculé.

Dans une étude visant à comparer les techniques de mesure de déformation dans un TEM, cette méthode a par exemple été appliquée sur un échantillon comprenant plusieurs fines couches de SiGe [Cooper 2016]. Nous reprenons en Figure 1.3 les résultats obtenus dans cette étude afin de donner une illustration des différentes étapes de la GPA. Dans le cadre de cette étude, il est démontré qu'une mesure de déformation précise à 2.10^{-3} est atteignable en HRSTEM. D'autres exemples de la littérature renseignent également une précision 2.10^{-3} [Béché 2013], avec une résolution inférieure à 2nm en HRSTEM comme en HRTEM [Hüe 2008, Vajargah 2011].

1.1.2 Diffraction électronique en faisceau convergent

La diffraction électronique en faisceau convergent (CBED¹¹) est une des plus anciennes techniques utilisées pour réaliser des mesures de déformation [Kossel 1939]. Elle est réalisée en utilisant un angle de convergence compris entre 5 et 20 mrad [Béché 2013] et un faisceau focalisé. La figure de diffraction obtenue est alors composée de disques de dif-

11. *Convergent Beam Electron Diffraction*

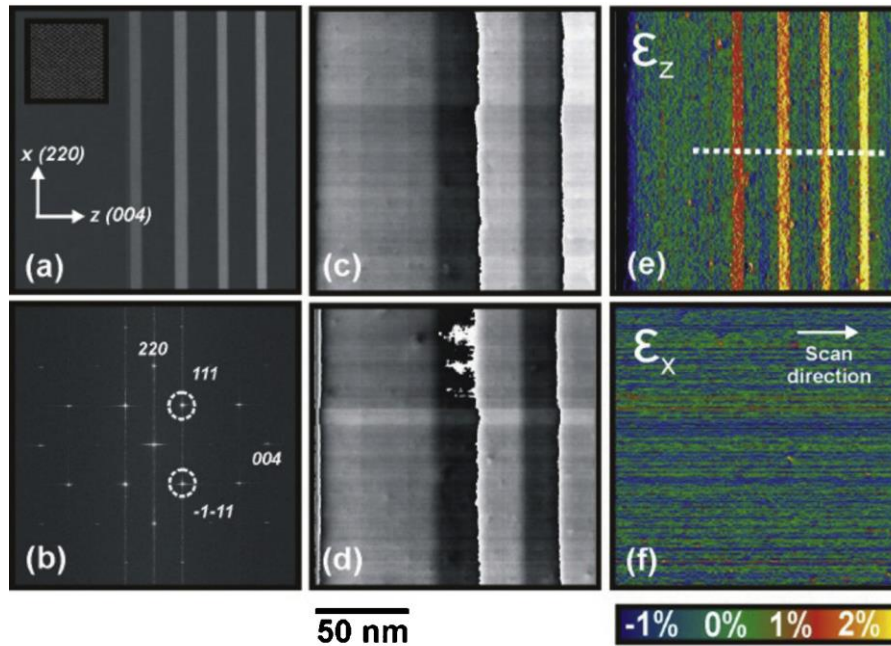


FIGURE 1.3 – (a) image HRSTEM HAADF d'un échantillon composé d'un substrat silicium et de quatre couches de SiGe, (b) la transformée de Fourier correspondante, (c,d) images de phase réalisées à partir de la famille de plans 111, (e,f) cartographies de déformation dans les directions z (direction de croissance) et x (perpendiculaire à la direction de croissance). Image reproduite à partir de "Strain mapping of semiconductor specimens with nm-scale resolution in a transmission electron microscope", par Cooper, D (2015).

fraction larges, contenant des variations de contraste (**Figure 1.4**). Ces contrastes, nommés "lignes de défauts" dans le faisceau transmis ou "lignes d'excès" dans les faisceaux diffractés, sont étudiés dans le cadre d'une mesure de déformation.

Du fait de l'amincissement de l'échantillon, un relâchement des conditions de Bragg est observé. Le réseau réciproque ne présente plus des nœuds ponctuels mais des bâtonnets allongés dans la direction de l'amincissement. En conséquence, la sphère d'Ewald intercepte un plus grand nombre de point du réseau réciproque, ce qui se traduit par un nombre de réflexions observées plus important (**Figure 1.6a**). En pratique, la figure de diffraction recueillie contient alors plus de faisceaux diffractés. Cependant, lorsqu'un plan (hkl) satisfait exactement les conditions de Bragg, l'intensité diffractée est plus importante. Dans ce cas, il se forme une ligne d'excès dans les faisceaux diffractés, dont la position dépend



FIGURE 1.4 – Cliché de diffraction CBED obtenu sur du Si [111]. Image reproduite à partir de "Transmission electron microscopy : a textbook for materials science", par Carter, C. B., & Williams, D. B. (2011).

des paramètres cristallins du matériau étudié. La somme des intensités diffractées devant rester constante, cela se traduit également par l'apparition d'une ligne de défaut dans le faisceau transmis. C'est particulièrement la position des lignes HOLZ¹² qui est étudiée (**Figure 1.4b**), puisqu'elles présentent l'avantage d'être fines. Ceci est réalisée via l'application d'une transformée de Hough, par exemple [Béché 2013].

Afin d'obtenir le tenseur des déformations de la zone étudiée, plusieurs étapes sont nécessaires. La première consiste en l'acquisition de cliché CBED dans la zone que d'intérêt. Ensuite, un cliché CBED de référence doit être acquis dans une région non déformée, mais avec les mêmes conditions expérimentales. Il convient alors de comparer la position des lignes HOLZ des clichés de diffraction expérimentaux à des simulations. Ces dernières sont réalisées en s'appuyant sur la théorie dynamique, c'est à dire en prenant en compte la diffraction multiple des électrons (voir **Figure 1.5a-c**). La position des HOLZ étant très affectée par de faibles variations des paramètres du réseau cristallin, c'est la mesure de ces positions qui permet une détermination précise de l'état

12. *High Order Laue zone*

de déformation du matériau. Cette mesure est réalisée par comparaison des clichés CBED expérimentaux et simulés. La simulation prenant en compte la structure du cristal, elle permet de déterminer tenseur des déformations 3D.

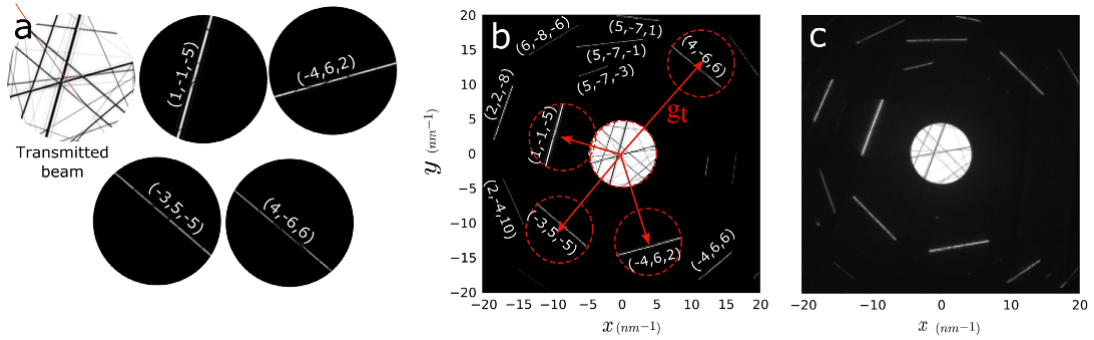


FIGURE 1.5 – (a) Cliché de diffraction CBED simulé par la théorie dynamique des (méthode des ondes de Bloch). Le disque supérieur gauche correspond au faisceau transmis et les autres disques à des faisceaux diffractés dont le vecteur de diffraction g est donné entre parenthèses. (b) Reconstruction du cliché CBED obtenu en translatant chaque disque par un vecteur \vec{g}_t et (c) cliché CBED expérimental obtenu sur un cristal de silicium. Image reproduite à partir de "Towards a full retrieval of the deformation tensor F using convergent beam electron diffraction", par Martin, Y. (2016).

Le CBED est une technique permettant une mesure très précise des déformations avec une précision de 1.10^{-4} [Armigliato 2006, Brunetti 2010] et une résolution spatiale de 2 nm [Béché 2013]. Cependant, elle nécessite des épaisseurs de lame supérieure à 200 nm [Senez 2003] afin de limiter les effets de relaxation de lame qui provoque un élargissement des lignes HOLZ. Par ailleurs, cette technique nécessite de travailler en dehors de l'axe de zone, ce qui peut être problématique lors de l'étude de dispositifs ou d'interfaces.

1.1.3 Holographie électronique en champ sombre

L'holographie électronique, dont le principe a été inventé en 1948 [Gabor 1948], consiste en un processus d'interférence et de reconstruction permettant d'accéder à la phase des ondes. Depuis sa création, l'holographie électronique s'est largement développée et une vingtaine de configurations TEM ont été explorées afin de mettre en place cette technique [Cowley 1992]. Son adaptation à la mesure de déformations, à travers l'émergence de l'Holographie électronique en champ sombre

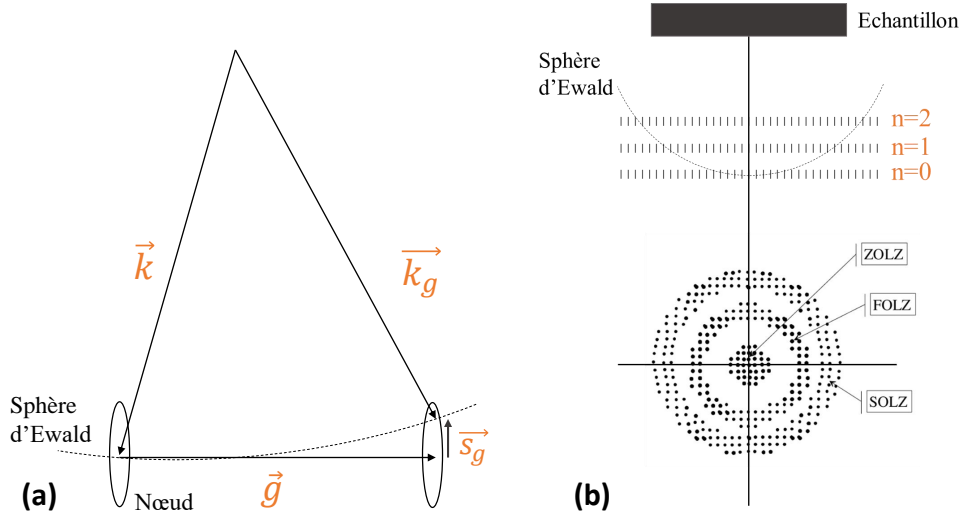


FIGURE 1.6 – (a) Interception des nœuds de la ZOLZ dans l'espace réciproque par la sphère d'Ewald avec \vec{g} le vecteur d'onde incident, \vec{s}_g l'écart d'excitation de \vec{g} , (b) interception des nœuds d'ordre 0 à 2 par la sphère d'Ewald et leur correspondance sur un cliché de diffraction.

(DFEH¹³) est récente. Elle a été développée au CEMES de Toulouse en 2008 [Hýtch 2008, Hýtch 2013] et appliquée à diverses problématiques de l'industrie microélectronique. Nous pouvons notamment citer, à titre d'exemple, l'étude des déformations induites lors de la fabrication de transistors FDSOI¹⁴ [Boureau 2016].

Par holographie, nous désignons donc l'enregistrement d'une figure d'interférence. Dans le cas de l'holographie en champ sombre, la figure résulte de l'interférence entre des faisceaux diffractés par une région contrainte et une région relaxée (**Figure 1.7**). Pour cela, il est nécessaire que ces deux zones soient juxtaposées et présentent la même orientation cristalline. Cette condition est cependant très régulièrement vérifiée, notamment dans le cas d'utilisation de matériaux semi-conducteurs avec l'utilisation répandue des substrats silicium. La DFEH est généralement appliquée hors de l'axe optique afin d'éviter l'apparition d'une image conjuguée et défocalisée lors de la reconstruction [Cowley 1992], ce qui est un problème inhérent à l'holographie *in-line*. L'interférence est alors réalisée par un biprisme de Möllenstedt [Möllenstedt] auquel

13. *Dark Field Electron Holography*

14. *Fully Depleted Silicon On Insulator*

un potentiel permettant d'infléchir la trajectoire des ondes est appliqué. La figure d'interférence obtenue, similaire à celle obtenue en HRTEM, peut alors être traitée par la méthode GPA (présentée en partie 1.1.1, page 14) afin d'accéder au déphasage de l'onde ayant traversé la région déformée. L'évolution du déphasage permet ensuite de déterminer la déformation de la zone.

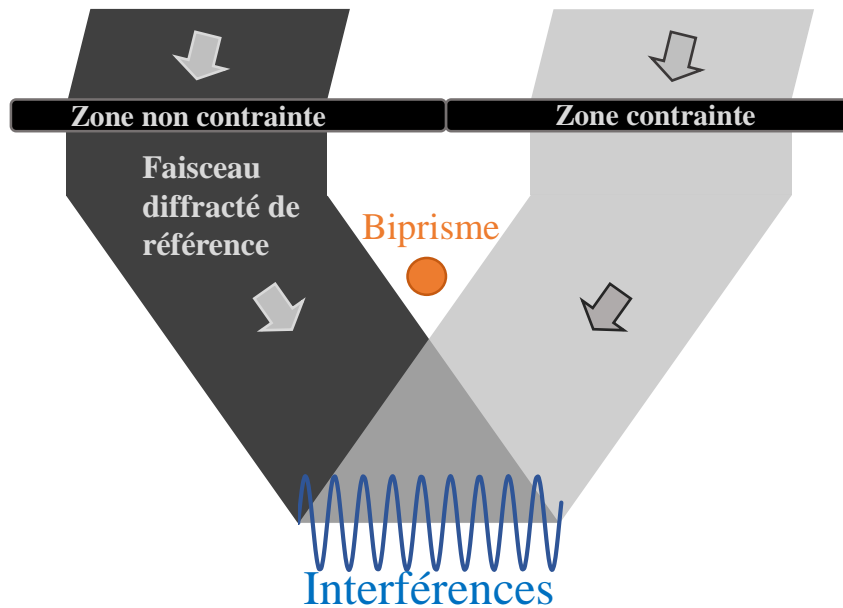


FIGURE 1.7 – Principe de la DFEH dans lequel la figure résultant de l'interférence des faisceaux diffractés par une zone de référence et par la zone d'intérêt est collectée.

Si la DFEH s'est rapidement développée, c'est parce qu'elle permet notamment d'obtenir des cartographies sur un champ de vue important ($100 \times 100 \text{ nm}^2$ ([Béché 2013])) tout en maintenant une très bonne résolution spatiale (1 nm ([Béché 2013])). Les deux atouts de cette technique ont notamment été illustrés à travers son application sur un échantillon constitué de transistors contraints sur silicium [Hýtch 2008], repris en (**Figure 1.8**).

Par ailleurs, il est à noter que le remplacement de la lentille objectif par une lentille de Lorentz permet d'accroître le champ de vue de cette technique. Ainsi, des cartographies de $1 \times 1 \text{ } \mu\text{m}^2$ [Béché 2013] peuvent être réalisées avec une résolution spatiale de 6 nm [Hýtch 2008]. Dans

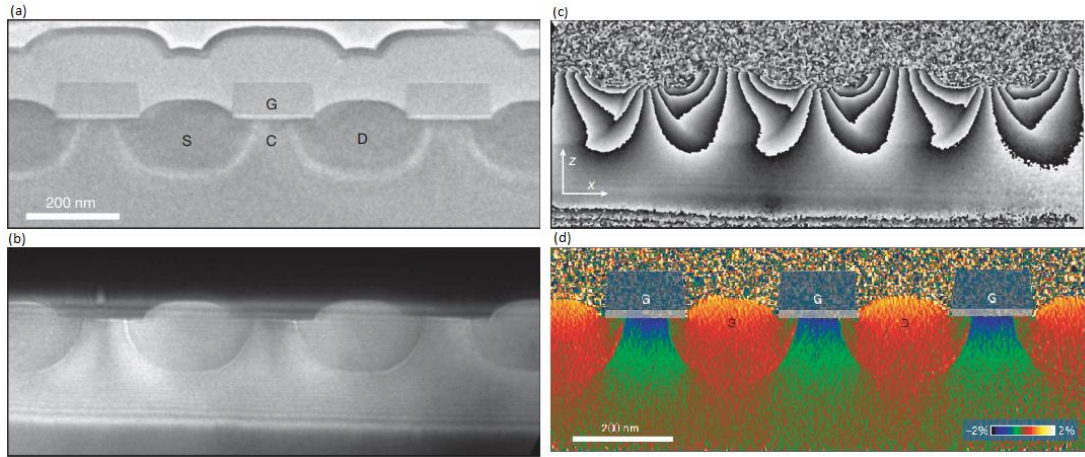


FIGURE 1.8 – (a) image en champ clair (Bright Field) de transistors contraints sur silicium. Les axes x , y et z sont parallèles aux directions $[220]$, $[110]$ et $[002]$. (b) hologramme en champ sombre pour le faisceau diffracté (220) , (c) image de phase calculée à partir de (b). (d) déformation dans la direction x . Image reproduite à partir de "Nanoscale holographic interferometry for strain measurements in electronic devices", par Hÿtch, M. (2008).

les deux cas, la précision de cette technique sur la mesure de déformation est évaluée à $2 \cdot 10^{-4}$ [Cooper 2009]. Par ailleurs, le potentiel électrostatique et le champ magnétique, influençant le déphasage des ondes [Tonomura 1982], peut causer une mauvaise estimation de la phase géométrique. Ceci peut notamment être le cas pour l'étude de matériaux dopés ou ferromagnétiques.

1.1.4 Nano diffraction

La technique

La nano-diffraction (NBED¹⁵) est une technique de diffraction réalisée avec un faisceau quasi parallèle, concentré sur quelques nanomètres, et un échantillon orienté en axe de zone. En balayant la zone d'intérêt, un cliché de diffraction par point est acquis, formant un jeu de données en 4 dimensions. Ce principe d'acquisition est généralement désigné par le terme 4D-STEM [Ophus 2019].

La technique NBED, dans un premier temps, a été utilisée pour la carac-

15. *Nano Beam Electron Diffraction*

térisation de structure cristalline [Rauch 2014], comme nous le verrons dans la partie 1.2 (page 27). Les premiers profils de déformations par NBED ont été réalisés en 2005 [Usuda 2005] via l'étude de transistor MOSFET¹⁶ à canal contraint. Par la suite, il a été démontré que de larges cartographies pouvaient être réalisées avec une résolution spatiale de 3 nm et une sensibilité de 6.10^{-4} [Béché 2009a]. Cependant, c'est véritablement avec l'utilisation de la précession [Vincent 1994] que cette technique permettra d'obtenir une résolution de 2 nm avec une précision de 2.10^{-4} et une bonne robustesse face à de légères variations des conditions expérimentales [Rouviere 2013] (orientation, épaisseur de l'échantillon...).

La mesure de déformation par PED¹⁷ procède par analyse de la position des tâches de diffraction de la ZOLZ¹⁸, sensibles aux déformations. Pour cela, il est nécessaire de comparer la position des disques de diffraction dans une région déformée à la position des mêmes disques dans une région dont l'état de déformation est connu ou nul. Contrairement à la DFEH, ces deux régions n'ont pas à être juxtaposées, même s'il est préférable que ces deux zones restent proches afin de présenter la même épaisseur de lame.

Une difficulté expérimentale de cette technique provient (i) de l'écart aux conditions de Bragg (\vec{s}_g) et (ii) des effets dynamiques des électrons, qui causent des variations de contrastes observables dans les disques de diffraction (*Figure 1.9*). Il est à noter que, même dans un cadre cinématique (i.e sans diffraction multiple), les variations de contrastes qui doivent être observées mènent à une difficulté théorique. En effet, chaque disque diffracté ayant un écart aux conditions de Bragg propre, cela conduit à une non-périodicité des maxima d'intensités [Rouviere 2013]. Cependant, les contours des disques de diffraction, pour leur part, forment un réseau périodique.

La précession

La précession a été proposée par R. Vincent et P.A. Midgley en 1994

16. *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*

17. *Precession Electron Diffraction*

18. *Zero Order Laue zone*

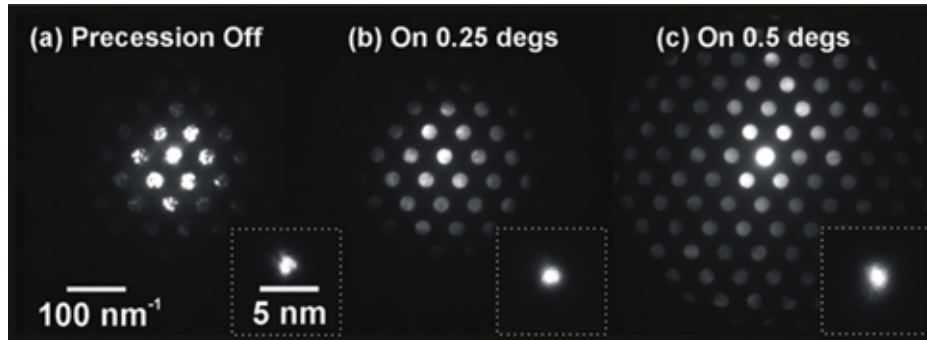


FIGURE 1.9 – Clichés de diffraction obtenu sur du silicium (a) sans précession et avec des angles de précession de (b) $0,25^\circ$ et (c) $0,5^\circ$. Pour chaque cliché, une image de la sonde est donnée afin d'indiquer la taille de cette dernière. Image reproduite à partir de "Strain mapping of semiconductor specimens with nm-scale resolution in a transmission electron microscope", par Cooper, D (2015).

[Vincent 1994]. Par ce terme, nous désignons le mouvement de rotation du faisceau d'électrons autour de l'axe optique du microscope. Au-dessus de l'échantillon, les déflectrices électrostatiques appliquent un mouvement périodique de rotation au faisceau. Pour des conditions d'acquisition classique, un angle de $0,5^\circ$ par rapport à l'axe optique et une période de révolution de quelques millisecondes peuvent être considérés. Après avoir traversé l'échantillon, des bobines compensent le déplacement du faisceau incident pour former la figure de diffraction (*Figure 1.10*).

Pour la mesure de déformations, la précession présente trois grands avantages [Vincent 1994] :

- Du fait du mouvement de rotation appliqué au faisceau d'électron, la sphère d'Ewald intercepte un plus grand nombre de nœuds du réseau réciproque. En conséquence, un plus grand nombre de réflexions sont observables sur un cliché de diffraction obtenu par diffraction électronique en mode précession (PED) (visible sur la *Figure 1.9*).
- Du fait de l'inclinaison du faisceau d'électrons, celui-ci sort de sa position d'axe de zone. En conséquence, une réduction des variations d'intensité causées par les effets de diffraction multiple est observée (*Figure 1.9*).
- La précession permet une intégration des intensités sur une ou plusieurs périodes. Ainsi, l'intensité obtenue dans un disque de diffraction est homogène (*Figure 1.11*).

La PED, lorsqu'elle est appliquée pour la mesure de déformation, est

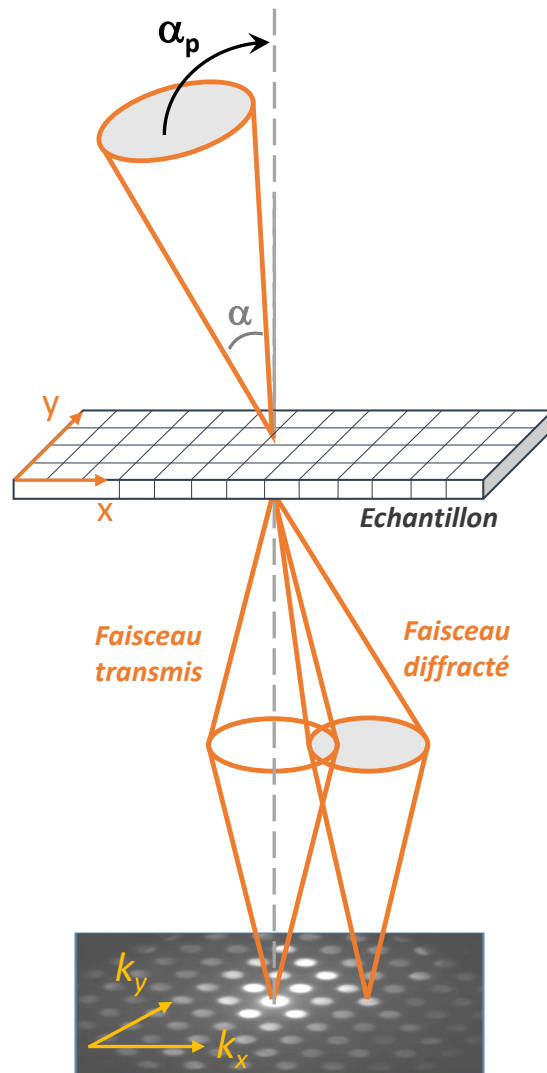


FIGURE 1.10 – Principe de fonctionnement de la PED avec α_p l'angle de précession et α l'angle de convergence du faisceau d'électrons.

réalisée avec un angle de convergence plus élevé que dans le cas d'une analyse de phase ou d'orientation, réalisée avec un faisceau quasi-parallèle. De cette manière, nous obtenons (i) des disques de diffraction plus grands, ce qui permet une meilleure localisation de ceux-ci lors de l'analyse des clichés de diffraction et (ii) une meilleure résolution spatiale. Par exemple, il a été observé qu'un angle de convergence de 2,4 mrad permettait d'atteindre une taille de sonde de 2,1 nm avec un angle de précession de $0,5^\circ$ [Cooper 2015, Cooper 2016].

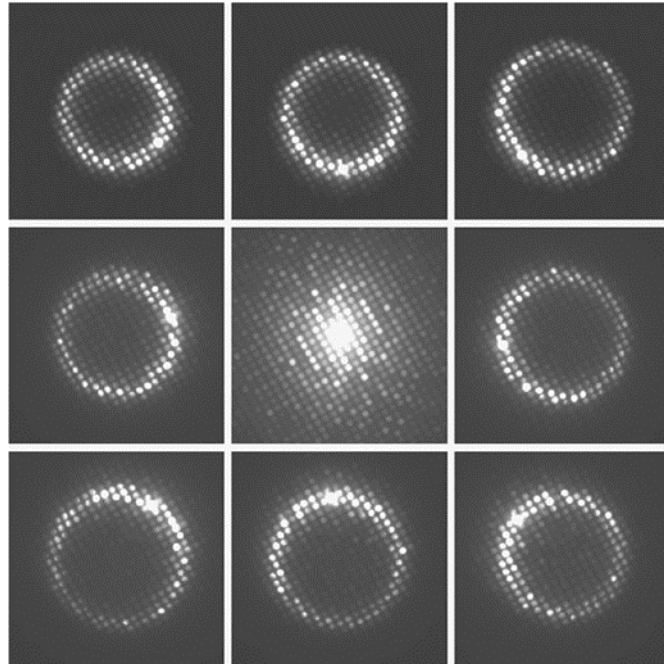


FIGURE 1.11 – Clichés de diffraction obtenus pour différentes positions du faisceau d'électrons au cours d'une période de précession réalisée avec un angle de précession de $1,5^\circ$. Ces clichés ont été obtenus sur un échantillon de bismuth et de maganite. Le cliché de diffraction final obtenu par précession est montré au centre. Image reproduite à partir de "Precession electron diffraction—a topical review", par Midgley, P. A. (2015).

Mesure de déformation à partir des clichés de diffraction

Comme nous l'avons précisé, le contour de disques de diffraction forme un réseau périodique. Lorsque la PED est appliquée, une mesure de référence est réalisée dans une zone dont la déformation est connue ou nulle. Par la suite, la position des disques de réflexions d'ordre 0 est extraite pour chaque cliché de diffraction acquis. Enfin, le déplacement des disques par rapport au cliché de diffraction de référence permet de mesurer la déformation. La *Figure 1.12*, montre l'application de la PED sur un échantillon présentant quatre couches de *SiGe*. En *Figure 1.12b*, les faisceaux diffractés correspondant aux plans du réseau cristallin dans la direction de croissance sont mis en exergue. Les disques de diffraction représentés en bleu ont été enregistrés dans le substrat de silicium et ceux en rouge dans une couche de *SiGe*. Le déplacement des disques de diffraction est ainsi rendu visible sur cette figure. A noter que la mesure de déplacement des disques peut s'effectuer par l'application d'un filtre Gaussien [Vigouroux 2014] puis par détection des maxima d'intensité.

A partir de cette mesure, le calcul du tenseur des déformations et rotations est réalisé par l'application des équations (1.1)-(1.3) (page 13). La *Figure 1.12d* montre la cartographie des déformations dans le plan de croissance obtenue sur la zone scannée. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une méthode basée sur l'autocorrélation, développée par Jean-Luc Rouvière au sein de l'IRIG¹⁹ au CEA²⁰ de Grenoble. Cette fonction exploite la périodicité du cliché de diffraction obtenu. L'application d'une fonction de corrélation permet alors d'obtenir avec précision la distance entre le centre des disques de diffraction. Appliquée dans [Cooper 2015], une précision de 2.10^{-4} a été démontrée.

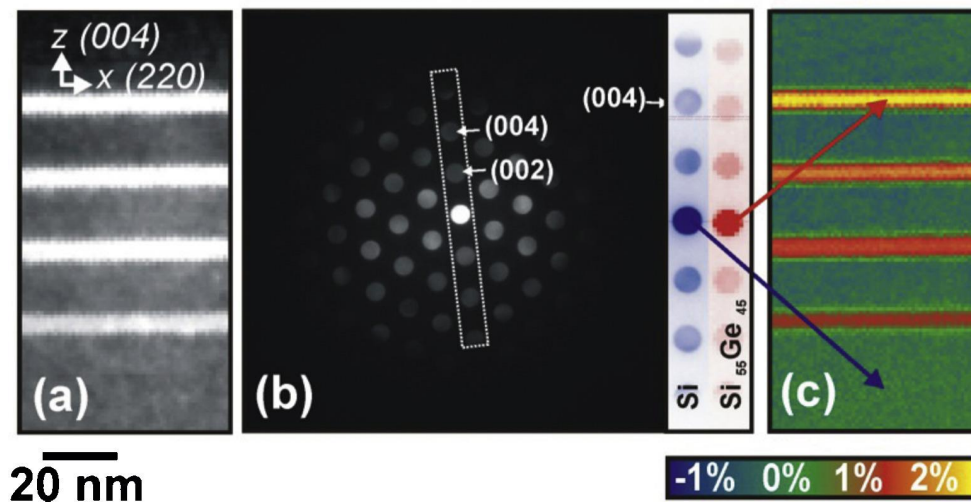


FIGURE 1.12 – (a) image HAADF de la zone scannée, (b) cliché de diffraction acquis en mode précession sur lequel sont indiqués les disques de diffraction correspondant aux plans du réseau cristallin dans la direction de croissance (Oz). Ces mêmes disques de diffraction sont extraits d'un cliché de diffraction acquis sur le substrat de Si (en bleu) et sur une couche de SiGe (en rouge), mettant ainsi en valeur le déplacement de ces derniers. (d) montre la cartographie des déformations obtenus. Image reproduite à partir de "Strain mapping of semiconductor specimens with nm-scale resolution in a transmission electron microscope", par Cooper, D (2015).

1.1.5 Choix de la diffraction électronique en mode précession

Plusieurs techniques permettent donc de réaliser une mesure de déformations en TEM, chacune d'entre elles présentant ses avantages et ses inconvénients. Dans le *Tableau 1.1*, nous redonnons les chiffres clés de chaque technique. Par ailleurs, la colonne "spécificités" du tableau

19. Institut de recherche interdisciplinaire de Grenoble

20. Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives

Techniques	Précision	Résolution spatiale	Champ de vue	Spécificités
HREM	2.10^{-3}	<1 nm	Cartographie (150x150 nm^2)	- En axe de zone ; - Nécessite un cliché de diffraction de référence.
CBED	1.10^{-4}	<2 nm	Point à point	- Hors axe de zone - Echantillon épais (>200nm)
DFEH (lentille objectif)	2.10^{-4}	<1 nm	Cartographie (100x100 nm^2)	- Hors axe de zone ; - Nécessite une zone de référence à proximité de la région d'intérêt.
DFEH (lentille de Lorentz)	2.10^{-4}	6 nm	Cartographie (100x100 μm^2)	- Hors axe de zone ; - Nécessite une zone de référence à proximité de la région d'intérêt.
PED	2.10^{-4}	2 nm	Point à point	- En axe de zone ; - Nécessite un cliché de diffraction de référence.

TABLE 1.1 – Récapitulatif des techniques de microscopie électronique en transmission pour l'analyse de déformations.

rappelle les conditions expérimentales inhérentes à chaque technique qui ont pesé dans notre décision d'utiliser ou non chacune d'entre elles. Dans ces travaux de thèse, nous avons décidé d'appliquer la PED pour plusieurs raisons. Tout d'abord, celle-ci repose sur une acquisition point par point, ce qui rend plus aisée son couplage avec l'acquisition d'une information de chimie. Le CBED, qui aurait pu être considéré pour la même raison, s'applique à des échantillons épais et hors axe de zone. Or, l'épaisseur de l'échantillon est limitante si nous souhaitons appliquer un système d'acquisition à des dispositifs dont les dimensions actuelles sont inférieures à 100 nm. Par ailleurs, et comme nous le verrons dans la section suivante, les clichés PED peuvent également être traités pour caractériser le phase et l'orientation cristalline, qui sont des paramètres cruciaux pour optimiser les propriétés des dispositifs.

1.2 Caractérisation structurale

Comme nous l'avons mentionné, la NBED n'a pas seulement été proposée pour caractériser la déformation d'un matériau. Une méthodologie a été développée afin d'identifier la phase et l'orientation d'un cristal en

comparant des clichés de diffraction expérimentaux (acquis par l'expérimentateur) et théoriques (simulés) [Rauch 2005, Rauch 2014]. Cette opération de comparaison (*template matching*) permet de retrouver la structure cristalline ayant généré le cliché de diffraction expérimental acquis, et l'orientation de cette dernière. Cette méthode est nommée ACOM²¹, mais est également connue sous le nom de *ASTAR*, solution commercialisée par la société *NanoMEGAS*.

1.2.1 Fonctionnement de l'algorithme ASTAR

L'algorithme procède donc à une opération de comparaison entre des clichés expérimentaux et théoriques. Il est à noter que l'usage d'*ASTAR* présuppose une connaissance ou une forte présomption des phases en présence. Une limite intrinsèque à l'opération de *template matching* est de toujours proposer une solution. C'est pour cela que seuls les clichés de diffraction produits par des phases dont la présence est suspectée doivent être proposés en paramètre d'entrée. Généralement, une analyse réalisée par diffraction des rayons X (XRD²²) sur un échantillon pleine plaque, est suffisante pour cela. Elle permet de déterminer un nombre i de phases présentes. Pour réaliser l'opération de *template matching*, l'algorithme décrit les pixels (de position (x, y)) de chaque cliché de diffraction expérimental et théorique de la phase i par leur intensité $P(x, y)$ et $T_i(x, y)$, respectivement. Il calcule un indice de corrélation, noté $Q(i)$, donné par la formule suivante [Rauch 2014] :

$$Q(i) = \frac{\sum_{j=1}^m P(x_j, y_j) T_i(x_j, y_j)}{\sqrt{\sum_{j=1}^m P^2(x_j, y_j)} \sqrt{\sum_{j=1}^m T_i^2(x_j, y_j)}} \quad (1.7)$$

La phase en présence est alors donnée par le cliché de diffraction théorique qui obtient la valeur de corrélation plus élevée. Lorsque plusieurs phases i sont indexées, la pertinence de la solution proposée est renseignée par un indice de fiabilité. Ce-dernier traduit l'écart d'indice de corrélation entre les deux meilleures solutions trouvées par l'algorithme.

21. *Automated Crystal Orientation Mapping*

22. *X-ray Diffraction*

Nous notons Q_1 la meilleure solution, Q_2 la seconde, et R le coefficient de fiabilité défini par :

$$R = 100 \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1} \right) \quad (1.8)$$

Il est généralement considéré qu'un coefficient supérieur à 15 assure une fiabilité suffisante [Rauch 2014].

1.2.2 Génération des clichés de diffraction théoriques

Afin de réaliser l'opération de *template matching*, il est donc nécessaire de fournir ou créer des clichés de diffraction théoriques. Plus précisément, pour chaque phase (i.e structure cristalline) considérée, un ensemble de cliché de diffraction est simulé pour différentes orientations du cristal. Pour un utilisateur, la première étape est de trouver les paramètres cristallographiques des phases qu'il souhaite identifier. Pour cela, deux méthodes existent :

- L'utilisateur peut rechercher les fichiers ".cif" (pour "crystallographic international file) correspondant aux phases potentiellement présentes. Plusieurs sites répertorient ces fichiers. A titre d'exemple nous citons celui utilisé pendant cette thèse (<http://www.crystallography.net/cod/>). A partir de ce fichier, un module du logiciel *ASTAR* permet de générer les clichés théoriques nécessaires à l'analyse.
- Sinon, un module inclus dans la suite de logiciel *ASTAR* permet de renseigner manuellement les paramètres de structure d'une phase cristalline.

Ces paramètres étant renseignés, le logiciel va simuler l'ensemble des clichés de diffraction pour différentes orientations du cristal. Cette simulation s'appuie sur la théorie cinématique qui considère que chaque électron incident n'interagit qu'une fois avec la matière. Dans ce cadre, l'intensité d'un faisceau diffracté peut être déterminée par les équations données suivantes [Morniroli 1998] :

$$I_g = \frac{I_0}{(s\xi_g)^2} \sin^2(\pi ts), \text{ pour } s \neq 0 \quad (1.9)$$

$$I_g = \left(\frac{\pi t}{\xi_g} \right)^2, \text{ lorsque } s \rightarrow 0 \quad (1.10)$$

Avec I_0 l'intensité du faisceau incident, t l'épaisseur de l'échantillon, s l'erreur d'excitation et ξ_g la distance d'extinction. Dans un cadre cinématique, l'intensité varie de manière périodique avec s et t . Pour une épaisseur constante, l'intensité d'une tâche de diffraction suit une "*rocking curve*" (**Figure 1.13a**). Cependant, comme nous l'avons expliqué précédemment, le cadre cinématique est rarement respecté, et les électrons interagissent fortement avec la matière. Cette forte interaction se traduit par de multiples diffractions, décrites dans le cadre de la théorie dynamique. Alors, l'intensité d'un point de diffraction devient plus complexe à formaliser. Comme expliqué dans [Valery 2017b], l'intensité n'atteint plus forcément un maximum pour une valeur d'excitation nulle, mais peut présenter des maxima pour différentes valeurs. A titre d'exemple, la **Figure 1.13b** montre un exemple de *rocking curve* typique d'une condition deux ondes. A cette courbe, il faudrait ajouter les interactions entre les faisceaux diffractés. Ainsi, les effets dynamiques posent un réel problème si l'on souhaite effectuer une opération de *template matching* comme proposé par la méthode ASTAR. Pour cette raison, l'application de la précession lors de l'acquisition du jeu de données 4D-STEM est un atout. Comme nous l'avons expliqué (voir partie 1.1.4, page 22), celle-ci permet de réduire considérablement les effets dynamiques. Ainsi, les simulations peuvent se baser sur la théorie cinématique sans diminuer l'efficacité de l'algorithme. Un autre point non négligeable est que l'application de la théorie cinématique permet de considérablement diminuer le temps de calcul nécessaire à la génération des clichés théoriques.

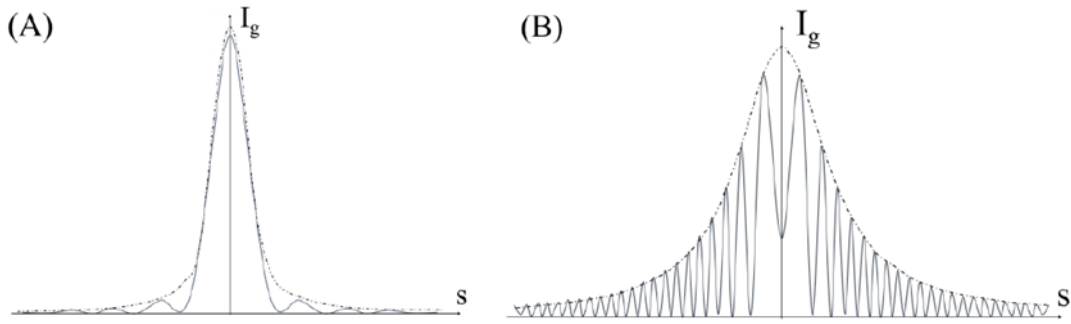


FIGURE 1.13 – *Rocking curves* typiques de conditions (a) cinématiques et (b) deux ondes. Image reproduite à partir de "Caractérisation de microtextures par la technique ACOM-TEM dans le cadre du développement des technologies avancées en microélectronique", par Valery, A. (2017).

1.2.3 Conditions d'acquisition

L'algorithme *ASTAR*, se basant sur la comparaison de clichés de diffraction simulés et expérimentaux, nécessite d'enregistrer successivement des clichés de diffraction sur une zone d'intérêt donnée. De la même manière que dans le cadre d'une analyse de déformation, le faisceau électronique balaye la zone et une figure de diffraction par point est enregistrée. Ainsi, une cartographie de phase et d'orientation peut être réalisée. Par ailleurs, il est impératif que les points de diffraction ne soient pas superposés. Pour cela, l'acquisition se réalise avec un angle de convergence faible, ce qui amène à des conditions d'acquisition proches de celles utilisées pour une analyse de déformation. Ceci est d'autant plus vrai que, comme vu précédemment, l'utilisation de la précession permet de bénéficier de conditions quasi-cinématiques et d'une augmentation d'un nombre de réflexions enregistrées. Généralement, un microscope électronique en transmission fonctionne dans un mode que nommé "*nanoprobe*", qui permet de concentrer la sonde et d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre (**Figure 1.14a**). C'est dans ce mode là que, par exemple, l'acquisition de clichés de diffraction pour la mesure de déformation est réalisée. Cependant, un mode alternatif, nommé "*microprobe*", permet d'obtenir un faisceau quasi-parallèle par l'activation d'une lentille supplémentaire (**Figure 1.14b**). Il permet ainsi d'obtenir un angle de convergence plus faible, au détriment d'une taille de sonde plus importante. Comme présenté dans [Valery 2017b], le mode nanoprobe permet d'atteindre un angle de convergence de 1,8

mrاد pour une taille de sonde de 0,8 nm dans le vide, contre un angle de convergence de 0,4 mrad et une taille de sonde de 3,8 nm avec le mode microprobe. Or, comme expliqué dans [Valery 2017b], du fait de la répartition de l'intensité des faisceaux diffractés sur des disques plus grands, les clichés acquis en mode nanoprobe présentent de plus faibles intensités. Or, si une analyse de déformation donne la priorité à la bonne détection de la position des ZOLZ, la réussite de l'opération de template matching dépend d'abord du nombre de faisceaux diffractés et de leur détection. Ainsi, il a été montré sur un échantillon de silicium [Valery 2017b], que l'utilisation du mode nanoprobe conduisait à une diminution de 37% de la valeur du coefficient de corrélation par rapport à une acquisition réalisée en mode microprobe.

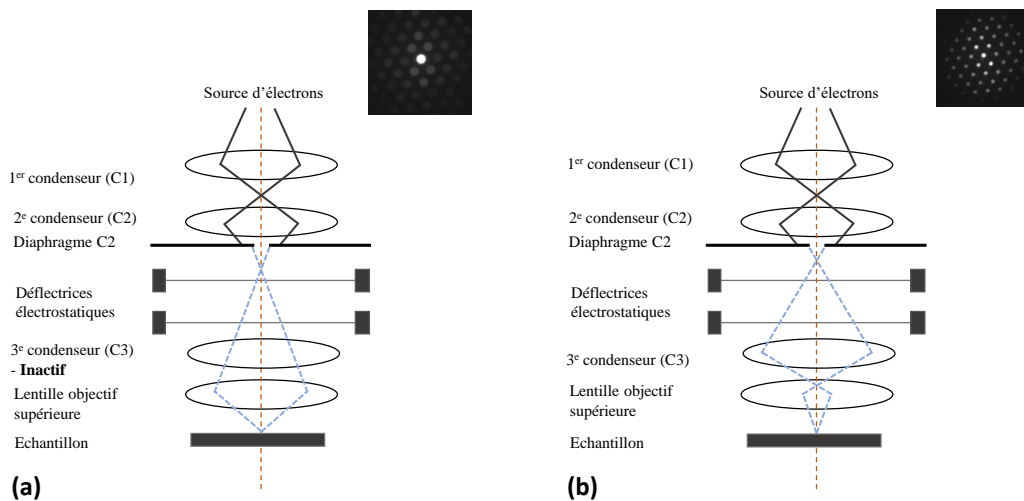


FIGURE 1.14 – Schémas du TEM en mode (a) nanoprobe et (b) microprobe. Un cliché de diffraction typique de chacune des configurations est donné.

1.2.4 Limites de la technique ASTAR

ASTAR présente des limites dans son analyse, qui peuvent venir des conditions d'acquisition, ou de l'algorithme lui-même. Comme expliqué précédemment, l'utilisation du mode microprobe permet d'obtenir des tâches de diffraction plus intenses, ce qui améliore la reconnaissance de phase. Cependant, cela se fait au détriment de la résolution spatiale. Dans le cas de l'utilisation du mode nanoprobe la résolution spatiale de

la cartographie réalisée est plus généralement donnée par la taille du pixel, lorsque celle-ci est plus grande que la taille de la sonde. Enfin, du point de vue expérimental, *ASTAR* peut être affecté par la dérive mécanique de l'échantillon lors de l'acquisition, de la même manière que le NBED. Du point de vue des limites intrinsèques à *ASTAR*, deux autres limites importantes peuvent être discutées [Valery 2017b] : (i) la résolution aux interfaces, (ii) l'identification de phases dans le cas de cristaux superposés dans l'épaisseur de la lame TEM.

Résolution aux interfaces

Pour décrire les problèmes de résolution aux interfaces, nous pouvons distinguer deux cas : les interfaces cristal/amorphe et les interfaces cristal/cristal.

Dans le cas d'interface amorphe/cristal, la résolution obtenue dépend majoritairement de la capacité de l'algorithme à séparer deux types de signaux :

- Les tâches de diffraction intenses générées par la phase cristalline ;
- Le halo caractéristique d'une phase amorphe dont l'intensité est plus faible et plus diffuse.

Intrinsèquement, l'opération de template matching compare la répartition de l'intensité sur une figure d'entrée par rapport à une simulation. Comme le montre l'équation (1.7) (page 28), le coefficient de corrélation est proportionnel à la somme du produit des intensités expérimentales et simulées. Une conséquence directe de cela est que le coefficient de corrélation augmente rapidement pour des signaux intenses. C'est pour cela que l'algorithme aura tendance à sous-estimer l'étendue des zones amorphes. S'il faut noter qu'*ASTAR* propose aujourd'hui la possibilité d'extraire un cliché expérimental d'une zone amorphe afin de l'utiliser comme *template* (voir **Figure 1.15**) , la tendance de l'algorithme à privilégier la reconnaissance d'un signal intense reste réelle. En revanche, l'utilisation de ces *templates* permet, sur de large phase amorphe, de ne pas indexer une phase cristalline par défaut. Enfin, nous pouvons ajouter que des problèmes de "rémanence" peuvent survenir. Ce phénomène désigne la rémanence d'un cliché de diffraction n sur la caméra lors de

l'acquisition du cliché de diffraction $n + 1$. Alors, de manière artificielle, la phase présente sur le cliché de diffraction n pourra être détectée sur le cliché suivant. Ainsi, si au niveau d'une interface cristal/amorphe, le faisceau passe d'abord sur la zone cristalline, des diffractions pourront être observées sur les clichés collectés dans la zone amorphe. La conséquence de cela sera de sous-estimer la surface amorphe de l'échantillon observé.

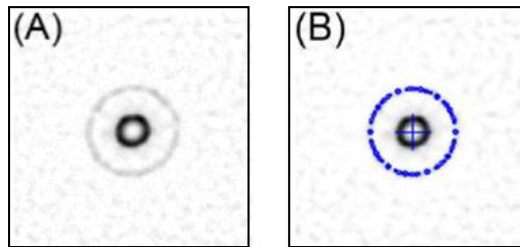


FIGURE 1.15 – Clichés de diffraction, après inversion des contrastes, et montrant (a) un halo caractéristique d'une zone amorphe, (b) le même cliché recouvert d'un template simulant le signal d'une zone amorphe.

Dans le deuxième cas, celui des interface cristal/cristal, deux signaux existent de nouveau. Cependant, il s'agit ici de deux signaux de diffraction, émis par deux phases distinctes. Dans ce cas, encore une fois, *ASTAR* indexera la phase qui présente la combinaison la plus avantageuse entre le nombre de tâches de diffraction et l'intensité de ces tâches. Cette phase sera alors détectée comme dominante. Cette limite se généralise dans le cas où plusieurs phases coexistent dans l'épaisseur de la lame. Dans ces cas, chaque phase exposée au faisceau produit un signal de diffraction qui lui est propre. La figure de diffraction qui en résulte présente alors une superposition de ces signaux (voir **Figure 1.16**).

Superposition de phases

La superposition de phases se produit quand l'épaisseur de la lame TEM préparée est suffisamment grande pour permettre à plusieurs cristaux d'être superposés. Dans ce cas, plusieurs signaux de diffraction sont produits et superposés pour former le cliché de diffraction acquis. Des réseaux de diffraction produits, c'est celui qui satisfait au mieux la fonction de corrélation d'index qui sera retenu. Une des phases sera détectée

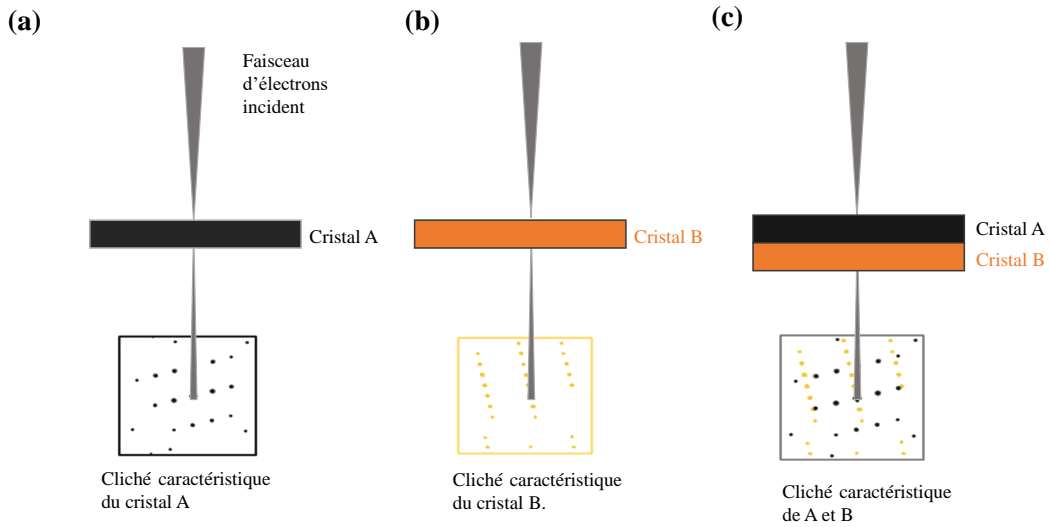


FIGURE 1.16 – Clichés de diffraction caractéristiques (a) d'une phase A, (b) d'une phase B, et (c) des deux phases A et B superposées dans l'échantillon. Le cliché de diffraction en (c) comprend alors les clichés de diffraction caractéristiques des phases A et B. On suppose, dans cet exemple, que l'orientation des cristaux n'a pas changé entre (a), (b) et (c).

comme "dominante" du point de vue de la diffraction. Il est ici crucial de préciser que le résultat d'une telle indexation ne permet pas de présumer que la phase détectée occupe plus de volume dans la lame TEM qu'une autre. En effet, le signal de diffraction, comme montré par l'équation (1.9) dépend de l'épaisseur d'une phase, de son orientation et également du facteur de structure. Ce-dernier est défini comme la somme des facteurs de diffusion f_i des i atomes constituant la structure cristalline (avec les coordonnées x_i, y_i, z_i) multipliée par un facteur de phase. Ce facteur est calculé pour une famille de plan (h,k,l) :

$$F(h, k, l) = \sum_i^{\infty} f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (1.11)$$

Il intervient notamment dans le calcul de la distance d'extinction, et influe donc sur l'intensité diffractée, comme présenté par l'équation (1.9) (page 30) :

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos(\theta_B)}{\lambda F_g} \quad (1.12)$$

Avec F_g la valeur de $F(\theta)$ pour une réflexion donnée, θ_B l'angle de Bragg, V_c le volume de la maille et λ la longueur d'onde des électrons. Autrement dit, le signal diffracté dépend également de la structure du cristal ($F(\theta)$) et des atomes qui le composent (f_i). Par ailleurs, puisque l'intensité diffractée dépend de l'orientation un petit grain orienté dans un axe de zone fort sera détecté comme dominant s'il est superposé à un grain plus large mais orienté hors de son axe de zone. Cela pose un second problème, qui vient de l'estimation de la fiabilité de l'indexation (coefficient R). Usuellement, un réseau de diffraction expérimental est comparé à plusieurs clichés simulés. Le coefficient R renseigne alors l'incertitude sur l'indexation. Ainsi, si deux clichés simulés correspondent de manière égale au cliché expérimental, alors il ne peut être déterminé laquelle des deux phases est présente. Cependant, dans le cas d'une superposition, deux réseaux distincts peuvent être détectés. Si deux clichés simulés correspondent à des réseaux différents qui apparaissent sur un même cliché de diffraction, il est possible que les deux phases coexistent. Dans ce cas, le coefficient R ne correspond plus à la fiabilité de l'indexation. La différence de coefficient de corrélation traduit alors la différence de contribution de chaque phase au cliché de diffraction acquis. Afin d'exploiter le signal acquis, dans les cas de superposition de phases évoqués, deux méthodes d'analyse ont été proposées :

- La première [Rauch 2014, Rauch 2019] consiste à réaliser une image Champ Sombre Virtuelle (VDF²³), à partir d'une sélection de tâches de diffraction. Ces dernières peuvent être sélectionnées à partir d'un *template* réalisé pour une orientation particulière. Dans ce cas, l'image VDF obtenue permettra de visualiser les grains ayant cette orientation. Il est également possible de sélectionner une unique tâche de diffraction. Cette méthode a été appliquée à un échantillon composé d'une matrice de Fe contenant des précipités de $\eta-Ni_3Ti$ [Rauch 2019]. Il est montré que les précipités et leur orientation ont ainsi pu être détectés.
- La seconde méthode [Valery 2017a] consiste à réaliser une seconde indexation après effacement des tâches de diffraction appartenant à la phase dominante. Pour cela, une première indexation est réalisée. Les

23. *Virtual Dark Field*

tâches de diffraction appartenant au réseau majoritaire détecté sont ensuite effacées. Un deuxième cycle de *template matching* permet d'indexer les tâches de diffractions restantes. Cette méthode se distingue de la précédente en permettant d'identifier, par le *template matching*, les autres phases présentes dans l'épaisseur de la lame. Une illustration de cette méthode est reprise en **Figure 1.17**.

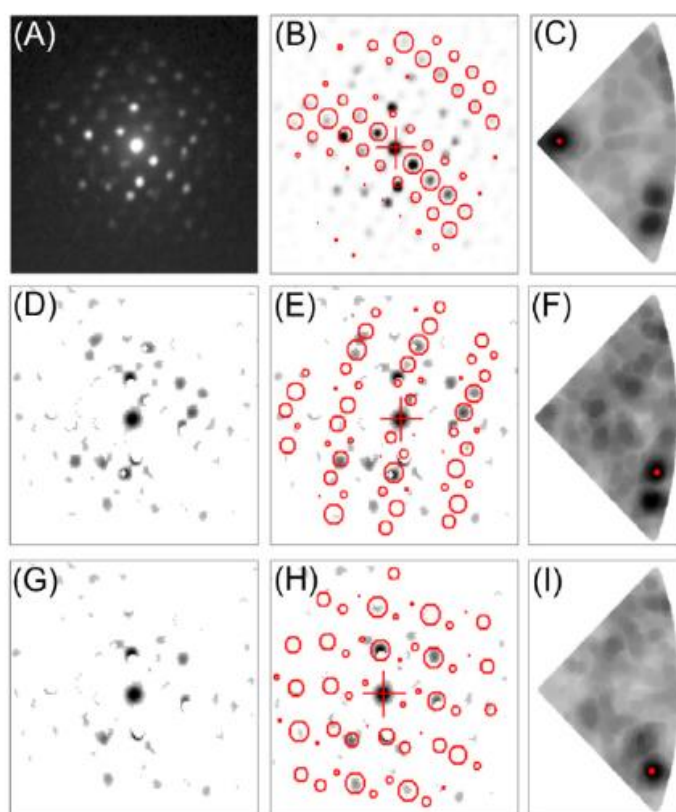


FIGURE 1.17 – Illustration de la méthode proposée en [Valery 2017a]. (a) cliché de diffraction acquis, (b,c) meilleur résultat proposé par ASTAR et permettant une première indexation, (d) cliché de diffraction duquel le premier réseau de diffraction détecté a été effacé et (e,f) résultats de la deuxième indexation par ASTAR. (g) cliché de diffraction duquel les deux premiers réseaux détectés par ASTAR ont été effacés en vue d'une troisième indexation, (h,i) résultats de la troisième indexation. Image reproduite à partir de : "Retrieving overlapping crystals information from TEM nano-beam electron diffraction patterns", par Valery, A. (2017).

Il est à noter que d'autres méthodes permettant d'extraire de l'information 3D des clichés de diffraction ont été proposées. En 2009, Liu. H et al. ont mis au point une méthode permettant de reconstruire les clichés de diffractés à partir d'images en champ sombre réalisées pour différentes inclinaisons de l'échantillon [Liu 2011]. Plus tard, il a été

proposé de combiner des analyses de tomographie avec des traitements statistiques permettant de déterminer les différentes contributions dans un jeu de clichés de diffraction [Eggeman 2015]. Cependant, ces méthodes complexifient nettement l'étape d'acquisition et de traitement. En se basant sur la corrélation entre deux clichés de diffraction successifs, Kiss. A [Rauch 2016, Kiss 2016], a montré qu'il était possible de mettre en évidence des changements structuraux très fins. Cette méthode s'avère très efficace pour détecter les changements d'orientations, les dislocations et interfaces. Cependant, elle ne contient pas d'étape d'identification de phase.

ACOM-TEM est un puissant outil de caractérisation de la microstructure d'un échantillon, commercialisé sous le nom de ASTAR, et appliqué expérimentalement via la PED. Les différents résultats proposés permettent d'apprécier la distribution des phases, la taille des grains et leur orientation. Comme discuté, cette technique possède certaines limites qui sont intrinsèques à l'opération de *template matching* qui constitue le cœur de son algorithme. L'étude de superposition de phases ou d'interfaces peut alors rapidement devenir complexe. Par ailleurs, il est évident que des phases présentant des structures très proches peuvent produire des clichés de diffraction similaires, et parfois difficilement différenciable par l'algorithme. Dans de tels cas, mais aussi dans le but d'obtenir une information chimique sur des zones amorphes, une mesure de chimie pourra être complémentaire de l'analyse ASTAR.

1.3 Caractérisation de la chimie :spectrométrie des rayons X par dispersion en énergie

Dans le cadre d'une mesure de déformation ou de microstructure, la mesure locale de chimie est un élément complémentaire de l'analyse. Comme expliqué précédemment, c'est d'abord le cas pour la caractérisation chimique de phases amorphes, impossible par la diffraction. C'est également vrai lorsque l'on cherche à simuler l'état de déformation d'un échantillon lié à une distribution hétérogène des éléments chimiques. Dans le cadre d'une analyse TEM, deux techniques sont en compétition

pour l'analyse chimique : la spectrométrie des rayons X par dispersion en énergie (EDX²⁴) et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS²⁵). Si la première repose sur la détection des rayons X émis par l'échantillon lorsqu'il est exposé au faisceau d'électron, l'EELS repose sur la perte d'énergie du faisceau d'électrons incident lorsqu'il traverse l'échantillon. Cette technique nécessite donc de collecter les électrons ayant traversé l'échantillon afin d'appliquer un filtrage en énergie, rendant très complexe l'enregistrement d'un cliché de diffraction en parallèle. Pour cette raison, nous avons concentré notre étude sur la mesure de chimie par EDX. Le chapitre qui suit en détaille les principes.

1.3.1 Production des rayons X

Dans un microscope électronique, l'exposition d'un échantillon au faisceau d'électrons incident engendre deux types d'interactions :

- Les interactions élastiques : qui ne procèdent à aucun transfert d'énergie entre la particule incidente et la matière ;
- Les interactions inélastiques : qui procèdent à un transfert d'énergie.

Les interactions élastiques résultent en majorité des interactions entre les électrons incidents et les noyaux des atomes. Elles se traduisent par une déviation de la trajectoire des électrons, sous l'effet des forces coulombiennes. Cependant, pour ce qui concerne le mécanisme de production des rayons X, ce sont les interactions inélastiques qui résultent en la production (i) d'un rayonnement continu de freinage et (ii) de raies caractéristiques des éléments qui constituent l'échantillon (**Figure 1.18**).

La production des raies caractéristiques

Les interactions inélastiques procèdent à un transfert d'énergie et correspondent aux interactions entre les électrons incidents et le nuage électronique des atomes présents dans l'échantillon étudié. Plus particulièrement, c'est l'interaction des électrons incidents avec les niveaux profonds de l'atome qui nous intéresse. Si l'énergie de l'électron incident

24. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*

25. *Electron Energy Loss Spectroscopy*

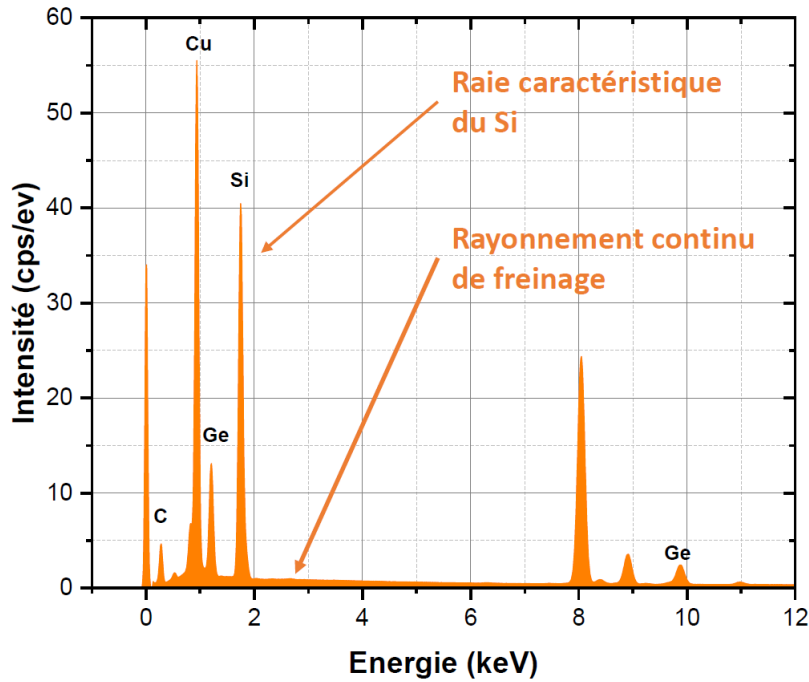


FIGURE 1.18 – Spectre EDX collecté sur un échantillon de SiGe et permettant d’illustrer le rayonnement continu de freinage et les pics caractéristiques qui le constituent.

E_0 est plus élevée que l’énergie d’ionisation E_i , il aura une probabilité non nulle d’éjecter l’électron cible. Si c’est le cas, il se formera alors une lacune sur la couche électronique considérée (**Figure 1.19a**, étape 1).

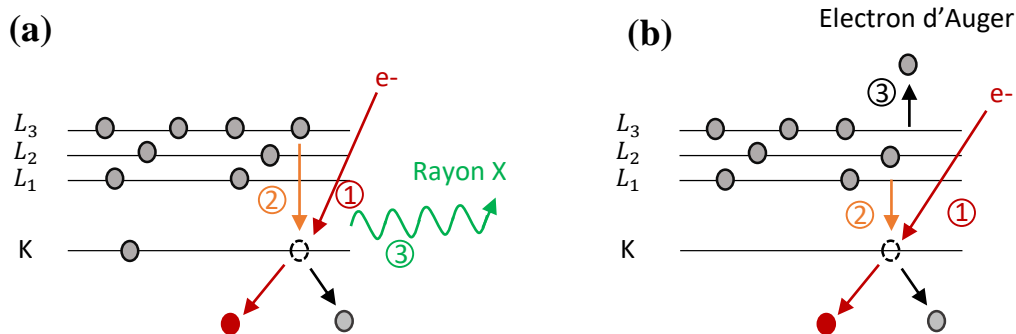


FIGURE 1.19 – Schéma de la réorganisation électronique qui peut mener à une émission (a) d’un photon X et (b) d’un électron d’Auger. Dans cet exemple, un électron de la couche électronique K est éjecté.

La présence de cette lacune, amenant l’atome dans un état instable, va générer des réorganisations électroniques. Un électron d’une orbitale moins profonde va alors combler la lacune (**Figure 1.19a**, étape 2). Cette transition pourra donner naissance à l’émission d’un rayonnement

X (**Figure 1.19a**, étape 3) ou d'un électron d'Auger (**Figure 1.19b**). Ces deux mécanismes sont en compétition. Dans le cas de l'émission d'un rayon X, celui-ci aura une énergie égale à la différence d'énergie des niveaux mis en jeu. Ainsi, il est caractéristique de la nature chimique de l'échantillon. En collectant les rayons X émis par un échantillon, puis en les classant par énergie, nous obtenons alors un spectre présentant des pics caractéristiques de transition électronique, et donc des atomes observés (**Figure 1.18**). Reste à préciser que toutes les transitions entre les niveaux énergétiques ne sont pas possibles. En réalité, la mécanique quantique décrit des niveaux et sous-niveaux atomiques correspondant à différents nombres quantiques. En **Appendice A**, nous rappelons la définition quantique d'un niveau atomique et les règles de transitions qui lui sont associés.

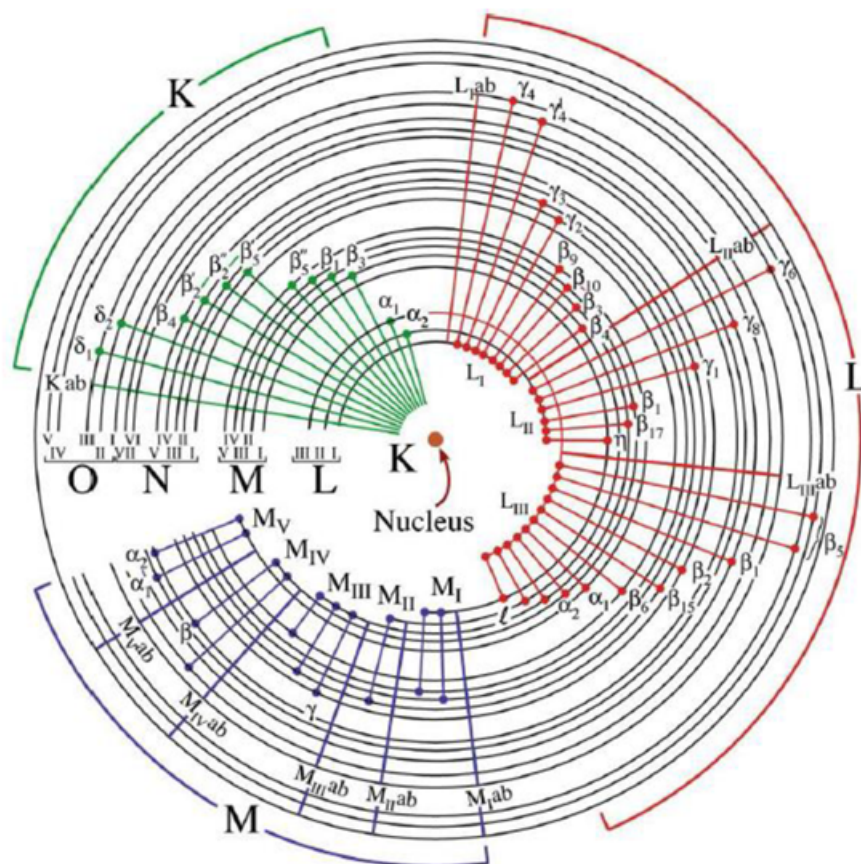


FIGURE 1.20 – Schéma des transitions électroniques possibles qui engendrent des émissions de rayons X caractéristiques des couches K, L, M. Image reproduite à partir de "Transmission electron microscopy : a textbook for materials science", par Carter, C. B., & Williams, D. B. (1996).

La production du rayonnement continu de freinage

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsqu'un électron incident traverse les couches externes d'un atome pour arriver au niveau des couches profondes, il peut soit entrer en interaction avec ces couches, et possiblement causer l'émission d'un rayon X, soit ne pas interagir. Dans le second cas, il va alors poursuivre sa trajectoire jusqu'au noyau de l'atome. Les forces coulombiennes qui s'exercent vont alors causer une décélération de l'électron. Lors de cette décélération, l'électron peut émettre un rayonnement X. Il est à noter que chaque électron n'est pas décéléré de la même manière, d'où la formation d'un rayonnement continu qui peut s'étendre théoriquement jusqu'à l'énergie du faisceau incident. Ce fond continu, nommé "Rayonnement continu de freinage" est visible sur les spectres EDX (**Figure 1.18**).

1.3.2 Détection du rayonnement X

Après émission des photons X, à la suite de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon, il est nécessaire de collecter ce rayonnement pour l'analyser. Cette étape est réalisée via l'utilisation de détecteurs comprenant une zone active qui réagit au contact d'un rayon X. Lorsqu'un photon X pénètre dans cette zone, il provoque l'ionisation d'atomes du matériau constituant la zone active du détecteur, ce qui génère un nombre de paires électron-trou qui dépend de l'énergie du rayonnement entrant. Ensuite, par l'application d'un champ électrique de polarisation, la migration des paires électron trou génère une impulsion électrique. L'amplitude de cette impulsion renseigne alors sur l'énergie du photon X incident. Pour réaliser cette opération, les détecteurs Si(Li) ont longtemps été privilégiés. Cependant, les détecteurs de type SDD²⁶ sont aujourd'hui privilégiés sur les nouveaux TEM. Par rapport aux précédents détecteurs Si(Li), ils présentent un certain nombre d'avantages parmi lesquels figure un taux de comptage plus élevé.

26. *Silicon Drift Detectors*

Architecture

Le principe de fonctionnement des détecteurs SDD, qui a été introduit par Gatti and Rehak en 1984 [Gatti 1984], permet de créer un large volume déplété dans un substrat silicium via l'utilisation d'une anode aux faibles dimensions au regard de la cathode utilisée (**Figure 1.21a**). Ainsi, cela permet de minimiser la capacitance du détecteur, et d'augmenter le comptage des photons X reçus [Carter 2016]. En cela, les détecteurs SDD s'affranchissent de la principale limite des détecteurs Si(Li). Un détecteur SDD est composé d'un important volume de silicium dopé n-. Un premier contact est constitué d'une couche homogène de silicium dopé p+, réalisant ainsi une jonction p+n. C'est par ce côté du détecteur que les rayons X pénètrent. De l'autre côté, des cercles concentriques de Si dopé p+ sont implantés. La polarisation négative de ces anneaux génère un champ électrique parallèle à la surface. Ceci permet, lors de la génération d'une paire électron-trou, de diriger l'électron considéré vers l'anode (**Figure 1.21a**).

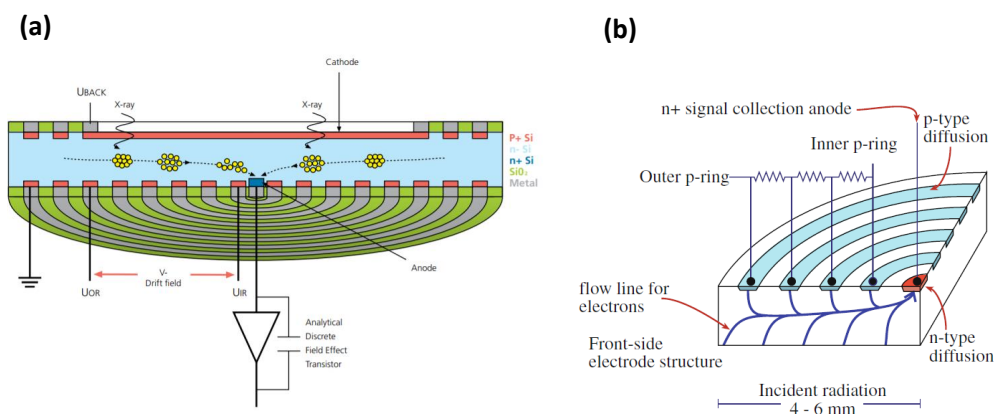


FIGURE 1.21 – Schémas de détecteurs SDD. Images reproduites à partir de (a) "SDD detectors explained", Oxford instrument, disponible sur "engineering.temple.edu" et (b) "Transmission electron microscopy : a textbook for materials science", par Carter, C. B., & Williams, D. B. (1996).

Afin d'isoler la zone active du détecteur, une fenêtre peut être déposée. Celle-ci isole alors le détecteur de son environnement et le protège des contaminants. La contrepartie de ces fenêtres est de réduire l'efficacité de détection des détecteurs (**Figure 1.22**). Des détecteurs sans fenêtre existent cependant, afin de garantir un maximum d'efficacité. C'est notamment le cas du ceux utilisés dans le système Super X

du microscope Themis proposé par Thermofisher [Schlossmacher 2010] (**Figure 1.23a**), microscope utilisé dans ces travaux.

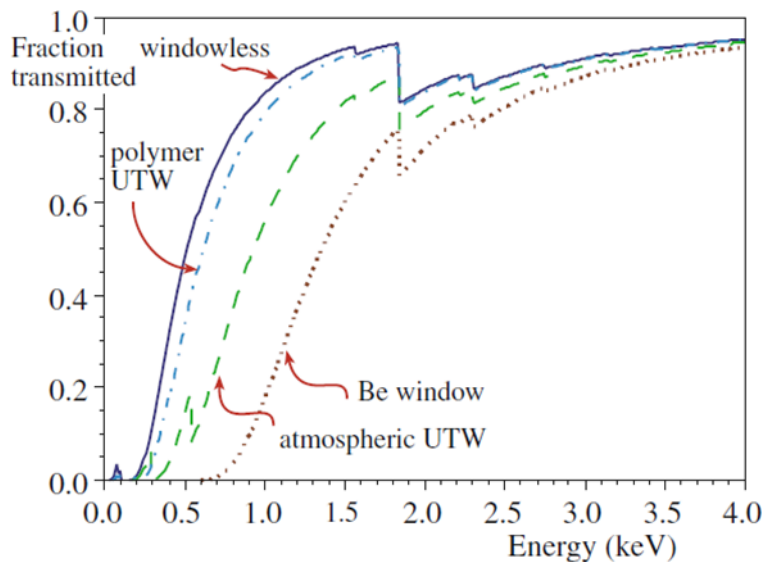


FIGURE 1.22 – Fraction de rayonnement transmise par différents types de fenêtre de détecteur EDX. Image reproduite à partir de "Transmission electron microscopy : a textbook for materials science", par Carter, C. B., & Williams, D. B. (1996).

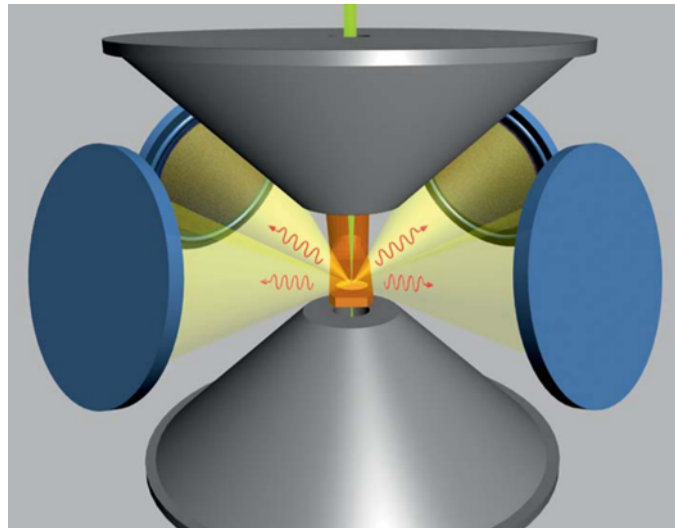


FIGURE 1.23 – Schéma du système Super X du Themis de Thermofisher composé de 4 détecteurs SDD (en bleu). Sur cette illustration apparaissent également les pièces polaires (en gris) et l'échantillon (en orange). Image reproduite à partir de "Nanoscale chemical compositional analysis with an innovative S/TEM-EDX system", par Schlossmacher, P (1996).

Ce système propose de placer 4 détecteurs SDD sans fenêtre dans le TEM, portant l'angle solide total à 0.64 ± 0.06 sr [Kraxner 2017]. Il permet un taux de comptage décuplé et une exposition réduite de l'exposition de l'échantillon sous le faisceau d'électrons. Il faut cepen-

dant noter que des effets d'occultation des détecteurs peuvent survenir lorsqu'un échantillon est incliné [Kraxner 2017]. Dans de tels cas, cela signifie qu'une partie des rayons X a été absorbée par l'échantillon ou le porte-objet, modifiant le signal détecté et la quantification qui en résulte. En particulier, l'absorption par le porte-objet peut nécessiter une préparation de l'échantillon TEM adaptée à cette problématique, qui sera utilisée dans nos travaux et dont les détails sont donnés en **Appendice G** à la page 197.

1.3.3 La méthode des k-facteurs

Introduction

Une fois le rayonnement X capté par les détecteurs du TEM, les photons sont classés par énergie et forment un spectre EDX (**Figure 1.24a**). La réalisation d'une cartographie consiste en l'acquisition de spectres EDX sur une succession de points d'une zone d'intérêt. Un spectre par point est alors acquis. A la fin de l'acquisition, nous obtenons un jeu de données en 3 dimensions nommé cartographie hyperspectrale (**Figure 1.24b**).

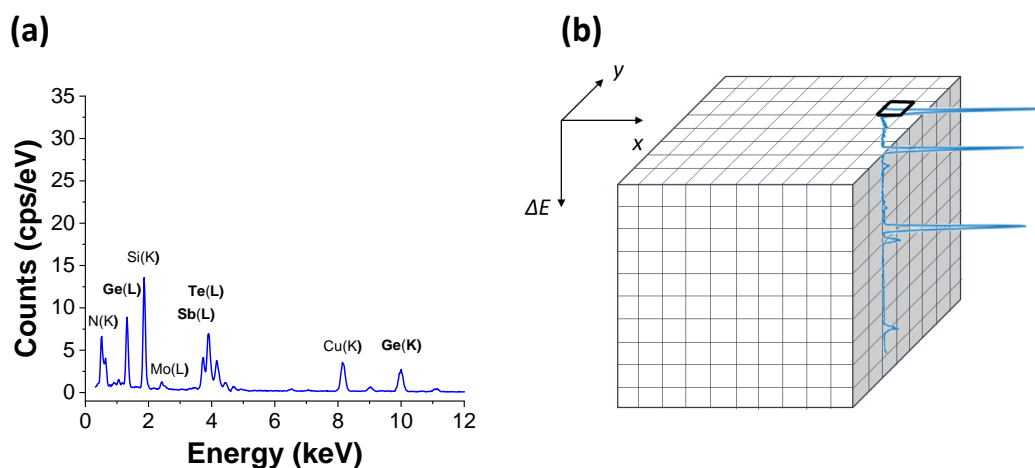


FIGURE 1.24 – Exemple (a) d'un spectre EDX et (b) d'un jeu de données EDX 3D correspondant à une cartographie hyperspectrale.

Afin de déterminer la composition de l'échantillon étudié à partir du signal récupéré, nous disposons de trois modèles qui sont présentés sur

la **Figure 1.25** :

- Le modèle de Cliff-Lorimer [Cliff 1975], aussi nommé méthode des k -facteurs, qui s'applique pour des échantillons suffisamment minces pour permettre de négliger l'absorption et la fluorescence ;
- Le modèle des facteurs ζ [Watanabe 2006] qui permet de corriger l'absorption des rayons X au sein de l'échantillon, en faisant l'hypothèse d'une génération de rayons X constante le long du faisceau d'électrons incident ;
- Le modèle $\zeta+$ [Robin 2019], appliqué dans le code *IZAC* développé au CEA (DRF²⁷, IRIG, LEMMA²⁸), qui permet de corriger l'absorption au sein de l'échantillon en prenant en compte le pouvoir d'arrêt du faisceau et la rétrodiffusion des électrons. Il permet ainsi de corriger l'hypothèse d'une génération de rayons X constante le long du faisceau incident. Aussi, dans la suite de ce chapitre, nous nous appliquerons à décrire ces trois modèles, qui ont été appliqués au cours de cette thèse.

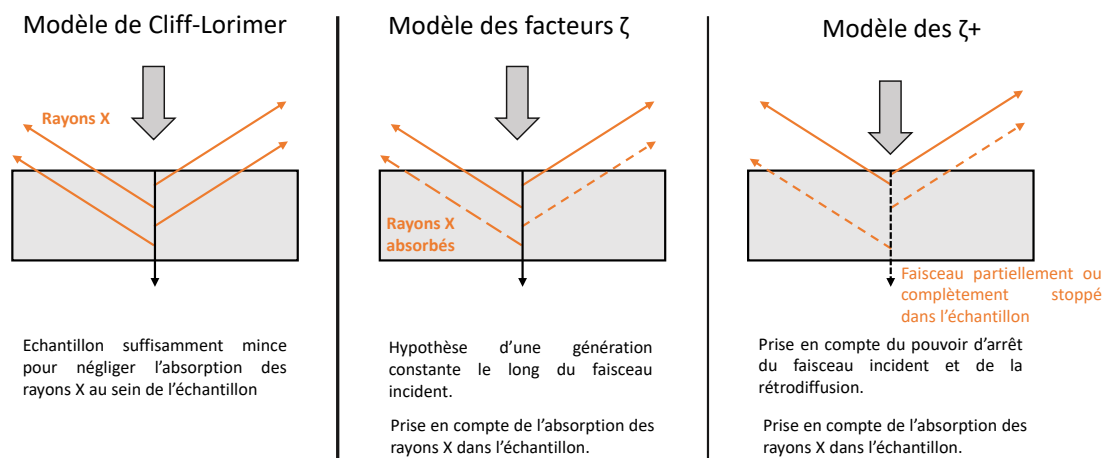


FIGURE 1.25 – Résumé des trois modèles de quantification disponibles.

Comme nous l'avons vu, lorsqu'un échantillon est placé sous un faisceau d'électrons, les interactions entre électrons et matière vont pouvoir générer un certain nombre de rayons X. Cette quantité de rayons émis, nommée intensité, va dépendre de la concentration de cet élément dans l'échantillon. Ainsi, dans un échantillon inconnu, les proportions des intensités de raies associées à chaque élément conduisent à la composition

27. Direction de la Recherche Fondamentale

28. Laboratoire d'Etude des Matériaux par Microscopie Avancée

de l'échantillon. Cependant, le rayonnement capté par les détecteurs correspond au rayonnement émis, qui a traversé l'échantillon et a donc été partiellement absorbé. Dans son analyse, Castaing [Castaing 1952] note que trois phénomènes majeurs vont influencer le signal reçu par les détecteurs :

- Les effets liés au numéro atomique, qui incluent le pouvoir d'arrêt de l'échantillon et la rétrodiffusion d'une partie des électrons (Z);
- L'absorption des rayons X au sein de l'échantillon (A). L'absorption d'un rayon X par la matrice qui l'entoure est un phénomène d'autant plus important que l'énergie du rayonnement est faible. Ce phénomène a tendance à provoquer une surestimation des raies de forte énergie (faible absorption) par rapport à celles de faible énergie (forte absorption);
- La fluorescence des rayons X au sein de l'échantillon (F). Ceci se produit lorsqu'un rayon X (rayonnement primaire) est absorbé par un atome de l'échantillon. Dans le cas où cet atome ionisé émet un nouveau rayon X, on parle de fluorescence. Cet effet est d'autant plus important que l'énergie du rayonnement primaire est proche du seuil d'énergie d'une couche d'un autre atome.

L'idée de Castaing, développée dans son manuscrit de thèse [Castaing 1952], était de pouvoir réaliser une mesure de composition en comparant l'intensité d'une raie d'un élément dans un échantillon de composition inconnue, à cette même raie dans un échantillon de composition connue. En notant C^c , I^c la concentration et l'intensité d'un élément donné dans un échantillon de composition connue C^i et I^i la concentration et l'intensité de la raie de ce même élément dans un échantillon de composition inconnue, il proposa l'équation suivante :

$$\frac{C_i}{I_i} = ZAF \cdot \frac{C_c}{I_c} \quad (1.13)$$

Avec Z , A et F les coefficients permettant de corriger les phénomènes listés auparavant et déterminés soit par des simulations de Monté-Carlo soit par des méthodes empiriques.

Après avoir réalisé un premier calcul des concentrations apparentes en utilisant les rapports d'intensités non corrigés, il est possible de calculer

les coefficients Z , A , F et de les appliquer. Par itération, il est possible de déterminer les concentrations des éléments à quantifier. Cependant, comme nous l'avons précisé auparavant, suite au développement des lames minces, il est devenu possible de créer des échantillons suffisamment fins pour négliger les termes de fluorescence et d'absorption. De plus, Cliff et Lorimer démontreront qu'il est possible de se passer d'un échantillon standard en appliquant directement un rapport d'intensité entre deux raies d'éléments apparaissant sur le même spectre.

La méthode de Cliff-Lorimer

La méthode de Cliff-Lorimer, aussi appelée méthode des k -facteurs, s'applique lors de l'étude d'échantillons minces observés avec des tensions d'accélération élevées. Dans ces conditions, l'absorption la fluorescence ainsi que la rétrodiffusion des électrons et le pouvoir d'arrêt sont négligés. Les coefficients de corrections Z , A et F ne sont plus appliqués ($Z=A=F=1$). Si nous imaginons un échantillon composé de deux éléments i et j , la technique de Cliff-Lorimer nécessite d'extraire d'un spectre EDX les raies correspondant à ces éléments. Si nous notons C_i et C_j les concentrations massiques des éléments i et j , et I_i et I_j l'intensité des raies extraites, l'équation de Cliff-Lorimer est la suivante [Cliff 1975] :

$$\frac{C_i}{C_j} = k_{ij} \frac{I_i}{I_j} \quad (1.14)$$

Avec :

$$C_i + C_j = 1 \quad (1.15)$$

Dans cette équation k_{ij} est le facteur de Cliff-Lorimer, valable uniquement pour un rapport entre les éléments i et j .

Si le calcul théorique des facteurs de Cliff-Lorimer est réalisable, il ne sera pas détaillé ici. Il est cependant disponible dans l'ouvrage [Carter 2016].

En calculant l'intensité théorique générée, il est possible de retrouver

l'expression d'un facteur de Cliff-Lorimer :

$$k_{ij} = \frac{(Q\omega\alpha\epsilon)_j M_i}{(Q\omega\alpha\epsilon)_i M_j} \quad (1.16)$$

Avec Q les sections efficaces d'ionisation (cm^2), ω les rendements de fluorescence, α les intensités relatives des raies pour les éléments A et B et ϵ l'efficacité de détection de ces raies. Comme le montre l'expression théorique établie précédemment, les facteurs de Cliff-Lorimer vont dépendre de :

- La tension d'accélération, qui va fortement influencer la section efficace Q ;
- Le numéro atomique et l'énergie de la raie vont influencer ω , et α ;
- La méthode d'intégration des pics qui va également modifier α .

Par ailleurs, deux autres paramètres vont influencer la valeur de ces facteurs :

- La configuration et le type des détecteurs (notamment l'efficacité des détecteurs) ;
- La méthode de soustraction du fond continu.

Ainsi, l'utilisation de k-facteurs théoriques se révèle moins précise que celle de facteurs expérimentaux car (i) la courbe d'efficacité du détecteur n'est pas toujours fournie par le constructeur et que (ii) les sections efficaces et (iii) les rapports des raies d'émissions théoriques ne sont pas toujours connues avec précision. Il résulte de ces incertitudes des erreurs relatives entre les facteurs expérimentaux et théoriques allant de 4% à 14% [Wood 1984], en fonction du modèle de calcul de Q choisi. Une mesure expérimentale de ces facteurs permet en revanche d'inclure ces sources d'erreur dans la mesure. Il est communément admis qu'une détermination expérimentale des facteurs k permet une analyse plus précise. Dans la même étude [Wood 1984], une erreur relative sur la détermination de facteurs k expérimentaux de 1% à 4% est atteinte. Cette détermination des facteurs de Cliff-Lorimer est réalisée de manière aisée pour des échantillons minces de compositions connues dont les raies ne présentent pas de recouvrements. Il suffit pour cela de réaliser une

analyse EDX de l'échantillon en question. Le spectre obtenu permettra d'extraire les intensités des différentes raies des éléments. Les concentrations et intensités étant connues, l'équation (1.14) (page 48) permet alors de déterminer k_{ij} . Il faut cependant noter que pour des échantillons présentant des recouvrements de raies, la détermination expérimentale des facteurs de Cliff-Lorimer se complexifie.

1.3.4 La méthode des facteurs ζ

Développée par Watanabe & Williams [Watanabe 2006], la méthode des facteurs ζ permet de s'affranchir de deux des limitations majeures des facteurs de Cliff-Lorimer par :

- L'utilisation d'échantillons standards purs ;
- La correction de l'absorption des rayons X au sein de l'échantillon.

Dans cette partie, nous expliciterons l'utilisation des facteurs ζ , leurs avantages et inconvénients. L'ensemble des démonstrations théoriques pourra être retrouvé dans l'article de Watanabe & Williams [Watanabe 2006]. Comme les facteurs de Cliff-Lorimer, la méthode d'analyse proposée par Watanabe & Williams s'applique pour des échantillons minces. En effet, dans de tels échantillons, nous pouvons faire l'hypothèse que l'intensité des raies caractéristiques est proportionnelle à l'épaisseur massique ρt de l'échantillon. Puisque nous travaillons une nouvelle fois avec des échantillons minces et avec une tension d'accélération élevée, les phénomènes de rétrodiffusion, de pouvoir d'arrêt et de fluorescence sont de nouveau négligés. L'équation du facteur ζ est alors donnée par l'expression suivante [Watanabe 2006] :

$$\zeta_i = \frac{C_i \rho t I_{sonde}}{I_i q} \quad (1.17)$$

Avec C_i la concentration massique de l'échantillon, I_{sonde} le courant de la sonde (A), q la charge élémentaire (C), ρt l'épaisseur massique de l'échantillon (kg/m^2) et I_A le nombre de rayons X capté par unité de temps. La méthode des facteurs ζ propose donc un coefficient de proportionnalité entre l'épaisseur massique et l'intensité d'une raie ca-

ractéristique.

Dans le cas d'un système binaire composé d'un élément i et d'un élément j , nous pouvons de nouveau écrire que :

$$C_i + C_j = 1 \quad (1.18)$$

Nous avons alors :

$$\rho t = q \frac{\zeta_i I_i + \zeta_j I_j}{I_{sonde}} \quad (1.19)$$

$$C_i = \frac{\zeta_i I_i}{\zeta_i I_i + \zeta_j I_j} \quad (1.20) \quad C_j = \frac{\zeta_j I_j}{\zeta_i I_i + \zeta_j I_j} \quad (1.21)$$

A partir des intensités mesurées, et en connaissant les facteurs ζ associés, il est alors possible de faire un premier calcul de composition et de l'épaisseur massique. Cependant, là où la méthode des facteurs ζ va plus loin que les facteurs de Cliff-Lorimer, c'est en permettant, via l'épaisseur massique, le calcul d'un coefficient de correction de l'absorption. Ce coefficient de correction compense l'absorption des rayons X émis lorsqu'ils traversent l'échantillon avant d'atteindre le détecteur. Il dépend donc de l'épaisseur massique de l'échantillon, de la géométrie des détecteurs, et de l'énergie du rayon X considéré. Ce coefficient se calcule par intégration de la loi d'absorption de Beer-Lambert. L'ensemble de la démonstration, décrite en **Appendice B**, aboutit à l'expression :

$$A_i = \frac{z_0}{\int_0^{z_0} \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho_i}\right)\rho\Delta x\right]dz} \quad (1.22)$$

Avec A_i le coefficient de correction de l'absorption, z_0 l'épaisseur de l'échantillon (cm), $\frac{\mu}{\rho}$ le coefficient d'absorption massique de l'échantillon (cm^2/g), ρ la masse volumique (g/cm^3) et Δx l'épaisseur traversée par le rayonnement X (cm). Dans le cas d'une lame TEM plane, et de longueur infinie, nous pouvons noter $\Delta x = \frac{z}{\sin(\theta)}$ avec θ l'angle d'élévation du

détecteur. Le coefficient de correction vaut alors :

$$A = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho z_0 \operatorname{cosec}(\alpha)}{1 - \exp\left[\left(-\frac{\mu}{\rho}\right)\rho z_0 \operatorname{cosec}(\alpha)\right]} \quad (1.23)$$

Comme le montre l'expression du coefficient de correction d'absorption, une première détermination des compositions et de l'épaisseur massique est nécessaire à son calcul. Ceci est effectué à partir des équations (1.19), (1.20) et (1.21) (page 51). Ceci étant fait, un coefficient de correction d'absorption est calculé pour chaque raie caractéristique considérée dans la quantification. Ces coefficients permettent de corriger l'absorption de l'intensité mesurée par le détecteur (intensité émise) et d'estimer l'intensité générée lors de l'interaction entre les électrons incidents et la matière. A partir de ces nouvelles intensités calculées, de nouvelles les concentrations et l'épaisseur massique sont déterminées. L'algorithme procède ensuite par itération (voir **Figure 1.28**), jusqu'à ce que l'algorithme converge.

Nous pouvons cependant noter que le calcul du coefficient de correction d'absorption suppose que, sur l'ensemble de l'épaisseur traversée par le rayonnement X généré en un point, la composition reste celle déterminée en ce point. Or, si l'on considère (i) un échantillon de 100 nm d'épaisseur et (ii) un angle d'élévation des détecteurs EDX, le rayonnement X généré en un point donné peut émerger de l'échantillon à une distance maximale de 300 nm de ce point avant d'être capté par un détecteur EDX (**Figure 1.26**). Ainsi, cette hypothèse ne se vérifie que rarement lors d'une analyse EDX réalisée dans un TEM.

Du point de vue théorique, l'expression du facteur ζ s'écrit comme suit :

$$\zeta_i = \frac{M_i}{N_v \omega_i Q_i a_i \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_i} \quad (1.24)$$

Avec M_i la masse molaire, N_v le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), w_i le rendement de fluorescence, Q_i la section efficace d'ionisation (cm^2), a_i la probabilité de transition, $\frac{\Omega}{4\pi}$ l'angle de collection des détecteurs et ϵ_i

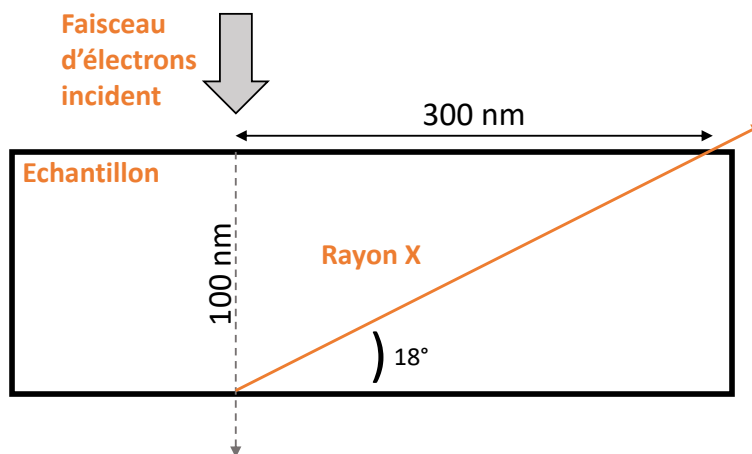


FIGURE 1.26 – Schéma d'un rayonnement X généré en un point de l'échantillon dans un TEM de 100 nm d'épaisseur. En considérant un angle d'élevation des détecteurs EDX de 18° , nous montrons qu'un rayonnement X peut émerger à une distance maximale de 300 nm de là où il a été généré avant d'être capté par le détecteur.

l'efficacité du détecteur. Dans cette expression, nous pouvons voir que les facteurs ζ dépendent de l'angle de collection des détecteurs et de leur efficacité. Ils sont donc dépendants de système utilisé. En conséquence, la détermination expérimentale des facteurs ζ reste nécessaire pour un équipement donné. Nous pouvons également noter que les facteurs ζ dépendent de la tension d'accélération. Les facteurs ζ présentent l'avantage de corriger l'absorption des rayons X au sein de l'échantillon lui-même, ce qui est crucial pour les éléments légers, qui émettent des rayonnements X fortement absorbés (**Figure 1.27**).

Il est également à noter que l'autre avantage majeur des facteurs ζ est de permettre l'utilisation d'échantillons standards purs. En effet, la méthode de Cliff et Lorimer, qui fonctionne par ratio d'intensité de raies, nécessite l'utilisation de standards composés de plusieurs éléments. Le facteur ζ , étant lié à un seul élément, et non à un couple, peut être déterminé à partir d'un échantillon pur qui présente les avantages suivants :

- Ils sont souvent plus simples à fabriquer et moins onéreux ;
- Leur composition est stable et connue.

Comme nous l'avons écrit précédemment, la détermination des facteurs ζ nécessite de connaître les intensités, la composition et l'épaisseur

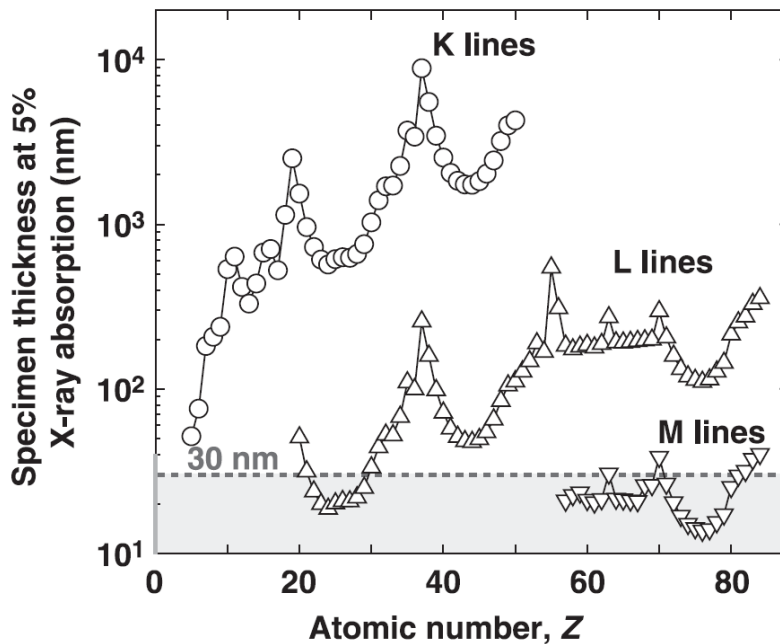


FIGURE 1.27 – Épaisseur de l'échantillon amenant à une absorption de 5% des rayons X en fonction du numéro atomique, pour les raies caractéristiques K, L et M. La tendance générale du graphique montre que, lorsque Z diminue, l'épaisseur d'échantillon provoquant une absorption de 5% du rayonnement décroît également. A noter que, sur ce graphique, l'épaisseur de 30 nm est constituée uniquement d'un point de repère. Cependant, ce graphique met en évidence des discontinuités d'absorption qui proviennent de l'absorption accrue des rayons X dont l'énergie correspond à un niveau d'énergie particulier de l'atome constituant l'échantillon. Image reproduite à partir de "The quantitative analysis of thin specimens : a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new ζ -factor methods", par Watanabe, M., & Williams, D. B. (2006).

massique de l'échantillon étudié. Si la composition d'un échantillon peut être connue parce qu'il s'agit d'un élément pur ou parce que le processus de fabrication est maîtrisé, l'épaisseur peut également être déterminée de plusieurs manières :

- Par microscopie à force atomique ;
- Par profilométrie ;
- Par spectroscopie des pertes d'énergies ;
- Par microscopie électronique à balayage.

Par ailleurs, la nouvelle méthode développée par l'IRIG permet de mesurer directement l'épaisseur massique par EDX dans un MEB via le code IZAC qui inclut la méthode $\zeta+$.

Quantification procedure in ζ -factor method

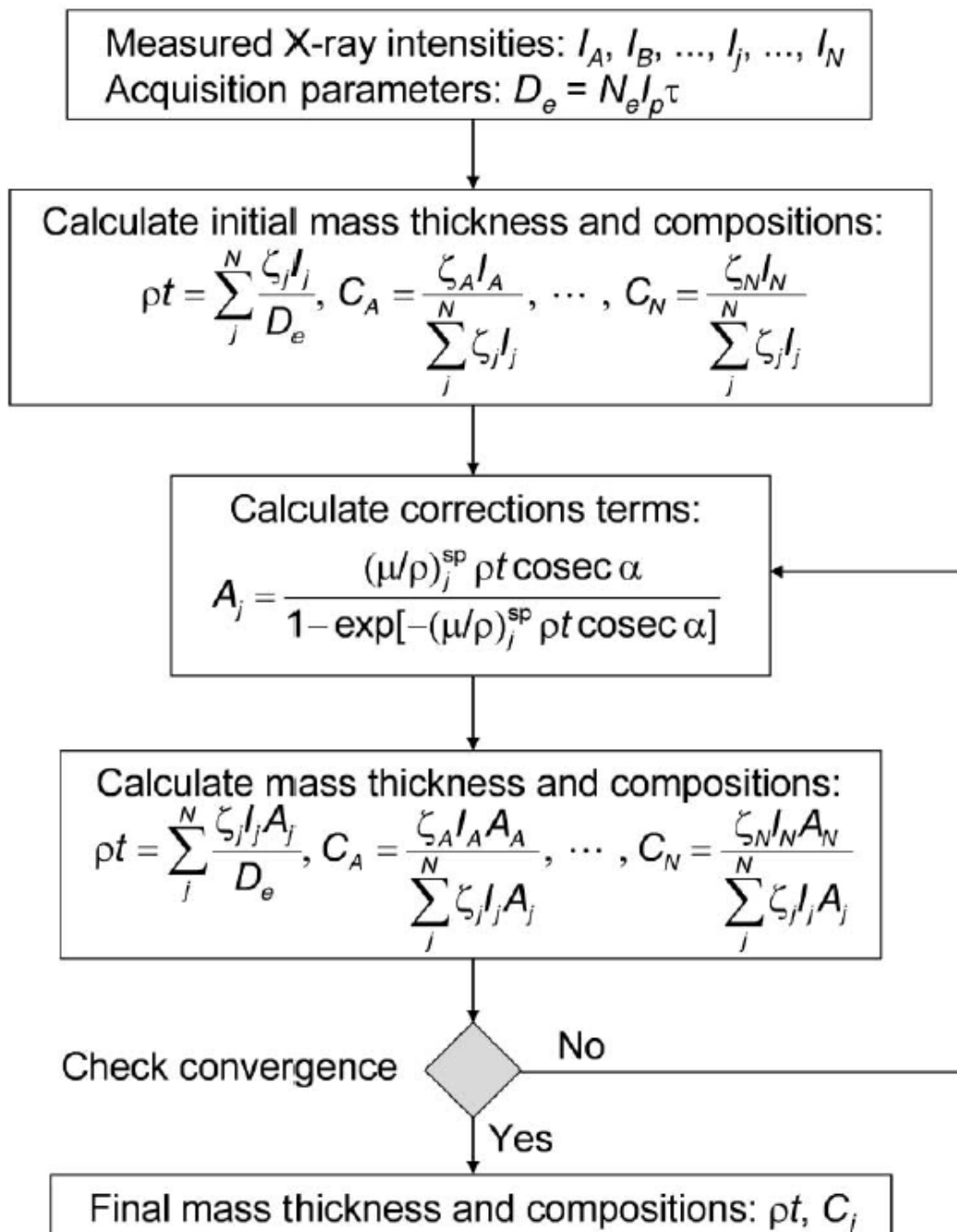


FIGURE 1.28 – Boucle d'itération des facteurs ζ pour la détermination de concentrations d'un échantillon. Reproduit à partir de "The quantitative analysis of thin specimens : a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new ζ -factor methods", par Watanabe, M (2006).

1.3.5 La méthode des facteurs $\zeta+$

Présentation de la méthode $\zeta+$

La méthode $\zeta+$ propose une version corrigée des facteurs ζ via l'application de trois nouveaux coefficients, prenant ainsi en compte [Robin 2019] :

- L'angle d'incidence du faisceau d'électrons (Θ) ;
- Le pouvoir d'arrêt et la rétrodiffusion (ϕ_i), qui correspond à la correction liée au numéro atomique à partir de la distribution en profondeur des rayons X $\varphi(\rho t)$;
- L'absorption ξ_i .

En prenant en compte ces trois corrections, l'équation liant la composition et le facteur $\zeta+$ devient [Robin 2019] :

$$C_i = q \frac{\zeta^+}{\rho t_\theta} \frac{I_i}{I_{sonde}} \frac{\chi_i}{\varphi_i} \quad (1.25)$$

Avec q la charge élémentaire (C), I_i le nombre de rayons X capté par unité de temps, I_{sonde} le courant de la sonde (A).

Par ailleurs t_θ est défini de la manière suivante :

$$t_\theta = \text{Min}\left(\frac{t_0}{\Theta \cos(\theta)}, \frac{t_{im}}{\Theta_m \cos(\theta)}\right) \quad (1.26)$$

t_{im} correspond à la profondeur maximale d'ionisation des rayons X générés par l'élément i . Cette correction permet de déterminer si la profondeur d'ionisation limite ou non l'ionisation sur une partie de l'échantillon et Θ correspond à l'angle d'incidence du faisceau d'électrons et prend en compte l'angle du faisceau incident. Par ailleurs, la valeur de z_{im} étant donnée par [Anderson 1965] :

$$z_{im} = \frac{64(E_0^{1.68} - E_i^{1.68})}{\rho} \quad (1.27)$$

Avec E_0 la tension d'accélération et E_i l'énergie de la couche de l'atome i . Par la suite, le coefficient de correction de l'absorption donné par l'équation (B.7) (page 186) est utilisé en prenant z_0 .

Dans cette méthode, les facteurs de correction Θ et φ_i sont calculés dans le code IZAC qui est calibré à partir du logiciel CASINO [Drouin 2007] qui réalise des simulations de trajectoires d'électrons. Cette simulation, basée sur un algorithme de *Monte Carlo*, est réalisée à partir de l'évaluation des interactions entre les électrons et le solide. Il s'agit d'un algorithme qui modélise les chocs aléatoires entre électrons et atomes. Pour sa part, la fonction χ_i est donnée par une version modifiée du modèle quadrilatéral décrit par Scott and Love permettant d'approcher la distribution en profondeur du rayonnement X noté $\phi(\rho z)$ (voir Appendice C).

Le principal intérêt de la méthode ζ_+ vient du fait qu'elle corrige l'hypothèse d'une génération de rayons X constante le long du faisceau d'électrons incident formulée dans la méthode des facteurs ζ . La méthode ζ_+ permet donc d'utiliser les facteurs ζ dans des échantillons massifs ou lors d'une analyse réalisée avec des tensions d'accélération plus faible. C'est ce qui permet, par exemple, de réaliser une détermination expérimentale des facteurs ζ à l'aide du MEB, qui possède une tension d'accélération de 30 keV, et en utilisant des échantillons massifs. Comme proposé dans [Robin 2019], cela permet de déterminer l'épaisseur massique de l'échantillon, nécessaire à la calibration des facteurs ζ dans un TEM via une analyse de référence.

L'algorithme IZAC met en application la méthode ζ_+ dans un logiciel adapté à la microscopie électronique et l'analyse EDX, permettant de déterminer la composition et l'épaisseur massique d'une zone étudiée dans un échantillon. L'algorithme prend en paramètres d'entrée les valeurs des intensités des pics étudiés. Ces valeurs sont données par le logiciel QUANTAX de Bruker après déconvolution et soustraction du fond continu de freinage.

L'algorithme comprend une première étape d'évaluation de l'épaisseur massique ρt . A partir d'une valeur de densité, connue ou calculée, il calcule l'épaisseur de l'échantillon. Il réalise également une première évaluation des concentrations de chaque élément identifié par l'utilisateur.

L'algorithme fonctionne ensuite via un système d'itération comparable à celui proposé par Watanabe & Williams [Watanabe 2006, Robin 2019] :

- Calcul de θ et θ_{im} pour les différents éléments ;
- Calcul de ϕ_i en utilisant θ et θ_{im} ;
- Calcul de ξ_i à partir de ϕ_i , θ et θ_{im} ;
- Modification de la valeur initiale de l'épaisseur massique et des concentrations.

Finalement l'itération est stoppée lorsque la variation des résultats de concentrations et d'épaisseur massique entre deux itérations est inférieure à une limite fixée.

Nous pouvons également noter ici que le code IZAC propose également un modèle d'absorption qui prend en compte la composition de l'ensemble des couches scannées afin de calculer les variations de coefficients d'absorption du rayonnement X lorsqu'il traverse l'échantillon. Ce modèle, nommé modèle "multicouches", permet d'appliquer la méthode des facteurs ζ à l'échelle de dispositifs ou de couches minces. La **Figure 1.29** montre l'utilité d'un tel algorithme lors de l'étude d'un échantillon présentant de fines couches. L'échantillon pris dans cet exemple sera notamment étudié dans le chapitre chapitre 2.

Calibration des facteurs ζ par la méthode $\zeta+$

Le principal intérêt de la méthode $\zeta+$ vient du fait qu'elle corrige l'hypothèse d'une génération de rayons X constante le long du faisceau d'électrons incident formulée dans la méthode des facteurs ζ . La méthode $\zeta+$ permet donc de calibrer les facteurs ζ en utilisant des échantillons massifs ou lors d'une analyse réalisée avec des tensions d'accélération plus faibles. Ceci rend possible la calibration du facteur ζ dans un MEB à partir d'échantillons de référence massifs. Afin de déterminer les facteurs ζ dans un MET, trois étapes sont réalisées :

La première étape consiste en une première calibration des facteurs ζ dans un MEB, via un échantillon massif de référence analysé par EDX. En utilisant un échantillon de référence, on s'assure de connaître sa com-

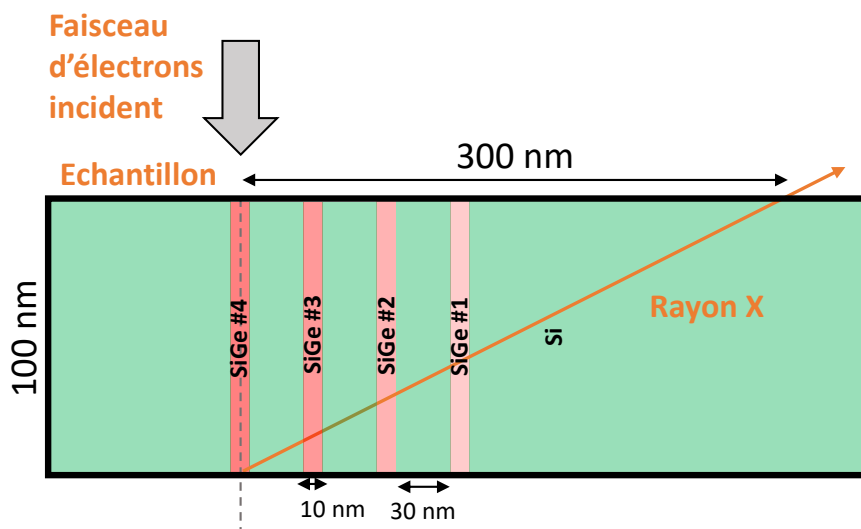


FIGURE 1.29 – Schéma d'un rayonnement X généré en un point de l'échantillon dans un TEM de 100 nm d'épaisseur. L'échantillon schématisé comprend quatre couches de SiGe de 10 nm d'épaisseur, chacune étant séparée de l'autre par 30 nm de silicium. Comme précédemment, en considérant un angle d'élévation des détecteurs EDX de 18° , nous montrons qu'un rayonnement X peut émerger à une distance maximale de 300 nm de là où il a été généré avant d'être capté par le détecteur. Ainsi, on montre qu'un rayon X émis dans la couche de SiGe #4 peut traverser les trois autres couches de SiGe, les couches de silicium qui les séparent et une partie du substrat silicium avant d'être capté par un détecteur. L'exemple de cet échantillon a été choisi pour illustrer l'utilité du mode "multicouches" car il sera étudié dans le chapitre 2.

position. Par ailleurs, le produit ρz_{im} est donné par l'équation (1.27) pour un échantillon massif. Les coefficients θ , ξ et ϕ sont pour leur part calculés par le code IZAC. Enfin, le courant de sonde ainsi que les émissions de rayons X sont mesurées au cours de l'analyse EDX de l'échantillon. A partir de l'équation (1.25) il est alors possible de calculer les facteurs ζ de chaque élément présent dans l'échantillon. A noter que ces facteurs ζ ne sont valables que dans le MEB utilisé.

En deuxième étape une lame MET est préparée par FIB à partir de l'échantillon massif précédemment étudiée. Celle-ci est ensuite analysée par EDX sur le MEB. De la même manière que précédemment, la composition de la lame est connue (échantillon de référence), les coefficients θ , ξ et ϕ sont calculés par le code IZAC et le courant de sonde et les émissions de rayons X sont mesurées pendant l'expérience. Les facteurs ζ des éléments présents dans cet échantillon ayant été déterminés précédemment, il est désormais possible de déterminer point par point (sur une cartographie EDX), l'épaisseur massique de l'échantillon. En der-

nière étape, cette même lame est analysée dans le MET par EDX. Une cartographie est réalisée sur la même zone que le MEB, de manière à avoir une corrélation exacte entre les émissions de rayons X mesurées dans le MET et l'épaisseur massique mesurée dans le MEB. Comme dans la première étape, les termes de l'équation (1.25) sont alors tous connus, à l'exception des facteurs ζ qui peuvent donc être déterminés dans le MET.

1.3.6 Limites de la technique EDX

Recouvrement des raies caractéristiques

Une première limite qui peut être citée advient lorsque des photons X de même énergie, mais émis par des atomes différents sont collectés. C'est le cas par exemple du Ti-L (0,452 keV) et N-K (0,392 keV), dont la proximité en énergie est trop importante pour permettre de séparer les pics observables dans un spectre EDX. Dans ce cas, l'opération de séparation des pics, nommée déconvolution, ne peut être réalisée avec fiabilité. En effet, cette étape nécessite de faire correspondre le spectre EDX expérimental à une succession de fonctions gaussiennes qui modélisent les pics. Lors du recouvrement, une incertitude apparaît lors de cette déconvolution. Celle-ci est d'autant plus grande que le recouvrement est important. Dans des cas comme celui d'un recouvrement entre la raie Ti-L et N-K, il est même impossible de visualiser les deux pics.

Artéfacts

Des artéfacts peuvent également apparaître dans les spectres EDX. C'est notamment le cas des "escape peak" qui se produisent lorsqu'un rayon X cause, par fluorescence, l'excitation d'un atome de Si du détecteur. Lorsque ce dernier s'échappe du détecteur, l'énergie mesurée n'est plus celle du rayonnement incident E_i mais $E_i - E_{Si}$. Les "sum peak" peuvent également apparaître lorsque deux rayons X entrent en même temps dans le détecteur EDX. Si celui-ci n'est pas capable de distinguer les deux pics, un pic dont l'énergie est la somme des deux photons entrant sera comptabilisé.

Les effets de l'environnement

Lors de l'analyse d'un spectre EDX, les éléments présents dans l'échantillon ne sont pas les seuls à être captés. En effet, des électrons du faisceau excitent également les atomes constituant des éléments du microscope lui-même (Al, Co, Fe, Mo), et du porte-objet (Cu). Par ailleurs, du fait de la contamination de l'échantillon lors de son contact avec l'atmosphère ambiante, des traces de carbone et d'oxygène seront observables.

Contribution des couches environnantes

Lorsque les électrons pénètrent dans l'échantillon, certains sont déviés à grand angle au sein de l'échantillon. Ces électrons peuvent alors traverser des couches qui sont hors de la zone d'analyse et exciter les atomes présents. Ce rayonnement X, qui n'est pas représentatif de la chimie de la zone scannée, sera tout de même collecté par les détecteurs EDX. Ainsi, une contribution non désirée s'ajoute au signal EDX collecté : celle des couches environnant la région d'intérêt analysée. Ce phénomène est particulièrement susceptible d'apparaître lors de l'analyse de couches très fines.

Occultation des détecteurs

Comme mentionné lors de la description du système Super X, comprenant 4 détecteurs SDD, le problème d'ombrage des détecteurs intervient lors de l'inclinaison d'un échantillon, ou d'une préparation inadaptée. Dans leur étude, J. Kraxner et al. [Kraxner 2017], utilisent un porte échantillon permettant d'incliner l'échantillon selon deux angles α et β , sur lequel ils placent un échantillon de silicate de fer. En inclinant l'échantillon, deux phénomènes se produisent : (i) l'angle solide des détecteurs sur l'échantillon est modifié, (ii) une occultation partielle d'au moins un détecteur se produit. Ils montrent ainsi que l'occultation conduit à une erreur de quantification de 15 à 20% en utilisant la méthode des facteurs ζ . Ce résultat s'explique par deux phénomènes. Tout d'abord, les facteurs ζ estiment l'épaisseur massique de l'échantillon à partir des intensités collectées et du courant mesuré. Ainsi, pour un dé-

tecteur occulté, l'épaisseur massique sera sous-estimée, ce qui conduit à une correction d'absorption moins importante. Ensuite, une partie des photons X émise va alors traverser des zones du porte échantillon avant d'atteindre le détecteur EDX. Les intensités relatives des raies caractéristiques sont alors modifiées par l'absorption du porte échantillon, ce qui conduit à une erreur de quantification. Ce résultat met en lumière l'importance de vérifier qu'aucun détecteur n'est occulté lors de l'analyse, et la nécessité d'une préparation de l'échantillon adaptée à ce type d'analyse (**Appendice B**).

Effet de canalisation des électrons

La canalisation des électrons intervient lorsqu'un échantillon est orienté selon un axe de zone principal. C'est notamment le cas lorsqu'il est orienté selon un axe de zone fort. Dans ces conditions, les électrons incidents font face au potentiel électrostatique positif des noyaux. Les colonnes atomiques agissent alors comme des "canaux" qui guident les électrons (**Figure 1.30**). Les électrons ont alors une forte probabilité de ne réaliser que des déviations à faible angle et de rester dans ce même canal. Dans ces conditions, il a été observé que l'intensité du rayonnement X émis était modifiée [Bullock 1985]. Si cette modification peut être exploitée afin de localiser la position d'atomes dans un cristal [Spence 1983], elle est en revanche problématique dans le cadre d'une analyse quantitative. En effet, dans de tels conditions, la modification d'intensité du rayonnement X n'est pas la même pour chaque émission. S'il est observé qu'en fortes conditions de diffraction, le rayonnement augmente de manière globale, certaines raies caractéristiques sont plus impactées que d'autres. Or, ceci conduit à des erreurs de quantifications renseignées dans plusieurs articles [Liao 2013, Lugg 2015, Fu 2016, MacArthur 2017]. La complexité de cet effet provient notamment des multiples facteurs qui l'influencent. Dans la littérature, des études rapportent notamment l'effet des angles (i) d'inclinaison de l'échantillon [Lugg 2015], (ii) de convergence [Fu 2016, Chen 2016] et (iii) de précession du faisceau d'électrons [Estradé 2012, Liao 2013, Lugg 2015]. La dépendance de l'effet de canalisation avec l'épaisseur est également dé-

montrée [Chen 2016]. La pluralité des facteurs influençant l'effet de canalisation le rend difficilement prédictible. Pour cela, les analyses quantitatives EDX sont souvent réalisées en inclinant l'échantillon hors des axes de zone forts. Cependant, cette méthode a des limites lorsque l'on souhaite s'intéresser à des couches très fines ou des interfaces. Dans ce cas, des compromis expérimentaux peuvent être trouvés afin de minimiser l'effet de canalisation. Par ailleurs, une approche théorique, rendue disponible sous le nom de μ STEM [Allen 2015], a montré de bonnes corrélations entre résultats expérimentaux et simulations sur un échantillon de $SrTiO_3$. Ce phénomène, particulièrement présent lors de l'utilisation de faibles angles de convergence du faisceau d'électrons [Fu 2016], sera donc susceptible d'affecter le signal EDX collecté lors d'une acquisition combinant PED et EDX. Dans leur publication, *Fu. B et al* [Fu 2016], étudie un échantillon de $Si_{0.702}Ge_{0.298}$ présentant une zone cristalline et une zone amorphe. En réalisant une mesure EDX en axe de zone, ils montrent qu'une concentration de 32.4 at. % est mesurée sur la partie cristalline alors qu'une concentration de 29.9 at. % de Ge est mesurée sur la zone amorphe. Cette mesure, réalisée avec un angle de 12.8 mrad, met en évidence les écarts de mesure qui peuvent être causés par l'effet de canalisation des électrons dans l'échantillon. Dans le cadre de caractérisations de déformation ou de microstructure, généralement réalisées avec des angles de convergence inférieurs à 3 mrad, des écarts supérieurs peuvent donc être attendus. Dans le but de pouvoir corréler les informations de chimie collectées par EDX à celles de structure obtenues par PED, une étude préliminaire de ce phénomène est donc nécessaire. Dans le chapitre suivant, une analyse détaillée de ce phénomène et des méthodes permettant de le corriger sont d'abord proposées. Ensuite, la mise en place du couplage entre les techniques EDX et PED est détaillé et testé sur un échantillon $SiGe$ multicouches de référence.

1.3.7 Conclusion

Dans un TEM, les rayons X sont générés par l'interaction du faisceau d'électrons incident avec les atomes de l'échantillon. Le nombre et l'énergie des rayons X dépend des conditions d'expérimentation (éner-

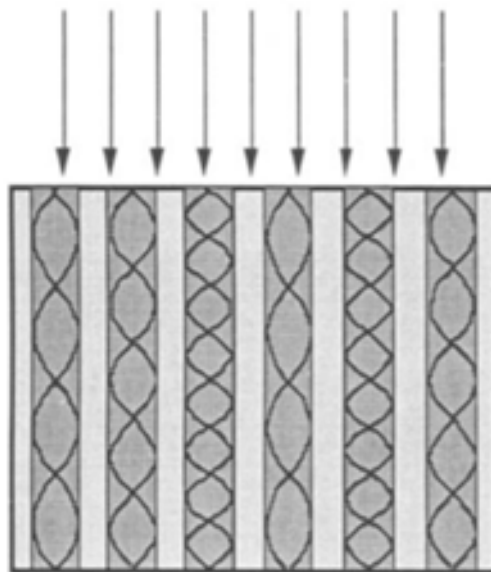


FIGURE 1.30 – Schéma de la trajectoire des électrons en conditions de canalisation, reproduit à partir de "A simple intuitive theory for electron diffraction. Ultramicroscopy", par Van Dyck, D. (1996).

gie du faisceau d'électrons et courant de sonde) et des caractéristiques de l'échantillon (nature et concentration des atomes, épaisseur massique). La concentration des atomes présents dans l'échantillon peut être déterminée par les intensités nettes des rayons X (nombre de rayons X après soustraction du fond continu) des raies caractéristiques présentes dans le spectre EDX collecté. La littérature propose deux méthodes pour convertir cette intensité collectée dans le TEM en composition : la méthode des k -facteur [Cliff 1975] et la méthode des facteurs ζ [Watanabe 2006]. Ces deux méthodes font l'hypothèse d'une production de rayons X constante le long de faisceau d'électron au travers de l'échantillon. La validité de cette hypothèse est basée sur (i) la forte tension d'accélération appliquée au faisceau d'électrons et (ii) la faible épaisseur des lames MET analysées. Cependant, l'approche des k -facteurs diffère de celle des facteurs ζ car elle considère comme négligeable l'absorption des rayons X lorsqu'ils traversent l'échantillon. Alors, cette hypothèse ne se vérifie que pour des lames suffisamment minces et des raies peu affectées par l'absorption. Au contraire, l'approche des facteurs ζ dépasse cette limite en proposant un terme de correction d'absorption, qui a démontré son efficacité pour les quantifica-

tions réalisées à partir des rayons X de faibles énergies [Watanabe 2006]. En parallèle, le développement des détecteurs SDD, combiné à l'avènement des systèmes multi-détecteurs, a permis d'accroître le taux de comptage des systèmes de collection des rayons X. Ainsi, des cartographies EDX à résolution atomique peuvent désormais être réalisées avec un niveau de bruit réduit dans des microscopes corrigés.

Chapitre 2

Développements méthodologiques

Après avoir justifié le choix d'un couplage entre les techniques de PED et EDX dans le chapitre 1, nous proposons dans ce chapitre de détailler les éléments méthodologiques développés pendant ces travaux de thèse. D'abord, nous présenterons une étude détaillée de l'influence de l'effet de canalisation des électrons sur la quantification EDX. Comme nous nous sommes attachés à l'expliquer précédemment (1.3.6, page 62), la littérature renseigne l'importance de ce phénomène lors de l'utilisation de faibles angles de convergence du faisceau d'électrons. Ainsi, le couplage PED-EDX sera affecté par cet effet lors de la caractérisation de déformation ou de microstructure.

Ensuite, nous présenterons le codage développé pour la mise en oeuvre d'un couplage entre les deux techniques de microscopie évoquées. Nous détaillerons notamment les étapes principales du système développé, sa mise en oeuvre, les difficultés rencontrées et les points d'amélioration restants.

Enfin, nous appliquerons pour la première fois une acquisition simultanée PED-EDX sur un échantillon *SiGe* multicouche de référence. Cet échantillon nous permettra de valider les apports méthodologiques de ces travaux concernant (i) les méthodes de correction de l'effet de canalisation des électrons et (ii) le codage du système d'acquisition simultanée PED-EDX.

2.1 Etude de l'impact de l'effet de canalisation des électrons sur la quantification par EDX d'échantillons $Si_{1-x}Ge_x$

Dans cette partie, nous proposons d'étudier l'impact de l'effet de canalisation des électrons dans des conditions proches de celles utilisées pour la mesure de déformation ou pour la caractérisation de microstructure. En effet, comme renseigné dans plusieurs études [Chen 2015, Fu 2016], et détaillé dans la partie 1.3.6 à la page 62, l'importance de cet effet est accrue lorsque l'angle de convergence du faisceau d'électrons diminue. D'après la littérature, des écarts importants de concentrations peuvent être observés en conditions de canalisation des électrons, pouvant ainsi compromettre l'idée d'un couplage entre l'information chimique collectée par l'EDX et l'information de structure apportée par la PED. Dans l'étude qui suit, l'influence des conditions d'acquisition a été évaluée sur un échantillon de $Si_{1-x}Ge_x$, pour des concentrations de Ge allant de 6.1 at. % à 29.3 at. %. L'effet de l'épaisseur de l'échantillon a été étudié sur lame de Si préparée en tripode. Nous démontrons dans cette étude que les intensités relatives des raies caractéristiques sont modifiées par l'effet de canalisation, ce qui conduit à une mauvaise évaluation des concentrations. De plus, du fait de l'augmentation des intensités des rayons X, nous observons une surestimation de la correction d'absorption réalisée par la méthode des facteurs ζ . Pour des angles de convergence standards pour une acquisition EDX, nous mesurons une erreur relative sur la concentration de Ge de 7% par rapport à des mesures de référence. Cette erreur relative atteint 15% lorsque l'on utilise de faibles angles de convergence (2.5 mrad).

2.1.1 Introduction

En orientant l'échantillon en axe de zone lors d'une analyse, le faisceau d'électrons est positionné parallèlement aux colonnes atomiques. Dans cette configuration, les électrons sont guidés par le potentiel électrostatique des colonnes atomiques. Les colonnes agissent alors comme

des "canaux" dans lesquels les électrons se diffusent de manière dynamique [Van Dyck 1996], d'où le nom d'effet de canalisation. Du point de vue expérimental, cela se traduit par un accroissement des émissions de rayons X [Van Dyck 1996, Lugg 2015], une évolution des intensités relatives des raies caractéristiques et une mauvaise estimation de la composition [Lugg 2015, Liao 2013, Meisenkothen 2008, MacArthur 2017]. Afin d'éviter cela, les analyses EDX sont souvent réalisées hors de l'axe de zone en inclinant l'échantillon, même si cela conduit à une perte de la résolution atomique dans la direction d'inclinaison [Lugg 2015]. Afin de minimiser cet effet, il a également été proposé d'accroître l'angle de convergence du faisceau d'électrons [Fu 2016] ou de lui appliquer un mouvement de précession [Liao 2013, Estradé 2012]. Cependant, ces études ont été réalisées sur des échantillons différents, rendant impossible la comparaison de l'efficacité de ces paramètres. De plus, si l'effet de l'épaisseur de l'échantillon sur l'augmentation des intensités des rayons X a été étudié en [Chen 2015], son impact sur la quantification n'a pas été évaluée. Dans cette étude, nous présentons des résultats obtenus sur un alliage $Si_{1-x}Ge_x$ et sur une lame tripode de silicium. L'alliage $Si_{1-x}Ge_x$ étant très utilisé dans l'industrie semi-conducteurs, caractériser la chimie par EDX de ce type d'échantillon est un enjeu important, et a motivé cette étude. Dans ces travaux, nous avons étudié l'influence de l'inclinaison de l'échantillon, de sa teneur en Ge, des angles de précession et de convergence du faisceau d'électrons, et de l'épaisseur de l'échantillon sur l'aspect quantitatif de l'EDX. Nous comparons également l'efficacité de chacun de ces paramètres pour réduire l'effet de canalisation. Nous proposons également de définir un terme de correction de l'effet de canalisation, obtenu à partir de mesures réalisées hors axe de zone.

2.1.2 Procédure expérimentale

Echantillon

Afin d'illustrer les paramètres expérimentaux influençant la canalisation des électrons et son impact sur l'aspect quantitatif de l'analyse

EDX, nous avons étudié trois échantillons. Le premier est un échantillon de Si_3N_4 amorphe d'épaisseur de 200 nm commercialisé par *Thermo Fisher*. Celui-ci est utilisé dans notre étude comme référence. De par sa nature amorphe, ce-dernier n'est pas affecté par l'effet de canalisation des électrons. Par comparaison avec un échantillon cristallin, il nous permettra de mettre en évidence cet effet. Le deuxième est un échantillon comprenant des couches de $0.5 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$ de $Si_{1-x}Ge_x$ cristallines avec des concentrations de Ge, mesurées par XRD [Hartmann 2006], et allant de 0 at.% à 28.8 at.% (**Figure 2.2**). Ces couches ont été déposées sur un substrat de silicium (100) par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (RPCVD¹), comme expliqué [Hartmann 2006]. Grâce à l'importante épaisseur des couches déposées, ces échantillons offrent la possibilité de réaliser des analyses EDX sur de larges zones. Ceci permet :

- De réduire la dose d'électrons reçue par l'échantillon, ce qui est crucial si l'on souhaite réaliser des analyses EDX successives sans endommager l'échantillon ;
- D'incliner l'échantillon sans prendre le risque que le faisceau d'électrons ne traverse plusieurs couches ;
- De limiter la contribution des couches environnantes au signal EDX collecté (voir partie 1.3.6, page 61) ;
- De rester dans le cadre d'une absorption du rayonnement X homogène le long de son trajet dans l'échantillon (i.e au sein d'une couche de SiGe de composition et d'épaisseur massique constante, voir partie 1.3.4, page 50).

Le dernier échantillon étudié est une lame tripode de silicium observé selon l'axe de zone [110], dont le gradient d'épaisseur permet d'étudier l'influence de ce paramètre.

2.1.3 Préparation des échantillons

La lame de $Si_{1-x}Ge_x$ a été préparée par FIB² en utilisant un Strata 400S. Une couche de 2-3 μm de tungstène a été déposée afin de protéger

1. *Remote Plasma Chemical Vapor Deposition*

2. *Focused Ion Beam*

l'échantillon du faisceau d'ions et déposée sur une grille MET de cuivre. Elle a été premièrement amincie jusqu'à 700 nm en utilisant un tension d'accélération de 16 kV et un courant de 1-2 nA. Ensuite, la lame a été amincie finement en diminuant successivement le courant jusqu'à 50 pA afin de réduire les dommages causés par le FIB.

La lame tripode de silicium a été préparée par polissage mécanique. Pour cela, deux morceaux de $5 \times 3 \text{ mm}^2$ sont prélevés, clivés et fixés l'un à l'autre avec une colle époxy. L'ensemble a ensuite été placé sous pression afin d'obtenir une interface de collage nette. A partir de cet ensemble, un barreau d'environ $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur est prélevé à l'aide d'une scie à fil. Une première face de l'échantillon est ensuite polie par abrasion mécanique via un disque incrusté de grains de diamant. Afin de réaliser une lame tripode, une succession de disques présentant des grains de plus en plus fins est utilisée. La taille de ces grains est comprise entre $15 \mu\text{m}$ et $0.5 \mu\text{m}$. L'autre face de l'échantillon est ensuite polie de la même manière, en imposant cette fois un angle entre la surface à polir et la surface des disques. Une lame en forme de biseau est ainsi obtenue. Ce type de préparation permet d'atteindre des épaisseurs très faibles sans amorphisation de l'échantillon.

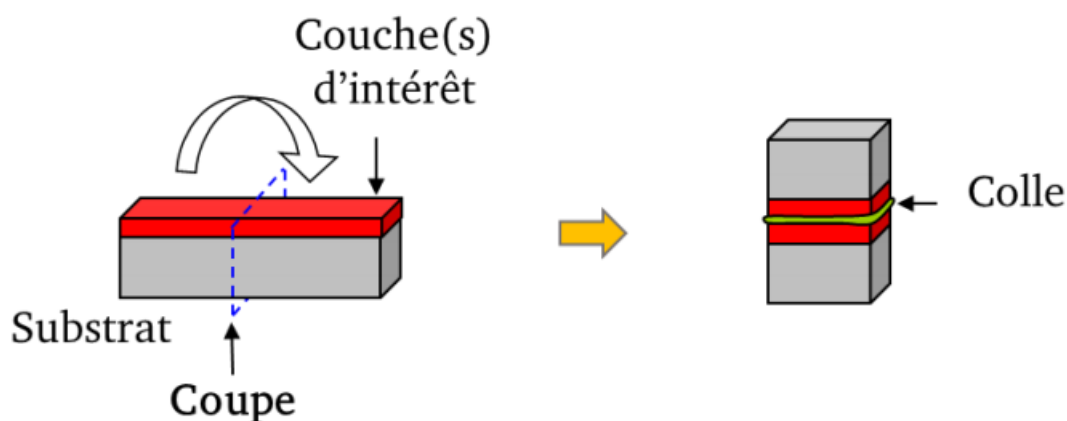


FIGURE 2.1 – Illustration d'une préparation de lame tripode. Le premier schéma présente un matériau avec une couche d'intérêt et la section sur laquelle il est scié. Le deuxième schéma montre l'échantillon collé. Image reproduite à partir de "Hétéroépitaxie de GaN sur Si : De la nucléation à la relaxation des contraintes, étude par microscopie électronique en transmission", par Mante, N (2016).

	Si(K)	Ge(K)	Ge(L)
Facteur ζ	104.9 ± 4.2 kg/m ²	246.9 ± 3.3 kg/m ²	153.0 ± 2.2 kg/m ²

TABLE 2.1 – Valeurs des facteurs ζ utilisées pour la quantification EDX sur l'échantillon de SiGe.

2.1.4 Configuration du microscope

Les acquisitions EDX ont été réalisées sur un microscope électronique en transmission Titan Themis équipé d'un correcteur sonde, équipé de quatre détecteurs SDD (système Super X décrit dans la partie 1.3.2, page 43). Dans ce microscope, des facteurs ζ ont été mesurés pour les raies Si(K), Ge(K) et Ge(L) selon la méthode décrite en 1.3.5 (page 56) et sont donnés dans le Tableau 2.1.

Dans ces travaux, nous avons d'abord étudié l'influence de l'inclinaison de l'échantillon en mode nanoprobe avec une tension d'accélération de 200 kV, un gunlens de 1, un spotsize de 1, un C2 de 10 μm . Cette configuration permet d'obtenir un angle de convergence de 2.5 mrad, une taille de sonde de 1.5 nm et un courant de sonde proche de 70 pA. A noter que l'angle de convergence et la taille de sonde ont été mesurés sur un échantillon de silicium monocristallin orienté observé selon l'axe de zone [110]. Pour mesurer la taille de sonde, nous avons considéré la FWHM³ de la sonde collectée sur la caméra CCD⁴. L'angle de convergence a été déterminé via le cliché de diffraction acquis.

Dans cette configuration, nous avons étudié l'influence de l'inclinaison de l'échantillon sur les échantillons de Si_3N_4 et de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ (couche de l'échantillon de $Si_{1-x}Ge_x$ présentant une concentration nominale de 12 at. % de Ge). Pour cela, nous avons déterminé l'inclinaison de l'échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ (valeur d'angles d'inclinaison α et β) permettant de se placer en axe de zone. Ces valeurs seront pas la suite notées α_{ON} et β_{ON} . La même zone de l'échantillon a ensuite été analysée par EDX pour différentes inclinaisons de l'échantillon. La même procédure a été appliquée à l'échantillon de Si_3N_4 . Celui-ci étant amorphe, nous avons analysé les émissions de rayons X pour les mêmes inclinaisons que pour le $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ (mêmes valeurs de α et β). L'échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$

3. Full Width at Half Maximum

4. Charged Coupled Device

Angle de précession (°)	0.5	0.75	1	1.25	1.5
Taille de sonde (nm)	3	4.7	9	12	14

TABLE 2.2 – Tailles de sonde mesurées pour les angles de précession utilisés lors de l'analyse de l'échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$.

a ensuite été analysé, dans la même configuration, avec différents angles de précession allant de 0.5° à 1.5° , avec un pas de 0.25° . Pour chaque valeur d'angle de précession, nous donnons les tailles de sonde correspondantes dans le *Tableau 2.2*. Celles-ci ont été mesurées en prenant la FWHM de la sonde au travers d'un échantillon de Si de 100 nm d'épaisseur. Nous avons scanné la même région que celle analysée pour différentes inclinaisons de l'échantillon.

Nous avons ensuite étudié l'effet de l'angle de convergence, toujours en utilisant le mode nanoprobe, une tension d'accélération de 200 kV et une valeur de gunlens de 1. Différentes valeurs de diaphragme C2 ont été utilisées afin d'atteindre différents angles de convergence. Le courant de sonde a été modulé en faisant varier le spotsizes. Nous donnons en *Tableau 2.3* les valeurs de diaphragme C2, de spotsizes, de courant de sonde et d'angles de convergence utilisées. Pour chacune des configurations, une acquisition en axe de zone et hors axe de zone a été réalisée dans la couche de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$, sur la même zone que les acquisitions précédentes. Ainsi, nous conservons une épaisseur massique constante pour chaque acquisition réalisée sur cet échantillon.

La dernière analyse réalisée sur cet échantillon propose d'évaluer l'influence de la composition sur l'effet de canalisation des électrons. Pour cela, des mesures en axe de zone et hors axe de zone ont été réalisées sur chacune des couches de $Si_{1-x}Ge_x$ de la lame (**Figure 2.2**). Ces mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles réalisées pour étudier l'influence de l'inclinaison de l'échantillon, à savoir en utilisant un C2 de $10 \mu\text{m}$, un angle de convergence de 2.5 mrad, une taille de sonde de 1.5 nm et un courant de sonde proche de 70 pA.

Enfin, l'influence de l'épaisseur de l'échantillon, étudiée sur la lame tripode de silicium a été réalisée. Afin de mesurer les émissions de rayons X et l'épaisseur de la lame en chaque point, nous avons appliquée une

Angle de convergence (mrad)	2.5	6	10	14	18	22	28
C2 (μm)	10	30	50	50	50	70	70
Spot size	1	4	4	4	4	3	3
Courant de sonde (pA)	70	183	268	470	378	416	330
Taille de sonde (nm)	1.5	<1					

TABLE 2.3 – Valeurs des (i) diaphragmes C2, (ii) spotsizes, (iii) courant de sonde et (iv) angles de convergence utilisés lors de l'analyse de l'échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$.

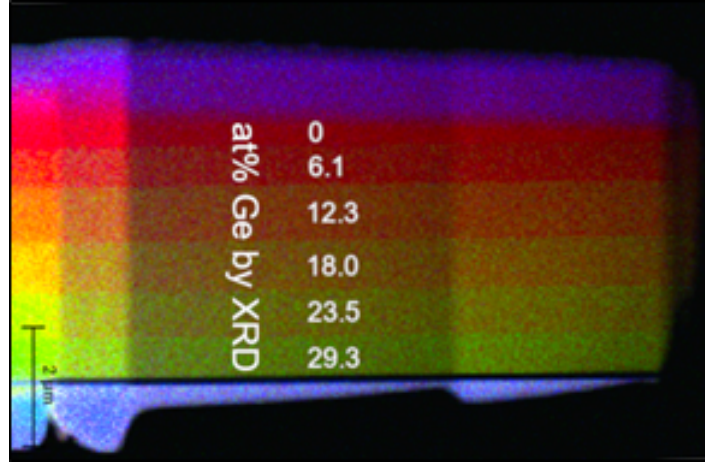


FIGURE 2.2 – Cartographie de rayons X de la lame MET de l'échantillon $Si_{1-x}Ge_x$ observée le long de l'axe de zone $[110]$. Le Si est en rouge et le Ge en vert.

acquisition simultanée PACBED⁵-EDX, comme réalisée dans l'étude [Chen 2015]. Le microscope a été placé en mode nanoprobe avec une tension d'accélération de 200 kV, un gunlens de 1, un spotsizes de 6, un C2 de 30 μm , un angle de convergence de 4.7 mrad, une taille de sonde de 0.7 nm et un courant de sonde 45 pA. Nous avons également réalisé une acquisition hors axe de zone afin de pouvoir comparer les émissions de rayons X hors des conditions de canalisation des électrons. Lors de l'acquisition hors axe de zone, aucun cliché PACBED n'a été acquis. Afin d'être comparés, les profils réalisés en axe de zone et hors axe de zone ont ensuite été superposés.

2.1.5 Procédure d'acquisition des données

Les expériences sur l'échantillon de $Si_{1-x}Ge_x$ ont été réalisées en scannant des zones de 1-6 μm^2 durant 10-15 minutes, et en utilisant des tailles de pixels de 2-25 nm. Avant chaque acquisition en axe de zone,

⁵. Position Averaged Convergent Beam Electron Diffraction

nous avons vérifié qu'aucune courbure de la lame n'était observée sur la zone d'acquisition. Des temps d'acquisition par point de 4-50 μs ont été utilisés, sauf lors de l'utilisation de la précession. Dans ce cas, le script développé au cours de cette thèse, et permettant de synchroniser le déplacement du faisceau et l'acquisition EDX en mode précession, a été utilisé. Ce-dernier sera présenté en détail dans la partie 2.2.2 à la page 95. Dans ce cas, nous avons utilisé des temps d'acquisition par point de 5-10 secondes, permis par le faible courant de sonde appliqué (70 pA). Les autres cartographies EDX réalisées sur cet échantillon ont été acquises avec le logiciel *Esprit* de *BRUKER*. Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de l'échantillon, nous avons utilisé le logiciel Digital Micrograph qui permet de réaliser une acquisition simultanée PACBED-EDX. Ainsi, nous nous assurons que l'information d'épaisseur est parfaitement corrélable aux émissions de rayons X. Nous avons alors réalisé un profil long de 1.540 μm , avec une taille de pixel de 4 nm avec un temps d'acquisition de 2 ms pour la caméra CCD Gatan US1000 et 0.2 s pour les spectres EDX. Dans les mêmes conditions expérimentales, deux profils hors axe de zone ont été réalisés afin de comparer les émissions de rayons X en axe de zone et hors axe de zone.

2.1.6 Traitement des données

Extraction des données

Une fois les données acquises, celles-ci ont été extraites de leur région d'intérêt en sommant les pixels d'une zone, ou en réalisant des profils en sommant les pixels perpendiculaires à ce-dernier. Dans les deux cas, nous avons auparavant vérifié que les variations d'intensité observées sur les zone d'acquisition n'étaient pas supérieures aux fluctuations statistiques. Ensuite, les intensités nettes des raies Ge(K), Ge(L) et Si(K) ont été extraites en utilisant le logiciel *QUANTAX* de *BRUKER*. Les concentrations et épaisseurs massiques ont été calculées par la méthode des facteurs ζ [Watanabe 2006].

Quantification par la méthode des facteurs ζ

Comme présenté dans la partie 1.3.4 (page 50) de ce manuscrit, l'approche des facteurs ζ permet d'outrepasser la limite des k-facteurs en corrigeant l'absorption des rayons X au sein de l'échantillon. Elle fait l'hypothèse que les intensités de rayons X collectées par les détecteurs sont proportionnelles au nombre de rayons X générés le long du faisceau électronique dans l'échantillon. Le coefficient proposé pour déterminer l'intensité des rayons X générés dans l'échantillon est un coefficient d'absorption qui dépend de la géométrie des détecteurs, de l'épaisseur massique de l'échantillon, et du coefficient d'absorption massique de chaque rayons X générés par l'élément considéré. Comme nous l'avons vu, cette approche lie l'intensité de rayons X à l'épaisseur massique de l'échantillon par la relation suivante :

$$C_i = q\zeta_i \frac{I_i A_i}{\rho z_0 I_b} \quad (2.1)$$

Avec ζ_i et A_i le facteur ζ et le coefficient de correction d'absorption pour un élément i , respectivement. ρz_0 est l'épaisseur massique de l'échantillon (in kg/m²), et q et I_b sont la charge électrique (C) et le courant de sonde (A), respectivement.

$$A_{i,j}^{lamella} = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{i,j} \frac{\rho z_0}{\sin(\theta)}}{1 - \exp\left[\left(\frac{-\mu}{\rho}\right)\left(\frac{\rho z_0}{\sin(\theta)}\right)\right]} \quad (2.2)$$

Avec θ l'angle d'élévation des détecteurs. L'avantage de la méthode des facteurs ζ est donc de permettre une correction de l'absorption des rayons X. Cependant, chaque facteur ζ est calibré pour une intensité mesurée hors axe de zone, c'est-à-dire non soumise aux effets de canalisation. L'équation (2.1) (page 76) peut donc être écrite avec $I_i = I_i^{off}$. Cependant, en conditions de canalisation des électrons, l'intensité mesurée I_i^{on} devient supérieure à I_i^{off} . Dans cette étude, nous proposons d'introduire un coefficient, noté δ_i , qui lie ces deux intensités :

$$\delta_i = \frac{I_i^{on}}{I_i^{off}} \quad (2.3)$$

Ce coefficient permet de corriger l'augmentation d'émissions de rayons X causée par l'effet de canalisation des électrons. En axe de zone l'équation (2.1) devient alors :

$$C_i = q\zeta_i \frac{A_i}{\rho z_0 I_b} \frac{I_i^{on}}{\delta_i} \quad (2.4)$$

Comme nous le montrerons, ce coefficient est cependant dépendant des conditions expérimentales choisies et des caractéristiques de l'échantillon étudié.

2.1.7 Résultats

Mise en évidence de l'effet de canalisation

Le premier effet notable de la canalisation des électrons est une augmentation des rayons X émis [Lugg 2015, MacArthur 2017, Chen 2015, Chen 2016]. En conditions de canalisation, le faisceau d'électrons est concentré le long des colonnes atomiques chargées positivement, ce qui résulte en un accroissement des interactions entre le faisceau et les électrons des colonnes atomiques [MacArthur 2017]. Pour mesurer cet accroissement convenablement, nous avons d'abord étudié un échantillon de Si_3N_4 afin de vérifier que la diminution de l'angle solide des détecteurs SDD vu depuis l'échantillon ne cause pas une baisse significative du signal EDX mesuré. Cette échantillon étant amorphe, aucune variation d'intensité n'est attendue. En **Figure 2.3a**, nous montrons les intensités nettes des raies Si(K) et N(K) collectées sur l'échantillon de Si_3N_4 pour des inclinaisons de l'échantillon allant de 0 à 74 mrad. A noter que la valeur de 74 mrad correspond à une inclinaison de $\alpha=\beta=3^\circ$ par rapport à la position initiale. Pour chaque inclinaison de l'échantillon, nous avons réalisé une cartographie EDX, sur la même zone de l'échantillon. Comme nous pouvons le voir sur le graphique, aucune variation significative des intensités n'est notable. Ceci confirme donc

bien (i) qu’aucun effet de canalisation n’est observé sur un échantillon amorphe et (ii) qu’aucune occultation des détecteurs SDD n’est observée pour la gamme angulaire explorée. En **Figure 2.3b**, nous donnons les intensités nettes des raies Ge(K), Ge(L) et Si(K) mesurées sur la couche du deuxième échantillon présentant une concentration nominale de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ pour les mêmes inclinaisons (mêmes couples d’angle d’inclinaison α et β) que l’échantillon Si_3N_4 . A noter que pour $\theta=0$, l’échantillon est orienté en axe de zone. θ traduit donc l’écart à l’orientation en axe de zone. Il est donné par la relation :

$$\theta = \sqrt{(\alpha_{ON} - \alpha)^2 + (\beta_{ON} - \beta)^2} \quad (2.5)$$

Nous pouvons ainsi observer qu’un maximum d’intensité est observé pour $\theta = 0$, ce qui confirme bien qu’une augmentation des intensités émises est observée en conditions de canalisation. En s’éloignant de l’orientation en axe de zone, les intensités diminuent. Or, puisque les mesures ont été réalisées pour les mêmes orientations que l’échantillon de Si_3N_4 , cette baisse d’intensité ne peut pas être expliquée par une occultation des détecteurs. Cette courbe met donc bien en évidence l’influence de l’effet de canalisation sur les émissions de rayons X. Nous pouvons également observer qu’au-delà d’un angle de 50 mrad d’inclinaison, les intensités émises sont constantes. Pour la suite de nos travaux, les mesures de références seront réalisées en inclinant l’échantillon de 74 mrad par rapport à son orientation en axe de zone. Nous rappelons ici que cette valeur a été déterminée par une série de mesure réalisée avec un angle de convergence de 2.5 mrad, garantissant de fortes conditions de canalisation [Fu 2016, Chen 2015]. Les mesures suivantes étant réalisées avec un angle de convergence égale ou supérieure (i.e des conditions de canalisation plus faibles), nous pouvons alors définir l’orientation hors axe de zone par ce positionnement. Cette première étude nous a donc permis de mettre en évidence (i) l’augmentation du signal EDX causée par la canalisation des électrons et (ii) de définir une orientation hors axe de zone de référence pour la suite de l’étude. Par la suite, nous nous intéressons aux paramètres expérimentaux qui influencent l’effet

de canalisation des électrons et leur effet sur la quantification. Nous commençons alors par étudier l'effet de l'augmentation du signal EDX constatée en **Figure 2.3b** sur la détermination des compositions.

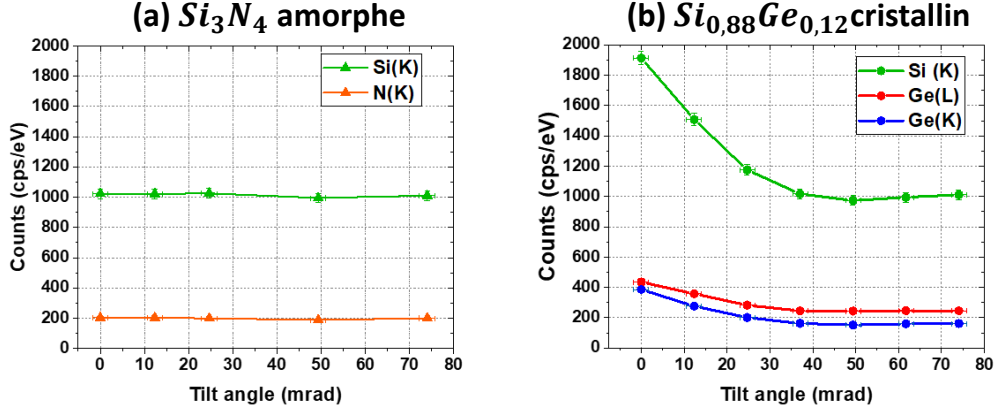


FIGURE 2.3 – Emissions de rayons X pour différents angles d'inclinaison (θ) des échantillons de Si_3N_4 et de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$. (a) Intensités nettes de N(K) et Si(K) mesurées pour différents angles d'inclinaison. (b) Intensités nettes de Ge(K), Ge(L) et Si(K) mesurées pour plusieurs angles d'inclinaison. Pour $\theta=0$, les échantillons de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ et Si_3N_4 sont orientés avec $\alpha_{ON}=1.03^\circ$ et $\beta_{ON}=-1.37^\circ$. Dans le cas du $Si_{0.88}Ge_{0.12}$, cela correspond à une orientation selon l'axe de zone. Les bars d'erreurs données sur chaque graphique traduisent l'incertitude statistique de chaque mesure

Effet de l'inclinaison de l'échantillon

En **Figure 2.4a-c**, nous donnons les résultats obtenus sur la couche de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ afin d'évaluer l'effet de l'orientation sur la canalisation des électrons et la quantification EDX. En **Figure 2.4a**, nous reprenons les données présentées en **Figure 2.3b** afin de tracer l'évolution de coefficient de correction de l'effet de canalisation, δ_i , pour différents angles d'inclinaison de l'échantillon. Pour calculer ce coefficient, nous avons pris comme mesure de référence les intensités nettes collectées avec une inclinaison de 74 mrad par rapport à l'orientation en axe de zone. Sur cette figure, nous retrouvons le résultat présenté en **Figure 2.3b**, c'est-à-dire l'augmentation des intensités de rayons X en position d'axe de zone. Cependant, nous pouvons également noter que les raies caractéristiques ne sont pas toutes impactées de la même manière. Pour $\theta=0$, la raie Ge(K) est 2.4 fois plus intense que lors de l'analyse hors axe de zone. En revanche, les raies Si(K) et Ge(L) sont bien moins impactées avec des coefficients δ_i de 1.9 et 1.8, respectivement.

Une première conséquence de l'accroissement des intensités de rayons X est observable en **Figure 2.4b**. Nous précisons ici que, pour l'ensemble des analyses réalisées sur le $Si_{1-x}Ge_x$, les données brutes sont données en **Appendice H**. Nous y précisons les angles d'inclinaisons, temps d'acquisition, intensités nettes et résultats de quantification avec leurs incertitudes statistique et systématique.

La **Figure 2.4b** illustre l'écart relatif entre les épaisseurs massiques mesurées pour différents angles d'inclinaisons par rapport à notre mesure de référence. Nous pouvons observer que, du fait de l'accroissement des intensités, une épaisseur massique plus importante est estimée par les facteurs ζ . En effet, comme les intensités augmentent, les facteurs ζ "voient" un échantillon plus massif (i.e qui émet plus de rayons X). Nécessairement, cela conduit à une surestimation de l'absorption, et donc à une correction trop forte de cette dernière. L'estimation de l'épaisseur massique étant dépendante des intensités collectées, nous pouvons observer qu'au-delà de 35 mrad, celle-ci est estimée convenablement, avec une erreur inférieure à 5%. C'est aussi à partir de cette inclinaison que les intensités de rayons X varient très peu.

En **Figure 2.4c** nous montrons l'écart relatif entre la concentration de Ge mesurée pour chaque inclinaison et hors axe de zone. Les résultats des quantifications des mesures références, donnés en **Appendice H**, montrent une concentration en Ge évaluée à 12.1 ± 0.3 at.% et 12.4 ± 0.4 at.% en utilisant la raie Ge(K) et Ge(L), respectivement. Ces deux résultats sont donc en bon accord avec les mesures XRD réalisées. A noter que l'ensemble des calculs d'incertitudes a été réalisé selon la méthode proposée dans l'étude [Watanabe 2006].

Sur la **Figure 2.4c**, si nous considérons la quantification réalisée à partir de la raie Ge(K), nous pouvons observer une erreur maximale de 15% pour $\theta = 0$. Une telle erreur s'explique par la modification des intensités relatives entre les raies Ge(K) et Si(K) qui présentent des coefficients δ_i de 2.4 et 1.9, respectivement. Bien qu'importante, cette valeur est amoindrie par la surestimation de l'épaisseur massique qui conduit à une surestimation du silicium, plus affectée par les effets d'absorption que la raie Ge(K). Par ailleurs, la raie Ge(L) étant un peu moins affectée

par la canalisation que la raie Si(K), il en résulte une sous-estimation de la quantité de Ge (-3 %). Cependant, ces deux raies étant affectées dans les mêmes proportions par les effets de canalisation et d'absorption, l'erreur sur la quantité de Ge reste modérée.

Ainsi, nous avons vu que l'accroissement des intensités causé par l'effet de canalisation a deux conséquences : (1) la modification des intensités relatives des raies caractéristiques (2) une surestimation de l'absorption. Il en résulte donc une erreur sur l'estimation de la composition qui dépend des proportions dans lesquelles les raies sont affectées. Dans la suite du manuscrit, nous nous intéressons aux autres paramètres permettant de réduire l'effet de canalisation. Le prochain paragraphe s'intéresse à l'effet de l'angle de convergence.

Effet de l'angle de convergence

Afin d'évaluer l'effet de l'angle de convergence sur la canalisation des électrons, nous avons réalisé des cartographies en et hors axe de zone sur la couche de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ pour des angles de convergence allant de 2.5 mrad à 28 mrad. En **Figure 2.5a**, nous donnons l'évolution du coefficient δ_i pour chaque angle de convergence étudié. Nous pouvons constater que les ratios augmentent alors que les angles de convergences diminuent. En effet, nous obtenons des maxima de 2.4, 1.9 et 1.8 à 2.5 mrad pour les raies Ge(K), Si(K) et Ge(L), respectivement. De même que précédemment, la raie Ge(K) présente des variations plus importantes alors que les raies Ge(L) et Si(K) sont impactées dans les mêmes proportions. Ces mesures montrent qu'un faible angle de convergence conduit à de plus fortes conditions de canalisations. Ainsi, ces résultats rejoignent ceux présentés dans l'étude [Fu 2016]. De même que précédemment, l'augmentation des intensités mène à une surestimation de l'épaisseur massique. Comme présenté en **Figure 2.5b**, une surestimation maximale est mesurée pour un angle de convergence de 2.5 mrad, ce qui est cohérent avec l'augmentation des intensités mesurée.

En **Figure 2.5c** nous présentons les erreurs relatives sur les concentrations de Ge pour chaque angle de convergence. En considérant les compositions issues de la Ge(K), l'erreur relative maximale est mesurée

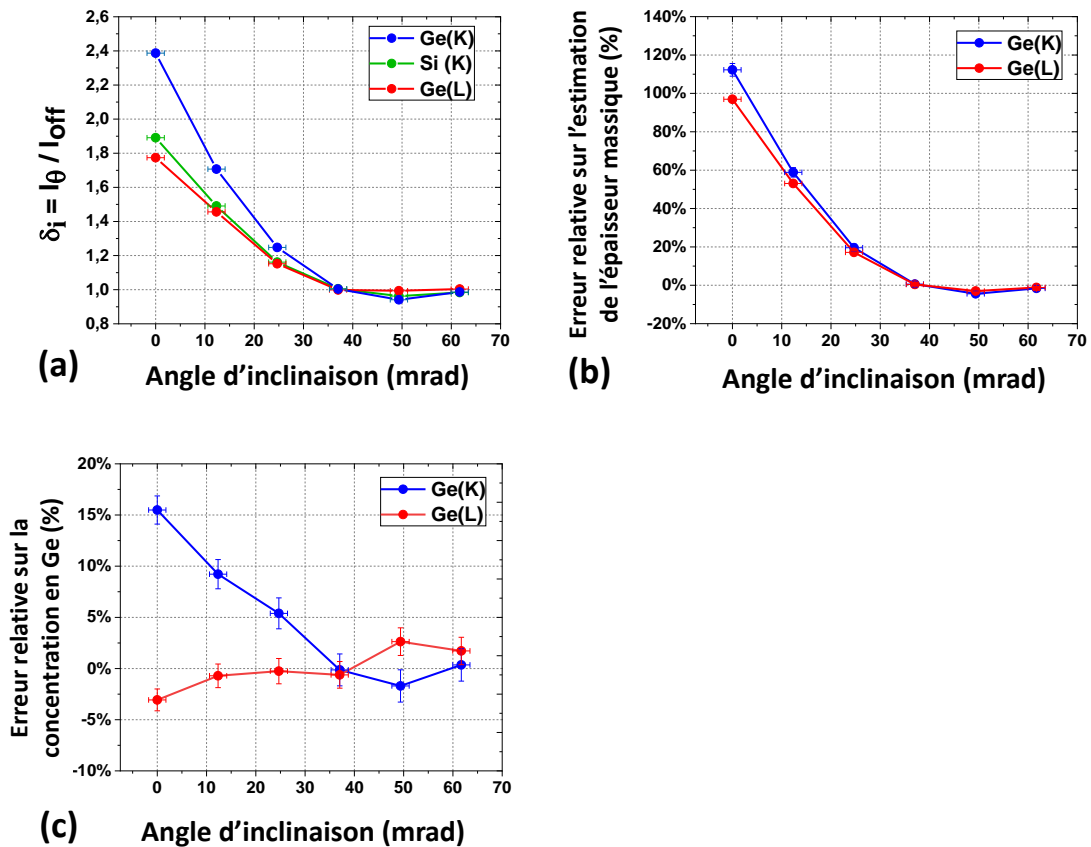


FIGURE 2.4 – Comparaison entre les émissions de rayons X, les épaisseurs massiques et les concentrations Ge mesurées pour différents angles d'inclinaisons (θ) de l'échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$. (a) Intensités nettes des raies Ge(K), Ge(L) et Si(K) collectées à différents angles d'inclinaison (θ) et normalisées par les intensités nettes mesurées hors de l'axe de zone ($\theta=74$ mrad). Ecarts relatifs entre (b) les épaisseurs massiques et (c) les concentrations de Ge mesurées à différents angles d'inclinaison (θ) et hors de l'axe de zone. Les données brutes ayant permis d'obtenir ces résultats sont renseignées en **Appendice H**(**Tableau H.1** et **Tableau H.2**).

à 2.5 mrad (15%), puis décroît lorsque l'angle de convergence augmente. Au contraire, nous pouvons observer que les concentrations issues de la raie Ge(L) sont de nouveau sous-estimées pour de faibles angles de convergence (-5 %). L'erreur relative maximale n'est ici pas atteinte à 2.5 mrad. Cependant, nous observons une tendance générale à la diminution de cette erreur lorsque l'angle de convergence augmente. De telles fluctuations peuvent provenir de la difficulté à (i) scanner exactement la même région et (ii) à orienter l'échantillon en axe de zone de manière précise lorsque l'angle de convergence varie (modification de la figure du ronchigramme). Ainsi, la **Figure 2.5c** nous permet de constater que pour des angles de convergences classiques de 18 à 20 mrad pour une

analyse EDX, l'effet de canalisation est considérablement réduit. Dans le cadre d'une analyse simultanée PED-EDX, qui met en œuvre de faibles angles de convergence, il devient en revanche indispensable de corriger cet effet par (i) l'application des coefficients δ_i ou (ii) l'utilisation de la précession pour réduire l'effet de canalisation.

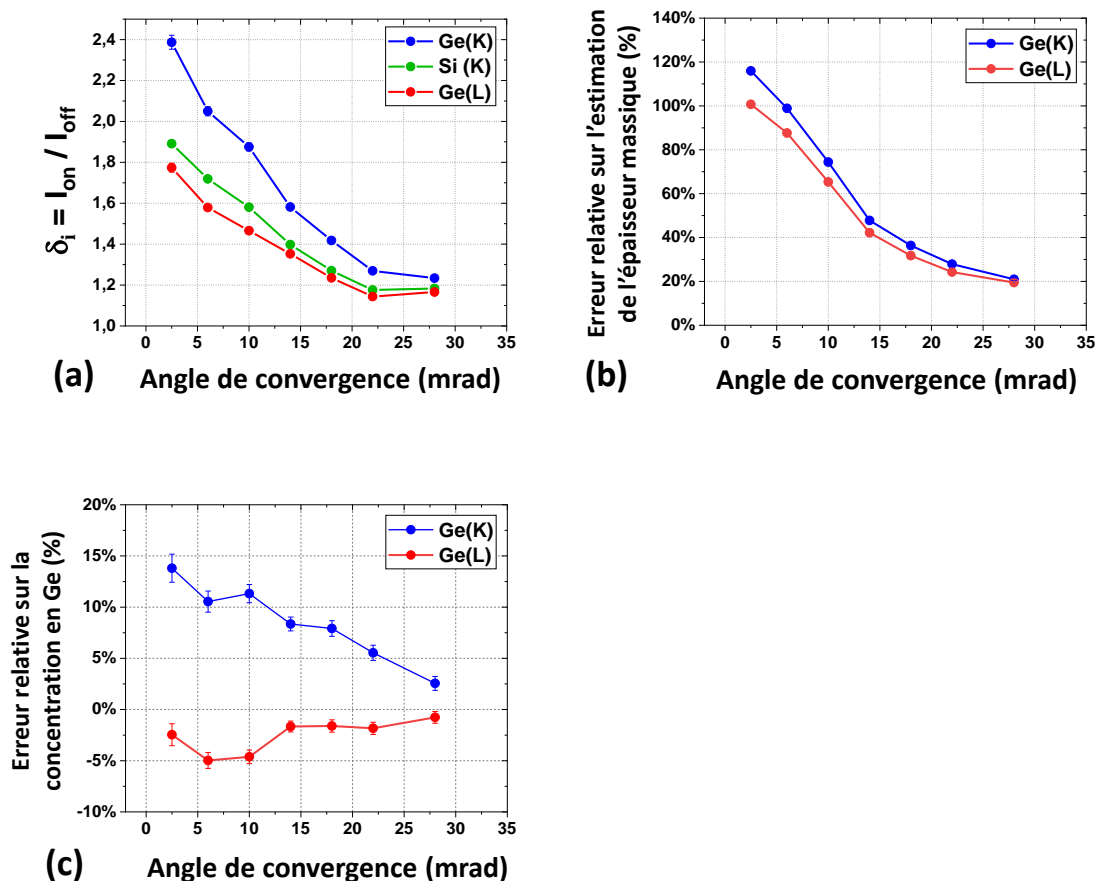


FIGURE 2.5 – Comparaison entre les émissions de rayons X, les épaisseurs massiques et les concentrations Ge mesurées en axe de zone et hors axe de zone pour différents angles de convergence (échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$). (a) Ratios entre les intensités nettes des raies Ge(K), Ge(L) et Si(K) collectées en axe de zone et hors axe de zone pour différents angles de convergence. Ecart relatif entre (b) les épaisseurs massiques et (c) les concentrations de Ge mesurées en axe de zone et hors axe de zone à différents angles de convergence. Toutes les acquisitions ont été réalisées sur la même zone afin de conserver une épaisseur massique constante. Les données brutes ayant permis d'obtenir ces résultats sont renseignées en Appendice H (Tableau H.3 et Tableau H.4).

Effet de l'angle de précession

En Figure 2.6a-c nous montrons les résultats obtenus sur la couche de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ pour différents angles de précession. Une mesure réalisée hors axe de zone et sans précession, est utilisée comme référence. De

même, la mesure réalisée avec un angle de précession nul a été réalisée sans précession.

En **Figure 2.6a**, nous observons que les coefficients δ_i décroissent lorsque l'angle de précession augmente. Ceci est cohérent avec ce qui a été montré dans la littérature [Liao 2013, Lugg 2015, Estradé 2012], puisqu'en inclinant le faisceau d'électron, l'échantillon sort petit à petit de la configuration d'axe de zone. Egalement, nous mesurons de nouveau que la raie Ge(K) est plus sensible à l'effet de canalisation que les raies Ge(L) et Si(K). En **Figure 2.6c**, nous pouvons visualiser que les épaisseurs massiques ont de nouveau tendance à être surestimées. Les ordres de grandeurs sont les mêmes que précédemment. En **Figure 2.6c**, nous mesurons de nouveau une surestimation maximale de la quantité de Ge estimée à partir de la raie Ge(K) de 15% lorsque la précession n'est pas activée. L'erreur réalisée sur la composition décroît lorsque l'angle de précession augmente. Le même constat que précédemment peut être réalisé pour les compositions issues des raies Ge(L). De même que pour la Ge(K), l'erreur décroît lorsque l'angle de précession augmente.

Ainsi, en accord avec [Liao 2013], nous montrons que la précession est un moyen de réduire l'effet de canalisation. Pour l'angle de convergence considéré ici (2.5 mrad), nous notons cependant que des angles de précession élevés doivent être considérés pour réduire de manière importante la canalisation des électrons. Or, ceci amène une augmentation de la taille de sonde.

Effet de la composition

Les dernières mesures réalisées sur cet échantillon ont pour objectif d'évaluer l'influence de la teneur en Ge sur l'effet de canalisation des électrons. De la même manière que précédemment, chaque couche a été scannée en axe de zone et hors axe de zone, de manière à obtenir systématiquement une mesure de référence.

En **Figure 2.7a**, nous montrons l'évolution du coefficient δ_i en fonction de la concentration en Ge. Nous pouvons noter une tendance globale de décroissance de ce coefficient alors que la concentration en Ge augmente, malgré une légère augmentation entre 6 at.% et 12 at.%.

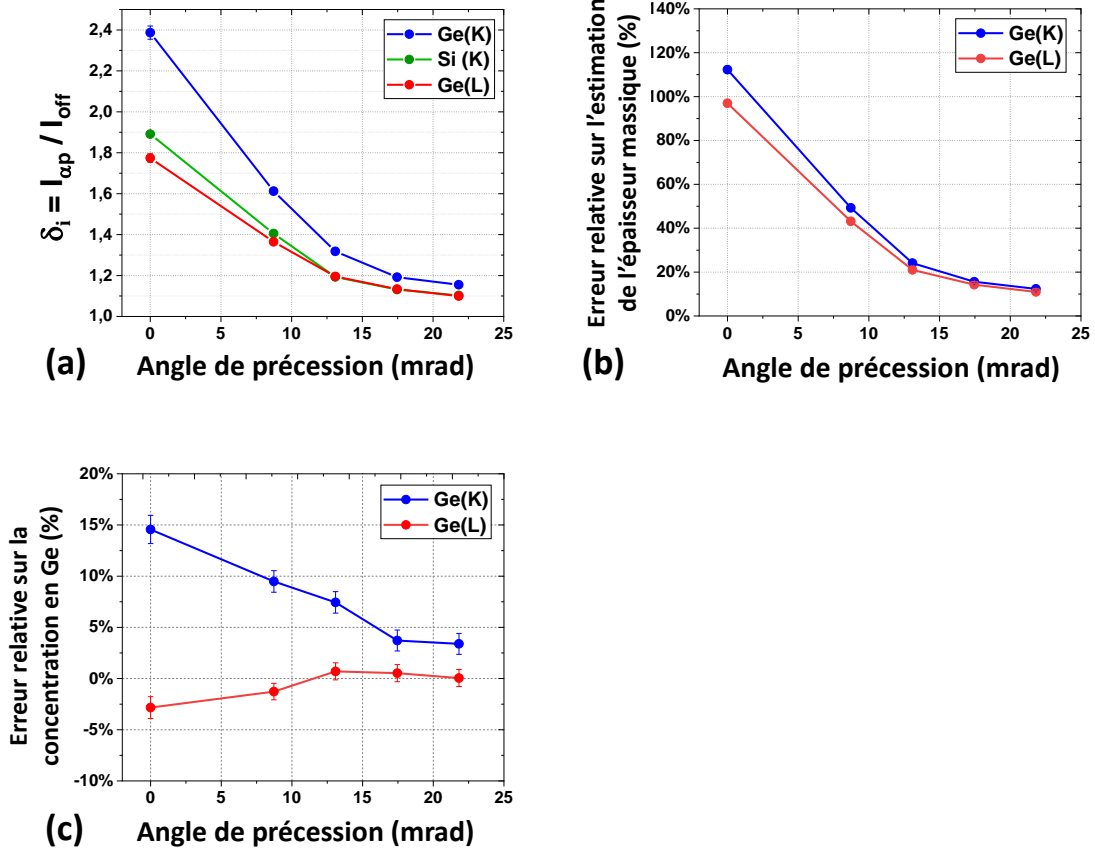


FIGURE 2.6 – Comparaison entre les émissions de rayons X, les épaisseurs massiques et les concentrations Ge mesurées pour différents angles de précession, sur l'échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$. (a) Intensités nettes des raies Ge(K), Ge(L) et Si(K) collectées à différents angles précession (θ) et normalisées par les intensités nettes mesurées hors de l'axe de zone ($\theta=74$ mrad, sans précession). Ecarts relatifs entre (b) les épaisseurs massiques et (c) les concentrations de Ge mesurées à différents angles de précession (θ) et hors de l'axe de zone. Pour un angle de précession de zéro, la précession est désactivée. Les données brutes ayant permises d'obtenir ces résultats sont renseignées en **Appendice H** (**Tableau H.5** et **Tableau H.6**).

Par ailleurs, une tendance similaire de diminution de l'effet de canalisation est observable sur les courbes montrant l'évolution des écarts relatifs sur les épaisseurs massiques (**Figure 2.7(b)**) et concentrations de Ge (**Figure 2.7(c)**) déterminées sur chaque couche par rapport à la mesure référence hors axe de zone.

Il faut cependant noter ici que du fait des légères variations d'épaisseur constatées d'une couche à l'autre (Tableau 2.4), il est difficile d'isoler totalement l'effet de la composition. Par ailleurs, il faut noter que la modification de la composition implique une modification de la densité de l'échantillon. Afin d'analyser uniquement l'influence des variations

Concentration de Ge (at. %)	6.1	12.3	18.0	23.5	29.3
Épaisseur (nm)	128	129	132	137	133

TABLE 2.4 – Épaisseurs des couches de $Si_{1-x}Ge_x$ calculées par le code IZAC

de densité sur le phénomène de canalisation et ses conséquences sur la quantification par la méthode des facteurs ζ , il aurait fallu maintenir le produit ρt constant. Ceci reviendrait alors à ajuster l'épaisseur d'une couche, en fonction de sa composition, de manière à maintenir l'épaisseur massique constante d'une couche à l'autre. Du fait de la complexité de cette manœuvre cette expérience n'a pas été réalisée dans cette thèse.

Sur chacune des courbes, nous pouvons également noter une certaine variabilité sur les mesures réalisées pour des concentrations de Ge de 6.1 at. % à 18.0 at. %, laissant observer un changement des tendances sur les trois graphiques. Ces variations s'expliquent probablement par la forte influence des conditions expérimentales (angles d'inclinaison, de précession et de convergence). Du point de vue expérimental, la précision de l'orientation de l'échantillon en axe de zone est limitée par (i) la sensibilité du porte-objet de 0.1° (soit 1.75 mrad) et (ii) l'estimation visuelle de cette position par observation de la figure de diffraction. Or la **Figure 2.4a-c** montre bien qu'une variation d'inclinaison de 2 mrad impacte forcément l'effet de canalisation. Si ce constat observation incite à prendre avec précaution sur la diminution générale de l'effet de canalisation observée avec l'augmentation de la concentration en Ge, la **Figure 2.7(a-c)** met en évidence que les conditions expérimentales (angles d'inclinaison, de précession et de convergence) influencent de manière beaucoup plus importante l'effet de canalisation que les variations de concentrations analysées.

Effet de l'épaisseur

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur l'effet de canalisation. Pour cela, nous avons étudié un échantillon de silicium préparé en tripode. En exploitant son gradient d'épaisseur, nous avons pu mesurer les émissions de rayons X sur une gamme d'épaisseur allant de 40 à 105 nm. Nous rappelons ici

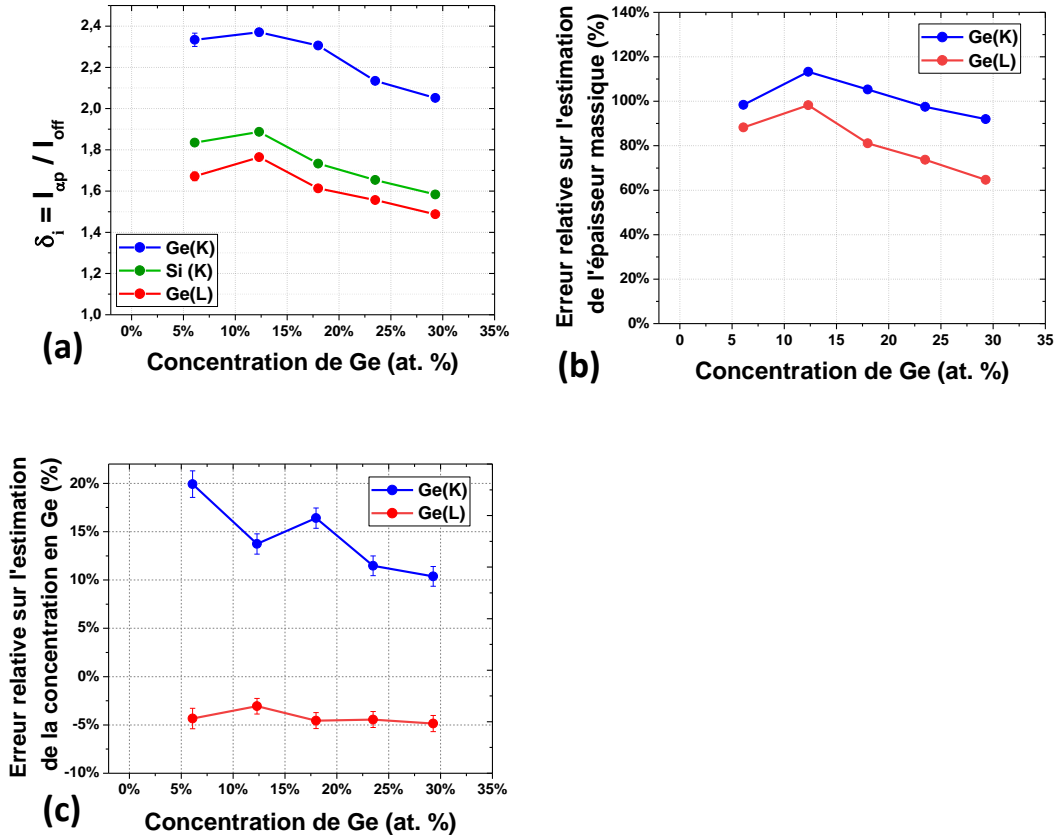


FIGURE 2.7 – Comparaison entre les émissions de rayons X, les épaisseurs massiques et les concentrations Ge mesurées pour les différentes compositions présentes sur l'échantillon de $Si_{1-x}Ge_x$. (a) Intensités nettes des raies Ge(K), Ge(L) et Si(K) collectées et normalisées par les intensités nettes mesurées hors de l'axe de zone ($\theta=74$ mrad, sans précession). Ecarts relatifs entre (b) les épaisseurs massiques et (c) les concentrations de Ge mesurées en axe et hors de l'axe de zone. Les données brutes ayant permis d'obtenir ces résultats sont renseignées en **Appendice H** (Tableau H.7 et Tableau H.8)

que nous avons réalisé en simultanément les acquisitions PACBED et EDX en utilisant un angle de convergence de 4.7 mrad. De cette manière, une correspondance exacte peut être réalisée entre l'épaisseur mesurée par PACBED et les émissions de rayons X. Cette gamme d'épaisseur nous permet d'évaluer l'effet de la canalisation pour les épaisseurs couramment utilisées en microscopie électronique. En **Figure 2.8a**, nous montrons l'évolution du coefficient δ_{si} pour des épaisseurs allant de 40 à 105 nm. Nous pouvons observer que ce coefficient est maximal pour l'épaisseur la plus faible mesurée, puis décroît lorsque l'épaisseur augmente. Nous observons que le coefficient mesuré à 100 nm d'épaisseur (2.3) est plus important que celui mesuré pour le Si précédemment pour un angle de convergence similaire (~ 1.8 sur la **Figure 2.5a**). Cette dif-

férence illustre de nouveau la dépendance des émissions de rayons X avec l'épaisseur massique de l'échantillon. Le coefficient δ_i dépend donc également de ce paramètre.

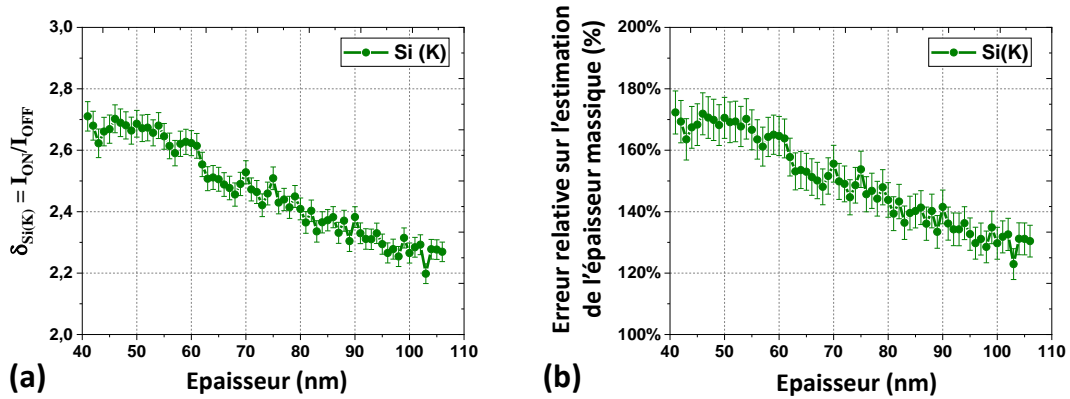


FIGURE 2.8 – Comparaison entre les émissions de rayons X, les épaisseurs massiques mesurées en axe de zone et hors axe de zone sur un échantillon de silicium en fonction de l'épaisseur. (a) Intensités nettes des raies Si(K) collectées en axe de zone et hors axe de zone sur l'échantillon de Si. (b) Ecart relatif sur l'estimation de l'épaisseur massique (%). Les épaisseurs données ont été mesurées par PACBED.

2.1.8 Discussion

Dans cette étude, nous avons démontré que plusieurs paramètres influencent l'effet de canalisation des électrons. Comme expliqué, la modification des intensités relatives des raies considérées, combinée à une surestimation de l'absorption, peut conduire à une importante erreur sur l'estimation des compositions. C'est particulièrement le cas si l'on considère des rayons X de faibles énergies, pour lesquels la correction de l'absorption est cruciale.

Conditions expérimentales

Parmi les paramètres étudiés, nous pouvons noter que les angles d'inclinaison, de convergence et de précession modifient les ratios d'intensités dans les mêmes proportions. Alors que les angles de précession et d'inclinaison modifient la position relative du faisceau d'électrons et de l'échantillon, l'angle de convergence donne l'angle maximal d'incidence des électrons. En axe de zone, diminuer l'angle de convergence amène une relative augmentation du nombre d'électrons ayant des trajectoires

quasi parallèles aux colonnes atomiques. Dans chaque cas, lorsque le faisceau d'électrons est déplacé hors de son axe de zone, cela génère un désalignement du faisceau par rapport aux colonnes atomiques. Il en résulte une diminution des intensités de rayons X collectés (i.e une réduction de l'effet de canalisation). Ces trois paramètres peuvent donc être considérés pour diminuer l'effet de canalisation. En comparant plus finement les **Figure 2.3**, **Figure 2.4**, **Figure 2.5**, nous pouvons observer qu'une augmentation de l'angle de précession semble faire décroître plus rapidement les ratios d'intensité (δ_i). En effet, ces ratios valent 1.1 à 1.2 pour 17.5 mrad d'angle de précession contre 1.2 à 1.5 si nous considérons un angle d'inclinaison de l'échantillon ou de convergence du faisceau d'électron similaire. Si ce résultat semble indiquer qu'augmenter l'angle de précession est plus efficace pour réduire l'effet de canalisation des électrons, nous devons souligner ici qu'il est expérimentalement difficile de conserver des conditions d'acquisition parfaitement similaires entre les différentes mesures réalisées. Par exemple, et comme nous l'avons vu, un léger décalage lors du placement en axe de zone de l'échantillon peut avoir un impact important lors de la mesure. Cette difficulté provient directement de la forte dépendance de l'effet de canalisation avec les paramètres géométriques étudiés.

Les résultats donnés dans cette étude indiquent un clair bénéfice à travailler hors de l'axe de zone d'un échantillon lorsque l'on souhaite caractériser sa chimie par EDX. Si l'utilisation de la précession présente l'avantage de pouvoir maintenir une résolution atomique sur des cartographies EDX [Lugg 2015], elle montre également certains désavantages. D'abord, utiliser de grands angles de précession peut conduire à dégrader la taille de sonde. De plus, s'il est possible de permettre la réalisation de cartographie avec résolution atomique en précession, sa réalisation est plus complexe du point de vue expérimental. Par ailleurs, les logiciels ne permettent généralement pas de synchroniser l'acquisition EDX avec la précession. Ainsi, incliner l'échantillon hors de son axe de zone est généralement privilégié. Si cette méthode est beaucoup plus simple pour supprimer l'effet de canalisation, elle cause en revanche la perte de la résolution atomique dans la direction de l'inclinaison [Lugg 2015].

La méthode qui consiste à incliner l'échantillon pour le placer hors de l'axe de zone se heurte cependant à l'accroissement du besoin de caractériser des fines couches ou des dispositifs. Dans de telles circonstances, la mise en place de coefficient de corrections δ_i est une solution prometteuse puisqu'elle ne dégraderait pas la résolution de la cartographie réalisée. Cependant, nous avons montré que ces coefficients dépendaient à la fois de la nature de l'échantillon et des paramètres expérimentaux choisis par l'utilisateur, ce qui peut rendre leur utilisation d'un échantillon à l'autre complexe. Dans la partie 2.3 (page 111) de ce manuscrit, nous proposerons d'appliquer cette méthode sur un échantillon de *SiGe* multicouche de référence et discuterons les résultats obtenus.

Effet de canalisation

Dans chacune des mesures réalisées, nous avons observé que la raie Ge(K) est plus impactée par l'effet de canalisation que les raies Ge(L) et Si(K). Une interprétation physique de ce phénomène est qu'en conditions de canalisation, puisque les électrons passent à proximité des atomes qui constituent l'échantillon, leur interaction est maximisée avec les couches les plus proches du noyau (ici la Ge(K)), et minimum pour les couches les plus éloignées (Ge(L) et Si(K)). Si cette interprétation est compatible avec nos observations, il est très probable que l'effet de canalisation soit fortement dépendant de la charge atomique (i.e du numéro atomique) et de la structure cristalline. Nous avons également vu en **Figure 2.8** que l'effet de canalisation dépend de l'épaisseur de l'échantillon. Nous pensons que, lorsque les électrons traversent l'échantillon épais, leur probabilité d'être déviés à grand angle ou de perdre de l'énergie lors de la traversée de l'échantillon augmente. Ainsi, les électrons sont partiellement décanalisés lorsqu'ils traversent l'échantillon et ce d'autant plus que l'épaisseur augmente. Ceci cause une baisse relative des émissions de rayons X dans l'échantillon. Nous observons alors la tendance illustrée par la **Figure 2.8**, c'est-à-dire une décroissance des coefficients δ_i lorsque l'épaisseur augmente.

2.1.9 Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons donné une vue générale des paramètres expérimentaux qui influencent l'effet de canalisation des électrons. Sur un échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ et une lame de Si, nous avons mis en évidence l'importance des conditions expérimentales (inclinaison de l'échantillon, angles de convergence et précession) et des caractéristiques de l'échantillon (épaisseur massique). Nous avons d'abord démontré que, du fait de l'augmentation des émissions de rayons X, l'approche des facteurs ζ surestimait l'absorption du rayonnement dans l'échantillon. Ensuite, nous avons montré que l'effet de canalisation modifiait les intensités relatives des raies caractéristiques, conduisant à une mauvaise estimation des concentrations mesurées. Dans cette étude, nous avons observé un écart relatif allant jusqu'à 15% entre la concentration de Ge mesurée en condition de canalisation et hors de ces conditions en utilisant un angle de convergence de 2.5 mrad. L'utilisation d'angles de convergence plus standards pour une analyse EDX (18-20 mrad) réduisent l'erreur de quantification réalisée (7%). La comparaison entre les angles d'inclinaison de l'échantillon, de convergence et de précession a mis en évidence une efficacité similaire de ces paramètres dans la diminution de l'effet de canalisation. Nous avons également pu montrer que, du fait de la décanalisation d'une partie des électrons dans l'échantillon, l'accroissement de l'épaisseur d'un échantillon conduit à une relative diminution des rayons X émis en condition de canalisation. Dans le cadre de l'utilisation du système d'acquisition simultanée PED-EDX, l'utilisation des coefficients de correction de canalisation δ_i définie sur des échantillons de référence, comme proposée dans ces travaux, est une solution permettant de conserver une bonne résolution spatiale, contrairement à une mesure hors axe de zone. Cette solution, particulièrement indiquée lors de l'étude de fines couches ou de dispositifs sera appliquée dans la partie 2.3 à la page 111 sur un échantillon de $SiGe$ multicouche.

2.2 Mise en oeuvre de l'acquisition simultanée PED-EDX

Afin de mettre en place un système d'acquisition simultanée PED-EDX, nous nous sommes tournés vers l'espace de scripting offert par le logiciel DM⁶, qui représente l'interface de la suite de logiciel GMS⁷ commercialisée par Gatan. Cette suite de logiciels est principalement connue car elle offre la possibilité de gérer l'acquisition de données sur le microscope à travers la prise de contrôle des caméras, détecteurs, etc. Elle constitue ainsi une interface de contrôle entre l'utilisateur et le microscope, permettant ainsi de réaliser des observations allant de l'imagerie standard aux expériences d'holographie, tomographie spectroscopie, in-situ etc. Un autre point fort de cette suite de logiciel est l'analyse des données qu'elle permet de réaliser, soit par les modules incorporées dans le logiciel, soit par l'espace de scripting proposé. Ce dernier laisse ainsi à l'utilisateur une grande liberté dans les traitements qu'il souhaite appliquer sur les données acquises.

2.2.1 Environnement de codage : Digital Micrograph

Présentation du langage de scripting

DM propose donc un espace scripting permettant de personnaliser des traitements de données effectués en post-processing ou de développer des modes d'acquisition spécifiques aux besoins de l'utilisateur. Le langage de codage utilisé peut-être comparé au langage C++, mais avec une syntaxe souvent simplifiée. Ainsi, le scripting (i) est insensible à la casse ("*case-insensitive*"), c'est-à-dire qu'il ne fait pas de distinction entre les majuscules et les minuscules, (ii) n'exige pas que chaque ligne se termine par un point-virgule, (iii) ignore les espaces et sauts de ligne et (iv) permet aux lignes de codes d'être interrompues pour aller à la ligne en utilisant le symbole anti-slash "\". Dans la plupart des cas, un code écrit en C++ de manière rigoureuse sera donc accepté par Digital

6. *Digital Micrograph*

7. *Gatan Microscopy Suite*

Micrograph.

Parmi les différences notables entre les deux langages, les variables "*integer*" et "*float*" (nombres entiers et décimaux en C++) sont gérées par le type de variable "*number*" dans DM. De même les tableaux ("*array*" en C++) sont regroupés sous la variable *image*, pour des images ayant jusqu'à 5 dimensions. Une autre différence notable est que le C++ est un langage compilé. Ainsi, le code source est d'abord traduit en code machine avant d'être exécuté. Ceci garantit notamment une bonne rapidité d'exécution. Le langage DM est pour sa part interprété ligne par ligne. Une conséquence de cela est que des erreurs de codage peuvent alors stopper l'exécution du script alors que plusieurs lignes ont déjà été exécutées. Cependant, afin d'éliminer les erreurs de syntaxe, le logiciel effectue une première vérification avant l'exécution du script.

Documents utiles

Pour quiconque possédant quelques notions de C++, la principale difficulté du scripting ne viendra pas du langage lui-même, mais des ressources disponibles pour débiter et chercher les fonctions déjà implémentées. Pour cela, nous rassemblons ici quelques ressources qui ont très utiles dans le cadre de cette thèse :

- Tout d'abord, la rubrique d'aide du logiciel Digital Micrograph permettra de trouver un certain nombre de réponse. Notamment, des fonctions déjà implémentées dans le logiciel y sont référencées. Cependant, pour ceux qui souhaiteraient débiter le scripting, le point suivant sera d'une aide encore plus précieuse.

- "How to script... Digital Micrograph Scripting Handbook" écrit par Bernard Schaffer. Ce livre contient un grand nombre d'explication sur les possibilités offertes par le scripting. S'il ne souhaite pas le laisser en complet libre accès, Bernard Schaffer le distribue cependant à tous ceux qui lui en font la demande par mail. Aussi, nous joignons son site internet : http://digitalmicrograph-scripting.tavernmaker.de/HowToScript_index.htm;

- Le site <https://www.globalsino.com/EM/>, propose également un espace dans lequel des fonctions de DM sont présentées, souvent avec des

exemples disponibles.

Utilisation du scripting

Traitement d'image

L'utilisation la plus répandue du scripting s'adresse au traitement d'image. Ceci est tout d'abord dû au fait que le logiciel propose une partie de traitement assistée. Ainsi, des opérations peuvent être réalisées sur une ou plusieurs images sans avoir à coder directement. Cependant, leur automatisation, soit pour un grand jeu de données, soit pour une tâche répétée régulièrement nécessite rapidement la mise en place d'une routine. Cet espace permet de réaliser un très grand nombre d'opérations et d'automatisations. Du point de vue du post-processing, il s'agit d'un outil très puissant. Cependant, si des opérations complexes peuvent être réalisées, la mise en place d'un système d'acquisition simultanée ne fait appel qu'à une faible partie du potentiel offert en traitement d'image. Ceci, notamment dans le but de ne pas ralentir le programme. Dans le cadre du développement de notre script, seule la manipulation des données lors de l'acquisition rentre dans la catégorie du traitement d'image, notamment à travers l'utilisation d'images 4D (4DSTEM) et 3D (image hyperspectral).

Prise de contrôle de l'appareil

Dans les travaux présentés, c'est véritablement la prise en main du microscope via le scripting qui a été exploitée. Or, il faut noter que cette prise de contrôle peut rapidement être plus complexe que du post-processing pour deux raisons majeures : (i) la nécessité d'être sur un équipement afin de tester le code et (ii) la très faible littérature concernant les possibilités de prise en main du microscope par le codage. En effet, sur ce dernier point, il est certain qu'un nombre restreint de fonctions sont disponibles. Ainsi, le scripting n'offre pas encore un accès complet à la prise de contrôle du microscope. Dans notre cas, les principales commandes nécessaires concernaient : (i) le déplacement du faisceau électronique, (ii) l'acquisition du cliché de diffraction via la caméra CCD, (iii) l'acquisition du signal EDX. Si les deux premières opérations

sont réalisables via des fonctions bien connues, ce n'était pas le cas de l'acquisition EDX. Dans la partie 2.2.3 (page 98), nous expliquerons comment nous avons mis en oeuvre chacune de ces étapes.

2.2.2 Présentation de l'interface

Afin de rendre plus aisée l'acquisition simultanée PED-EDX, nous avons exploité la possibilité de générer une interface utilisateur. Cette dernière est présentée en **Figure 2.9** et permet de faire un état des possibilités offertes par le code développé. L'interface comprend six zones encadrées, qui correspondent chacune à une étape nécessaire à l'acquisition : "Save", "Calibration", "ROI detection", "Acquisition settings", "EDS display" et "Acquisition". Dans cette sous-partie, nous précisons l'utilité de chacune de ces zones, avant de donner plus de détails sur la mise en oeuvre du codage dans la partie suivante.

Calibration

La mise en oeuvre du script nécessite de faire le lien entre deux repères. Le premier repère est celui visible par l'utilisateur de *Digital Micrograph* qui réalise une image STEM. En déplaçant la souris sur cette image il apparaît des coordonnées (X,Y), avec X et Y correspondant à la distance en pixel ou en nm depuis un point de l'image, en fonction des options d'affichage sélectionnées. Le deuxième repère correspond à celui utilisé par la fonction `EMSetBeamShift(number shiftX, number shiftY)`, qui déplace le faisceau des valeurs `shiftX` et `shiftY`. Or, afin que l'utilisateur puisse sélectionner une région d'intérêt (ROI⁸) sur l'image dont il a fait l'acquisition, puis que la fonction place le faisceau aux coordonnées voulues, il est d'abord nécessaire de lier ces deux repères. A noter que les coefficients de la matrice de changement de repère dépendront du grandissement utilisé et de la rotation de l'image. Ainsi, un changement de l'un des deux paramètres entraîne la nécessité de réaliser une nouvelle calibration. Comme nous l'expliquerons plus en détail dans la partie suivante, cette calibration nécessite de faire correspondre les co-

8. *Region of Interest*

ordonnées de 3 points d'une image dans les deux repères. Pour cela, les coordonnées de ces trois points sont lues sur l'image par l'utilisateur et inscrite dans les colonnes X(DM) et Y(DM). Puis, en déplaçant le faisceau, il est successivement placé ces trois points. Le bouton "Save Beam Shift" permet alors de sauvegarder les valeurs de *shiftX* et *shiftY* appliquées dans la fonction *EMSetBeamShift(number shiftX ,number shiftY)* et de les enregistrer dans les colonnes X(BS) et Y(BS). Une fois l'opération réalisée, le bouton "Confirm" créer un fichier "calibration.txt" dans le dossier de sauvegarde choisi. Ce fichier contient les coordonnées entrées par l'utilisateur. Il se charge automatiquement lorsque l'utilisateur choisi un dossier de sauvegarde qui contient un fichier nommé "calibration.txt".

Sélection de la région d'intérêt

Lorsque l'étape 1 est réalisée, le bouton "ROI detection" permet de détecter une ROI dessinée par l'utilisateur sur une image STEM. Le module détecte et affiche à côté de "Mode" s'il s'agit d'un point, d'un profil ou d'une cartographie :

- Dans le cas d'un point, seules les coordonnées "1st point" apparaissent ;
- Dans le cas d'un profil, les coordonnées des deux points aux extrémités du profil apparaissent. Le logiciel calcule également la longueur du profil et la taille d'un pixel, si le nombre de points a été renseigné dans la zone "Acquisition settings" ;
- Dans le cas d'une cartographie, les coordonnées de deux sommets opposés sont renseignées, ainsi que la longueur et largeur du profil. De même, la taille d'un pixel est calculée si le nombre de points a été choisi dans la zone "Acquisition settings".

A chaque déplacement de la région d'intérêt, l'utilisateur doit de nouveau cliquer sur le bouton afin d'actualiser la zone d'acquisition détectée.

Paramètres d'acquisition

Cette zone permet de sélectionner les paramètres d'acquisition. Notamment le temps d'acquisition de la CCD, le *binning* des clichés de diffraction, le nombre de canaux pour les spectres EDX (4096, 2048, 1024) et la gamme d'énergie d'acquisition des spectres EDX (40, 20 ou 10 keV). C'est également ici que l'utilisateur choisit le nombre de points voulu pour l'acquisition dans la direction horizontale (X) et verticale (Y). A noter que dans le cas d'un point, les cases X et Y ne sont plus accessibles. La valeur 1 s'inscrit dans la case X. Dans le cas d'un profil, seule la valeur X est éditable. C'est uniquement dans le cas d'une cartographie que les valeurs X et Y sont éditables. Ils correspondent alors au nombre de points sur la largeur et sur la hauteur de la cartographie.

Affichage pendant l'acquisition

Proposer un système d'affichage pendant l'acquisition était indispensable afin de vérifier (i) que la bonne région est scannée et (ii) que l'échantillon ne dérive pas spatialement. Pour cela, la zone "EDS display" propose de former 1 à 3 images pendant l'acquisition. Ce système d'affichage correspond à une intégration des spectres EDX sur une partie donnée.

Lors de l'acquisition, et en chaque point, un spectre EDX est enregistré. En fonction des éléments présents dans l'échantillon étudié, l'utilisateur peut choisir une gamme d'intégration du spectre (en keV). Préférentiellement, l'utilisateur renseigne les valeurs de manière à intégrer un pic en particulier. La formation de l'image permettra alors de visualiser la distribution spatiale de cet élément. Si une interface est présente, l'utilisateur pourra ainsi vérifier au cours de l'acquisition que l'échantillon ne dérive pas.

Modes d'acquisition

La fenêtre acquisition permet de sélectionner un mode d'acquisition particulier. Ainsi il est possible :

- De simplement visualiser le déplacement du faisceau. Cette option est

notamment utile afin de vérifier que la calibration a été correctement effectuée. Ainsi, en dessinant une ROI rectangulaire, et demandant que 4 points soient balayés, l'utilisateur peut vérifier que le faisceau est bien déplacé sur les sommets de la ROI sélectionnée, s'assurant que la calibration a bien été effectuée ;

- D'acquérir simplement le signal EDX sur la ROI choisie ;
- D'acquérir un unique spectre EDX. Ceci permet de vérifier que les options d'acquisition EDX ont bien été prises en compte ;
- D'enregistrer les clichés de diffraction uniquement sur la ROI choisie ;
- D'acquérir, de manière simultanée, le signal EDX et les clichés de diffraction.

2.2.3 Programmation des étapes clés de l'acquisition

Dans cette sous-partie, nous détaillerons principalement la mise en œuvre du code pour les parties clés de l'acquisition, à savoir (i) le déplacement du faisceau, (ii) la synchronisation de l'acquisition des signaux de diffraction et d'EDX et (iii) l'enregistrement de ces fichiers.

Calibration et déplacement du faisceau

Comme expliqué précédemment, la mise en œuvre du script nécessite de faire le lien entre deux repères : celui visible par l'utilisateur de Digital Micrograph qui réalise une image STEM et celui utilisé par la fonction `EMSetBeamShift(number shiftX ,number shiftY)` et qui permet de déplacer le faisceau d'électrons. Afin de lier ces deux repères, une première investigation avait été menée lors d'un stage réalisé par AZIAM Salma (document interne à *STMicronics*). Le rapport issu de ce stage avait établi que les deux repères étaient différents et non orthonormés. Ce document étant interne, nous reprenons ci-dessous les équations ayant permis de lier ces deux repères.

On notera par la suite A, B et C trois points dont les coordonnées sont $(R1x, R1y)$, $(R2x, R2y)$, $(R3x, R3y)$ dans le repère de Digital Micrograph et $(B1x, B1y)$, $(B2x, B2y)$, $(B3x, B3y)$ dans le système de

P(ED)2s

Save
Save the files in : Save in...

Calibration
Point Selection

	X(DM)	Y(DM)	X(BS)	Y(BS)
1st Point	<input type="text" value="256.0"/>	<input type="text" value="256.0"/>	<input type="text" value="0.0"/>	<input type="text" value="0.0"/>
2nd Point	<input type="text" value="495.0"/>	<input type="text" value="274.0"/>	<input type="text" value="51.8"/>	<input type="text" value="109.6"/>
3rd Point	<input type="text" value="270.0"/>	<input type="text" value="374.0"/>	<input type="text" value="46.0"/>	<input type="text" value="-21.1"/>

Last update :

ROI selection

1st Point	<input type="text" value="0.0"/>	<input type="text" value="0.0"/>
2nd Point	<input type="text" value="0.0"/>	<input type="text" value="0.0"/>

Mode
L (nm)
W (nm)
Pixel size (nm)

Acquisition settings
 CCD acquisition time
 CCD binning
 Number of acquisition points :
 X
 Y
 Energy Range (keV)
 nChannels

EDS display
 Number
 1st Range
 2nd Range
 3rd Range

Acquisition

 Beam Shift Only
 EDS Hypermap Only
 EDS Spectrum Only
 P(ED)2S

FIGURE 2.9 – Interface du module développé pour l'acquisition simultanée PED-EDX.

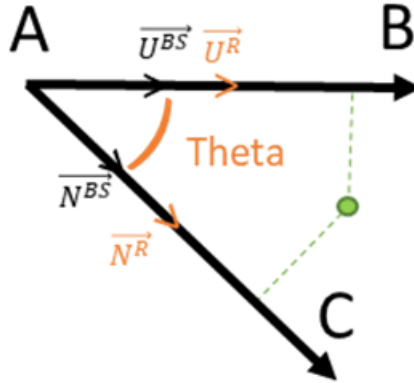


FIGURE 2.10 – Illustration des repères DM et BS.

coordonnées auquel répond la fonction $EMSetBeamShift(number\ shiftX, number\ shiftY)$. On parlera désormais des bases ROI (pour Region of Interest) et BS (pour BeamShift).

Une première étape nécessaire à la mise en place d'un changement de repère est que l'utilisateur du script renseigne les coordonnées de 3 points, dans les deux repères. Une fois cette étape réalisée, les vecteurs directeurs unitaires des deux repères sont calculés :

$$U^{\vec{BS}} = \frac{B_1\vec{B}_2}{\|B_1B_2\|} \quad (2.6)$$

$$U^{\vec{R}} = \frac{R_1\vec{R}_2}{\|R_1R_2\|} \quad (2.7)$$

$$N^{\vec{BS}} = \frac{B_1\vec{B}_3}{\|B_1B_3\|} \quad (2.8)$$

$$N^{\vec{R}} = \frac{R_1\vec{R}_3}{\|R_1R_3\|} \quad (2.9)$$

On nomme ensuite $P(x, y)$ un point sur lequel l'utilisateur souhaite déplacer le faisceau. Ce point peut correspondre ou non aux points A, B ou C. Dans le cadre d'une acquisition, il sera sélectionné sur Digital Micrograph. Nous lui donnons donc les coordonnées (x, y) dans le repère

ROI. Il est donc défini comme suit :

$$R_1 \vec{P} = \lambda_R \vec{U}^R + \mu_R \vec{N}^R \quad (2.10)$$

Avec λ_R , μ_R des facteurs de décomposition dans le repère de l'image (ROI). Ils se calculent de la manière suivante :

$$\lambda_R = \frac{(x - R1_x)(N_y^R) - (y - R1_y)(N_x^R)}{(U_x^R N_y^R) - (U_y^R N_x^R)} \quad (2.11)$$

$$\mu_R = \frac{(y - R1_y)(U_x^R) - (x - R1_x)(U_y^R)}{(U_x^R N_y^R) - (U_y^R N_x^R)} \quad (2.12)$$

Afin que le script déplace le faisceau sur le point P sélectionné, il convient ensuite de renseigner ses coordonnées dans le repère BS. Nous commençons par exprimer les facteurs de décomposition dans la base BS comme suit :

$$\lambda_{BS} = \frac{\|B1 \vec{B}2\|}{vec \|R1 R2\|} \quad (2.13)$$

$$\mu_{BS} = \frac{\|B1 \vec{B}3\|}{vec \|R1 R3\|} \quad (2.14)$$

Ainsi chaque point P peut être déterminé de la manière suivante :

$$B1 \vec{P} = \lambda_{BS} \vec{U}^{BS} + \mu_{BS} \vec{N}^{BS} \quad (2.15)$$

Ainsi, à partir des coordonnées récupérées, via l'interface, le script réalise le calcul des facteurs de décomposition. Une fois que l'utilisateur a sélectionné la ROI et le nombre de point correspondant, le programme calcul, dans le repère ROI, les coordonnées successives que le faisceau va occuper pendant l'acquisition. Ces positions sont stockées dans un tableau (variable image) et converties dans la base BS pendant l'acquisition.

Codage de l'acquisition CCD

Le codage de l'acquisition de la CCD est généralement réalisée via l'utilisation de la fonction *CM_AcquireImage*. Des scripts déjà écrits se trouvent d'ailleurs aisément. Cette méthode, que nous présentons dans un premier temps, a été utilisée dans le cadre de cette thèse. Cependant, elle présente des désavantages que nous proposons de lever via une deuxième méthode.

1ere méthode : utilisation de la fonction *CM_AcquireImage*

Afin de réaliser l'acquisition via la caméra CCD, une première possibilité est d'utiliser la fonction : *CM_AcquireImage(Object camera, Object acq_params, Image img)*. Cette fonction prend en entrée les objets "camera" et "acq_params" qui renseignent la caméra utilisée par le microscope et les paramètres d'acquisition correspondant. Une fois l'image acquise, elle est stockée dans la variable "img". L'appel à cette fonction nécessite de détecter la caméra en place et de charger ces paramètres d'acquisition, ou de donner la possibilité à l'utilisateur de les modifier. En **Appendice D**, nous donnons la fonction utilisée dans le script développé afin de gérer l'acquisition de la caméra CCD. Cette fonction, très fiable, permet de générer un code robuste, qui lance automatiquement la recherche des paramètres d'acquisition et propose éventuellement de les modifier. La contrepartie de l'utilisation de cette fonction est son temps d'exécution. En effet, sur les installations testées, la fonction *CM_AcquireImage* n'a pas pu s'exécuter en moins de 0.6 s. Ce temps, s'ajoutant à celui du déplacement du faisceau, conduit à un temps d'acquisition par point qui peut être considéré comme trop long par l'utilisateur. Afin d'améliorer ce point, une deuxième méthode a ensuite été développée dans cette thèse.

2e méthode : Capture du mode "View" de la caméra

En **Appendice E**, nous proposons une deuxième méthode d'acquisition. Cette méthode s'affranchit des vérifications des paramètres d'ac-

quisition qu'effectue la fonction précédente. Dans cette méthode, l'utilisateur choisi le temps d'acquisition qu'il désire, puis règle les paramètres d'acquisition dans l'interface de Digital Micrograph, comme s'il allait réaliser l'acquisition par ce biais. La seule contrainte étant que le temps de rafraîchissement de la caméra doit être très inférieure au temps d'acquisition par point souhaité. Comme cela peut être vu dans le code source commenté, le code génère un pointeur vers l'affichage de la caméra 'CCD (mode *View*), qui aura été au préalable ouvert par l'utilisateur. Une boucle va alors capturer l'acquisition réalisée par la caméra, à chaque rafraichissement, et tant que le temps d'acquisition réel est inférieur au temps d'acquisition voulu. Lorsque c'est le cas, l'ensemble des images collectés sur un point est additionné. De cette manière, nous nous affranchissons du temps minimal d'exécution de la *CM_AcquireImage*. Ce mode, qui n'a pas été utilisée dans cette thèse, présente cependant une solution intéressante afin de réduire le temps d'acquisition.

Synchronisation de l'acquisition EDX

Une fois les étapes de calibration et de sélection des paramètres d'acquisition réalisée, l'acquisition peut démarrer. Nous avons vu que deux méthodes étaient envisageables afin de prendre le contrôle de la caméra CCD. Dans la suite de ce paragraphe, et afin d'expliquer comment l'acquisition EDX a été synchronisée, nous considérerons la 1ere méthode d'acquisition CCD présentée. Nous pouvons cependant noter que la 2e méthode ne présente aucune complexité supplémentaire dans sa synchronisation avec l'acquisition EDX.

Avant synchronisation de l'EDX, les étapes d'un cycle d'acquisition sont données par la **Figure 2.11**. Le mouvement de précession, enclenché avant de débiter l'acquisition via le script, est appliqué par le module de précession MkII développé en collaboration avec *ThermoFisher*. A l'instant t_0 , la fonction de déplacement du faisceau est enclenchée et place le faisceau sur le point à analyser. A l'instant t_1 , le faisceau est correctement positionné et le script enclenche l'acquisition CCD dont le temps d'acquisition est donné par (t_2-t_1) . A l'instant t_2 , l'acquisition

CCD se termine, et le cycle pourra recommencer sur un nouveau point.

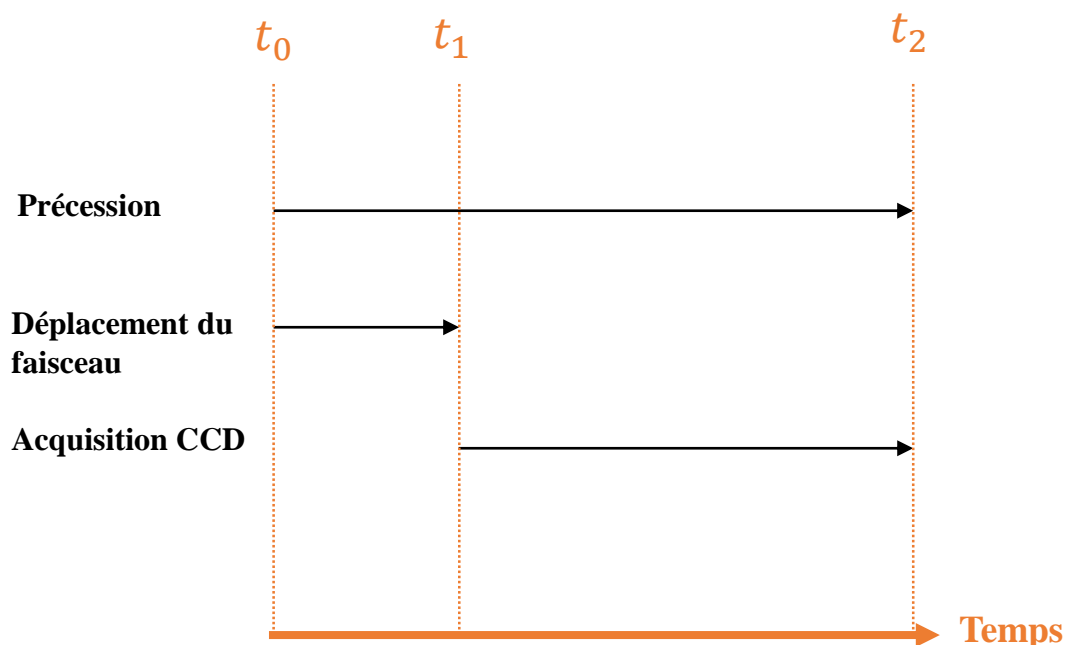


FIGURE 2.11 – Schéma d'un cycle d'acquisition du système sans l'acquisition EDX.

Prise de contrôle des détecteurs EDX

Qu'il s'agisse du manuel de Bernard Schaffer ou des aides logiciels de Digital Micrograph, aucune fonction permettant la prise de contrôle des détecteurs EDX n'est mentionnée. C'est dans le site d'entraide entre développeurs *StackOverflow*, que nous avons trouvé deux fonctions permettant de gérer l'acquisition EDX :

- *Number EDSStartAcquisition(Number nChannels, Number disp, Number acqTime, Number continuous)*. Cette fonction prend en entrée le nombre de canaux (4098), la gamme énergétique (10, 20 ou 40 keV), le temps d'acquisition (en secondes) et un booléen pour savoir s'il s'agit d'une acquisition continue ou non ;
- *Image EDSAcquireSpectrum(Number nChannels, Number disp, Number acqTime)/*

Il faut cependant noter que ces fonctions n'étant pas officielles, elles sont susceptibles de ne pas fonctionner sur tous les systèmes. Dans notre cas,

seule la première était reconnue. L'exécution de cette fonction entraîne automatiquement (i) l'ouverture des volets des détecteurs EDX ("shutters") et (ii) l'ouverture d'un spectre qui enregistre en direct le comptage des rayons X par les détecteurs. Lorsque le temps d'acquisition est écoulé, les volets des détecteurs sont refermés et le spectre obtenu reste affiché à l'écran. L'utilisation de cette fonction amène donc un problème majeur qui a conditionné la méthode de synchronisation de l'EDX : les ouvertures et fermetures successives des volets des détecteurs entraînent des perturbations. Or, ceci porte atteinte à l'objectif d'obtenir une corrélation entre les informations de chimie et de structure à l'échelle très locale.

Synchronisation de l'EDX

Les étapes d'un cycle d'acquisition sont données sur la **Figure 2.12**, et le code développé est donné en **Appendice F**. Comme précédemment, le mouvement de précession est appliqué tout au long de l'acquisition. De même, dès le début d'acquisition (instant t_0), le code appelle la fonction d'acquisition EDX pour toute la durée de l'acquisition. Pour cela, il surestime le temps d'acquisition totale de l'acquisition, en faisant l'hypothèse d'un temps d'acquisition de 1 seconde par point. A l'instant t_0 , les détecteurs EDX sont donc ouverts et collectent le rayonnement X. A ce stade, le programme génère un pointeur vers ce spectre. Pour rappel, un pointeur enregistre l'adresse mémoire du spectre EDX. Appeler le pointeur permettra donc à tout instant d'avoir le spectre actualisé.

Entre les instants t_0 et t_1 le faisceau est déplacé pour atteindre le point d'intérêt. A l'instant t_1 , deux événements se produisent : (i) l'acquisition du cliché de diffraction par la caméra CCD est commandée par le script et (ii) le spectre EDX, qui a continué d'évoluer jusqu'alors est également stocké dans une variable. A ce stade, le programme contient donc un pointeur vers le spectre et une variable `spectre_t1` dont les valeurs sont celles du spectre enregistré à l'instant t_1 , et qui n'évolueront plus.

Durant le temps d'acquisition ($t_2 - t_1$), renseigné par l'utilisateur sur l'interface, la caméra CCD fait l'acquisition d'un cliché de diffraction

et le spectre EDX ouvert en début d'acquisition continue de compter le nombre de rayons X émis. A l'instant t_2 , le cliché de diffraction obtenu est sauvé dans une image 4D. Au même instant, le spectre $_t1$ est soustrait au spectre désigné par le pointeur. Les rayons X collectés durant la période $(t_2 - t_1)$ sont alors enregistrés dans une image hyperspectrale. Il est à noter que cette méthode permet de garantir une acquisition simultanée. D'autre part, cela permet d'éviter les ouvertures et fermetures du shutter des détecteurs EDX provoqués par l'application de la fonction *EDSStartacquisition()*, qui génère des instabilités.

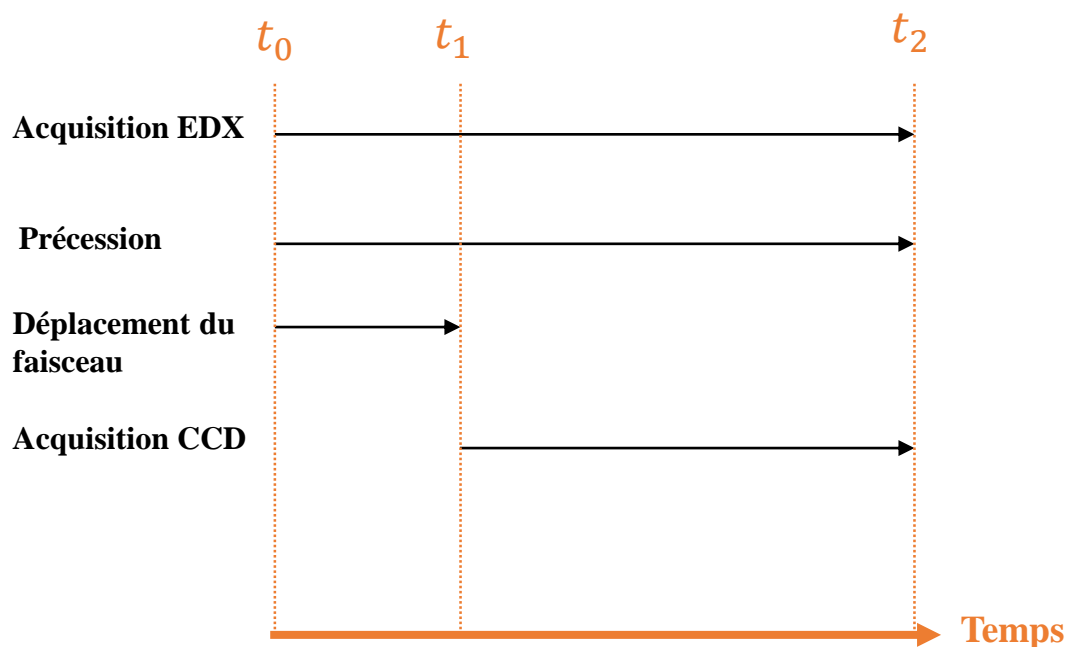


FIGURE 2.12 – Schéma d'un cycle d'acquisition du système simultanée PED-EDX.

2.2.4 Optimisation du système d'acquisition

Via le scripting, nous avons pu mettre en œuvre une acquisition simultanée PED-EDX fonctionnelle. Cependant, des limites demeurent et proviennent soit du scripting, soit du compromis à trouver entre les techniques. Dans cette partie, nous discuterons d'une limite inhérente au codage et provenant du temps d'acquisition. Ensuite, nous discuterons du compromis à trouver entre EDX et diffraction lors de l'acquisition.

Le temps d'acquisition

Premièrement, la compatibilité entre le déplacement du faisceau via la fonction *EMSetBeamShift(number shiftX, number shiftY)* et le maintien du mouvement de précession a constitué un avantage, et un grand gain de temps dans l'avancé de cette thèse. D'autres méthodes de codage, comme celle proposée par Y. Wang [Wang 2018] dans le cadre d'une acquisition EELS, s'appuient sur les fenêtres déjà existantes dans l'interface utilisateur de Digital Micrograph afin de contrôler le déplacement du faisceau. Ainsi, la vitesse de déplacement du faisceau peut être portée à son maximum par le système. Cependant, l'utilisation de cette méthode coupe instantanément le mouvement de précession.

Avantageuse de par sa compatibilité avec le maintien de la précession, la fonction *EMSetBeamShift(number shiftX, number shiftY)* amène une autre problématique qui est celle du temps de déplacement du faisceau. Au fil des acquisitions, nous avons pu mesurer que cette ligne de commande nécessitait 0.1 à 0.3 s pour s'exécuter. Or, en comparant cette valeur au temps d'acquisition minimal de 1 ms atteignable en PED, nous mesurons qu'il s'agit d'une limite importante. Concrètement, cela a eu deux conséquences sur le développement du code : (i) l'impossibilité de mettre en place un mode multiframe (plusieurs passes) et (ii) un rallongement du temps d'acquisition. En effet, la mise en place d'un mode multiframe pourrait permettre de réaliser successivement des passes, améliorant la statistique EDX au fil de l'acquisition. Comme certains systèmes le proposent, les passes peuvent ensuite être enregistrées individuellement (*SmartAlign* de DM), ce qui permet de détecter une potentielle détérioration de l'échantillon et de ne conserver que celles d'intérêts. La mise en place d'un tel système amène cependant l'obligation de développer un système de correction de dérive du faisceau.

Nous pouvons ici noter que, grâce au développement d'une seconde méthode d'acquisition CCD bien plus rapide que celle initialement proposée, le temps d'acquisition a d'ores et déjà été considérablement réduit.

Le compromis entre PED et EDX

Présentation du compromis à trouver entre PED et EDX

Afin de combiner les bénéfices des deux techniques, il est nécessaire de s'interroger sur les conditions d'acquisition optimales de chacune, et du meilleur compromis à trouver. D'un côté, la PED nécessite un temps d'acquisition suffisant pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant (SNR⁹), mais sans excéder un temps d'exposition critique qui causerait l'endommagement de la caméra CCD. Cette valeur dépend de plusieurs paramètres dont deux sont cruciaux : le courant de sonde et l'angle de convergence. Le courant de sonde détermine la quantité d'électrons qui va être envoyée sur l'échantillon et captée par la caméra, ainsi il a une influence majeure sur le temps d'acquisition. L'angle de convergence, pour sa part, permet de dilater ou de concentrer les points de diffraction, répartissant différemment l'intensité reçue. Des points très concentrés (angle de convergence faible) auront une intensité focalisée en un point, et tendront à plus rapidement faire saturer la caméra. Des valeurs indicatives de 50 pA et 2,5 mrad conduisent à des temps d'acquisition compris entre 1 ms et 100 ms par point.

D'un autre côté, l'EDX nécessite de collecter suffisamment de signal (i.e de rayons X), ce qui est réalisé soit par un temps d'acquisition rallongé, soit par un courant de sonde accru. Un comptage élevé assure un SNR satisfaisant et une quantification avec une incertitude réduite. En ce qui concerne l'EDX, les détecteurs supportent des temps d'exposition longs. Un signal trop élevé conduit à un temps mort ("*deadtime*") du détecteur qui augmente. Cependant, ceci ne devient préoccupant que pour des courant de sonde qui détérioreraient l'échantillon. Il y a donc deux paramètres sur lesquels un compromis est à trouver. Le premier est le courant de sonde, le deuxième est le temps d'acquisition. La méthode d'acquisition CCD utilisée dans cette thèse, conjuguée au déplacement du faisceau, limite le temps d'acquisition par point à 0.5 s par point. Dans nos études, nous avons fait le choix de ne pas rallonger ce temps, suffisamment élevé. Ainsi, nous avons privilégié des configurations du microscope permettant d'augmenter le courant de sonde par rapport à

9. *Signal to Noise Ratio*

Mode	Microprobe		Nanoprobe	
	30 μm	70 μm	10 μm	30 μm
Diaphragme C2				
Gun lens	1	1	2	2
Spot size	4	7	1	8
Angle de convergence (mrad)	1.2	3.3	2.7	5.3
Courant (pA)	180	118	114	250
Taille de sonde (nm)	2.7	1.6	1.5	0.7
Application	ASTAR	Déformation	Déformation	PACBED

TABLE 2.5 – Configurations du TEM explorées permettant de satisfaire une acquisition simultanée PED-EDX pour différentes applications (ASTAR, mesure de déformations ou PACBED).

une analyse PED classique. Pour autant, du fait du risque d'endommagement de l'échantillon, et du temps d'acquisition par point, cette valeur ne peut être augmentée de manière démesurée.

Configurations du TEM explorées

Afin de préparer la mise en oeuvre d'une acquisition simultanée PED-EDX, nous avons testé quatre configurations du TEM dont les paramètres sont résumés dans le *Tableau 2.5*. Pour chaque configuration, l'angle de convergence a été adapté à l'application visée (ASTAR, déformations ou PACBED). Dans chaque cas, les angles de convergence et tailles de sonde ont été mesurés sur un échantillon de silicium monocristallin orienté le long de l'axe de zone [110]. Pour mesurer les tailles de sondes, nous avons considéré la FWHM de la sonde collectée sur la caméra CCD. Les angles de convergence ont été déterminés via les clichés de diffraction acquis pour chaque configuration, et disponibles en *Tableau 2.6*.

Pour l'application ASTAR, le mode Microprobe a été retenu pour sa capacité à obtenir des angles de convergences faibles et inatteignables en mode Nanoprobe. Pour cette configuration, nous avons retenu un diaphragme C2 de 30 μm , permettant d'obtenir un angle de convergence de 1,2 mrad. Ce dernier, plus élevé que ce qui est généralement présenté dans la littérature pour une application ASTAR, permet cependant d'obtenir des fins disques de diffraction (voir *Tableau 2.6*). L'avantage d'un C2 de 30 μm est de permettre d'atteindre des courants de sonde de 180 pA, intéressants pour l'EDX. Ainsi, nous obtenons un compromis avantageux pour l'acquisition simultanée PED-EDX.

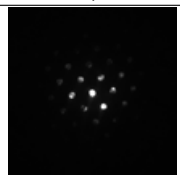
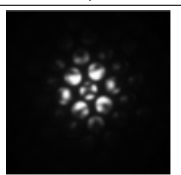
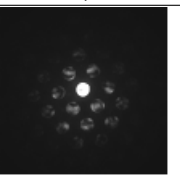
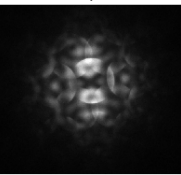
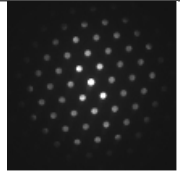
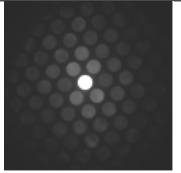
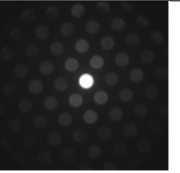
Mode	Microprobe 30 μm	Microprobe 70 μm	Nanoprobe 10 μm	Nanoprobe 30 μm
Sans précession				
Avec précession				-

TABLE 2.6 – Clichés de diffraction avec ou sans précession pour les configurations du TEM explorés. Dans chaque cas, un angle de précession de 1° a été utilisé. La configuration Nanoprobe – $30\mu\text{m}$ n'a pas été testée en précession. Du fait de la superposition des disques de diffraction, aucune application en mode précession n'a été identifiée.

Pour sa part, la mesure de déformation peut être réalisée en mode Nanoprobe ou Microprobe en utilisant un diaphragme C2 de $10\mu\text{m}$ et $70\mu\text{m}$, respectivement. En termes de courant, d'angle de convergence, comme de taille de sonde (*Tableau 2.5* et *Tableau 2.7*), les deux configurations présentent des caractéristiques proches permettant de réaliser une acquisition simultanée PED-EDX avec un bon compromis entre les deux techniques. Nous noterons tout de même que l'utilisation de la précession semble moins dégrader la taille de sonde en mode microprobe pour des angles élevés. Pour autant, dans le cadre d'une analyse de déformation, des angles de précession de $0,5^\circ$ sont généralement suffisant pour faire apparaître nettement les disques de diffraction de premier ordre. Pour la suite de nos études, nous avons choisi d'utiliser le mode Nanoprobe, largement plus utilisé et maîtrisé, au sein du laboratoire d'accueil, facilitant sa mise en place. La dernière configuration testée, en mode Nanoprobe, est une configuration dédiée au PACBED. Comme le montre le *Tableau 2.6*, les disques de diffraction se recouvrent de manière à former une image caractéristique d'une épaisseur donnée de l'échantillon. A noter qu'aucun test n'a été réalisé en mode précession pour ce mode, qui n'est d'aucune utilité pour l'analyse visée.

Angle de précession (°)	Microprobe 30 μm	Microprobe 70 μm	Nanoprobe 10 μm	Nanoprobe 30 μm
0	2.7	1.6	1.5	0.7
0.25	4.0	3.0	1.9	-
0.5	4.0	3.0	3.0	-
0.75	4.7	3.8	4.7	-
1.0	6.7	5.4	9	-

TABLE 2.7 – Evolution de la taille de sonde avec un angle de précession croissant pour les configurations du microscope renseignées en *Tableau 2.5*. La configuration Nanoprobe – 30 μm n'a pas été testée en précession. Du fait de la superposition des disques de diffraction (voir *Tableau 2.6*), aucune application en mode précession n'a été identifiée

Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté la manière dont la synchronisation (i) du déplacement du faisceau électronique et (ii) des acquisitions de signaux EDX et CCD a été réalisée dans le module de scripting disponible sur Digital Micrograph. Par ailleurs, et afin de trouver le meilleur compromis entre les techniques de PED et d'EDX, plusieurs configurations du microscope ont été explorés. Celles-ci nous permettront de combiner la mesure de déformation ou d'orientation cristalline avec l'EDX. Une dernière configuration, permettant de combiner acquisition EDX et PACBED a également été présentée. Dans la suite de ce manuscrit, nous présentons les résultats obtenus sur un échantillon de référence afin de valider les éléments méthodologiques développés dans les parties 2.2 et 2.1. Pour cela, nous présentons les résultats d'une acquisition simultanée PED-EDX obtenus sur un échantillon de $Si_{1-x}Ge_x$ multicouche.

2.3 Application de l'acquisition simultanée PED-EDX sur un échantillon de $Si_{1-x}Ge_x$ multicouches de référence :

Dans ce chapitre, nous présentons la première mise en œuvre du système d'acquisition simultanée PED-EDX sur un échantillon $Si_{1-x}Ge_x$ multicouche de référence. Cet échantillon, déjà caractérisé à de multiples reprises [Cooper 2010, Béché 2013, Rouviere 2013, Cooper 2016] nous permettra (i) de confirmer le bon fonctionnement du script développé

et (ii) de vérifier la possibilité de corriger le signal EDX du phénomène de canalisation des électrons avant de coupler les techniques de PED et EDX sur d'autres matériaux. Pour valider les résultats obtenus, nous confronterons les mesures de chimie réalisées par EDX à des analyses SIMS¹⁰ et les mesures de déformations à des simulations par éléments finis réalisées sur le logiciel COMSOL Multiphysics [Multiphysics 1998].

2.3.1 Présentation de l'échantillon de $Si_{1-x}Ge_x$ multicouche

L'échantillon étudié se compose d'un substrat silicium (001) et de quatre couches de $Si_{1-x}Ge_x$ de 10 nm d'épaisseur dont les compositions ont été mesurées par analyse SIMS [Béché 2013]. Les couches de $Si_{1-x}Ge_x$ sont séparées par des couches de 30 nm de silicium (voir **Figure 2.13a**). De par les éléments considérés et les faibles dimensions des couches de $Si_{1-x}Ge_x$ présentes, cet échantillon présente un cas d'étude idéal afin d'évaluer la capacité d'une technique à mesurer les déformations d'un dispositif mis en contrainte par épitaxie. Par ailleurs, sa géométrie simple permet de réaliser aisément des simulations par éléments finis, permettant de confronter les résultats expérimentaux à ces-dernières.

Dans cet échantillon la déformation étudiée provient de l'adaptation de la maille du $Si_{1-x}Ge_x$ à celle du Si dans la direction perpendiculaire à la direction de croissance (voir **Figure 2.13**). Le paramètre de maille d'un alliage $Si_{1-x}Ge_x$ relaxé est donné par une loi de Vegard modifiée [Lockwood 1992] :

$$a_{Si_{1-x}Ge_x} = a_{Si} + 0.02005x + 0.00263x^2 \quad (2.16)$$

Le paramètre de maille d'un alliage $Si_{1-x}Ge_x$ étant plus élevé que celui du silicium, le matériau sera donc mis en contrainte lors de son dépôt, comme illustré en **Figure 2.13**. A noter que si le cristal déposé avait un paramètre de maille plus petit que celui du substrat, celui-ci se trouverait en tension. Via la technique PED, la déformation mesurée

10. Secondary Ion Mass Spectrometry

est une déformation Lagrangienne, donnée par les formules suivantes :

$$e_{zz} = \frac{a_{SiGe}^{\perp}(x) - a_{Si}}{a_{Si}} \quad (2.17)$$

$$e_{xx} = \frac{a_{SiGe}^{\parallel}(x) - a_{Si}}{a_{Si}} \quad (2.18)$$

Dans la suite de ce chapitre, nous parlerons parfois de déformation "hors plan de croissance" ou "dans le plan de croissance" en référence à e_{zz} et e_{xx} , respectivement.

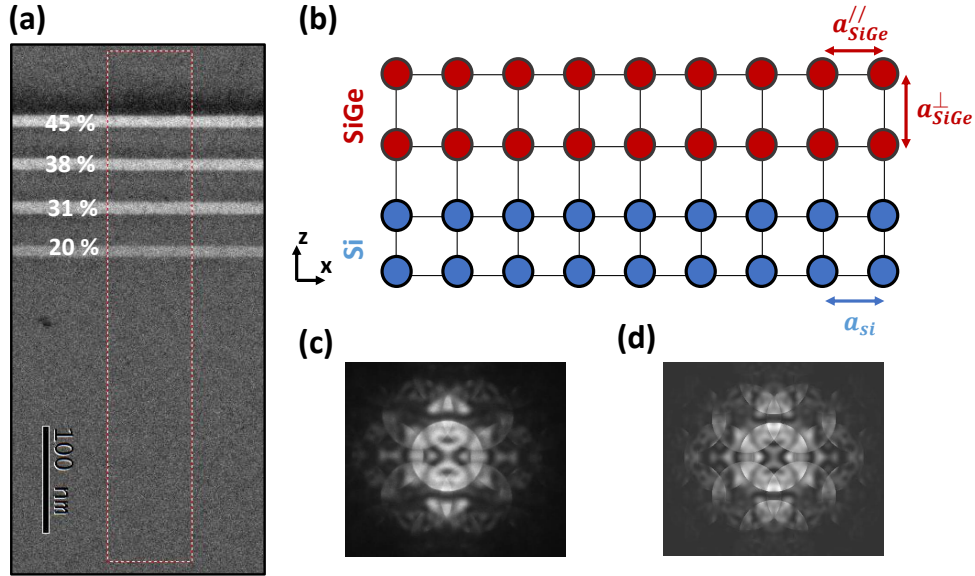


FIGURE 2.13 – (a) Image HAADF de la zone de l'échantillon $Si_{1-x}Ge_x$ étudié. Les concentrations de Ge renseignées ont été mesurées par SIMS [Cooper 2016] et un rectangle rouge et blanc désigne la zone d'acquisition. (b) Schéma de la mise en contrainte d'un échantillon par épitaxie. La contrainte engendrée est liée au désaccord de maille initial. Ici, nous illustrons le cas d'un SiGe épitaxié sur un substrat silicium. La direction de croissance correspond à l'axe (Oz). Clichés PACBED (c) expérimental obtenu sur le substrat silicium et (d) théorique obtenu par simulation sur JEMS pour une épaisseur de 150 nm.

2.3.2 Procédure expérimentale

L'échantillon a été préparé par FIB sur un équipement FEI Helios 450. Avant de déposer une couche de platine afin de protéger l'échantillon du faisceau d'ions, une première couche de feutre est déposée sur l'échantillon. Cette-dernière est ensuite retirée via l'utilisation d'un "plasma cleaner", laissant une zone de vide entre l'échantillon et la couche de

platine. Ce protocole, décrit en [Cooper 2016], permet d'éviter que le dépôt de la couche protectrice n'interfère avec l'état de déformation de la couche d'intérêt. Par ailleurs, en préférant le platine au tungstène, nous évitons une superposition des raies W(M) et Si(K) sur les spectres EDX dont les énergies sont de 1.7 keV pour les W(M α) et Si(K α). La méthode de préparation de l'échantillon a suivi une procédure adaptée à la quantification EDX par la méthode des ζ -facteurs (voir **Appendice G**). Celle-ci permet notamment d'éviter que la grille TEM n'absorbe une partie des rayons X émis par l'échantillon avant d'être captés par les détecteurs EDX. Ainsi, elle assure que l'angle solide des rayons X collectés est le même pour chaque détecteur. En respectant ce protocole, l'échantillon a été placé sur une grille TEM en cuivre. Une tension de l'ordre de 16 kV a été utilisée pour l'amincissement initial par FIB. Elle a ensuite été diminuée à 2 kV afin de réduire les dommages du FIB sur l'échantillon. L'échantillon a été aminci de manière à présenter deux zones d'épaisseurs différentes (**Figure 2.14**). L'acquisition simultanée PED-EDX a été réalisée sur la zone la plus épaisse. En prenant un cliché PACBED sur le silicium (**Figure 2.13c**) et en le comparant à une simulation (**Figure 2.13d**) réalisée sur le logiciel JEMS [Stadelmann 2012], nous avons mesuré une épaisseur cristalline de 150 ± 2 nm.

L'échantillon a ensuite été analysé sur un TEM TITAN Themis équipé d'un correcteur sonde, du système de détecteurs Super X pour l'EDX (présenté dans la partie 1.3.2 (page 43)), et d'une caméra CCD Gatan US1000 pour l'acquisition des clichés de diffraction. Dans ce microscope, des facteurs ζ ont été mesurés pour les raies Si(K), Ge(K) et Ge(L) et sont donnés dans le Tableau 2.8. Du fait de la faible épaisseur des couches de $Si_{1-x}Ge_x$ le modèle multicouche du code IZAC a été utilisé pour la quantification des spectres EDX, (voir partie 1.3.5, page 56). Enfin, l'acquisition simultanée PED-EDX a été réalisée grâce au script développé, et dont le fonctionnement est détaillé dans la partie 2.2 de ce manuscrit (page 92).

Le TEM a été utilisé en mode nanoprobe, dans la configuration adaptée à la mesure de déformation et décrite dans la partie 2.2.4 à la page

	Si(K)	Ge(K)	Ge(L)
Facteur ζ	104.9 ± 4.2 kg/m ²	246.9 ± 3.3 kg/m ²	153.0 ± 2.2 kg/m ²

TABLE 2.8 – Valeurs des facteurs ζ utilisées pour la quantification sur l'échantillon de SiGe multicouche.

109. Nous avons donc utilisé un diaphragme de 10 μm , un spotsize de 2, un gunlens de 2, un angle de précession de 0.5° et un courant de sonde de 40 pA. Dans cette configuration les tailles de sonde et angle de convergence, présentés dans la partie 2.2.4 à la page 109, sont de 3nm et 2.7 mrad. La **Figure 2.13a** montre la zone d'acquisition visée, sur la zone la plus épaisse de la lame. Nous avons réalisé cette acquisition avec une taille de pixel de 2 nm dans la direction z et 5 nm dans la direction x. Nous avons sélectionné un temps d'acquisition par point de 0.6 s. Les spectres EDX et clichés de diffraction ont été stockés dans des images de 250x15 pixels.

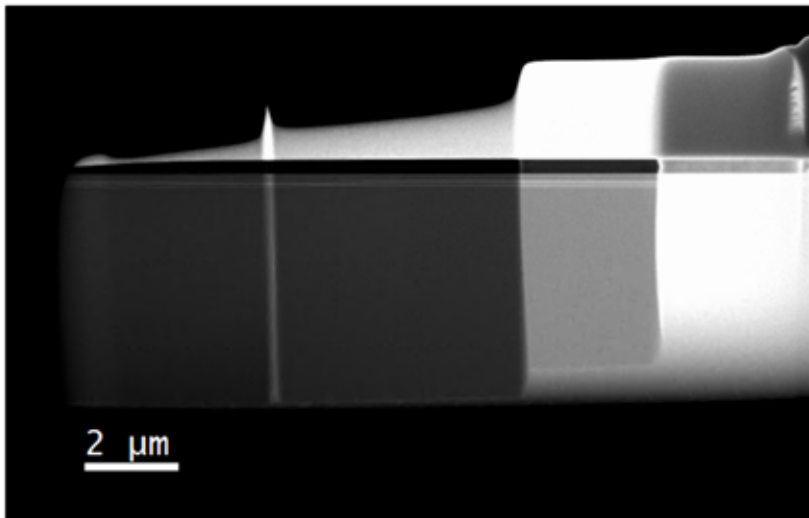


FIGURE 2.14 – Image HAADF de la lame TEM préparée par FIB. Deux zones d'épaisseurs différentes sont visibles, une mince (gauche) et une plus épaisse (droite).

2.3.3 Simulation de l'échantillon sur COMSOL Multiphysics

Afin de modéliser l'échantillon de $Si_{1-x}Ge_x$ multicouche, nous avons utilisé le logiciel de simulation par éléments finis COMSOL Multiphysics. Dans ce dernier, nous avons réalisé un modèle 3D de la lame TEM en recréant le substrat de silicium et les couches de $Si_{1-x}Ge_x$. L'épaisseur de la lame, mesurée en PACBED via la configuration du microscope

	Si	Ge	SiGe #1	SiGe #2	SiGe #3	SiGe #4
C11 (GPa)	165.7	129.2	158.3	154.5	152.5	150.3
C12 (GPa)	63.9	47.9	60.7	59.0	58.1	57.1
C44 (GPa)	79.6	67.0	77.1	75.7	75.1	74.3
$\rho(kg/m^3)$	2329	5323	2933.8	3248	3409.8	3592.5
f (désaccord de paramètre de maille)	-	-	0.008	0.013	0.015	0.018

TABLE 2.9 – Paramètres mécaniques, donnés dans la base [100],[010],[001], utilisés lors de la simulation COMSOL

détaillée dans la partie 2.2.4, est de 150 nm. Nous avons ensuite défini un second modèle, cette fois en 2 dimensions, permettant de projeter les valeurs de déformations mesurées en 3D le long de l'épaisseur de la lame FIB. Ainsi, nous obtenons des courbes de déformations moyennées sur l'épaisseur de la lame lors de l'extraction des résultats. Nous donnons en Tableau 2.9 les paramètres utilisés afin de réaliser la simulation.

Paramètres mécaniques

Les composantes du tenseur d'élasticités des couches SiGe ont été calculées en réalisant des moyennes des composantes du Si et Ge purs, pondérées des concentrations mesurées par EDX. Les résultats sont renseignés dans le Tableau 2.9. Comme dans ce tableau, nous noterons par la suite SiGe #1, #2, #3 et #4 les couches dont les concentrations en Ge mesurées par EDX sont de 20.2, 30.7, 36.1, et 42.2 at. %, respectivement.

Les densités ont pour leur part été calculées par la loi de Vegard ci-dessous [Schaffler 2001] :

$$\rho = 2.329 + 3.493x - 0.499x^2 \quad (2.19)$$

Avec x la concentration en Ge. Les densités et composantes du Si et Ge purs étant donnés dans le *Tableau 2.9*.

A noter que le tenseur mécanique est lu par COMSOL dans le repère (O,x,y,z), visible en (Figure 2.15). Dans ce repère, l'orientation cristalline du substrat de silicium est $[\bar{1}10],[00\bar{1}],[\bar{1}\bar{1}0]$. Afin d'adapter le tenseur mécanique à l'orientation de notre matériau dans COMSOL, une rotation de $\frac{\pi}{4}$ autour de la direction (Oy) est appliquée. Comme

montré dans l'appendice A de la référence ci-contre [Boureau 2016], ce tenseur s'exprime de la manière suivante dans cette nouvelle base :

$$\underline{\underline{\mathbf{C}'}} = \begin{pmatrix} C'_{11} & C'_{12} & C'_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C'_{12} & C'_{22} & C'_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C'_{13} & C'_{12} & C'_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C'_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C'_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C'_{44} \end{pmatrix}$$

Avec

$$C'_{11} = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2}$$

$$C'_{12} = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{44}}{2}$$

$$C'_{13} = C_{12}$$

$$C'_{22} = C_{11}$$

$$C'_{44} = C_{44}$$

$$C'_{55} = \frac{C_{11} + C_{12}}{2}$$

Etat de déformation initial

Pour chaque couche de $Si_{1-x}Ge_x$, nous avons renseigné une valeur de déformation initiale dont la valeur est donnée par le désaccord de paramètre de maille :

$$f(x) = \frac{a_{SiGe}(x) - a_{si}}{a_{si}} \quad (2.20)$$

Avec a_{si} le paramètre de maille de silicium (0.54310 nm) et $a_{sige}(x)$ le paramètre de maille d'un alliage $Si_{1-x}Ge_x$, et qui dépend de la concentration en Ge notée x , comme montré dans (2.16) (page 112). Les résultats sont donnés dans le *Tableau 2.9* (page 116).

Conditions aux limites

La simulation a été réalisée en appliquant les conditions aux limites suivantes (voir **Figure 2.15a**) :

- Des conditions périodiques sur les bords de la section étudiée (plans Oyz) ont été appliquées. Ainsi, nous réduisons le temps de calcul en ne réalisant la simulation que sur une tranche de 20 nm de la lame TEM (selon l'axe (Ox)) ;
- Les surfaces normales à la direction de (Oy) ont été laissées libres afin de simuler la relaxation d'une lame TEM d'épaisseur 150 nm ;
- La surface qui appartient au plan (Oyx), et qui constitue la base du substrat silicium a été encastrée ;
- Enfin, la dernière surface, parallèle à la précédente, a été laissée libre. En effet, celle-ci représente une extrémité libre de la lame TEM.

Maillage

Pour chaque modèle, un maillage triangulaire de dimension maximale et minimale de 15.6 et 0.156 nm a été choisi (voir **Figure 2.15b**). Le maillage a été resserré au niveau des quatre couches de $Si_{1-x}Ge_x$ d'intérêts afin de (i) limiter le temps de calcul sur les zones de silicium et (ii) d'obtenir un gradient de déformation précis sur les zones d'intérêt. A noter que nous nous sommes assurés que les résultats des simulations ne variaient pas lors d'une diminution des dimensions du maillage.

Traitement des données

Les résultats obtenus via COMSOL, après projection selon l'épaisseur de la lame, donnent des profils théoriques qui ne pourraient être obtenus de manière expérimentale qu'avec une taille de sonde infiniment petite. Pour cette raison, nous avons convolué ces profils par différentes tailles

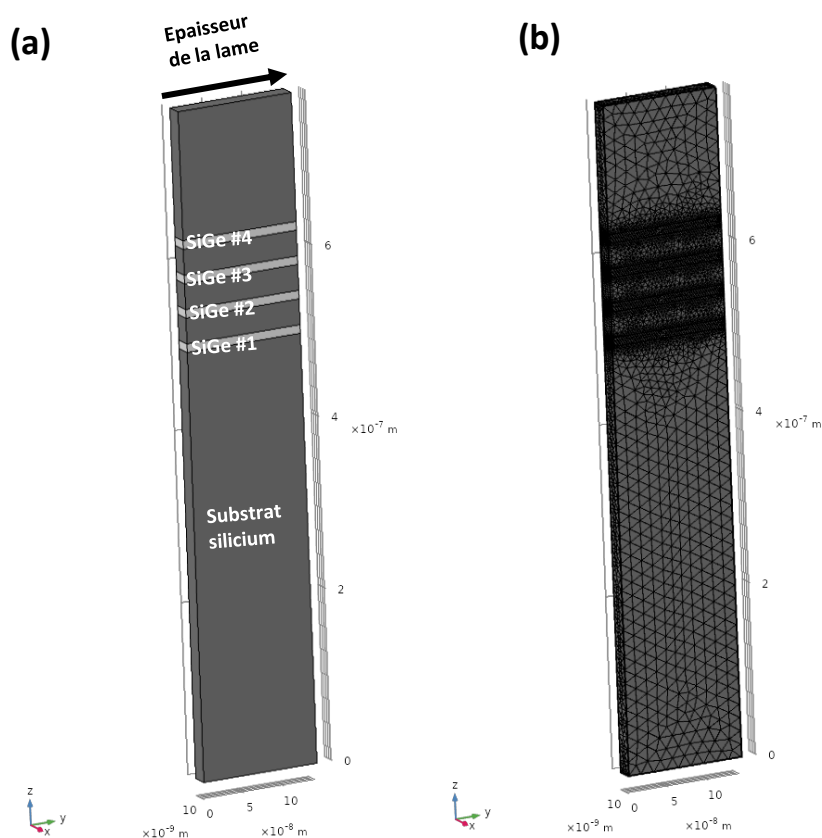


FIGURE 2.15 – (a) Modèle 3D de l'échantillon $Si_{1-x}Ge_x$ multicouche réalisé sur COMSOL comprenant les quatre couches de $Si_{1-x}Ge_x$ (gris clair). (b) Maillage réalisé sur le modèle 3D par des éléments triangulaires de dimensions maximales et minimales de 15.6 et 0.156 nm, respectivement.

de sonde (1 à 4 nm). Les couches de $Si_{1-x}Ge_x$ étant très fines, les profils de déformations forment une succession de 4 pics dont la largeur dépend de la taille de la sonde. Nous avons donc réalisé une convolution du profil simulé obtenu par trois tailles de sonde de 1, 2 et 3 nm. Les résultats sont observables en **Figure 2.16**. Nous verrons par la suite que le résultat de la convolution par une taille de sonde de 2 nm est très proche du résultat expérimental.

2.3.4 Résultats

Résultats EDX

La **Figure 2.17a** montre l'image HAADF de la zone de l'échantillon scannée. En **Figure 2.17b**, nous montrons les profils donnant la teneur

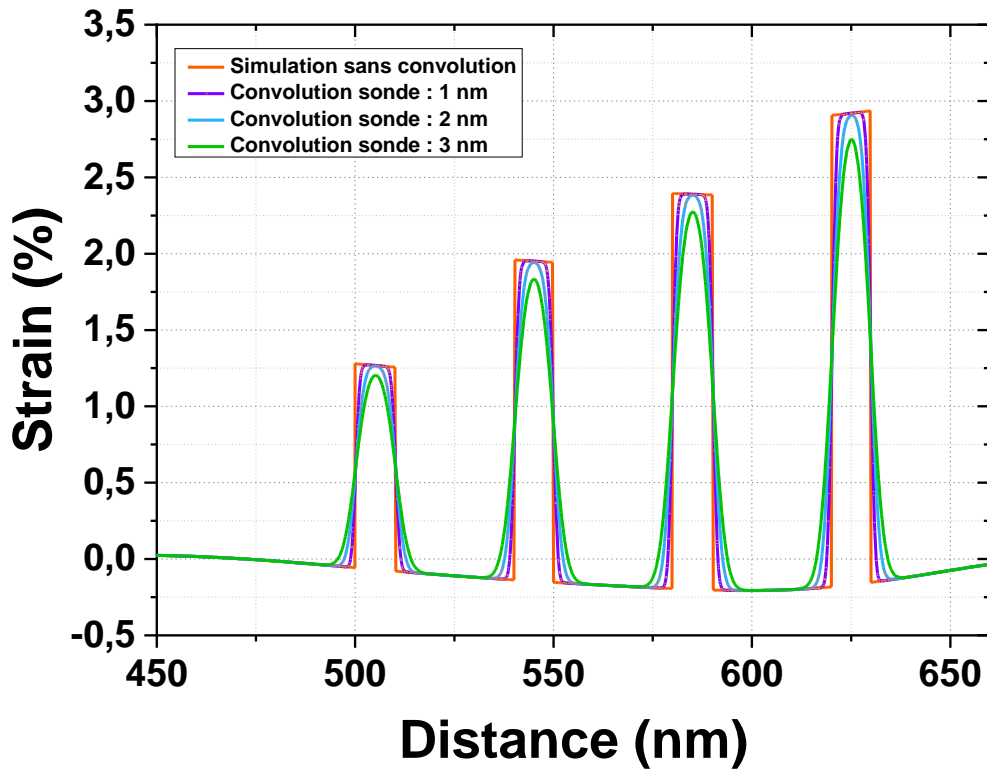


FIGURE 2.16 – Profil de déformation hors du plan de croissance obtenu par COMSOL (orange) et convolué par des tailles de sonde de 1 (violet), 2 (bleu) et 3 (vert) nm.

de Ge le long de l'axe désigné sur la **Figure 2.17a** et déterminés par la méthode des facteurs ζ à partir des raies K et L du Ge. Tout d'abord, nous pouvons observer que les quatre pics de $Si_{1-x}Ge_x$ sont visibles. Cela nous permet de dire que le script développé a bien collecté les spectres EDX du point de vue spatial.

Cependant nous pouvons également noter que les deux quantifications présentent un important désaccord. En effet, sur l'ensemble des quatre pics, un écart relatif moyen de 12% est mesuré. Comme nous l'avons vu précédemment, l'influence de l'effet de canalisation sur la quantification EDX est importante dans la configuration du microscope utilisée et n'est pas la même sur les raies K et L du Ge (voir partie 2.1, page 68). En effet, nous avons montré que la raie Ge(K) était bien plus impactée par ce phénomène que les raies Ge(L) et Si(K) qui, pour leur part, étaient impactées d'une manière similaire. Aussi, nous pouvons ajouter que l'ordre de grandeur du désaccord ici observé est compatible avec ceux précédemment mesurée dans des conditions expérimentales très

	Si-K	Ge-K	Ge-L
δ_i	1.41	1.61	1.36

TABLE 2.10 – Coefficients de correction de l'effet de canalisation δ_i mesurés sur l'échantillon $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ avec un angle de précession de 0.5° .

proches.

De manière à corriger cet effet, nous avons appliqué les coefficients de corrections δ_i mesurés sur l'échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ avec un angle de précession de 0.5° . Nous les rappelons dans le tableau 2.10.

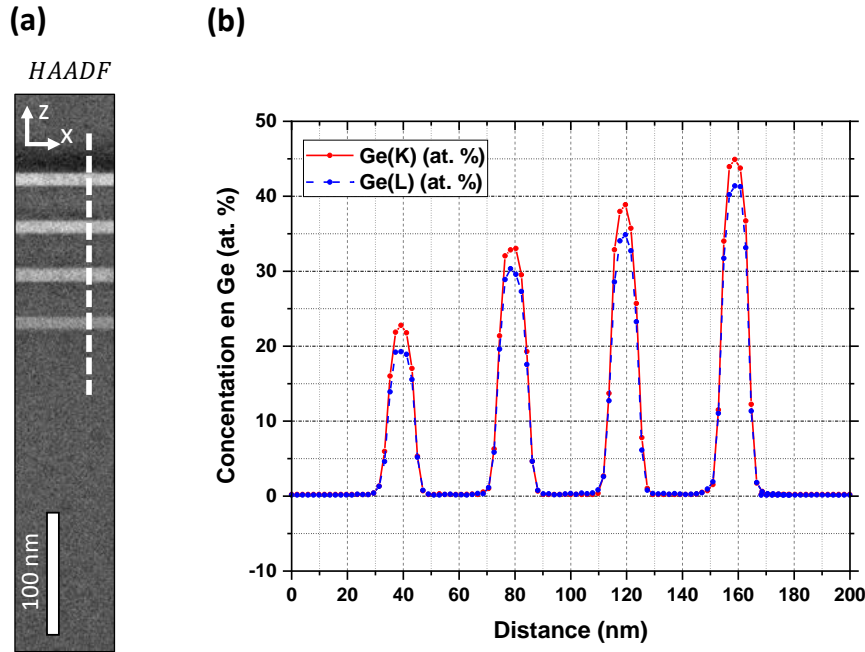


FIGURE 2.17 – (a) Image HAADF de la zone de l'échantillon scannée lors de l'acquisition, (b) profils donnant la concentration de Ge calculée à partir des raies Ge(K) (rouge) et Ge(L) (bleu).

En **Figure 2.18a**, nous montrons le résultat obtenu après correction de l'effet de canalisation. Nous observons alors que les profils de concentration de Ge déterminés à partir des raies Ge(K) et Ge(L) sont en très bon accord. La **Figure 2.18b** donne ces mêmes profils, corrigés des effets d'élargissement du faisceau qui conduisent à échantillonner les couches de Si adjacentes et à une légère sous-estimation de la concentration de Ge. A noter que c'est le modèle proposé par R. Gauvin et al. qui a été utilisé [Gauvin 2016]. Enfin, la **Figure 2.18c** donne le profil SIMS réalisé sur cet échantillon et permettant de réaliser une

comparaison avec les mesures EDX. Sur ce graphique, nous donnons les concentrations moyennes de chaque pic, données par la littérature [Béché 2009b]. Sur ce graphique, nous pouvons observer que des gradients de composition sont mesurés dans les couches de $Si_{1-x}Ge_x$, ce qui n'est pas mesuré en EDX. Par ailleurs, nous pouvons noter que les pics ne sont pas symétriques, contrairement à ceux mesurés par EDX.

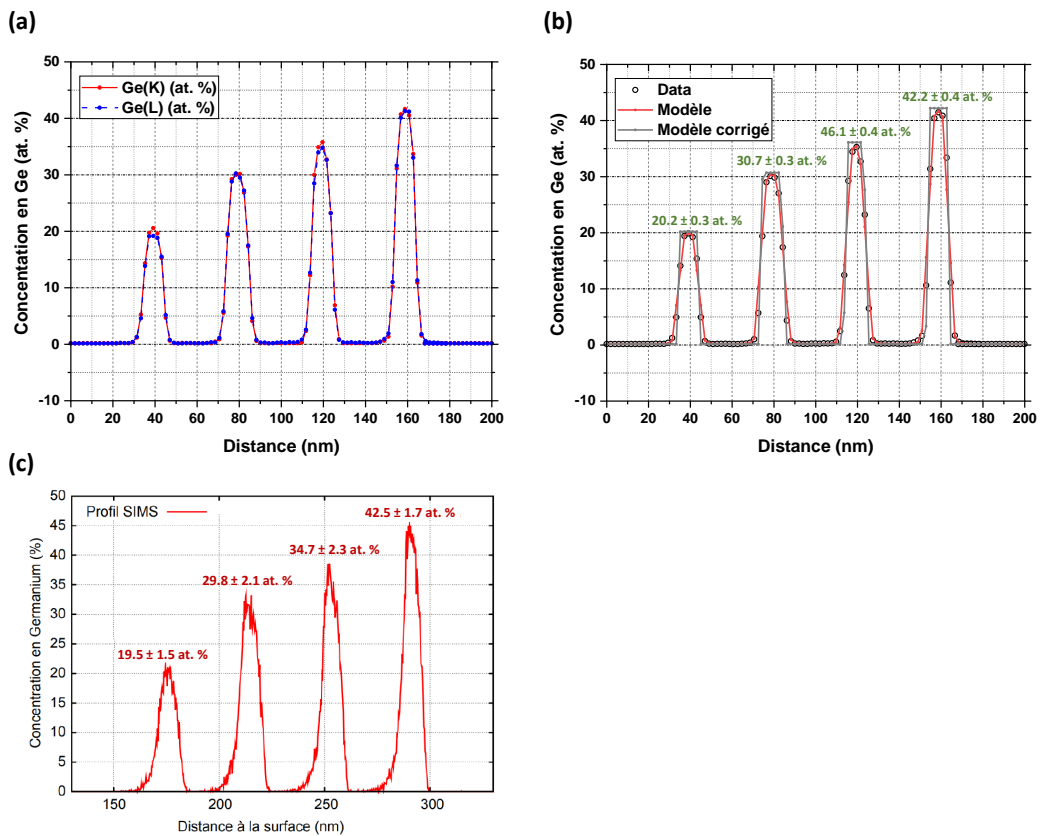


FIGURE 2.18 – Profils EDX donnant la concentration de Ge calculée à partir des raies Ge(K) (rouge) et Ge(L) (bleu) (a) avec correction de l'effet de canalisation et (b) avec correction de l'élargissement du faisceau dans l'échantillon. Les incertitudes données sur le profil (b) correspondent à l'incertitude statistique. En (c) nous donnons le profil SIMS réalisé sur le même échantillon, reproduit à partir de "Strain measurement at the nanoscale : Comparison between convergent beam electron diffraction, nano-beam electron diffraction, high resolution imaging and dark field electron holography", par Béché, A (2013). A noter que l'axe x est inversé sur cette figure par rapport aux autres profils. Les concentrations moyennes et incertitudes ont été reprises à partir de cette même source [Béché 2009b].

En comparant les graphiques des **Figure 2.18b-c**, nous pouvons observer un très bon accord global entre les compositions moyennes mesurées sur l'ensemble des couches. En effet, si les valeurs maximales atteintes par le SIMS sont supérieures à celles de l'EDX, nous pou-

vons noter que le profil SIMS mesure d'importants gradients au sein d'une même couche, ce qui n'est pas attendu sur ce matériau. En considérant les incertitudes données par ces gradients, et reportées sur la **Figure 2.18c**, les deux techniques donnent des résultats en très bon accord.

Nous pouvons noter qu'une source d'erreur pour l'EDX pourrait venir des coefficients de correction δ_i qui ont été définis sur un échantillon de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$. Aussi, du fait de l'influence de la composition sur l'effet de canalisation, les coefficients de correction utilisés ne sont probablement pas tout à fait exacts pour des couches contenant une importante teneur en Ge. Afin de corriger parfaitement l'effet de canalisation sur cet échantillon, une série de mesure en précession aurait dû être réalisée sur des couches de $Si_{1-x}Ge_x$ de concentrations allant jusqu'à 45 at. %. Toutefois, nous avons également montré dans notre étude que c'est en priorité les conditions expérimentales qui influent sur l'effet de canalisation, à savoir les angle d'inclinaison, de précession et convergence. C'est pour cette raison que la correction apportée ici permet (i) d'obtenir les mêmes concentrations de Ge en utilisant les raies Ge(K) et Ge(L) et (ii) d'être en accord avec les mesures SIMS.

Résultats PED

Les **Figure 2.19b-c** montrent les cartographies de déformations e_{zz} et e_{xx} expérimentales. Sur le graphique, visibles en **Figure 2.19d**, nous présentons les profils de déformation issus de la cartographie (b) et de la simulation COMSOL réalisée en considérant les teneurs de Ge mesurées par EDX. A noter que le profil de déformation théorique a été au préalable convolué par une taille de sonde de 2 nm. En effet, la correspondance entre largeur des pics expérimentaux et théoriques, ainsi que les maxima atteints confirment que cette taille de sonde est cohérente. Par ailleurs, la taille de sonde utilisée pour la convolution est raisonnablement proche de la taille de sonde mesurée au travers d'un échantillon de silicium d'une épaisseur de 100 nm dans le **chapitre 1**. En effet, pour une même configuration du microscope, et un angle de précession de 0.5° , une taille de sonde de 3.0 nm a été mesurée.

En comparant les profils expérimental et théorique, nous notons d'abord un très bon accord général en ce qui concerne les déformations mesurées sur les deux premières couches de $Si_{1-x}Ge_x$. De légères différences sont en revanche observées sur les deux dernières couches de $SiGe$ et sur les couches de silicium qui les séparent. En ce qui concernant les écarts entre la déformation simulée et expérimentale dans les couches de Si qui entourent celles de $Si_{1-x}Ge_x$, nous pouvons noter que des écarts du même ordre sont observables dans l'étude [Cooper 2016] pour l'ensemble des techniques de mesure par microscopie électronique en transmission utilisées. Si l'origine de ces fluctuations n'est pas plus renseignée dans la littérature, elles n'invalident pas le bon fonctionnement du script développé.

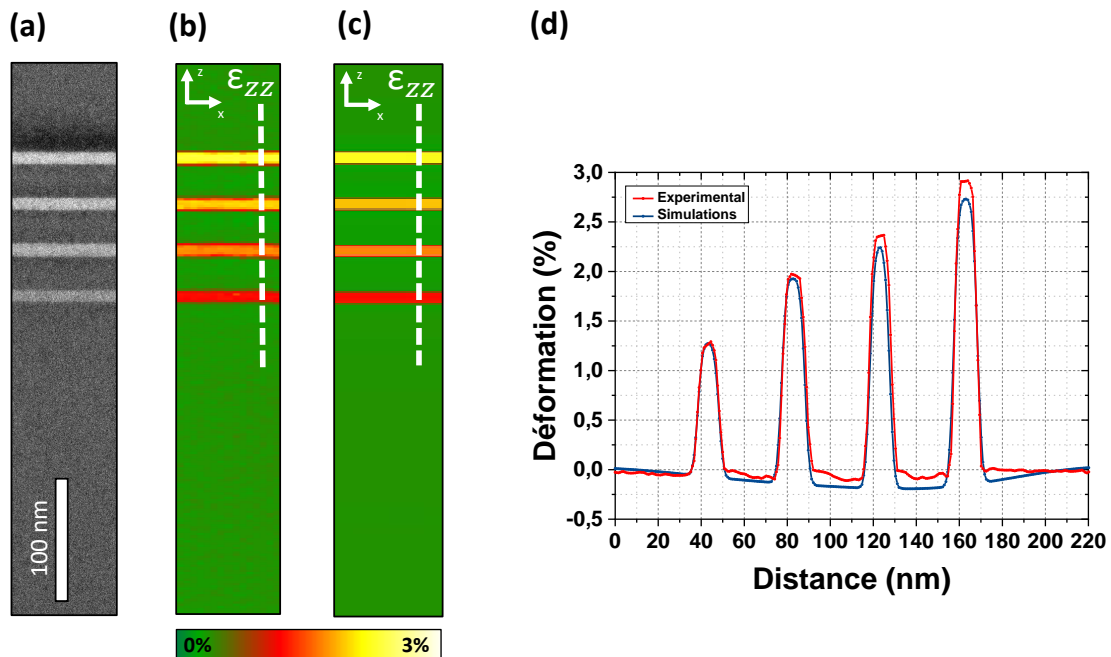


FIGURE 2.19 – (a) Image HAADF de la zone de l'échantillon scannée lors de l'acquisition, cartographies (b) expérimentale et (c) simulée des déformations perpendiculaire au plan de croissance, (c) profils des déformations expérimentales et simulées représentées en (b-c).

Pour leur part, les différences observées sur les deux dernières couches de $Si_{1-x}Ge_x$ pourraient s'expliquer par une sous-estimation de la quantité de Ge. A noter que, dans les publications se basant sur ce même échantillon, les modélisations sont généralement réalisés en considé-

rant les maxima de concentrations de Ge mesurées par SIMS. Une sous-estimation de la teneur en Ge par EDX pourrait s'expliquer par la dépendance des coefficient de correction de l'effet de canalisation avec la composition. Cependant, l'accord entre les quantifications réalisées à partir des raies Ge(K) et Ge(L) indiquent que la correction de l'effet de canalisation a correctement été réalisée. Une autre explication pourrait venir de la simulation qui, comme nous l'avons souligné, présente un désaccord dans les couches de Si qui entourent celles de $Si_{1-x}Ge_x$. Ce désaccord est d'autant plus important autour des couches de $Si_{1-x}Ge_x$ qui présentent les plus fortes teneur en Ge. Enfin, une dernière source d'explication serait de questionner l'hypothèse sur laquelle s'appuie notre simulation, à savoir que la diffraction est sensible de manière équivalente à l'ensemble de l'épaisseur de la lame. Nous pouvons noter que cette hypothèse a déjà été contestée dans le cadre de l'application de la DFEH en conditions dynamiques [Javon 2014].

La **Figure 2.20** montre des profils de déformation extraits du modèle 3D de COMSOL à différentes profondeurs (i.e différentes valeurs de y). Ces profils nous permettent d'évaluer l'évolution de la distribution des déformations dans l'épaisseur de la lame. Aussi, nous pouvons constater que dans les profils extraits des bords de lame ($y = t/20$ et $y = t/10$, avec t l'épaisseur de lame), les déformations des fines couches de Si atteignent des déformations nulles ou positives (tension). En revanche, sur ces mêmes zones, les profils extraits à proximité du milieu de la lame présentent des déformations négatives (compression). Ensuite, nous pouvons noter les valeurs maximales de déformations dans les couches de SiGe sont moins importantes pour les profils extraits en bord de lame. Ce résultat pourrait donc signifier qu'un angle de précession de 0.5° ne permet pas de s'affranchir complètement des effets dynamiques. Différentes acquisitions réalisées avec des angles de précession plus grands pourraient apporter des éléments de réponse. Cependant, cette étude sortant du cadre des travaux de thèse ici présentée, celle-ci n'a pas été réalisée.

Finalement, nous pouvons ajouter que l'écart mesuré reste cohérent avec ceux observables dans la littérature et obtenus sur le même échan-

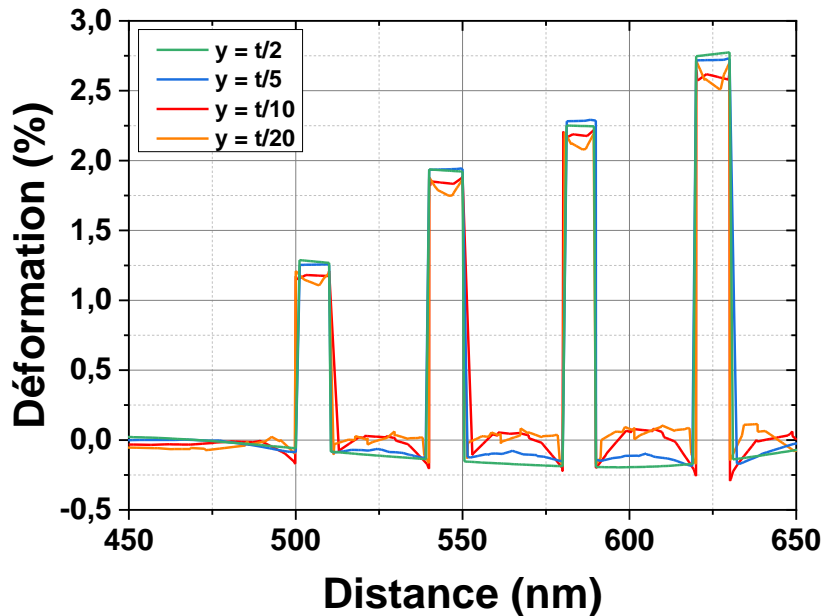


FIGURE 2.20 – Profils des déformations théoriques réalisés dans COMSOL et extraits du modèle 3D à différentes valeurs de y dans la lame. Sur ce graphique, t désigne l'épaisseur de la lame simulée (150 nm). Contrairement aux profils précédents, ceux-ci n'ont pas été convolués par la taille de sonde.

tillon [Cooper 2016]. A l'issue du traitement de ce premier jeu de données, nous pouvons donc confirmer que le couplage EDX-PED a bien fonctionné. Par ailleurs, nous avons également montré que l'application des coefficients de correction δ_i permettait de corriger l'influence de l'effet de canalisation des électrons sur le signal EDX collecté.

2.3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons testé le script développé dans cette thèse en réalisant une acquisition simultanée PED-EDX sur un échantillon $Si_{1-x}Ge_x$. Nous avons pu mettre en oeuvre la méthodologie développée afin de corriger l'influence de l'effet de canalisation sur la quantification EDX. En appliquant les coefficients de correction mesurés expérimentalement, nous avons corrigé les données EDX collectées lors de l'acquisition simultanée PED-EDX et montré que les résultats obtenus à partir des raies Ge(K) et Ge(L) sont en très bon accord et compatibles avec la mesure SIMS réalisée sur cet échantillon. Également, en confrontant l'état de déformations à des simulations par éléments finis, nous avons pu vérifier que l'acquisition des clichés de diffraction en

mode précession avait bien fonctionné, validant le bon fonctionnement du script développé. Également, nous avons pu constater un bon accord global entre les déformations simulées et mesurées. L'application de l'acquisition simultanée sur un échantillon $Si_{1-x}Ge_x$ multicouches de référence nous a permis de valider les développements méthodologiques réalisés. Dans le chapitre suivant, nous appliquons ce système d'acquisition à deux matériaux : des systèmes $Ge_{1-x}Sn_x$ épitaxiés et des mémoires PCRAM¹¹.

11. *Phase Change Random Access Memory*

Chapitre 3

Application à la microélectronique

Après avoir justifié le choix d'un couplage entre les techniques de PED et EDX dans le chapitre 1, puis développé et validé les éléments méthodologiques nécessaires à sa mise en place dans le chapitre 2, nous proposons d'appliquer sur deux matériaux à fort enjeu pour l'industrie microélectronique : les systèmes épitaxiés $Ge_{1-x}Sn_x$ et les mémoires PCRAM.

3.1 Système épitaxié $Ge_{1-x}Sn_x$

La photonique intégrée sur silicium, qui consiste en l'intégration des fonctions photoniques dans des circuits microélectroniques, a connu un réel essor depuis les années 2000. Elle s'est imposée comme une solution majeure pour le développement des réseaux internet, de communication et des applications de détection [Kopp 2018] en remplaçant petit à petit les interconnexions classiques (cuivre). Le fort développement de cette technologie repose sur deux qualités : (1) la fréquence élevée du signal optique qui permet de décupler les possibilités d'échanges de données en termes de vitesse de transfert et de quantité et (2) la capacité à bénéficier des procédés de fabrication de haute précision de l'industrie microélectronique.

Cependant, la fabrication de circuit photonique nécessite de s'adapter à la chimie des matériaux utilisés dans l'industrie microélectronique et tout particulièrement aux matériaux de la colonne IV tels que le silicium

et le germanium. Dans ce cadre, l'intégration monolithique d'une source laser sur substrat silicium reste un des grands défis de la photonique. Le silicium, comme le germanium, constitueraient d'excellents candidats pour cette application. Cependant, du fait de la nature indirecte de leur gap, ces matériaux sont difficilement adaptables à l'émission de lumière. Aujourd'hui, deux pistes sont connues et explorées afin de rendre directe la structure de bande du Ge : (i) la déformation de son paramètre de maille et (ii) son alliage avec un autre élément tel que le Sn.

La mise en contrainte est une méthode d'ingénierie couramment utilisée pour modifier la structure de bandes des matériaux III-V. Elle permet de modifier la longueur d'onde d'émission et d'abaisser le seuil d'émission laser à partir duquel le laser fonctionne dans un régime d'émission stimulée. Ceci est réalisé en faisant croître un matériau sur substrat ayant un paramètre de maille différent. C'est par exemple le cas de l'échantillon SiGe précédemment étudié. La déformation dans les couches déposées provient alors du désaccord de paramètre de maille entre les deux structures. D'autres méthodes, plus récemment explorées, se basent sur la réalisation de motifs en "ponts suspendus" (**Figure 3.1b**). Cette stratégie a été réalisée avec succès sur des échantillons de GeOI¹, permettant d'atteindre des déformations uniaxiales [Süess 2013, Guillooy 2016, Guillooy 2015, Petykiewicz 2016] ou biaxiales [Ishida 2016, El Kurdi 2016] sur plusieurs μm de long. L'intérêt reste donc de changer la structure de bandes du Ge afin d'obtenir un gap direct. Ce type de structure peut permettre de réaliser des cavités optiques sur des matériaux "bulk" hautement contraints [Bao 2017, Elbaz 2018, Pilon 2019] avec des modes compatibles avec les applications laser. Nous rappelons ici que cet élément est un dispositif permettant d'amplifier une onde optique via un système réfléchissant.

Par ailleurs, l'utilisation de composés $Ge_{1-x}Sn_x$ pour des applications laser est aujourd'hui régulièrement rapportée dans la littérature. Cet alliage $Ge_{1-x}Sn_x$, issu d'atomes de la colonne IV, permet d'obtenir un gap direct pour de faibles teneurs en Sn combinées à de faibles contraintes compressives. La longueur d'onde d'émission est alors lar-

1. Germanium On Insulator

gement pilotée par la quantité de Sn présente. Des études permettant d'obtenir une émission laser en infrarouge à 230 K [Thai 2018] et 273 K [Chrétien 2019] ont d'abord été rapportées. Ces deux études se basent sur une structure "step-graded", c'est-à-dire présentant une succession de couches de $Ge_{1-x}Sn_x$ de concentrations nominales croissantes (voir **Figure 3.1c**). Une telle architecture entraîne une relaxation successive des contraintes dans l'hétérostructure et permet (i) l'incorporation du Sn et (ii) de minimiser la création de défauts. De cette manière, une couche de $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$ présentant très peu de défauts est obtenue en [Thai 2018, Chrétien 2019]. Une deuxième stratégie consiste à réaliser un dépôt de $Ge_{1-x}Sn_x$ de forte teneur en Sn à plus basse température par CVD². Il a cependant été montré que ce type de dépôt engendre une forte ségrégation de Sn sur la surface de la plaque (i.e du wafer). Des zones de la plaque perdent alors leur aspect de "miroir" et deviennent "laiteuse" [Aubin 2017b], devenant inutilisables par la suite.

Dans les deux cas, ces stratégies reposent sur l'évolution de la relaxation au sein de la structure et l'incorporation de Sn dans le Ge. La méthode de caractérisation mis en place dans cette thèse, au travers de l'acquisition simultanée PED-EDX est donc parfaitement adaptée aux mécanismes en jeu pour l'optimisation de ces dispositifs. En effet, la mesure de chimie réalisée par EDX permet de suivre l'évolution de la teneur en étain de l'alliage. Par ailleurs, la combinaison des informations de chimie et de déformation permet de calculer la relaxation au sein du matériau et de suivre son évolution dans les différentes couches et aux interfaces. Dans ce chapitre, nous nous proposons de réaliser une étude comparative sur deux structures $Ge_{1-x}Sn_x$ pour application laser, chacune misant sur l'une des deux stratégies présentées brièvement ci-dessus.

3.1.1 Présentation de l'échantillon

En **Figure 3.1**, nous donnons une illustration des structures $Ge_{1-x}Sn_x$ étudiées. La structure $Ge_{1-x}Sn_x$ *step-graded*, sera par lui suite désignée comme échantillon A. La monocouche de $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$ sera par la suite

². Chemical Vapor Deposition

désignée comme échantillon B. Ces deux structures consistent en des résonateurs optiques de $Ge_{1-x}Sn_x$ suspendus et mis en tension. L'architecture de mise en tension par la création d'une structure en pont suspendu, similaire à celle proposée dans l'étude [Jain 2012], a cependant dû être adaptée aux matériaux $Ge_{1-x}Sn_x$. En effet, si les matériaux GeOI étudiés en [Jain 2012] présentent une légère contrainte en tension (0.2 % de déformation), les structures $Ge_{1-x}Sn_x$ présentent pour leur part des valeurs de déformations compressives. Ainsi, appliquer la même structure aboutirait à une déformation néfaste en termes de propriétés optiques. C'est pour cela que le dimensionnement a dû être adapté. L'objectif, dans ce cas d'étude, est d'obtenir une structure en tension, alors même que les couches de $Ge_{1-x}Sn_x$ présentent initialement une déformation en compression. Pour cela, les auteurs de l'étude [Chrétien 2019], profitent de la déformation en tension du buffer de Ge qui est obtenu par croissance sur un substrat SOI. La structure de pont suspendu est alors obtenue par gravure de l'oxyde enterré de SOI qui provoque le relâchement des bras de Ge en tension. C'est toute la structure centrale de $Ge_{1-x}Sn_x$ qui est alors mise en tension. L'empilement de couches $Ge_{1-x}Sn_x$ étudié est schématisé en **Figure 3.1c**. Le buffer de Ge (de 2,5 μm) est déposé par croissance sur un substrat SOI³. Des couches de $Ge_{1-x}Sn_x$ de 8%, 10%, 13%, 16%, 13% sont ensuite déposées par épitaxie dans le cas de l'échantillon A. Les détails de la croissance de ces couches sont renseignés dans l'article de Chretien. J et al. [Chrétien 2019]. Cette distribution permet de minimiser la propagation des dislocations d'une couche à l'autre. L'hétérostructure de $Ge_{1-x}Sn_x$ est également encapsulée par deux couches de SiGeSn qui permettent à la fois de minimiser la surface de recombinaison et d'améliorer le confinement des porteurs de charges dans la couche contenant 16% de Sn [Chrétien 2019], qui est la couche active du point de vue optique. L'échantillon B (**Figure 3.1d**), présente également un buffer de Ge de 2,5 μm . La monocouche de $Ge_{1-x}Sn_x$ a été déposée par CVD, en visant une teneur de Sn nominal de 16 at. % et une épaisseur de 600 nm.

3. Silicon On Insulator

Le principal défi est d'obtenir des alliages $Ge_{1-x}Sn_x$ contenant un taux de Sn suffisamment élevé, tout en maintenant un état cristallin de haute qualité. Cette étude présente donc un double objectif : (i) mesurer précisément la quantité de Sn qui pilote la longueur d'onde d'émission et la détermination des paramètres mécaniques et (ii) mieux comprendre comment l'étain s'incorpore au cours de la croissance afin d'améliorer les conditions de dépôt.

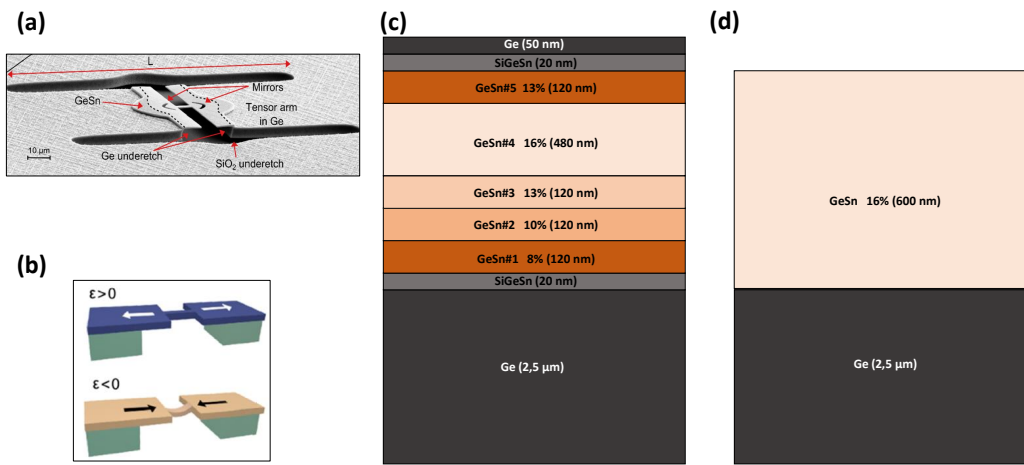


FIGURE 3.1 – (a) Micro-résonateur observé au MEB et étudié en [Chrétien 2019], (b) schéma présentant le principe de la mise en contrainte par micro-pont après gravure des bras de Ge pour une contrainte de tension (bleu) ou de compression (beige). (c) et (d) Schémas des structures "step-graded" et monocouche étudiées. Images (a) et (b) reproduite à partir de "GeSn lasers covering a wide wavelength range thanks to uniaxial tensile strain", par Chrétien, J. (2019).

3.1.2 Procédure expérimentale

Les deux échantillons ont été préparés par FIB sur un équipement ThermoFisher Helios 450, avec une couche de protection de tungstène (**Figure 3.2**). Comme dans les études précédentes, un dépôt de feutre a été réalisé au préalable. La méthode de préparation des échantillons a suivi la même procédure adaptée à l'analyse EDX que la lame de l'échantillon précédent (**Appendice G**). Les échantillons ont été placés sur une grille TEM en molybdène. Dans le cas de l'échantillon B, une seule épaisseur a été réalisée pour la préparation de la monocouche de $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$. En revanche, l'amincissement de l'échantillon A ("step-graded") a été réalisée de la même manière que pour les lames TEM

	Sn(L)	Ge(K)	Ge(L)
Facteur ζ	$205.1 \pm 4.0 \text{ kg/m}^2$	$246.9 \pm 3.3 \text{ kg/m}^2$	$153.0 \pm 2.2 \text{ kg/m}^2$

TABLE 3.1 – Valeurs des facteurs ζ utilisées pour la quantification sur l'échantillon de $Ge_{1-x}Sn_x$ multicouche.

de SiGe (partie 2.3, page 111) afin de présenter deux zones d'épaisseurs différentes. L'acquisition simultanée PED-EDX a été réalisée sur la zone la plus épaisse.

Les échantillons ont été analysés sur un TEM TITAN Themis, équipé d'un correcteur sonde, du système de détecteurs Super X pour l'EDX, et d'une caméra CCD Gatan US1000 pour l'acquisition des clichés de diffraction. Dans ce microscope, des facteurs ζ ont été mesurés pour les raies Sn(L), Ge(K) et Ge(L). Ils sont donnés dans le Tableau 3.1 et ont été utilisés lors de la quantification des spectres EDX via l'utilisation du code IZAC. Le même script, développé au cours de cette thèse, a été utilisé pour l'acquisition.

Le TEM a été utilisé en mode nanoprobe, avec un diaphragme de $10 \mu\text{m}$, un spotsize de 1, un gunlens de 2, un angle de précession de 0.5° et un courant de sonde de 100 pA. Par rapport à l'acquisition réalisée sur l'échantillon SiGe, nous avons préféré utiliser un spot size de 1, permettant d'obtenir des courants sonde plus élevés. Dans cette configuration les tailles de sonde et angle de convergence, présentés dans la partie 2.2.4 à la page 109, sont de 3 nm et 2.7 mrad. L'acquisition sur l'échantillon A a été réalisée avec une taille de pixel de 9,7 nm. Nous avons sélectionné un temps d'acquisition par point de 0.6 s. Les spectres EDX et clichés de diffraction ont été stockés dans des images de 120x70 pixels pour l'échantillon A. L'acquisition sur le deuxième échantillon a été réalisée dans les mêmes conditions. Les spectres EDX et clichés de diffraction ont en revanche été stockés dans des images de 115x18 pixels. Dans les mêmes conditions, mais sans précession, nous avons également réaliser une cartographie EDX en inclinant l'échantillon de 3° en alpha et beta afin de sortir des conditions de canalisation. Cette opération a été réalisée sur les deux échantillons. Ceci nous permettra de corriger la modification du signal EDX causé par les effets de canalisation en

ramenant les intensités mesurées pendant l'acquisition simultanée PED-EDX à des intensités non-affectées par le phénomène de canalisation.

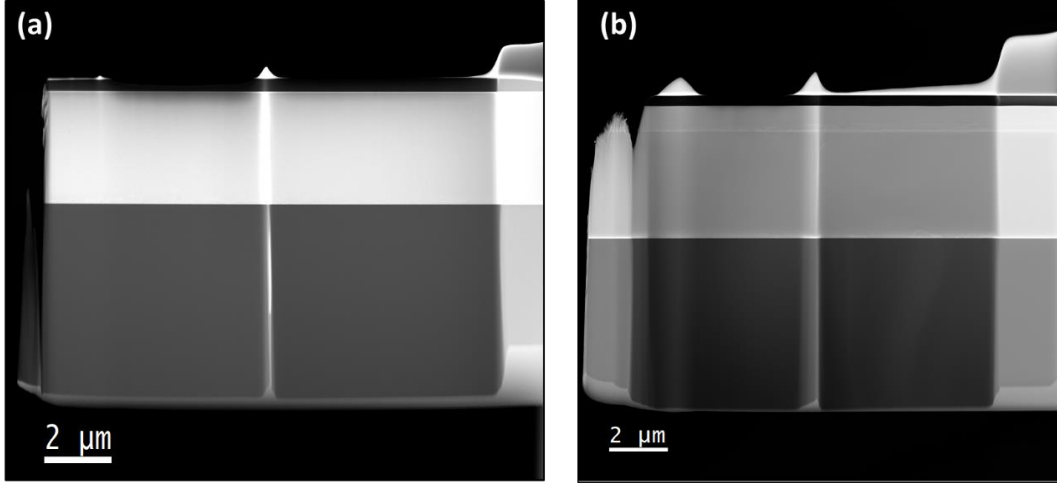


FIGURE 3.2 – Lames TEM de l'échantillon de GeSn en (a) hétérostructure et (b) monocouche.

3.1.3 Définition des paramètres mécaniques étudiés :

Afin de caractériser les échantillons étudiés, deux informations sont généralement recherchées : la relaxation et la déformation résiduelle. Ces deux valeurs nécessitent le calcul préalable du paramètre de maille de l'alliage $Ge_{1-x}Sn_x$ et de son désaccord avec le buffer de Ge. Ainsi, le paramètre de maille d'un alliage $Ge_{1-x}Sn_x$ est donné par l'équation suivante :

$$a_{GeSn}(x) = (1 - x)a_{Ge,SRB} + a_{Sn} + x(1 - x)\beta_{GeSn} \quad (3.1)$$

Avec x la teneur en Sn, $a_{Ge,SRB}$ le paramètre de maille du buffer de Ge relaxé $a_{Ge,SRB} = 5,66418nm$ [Chrétien 2019] et $\beta_{GeSn} = 0.0041nm$ [Chrétien 2019], le terme de courbure ("bowing"). De là, nous définissons le désaccord de paramètre de maille entre le $Ge_{1-x}Sn_x$ et le buffer de Ge :

$$f(x) = \frac{a_{GeSn}(x) - a_{Ge,SRB}}{a_{Ge,SRB}} \quad (3.2)$$

	Sn	Ge
C11 (MPa)	69000 [Chang 2007]	128500 [Chang 2007]
C12 (MPa)	29000 [Chang 2007]	48300 [Chang 2007]

TABLE 3.2 – Paramètres mécaniques utilisés.

Dans l'hypothèse d'une contrainte biaxiale, nous avons ensuite :

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{//} \quad (3.3)$$

Alors la déformation dans le plan de croissance est liée à la déformation hors du plan de croissance par la relation suivante :

$$\epsilon_{zz} = -\frac{C_{12}(x)}{C_{11}(x)}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \quad (3.4)$$

Avec $C_{12}(x)$ et $C_{11}(x)$ qui correspondent ici aux paramètres mécaniques de l'alliage $Ge_{1-x}Sn_x$, obtenu par pondération des paramètres mécaniques du Ge et du Sn purs (*Tableau 3.2*).

Alors la déformation dans le plan de croissance est liée à la déformation hors du plan de croissance par la relation suivante :

$$\epsilon_{zzbiaxiale} = -2\frac{C_{12}(x)}{C_{11}(x)}(\epsilon_{//}) \quad (3.5)$$

En reliant la déformation matériau (i.e relative au buffer de Ge) dans le plan et hors du plan de croissance à la déformation Lagrangienne mesurée en TEM, on obtient les déformations matériaux parallèles et perpendiculaires au plan de croissance :

$$\epsilon_{//} = \frac{e_{xx} - f(x)}{1 + f(x)} \quad (3.6)$$

$$\epsilon_{\perp} = \frac{e_{zz} - f(x)}{1 + f(x)} \quad (3.7)$$

Nous pouvons ensuite introduire la relaxation du matériau, définie par :

$$R = \frac{a'_{GeSn}(x) - a_{Ge,SRB}}{a_{GeSn}(x) - a_{Ge,SRB}} \quad (3.8)$$

Avec $a_{GeSn}(x)$ le paramètre de maille d'un système GeSn totalement relaxé, et $a'_{GeSn}(x)$ le paramètre de maille du système mesuré expérimentalement. Les termes de relaxation parallèle et perpendiculaire peuvent alors s'écrire de la manière suivante :

$$\mathbf{R}_{//} = \frac{e_{xx}}{f(x)} \quad (3.9)$$

$$\mathbf{R}_{\perp} = \frac{1 + 2\frac{C_{12}(x)}{C_{11}(x)} - \frac{e_{zz}}{f(x)}}{1 + 2\frac{C_{12}(x)}{C_{11}(x)}} \quad (3.10)$$

Nous pouvons ici noter que l'utilisation d'une acquisition simultanée PED/EDX permet donc de déterminer point par point ces deux valeurs. En effet, l'EDX nous permet de mesurer la quantité x de Sn et la PED nous donne les cartographies e_{xx} et e_{zz} . En couplant ces grandeurs, nous obtenons des cartographies de déformations matériau et de relaxation. Une autre manière de déterminer ces valeurs serait de faire l'hypothèse d'une composition donnée et homogène pour chaque couche. Cependant, nous verrons que chaque couche de $Ge_{1-x}Sn_x$ présente un gradient de Sn dont l'origine provient du lien entre relaxation des contraintes et incorporation du Sn [Dou 2018]. Cette hypothèse trouve donc ses limites pour un tel cas d'étude. Coupler les résultats EDX et PED comme nous le proposons permet justement de suivre la distribution des déformations et de la relaxation spatialement. En réalisant des profils, le comportement du matériau peut être étudié précisément au niveau des interfaces comme le long des couches.

3.1.4 Résultats obtenus sur l'hétérostructure de $Ge_{1-x}Sn_x$

Quantification EDX

Les intensités mesurées (i) en mode précession lors de l'acquisition simultanée PED-EDX et (ii) hors axe de zone sont données en **Figure 3.3a-e**. En traçant les profils d'intensités de chaque raie, nous observons que, du fait de l'effet de canalisation, les émissions de rayons

X sont plus importantes en mode précession. En effet, de même que sur l'échantillon $Si_{1-x}Ge_x$ étudié, un angle de précession de $0,5^\circ$ n'est pas suffisant pour éliminer complètement l'effet de canalisation dans les conditions expérimentales utilisées. Nous pouvons également observer que, dans le buffer de Ge, la raie Ge(K) est nettement plus impactée que la Ge(L). Sur ces graphiques **Figure 3.3c-d**, nous pouvons également constater une augmentation brutale des ratios $\delta_{Ge(K)}$ et $\delta_{Ge(L)}$ à l'interface Ge/GeSn. Ceci est probablement dû à l'alignement des profils obtenus en précession (lors de l'acquisition simultanée) et hors axe de zone qui présente un léger décalage au niveau de l'interface. Au sein des couches de Sn, nous observons que les coefficients de correction des raies Ge(K) et Ge(L) sont très proches. Pour sa part, la raie Sn(L) est très fortement impactée, avec des coefficients de correction allant jusqu'à 1.5 dans la couche supérieure de $Ge_{0.87}Sn_{0.13}$. Ce résultat est en cohérence avec l'idée, présentée dans le chapitre précédent, selon laquelle les atomes lourds (numéro atomique important) exacerbent l'effet de canalisation du fait de nombre important de charges positives concentrés dans leur noyau. Nous notons également d'importantes variations de ce coefficient de correction dans les couches $Ge_{1-x}Sn_x$ qui provient probablement de variations statistiques. En effet, des trois raies caractéristiques étudiées, la Sn(L) est la moins intense du fait de la faible teneur en Sn.

La **Figure 3.4** présente les résultats des quantifications réalisées avec et sans correction de l'effet de canalisation (i.e avec et sans application des coefficients de correction δ_i définis dans la partie 2.1 page 68). Sur les graphiques **Figure 3.3a-b** nous pouvons observer l'écart obtenu sur les concentrations d'étain calculées à partir des raies Ge(K) et Ge(L). Un écart de 1 à 2 at.% est visible sur les concentrations (soit 6 à 12% d'écart relatif entre les deux quantifications). En appliquant les coefficients de correction présentés en **Figure 3.3**, nous pouvons voir sur le graphique **Figure 3.3c** que les quantifications réalisées à partir des raies Ge(K) et Ge(L) sont alors en excellent accord, avec un écart relatif maximal de 5% entre les deux quantifications sur la couche $Ge_{0.94}Sn_{0.06}$. Pour chaque couche identifiée, nous donnons les valeurs moyennes de teneur

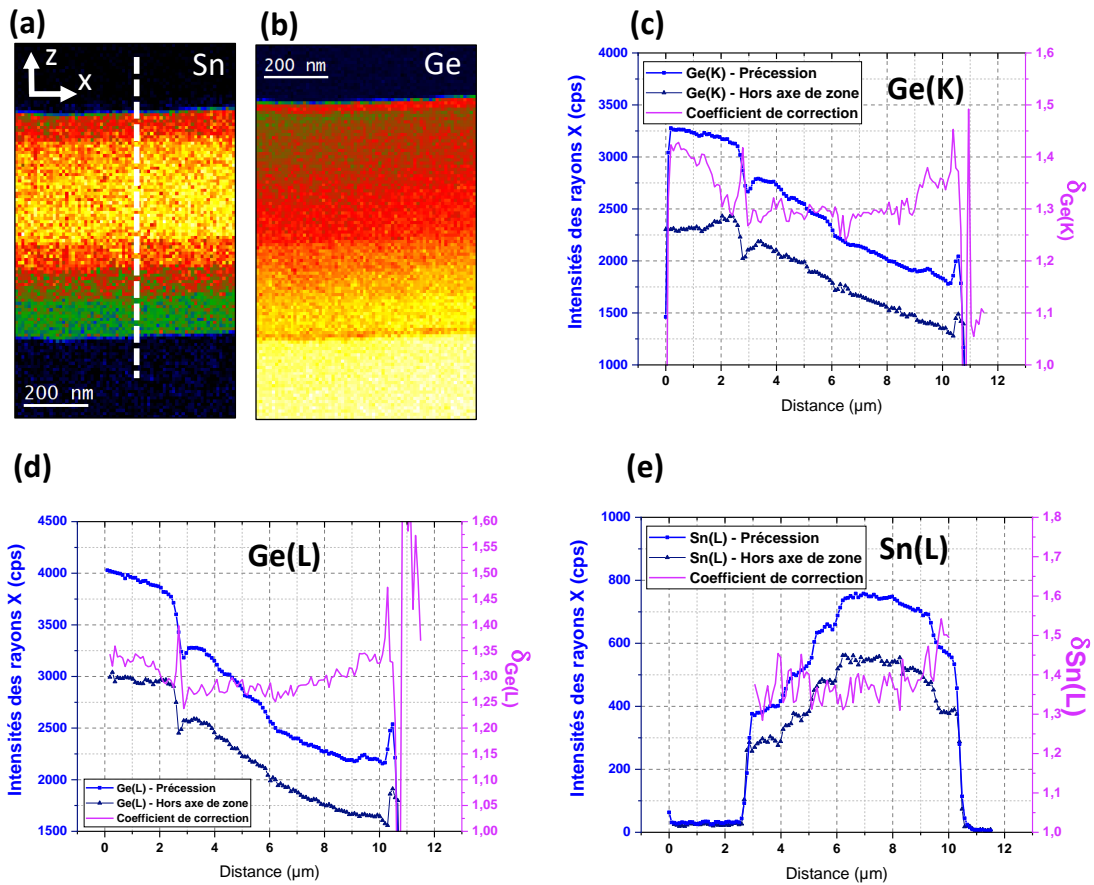


FIGURE 3.3 – Cartographies d'intensités des raies (a) Sn(L) et (b) Ge(K). Les pointillés blancs indiquent la direction des profils ensuite réalisés. Intensités des raies (c) Ge-K, (d) Ge-L et (e) Sn-L mesurées lors des acquisitions simultanées PED-EDX et hors axe de zone. Pour chaque raie caractéristique, nous traçons le coefficient de correction de l'effet de canalisation donné par le ratio des intensités mesurées en mode précession et hors axe de zone.

en étain mesurée et l'écart type correspondant entre les compositions obtenues par les raies Ge(K) et Ge(L). Nous pouvons également observer que chaque couche présente un gradient d'étain. La structure ne présente donc pas des couches homogènes, comme représenté schématiquement en **Figure 3.2c**. Ceci est notamment intéressant à prendre en compte lors des calculs de déformation, de relaxation ou dans le cadre de simulation, comme nous le verrons. Par ailleurs, les concentrations d'étain moyennes par couche sont légèrement inférieures aux concentrations nominales indicatives.

Nous pouvons noter ici que la méthode de correction de l'effet de canalisation employée ici diffère de celle précédemment appliquée sur l'échantillon SiGe multicouche (partie 2.3, page 111) puisque les coefficients de

correction ici appliqués n'ont pas été définis sur un échantillon de référence. Dans ce cas d'étude, nous ramenons donc l'ensemble du profil acquis en précession à celui réalisé hors axe de zone, ce qui amène notamment une dégradation de la résolution aux interfaces. Si une détermination préalable des facteurs de correction δ_i aurait pu être réalisée, nous pouvons noter que les dimensions des couches ici étudiées ne sont pas comparables avec celles de $Si_{1-x}Ge_x$. En réalisant une mesure hors axe de zone du l'échantillon $SiGe$ multicouche, nous risquons de sonder le silicium autour de chaque couche de $SiGe$, ce qui n'est pas le cas ici. Par ailleurs, au vu des dimensions des couches de $Ge_{1-x}Sn_x$, la résolution aux interfaces d'un profil réalisé hors axe de zone affecte peu l'analyse globale des échantillons.

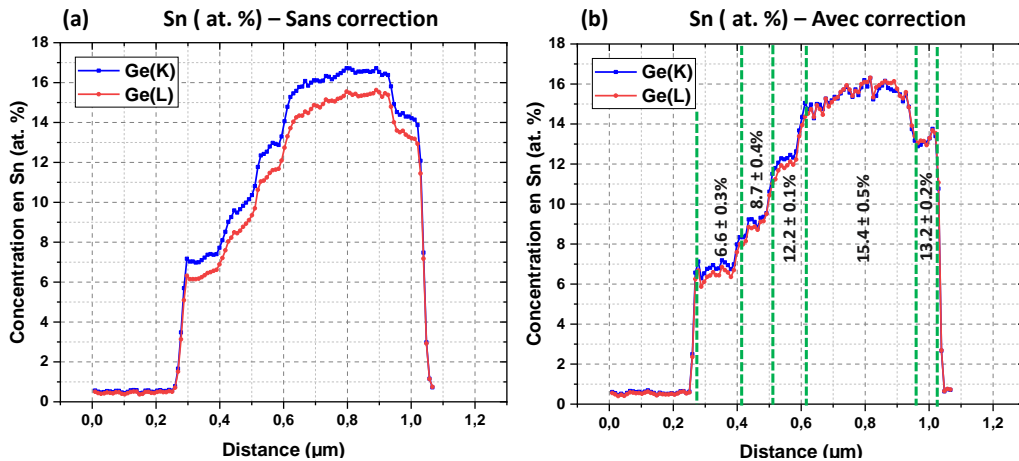


FIGURE 3.4 – Quantification de l'étain à partir de raies Ge-K et Ge-L (a) sans et (c) correction de l'effet de canalisation.

Résultats PED

Les résultats du traitement des clichés de diffraction acquis sont donnés en **Figure 3.5a-e**. La **Figure 3.5a** est une image ADF⁴ virtuelle, c'est-à-dire reconstruite à partir des clichés de diffraction acquis sur la zone scannée. Elle permet de visualiser le buffer de Ge et les différentes couches de $Ge_{1-x}Sn_x$. Elle donne également à voir des variations de contrastes dans les couches de $Ge_{1-x}Sn_x$ les plus basses (8 à 13% d'étain), compatibles avec des dislocations. En **Figure 3.5b**, nous mon-

4. Annular Dark Field

trons la déformation lagrangienne dans le plan de croissance. Les valeurs sont comprises entre 0 et 0.02 et atteignent des valeurs maximales dans les deux dernières couches de $Ge_{1-x}Sn_x$. Nous pouvons noter que la présence d'une déformation dans le plan non nulle indique que le matériau ne s'est pas maintenu en épitaxie, c'est-à-dire qu'il s'est partiellement relaxé. La même observation a été réalisée dans l'étude [Chrétien 2019]. Dans cette étude, des mesures XRD réalisées sur le même matériau indiquent qu'une relaxation a lieu alors même que l'échantillon est en pleine plaque. Les valeurs de relaxation γ sont ensuite confirmées par PED. Sur la cartographie de déformation lagrangienne hors du plan (**Figure 3.5c**), nous observons des valeurs allant jusqu'à 0.03. Celle-ci est maximale dans la couche de $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$, ce qui est cohérent avec l'augmentation du désaccord de paramètre de maille qui est fonction de la quantité d'étain. Les **Figure 3.5d-e** sont des cartographies de cisaillement et de rotation dans le plan de la lame. En particulier, la **Figure 3.5e** présente des changements de rotations typiques de la présence de dislocations, c'est-à-dire des variations abruptes de valeurs de rotations positives à négatives (ou inversement) [de la Mata 2014]. Cette figure confirme donc la présence de dislocation dans les premières couches de $Ge_{1-x}Sn_x$. Les couches supérieures de $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$ et $Ge_{0.87}Sn_{0.13}$ présentent en revanche peu de défauts. Ceci est confirmé par la cartographie de cisaillement. Sur cette dernière, des variations abruptes dessinent des lignes de cisaillement, à 45° de la direction de croissance et dans les 3 premières couches de $Ge_{1-x}Sn_x$. Ce type de cisaillement, causé par le déplacement de dislocation intervient lors de l'application d'une contrainte suffisante pour causer ce déplacement. De la même manière, ces lignes de contrastes ne sont pas observées dans les couches de $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$ et $Ge_{0.87}Sn_{0.13}$.

Afin d'analyser de manière plus quantitative les résultats obtenus, nous présentons en **Figure 3.6a-c** les profils de déformations lagrangiennes dans le plan et hors du plan d'épitaxie selon l'axe (Oz) et obtenus en intégrant les valeurs selon (Ox). Comme nous pouvons le voir, les deux déformations lagrangiennes tendent à augmenter avec la concentration en étain, ce qui est en cohérence avec l'accroissement du désaccord

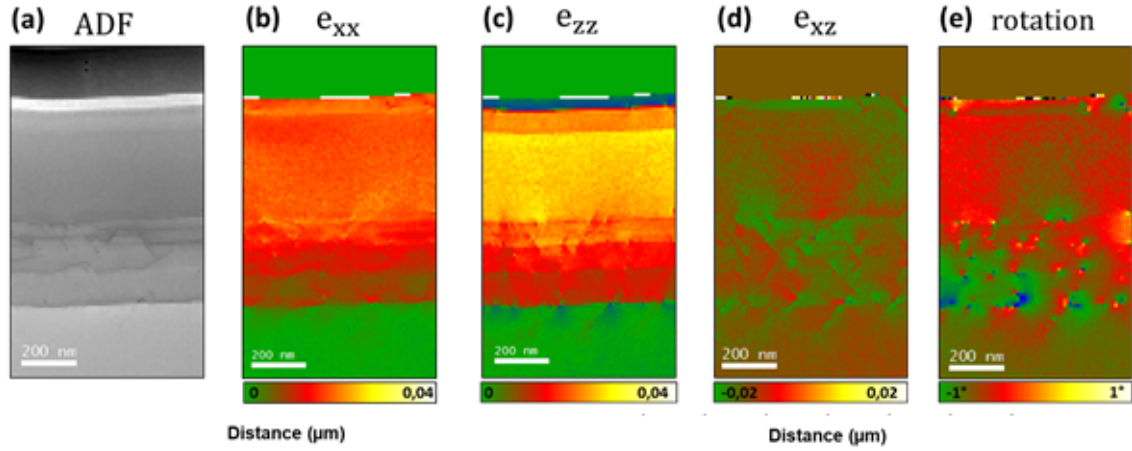


FIGURE 3.5 – (a) Image ADF virtuelle, (b) déformation dans le plan de croissance, (c) déformation hors du plan de croissance, (d) cisaillement et (e) rotation des plans cristallins.

de paramètre de maille. Malgré cette tendance générale, nous pouvons observer des diminutions locales de la déformation hors du plan de croissance. C'est notamment le cas au niveau des interfaces entre les couches de $Ge_{1-x}Sn_x$. A ce niveau-là, les déformations e_{xx} et e_{zz} prennent des valeurs très proches, ce qui indique une forte relaxation du matériau. Les cartographies **Figure 3.6a-b** sont les cartographies de rotations sans et avec application d'un filtre de Sobel. Ce type de filtre, appliqué en traitement d'image, permet de détecter les contours via un calcul de gradient d'intensité. Il permet donc de faire apparaître les variations brutales d'intensités, qui correspondent principalement aux dislocations dans le cas de notre cartographie de rotation. Ainsi, nous avons également tracé sur le graphique (**Figure 3.6c**), le profil d'intensité donné par la **Figure 3.6b**. Ces intensités, en unité arbitraire, permettent de localiser les dislocations. Comme le montre le graphique, celles-ci sont localisées au niveau des interfaces entre les différentes couches, ce qui a également été observé plusieurs études [El Kurdi 2016, Aubin 2017a]. Ce graphique permet également de mettre en évidence que la couche active de $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$ ne présente pas de dislocation sur la zone scannée.

En **Figure 3.7a** nous donnons la cartographie de relaxations parallèle (i.e calculées à partir des équations (3.9) et (3.10) à la page 137). Une première observation de ce graphique permet d'observer la distribution des relaxations, avec d'importantes variations aux interfaces. Sur

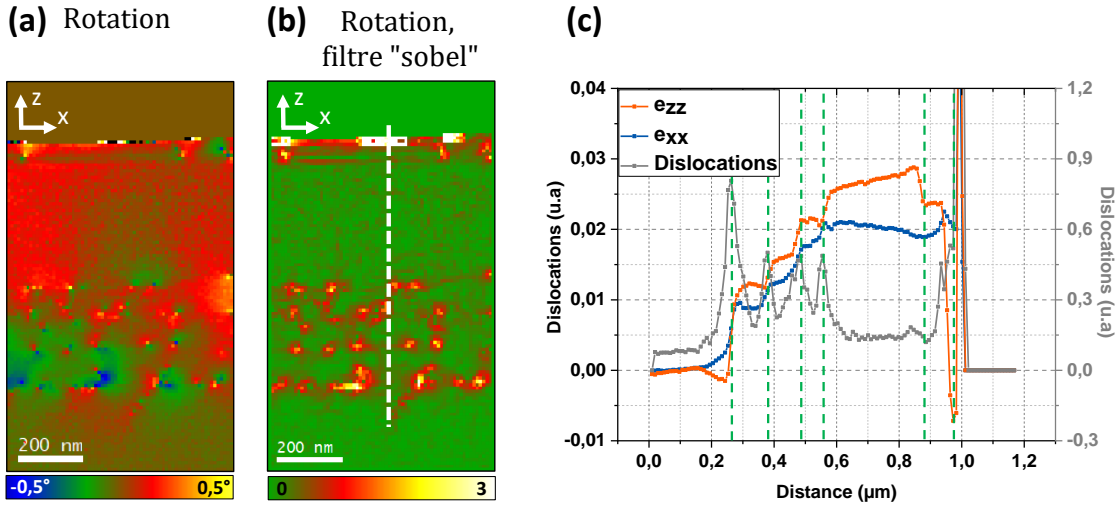


FIGURE 3.6 – Cartographies de rotation (a) sans et (b) avec application d'un filtre de Sobel permettant de détecter les contours. (c) profils de déformation e_{xx} e_{zz} et de l'intensité mesurée sur (b) afin de détecter les dislocations. Les pointillés verts délimitent les différentes couches de l'échantillon.

le graphique donné en **Figure 3.7b** nous pouvons voir que $R_{//}$ présente de fortes augmentations aux interfaces (relaxation totale), alors que R_{\perp} présente une évolution opposée. Cette différence entre ces deux valeurs est dû à la relaxation plastique qui s'exerce dans les premières couches de GeSn. En revanche, ces deux relaxations sont en accord dans la couche de $Ge_{0,84}Sn_{0,16}$. Cette observation corrobore le faible nombre de défauts dans cette couche qui adopte alors un comportement élastique. Il faut ici noter que la relaxation perpendiculaire, dépendante de e_{zz} est généralement impactée par la relaxation de la lame mince qui intervient sur des matériaux épitaxiés. Dans notre cas, du fait de la forte relaxation initiale du matériau, nous avons fait l'hypothèse que la relaxation due à l'amincissement de la lame était négligeable. L'accord entre les deux relaxations dans la couche de $Ge_{0,84}Sn_{0,16}$ apporte du crédit à cette hypothèse. En observant le même graphique, nous pouvons voir que, pour les 4 premières couches, une augmentation de la relaxation parallèle du matériau précède l'incorporation de l'étain. Ce mécanisme, déjà décrit [Dou 2018], met en évidence la nécessité d'une adaptation préalable du paramètre de maille de la couche épitaxiée avant d'incorporer le Sn. Une interprétation de ce phénomène est que la création de dislocations mixtes et de Lomer (relaxation plastique) permet donc d'accommoder le paramètre de maille d'une couche de $Ge_{1-x}Sn_x$ déposée sur du Ge avant

d'augmenter la teneur en Sn [Dou 2018]. Le matériau peut ainsi croître de manière pseudo-morphique jusqu'à une certaine épaisseur critique à partir de laquelle il devient énergétiquement plus favorable de générer de nouvelles dislocations mixtes 60° . Favorisée par le mécanisme de Hagen-Strunk [Dou 2018, Hagen 1978, Vdovin 1999], la multiplication des dislocations mixtes 60° de vecteurs de Burger opposés va engendrer la formation de dislocation de Lomer qui ne se propagent pas d'une couche à l'autre. L'approche "step-graded" permet ainsi de contenir les discolations dans les couches présentant les plus faibles concentrations de Sn.

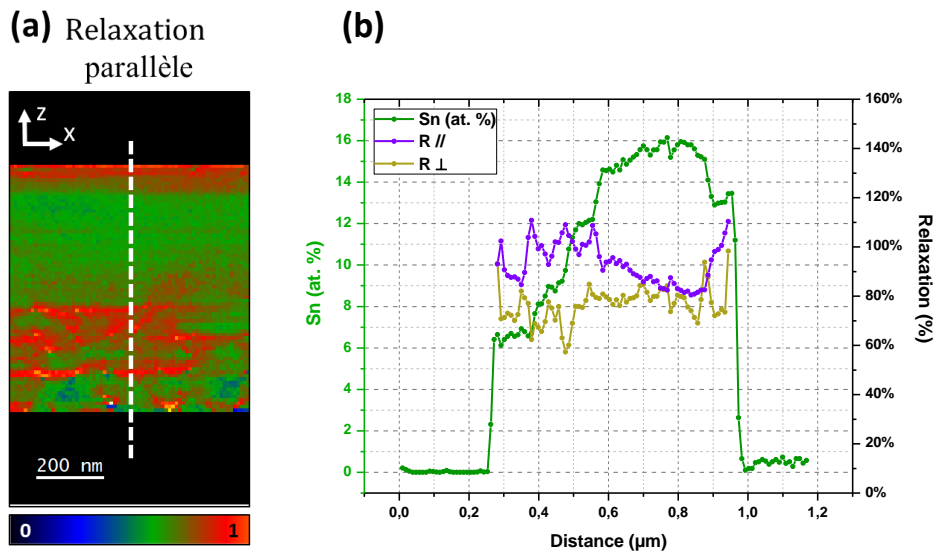


FIGURE 3.7 – (a) Cartographie des relaxations dans le plan de croissance. Profils des relaxations parallèle et perpendiculaire au plan de croissance

En **Figure 3.8**, nous observons la répartition des déformations matériau ϵ_{xx} et ϵ_{zz} dont les valeurs vont de 0 à -0.5 et 0 à 0.5. Ces déformations sont par ailleurs maximales (en valeur absolue) dans la couche de $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$. Sur le graphique en **Figure 3.8**, nous observons que les maxima de relaxation apparaissent aux interfaces. C'est également à ce niveau que la valeur de déformation compressive diminue. Ainsi les profils de dislocations, de relaxation et de déformations matériau sont cohérents entre eux. Nous pouvons également noter que la relaxation décroît dans la couche $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$, ce qui permet d'atteindre des valeurs de déformations parallèle plus compressives. Contrairement aux

autres couches, qui présentent une relaxation importante sur de courtes distances, la relaxation décroît le long de la couche de $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$. De nouveau, ceci est cohérent avec l'absence de défaut dans le cristal sur cette couche.

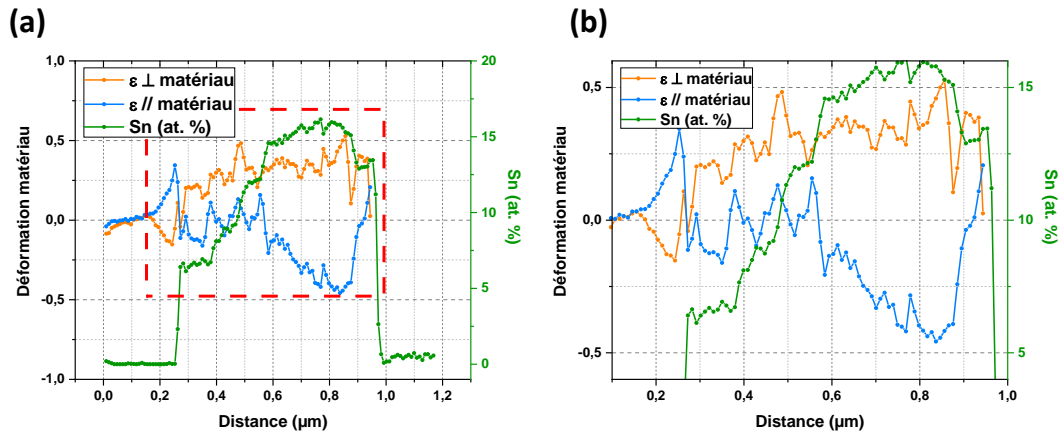


FIGURE 3.8 – (a) Profil des déformations $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} . Le graphique donné en (b) correspond à la zone délimitée par des pointillés rouges sur le graphique (a).

3.1.5 Résultats obtenus sur la monocouche de $Ge_{1-x}Sn_x$

En **Figure 3.9a-e**, nous montrons les résultats obtenus par PED sur l'échantillon B. Sur la **Figure 3.9a-b**, nous montrons les déformations lagrangiennes dans le plan et hors du plan de croissance. Nous pouvons observer que e_{xx} varie entre 0 et 0.02 alors que e_{zz} varie entre 0 et 0.03. Cette monocouche de GeSn visant une concentration nominale de 16% de Sn, ces mesures sont en cohérence avec les précédentes. Nous notons également que les valeurs de e_{xx} et e_{zz} sont légèrement plus faibles sur les 150 premiers nanomètres d'épaisseur de la couche. Ces variations sont également visibles sur le graphique donné en **Figure 3.9f**.

Sur la **Figure 3.9e**, qui mesure la rotation dans le plan de la lame, nous observons des variations brutales d'orientations typiques de la présence de dislocations. Il est probable que cette zone présente une relaxation plastique, qui n'est plus observée au-delà des 150 premiers nanomètres. Nous pouvons cependant noter que la cartographie **Figure 3.9d** laisse pour sa part observer une ligne de contraste dans la partie supérieure de la couche de GeSn. Cette-dernière pourrait indiquer la présence de

défauts dans la couche déposée.

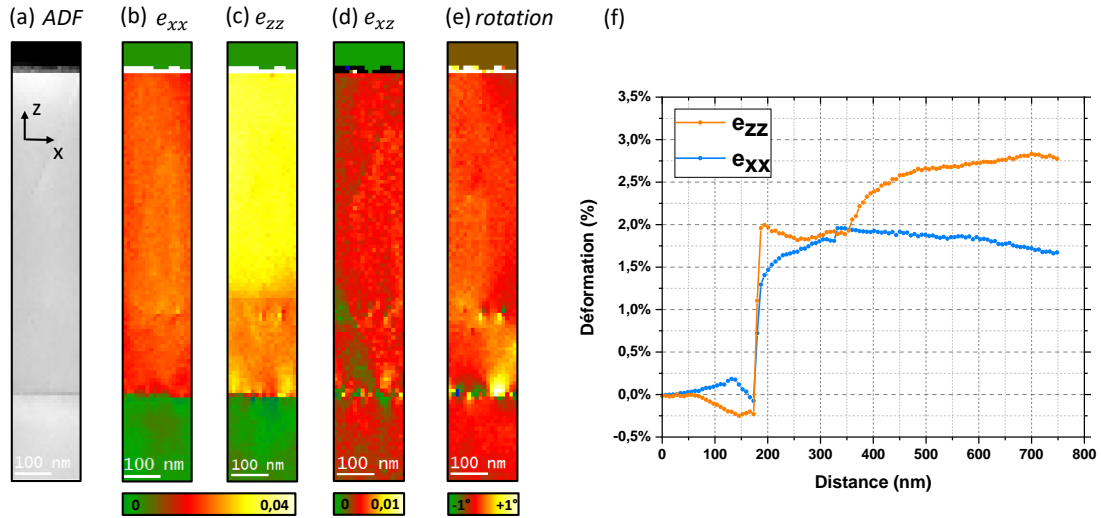


FIGURE 3.9 – (a) Image ADF virtuelle, (b) déformations dans le plan de croissance, (c) déformation hors du plan de croissance, (d) cisaillement et (e) rotation des plans cristallins, (f) profils des déformations dans le plan et hors du plan de croissance.

En **Figure 3.10a**, nous montrons les cartographies de rotation (a) avant et (b) après application d'un filtre sobel. De même que précédemment, ce filtre nous permet de localiser les dislocations. En **Figure 3.10c**, nous superposons le profil des dislocations à celui de la teneur en Sn. A noter que le profil de teneur en Sn a été obtenu, comme précédemment, par application des coefficients de correction de l'effet de canalisation. Nous observons alors qu'un premier pic de dislocations est situé à l'interface Ge/GeSn. Ceci traduit l'apparition de dislocations permettant d'accorder les deux paramètres de maille [Dou 2018]. Le matériau croît ensuite de manière pseudo-morphique avec une concentration de Sn de 12%. A partir d'une nouvelle distance critique, à partir de laquelle une croissance pseudomorphique n'est plus énergétiquement favorable [Dou 2018], le matériau relaxe sous l'effet de l'apparition de nouvelles dislocations. Cette relaxation permet une incorporation plus importante de l'étain. Sa concentration croît alors jusqu'à dépasser 15.3% de Sn. Nous n'observons alors plus de dislocations. A noter qu'une évolution similaire de la composition et des propriétés mécaniques a déjà été observée sur un échantillon possédant une structure proche de celle de l'échantillon ici étudié [Aubin 2017a].

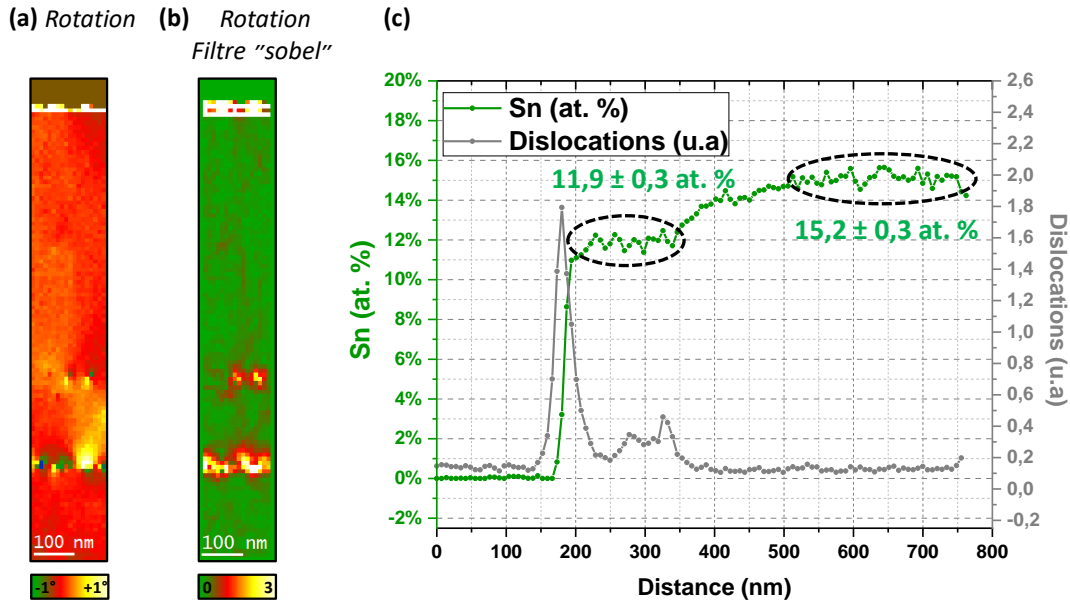


FIGURE 3.10 – Cartographies de rotation (a) sans et (b) avec application d'un filtre de Sobel permettant de détecter les contours. (c) profils de déformation e_{xx} e_{zz} et de l'intensité mesurée sur (b) afin de détecter les dislocations. Les pointillés verts délimitent les différentes couches de l'échantillon.

En **Figure 3.11a-b** nous montrons la cartographie de relaxation parallèle au plan de croissance. Sur cette cartographie, nous pouvons observer de fortes valeurs de relaxation au niveau de l'interface Ge/GeSn, puis sur les 150 premiers nanomètres de la couche de GeSn. Ceci est cohérent avec (i) les dislocations observées et (ii) les plus faibles valeurs de déformations mesurées sur cet échantillon par rapport à celles mesurées sur l'échantillon A. Au-delà des 150 premiers nanomètres, les courbes de relaxation diminuent, signe que le matériau retrouve une croissance pseudo-morphique. Si une différence peut être observée entre les deux courbes (distance=400 nm), ceci peut être expliqué par les dislocations observées dans la même zone et qui engendrent une déformation plastique. Sur la partie de l'échantillon ne présentant pas de dislocations, les deux courbes atteignent les mêmes valeurs de relaxation (70%). On peut noter que cette valeur est légèrement plus faible que celle mesurée dans la couche de $Ge_{0,84}Sn_{0,16}$ de l'hétérostructure (80%).

La **Figure 3.12a-b** permet de visualiser la distribution des déformations matériau. Sur le graphique (**Figure 3.12a-b**), nous pouvons voir que $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} restent relativement faibles, en valeur absolue, dans les 150

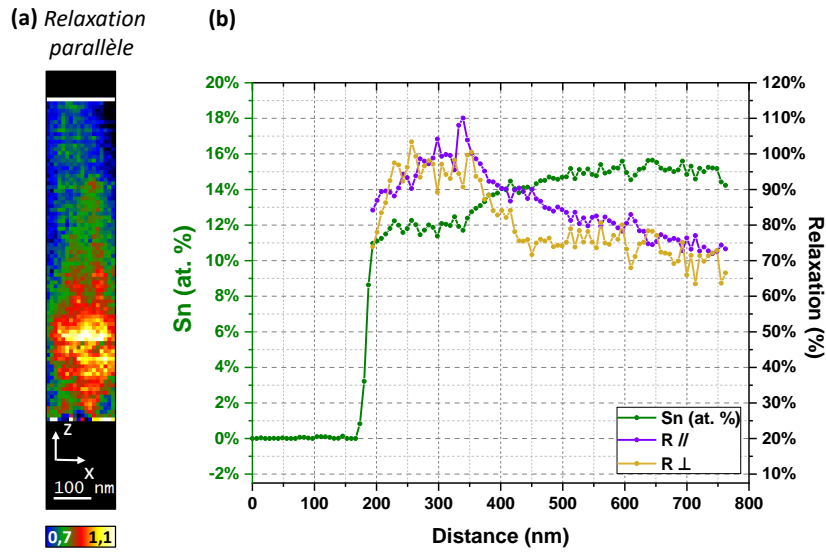


FIGURE 3.11 – (a) Cartographie des relaxations parallèles au plan de croissance, (b) profils des relaxations parallèles et perpendiculaires au plan de croissance.

premiers nanomètres de la couche de GeSn. Ceci est cohérent avec la forte relaxation observée. Lorsque le matériau retrouve une croissance pseudo-morphique, les valeurs de $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} atteignent -0.6 et $+0.6$, respectivement. Ces valeurs, plus importantes (en valeur absolue) que celles mesurées dans l'hétérostructure (-0.5 et $+0.5$) sont cohérentes avec les valeurs de relaxation plus faibles mesurées. Le matériau ayant moins relaxé, les déformations matériau sont plus importantes.

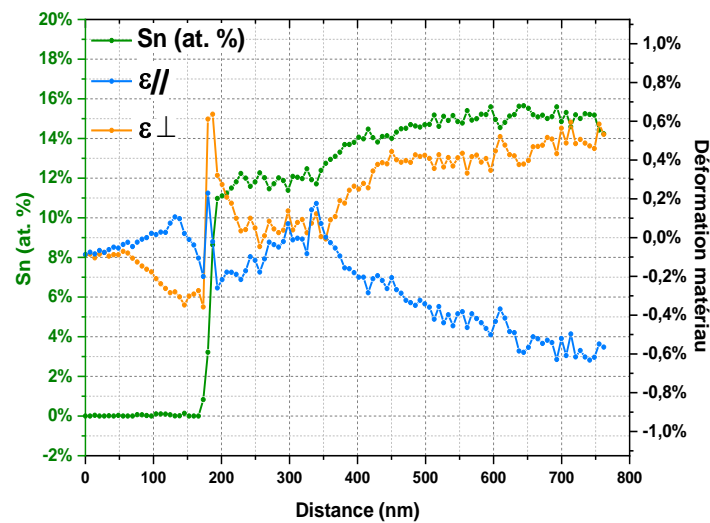


FIGURE 3.12 – Profils issus des déformations matériaux

3.1.6 Discussion

Dans le but d'étudier les mécanismes de croissance des couches $Ge_{1-x}Sn_x$, l'analyse de l'échantillon B (monocouche) constitue un meilleur point de départ. Le dépôt de ces couches étant réalisé avec une température constante, la contribution de cette grandeur à l'énergie élastique emmagasinée par le matériau n'évolue pas. Ainsi, l'interprétation des résultats est facilitée par rapport à une structure *step-graded* dont les températures de dépôts varient entre 349°C et 313°C (voir **Figure 3.13b**).

La **Figure 3.13a** montre l'évolution des écarts relatifs entre les paramètres de maille de chaque couche par rapport à sa couche sous-jacente. Dans le premier cas, qui correspond à la courbe rouge, nous avons calculé l'écart relatif entre le paramètre de maille d'une couche relâchée (équation (3.1), page 135) par rapport au paramètre de maille expérimental de la couche sous-jacente (donné par la PED, comme dans l'équation (2.18), page 113). L'évaluation de cette grandeur permet donc d'estimer le désaccord de paramètre avant le dépôt d'une couche. Par la suite, nous parlerons de désaccord de paramètre de maille initial.

Sur le graphique donné en **Figure 3.13a**, nous pouvons observer qu'un important désaccord initial entre le buffer de Ge et la première couche de GeSn existe. Ce dernier, comme analysé précédemment, est à l'origine du relâchement plastique de la structure. En revanche, la différence de paramètre de maille initial entre la couche destinée à être optiquement active et la couche de contenant 12% de Sn est bien moindre. Cela s'explique par la plus faible différence de teneur entre les deux couches. Sur ce même graphique, nous avons également tracé l'évolution de l'écart relatif entre les paramètres de mailles expérimentaux (mesurés sur la lame TEM par PED) entre chaque couche et sa couche sous-jacente. Ce paramètre traduit donc le désaccord final d'une couche par rapport à l'autre, tel que mesuré par PED. En complément de la courbe précédente, il permet d'observer si le paramètre de maille d'une couche s'est adapté ou non à celui de la couche sous-jacente. Ainsi, nous pouvons observer que la première couche de GeSn déposée a très faiblement adapté son paramètre de maille à celui du buffer de Ge, puisque l'écart entre

les deux courbes est très faible. L'ajustement s'est donc principalement réalisé par la création de défauts (relaxation plastique), visibles sur la **Figure 3.10**, à la page 147. En revanche, la plus faible différence de paramètre de maille entre la couche contenant 12% de Sn et celle contenant 15% traduit une adaptation significative du paramètre de maille de cette dernière.

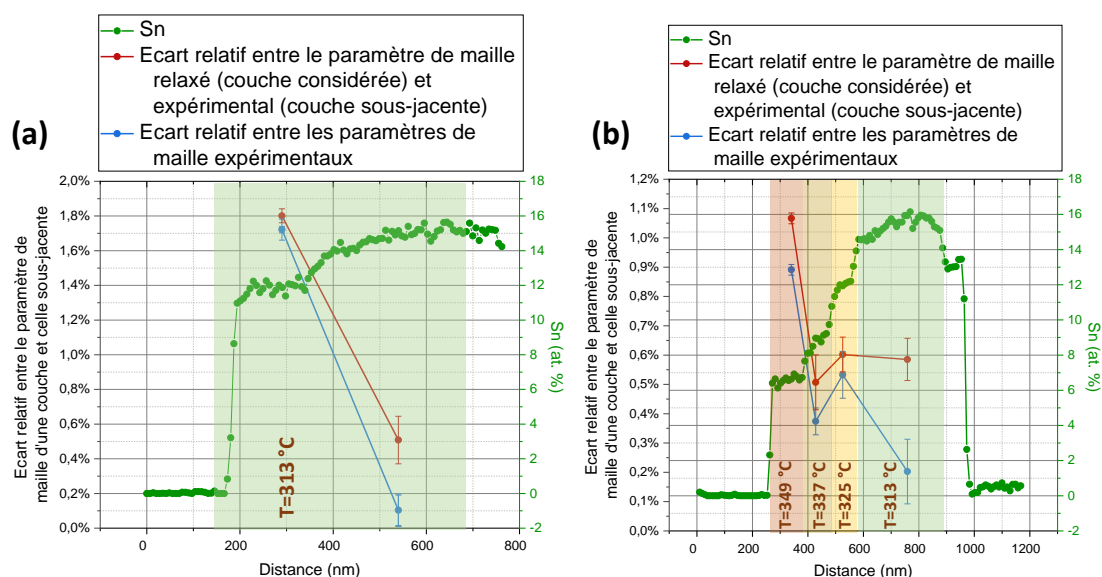


FIGURE 3.13 – Les graphiques (a) et (b) reprennent des résultats obtenus sur la monocouche et l'hétérostructure de GeSn, respectivement. Sur chacun des deux graphiques, un profil donnant la quantité de Sn est tracé (en vert, sur l'axe droit). Sur l'axe gauche, nous donnons l'écart relatif entre les paramètres de maille de chaque couche par rapport à sa couche sous-jacente. La courbe rouge traduit l'écart entre le paramètre de maille totalement relâché d'une couche et le paramètre de maille expérimental de la couche sous-jacente. Cette grandeur traduit l'écart initial de paramètre de maille juste avant le dépôt d'une couche. La courbe bleue donne l'écart relatif entre les paramètres de maille expérimentaux d'une couche et celui de sa couche sous-jacente. Cette grandeur traduit l'écart final de paramètre de maille, tel que mesuré par PED. A noter que pour la première couche de GeSn, le paramètre de maille du buffer de Ge a été utilisé comme référence. Ainsi, nous avons utilisé celui donné dans la publication citée ci-contre [Chrétien 2019]. Egalement, les températures renseignées sur les graphiques correspondent à celles appliquées lors de la croissance de chaque couche. Ces valeurs ont été reprises à partir de l'article [Aubin 2017a].

Du point de vue de la croissance, nous pouvons noter l'apparition d'une déformation matériau dans le plan de croissance compressive à la suite de la relaxation plastique générée par le dépôt de la première couche de GeSn. Celle-ci est observable entre les distances 200 et 300 nm sur la **Figure 3.12b**, à la page 148. En s'éloignant de l'interface avec le buffer de Ge, cette déformation matériau augmente jusqu'à devenir nulle. Nous observons alors que les déformations dans le plan et hors du

plan sont toutes les deux nulles à la distance 300 nm. Comme le montre la **Figure 3.12b** (page 148) le matériau est alors totalement relaxé. Nous observons alors, qu'à partir de 350 nm, la teneur en Sn augmente alors même que les flux de précurseurs restent constants [Aubin 2017a]. Ce mécanisme, déjà décrit dans [Dou 2018], est interprétable par la nécessité pour le Sn d'avoir un réseau plus lâche afin de s'y insérer. Sur la **Figure 3.12b**, nous pouvons ensuite noter que l'insertion du Sn, qui distord le réseau, replace le matériau dans un état de déformation compressif dans le plan. Par effet de Poisson, une déformation en tension apparaît dans le plan perpendiculaire au plan de croissance. Parallèlement, les courbes de relaxations du matériau décroissent. Nous pouvons alors noter que, alors que la relaxation du matériau décroît, la faciliter pour le Sn à s'incorporer diminue. Aussi, comme cela est visible sur la **Figure 3.12b**, la teneur en Sn augmente de plus en plus lentement entre 350 et 700 nm. Les flux de précurseurs et la température de dépôt étant constants, c'est bien la dépendance de l'incorporation du Sn avec la relaxation qui est observée.

Comme précisé en début de discussion, l'étude des mécanismes de croissance sur la structure step-graded est rendu plus complexe par la variation des températures de dépôts (voir **Figure 3.13b**) puisque ce paramètre influence l'énergie élastique emmagasinée. Sur le graphique donné en **Figure 3.13b**, nous pouvons observer qu'un important désaccord initial entre le buffer de Ge et la première couche de GeSn existe de nouveau. Ce dernier, moins important que précédemment provoque tout de même un relâche plastique de la structure, comme confirmé par l'observation de dislocations aux interfaces (**Figure 3.6**, page 143). Le désaccord de paramètre de maille initial (courbe rouge) décroît ensuite sur la couche suivante et atteint 0.52%. Par la suite, il ne varie plus de manière significative et conserve des valeurs proches de celles observées en **Figure 3.13a** entre la couche optiquement active et sa couche sous-jacente. Sur la **Figure 3.13b** nous observons ensuite que la courbe bleue, qui traduit le désaccord de paramètre de maille final, suit les variations de la courbe précédente pour les trois premiers points,

tout en restant légèrement inférieure au désaccord initial. Cet écart traduit une légère adaptation des paramètres de maille. En effet, sur la **Figure 3.8** (page 145), nous observons l'apparition d'une déformation matériau compressive dans le plan de croissance après chaque interface. Cette déformation compressive, associée à une baisse de la relaxation dans le plan, traduit le caractère pseudo-morphique de la croissance du matériau, qui survient après une forte relaxation plastique au niveau de chaque interface. Nous pouvons également noter qu'au-delà d'une certaine distance critique, la déformation matériau dans le plan augmente jusqu'à devenir nulle ou légèrement positive. Cette tendance est observable pour les trois premières couches GeSn (GeSn#1, #2 et #3). Une interprétation de cette variation est qu'à partir de cette épaisseur critique, le film de $Ge_{1-x}Sn_x$ ne peut plus s'accommoder de la déformation causée par l'introduction de Sn [Dou 2018]. Il devient alors énergétiquement favorable pour la couche de relaxer via la création de défauts tels que les dislocations. Si des modèles existent pour calculer cette épaisseur critique [Matthews 1974, People 1985], ceux-ci se basent sur l'hypothèse d'un équilibre thermique lors du dépôt des couches. Or, les techniques employées pour le dépôt des films de $Ge_{1-x}Sn_x$ ne remplissent pas ces conditions [Mosleh 2014]. En revanche, une étude expérimentale réalisées sur une couche contenant 6% d'étain a mesuré une épaisseur critique de 49 nm [Mosleh 2014]. Dans une autre étude, et pour une composition de 6.6%, des épaisseurs critiques proches de 100 nm ont également été rapportées [Stanchu 2020].

Dans notre cas, en mesurant successivement la distance sur laquelle la déformation matériau décroît après chaque interface, nous avons évalué l'épaisseur critique de chaque couche. Dans le Tableau 3.3, nous pouvons voir que nous mesurons une épaisseur critique de 88 ± 5 nm pour la couche contenant 6.6 ± 0.3 %. Pour cette concentration d'étain, nous sommes donc en accord avec les valeurs rapportées dans les études [Mosleh 2014, Stanchu 2020]. Par ailleurs, nous observons que l'épaisseur critique diminue alors que la concentration en étain augmente sur les trois premières couches, ce qui est également en accord avec les modèles [Matthews 1974, People 1985] présentés dans [Mosleh 2014]. Ce-

Quantité de Sn (at. %)	Distance critique (nm)
6.6 ± 0.3 %	88 ± 5
8.7 ± 0.4 %	49 ± 5
12.2 ± 0.1 %	29 ± 5

TABLE 3.3 – Valeurs de distances critiques mesurées sur la structure *step-graded*.

pendant, il convient de noter que les couches GeSn#2 et #3 bénéficient du relâchement graduel généré par l'hétérostructure qui permet de réduire la relaxation plastique. Ainsi, une certaine précaution doit être prise dans l'analyse de ces résultats puisque les valeurs d'épaisseur critique mesurées sur les couches GeSn#2 et 3 ne sont pas directement comparables avec celle mesurée sur la couche GeSn#1.

Enfin, nous pouvons observer que le graphique **Figure 3.13b** que le paramètre de maille de la couche optiquement active s'est significativement adapté à celui de la couche sous-jacente en dépit (i) d'un désaccord initial de paramètre de maille comparable à ceux observés dans les couches sous-jacentes et (ii) d'un flux de précurseurs constant. Cette adaptation, qui est traduite par l'écart entre les courbes rouge et bleue, est par ailleurs confirmée par les profils de relaxation (**Figure 3.7b**, page 144). Il est alors probable que la baisse de la température de dépôt ait permis de réduire l'énergie élastique emmagasinée par cette couche.

Nous pouvons également noter que les paramètres ayant permis de faire croître la couche optiquement active dans les structures *step-graded* et monocouche sont très proches. Nous retrouvons ainsi : (i) un désaccord de paramètre de maille initial avec la couche sous-jacente de 0.5 à 0.6%, (ii) une température de dépôt de 313°C et (iii) des flux de précurseurs similaires [Aubin 2017a].

Suite à l'analyse de ces graphiques, nous pouvons conclure que les deux structures permettent d'obtenir un système de $Ge_{1-x}Sn_x$ stable avec une importante concentration de Sn. Dans les deux cas, nous observons que des conditions similaires sont obtenues et permettent la croissance de couche à haute teneur en Sn. En revanche et par rapport à la monocouche, l'hétérostructure présente les avantages de (i) piéger les défauts au niveau des interfaces et (ii) de bloquer la propagation de

ces-derniers aux interfaces. Ainsi, la couche contenant 12% de Sn dans la structure *step-graded* présente probablement un nombre de défauts moins élevé que celle présente dans la monocouche. Si ces couches ne sont pas celles destinées à être optiquement actives, elles peuvent cependant agir comme des pièges pour les photons, et donc dégrader les propriétés du dispositif. Pour leur part, les couches contenant 6 et 9% de Sn présentent des zones interdites trop importantes pour agir comme des pièges.

3.1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué l'acquisition simultanée PED-EDX à deux structures de GeSn. En disposant des informations de chimie et de déformations, nous avons montré qu'une analyse fine de l'évolution de l'état mécanique du matériau était réalisable.

D'abord, nous avons pu mettre en évidence qu'une forte relaxation plastique est observée sur les deux échantillons au niveau de l'interface Ge/GeSn. Cette relaxation plastique, visible par les dislocations qu'elle génère, permet d'accommoder le paramètre de maille du GeSn à celui du buffer de Ge.

Sur l'échantillon *step-graded* nous avons ensuite observé une relaxation graduelle qui permet (i) d'accommoder successivement le paramètre de maille des couches de $Ge_{1-x}Sn_x$ à celui de la couche précédente, (ii) d'incorporer l'étain et (iii) de piéger les dislocations dans les couches de plus faibles teneurs en Sn. Dans cet échantillon, la couche optiquement active de $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$ ne présente aucun défaut observable sur les cartographies obtenues par TEM. La haute qualité cristalline de cette couche s'explique par (i) le confinement successif des dislocations par les couches de $Ge_{1-x}Sn_x$ inférieures et (ii) la relaxation graduelle permise par la structure *step-graded* qui ne génère pas de relaxation plastique lors du dépôt de la couche de $Ge_{0.84}Sn_{0.16}$.

Sur le deuxième échantillon, nous avons pu observer que deux zones étaient distinguables dans la couche de GeSn. La première présente un grand nombre de défauts et une concentration de 12% de Sn, alors que

la seconde présente une meilleure qualité cristalline et une teneur de Sn plus élevée. La présence de cette première couche s'explique par une capacité limitée du cristal à incorporer l'étain en l'absence d'une relaxation plus importante. Aussi, lorsque les relaxations atteignent leur maximum sur les profils, nous avons pu constater que la teneur en étain augmentait de nouveau jusqu'à atteindre 15.3%. Contrairement à la structure *step-graded*, la structure de cet échantillon ne permet pas de confiner les dislocations générées à l'interface Ge/GeSn. Aussi, la qualité de la couche active est probablement moindre que celle de la structure *step-graded*, comme le suggère la cartographie de cisaillement obtenue par PED.

Dans le chapitre suivant, nous proposons une dernière mise en œuvre du système d'acquisition PED-EDX. Après avoir montré ses bénéfices sur des matériaux épitaxiés, nous l'appliquerons pour la mesure d'orientation cristalline sur un échantillon polycristallin de GST (Ge-Sb-Te).

3.2 Etude de la programmation vers l'état RESET des Mémoires à changement de phase :

3.2.1 Présentation des PCRAM

Contexte

Au cours des dernières décennies, les mémoires non-volatiles (NVM⁵) ont connu un essor très important. Ce type de mémoire, très largement représenté par la technologie Flash, permet de conserver l'information stockée même lorsqu'un composant mémoire n'est plus alimenté en énergie. En cela, il s'oppose aux mémoires dites volatiles, telle que les DRAM⁶. Cependant, dans le contexte actuel, la technologie Flash arrive aux limites de ses possibilités en termes de réduction des dimensions [Burr 2010]. Si de nouvelles architectures sont envisagées afin d'augmenter la densité de mémoires, celles-ci ne peuvent encore être considérées comme matures. Dans cette situation, de nouvelles pistes sont explo-

5. *Non-Volatile Memory*

6. *Dynamic Random Access Memory*

rées, avec l'ambition de cumuler un maximum d'avantages en termes de vitesse de fonctionnement, de consommation d'énergie et d'endurance, tout en proposant un dispositif aux capacités de miniaturisation importantes. Parmi les pistes explorées se trouvent notamment les mémoires à changement de phase. En une vingtaine d'années, les mémoires à changement de phase (PCRAM, pour Phase-Change Random Access Memory) ont énormément évolué, démontrant alors des performances accrues. Dans un contexte marqué par le besoin d'une nouvelle génération de mémoire non-volatile, les mémoires PCRAM basées sur l'alliages Ge-Sb-Te (GST) ont démontré leur fiabilité en termes de réduction de dimensions [Bez 2009], de vitesse de programmation [Loke 2012] et d'endurance [Wuttig 2007]. Aujourd'hui, les PCM sont considérées comme la technologie la plus mature parmi celles qui sont explorées, et trouvent leur application dans des systèmes embarqués ou autonomes.

Fonctionnement

Le fonctionnement des PCM repose sur la transition réversible entre un état cristallin faiblement résistif, et un état amorphe hautement résistif (**Figure 3.14**). La plupart des PCM sont constituées d'une couche de Ge-Sb-Te entourée de deux électrodes de tungstène. Un filament conducteur, qui fait le lien entre l'électrode inférieure et le matériau à changement de phase, permet de créer localement un effet Joule capable de changer l'état de la mémoire. Ainsi, une impulsion courte et intense permettra de faire fondre le matériau et de le faire refroidir rapidement. La diminution rapide du courant agit comme une trempe qui fige le matériau dans son état amorphe. Au contraire, une impulsion de plus faible intensité permet d'atteindre la température de cristallisation du matériau. En diminuant progressivement le courant, le matériau a suffisamment de temps pour former des cristaux. L'état de la mémoire peut ensuite être lu en mesurant le courant passant au travers du dispositif.

Parmi les compositions stables explorées, beaucoup se basent sur un mélange de GeTe et de Sb_2Te_2 (**Figure 3.15**). Notamment, la composition $Ge_2Sb_2Te_5$ a été de loin la plus étudiée de par le compromis intéressant qu'elle présente entre vitesse de cristallisation et énergie d'ac-

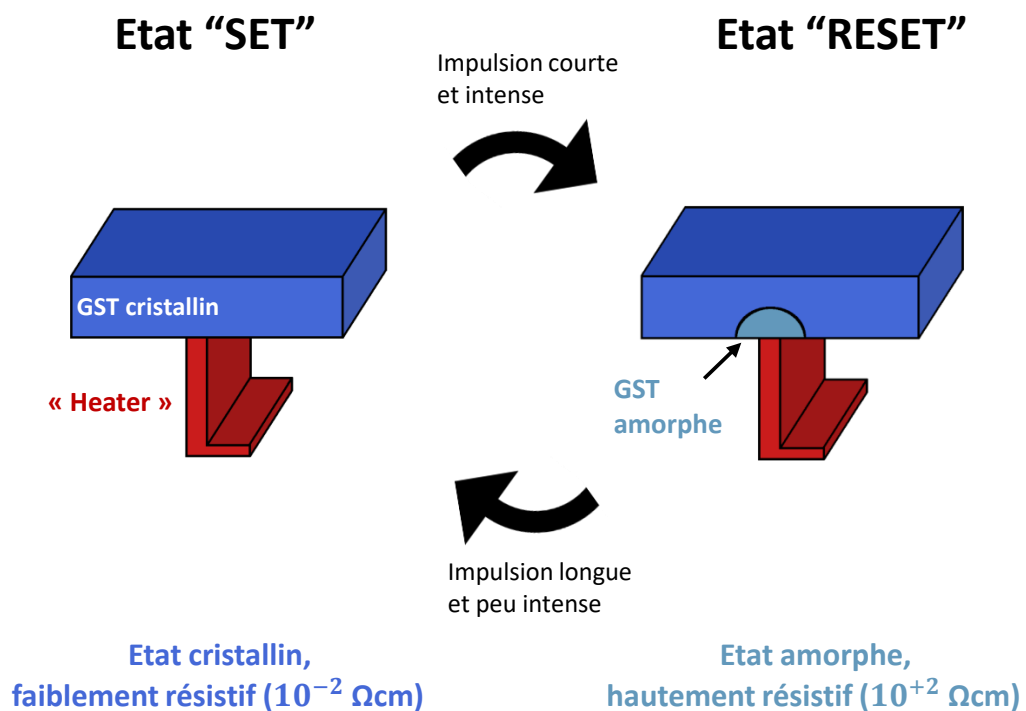


FIGURE 3.14 – Schéma résumant le fonctionnement d'une mémoire PCRAM.

tivation [Cheng 2011]. Cependant, les nouvelles applications aujourd'hui visées dans l'industrie automobile apportent des contraintes supplémentaires en termes de stabilité à haute température. A titre d'exemple, une cellule mémoire doit pouvoir répondre à des conditions de températures de 150°C durant plusieurs années, ce qui n'est pas envisageable pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et sa température de cristallisation de 170°C . Avec l'objectif d'augmenter la stabilité à haute température, l'enrichissement du ternaire GST en Ge [Cheng 2011], ou son dopage avec du C ou N ont été étudiés [Cheng 2012, Navarro 2016, Beneventi 2011]. Récemment, un dispositif optimisé composé de GST enrichi en Ge (Ge-rich GST) a démontré sa capacité à répondre au cahier des charges fixées par l'industrie automobile [Zuliani 2013]. En intégrant ce matériau dans une cellule PCM à l'état de l'art, STMicroelectronics a récemment présenté un FD-SOI (Fully Depleted Silicon On Insulator) e-NVM (embedded Non Volatile Memory) de 28 nm pour les applications automobiles [Arnaud 2018]. Dans ces dispositifs, le contrôle de la composition du GST formé et de

sa cristallisation est donc crucial pour répondre aux critères stricts fixés par l'application visée.

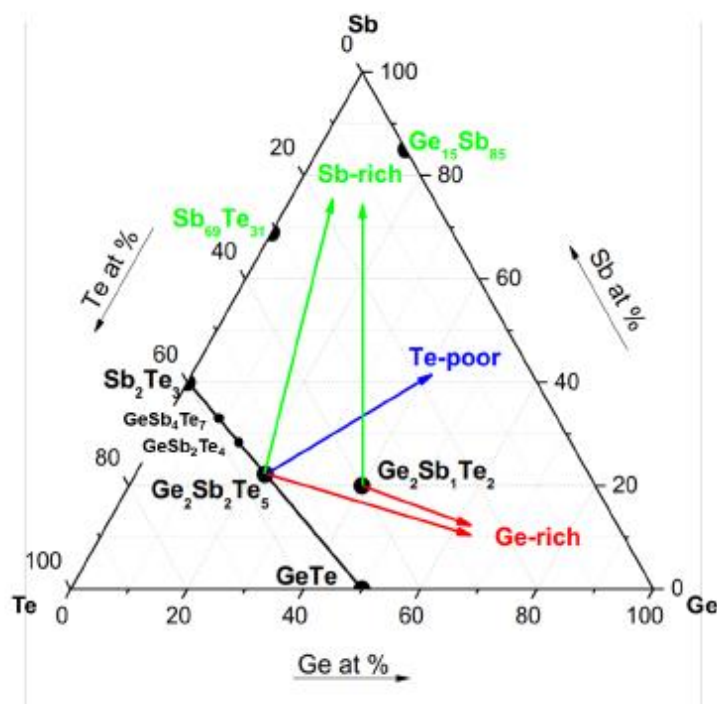


FIGURE 3.15 – Digramme ternaire montrant les compositions explorées pour la réalisation de dispositifs PCRAM. Image reproduite à partir de "A Thermally Robust Phase Change Memory by Engineering the Ge/N concentration in (Ge, N) x Sb y Te z Phase Change Material", par Cheng, H.Y (2012).

Problématique

Lorsque l'on se réfère à la composition d'une couche de GST, il s'agit de sa composition initialement déposée, qui est amorphe et homogène. Cependant, lors du procédé de recuit des couches déposées pleine plaque, une séparation de phase se produit entre le Ge et le GST [Zuliani 2013, Agati 2019, Privitera 2018, Nam 2008], conduisant à des modifications chimiques et cristallines qui peuvent également apparaître lors du procédé de fabrication BEOL (Back End Of Line) d'intégration d'un CMOS classique. De plus, des variations de compositions dans les régions actives des cellules ont été rapportées après l'opération d'initialisation des cellules [Sousa 2015, Palumbo 2017] ou du cyclage [Crespi 2015], et causées par une migration du Ge. Si ces mécanismes déclenchaient des dysfonctionnements dans les alliages GST

standards [Padilla 2011, Yang 2009, Valery 2019], ils sont aujourd'hui intrinsèques et nécessaires au fonctionnement de dispositifs basés sur un matériau GST enrichi en Ge. Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur la compréhension du dysfonctionnement de la programmation vers l'état RESET d'un dispositif basé sur un matériau GST enrichi en Ge. Pour cela, nous avons appliqué la technique d'identification de phase et d'orientation ASTAR. Celle-ci nous a permis de réaliser une caractérisation des phases présentes, et de leur distribution. Enfin, l'EDX a été utilisée afin de déterminer la composition des phases cristallines et amorphes présentes. Dans cette étude, nous présentons également les bénéfices d'une acquisition simultanée PED-EDX, permettant une corrélation exacte des deux jeux de données. A noter que notre étude a déjà fait l'objet d'une publication [Henry 2020].

3.2.2 Echantillon et méthode expérimentale

Echantillon

Un schéma du dispositif PCM, avec une vue en coupe, est proposé en **Figure 3.16**. La couche active du dispositif comprend, du bas vers le haut : un substrat silicium, un oxyde enterré de 25 nm d'épaisseur, une fine couche de Si orienté en $\langle 100 \rangle$ et une électrode de tungstène. L'électrode inférieure est connectée à la couche de GST par un filament de TiN, nommé "heater". Ce matériau est déposé en gravant un nitrure de silicium isolant, et permet d'obtenir un effet Joule localisé sur la couche de GST. En haut du dispositif, une couche d'encapsulation de TiN est déposée sur la couche de chalcogène. La première opération de programmation vers l'état RESET de la cellule PCM correspond à une initialisation de la procédure, appelée opération de "forming". Cette opération permet de faire passer la cellule d'un état vierge hautement résistif à un état résistif compatible avec l'application de mémoire embarquée [Sousa 2015, Palumbo 2017]. Une telle opération conduit à la formation d'un chemin conducteur entre le "heater" et l'électrode supérieure, le long duquel le matériau fond. Cette zone constitue par la suite

la zone active de la cellule. A la fin du procédé de fabrication BEOL⁷, les PCM sont soumises à un recuit à haute température, afin de vérifier la fiabilité de la programmation de l'état RESET dans des conditions de températures extrêmes. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur deux cellules, une programmée avec succès vers l'état RESET (RESET-Pass), et l'autre détectée comme dysfonctionnelle (RESET-Fail), c'est-à-dire présentant une résistance inférieure à celle visée (1 M Ω).

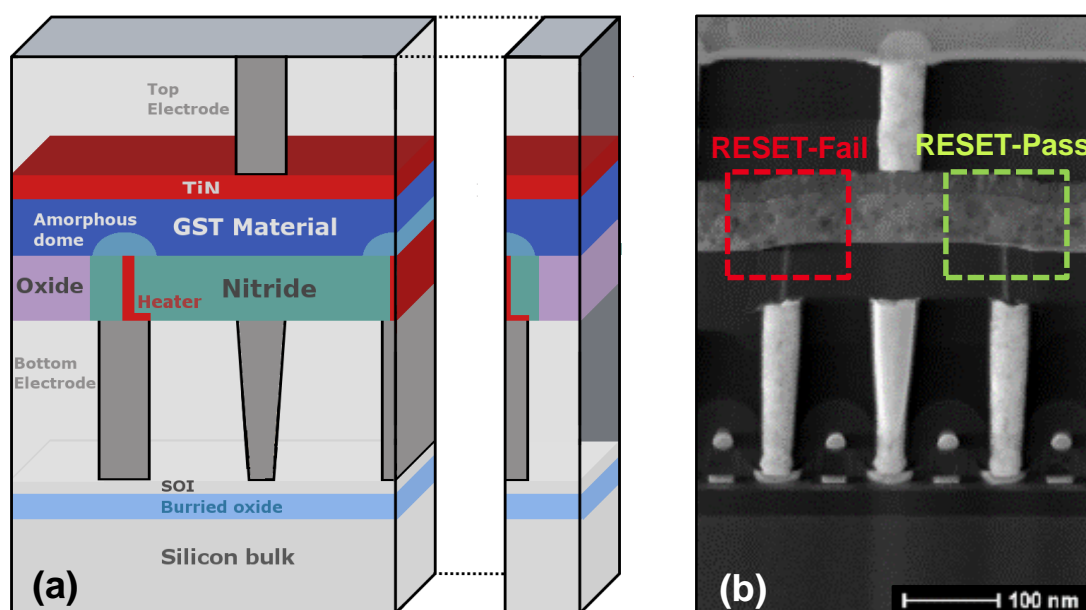


FIGURE 3.16 – (a) Schéma du dispositif PCM étudié. (b) Image HAADF montrant les zones d'acquisition pour les cellules RESET-Fail (dysfonctionnelle) et RESET-Pass (fonctionnelle).

Technique expérimentale

L'échantillon a été préparé le long de la ligne de bit, et aminci par un faisceau d'ion Ga^+ focalisé en utilisant une machine ThermoFisher Helios 450. Une couche protectrice de tungstène a été déposée afin de protéger les deux régions d'intérêts du faisceau d'ions focalisé, et l'échantillon a été déposé sur une grille TEM de molybdène. Ensuite, une tension de 30 kV a été utilisée pour l'amincissement initial, et une tension plus faible de 5 à 8 kV pour la fin de l'amincissement, afin de minimiser

⁷. Back-End-of-Line

les dommages du FIB sur l'échantillon. Les deux cellules ont été observées avec une tension d'accélération de 200 kV dans un microscope électronique en transmission Titan Themis ThermoFisher équipé d'un correcteur sonde, du système Super-X, et d'une caméra CCD Gatan US1000 utilisée pour l'acquisition des clichés de diffraction. Le système Super X équipé comprend 4 détecteur SDD de 30 mm^2 sans fenêtre. Ils sont placés avec un angle d'élévation de 18° par rapport à l'horizontale et une distribution symétrique autour de l'axe du faisceau d'électrons (angles d'azimut de 45° , 135° , 225° et 315°) et un angle solide total de 0.64 ± 0.06 sr [Kraxner 2017]. L'EDX a été utilisée pour la caractérisation chimique, alors qu'ASTAR a été utilisée pour indexer automatiquement des clichés de diffraction et identifier les phases présentes. En appliquant une acquisition simultanée PED-EDX (**Figure 3.17**), nous nous assurons d'une corrélation exacte entre les jeux de données. Cela permet une corrélation précise entre la structure et la composition. Les spectres EDX et les clichés de diffraction ont été acquis simultanément sur les deux régions d'intérêts avec un angle de précession de $0,5^\circ$ et un angle de convergence de 1,2 mrad. La **Figure 3.16b** présente une image TEM sur laquelle les deux zones d'acquisition sont visibles : une sur la cellule RESET-Pass et l'autre sur la cellule RESET-Fail. Les deux cellules ont été scannées sur une surface de $94 \times 117 \text{ nm}^2$ avec une taille de pixel de 2.6 nm et un temps d'acquisition par point de 0.9 s.

Analyse de données

Les raies caractéristiques de Ge-K, Ge-L et Te-L ont été extraites en utilisant la méthode de soustraction du fond continu implémentée dans GMS3 et basée sur une loi de Kramer. Par ailleurs, l'échantillon TEM n'ayant pas été préparé en suivant la préparation FIB optimisée pour l'EDX, nous n'avons cette-fois-ci pas utilisé la méthode des facteurs ζ pour quantifier notre échantillon. Dans ce cas d'étude, des k-facteurs théoriques ont été calculés à partir de la formule théorique suivante :

$$k_{ij} = \frac{M_i Q_j \omega_j \alpha_j \epsilon_j}{M_j Q_i \omega_i \alpha_i \epsilon_i} \quad (3.11)$$

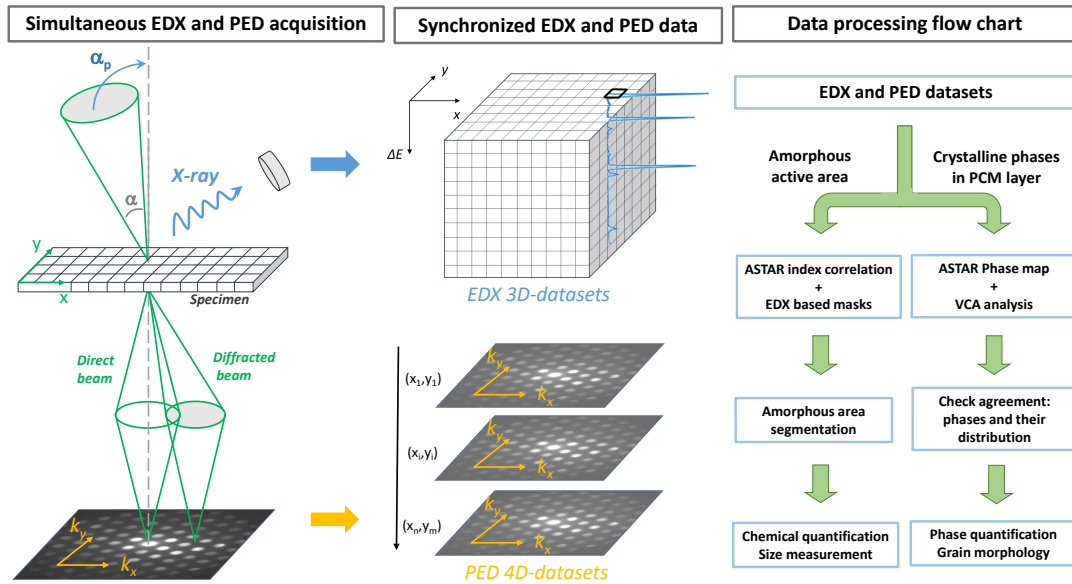


FIGURE 3.17 – Schéma du système d'acquisition simultanée développé, avec les jeux de données PED et EDX acquis. Un organigramme résume les étapes principales du traitement de données réalisé.

Avec $k_{i,j}$ le k-facteur des éléments i et j , Avec Q les sections efficaces d'ionisation (cm^2), ω les rendements de fluorescence, α les intensités relatives des raies pour les éléments i et j et ϵ l'efficacité de détection de ces raies. En considérant les raies $K_a + K_b$ et $L_a + L_b + L_g$ pour la quantification du GST, nous avons déterminé les k facteurs par rapport au silicium avec $\alpha = 1$. En se basant sur les sections efficaces d'ionisation renseignées dans la base de données du NIST (National Institute of Standards and Technology) [Chantler 2003] nous avons évalué les sections efficaces d'ionisation totales ($Q\omega$) à $9,34.10^{-23}cm^2$, $19,01.10^{-23}cm^2$, $19,09.10^{-23}cm^2$ et $8,46.10^{-23}cm^2$ pour les raies Ge(K), Sb(L), Te(L) et Si(K), respectivement. Nous avons fait l'hypothèse (i) d'un contact d'aluminium et (ii) d'une couche morte ("dead layer") de Si de 30 nm chacune sur les détecteurs SSD afin d'évaluer les efficacités de détection à 96%, 99%, 99% et 97% pour les raies Ge(K), Sb(L), Te(L) et Si(K), respectivement. Les k facteurs théoriques ont alors été évalués à 2.36, 1.89 et 1.97 pour les raies Ge(K), Sb(L) et Te(L), respectivement. Les deux cartographie EDX, obtenues sur les cellules RESET-Pass et RESET-Fail, ont été concaténées en une seule afin d'accroître le nombre de spectres EDX lors de l'application d'un traitement statistique multi-

varié. Cette opération est rendue possible par les conditions d'acquisitions identiques utilisées. Nous pouvons noter que cette opération n'est pas possible dans le cas d'acquisitions EDX réalisées avec des conditions d'acquisition différentes puisque des jeux de données non-comparables seraient alors obtenus. L'analyse statistique qui en suivrait serait donc incorrecte.

En utilisant la toolbox Hyperspy [de la Peña 2017] en libre accès, les package scikit-image [Van der Walt 2014] et scikit-learn [Pedregosa 2011], nous nous avons appliqué la méthode d'Analyse en Composante Principale (PCA, pour Principal Component Analysis), avec un prétraitement de normalisation du bruit de Poisson [Potapov 2017]. Cette méthode a pour objectif de réduire la dimensionnalité d'un jeu de données contenant un grand nombre de données corrélées, tout en conservant le maximum d'information. Ceci est réalisé en transformant le jeu de données initial en une série de composantes principales décorréllées. L'idée centrale de la PCA est qu'un faible nombre de composantes reflètent la majeure partie de la variabilité des données, alors que les autres représentent le bruit de la mesure et peuvent être éliminées. Cette méthode n'interdisant pas l'obtention de valeurs négatives dans les composantes déterminées, ni dans les coefficients d'abondances, ces résultats ne correspondent pas forcément à une réalité physiquement interprétable [Potapov 2016]. C'est pour cela que la PCA n'est généralement pas utilisée afin de réaliser du démélange spectral. Elle constitue en revanche un puissant outil de débruitage des données [Dobigeon 2012]. Ensuite, nous avons utilisé une méthode de démélange spectral afin d'exprimer chaque spectre dans chaque pixel comme une combinaison linéaire d'un nombre donné de spectres purs (endmembers). Le cadre théorique générale décrivant un mélange spectral est renseigné en **Appendice I**. Si plusieurs méthodes de démélange existent, telles que l'ICA (Independent Component Analysis) ou la NMF (Non-linear Matrix Factorisation), nous avons dans cette étude utilisée la VCA (Vertex Component Analysis) car elle fait l'hypothèse que le jeu de données étudié contient les pixels purs recherchés. Ainsi, nous gardons la possibilité de pouvoir comparer la

localisation des zones détectées pures avec le signal de diffraction acquis au même endroit. Cet algorithme, basé sur une approche géométrique, interprète l'hypothèse d'un mélange linéaire comme l'appartenance du jeu de données à un simplexe dont les sommets sont les endmembers recherchés. Leur détermination est réalisée itérativement en modifiant les sommets afin de maximiser le volume du simplexe formé. Lorsque cette étape est terminée, les endmembers sont déterminés. Ces-derniers permettent, par combinaison linéaire, d'exprimer tous les pixels du jeu de données (hypothèse du mélange linéaire). Le seul paramètre d'entrée de cet algorithme, en plus du jeu de données, est le nombre de endmembers recherché. Pour cela, nous avons utilisé le diagramme d'éboullis (scree plot) généré par la PCA afin de déterminer le nombre de composantes qui expliquent la plus grande partie de la variance du jeu de données. 6 composantes ont été trouvées, ce qui est en accord avec les cinq phases attendues (TiN, SiN, SiO, GST, Ge). Nous avons donc utilisé la VCA, telle qu'implémentée par A. Lagrange [Lagrange], afin d'extraire les signatures spectrales des cinq phases présentes dans le jeu de données. Ensuite nous avons utilisé l'algorithme SUNSAL (Sparse Unmixing by variable Splitting and Augmented Lagrangian) [Bioucas-Dias 2010] afin d'estimer leur fraction d'abondance dans chaque pixel.

Finalement, les clichés de diffractions acquis avec la caméra CCD ont été converti en fichier "blockfile", format utilisé par le logiciel ASTAR. En se basant sur des analyses XRD, deux phases cristallines ont été identifiées pour caractériser la couche de chalcogène : une phase de Ge cubique (groupe n°227), et un $Ge_2Sb_2Te_5$ cubique (groupe n°225). Le logiciel ASTAR a été utilisé en considérant les données de la littérature pour le Ge, et des observations DRX pour le $Ge_2Sb_2Te_5$ réalisée sur le même échantillon, comme rapporté en [Valery 2019] et en cohérence avec les études [Zuliani 2013, Valery 2019, Kim 2010] (**Tableau 3.4**). La longueur de camera pour l'indexation ASTAR a été calibrée sur le substrat de silicium.

	a, b, c (nm)	α, β, γ (deg)	Groupe d'espace	Classe de Laue
Ge	5.650	90	f d 3 m	m-3m
GST	6.027	90	f m 3 m	3-3m

TABLE 3.4 – Paramètres utilisés pour la création de clichés de diffraction ASTAR. Pour le Ge, nous avons utilisé le fichier CIF ID 9008567, alors que pour le $Ge_2Te_2Te_5$ le fichier CIF a été généré en se basant sur des observations DRX [Zuliani 2013, Valery 2019, Kim 2010].

3.2.3 Résultats

La **Figure 3.16b** montre une image HAADF des cellules PCRAM RESET-Fail (à gauche) et RESET-Pass (à droite). Ces images, basées sur la collection des électrons diffusés de manière incohérente sont sensibles aux variations d'épaisseur massique [Crewe 1970]. A l'intérieur de la couche de GST, nous observons de multiples variations de contrastes, dont la description est compatible avec (i) un mécanisme de ségrégation de phase décrit dans les matériaux GST enrichis en Ge [Privitera 2018] et la formation de vides, comme observé dans la littérature [Navarro 2016]. Afin de distinguer lequel des deux mécanismes est à l'œuvre, il est alors nécessaire de réaliser une caractérisation de chimie et de structure.

La caractérisation de structure, réalisée par la technique ASTAR, est illustrée en **Figure 3.18a-c**. Nous y montrons un exemple de l'opération d'indexation, qui fonctionne par corrélation des clichés de diffraction expérimentaux avec des clichés simulés [Rauch 2014]. Le cliché de diffraction présenté a été extrait du jeu de données acquis sur la cellule RESET-Fail. Nous montrons sa correspondance avec le template de Ge (**Figure 3.18b**) et de $Ge_2Sb_2Te_5$ (**Figure 3.18c**). Les coefficients de corrélation (Q) sont de 492 et 833, respectivement. Nous pouvons ainsi noter que malgré les similarités de structures des phases Ge et $Ge_2Sb_2Te_5$, l'indexation peut être réalisée avec un coefficient de fiabilité de 41%. Nous rappelons ici que ce paramètre traduit simplement l'écart relatif entre les deux coefficients de corrélations, et que des valeurs supérieures à 15% sont généralement considérées comme suffisante pour valider la bonne réalisation de l'indexation de phase [Rauch 2014]. En **Figure 3.18a-c**, nous illustrons également l'importance de l'utilisation de la précession, permettant d'étendre le nombre de réflexions

visibles sur les clichés de diffraction collectés. Du fait des similarités de structure des phases GST et Ge, la présence de réflexions de grand ordre est cruciale pour permettre une indexation fiable par ASTAR.

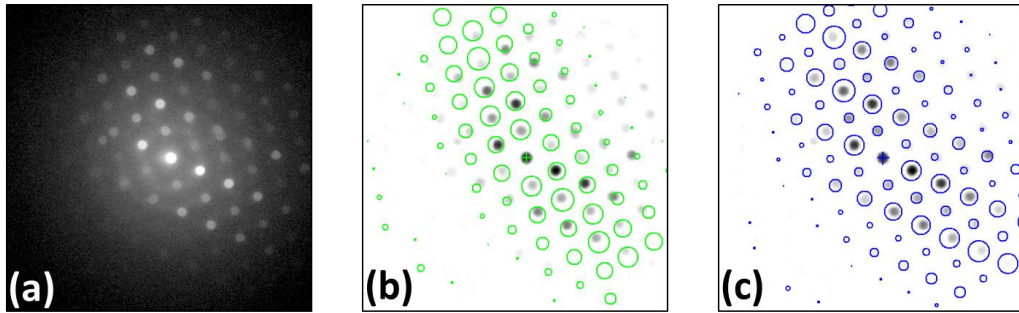


FIGURE 3.18 – Cliché de diffraction acquis sur la couche de GST de la cellule RESET-Fail et indexé comme du (b) Ge (indice de corrélation $Q=492$) ou du (c) $Ge_2Sb_2Te_5$ (indice de corrélation $Q=833$). Dans les images (b) et (c) les contrastes ont été inversés et les positions des disques de diffraction simulées ont été superposées au cliché expérimental. Comme indiqué par l'indice de corrélation, le cristal ici identifié n'a pas la structure d'un Ge.

En **Figure 3.19a**, nous montrons la cartographie d'indice de corrélation (Q) obtenue par ASTAR sur la cellule RESET-Pass. D'abord, nous observons un dôme amorphe situé au-dessus du filament de TiN. En effet, les clichés de diffraction extraits depuis cette zone (**Figure 3.19b**) présentent un fond diffus typique d'un matériau amorphe. Depuis la **Figure 3.19a** il est donc possible de réaliser une mesure du diamètre du dôme de 8 ± 2 nm. Cependant, il faut noter qu'il est probable que des parties cristallines couvrent partiellement le dôme amorphe, résultant en une sous-estimation de ce-dernier. Afin de souligner les aspects chimiques et morphologiques du dôme amorphe, la **Figure 3.19b** montre une image hyperspectrale STEM-EDX. Pour segmenter le dôme actif, l'indice de corrélation ASTAR a été utilisé afin de discriminer le dôme amorphe des zones cristallines. En effet, puisque les clichés amorphes ont une très mauvaise correspondance avec les clichés de diffraction simulés de Ge et de GST, leur indice de corrélation est très faible (≤ 50). Ensuite, un masque basé sur les intensités de rayons X collectées a été appliqué afin de séparer le GST amorphe du nitrure de silicium amorphe, comme résumé par l'organigramme en **Figure 3.17**. En **Figure 3.19c**, nous montrons le résultat de la quantification du dôme amorphe. Dans

ce diagramme ternaire, chaque point représente le résultat de la quantification d'un spectre EDX (i.e d'un pixel) extrait du dôme amorphe segmenté. Nous pouvons observer que le résultat obtenu reste proche de la ligne Sb_2Te_3-Ge qui est explorée dans le cadre du développement de mémoires à forte stabilité à haute température. Ceci est rendu possible par l'ajout de Ge dans le ternaire GST [Cheng 2011, Zuliani 2015]. Ces alliages, dont l'application visée est le secteur automobile, sont ceux d'intérêts dans cette étude. Alors, l'accord entre l'alliage Ge-GST et la composition affichée conforte la fiabilité de la quantification. Cependant, du fait de la superposition des cristaux de Ge et de GST formés, la méthode de segmentation appliquée pour délimiter et quantifier le dôme amorphe ne peut être appliquée pour déterminer par EDX la stœchiométrie du GST. En effet, puisque le signal EDX est moyenné par la distribution des grains traversés par le faisceau d'électrons incident dans chaque pixel, les spectres enregistrés sont une combinaison des signaux de Ge et GST qui doivent d'abord être démêlés afin de réaliser une quantification de la stœchiométrie du GST. L'étape de démêlage spectral, réalisée par VCA, est décrite dans la section suivante.

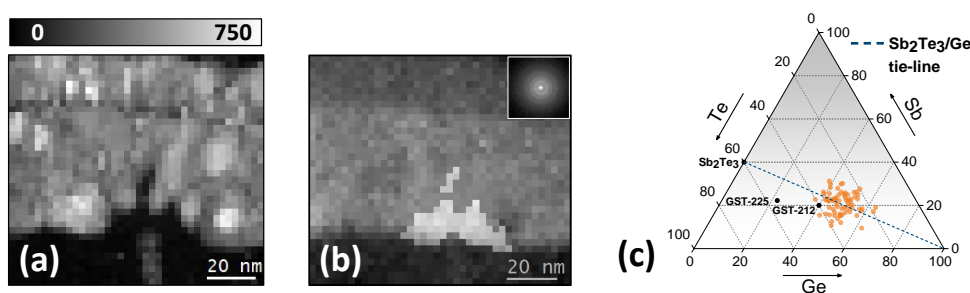


FIGURE 3.19 – (a) Indice de corrélation donné par le logiciel ASTAR, avec une vue sur le dôme amorphe segmenté par l'indice de corrélation ASTAR, les intensités EDX, et superposé sur l'image hyperspectrale STEM-EDX. Un cliché de diffraction typique du dôme amorphe est montré en (b). (c) donne le résultat de la quantification des spectres extraits du dôme amorphe.

La **Figure 3.20** montre les cinq composantes spectrales extraites par VCA et leur cartographie d'abondance. Comme mentionné, le nombre de composantes spectrales choisi pour réaliser pour VCA est en accord avec le diagramme d'éboullis obtenu par PCA et le nombre de phases attendues dans la zone d'acquisition. Ensuite, en comparant les signatures

spectrales, les cartographie d'abondance et l'architecture du dispositif (**Figure 3.16a**), les composantes peuvent être identifiées. Ainsi, les composantes 3, 4 et 5 correspondent à du nitrure de titane, du nitrure de silicium et un oxyde de silicium, respectivement. Les composantes 1 et 2, distribuées dans la couche de GST, sont des phases GST et Ge pure, respectivement. En effet, dans la signature spectrale de la composante 2, nous n'observons aucun pic de Sb-L ni de Te-L significatifs, ce qui indique que des cristaux de Ge purs se trouvent dans la couche de GST, comme indiqué par la XRD. On peut noter que la même phase de GST est détectée dans les deux cellules, montrant qu'aucune différence de stoechiométrie n'est détectée. Nous ajoutons que la VCA a également été réalisée sur les deux jeux de données, de manière séparée, aboutissant aux mêmes résultats. Dans chaque composante, nous pouvons observer des pics de Si-K, N-K, Mo-L, Cu-K. Tout d'abord, les pics de Cu-L et Mo-L sont générés par l'interaction du faisceau d'électrons avec le porte-échantillon et la pièce polaire du microscope. Par ailleurs, il est montré dans la littérature que les cellules PCRAM sont entourées de nitrure de silicium [Arnaud 2018] (**Figure 3.21**). De cette manière, la totalité de la couche de nitrure de silicium ne peut être retirée lors de l'amincissement de l'échantillon par faisceau d'ions focalisés. Afin de préserver la totalité du dispositif, et d'éviter tout endommagement, une fine couche de nitrure demeure des deux côtés de la lame TEM. Ceci explique alors les pics de Si-K et N-K observés sur chaque composante. Cependant, puisque la distribution de cette fine couche amorphe est homogène sur les zone étudiées (pas de composante supplémentaire trouvée par la VCA), cela n'a pas d'influence sur l'extraction des composantes spectrales par VCA. L'estimation de la phase GST, donnée en **Figure 3.20a**, est déterminée en prenant les spectres présentant plus de 90% de la plus grande valeur d'abondance de la phase de GST. Prenant en compte les incertitudes liées aux nombres de rayons X collectés (incertitude statistique) et à l'utilisation de k-facteurs théoriques, la composition mesurée est compatible avec la phase $Ge_2Sb_1Te_2$ (GST-212), rapportée par HY. Cheng [Cheng 2012]. La **Figure 3.20e** montre, dans un diagramme ternaire, la phase GST expérimentale et le GST-212.

Il faut cependant noter que l'existence de cette phase cristalline n'a jamais été démontrée. La forte teneur en Ge de cette phase pourrait provenir du Ge qui reste amorphe aux températures étudiées ($<300^\circ$). Par ailleurs, toutes les phases cubiques de GST sont basées sur un squelette similaire composé d'une alternance de plans compacts (111) de Te seul et d'un mélange Ge/Sb/V ajustable (V, pour vacancy). Pour cette raison, tous ces systèmes vérifient : $[Ge] + [Sb] < [Te]$.

Il faut noter que, dans le cas de notre étude, nous avons étudié des zones restreintes et localisées à proximité des filaments conducteurs du cellule. Or, ces zones sont propices à la création de GST amorphe. Lorsque superposé à une phase cristalline (Ge ou GST), l'amorphe ne peut être observé sur les clichés de diffraction. Il est donc probable que les spectres EDX collectés, et utilisés pour déterminer la composition de la phase cristalline de GST, soient impactés par du GST amorphe riche en Ge. Afin de confirmer la composition de la cristalline de GST, il serait judicieux d'analyser des zones éloignées des filaments de TiN, donc moins sensibles à la création d'une phase amorphe. Il devrait également être noté qu'un échantillon statistique plus important permettrait de confirmer définitivement la composition. Si une zone d'acquisition plus large apporterait cette statistique supplémentaire, cela n'a pas été réalisée ici.

Les **Figure 3.22a-b** montrent les cartographies d'indice de corrélation et de phase obtenues sur la cellule RESET-Pass. Nous observons d'abord que, en dépit des similarités de structure des phases Ge et GST, ces deux phases sont détectées. Ce résultat est donc en accord avec les analyses DRX et le mécanisme de séparation de phase observé dans les matériaux Ge-GST [Privitera 2018]. De plus, en comparant les cartographies ASTAR aux cartographies d'abondances des composantes Ge et GST présentées en **Figure 3.22c-d** nous observons un bon accord. Cette observation est confirmée par les clichés de diffractions extraits des positions 1, 2 et 3 (**Figure 3.22e-n**), que nous nommerons DP1, DP2 et DP3 dans la suite de ce paragraphe. Le cliché DP1, extrait d'une zone riche en GST d'après la VCA, ne laisse apparaître qu'un seul réseau de diffraction identifié comme du $Ge_2Sb_2Te_5$. Ceci confirme qu'une seule phase est présente ou extrêmement dominante dans cette zone. Dans le

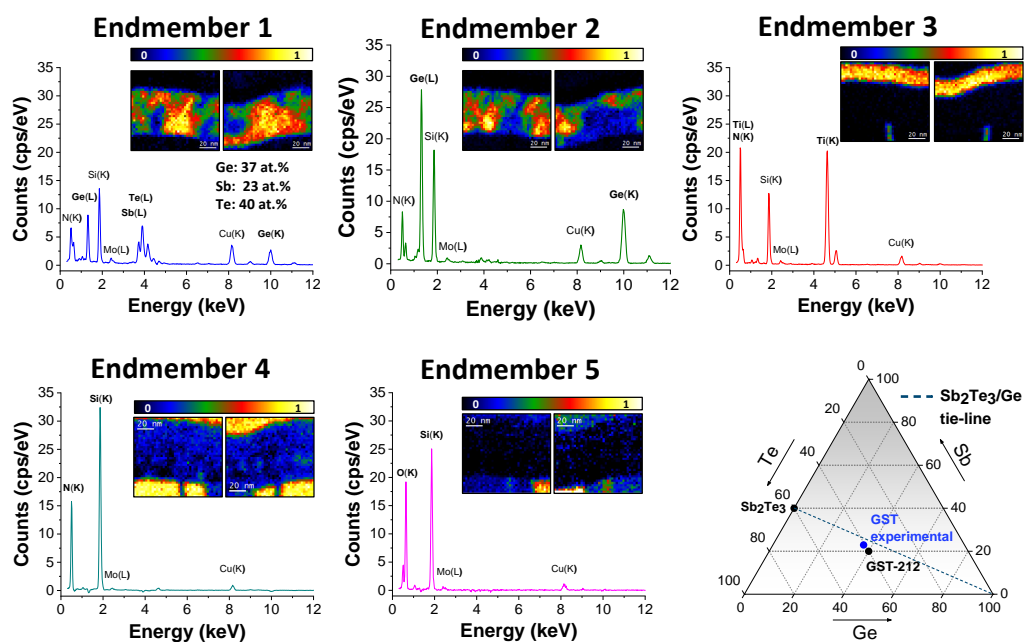


FIGURE 3.20 – Composantes spectrales extraites par VCA. Les signatures spectrales 1 et 2 peuvent être associées à des phases GST et Ge purs, respectivement. Pour estimer la composition de la phase GST affichée dans le diagramme ternaire, nous avons quantifié les spectres présentant plus de 90% de la plus grande abondance de la phase GST. Les signatures spectrales 3 à 5 correspondent à des phases de nitrure de titane, de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium, respectivement. Le diagramme ternaire renseigne la composition de la phase GST expérimentale (signature spectrale 1) et du GST-212.

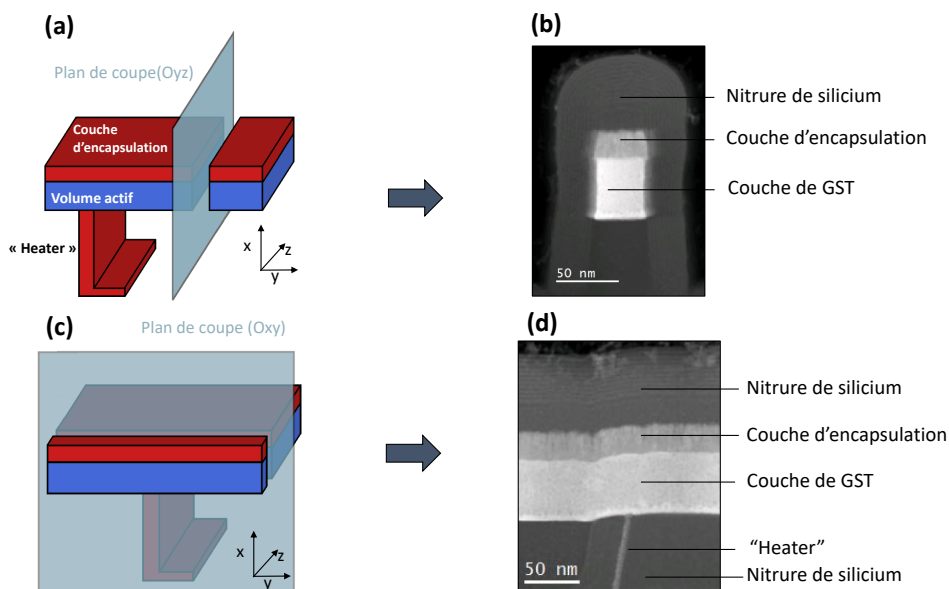


FIGURE 3.21 – (a,c) Schémas d'une mémoire PCM et (b,d) vues TEM correspondantes au plan de coupe dessiné. Ces images mettent en avant l'encapsulation du point mémoire par du nitrure de silicium.

cliché DP2, deux réseaux distincts sont observés, l'un identifié comme du $Ge_2Sb_2Te_5$ et l'autre comme du Ge. Ceci est en accord avec les résultats de la VCA qui identifie un mélange des deux phases. Le dernier cliché de diffraction, extrait en bordure de la zone amorphe ne présente qu'un réseau de diffraction, identifié comme du Ge. Même si un seul réseau est visible sur ce cliché, il est très probable que du GST amorphe soit présent dans l'épaisseur de la lame, expliquant le mélange de GST et Ge détecté par la VCA. Avec ce dernier cliché de diffraction, nous pouvons cependant observer que les réseaux de diffraction présents sur les clichés DP1 et DP3 se superposent dans DP2 avec la même orientation. Cela confirme la séparation de phase détectée par XRD et leur superposition dans l'épaisseur de la lame.

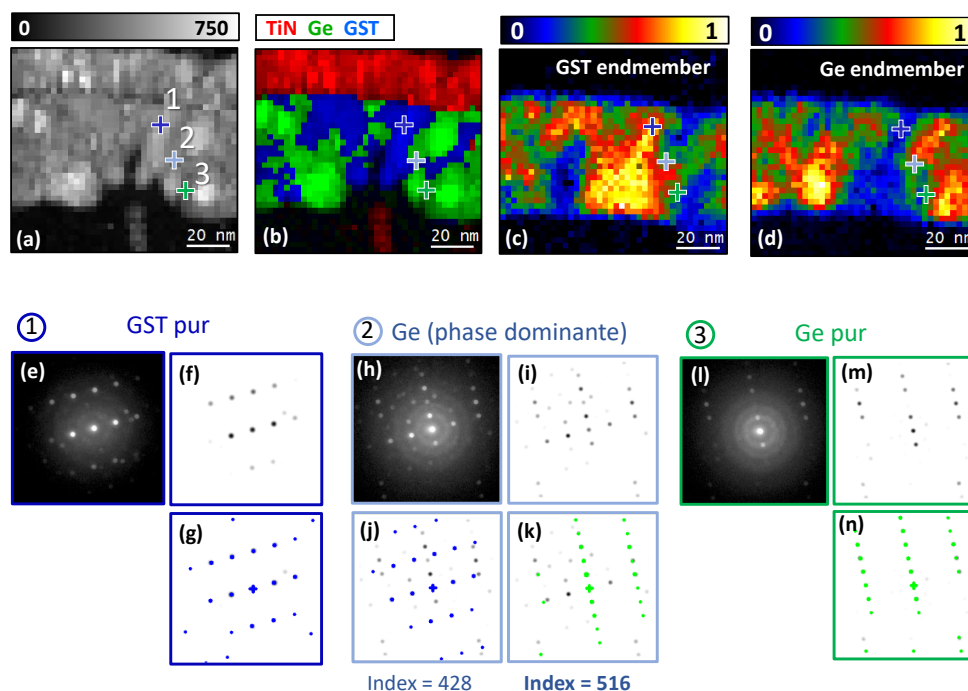


FIGURE 3.22 – Cartographies (a) d'indice de corrélation, (b) de phase obtenues par ASTAR sur la cellule RESET-Pass. (c) Cartographies d'abondance des composantes (c) GST et (d) Ge obtenues par VCA. (e, h, l) montrant les clichés de diffraction extraits des position 1, 2 et 3 respectivement. Dans (f, i, m), les contrastes des clichés de diffraction ont été inversés, et les clichés simulés de GST (bleu) et Ge (vert) y sont superposés en (g, j) et (k, n), respectivement.

Les **Figure 3.23a-b** montrent les cartographies d'indice de corrélation et de phase obtenues sur la cellule RESET-Fail. Comme dans

la **Figure 3.23b**, des grains de Ge et de GST sont détectés dans la couche polycristalline de GST. Cependant, nous pouvons noter la présence d'un large grain de GST localisé au-dessus du filament de nitrure de titane, en comparaison à l'analyse précédente, et qu'une plus faible abondance de Ge est mesurée dans cette zone. La région active de la cellule RESET-Fail est très proche de la phase GST-212. Par ailleurs, cette cellule contient soit un dôme amorphe trop petit pour être détecté, soit n'est pas amorphisée. Dans les deux cas, cette observation corrobore la faible résistivité mesurée sur la cellule RESET-Fail. De plus, nous trouvons un excellent accord entre les résultats de phase donnée par ASTAR et ceux donnés par la VCA (**Figure 3.23c-d**). En **Figure 3.23e-n**, nous présentons trois clichés de diffractions, extraits des positions 1, 2 et 3, et nommés DP1, DP2 et DP3 pour la suite de ce paragraphe. Si nous commençons par analyser le clichés DP3, nous observons qu'un seul réseau de diffraction est observable et identifié comme du GST, alors que deux réseaux sont observables dans DP2 (Ge et GST). Dans DP2, la phase GST présente un score d'indexation plus important que la phase Ge. Elle est donc détectée comme dominante, et ASTAR est donc en accord avec les résultats de la VCA. Le cliché DP1, pour sa part est extrait d'une zone détectée riche en Ge par la VCA. Sur le cliché de diffraction, nous observons les deux mêmes réseaux que sur DP2, mais avec des intensités relatives différentes. En effet, une partie du réseau du GST est moins visible que sur DP2, ce qui conduit à une détection de la phase Ge comme phase dominante. Ici encore, la VCA et ASTAR détecte la même phase dominante. A travers l'analyse de ces clichés de diffraction, nous démontrons donc qu'une ségrégation et une superposition de phase est également observée dans la cellule RESET-Fail, en accord avec la XRD. Ces analyses illustrent également l'accord entre la diffraction et les résultats VCA, confortant la fiabilité du démélange réalisé par la VCA dans cette étude.

3.2.4 Discussion

La **Figure 3.24** résume les principaux résultats de notre étude. On y montre (i) la stœchiométrie de la phase GST cristalline estimée par

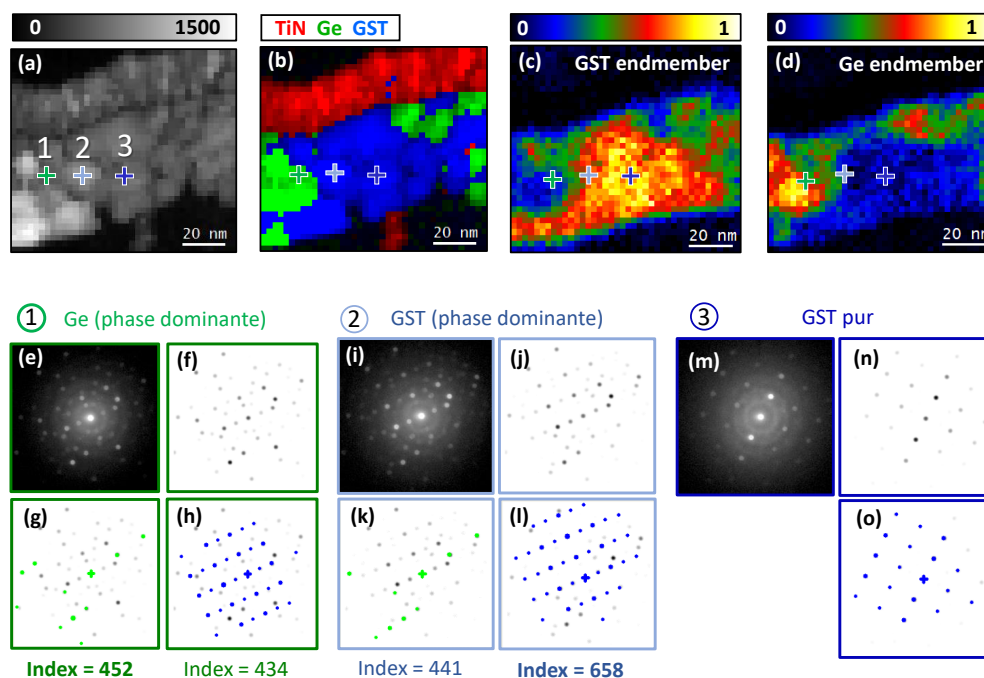


FIGURE 3.23 – Cartographies (a) d'indice de corrélation, (b) de phase obtenues par ASTAR sur la cellule RESET-Pass. (c) Cartographies d'abondance des composants (c) GST et (d) Ge obtenues par VCA. (e, i, m) montrant les clichés de diffraction extraits des position 1, 2 et 3 respectivement. Dans (f, j, n), les contrastes des clichés de diffraction ont été inversés, et les clichés simulés de GST (bleu) et Ge (vert) y sont superposés en (h, l, o) et (g, k), respectivement.

VCA dans les deux cellules, (ii) la composition du dôme amorphe de la cellule RESET-Pass (moyenne des points de la **Figure 3.19c**) et (iii) la composition de la zone active de la cellule RESET-Fail occupée par un large grain de GST. Une mise en relation de ces résultats permet d'observer que la phase cristalline détectée dans chaque cellule, et mesurée par la VCA, est enrichie en Ge dans la zone active de la cellule RESET-Pass, alors que le cœur de la cellule RESET-Fail est occupé par un large grain de GST. Nous rappelons, comme expliqué dans [Sousa 2015, Palumbo 2017], que l'opération d'initialisation des cellules permet de passer d'un état hautement résistif des cellules vierges à un état de fonctionnement stable (i.e permettant une transition réversible des PCM). Cette opération fonctionne par la réorganisation atomique qui se déroule dans le volume actif de la cellule. Cette étape aboutit à la formation d'un chemin conducteur entre le filament de nitrure de titane

et l'électrode supérieure, amenant une migration des atomes de Ge vers la périphérie du volume fondu, comme montré par la **Figure 3.23b**. Le taux de Ge supérieur trouvé dans le volume actif de la cellule démontre sa capacité à supporter des températures environnantes plus élevées, ce qui est nécessaire pour la satisfaire le cahier des charges de l'industrie automobile. D'après la littérature, un alliage avec de cette composition possède une température de cristallisation supérieure à 250°C [Palumbo 2017], ce qui permet de répondre au cahier des charges fixé. Les résultats de la VCA montrent que la même phase cristalline de GST est trouvée dans les deux cellules RESET-Pass et RESET-Fail. Cependant, nous pouvons observer que leur distribution spatiale est différente dans les deux cas. La cellule RESET-Pass est constituée d'une multitude de petits grains de Ge et de GST, ainsi que d'une zone active de GST-212 enrichi en Ge, alors que la cellule RESET-Fail est constituée d'un large grain de GST au-dessus de filament de nitrure de titane et qui occupe la majeure partie de la zone d'acquisition. Ce résultat soutient l'idée que les propriétés d'un matériau GST enrichi en Ge ne provient pas de la formation d'une phase spécifique mais de la diffusion atomique [Agati 2019] et de la distribution des phases présentes. De plus, le grain de GST formé dans la zone active de la cellule RESET-Fail, qui correspond aussi à une plus grande zone appauvrie en Ge par rapport à la cellule RESET-Pass, est compatible avec un phénomène de "dépassement" du courant ("overshoot") appliqué lors de l'étape d'initialisation. Nous pensons que la présence d'une région localement plus riche en Ge au-dessus du filament de TiN, apparu après la première ségrégation du GST durant le premier recuit à haute température [Crespi 2015], requiert une plus grande tension par rapport à une cellule standard. Cela signifie qu'un courant plus important lors de cette étape génère un effet thermique plus important, et donc une expulsion de Ge plus importante d'une zone fondue plus large. Cette hypothèse est en accord avec les résultats montrés en [Privitera 2018], où la surface (i.e le volume) de la région appauvrie en Ge croît linéairement avec le courant d'initialisation appliqué. La composition finale d'un tel volume actif est plus pauvre en Ge et plus riche en Sb, connue pour nécessiter un courant de

programmation vers l'état RESET plus important [Navarro 2019]. Cela pourrait expliquer l'absence d'observation de dôme amorphe dans la cellule RESET-Fail, qui aurait nécessité un courant de programmation plus important pour être crée, par rapport à la cellule RESET-Pass. Les matériaux GST enrichis en Ge présentant à la fois des changements de structure et de chimie à l'échelle nanométrique, une corrélation exacte entre les signaux de diffraction et EDX présente d'important bénéfices. Au travers de l'application d'un système d'acquisition simultanée PED-EDX, nous avons couplé le démélange hyperspectral, nous montrons qu'une meilleure caractérisation des cellules PCM a été réalisée. Nous avons ainsi pu caractériser le dôme amorphe de la cellule RESET-Pass (taille, composition), et déterminer la stœchiométrie de la phase GST formée. Cette méthode pourrait également être appliquée pour étudier l'effet du cyclage sur les cellules, ou bien contrôler les cellules à différentes étapes de leur procédé de fabrication.

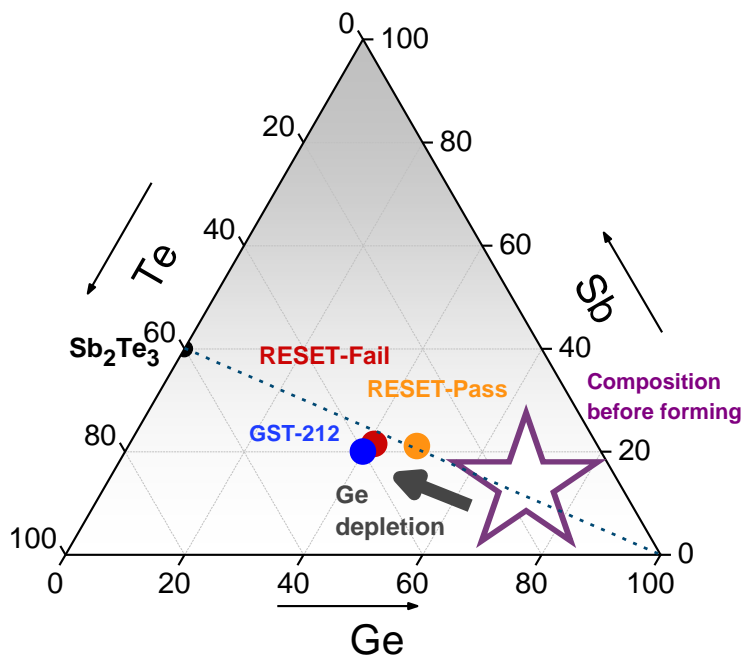


FIGURE 3.24 – Diagramme ternaire faisant apparaître les compositions des zones actives des cellules RESET-Pass et RESET-Fail. La composition de la région active de la cellule RESET-Pass est calculée en quantifiant la somme des spectres EDX extrait du dôme amorphe (voir Fig 5.2.4c). Pour la cellule RESET-Fail, nous donnant la quantification du grain de GST situé au-dessus du filament de nitrure de titane.

3.2.5 Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié l'opération de programmation de l'état RESET de matériaux GST enrichi en Ge utilisés pour la fabrication de composant PCRAM. En appliquant le système d'acquisition simultanée PED/EDX développé dans cette thèse, nous avons déterminé l'origine d'une défaillance de l'opération de RESET qui peut se produire après un recuit à haute température. En particulier, nous avons démontré qu'une composition différente (moins riche en Ge) s'est formée dans la zone active de la cellule RESET-Fail, par rapport à la cellule RESET-Pass. En utilisant une technique de démélange spectrale (VCA), nous avons détecté la même phase cristalline GST dans les deux cellules. Cependant, le maintien d'une concentration en Ge plus importante au cœur de la cellule RESET-Pass atteste de sa capacité à supporter des températures élevées, ce qui est nécessaire pour répondre au besoin du secteur automobile. Nous avons également observé qu'un large grain de GST occupe la majeure partie de la zone d'acquisition de la cellule RESET-Fail, suggérant qu'une trop importante quantité de Ge a été expulsée de cette zone lors de l'opération d'initialisation de la cellule.

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons décrit la mise en place d'un nouveau système d'acquisition, synchronisant pour la première fois les techniques de diffraction électronique et de spectroscopie des rayons X par dispersion en énergie (EDX), en mode précession. La diffraction électronique en mode précession est une technique référence pour la réalisation de cartographie de déformation ou de microstructure, alors que l'EDX permet une analyse précise de la chimie de l'échantillon. Ce système d'acquisition, mis en œuvre par le développement d'un script, a été développé afin de répondre aux besoins de caractérisation qui accompagnent la complexification des composants et leur miniaturisation. Dans ces travaux, il a été appliqué sur deux problématiques majeures que rencontre la microélectronique. La première application porte sur l'étude de l'état de déformation des systèmes $Ge_{1-x}Sn_x$, dont l'enjeu d'intégration monolithique est essentiel pour la photonique sur silicium. La seconde application concerne la compréhension des mécanismes de programmation des mémoires à changement de phase, composant soumis au strict cahier des charges du secteur automobile. Ce travail aura nécessité un travail préalable de recherches bibliographiques permettant de déterminer des conditions optimales d'acquisition pour chacune des deux techniques.

Dans le chapitre 1, nous avons comparé plusieurs techniques de microscopie en transmission permettant de réaliser des cartographies de déformation. À l'issue de ce travail, nous avons justifié le choix d'appliquer la PED dans nos travaux qui, de par l'acquisition point par point et son application en axe de zone, peut être combinée à l'EDX sur des dispositifs de la microélectronique. À la suite de cela, nous avons détaillé

le fonctionnement de la technique ASTAR, qui permet de réaliser des analyses de microstructure par application de la PED dans des conditions proches de celles utilisées pour la mesure de déformation. Ainsi, nous avons mis en évidence que la PED peut être combinée à l'EDX dans le cadre d'une étude portant sur la déformation ou sur l'analyse microstructurale. Enfin, nous avons détaillé les principes théoriques sur lesquels se base l'EDX, et plus particulièrement les méthodes de quantification utilisées dans nos travaux.

A la suite de cela, dans le chapitre 2, nous avons présenté les apports méthodologiques de nos travaux. Nous avons d'abord mis en évidence la forte influence de l'effet de canalisation sur la quantification EDX lors d'une acquisition simultanée PED-EDX et la nécessité de le corriger. Pour cela, nous nous sommes attachés à donner une vue générale des conditions expérimentales et des caractéristiques de l'échantillon qui influencent l'effet de canalisation des électrons. Nous avons également discuté la possibilité de corriger cet effet lors d'une acquisition par l'application de coefficients de correction mesurés expérimentalement.

Ensuite, nous avons détaillé la mise en place d'une acquisition simultanée PED-EDX, tant du point de vue du codage que de sa mise en œuvre dans le microscope. Pour cela, nous avons d'abord décrit le codage des étapes clefs de l'acquisition, à savoir : (i) déplacement du faisceau et la synchronisation des acquisitions (ii) CCD et (iii) EDX. Nous avons ensuite présenté les configurations du TEM explorées et permettant de satisfaire une acquisition simultanée PED-EDX pour les différentes applications visées : caractérisation de la microstructure, mesure de déformation ou d'épaisseur. Dans ce chapitre, nous avons donc réalisé la mise en place d'une acquisition simultanée PED-EDX avant de l'appliquer sur des échantillons.

Enfin, nous avons présenté la mise en œuvre du système PED-EDX sur un échantillon de référence. Cet échantillon, composé d'un substrat silicium et de quatre fines couches de SiGe de différentes compositions, présente l'avantage d'avoir été caractérisé par de multiples techniques. Sur cet échantillon, nous avons démontré le bon fonctionnement du

script pour la réalisation d'une acquisition simultanée PED-EDX. En appliquant des coefficients de correction de l'effet de canalisation, mesurés expérimentalement, nous avons montré que les quantifications EDX obtenues étaient compatibles avec celles mesurées par analyse SIMS. Par ailleurs, afin de valider nos résultats, une simulation COMSOL de l'échantillon a été réalisée en prenant comme concentration de Ge celles mesurées par EDX dans les différentes couches. De cette manière nous avons pu montrer que la mesure de déformations réalisée par PED était également cohérente avec les simulations.

Dans le chapitre 3, nous avons appliqué le couplage PED-EDX sur deux problématiques actuelles de la microélectronique. D'abord, nous avons montré qu'en disposant des informations de chimie et de déformations, une analyse fine de l'évolution de l'état mécanique des matériaux $Ge_{1-x}Sn_x$ est réalisable. D'abord, nous avons montré qu'en combinant les informations de chimie et de déformations, des paramètres essentiels tels que la relaxation ou la déformation matériau peuvent être mesurés précisément et cartographiés. Dans notre étude, nous avons pu mettre en évidence que le matériau était complètement relaxé au niveau des interfaces des différentes couches de $Ge_{1-x}Sn_x$. Finalement, nous avons confirmé que la couche optiquement active ($Ge_{0.84}Sn_{0.16}$) de la structure *step-graded* n'avait pas relaxé plastiquement (i.e pas de formation de dislocation). Cet état cristallin, qui est celui recherché pour cette couche, est permis par la relaxation graduelle générée par l'hétérostructure.

Dans un second temps, nous avons étudié l'opération de programmation de l'état RESET de matériaux GST enrichi en Ge et utilisés pour la fabrication de composant PCRAM. Pour cela, deux cellules programmées vers l'état RESET ont été étudiées : une cellule correctement programmée et une cellule dysfonctionnelle. Cette analyse, réalisée sur un matériau polycristallin, s'affranchit donc des problématiques de canalisation qui surviennent sur un système épitaxié étudié en axe de zone. Elle permet également d'illustrer l'intérêt d'un système d'acquisition simultanée PED-EDX pour l'étude de microstructure. Dans notre étude, en combinant une analyse ASTAR et EDX, nous décrivons un scénario

expliquant l'origine d'une défaillance de la programmation vers l'opération de RESET d'une cellule étudiée. Nos résultats montrent qu'une composition différente (moins riche en Ge) s'est formée dans la zone active de la cellule dysfonctionnelle, par rapport à la cellule fonctionnelle. Ensuite, en utilisant une technique de démélange spectrale (VCA), nous montrons que la même phase cristalline de GST est détectée dans les deux cellules. Cependant, l'analyse illustre qu'une concentration en Ge plus élevée a été maintenue au centre de la cellule fonctionnelle, lui permettant de supporter des températures élevées. Dans la cellule dysfonctionnelle, nous avons mis en évidence qu'un large grain de GST occupe la majeure partie de la zone d'acquisition de la cellule, suggérant qu'une trop importante quantité de Ge a été expulsée de cette zone lors de l'opération d'initialisation de la cellule.

Perspectives

Le système PED-EDX développé a été utilisé sur deux problématiques au cours de cette thèse. De cette manière, nous avons pu illustrer les bénéfices d'un couplage entre information chimique et analyse de déformation ou de microstructure. Dans le cadre d'une analyse de déformation, nous avons pu voir que le bénéfice d'une corrélation exacte avec une information chimique trouve toute son importance lorsque la chimie du matériau évolue sur la zone scannée. Une analyse PED-EDX sera donc particulièrement utile à des matériaux de composition hétérogène ou soumis à des phénomènes de diffusion d'espèces chimiques. A titre d'exemple, l'analyse de cellules photovoltaïques basées sur l'alliage CdTe permettrait de mieux étudier la ségrégation du Br aux joints de grains et au niveau des défauts lorsque ce dernier est déposé sous forme de film de $CdBr_2$. L'utilisation de ce système d'acquisition pourrait également être étendu à d'autres aspects de la matière condensée. Nous pensons notamment qu'il trouverait son utilité dans la métallurgie en apportant une meilleure caractérisation des phases précipitées dans une matrice.

Ensuite, du point de vue algorithmique, le script développé pourrait être amélioré de plusieurs manières. Cependant, la limitation principale de celui-ci provient du nombre limité de fonctions disponible pour contrôler le microscope et de leur temps d'exécution. Cette contrainte limite particulièrement l'application de ce script et expose les acquisitions aux effets de dérive mécanique des échantillons en rallongeant la durée d'acquisition. Parmi les limitations restantes, dont certaines ont été discutées dans ce manuscrit, des développements de correction de dérive ou de modes multiframe seraient bénéfiques. L'intégration d'un

système PED-EDX dans un logiciel constructeur permettrait de lever ces limites et de faciliter la mise en œuvre d'une telle acquisition. De cette manière, de plus grands échantillons statistiques pourraient être collectés. L'utilisation d'algorithmes de démelange spectral, comme présentée dans l'étude portant sur les PCRAM, serait d'autant plus pertinente dans ce cas.

Enfin, une étude portant sur les effets de canalisation des électrons nous a permis de synthétiser une importante partie des paramètres expérimentaux qui ont une influence sur ce phénomène. Dans ce chapitre, nous proposons d'ajouter un paramètre de correction de cet effet, mesurable par l'établissement de ratio d'intensité en et hors condition de canalisation. Comme nous avons pu le montrer, de tels ratios dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux, ce qui rend leur application d'un échantillon à l'autre complexe. Afin de résoudre ce problème, des logiciels de simulations tels que μ STEM semblent permettre de prédire l'influence de l'effet de canalisation sur les émissions de rayons X. Si l'état de l'art ne renseigne son utilisation que sur un seul échantillon de $SrTiO_3$, ces résultats semblent prometteurs. La confirmation de son bon fonctionnement sur d'autres échantillons pourraient offrir une solution à la correction de l'effet de canalisation.

Annexe A

Structure électronique et transitions

La description de la structure électronique, c'est à dire la répartition des électrons dans l'atome, peut être réalisée à partir de quatre nombre quantiques n , l , m_l et m_s :

- n : est le nombre quantique principal. Il définit la couche électronique. Ainsi, $n = 1$ pour la raie K, $n = 2$ pour la raie L, etc ;

- l : le nombre quantique secondaire. Il peut prendre n'importe quel valeur entière comprise entre 0 et $n - 1$. Il rend compte de la forme de l'orbitale ;

- m_l : le nombre quantique magnétique. Il peut prendre n'importe quel valeur entière comprise entre $-l$ et l . Il détermine l'orientation des orbitales ;

- m_s : qui rend compte du spin. Il peut prendre les valeurs $-\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}$.

Ainsi, à l'aide des nombres n , l et m_l , on peut définir une orbitale atomique et une couche (K, L, M...) correspond à un numéro n . Cependant, les valeurs de l vont définir des sous niveaux électroniques, correspondant aux raies K_α , K_β , etc. Ainsi, chaque raie visible sur un spectre EDX correspond à une somme de sous niveaux électroniques ayant des énergies proches, mais distinctes. Ainsi, nous pouvons dire qu'une raie caractéristique est en fait la somme de sous raies caractéristiques.

De manière générale, les transitions réalisables, celles qui vont faire apparaître des pics sur les spectres, sont celles qui permettent une va-

riation du nombre l d'une unité :

$$\Delta l = \pm 1 \quad (\text{A.1}) \qquad \Delta m_s = 0 \quad (\text{A.2})$$

Lorsque l'on regroupe des sous raies en un paquet (raie K, L, M), on fait alors l'approximation qu'elles ont la même énergie, et donc le même coefficient d'absorption massique. Or, au vu des discontinuités de l'absorption, notamment à basse énergie, cette hypothèse peut s'avérer fautive. C'est notamment le cas pour la raie L du titane, étudiée au cours de stage.

Annexe B

Calcul du coefficient d'absorption des rayons X dans une lame mince

Lorsqu'un rayon X est émis au sein d'un échantillon, celui ci va traverser jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres de matière. Durant sa traversée, les rayons X vont pouvoir exciter de nouveaux électrons d'atomes voisins (on parle de fluorescence) qui vont émettre un nouveau rayon X ou un électron d'Auger. Aussi, alors qu'ils traversent de la matière, le nombre de rayons X diminue. Ce phénomène peut être décrit par la loi d'absorption de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp -\left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho z\right] \quad (\text{B.1})$$

Avec I_0 l'intensité du faisceau généré (nombre de rayons X générés au niveau du faisceau incident d'électrons), I l'intensité du faisceau émis (nombre de rayons X captés par les détecteurs), $\frac{\mu}{\rho}$ le coefficient d'absorption massique (en cm^2/g), z l'épaisseur traversée (en cm) et ρ la masse volumique (g/cm^3).

Si l'on souhaite appliquer cette loi à un échantillon mince il faut procéder par intégration. On peut alors considérer un échantillon d'épaisseur t avec des détecteurs placés à un angle α défini sur la figure B.1. En notant N^{mis} le nombre de rayons X capté par les détecteurs, on a alors :

$$N^{emis} = \int_0^t \frac{dN}{dz} \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho d(z)\right] dz \quad (\text{B.2})$$

De plus, d'après la **Figure B.1** :

$$d(z) = \frac{z}{\sin(\alpha)} \quad (\text{B.3})$$

Et, en faisant l'hypothèse d'une génération de rayons X constante le long de la section de l'échantillon :

$$\frac{dN}{dz} = \frac{N^{gnr}}{t} \quad (\text{B.4})$$

On peut alors réaliser l'intégration de l'équation (B.2) :

$$N^{emis} = \frac{N^{gnr}}{t} \int_0^t \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho \frac{z}{\sin(\alpha)}\right] dz \quad (\text{B.5})$$

Sachant que le coefficient d'absorption est donné par le rapport de l'intensité du rayonnement émis sur l'intensité du rayonnement généré, on a alors :

$$\frac{N^{mis}}{N^{gnr}} = \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho t \operatorname{cosec}(\alpha)\right]}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho t \operatorname{cosec}(\alpha)} \quad (\text{B.6})$$

Dans le cadre de la quantification, nous ferons notamment appel au coefficient de correction de l'absorption, qui est simplement l'inverse du résultat précédent. C'est à dire :

$$A = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho t \operatorname{cosec}(\alpha)}{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho t \operatorname{cosec}(\alpha)\right]} \quad (\text{B.7})$$

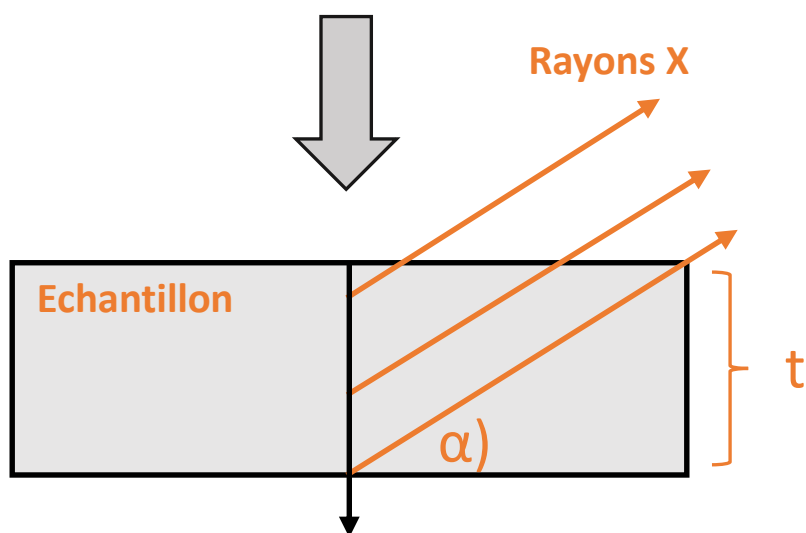


FIGURE B.1 – Schéma d'un échantillon exposé au faisceau d'électrons. Sur ce schéma, α désigne l'angle d'émergence des rayons X et t l'épaisseur de l'échantillon.

Annexe C

Approximation de la distribution en profondeur du rayonnement X par un profil quadrilatéral

La détermination de coefficient d'absorption est une étape cruciale, en particulier lorsque l'on souhaite travailler avec des éléments légers pour lesquels ce coefficient est très élevé. Il devient alors important d'évaluer précisément la distribution en profondeur du rayonnement X. Les travaux de V.D. Scott et G. Love montre qu'une approximation d'un profil quadrilatéral, au lieu d'un profil rectangulaire, permet d'obtenir une importante amélioration de la précision des résultat. L'approximation du profil de distribution est notée $\phi(\rho z)$. Afin de réaliser un profil plus précis, G. Love, D. Sewell et V. Scott proposent d'utiliser les points représentés sur la figure C.1 [G. Love 1984] :

- A(0, $\phi(0)$) ;
- Le point B correspondant à la valeur maximale atteinte par $\phi(\rho z)$, notée $\phi(\rho z_m)$;
- C(ρz_n , 0), qui se trouve proche du pied du pic.

Cependant, comme il est précisé dans l'article [G. Love 1984], le point C n'est pas facile à placer et le profil ainsi mis en place ne prend pas en compte $\bar{\rho z}$, la profondeur moyenne de génération des rayons X. Pour pallier à cela, G. Love, D. Sewell et V. Scott, ont exprimé ρz_n en fonction de $\bar{\rho z}$, $\phi(0)$, $\phi(\rho z_m)$ et ρz_m . Cette expression, basée sur des considéra-

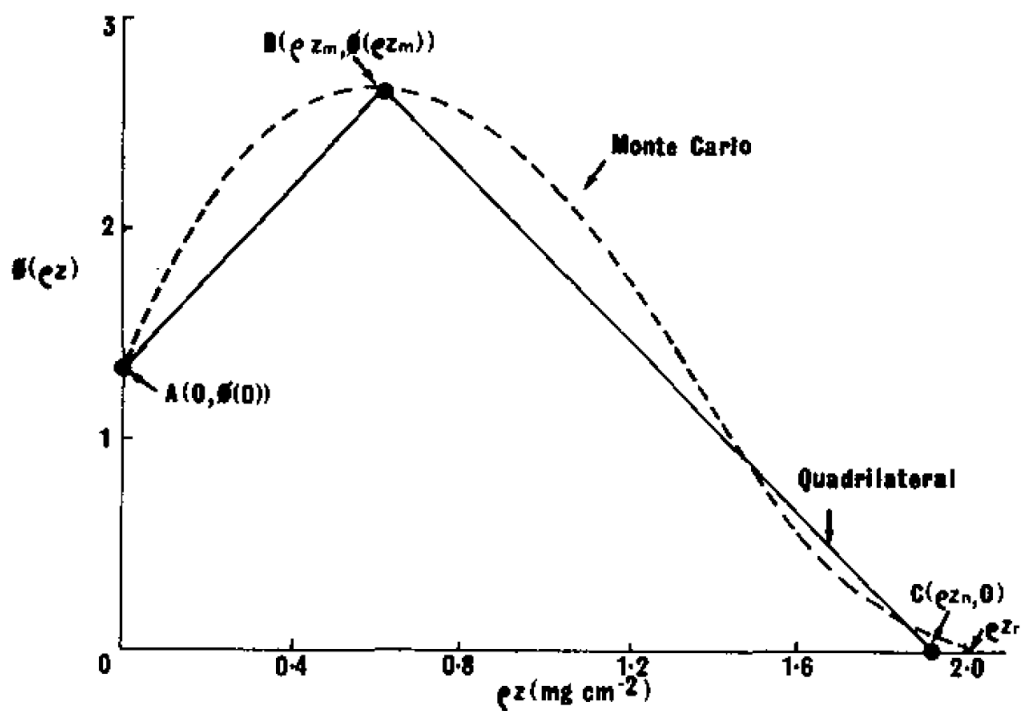


FIGURE C.1 – Profil quadrilatéral. Extrait de de G. Love, D. Sewell et V. Scott, An improved absorption correction for quantitative analysis, 1984 [G. Love 1984]

tions géométriques, permet ainsi d'obtenir une expression de $f(\chi)$, le coefficient de correction de l'absorption [G. Love 1984] :

$$f(\chi) = 2(m(n - m)(m + kn)\chi^2)^{-1}((n - kn - m) \exp(-\chi m) + km \exp(-\chi n) + \chi(mn - m^2) + kn - n - km + m) \quad (C.1)$$

Avec $k = \frac{\phi(\rho z_m)}{\phi(0)}$, $m = \rho z_m$ et $n = \rho z_n$.

Annexe D

Utilisation de la fonction CM_AcquireImage

Listing D.1 – C++ code using listings

```
1 image CCDAcquire(number expTime){
2
3     realImage img1, img2
4     number width, height
5     number bin1, bin2, binx, biny
6     number processing // 3 = correction du courant électrique résiduel et
7                       // gain, 2 = correction du courant électrique résiduel uniquement, 1
8                       // = par de correction du courant électrique résiduel ni gain.
9     number bytes
10    object acq_params
11    number dobreak
12    number a,b
13    number tstart, t1, t2, t3, t4, t5, t6, t7
14
15    tstart = GetHighResTickCount()
16    // Arrête la caméra si elle est en fonctionnement (mode "view")
17    CM_StopCurrentCameraViewer( 0 )
18
19    // Détection de la caméra
20    object camera = CM_GetCurrentCamera()
21
22    // Vérifie si la caméra est insérée
23    number inserted = CM_GetCameraInserted(camera)
24
25    // Cherche les paramètres choisis par l'utilisateur :
26    acq_params = CM_GetCameraAcquisitionParameterSet(camera, "Imaging", "
27                Acquire", "Record", 0)
28    CM_CCD_GetSize(camera, width, height)
29    CM_GetBinning(acq_params, bin1, bin2)
30
31    // Application des valeurs de binning
32    width=width/bin1
33    height=height/bin2
34}
```



```
32 // Test si le gain est normalise. S'il ne l'est pas, on le normalise
33
34 if (processing != 3){
35     CM_SetProcessing(acq_params, 3)
36 }
37
38 SetPersistentNumberNote("HW_V:Exposure time",expTime)
39
40 // Cherche le nombre de bytes utilises
41 if (!GetPersistentNumberNote("HW_V:Acquisition bytes (2 or 4)",bytes)){
42     SetPersistentNumberNote("HW_V:Acquisition bytes (2 or 4)",4);
43 }
44
45 if (bytes != 2 && bytes != 4) {SetPersistentNumberNote("HW_V:
46     Acquisition bytes (2 or 4)",4); GetPersistentNumberNote("HW_V:
47     Acquisition bytes (2 or 4)",bytes);
48 }
49 if (bytes == 2){
50     img1 := IntegerImage("Current_image",2,1,width,height)
51 }
52 else{
53     img1 := RealImage("Current_image",4,width,height)
54 }
55
56 // Acquisition par la CCD
57 try{
58     CM_AcquireImage(camera, acq_params, img1)
59 }
60
61 catch{
62     showAlert("Unable to make option 1 work",2)
63     dobreak=1
64 }
65
66 return img1
67 }
```

Annexe E

Capture du mode « View » de la caméra

Listing E.1 – C++ code using listings

```
1 image CCDacquisition(number acqTime){
2
3     Image CcdView, CcdView_temp, DPImage
4     number ExpTime, t5, delTime
5
6     //Selection de la fenetre d'acquisition View de la CCD
7     GetOneImageWithPrompt("CCD view image", "Select", CcdView_temp)
8     CcdView := GetNamedImage(GetName(CcdView_temp))
9
10    //Creation du fichier dans lequel le fichier va etre enregistre
11    DPimage = CcdView*0
12
13    //Tant que le temps d'acquisition voulu (acqTime), est inferieur
14    // au temps d'acquisition delTime
15    While (delTime<acqTime){
16        //Cliche enregistre = cliche enregistre + CcdView
17        DPimage = DPimage + CcdView
18        //On attend que la camera rafraichisse
19        Sleep(ExpTime)
20        //On mesure le temps ecoule
21        t5 = GetHighResTickCount()
22        delTime=CalcHighResSecondsBetween(t4, t5)
23    }
24    return DPimage
25 }
```

Annexe F

Boucle du code synchronisant les acquisitions CCD et EDX.

Pour des raisons de lisibilité, une partie de code a été retirée, indiqué par "[...]". La partie retirée gère la sauvegarde des fichiers et des "TAG" attribués à chaque fichier. Les TAG sont des notes permettant de sauvegarder des informations, de faciliter la reconnaissance des données comme spectre EDX ou cliché de diffraction par le logiciel Digital Micrograph.

Listing F.1 – C++ code using listings

```
1 //Lancement de l'acquisition EDX
2   EDSSstartAcquisition( nChannels , disp , (npx*ncpy*1.1*2) , 0 )
3
4   //Temps de pause afin que l'acquisition démarre
5   Sleep(1.2)
6
7   //Pointeur vers le profil EDX genere par la fonction EDSSstartAcquisition
8   edx_profile:=GetFrontImage()
9
10  //Acquisition
11  //Tant que le nombre de points realises (jImg) est inferieur au
12  //nombre de points total (ysize),
13  //l'acquisition se poursuit
14  While (jImg<ysize){
15
16    // Affichage de l'avancement de l'acquisition , pour l'utilisateur
17    Result ( "\nStep "+(jImg+1))
18    Result ( " over "+ysize)
19
20    //Calcul des coordonnees suivantes
21    img_cal2=coordinates_change(img_cal,max(displacement[0 ,jImg]) ,max(
22    displacement[1 ,jImg] ) )
23
24    //Deplacement du faisceau vers les nouvelles coordonnees
25    EMSetBeamShift (max( img_cal2 [0 , 0] ) ,max( img_cal2 [0 , 1] ) )
```

```
25
26 //Capture du profil EDX avant acquisition CCD dans une variable
27 profile_edx_t1 = new_image
28
29 //Acquisition CCD
30 img := CCDAcquire(expTime)
31
32 //Capture du profil EDX apres acquisition CCD dans une variable
33 profile_edx_t2 = new_image
34
35 // Soustraction du profil t2 et t1
36
37 profile_edx = profile_edx_t2 - profile_edx_t1
38
39 [...]
40
41 jImg++
42 }
```

Annexe G

Préparation d'échantillon MET optimisée pour la mesure EDX

Les spectres EDX étant acquis via un système de détecteurs Super X comprenant 4 détecteurs, il est important de garantir que l'angle solide des rayons X collectés est le même pour chaque détecteur. Fig A.1a-b montre une image FBI MEB d'une grille omniprobe avec une représentation schématique du rayonnement X collecté par deux détecteurs. **Figure G.1a** montre qu'une lame montée sur un bord de la grille MET conduit généralement à une occultation partielle d'un des deux détecteurs. Ce problème peut être identifié du point de vue expérimental en mesurant le signal EDX collecté par chaque détecteur. Afin d'éviter cela, et comme montré sur la **Figure G.1b**, la lame doit alors être positionnée sur la partie la plus haute de la grille MET. Une préparation FIB dédiée a donc été développée afin de réaliser ce type d'échantillon. Premièrement, le bord de la grille en dessous duquel la lame MET est retirée afin d'éviter la génération de rayons X par le faisceau transmis. Pour cela, un faisceau d'ions Ga⁺ (tension d'accélération de 30 kV et courant de sonde de 21 nA) balaye la zone délimitée en **Figure G.1c**. Après avoir retourné la grille (le texte « omniprobe » apparaît alors à l'envers sur les images MEB), la lame MET est placée sur la partie supérieure de la grille, comme montrée en **Figure G.1e**. La lame est ensuite amincie en prenant soin de garder la surface supérieure (celle qui sera du côté des détecteurs dans le MET) plane, comme montré en **Figure G.1e**. Lorsque la préparation est terminée, la surface supérieure de la lame

(indiquée par les pointillés verts) est au-dessus de la grille (indiquée par les pointillés jaunes).

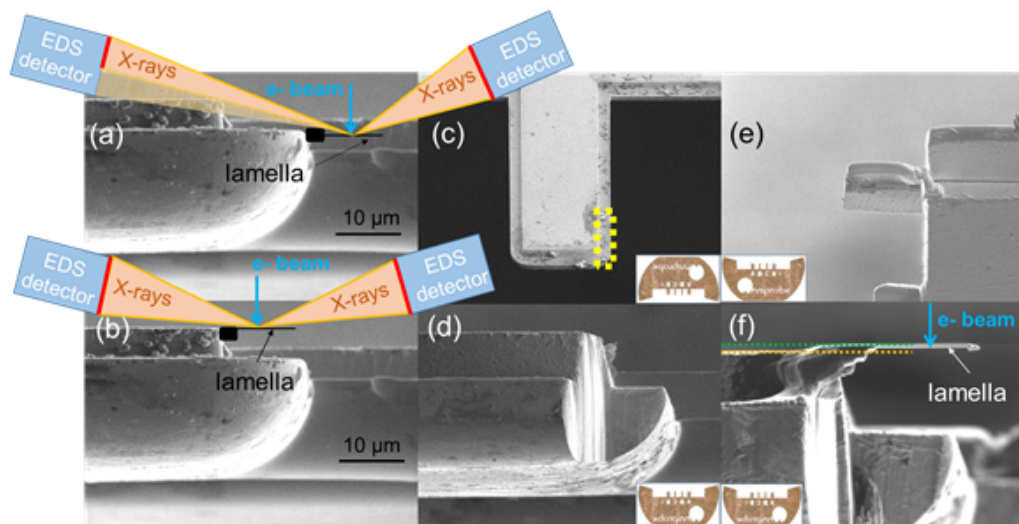


FIGURE G.1 – (a-b) Schéma illustrant l'effet de la position de la lame et de sa forme sur l'occultation des détecteurs. (c-f) Images de la préparation optimisée à l'analyse EDX, réalisée par FIB et permettant de s'assurer que l'angle solide des rayons X collectés est le même pour chaque détecteur. (c) Image FIB de la grille Omniprobe sur laquelle est délimitée la zone FIB (pointillés jaunes) permettant de retirer la partie de la grille qui sera en dessous de la lame. (d) images MEB de cette même zone après avoir retiré cette partie de la grille. (e) image FIB de la lame placée sur la partie supérieure de la grille. (f) image MEB sur laquelle sont indiqués la face supérieure de la lame (pointillés verts) et la surface la plus haute de la grille (pointillés oranges).

Annexe H

Données brutes obtenues sur l'échantillon $Si_{1-x}Ge_x$

Les tableaux ci-dessous donnent les données brutes utilisées pour la détermination des compositions du $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ et les résultats obtenus. Les incertitudes systématiques correspondent à celles qui viennent de l'incertitude sur les facteurs ζ alors que les incertitudes statistiques sont basées sur les intensités et sur l'incertitude du courant de sonde.

	α	β	Live time	Intensity counts		Méthode des zeta facteurs		Incertitudes	
	tilt	tilt		Si(K)	Ge(K)	ρ	Ge (at. %)	Systématique	Statistique
	deg	deg	second			$\mu\text{m}/\text{cm}^2$			
En axe de zone	1.0	-1.4	29.9	57295	11578	75	13.8%	0.3%	0.1%
	0.5	-0.8	30.6	46231	8474	56	13.1%	0.3%	0.1%
	0	-0.3	31.7	37278	6411	42	12.7%	0.3%	0.1%
	-0.5	0.1	31.1	31686	5064	35	12.1%	0.2%	0.2%
	-0.1	0.3	30.9	30109	4712	33	11.9%	0.2%	0.2%
	-1.5	1.1	60.6	30407	4883	34	12.1%	0.2%	0.2%
Hors axe de zone	-2.0	1.6	62.6	63297	10133	35	12.1%	0.2%	0.1%

TABLE H.1 – Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'inclinaison de l'échantillon et à partir des raies Si(K) et Ge(K)

	α	β	Live time	Intensity counts		Méthode des zeta facteurs		Incertitudes	
	tilt	tilt		Si(K)	Ge(L)	ρ	Ge (at. %)	Systématique	Statistique
	deg	deg	second			$\mu\text{m}/\text{cm}^2$			
En axe de zone	1.0	-1.4	29.9	57295	13058	70	12.1%	0.2%	0.1%
	0.5	-0.8	30.6	46231	10971	54	12.4%	0.2%	0.1%
	0	-0.3	31.7	37278	8985	42	12.4%	0.2%	0.1%
	-0.5	0.1	31.1	31686	7642	36	12.4%	0.2%	0.2%
	-0.1	0.3	30.9	30109	7551	34	12.8%	0.2%	0.2%
	-1.5	1.1	60.6	30407	7541	35	12.7%	0.2%	0.2%
Hors axe de zone	-2.0	1.6	62.6	63297	15376	35	12.5%	0.3%	0.1%

TABLE H.2 – Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'inclinaison de l'échantillon et à partir des raies Si(K) et Ge(L)

	Angle de convergence	Live time	Intensity counts		Méthode des zeta facteurs		Incertitudes	
	mrad		Si(K)	Ge(K)	rho	Ge (at. %)	Systématique	Statistique
		second			$\mu\text{m}/\text{cm}^2$			
En axe de zone	28	45	244829	13058	41	12.8%	0.2%	0.1%
	22	29	210412	37124	44	12.9%	0.2%	0.1%
	18	30	210255	37839	47	13.1%	0.2%	0.1%
	14	31	292150	53416	51	13.2%	0.3%	0.1%
	10	30	184359	35027	60	13.4%	0.3%	0.1%
	6	29	136238	26476	69	13.5%	0.3%	0.1%
	2.5	30	57295	11578	75	13.8%	0.3%	0.1%
Hors axe de zone	28	43	197931	32803	34	12.4%	0.2%	0.1%
	22	29	181080	29593	36	12.3%	0.2%	0.1%
	18	32	174183	28083	35	12.1%	0.2%	0.1%
	14	32	213547	34508	34	12.2%	0.2%	0.1%
	10	31	121328	19426	35	12.1%	0.2%	0.1%
	6	31	85232	13892	36	12.2%	0.2%	0.1%
	2.5	63	63297	10133	30	12.2%	0.2%	0.1%

TABLE H.3 – Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'angle de convergence et à partir des raies Si(K) et Ge(K)

	Angle de convergence	Live time	Intensity counts		Méthode des zeta facteurs		Incertitudes	
	mrad		second	Si(K)	Ge(L)	rho $\mu\text{m}/\text{cm}^2$	Ge (at. %)	Systématique
En axe de zone	28	45	244829	59130	41	12.5%	0.2%	0.1%
	22	29	210412	50519	44	12.4%	0.2%	0.1%
	18	30	210255	50265	46	12.4%	0.2%	0.1%
	14	31	292150	69506	50	12.4%	0.2%	0.1%
	10	30	184359	42840	58	12.2%	0.2%	0.1%
	6	29	136238	31417	66	12.2%	0.2%	0.1%
	2.5	30	57295	13058	70	12.1%	0.2%	0.1%
Hors axe de zone	28	43	197931	48527	34	12.6%	0.3%	0.1%
	22	29	181080	44701	37	12.7%	0.3%	0.1%
	18	32	174183	42831	36	12.6%	0.3%	0.1%
	14	32	213547	52504	35	12.6%	0.3%	0.1%
	10	31	121328	30403	36	12.8%	0.3%	0.1%
	6	31	85232	21397	37	12.8%	0.3%	0.1%
	2.5	63	63297	15376	31	12.4%	0.3%	0.1%

TABLE H.4 – Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'angle de convergence et à partir des raies Si(K) et Ge(L)

	Angle de précession	Live time	Intensity counts		Méthode des zeta facteurs		Incertitudes	
	deg		second	Si(K)	Ge(K)	rho $\mu\text{m}/\text{cm}^2$	Ge (at. %)	Systématique
En axe de zone	0	29.9	57295	11578	75	13.8%	0.3%	0.1%
	0.5	264.9	376569	69181	52	13.2%	0.3%	0.1%
	0.75	265.2	320256	56622	43	13.0%	0.3%	0.1%
	1.00	265.4	303939	51258	40	12.5%	0.3%	0.1%
	1.25	265.7	296523	49721	39	12.5%	0.3%	0.1%
	1.50	265.3	290814	47493	38	12.2%	0.3%	0.1%
	2.00	265.2	286214	46672	38	12.2%	0.3%	0.1%

TABLE H.5 – Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'angle de précession et à partir des raies Si(K) et Ge(K)

	Angle de précession	Live time	Intensity counts		Méthode des zeta facteurs		Incertitudes	
	deg		second	Si(K)	Ge(L)	ρ $\mu\text{m}/\text{cm}^2$	Ge (at. %)	Systématique
En axe de zone	0	29.9	57295	13058	70	12.1%	0.3%	0.1%
	0.5	264.9	376569	88858	51	12.3%	0.3%	0.1%
	0.75	265.2	320256	77927	43	12.6%	0.3%	0.1%
	1.00	265.4	303939	73961	40	12.5%	0.3%	0.1%
	1.25	265.7	296523	71824	39	12.5%	0.3%	0.1%
	1.50	265.3	290814	70917	38	12.2%	0.3%	0.1%
	2.00	265.2	286214	70437	38	12.6%	0.3%	0.1%

TABLE H.6 – Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ en fonction de l'angle de précession et à partir des raies Si(K) et Ge(L).

	% de Ge (XRD)	Live time	Intensity counts		Méthode des zeta facteurs		Incertitudes	
	at. %		second	Si(K)	Ge(K)	ρ $\mu\text{m}/\text{cm}^2$	Ge (at. %)	Systématique
En axe de zone	6.1	16.7	48778	4814	65	7.6%	0.2%	0.1%
	12.3	29.9	62368	12902	74	14.1%	0.3%	0.1%
	18.0	27.0	63239	20859	78	20.1%	0.3%	0.1%
	23.5	15.8	33170	15209	82	25.1%	0.4%	0.2%
	29.3	13.3	23771	14563	82	30.5%	0.4%	0.2%
Hors axe de zone	6.1	15.5	28535	2174	32	6.3%	0.2%	0.1%
	12.3	62.6	75748	12301	38	12.2%	0.3%	0.1%
	18.0	18.4	28621	7734	46	18.2%	0.3%	0.1%
	23.5	26.0	36729	14083	48	23.5%	0.4%	0.2%
zone	29.3	18.4	22373	11196	48	28.4%	0.4%	0.2%

TABLE H.7 – Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{1-x}Ge_x$ en fonction de la teneur de Ge et calculées à partir des raies Si(K) et Ge(K).

	% de Ge (XRD)	Live time second	Intensity counts		Méthode des zeta facteurs		Incertitudes	
	at. %		Si(K)	Ge(L)	rho $\mu\text{m}/\text{cm}^2$	Ge (at. %)	Systematique	Statistique
En axe de zone	6.1	16.7	48778	5089	61	6.1%	0.2%	0.1%
	12.3	29.9	62368	13812	68	12.2%	0.2%	0.1%
	18.0	27.0	63239	22444	70	18.2%	0.4%	0.1%
	23.5	15.8	33170	16933	74	23.5%	0.5%	0.1%
	29.3	13.3	23771	15973	72	28.4%	0.5%	0.1%
Hors axe de zone	6.1	15.5	28535	3392	32	6.6%	0.2%	0.1%
	12.3	62.6	75748	18250	38	12.4%	0.3%	0.1%
	18.0	18.4	28621	10946	45	18.1%	0.4%	0.1%
	23.5	26.0	36729	20056	48	23.5%	0.5%	0.1%
	29.3	18.4	22373	16096	48	28.4%	0.5%	0.1%

TABLE H.8 – Concentrations et épaisseur-massiques mesurée sur la lame de $Si_{1-x}Ge_x$ en fonction de la teneur de Ge et calculées à partir des raies Si(K) et Ge(L).

Annexe I

Analyse d'un mélange spectral

Dans cette annexe, nous synthétisons le cadre théorique général décrivant un mélange spectral. Nous faisons également le lien entre ce cadre et l'approche géométrique de la méthode Vertex Component Analysis (VCA). On considère par la suite une image hyperspectrale dont le signal en chaque point est généré par un nombre K de matériaux distribués dans l'objet étudié. Chaque pixel contient donc une information spectrale composée d'une somme de K composantes (endmembers) pondérée de leur contribution (coefficient d'abondance) et d'un terme de bruit qui peut être lié à la mesure. Chaque information y_p contenue dans un pixel peut alors s'exprimer comme suit [Ravel 2017] :

$$y_p = \sum_{k=1}^K \alpha_{p,k} s_k + n_p \quad (\text{I.1})$$

Avec n_p un vecteur de bruit, s_k le k ème endmember et $\alpha_{p,k}$ son coefficient d'abondance. Si l'on note S la matrice des endmembers et a_p le vecteur ligne des abondances du pixel p , on peut alors écrire :

$$y_p = a_p S + n_p \quad (\text{I.2})$$

Dans la littérature, on considère généralement la matrice Y , qui contient tous les pixels y_p concaténées [Dobigeon 2012] :

$$Y = AS + N \quad (\text{I.3})$$

Avec A la matrice des coefficients d'abondance concaténés a_p et N la matrice des vecteurs de bruit concaténés n_p .

Alors, un procédé de démixage spectral a pour but de déterminer les matrices A et S , dont le produit permet au mieux d'approximer la matrice Y , c'est-à-dire le jeu de données qui traduit l'observation réalisée.

Cependant, le problème ainsi posé n'ayant pas de solution unique, l'élaboration de stratégies de décomposition se basent sur des hypothèses permettant de réduire le nombre de solutions. Dans ce cadre, la VCA fait l'hypothèse que chaque pixel peut être décrit comme un mélange de composantes pures (endmembers) contenues dans le jeu de données en entrée, c'est l'hypothèse du mélange linéaire. Du point de vue géométrique, cela revient à chercher les sommets du simplexe formé par l'ensemble des données. De manière itérative, les pixels sont projetés de manière orthogonale au sous-espace formé par les endmembers estimés initialement. On définit ensuite comme nouveau endmember les valeurs extrêmes de cette opération. La méthode est itérée jusqu'à ce que le nombre de endmembers voulus (i.e donnés en entrée) soit atteint.

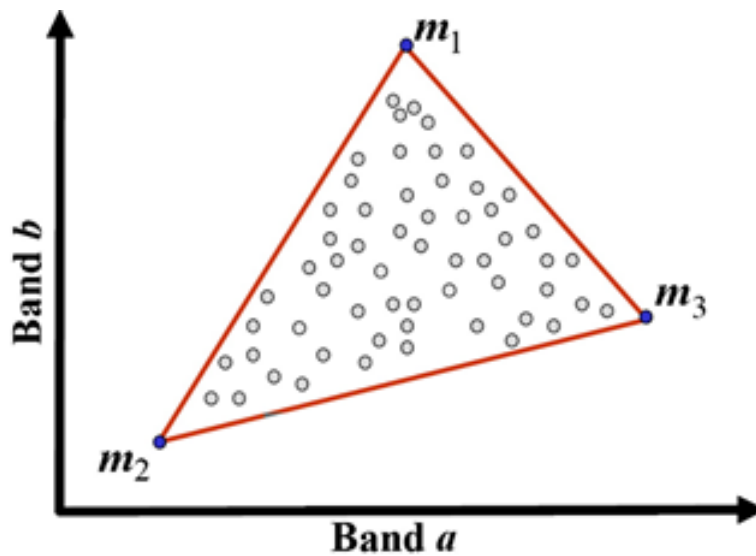


FIGURE I.1 – Le diagramme représente les données observées dans un espace à 2 dimensions. Les pixels issus d'un mélange (gris) appartiennent au simplexe formé par les 3 endmembers. Image reproduite à partir de « Spectral mixture analysis of EELS spectrum-images », par Dobigeon, N. (2012).

Bibliographie

- [Agati 2019] Marta Agati, Maxime Vallet, Sébastien Joulié, Daniel Benoit et Alain Claverie. *Chemical phase segregation during the crystallization of Ge-rich GeSbTe alloys*. Journal of Materials Chemistry C, vol. 7, no. 28, pages 8720–8729, 2019.
- [Allen 2015] Leslie J Allen, SD Findlay et al. *Modelling the inelastic scattering of fast electrons*. Ultramicroscopy, vol. 151, pages 11–22, 2015.
- [Anderson 1965] CA Anderson et MF Hasler. *X-ray Optics and Microanalysis ed R Castaing (Paris : Herman) p 310 Fourth International Congress on X-ray Optics and Microanalysis*, 1965.
- [Armigliato 2006] Aldo Armigliato, Alessio Spessot, Roberto Balboni, Alessandro Benedetti, Gianpietro Carnevale, Stefano Frabboni, Gianfranco Mastracchio et Giuseppe Pavia. *Convergent beam electron diffraction investigation of strain induced by Ti self-aligned silicides in shallow trench Si isolation structures*. Journal of applied physics, vol. 99, no. 6, page 064504, 2006.
- [Arnaud 2018] F Arnaud, P Zuliani, JP Reynard, A Gandolfo, F Disegni, P Mattavelli, E Gomiero, G Samanni, C Jahan, R Berthelot et al. *Truly innovative 28nm FDSOI technology for automotive micro-controller applications embedding 16MB phase change memory*. In 2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), pages 18–4. IEEE, 2018.
- [Aubin 2017a] J Aubin, JM Hartmann, A Gassenq, JL Rouviere, Eric Robin, V Delaye, D Cooper, N Mollard, V Reboud et V Calvo. *Growth and structural properties of step-graded, high Sn content GeSn layers on Ge*. Semiconductor Science and Technology, vol. 32, no. 9, page 094006, 2017.
- [Aubin 2017b] Joris Aubin. *Low temperature epitaxy of Si, Ge, and Sn based alloys*. PhD thesis, 2017.
- [Bao 2017] Shuyu Bao, Daeik Kim, Chibuzo Onwukaeme, Shashank Gupta, Krishna Saraswat, Kwang Hong Lee, Yeji Kim, Dabin Min, Yongduck Jung, Haodong Qiu et al. *Low-threshold optically pumped lasing in highly strained germanium nanowires*. Nature communications, vol. 8, no. 1, pages 1–7, 2017.

- [Béché 2009a] A Béché, JL Rouvière, L Clément et JM Hartmann. *Improved precision in strain measurement using nanobeam electron diffraction*. Applied physics letters, vol. 95, no. 12, page 123114, 2009.
- [Béché 2009b] Armand Béché. *Mesure de déformation à l'échelle nanométrique par microscopie électronique en transmission*. PhD thesis, 2009.
- [Béché 2013] A Béché, JL Rouvière, JP Barnes et D Cooper. *Strain measurement at the nanoscale : Comparison between convergent beam electron diffraction, nano-beam electron diffraction, high resolution imaging and dark field electron holography*. Ultramicroscopy, vol. 131, pages 10–23, 2013.
- [Beneventi 2011] G Betti Beneventi, L Perniola, V Sousa, E Gourvest, S Maitrejean, JC Bastien, A Bastard, B Hyot, A Fargeix, C Jahanet *al.* *Carbon-doped GeTe : a promising material for phase-change memories*. Solid-State Electronics, vol. 65, pages 197–204, 2011.
- [Bez 2009] Roberto Bez. *Chalcogenide PCM : A memory technology for next decade*. In 2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), pages 1–4. IEEE, 2009.
- [Bierwolf 1993] R Bierwolf, M Hohenstein, F Phillipp, O Brandt, GE Crook et K Ploog. *Direct measurement of local lattice distortions in strained layer structures by HREM*. Ultramicroscopy, vol. 49, no. 1-4, pages 273–285, 1993.
- [Bioucas-Dias 2010] José M Bioucas-Dias et Mário AT Figueiredo. *Alternating direction algorithms for constrained sparse regression : Application to hyperspectral unmixing*. In 2010 2nd Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing : Evolution in Remote Sensing, pages 1–4. IEEE, 2010.
- [Boureau 2016] Victor Boureau. *Déformations introduites lors de la fabrication de transistors FDSOI : une contribution de l'holographie électronique en champ sombre*. PhD thesis, 2016.
- [Braidy 2012] Nadi Braidy, Yann Le Bouar, Sorin Lazar et Christian Ricolleau. *Correcting scanning instabilities from images of periodic structures*. Ultramicroscopy, vol. 118, pages 67–76, 2012.
- [Brunetti 2010] G Brunetti, E Bouzy, JJ Funderberger, A Morawiec et A Tidu. *Determination of lattice parameters from multiple CBED patterns : A statistical approach*. Ultramicroscopy, vol. 110, no. 4, pages 269–277, 2010.
- [Bullock 1985] JF Bullock, CJ Humphreys, AJW Mace, HE Bishop et JM Titchmarsh. *Crystalline effects in the analysis of semiconductor materials using Auger electrons and X-rays*. Microscopy in Semiconductor Materials, pages 405–410, 1985.

- [Burr 2010] Geoffrey W Burr, Matthew J Breitwisch, Michele Franceschini, Davide Garetto, Kailash Gopalakrishnan, Bryan Jackson, Bülent Kurdi, Chung Lam, Luis A Lastras, Alvaro Padilla *et al.* *Phase change memory technology*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, vol. 28, no. 2, pages 223–262, 2010.
- [Carter 2016] C Barry Carter et David B Williams. *Transmission electron microscopy : Diffraction, imaging, and spectrometry*. Springer, 2016.
- [Castaing 1952] Raymond Castaing. *Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique*. These Université de Paris 1951, 1952.
- [Chang 2007] Shu-Wei Chang et Shun Lien Chuang. *Theory of Optical Gain of $GeSi_xGe_ySn_{1-x-y}$ Quantum-Well Lasers*. IEEE journal of quantum electronics, vol. 43, no. 3, pages 249–256, 2007.
- [Chantler 2003] Christopher T Chantler, Karen J Olsen, Robert A Dragoset, A R Kishore, Svetlana A Kotochigova et D S Zucker. *X-ray form factor, attenuation and scattering tables (version 2.0)*. Rapport technique, 2003.
- [Chen 2015] Zhen Chen, Adrian John D'Alfonso, Matthew Weyland, Daniel Joel Taplin, Leslie J Allen et SD Findlay. *Energy dispersive X-ray analysis on an absolute scale in scanning transmission electron microscopy*. Ultramicroscopy, vol. 157, pages 21–26, 2015.
- [Chen 2016] Z Chen, M Weyland, X Sang, W Xu, JH Dycus, JM LeBeau, AJ d'Alfonso, LJ Allen et SD Findlay. *Quantitative atomic resolution elemental mapping via absolute-scale energy dispersive X-ray spectroscopy*. Ultramicroscopy, vol. 168, pages 7–16, 2016.
- [Cheng 2011] HY Cheng, TH Hsu, S Raoux, JY Wu, PY Du, M Breitwisch, Y Zhu, EK Lai, E Joseph, S Mittalet *et al.* *A high performance phase change memory with fast switching speed and high temperature retention by engineering the $Ge_xSb_yTe_z$ phase change material*. In 2011 International Electron Devices Meeting, pages 3–4. IEEE, 2011.
- [Cheng 2012] HY Cheng, JY Wu, R Cheek, S Raoux, M BrightSky, D Garbin, S Kim, TH Hsu, Y Zhu, EK Lai *et al.* *A thermally robust phase change memory by engineering the Ge/N concentration in $(Ge, N)_xSb_yTe_z$ phase change material*. In 2012 International Electron Devices Meeting, pages 31–1. IEEE, 2012.
- [Chrétien 2019] Jeéréémie Chrétien, Nicolas Pauc, Francesco Armand Pilon, Mathieu Bertrand, Quang-Minh Thai, Lara Casiez,

- Nicolas Bernier, Hugo Dansas, Patrice Gergaud, Eric Delamadeleine *et al.* *GeSn lasers covering a wide wavelength range thanks to uniaxial tensile strain*. ACS Photonics, vol. 6, no. 10, pages 2462–2469, 2019.
- [Cliff 1975] Graham Cliff et G_W Lorimer. *The quantitative analysis of thin specimens*. Journal of Microscopy, vol. 103, no. 2, pages 203–207, 1975.
- [Cooper 2009] David Cooper, Jean-Paul Barnes, Jean-Michel Hartmann, Armand Béché et Jean-Luc Rouviere. *Dark field electron holography for quantitative strain measurements with nanometer-scale spatial resolution*. Applied Physics Letters, vol. 95, no. 5, page 053501, 2009.
- [Cooper 2010] David Cooper, Armand Béché, Jean Michel Hartmann, Veronique Carron et Jean-Luc Rouvière. *Strain mapping for the semiconductor industry by dark-field electron holography and nanobeam electron diffraction with nm resolution*. Semiconductor science and technology, vol. 25, no. 9, page 095012, 2010.
- [Cooper 2015] David Cooper, Nicolas Bernier et Jean-Luc Rouvière. *Combining 2 nm spatial resolution and 0.02% precision for deformation mapping of semiconductor specimens in a transmission electron microscope by precession electron diffraction*. Nano letters, vol. 15, no. 8, pages 5289–5294, 2015.
- [Cooper 2016] David Cooper, Thibaud Denneulin, Nicolas Bernier, Armand Béché et Jean-Luc Rouvière. *Strain mapping of semiconductor specimens with nm-scale resolution in a transmission electron microscope*. Micron, vol. 80, pages 145–165, 2016.
- [Cowley 1992] JM Cowley. *Twenty forms of electron holography*. Ultramicroscopy, vol. 41, no. 4, pages 335–348, 1992.
- [Crespi 2015] Luca Crespi, Andrea Lacaita, Mattia Boniardi, Enrico Varesi, Andrea Ghetti, Andrea Redaelli et Giuseppe D’Arrigo. *Modeling of atomic migration phenomena in phase change memory devices*. In 2015 IEEE International Memory Workshop (IMW), pages 1–4. IEEE, 2015.
- [Crewe 1970] Albert V Crewe, J Wall et J Langmore. *Visibility of single atoms*. science, vol. 168, no. 3937, pages 1338–1340, 1970.
- [de la Mata 2014] María de la Mata, C esar Mage en, Philippe Caroff et Jordi Arbiol. *Atomic scale strain relaxation in axial semiconductor III–V nanowire heterostructures*. Nano letters, vol. 14, no. 11, pages 6614–6620, 2014.
- [de la Pe na 2017] Francisco de la Pe na, Tomas Ostasevicius, Vidar Tonaas Fauske, Pierre Burdet, Petras Jokubauskas, Magnus Nord, Mike Sarahan, Eric Prestat, Duncan N Johnstone, Joshua

- Taillonet *al.* *Electron microscopy (big and small) data analysis with the open source software package HyperSpy*. *Microscopy and Microanalysis*, vol. 23, no. S1, pages 214–215, 2017.
- [Dennard 1974] Robert H Dennard, Fritz H Gaensslen, Hwa-Nien Yu, V Leo Rideout, Ernest Bassous et Andre R LeBlanc. *Design of ion-implanted MOSFET's with very small physical dimensions*. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, vol. 9, no. 5, pages 256–268, 1974.
- [Dobigeon 2012] Nicolas Dobigeon et Nathalie Brun. *Spectral mixture analysis of EELS spectrum-images*. *Ultramicroscopy*, vol. 120, pages 25–34, 2012.
- [Dou 2018] Wei Dou, Mourad Benamara, Aboozar Mosleh, Joe Margetis, Perry Grant, Yiyin Zhou, Sattar Al-Kabi, Wei Du, John Tolle, Baohua Liet *al.* *Investigation of GeSn strain relaxation and spontaneous composition gradient for low-defect and high-Sn alloy growth*. *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pages 1–11, 2018.
- [Drouin 2007] Dominique Drouin, Alexandre Réal Couture, Dany Joly, Xavier Tastet, Vincent Aimez et Raynald . *CASINO V2. 42—a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users*. *Scanning : The Journal of Scanning Microscopies*, vol. 29, no. 3, pages 92–101, 2007.
- [Du 2002] K Du, Y Rauet *al.* *Lattice distortion analysis directly from high resolution transmission electron microscopy images—the LADIA program package*. *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 18, no. 2, pages 135–138, 2002.
- [Eggeman 2015] Alexander S Eggeman, Robert Krakow et Paul A Midgley. *Scanning precession electron tomography for three-dimensional nanoscale orientation imaging and crystallographic analysis*. *Nature communications*, vol. 6, no. 1, pages 1–7, 2015.
- [El Kurdi 2016] Moustafa El Kurdi, Mathias Prost, Abdelhamid Ghrib, Sébastien Sauvage, Xavier Checoury, Grégoire Beaudoin, Isabelle Sagnes, Gennaro Picardi, Razvigor Ossikovski et Philippe Boucaud. *Direct band gap germanium microdisks obtained with silicon nitride stressor layers*. *ACS photonics*, vol. 3, no. 3, pages 443–448, 2016.
- [Elbaz 2018] A Elbaz, M El Kurdi, A Aassime, S Sauvage, X Checoury, I Sagnes, C Baudot, F Boeuf et Philippe Boucaud. *Germanium microlasers on metallic pedestals*. *APL Photonics*, vol. 3, no. 10, page 106102, 2018.
- [Estradé 2012] Sonia Estradé, Joaquim Portillo, Lluís Yedra, José Manuel Rebled et Francesca Peiró. *EELS signal enhancement by means of beam precession in the TEM*. *Ultramicroscopy*, vol. 116, pages 135–137, 2012.

- [Fu 2016] B Fu, M Gribelyuk, R Scott, E Chen et J Riendeau. *The Influence of Beam Convergence Angle on Channeling Effect during STEM/EDS Quantification of SiGe Concentration*. Microscopy and Microanalysis, vol. 22, no. S3, pages 1618–1619, 2016.
- [G. Love 1984] VD. Scott G. Love DA. Sewell. *An improved absorption correction for quantitative analysis*. Le Journal de Physique Colloques, vol. 45, no. C2, pages C2–21, 1984.
- [Gabor 1948] Dennis Gabor. *A new microscopic principle*, 1948.
- [Galindo 2007] Pedro L Galindo, Sławomir Kret, Ana M Sanchez, Jean-Yves Laval, Andres Yanez, Joaquin Pizarro, Elisa Guerrero, Teresa Ben et Sergio I Molina. *The Peak Pairs algorithm for strain mapping from HRTEM images*. Ultramicroscopy, vol. 107, no. 12, pages 1186–1193, 2007.
- [Gatti 1984] Emilio Gatti, Pavel Rehak et Jack T Walton. *Silicon drift chambers-first results and optimum processing of signals*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, vol. 226, no. 1, pages 129–141, 1984.
- [Gauvin 2016] Raynald Gauvin et Samantha Rudinsky. *A universal equation for computing the beam broadening of incident electrons in thin films*. Ultramicroscopy, vol. 167, pages 21–30, 2016.
- [Guilloy 2015] Kevin Guilloy, Nicolas Pauc, Alban Gassenq, Pascal Gentile, Samuel Tardif, Francois Rieutord et Vincent Calvo. *Tensile strained germanium nanowires measured by photocurrent spectroscopy and X-ray microdiffraction*. Nano Letters, vol. 15, no. 4, pages 2429–2433, 2015.
- [Guilloy 2016] Kevin Guilloy, Nicolas Pauc, Alban Gassenq, Yann-Michel Niquet, Jose-Maria Escalante, Ivan Duchemin, Samuel Tardif, Guilherme Osvaldo Dias, Denis Rouchon, Julie Wiediez et al. *Germanium under high tensile stress : nonlinear dependence of direct band gap vs strain*. ACS photonics, vol. 3, no. 10, pages 1907–1911, 2016.
- [Hagen 1978] W Hagen et H Strunk. *A new type of source generating misfit dislocations*. Applied physics, vol. 17, no. 1, pages 85–87, 1978.
- [Haider 1998] Max Haider, Harald Rose, Stephan Uhlemann, Eugen Schwan, Bernd Kabius et Knut Urban. *A spherical-aberration-corrected 200 kV transmission electron microscope*. Ultramicroscopy, vol. 75, no. 1, pages 53–60, 1998.
- [Hartmann 2006] Jean-Michel Hartmann, L Baud, Guy Rolland, JM Fabbri et Thierry Billon. *Very high temperature growth of SiGe virtual substrates ($15\% < [Ge] < 45\%$)*. ECS Transactions, vol. 3, no. 7, page 219, 2006.

- [Henry 2020] Loïc Henry, Nicolas Bernier, Martin Jacob, Gabriele Navarro, Laurent Clément, Jean-Luc Rouvière et Eric Robin. *Studying phase change memory devices by coupling scanning precession electron diffraction and energy dispersive X-ray analysis*. Acta Materialia, vol. 201, pages 72–78, 2020.
- [Hüe 2008] Florian Hüe, Martin Hýtch, Hugo Bender, Florent Houdellier et Alain Claverie. *Direct mapping of strain in a strained silicon transistor by high-resolution electron microscopy*. Physical review letters, vol. 100, no. 15, page 156602, 2008.
- [Hýtch 1998] MJ Hýtch, E Snoeck et R Kilaas. *Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs*. Ultramicroscopy, vol. 74, no. 3, pages 131–146, 1998.
- [Hýtch 2008] Martin Hýtch, Florent Houdellier, Florian Hüe et Etienne Snoeck. *Nanoscale holographic interferometry for strain measurements in electronic devices*. Nature, vol. 453, no. 7198, pages 1086–1089, 2008.
- [Hytch 2013] Martin Hytch, Etienne Snoeck, Florent Houdellier et Florian Hue. *Method, device and system for measuring nanoscale deformations*, 2013. US Patent 8,502,143.
- [Ishida 2016] Satomi Ishida, Satoshi Kako, Katsuya Oda, Tatemi Ido, Satoshi Iwamoto et Yasuhiko Arakawa. *Suspended germanium cross-shaped microstructures for enhancing biaxial tensile strain*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 55, no. 4S, page 04EH14, 2016.
- [Jain 2012] Jinendra Raja Jain, Aaron Hryciw, Thomas M Baer, David AB Miller, Mark L Brongersma et Roger T Howe. *A micromachining-based technology for enhancing germanium light emission via tensile strain*. Nature Photonics, vol. 6, no. 6, pages 398–405, 2012.
- [Javon 2014] Elsa Javon, Axel Lubk, Robin Cours, Shay Reboh, Nikolay Cherkashin, Florent Houdellier, Christophe Gatel et MJ Hýtch. *Dynamical effects in strain measurements by dark-field electron holography*. Ultramicroscopy, vol. 147, pages 70–85, 2014.
- [Kim 2010] Ki-Hong Kim, Ju-Cheol Park, Jun-Ho Lee, Jae-Gwan Chung, Sung Heo et Sang-Jun Choi. *Nitrogen-Doping Effect on Ge₂Sb₂Te₅ Chalcogenide Alloy Films during Annealing*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 49, no. 10R, page 101201, 2010.
- [Kiss 2016] Ákos K Kiss, Edgar F Rauch et János L Lábár. *Highlighting material structure with transmission electron diffraction correlation coefficient maps*. Ultramicroscopy, vol. 163, pages 31–37, 2016.

- [Kopp 2018] C Kopp, S Bernabé, C Baudot et G-H Duan. *Photonique sur silicium - Composants pour réseaux à fibres optiques*. Techniques de l'ingénieur, 2018.
- [Kossel 1939] W Kossel et G Möllenstedt. *Elektroneninterferenzen im konvergenten Bündel*. Annalen der Physik, vol. 428, no. 2, pages 113–140, 1939.
- [Kraxner 2017] Johanna Kraxner, Margit Schäfer, Otto Röschel, Gerald Kothleitner, Georg Haberfehlner, Manuel Paller et Werner Grogger. *Quantitative EDXS : Influence of geometry on a four detector system*. Ultramicroscopy, vol. 172, pages 30–39, 2017.
- [Lagrange] A. Lagrange. *VCA code*. <https://github.com/Laadr/VCA>. Accessed : 2020-01-25.
- [Liao 2013] Yifeng Liao et Laurence D Marks. *Reduction of electron channeling in EDS using precession*. Ultramicroscopy, vol. 126, pages 19–22, 2013.
- [Liu 2011] HH Liu, Søren Schmidt, Henning Friis Poulsen, A Godfrey, ZQ Liu, JA Sharon et Xiaoxu Huang. *Three-dimensional orientation mapping in the transmission electron microscope*. Science, vol. 332, no. 6031, pages 833–834, 2011.
- [Lockwood 1992] DJ Lockwood et J-M Baribeau. *Strain-shift coefficients for phonons in Si 1- x Ge x epilayers on silicon*. Physical Review B, vol. 45, no. 15, page 8565, 1992.
- [Loke 2012] David Loke, TH Lee, WJ Wang, LP Shi, R Zhao, YC Yeo, TC Chong et SR Elliott. *Breaking the speed limits of phase-change memory*. Science, vol. 336, no. 6088, pages 1566–1569, 2012.
- [Lugg 2015] NR Lugg, Gerald Kothleitner, N Shibata et Y Ikuhara. *On the quantitiveness of EDS STEM*. Ultramicroscopy, vol. 151, pages 150–159, 2015.
- [MacArthur 2017] Katherine E MacArthur, Hamish G Brown, Scott D Findlay et Leslie J Allen. *Probing the effect of electron channeling on atomic resolution energy dispersive X-ray quantification*. Ultramicroscopy, vol. 182, pages 264–275, 2017.
- [Matthews 1974] JW Matthews et AE Blakeslee. *Defects in epitaxial multilayers : I. Misfit dislocations*. Journal of Crystal growth, vol. 27, pages 118–125, 1974.
- [Meisenkothen 2008] Frederick Meisenkothen, Robert Wheeler, RD Kerns, FJ Scheltens et MD Uchic. *Electron channeling : A problem for x-ray microanalysis in materials science*. Rapport technique, UES INC DAYTON OH, 2008.
- [Möllenstedt] H Möllenstedt G et Düker. *expérience d'interférence de Fresnel avec un biprisme pour ondes électroniques*. sciences naturelles, vol. 42, pages 41–41.

- [Moore 1965] Gordon E Moore *et al.* *Cramming more components onto integrated circuits*, 1965.
- [Morniroli 1998] Jean-Paul Morniroli. *Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (laced) : applications aux défauts cristallins*. Société française de microscopies, 1998.
- [Mosleh 2014] Aboozar Mosleh, Seyed Amir Ghetmiri, Benjamin R Conley, Michael Hawkrige, Mourad Benamara, Amjad Nazzal, John Tolle, Shui-Qing Yu et Hameed A Naseem. *Material characterization of Ge 1- x Sn x alloys grown by a commercial CVD system for optoelectronic device applications*. *Journal of electronic materials*, vol. 43, no. 4, pages 938–946, 2014.
- [Multiphysics 1998] COMSOL Multiphysics. *Introduction to COMSOL multiphysics®*. COMSOL Multiphysics, Burlington, MA, accessed Feb, vol. 9, page 2018, 1998.
- [Nam 2008] Sung-Wook Nam, Cheolkyu Kim, Min-Ho Kwon, Hyo-Sung Lee, Jung-Sub Wi, Dongbok Lee, Tae-Yon Lee, Yoonho Khang et Ki-Bum Kim. *Phase separation behavior of Ge 2 Sb 2 Te 5 line structure during electrical stress biasing*. *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 11, page 111913, 2008.
- [Navarro 2016] G Navarro, V Sousa, P Noe, N Castellani, M Coue, J Kluge, A Kiouseloglou, C Sabbione, A Persico, A Roule *et al.* *N-doping impact in optimized Ge-rich materials based phase-change memory*. In 2016 IEEE 8th International Memory Workshop (IMW), pages 1–4. IEEE, 2016.
- [Navarro 2019] G Navarro, C Sabbione, M Bernard, G Bourgeois, J Sandrini, N Castellani, O Cueto, J Garrione, MC Cyrille, M Freie *et al.* *Highly Sb-Rich Ge-Sb-Te Engineering in 4Kb Phase-Change Memory for High Speed and High Material Stability Under Cycling*. In 2019 IEEE 11th International Memory Workshop (IMW), pages 1–4. IEEE, 2019.
- [Ophus 2019] Colin Ophus. *Four-dimensional scanning transmission electron microscopy (4D-STEM) : From scanning nanodiffraction to ptychography and beyond*. *Microscopy and Microanalysis*, vol. 25, no. 3, pages 563–582, 2019.
- [Padilla 2011] Alvaro Padilla, Geoffrey W Burr, Charles T Rettner, Teya Topuria, Philip M Rice, Bryan Jackson, Kumar Virwani, Andrew J Kellock, Diego Dupouy, Anthony Debunne *et al.* *Voltage polarity effects in Ge₂Sb₂Te₅-based phase change memory devices*. *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 5, page 054501, 2011.
- [Palumbo 2017] Elisabetta Palumbo, Paola Zuliani, Massimo Borghi et Roberto Annunziata. *Forming operation in Ge-rich Ge_xSb_yTe_z*

- phase change memories*. Solid-State Electronics, vol. 133, pages 38–44, 2017.
- [Pedregosa 2011] Fabian Pedregosa, Gaël Varoquaux, Alexandre Gramfort, Vincent Michel, Bertrand Thirion, Olivier Grisel, Mathieu Blondel, Peter Prettenhofer, Ron Weiss, Vincent Dubourget *et al.* *Scikit-learn : Machine learning in Python*. the Journal of machine Learning research, vol. 12, pages 2825–2830, 2011.
- [People 1985] R People et JC Bean. *Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge x Si1-x/Si strained-layer heterostructures*. Applied Physics Letters, vol. 47, no. 3, pages 322–324, 1985.
- [Petykiewicz 2016] Jan Petykiewicz, Donguk Nam, David S Sukhdeo, Shashank Gupta, Sonia Buckley, Alexander Y Piggott, Jelena Vučković et Krishna C Saraswat. *Direct bandgap light emission from strained germanium nanowires coupled with high-Q nanophotonic cavities*. Nano letters, vol. 16, no. 4, pages 2168–2173, 2016.
- [Pilon 2019] FT Armand Pilon, Alexey Lyasota, Y-M Niquet, Vincent Reboud, Vincent Calvo, Nicolas Pauc, Julie Widiez, Christopher Bonzon, Jean-Michel Hartmann, A Chelnokov *et al.* *Lasing in strained germanium microbridges*. Nature communications, vol. 10, no. 1, pages 1–8, 2019.
- [Potapov 2016] Pavel Potapov. *Why Principal Component Analysis of STEM spectrum-images results in “abstract”, uninterpretable loadings ?* Ultramicroscopy, vol. 160, pages 197–212, 2016.
- [Potapov 2017] Pavel Potapov, Paolo Longo et Eiji Okunishi. *Enhancement of noisy EDX HRSTEM spectrum-images by combination of filtering and PCA*. Micron, vol. 96, pages 29–37, 2017.
- [Privitera 2018] SMS Privitera, V Sousa, C Bongiorno, G Navarro, C Sabbione, E Carria et E Rimini. *Atomic diffusion in laser irradiated Ge rich GeSbTe thin films for phase change memory applications*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 51, no. 14, page 145103, 2018.
- [Rauch 2005] EF Rauch et L Dupuy. *Rapid spot diffraction patterns identification through template matching*. Archives of Metallurgy and Materials, vol. 50, pages 87–99, 2005.
- [Rauch 2014] EF Rauch et MJMC Véron. *Automated crystal orientation and phase mapping in TEM*. Materials Characterization, vol. 98, pages 1–9, 2014.
- [Rauch 2016] Edgar Rauch, Akos KISS et Janos LABAR. *The use of Correlation Coefficient maps to enhance visibility of internal structure for nanocrystalline thin foils*. In European Microscopy Congress 2016 : Proceedings, pages 629–630. Wiley Online Library, 2016.

- [Rauch 2019] EF Rauch et M Véron. *Revealing Embedded Crystals through their Diffracting Signals in Transmission Electron Microscopy*. *Microscopy and Microanalysis*, vol. 25, no. S2, pages 1922–1923, 2019.
- [Ravel 2017] Sylvain Ravel. *Démixage d'images hyperspectrales en présence d'objets de petite taille*. PhD thesis, 2017.
- [Robin 2019] Eric Robin. *Method for studying a zone of an object so as to determine a mass-thickness and a composition thereof by using an electron beam and measurements of X-ray radiation intensity*, Mars 26 2019. US Patent 10,240,918.
- [Rosenauer 1996] A Rosenauer, S Kaiser, T Reisinger, J Zweck et W Gebhardt. *Digital analysis of high resolution transmission electron microscopy lattice images*. *Optik (Stuttgart)*, vol. 102, no. 2, pages 63–69, 1996.
- [Rouvière 2011] JL Rouvière, A Mouti et P Stadelmann. *Measuring strain on HR-STEM images : application to threading dislocations in Al_{0.8}In_{0.2}N*. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 326, page 012022. IOP Publishing, 2011.
- [Rouviere 2013] Jean-Luc Rouviere, Armand Béché, Yannick Martin, Thibaud Denneulin et David Cooper. *Improved strain precision with high spatial resolution using nanobeam precession electron diffraction*. *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 24, page 241913, 2013.
- [Sanchez 2006] AM Sanchez, PL Galindo, S Kret, M Falke, R Beanland et PJ Goodhew. *An approach to the systematic distortion correction in aberration-corrected HAADF images*. *Journal of microscopy*, vol. 221, no. 1, pages 1–7, 2006.
- [Schaffler 2001] F Schaffler. *Silicon-Germanium (Si_{1-x}Ge_x)*. *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, pages 149–188, 2001.
- [Schlossmacher 2010] Peter Schlossmacher, Dmitri O Klenov, Bert Freitag, Sebastian von Harrach et Andy Steinbach. *Nanoscale chemical compositional analysis with an innovative S/TEM-EDX system*. *Microscopy and analysis*, vol. 5, 2010.
- [Semiconductor Industry Association 2016] Semiconductor Industry Association. *International technology roadmap for semiconductors (ITRS)*. <http://www.itrs2.net>, 2016.
- [Senez 2003] Vincent Senez, Aldo Armigliato, Ingrid De Wolf, Gianpietro Carnevale, Roberto Balboni, Stefano Frabboni et Alessandro Benedetti. *Strain determination in silicon microstructures by combined convergent beam electron diffraction, process simulation, and micro-Raman spectroscopy*. *Journal of applied physics*, vol. 94, no. 9, pages 5574–5583, 2003.

- [Sousa 2015] V Sousa, G Navarro, N Castellani, M Coue, O Cueto, C Sabbione, P Noe, L Perniola, S Blonkowski, P Zulianiet *al.* *Operation fundamentals in 12Mb Phase Change Memory based on innovative Ge-rich GST materials featuring high reliability performance.* In 2015 Symposium on VLSI Technology (VLSI Technology), pages T98–T99. IEEE, 2015.
- [Spence 1983] JC H. Spence et J Taftø. *ALCHEMI : a new technique for locating atoms in small crystals.* Journal of Microscopy, vol. 130, no. 2, pages 147–154, 1983.
- [Stadelmann 2012] P Stadelmann. *Jems electron microscopy software.* V4, EPFL, Lausanne, Switzerland, 2012.
- [Stanchu 2020] Hryhorii V Stanchu, Andrian V Kuchuk, Yuriy I Mazur, Joe Margetis, John Tolle, Shui-Qing Yu et Gregory J Salamo. *Strain suppressed Sn incorporation in GeSn epitaxially grown on Ge/Si (001) substrate.* Applied Physics Letters, vol. 116, no. 23, page 232101, 2020.
- [Süess 2013] Martin J Süess, R Geiger, RA Minamisawa, G Schiefler, Jacopo Frigerio, Daniel Chrastina, Giovanni Isella, Ralph Spolenak, Jérôme Faist et H Sigg. *Analysis of enhanced light emission from highly strained germanium microbridges.* Nature Photonics, vol. 7, no. 6, pages 466–472, 2013.
- [Takeda 1996] Mitsuo Takeda et Jun Suzuki. *Crystallographic heterodyne phase detection for highly sensitive lattice-distortion measurements.* JOSA A, vol. 13, no. 7, pages 1495–1500, 1996.
- [Thai 2018] Quang Minh Thai, Nicolas Pauc, Joris Aubin, Mathieu Bertrand, Jérémie Chrétien, Vincent Delaye, Alexei Chelnokov, Jean-Michel Hartmann, Vincent Reboud et Vincent Calvo. *GeSn heterostructure micro-disk laser operating at 230 K.* Optics Express, vol. 26, no. 25, pages 32500–32508, 2018.
- [Tonomura 1982] Akira Tonomura, Tsuyoshi Matsuda, Ryo Suzuki, Akira Fukuhara, Nobuyuki Osakabe, Hiroshi Umezaki, Junji Endo, Kohsei Shinagawa, Yutaka Sugita et Hideo Fujiwara. *Observation of Aharonov-Bohm effect by electron holography.* Physical Review Letters, vol. 48, no. 21, page 1443, 1982.
- [Usuda 2005] Koji Usuda, Toshinori Numata, Toshifumi Irisawa, Norio Hirashita et Shinichi Takagi. *Strain characterization in SOI and strained-Si on SGOI MOSFET channel using nano-beam electron diffraction (NBD).* Materials Science and Engineering : B, vol. 124, pages 143–147, 2005.
- [Vajargah 2011] S Hosseini Vajargah, M Couillard, K Cui, S Ghanad Tavakoli, B Robinson, RN Kleiman, JS Preston et GA Botton. *Strain relief and AlSb buffer layer morphology in GaSb heteroepitaxial films grown on Si as revealed by high-angle annular*

- dark-field scanning transmission electron microscopy*. Applied Physics Letters, vol. 98, no. 8, page 082113, 2011.
- [Valery 2017a] A Valery, EF Rauch, L Clément et F Lorut. *Retrieving overlapping crystals information from TEM nano-beam electron diffraction patterns*. Journal of microscopy, vol. 268, no. 2, pages 208–218, 2017.
- [Valery 2017b] Alexia Valery. *Caractérisation de microtextures par la technique ACOM-TEM dans le cadre du développement des technologies avancées en microélectronique*. PhD thesis, Grenoble Alpes, 2017.
- [Valery 2019] A Valery, K Dabertrand, R Bon et Clément. *Advanced TEM-based characterizations for bits fail analysis In 28 nm Phase Change Memory Test Vehicle*. 2019 International Interconnect Technology Conference and 2019 IEEE Materials for Advanced Metallization Conference, 2019.
- [Van der Walt 2014] Stefan Van der Walt, Johannes L Schönberger, Juan Nunez-Iglesias, François Boulogne, Joshua D Warner, Neil Yager, Emmanuelle Gouillart et Tony Yu. *scikit-image : image processing in Python*. PeerJ, vol. 2, page e453, 2014.
- [Van Dyck 1996] D Van Dyck et M Op De Beeck. *A simple intuitive theory for electron diffraction*. Ultramicroscopy, vol. 64, no. 1-4, pages 99–107, 1996.
- [Vdovin 1999] VI Vdovin. *Misfit dislocations in epitaxial heterostructures : Mechanisms of generation and multiplication*. physica status solidi (a), vol. 171, no. 1, pages 239–250, 1999.
- [Vigouroux 2014] MP Vigouroux, V Delaye, N Bernier, R Cipro, D Lafond, G Audoit, T Baron, JL Rouvière, M Martin, Bernard Chenevier et al. *Strain mapping at the nanoscale using precession electron diffraction in transmission electron microscope with off axis camera*. Applied Physics Letters, vol. 105, no. 19, page 191906, 2014.
- [Vincent 1994] R Vincent et PA Midgley. *Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities*. Ultramicroscopy, vol. 53, no. 3, pages 271–282, 1994.
- [Wang 2018] Yi Wang, Michael RS Huang, Ute Salzberger, Kersten Hahn, Wilfried Sigle et Peter A van Aken. *Towards atomically resolved EELS elemental and fine structure mapping via multi-frame and energy-offset correction spectroscopy*. Ultramicroscopy, vol. 184, pages 98–105, 2018.
- [Watanabe 2006] M Watanabe et DB Williams. *The quantitative analysis of thin specimens : a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new ζ -factor methods*. Journal of microscopy, vol. 221, no. 2, pages 89–109, 2006.

- [Wiener 1950] Norbert Wiener. *Extrapolation, interpolation, and smoothing of stationary time series : with engineering applications*. MIT Press, 1950.
- [Wood 1984] JE Wood, DB Williams et JI Goldstein. *Experimental and theoretical determination of $kAFe$ factors for quantitative X-ray microanalysis in the analytical electron microscope*. *Journal of Microscopy*, vol. 133, no. 3, pages 255–274, 1984.
- [Wuttig 2007] Matthias Wuttig et Noboru Yamada. *Phase-change materials for rewriteable data storage*. *Nature materials*, vol. 6, no. 11, pages 824–832, 2007.
- [Yang 2009] Tae-Youl Yang, Il-Mok Park, Byoung-Joon Kim et Young-Chang Joo. *Atomic migration in molten and crystalline $Ge_2Sb_2Te_5$ under high electric field*. *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 3, page 032104, 2009.
- [Zuliani 2013] Paola Zuliani, Enrico Varesi, Elisabetta Palumbo, Massimo Borghi, Innocenzo Tortorelli, Davide Erbetta, Giovanna Dalla Libera, Nicola Pessina, Anna Gandolfo, Carlo Prelini *et al.* *Overcoming Temperature Limitations in Phase Change Memories With Optimized $Ge_xSb_yTe_z$ Electron Devices*. *IEEE transactions on electron devices*, vol. 60, no. 12, pages 4020–4026, 2013.
- [Zuliani 2015] Paola Zuliani, Elisabetta Palumbo, Massimo Borghi, Giovanna Dalla Libera et Roberto Annunziata. *Engineering of chalcogenide materials for embedded applications of Phase Change Memory*. *Solid-State Electronics*, vol. 111, pages 27–31, 2015.
- [Zuo 2014] Jian-Min Zuo, Amish B Shah, Honggyu Kim, Yifei Meng, Wenpei Gao et Jean-Luc Rouvière. *Lattice and strain analysis of atomic resolution Z-contrast images based on template matching*. *Ultramicroscopy*, vol. 136, pages 50–60, 2014.

Résumé

Au cours des dernières années, nous avons assisté à la multiplication des fonctionnalités dans les dispositifs de la microélectronique. Ces composants, sur lesquels un fort travail de miniaturisation avait déjà été réalisé, se sont également complexifiés en mettant en jeu davantage de mécanismes physico-chimiques.

La microscopie électronique en transmission, de par sa capacité à réaliser de multiples caractérisations à l'échelle nanométrique, constitue un atout incontournable pour l'étude de ces phénomènes. Elle permet d'accompagner le développement des dispositifs par la réalisation d'analyses de chimie, déformation et microstructure. Ce travail de thèse porte sur le développement d'un nouveau système d'acquisition synchronisant pour la première fois les techniques de diffraction électronique en mode précession (PED) et de spectroscopie des rayons X par dispersion en énergie (EDX). Tandis que la PED est la technique de référence pour cartographier les déformations d'un matériau ou sa microstructure, l'EDX apporte une analyse précise sur la chimie de l'échantillon. Ces travaux ouvrent la voie à une nouvelle manière d'observer dans un MET en permettant de limiter l'endommagement des échantillons sous le faisceau, de diminuer le temps d'acquisition, et d'améliorer la compréhension des interactions entre structure et chimie à l'échelle nanométrique.

Dans ces travaux, nous avons d'abord évalué la précision de la mesure de chimie dans des conditions expérimentales compatibles avec la caractérisation de déformation ou de microstructure. En particulier, nous présentons une analyse détaillée des paramètres expérimentaux qui influencent l'effet de canalisation des électrons sur le signal EDX et proposons une méthode permettant de corriger son impact sur l'évaluation des compositions.

Le système d'acquisition développé a ensuite été appliqué à deux problématiques majeures de la microélectronique. La première application porte sur l'étude de l'état de déformation des systèmes $Ge_{1-x}Sn_x$, dont l'enjeu d'intégration monolithique est essentiel pour la photonique sur silicium. Dans cette étude, nous montrons que la structure "step-graded" permet d'obtenir une relaxation graduelle des déformations et une couche optiquement active avec une haute qualité cristalline. La seconde application concerne la compréhension des mécanismes de programmation des mémoires à changement de phase, composant soumis au strict cahier des charges du secteur automobile. Dans cette étude, nous montrons que le couplage PED-EDX permet de combiner les informations de microstructure et de chimie. Nous avons ainsi pu identifier la composition des phases chimiques en présence et expliquer l'origine du dysfonctionnement d'un point mémoire étudié.

Abstract

Over the last few years, devices with additional functionalities have emerged. The scale of the devices being smaller and smaller, and their functioning involving further physico-chemical mechanisms, new needs in terms of characterizations have appeared.

With its ability to perform multiple characterizations on the nanoscale, transmission electron microscopy is a powerful tool for studying such mechanisms. It allows characterizing the chemistry, strain, or microstructure, which is crucial for controlling the specimen's properties. In this manuscript, we present a new acquisition system synchronizing for the first time precession electron diffraction (PED) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) techniques. While PED is a key technique for strain or microstructure mapping, EDX provides a precise chemical analysis of the specimen. This work opens the way for (i) limiting the specimen damage caused by the electron beam, (ii) reducing the acquisition time and (iii) providing a better understanding of the interplay between structure and chemistry.

In this manuscript, we first evaluated the precision of the chemical analysis performed under experimental conditions that are consistent with microstructure or strain characterizations. In particular, we explored how experimental parameters affect the electron channelling phenomenon and proposed a method to correct its impact on EDX measurements.

We applied this acquisition system to two materials. First, we studied the distribution of strain relaxation in $Ge_{1-x}Sn_x$ alloys, which are promising candidates for the monolithic integration of a laser source. In this study, we show the benefits of a "step-graded" structure in terms of gradual relaxation along the specimen and crystalline quality of the optically active layer. Second, we focused on the understanding of the programming mechanisms of phase change memories. Coupling microstructure and chemical information from the PED-EDX acquisition, we were able to identify the composition of the chemical phases formed and explain the origin of the failure observed in a dysfunctional device.