



**HAL**  
open science

# Spectroscopie quantitative à l'échelle atomique appliquée aux dispositifs photoniques

Florian Castioni

► **To cite this version:**

Florian Castioni. Spectroscopie quantitative à l'échelle atomique appliquée aux dispositifs photoniques. Physique [physics]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALY004 . tel-04125768

**HAL Id: tel-04125768**

**<https://theses.hal.science/tel-04125768>**

Submitted on 12 Jun 2023

**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**

École doctorale : PHYS - Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Unité de recherche : Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information (LETI)

## **Spectroscopie quantitative à l'échelle atomique appliquée aux dispositifs photoniques**

### **Atomic-scale quantitative spectroscopy applied to photonic devices**

Présentée par :

**Florian CASTIONI**

Direction de thèse :

**Pascale BAYLE-GUILLEMAUD**

Directrice de recherche, CEA Grenoble

Directrice de thèse

**Vincent DELAYE**

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble

Co-encadrant de thèse

**Nicolas BERNIER**

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

**BENEDICTE WAROT-FONROSE**

Directrice de recherche, CNRS DELEGATION OCCITANIE OUEST

**GILLES PATRIARCHE**

Directeur de recherche, CNRS DELEGATION ILE-DE-FRANCE SUD

Thèse soutenue publiquement le **12 janvier 2023**, devant le jury composé de :

**BENEDICTE WAROT-FONROSE**

Directrice de recherche, CNRS DELEGATION OCCITANIE OUEST

Rapporteuse

**GILLES PATRIARCHE**

Directeur de recherche, CNRS DELEGATION ILE-DE-FRANCE SUD

Rapporteur

**JULIEN PERNOT**

Professeur des Universités, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Président

**LUIZ GALVAO TIZEI**

Chargé de recherche HDR, CNRS DELEGATION ILE-DE-FRANCE SUD

Examineur

**FRANCISCO DE LA PENA**

Maître de conférences, UNIVERSITE DE LILLE

Examineur

**MATTHIEU BUGNET**

Chargé de recherche, CNRS DELEGATION RHÔNE AUVERGNE

Invité







## Remerciements

Après trois années et demie passées au sein de la Plate-Forme de NanoCaractérisation (PFNC) du CEA-Grenoble, je tiens à remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé et que j'ai pu côtoyer. Ce premier pas dans le monde de la recherche et de l'industrie du semi-conducteur a été une expérience particulièrement enrichissante, et marquera une étape importante dans mon parcours professionnel.

J'aimerais remercier en premier lieu les trois personnes qui m'ont encadré et suivi au cours de cette thèse, à savoir Nicolas Bernier, Vincent Delaye et Pascale Bayle-Guillemaud. Je remercie très chaleureusement Nicolas pour les nombreux et longs échanges instructifs autour de la microscopie et des sciences des matériaux. J'aimerais t'exprimer toute ma sincère gratitude à m'avoir accompagné de près pendant ce travail, en faisant preuve d'une grande disponibilité et de toute la bienveillance qui te caractérise. Je remercie aussi Vincent pour son accueil au laboratoire et sa disponibilité pour échanger autour de mon parcours d'étudiant. Merci aussi à Pascale pour ses conseils avisés, aussi bien sur les questions scientifiques que sur la gestion du travail de thèse. Ce fut un réel plaisir de pouvoir bénéficier de ta rigueur scientifique et de ta connaissance du petit monde de la microscopie.

Merci également à l'ensemble des membres du jury pour s'être déplacés à Grenoble à l'occasion de ma soutenance : Julien Pernot, Bénédicte Warot-Fonrose, Gilles Patriarche, Luiz Galvao Tizei, Francisco De La Peña et Matthieu Bugnet. Je ne peux qu'exprimer ma fierté d'avoir présenté mes travaux devant cet ensemble de chercheur-euses, dont les différents parcours ne peuvent qu'être inspirants. Je ne doute pas que nous aurons de nombreuses occasions de nous recroiser et de collaborer dans le futur.

Je souhaite aussi exprimer toute ma sympathie et ma joie d'avoir côtoyé les personnes travaillant sur la PFNC. Je commencerai par exprimer ma profonde gratitude envers Patrick Quémeré, qui a joué un rôle majeur dans l'évolution de mon travail et dans la place du développement numérique auquel il a largement contribué. Je ne peux que t'exprimer ma reconnaissance pour les temps considérables passés sur mes problématiques numériques, et qui a été une source importante d'apprentissage pour moi. Je remercie également Eric Robin pour son expertise et ses conseils autour de l'EDX, dont le travail a été primordial pour obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit. Merci également à Zineb Saghi, David Cooper, Hanako Okuno et Aurélien Masseboeuf pour m'avoir toujours accueilli avec bienveillance pour de nombreuses conversations au détour d'un couloir ou du microscope. Je remercie également Audrey Janaud et Guillaume Audoit pour avoir eu la patience de m'enseigner les arts de l'usage du FIB. Un double merci à Guillaume, à Vincent ainsi qu'à Olivier Doclot en tant que responsables successifs du L2MD, notamment pour m'avoir permis de mener à bien mes enseignements. Un remerciement très chaleureux à Carmelo Castagna et sa constante bienveillance, notamment pour les nombreuses sollicitations concernant les déplacements et les ordres de missions. Merci aussi à Constantin Matei pour les nombreuses discussions autour d'un café à discuter de tout ce qui n'avait pas de lien avec la microscopie. Merci

## Remerciements

---

aussi aux autres personnes de la plate-forme avec qui j'ai pu échanger tout au long de ce doctorat : Laure Guetaz, Anne-Marie Papon, Pierre-Henry Jouneau, Camille Flament et Adrien Boulineau.

J'exprime aussi toute ma gratitude pour le travail accompli avec les autres personnes du LETI et de l'IRIG sur les matériaux étudiés. Merci notamment à Jean-Michel Hartmann, Vincent Reboud et Lara Casiez pour les échanges sur la thématiques GeSn et des émissions IR. Je remercie aussi très chaleureusement Eva Monroy, Sergi Cuesta Arcos et mon acolyte de toujours Rémy Vermeersch pour tout le travail mené sur les nitrures. J'ai eu un très grand plaisir à travailler et étudier ces matériaux, et à collaborer avec des personnes aussi inspirantes.

Il est évident que trois années de thèse ne peuvent avoir lieux sans partager les aléas du quotidien et les caprices des microscopes avec les autres étudiants. Impossible de ne pas commencer par remercier Julie (Pauline) Poulizac, sans qui je n'aurais certainement pas pu survivre aux nombreux obstacles qui jalonnent le parcours du thésard, notamment aux épreuves administratives. Merci également à Loïc Henry pour m'avoir patiemment initié aux acquisitions EDX et à la maîtrise d'IZAC. Pour avoir répondu à mes nombreuses questions d'apprenti microscopiste, merci aussi à Aidan Rooney. Et de manière générale à tous les étudiants et autres post-docs avec qui j'ai pu partager le bureau ou un café : Lucas Bruas, Vitomir Sever, Younes Boussadi, Ioanna Dimkou, Martin Jacob, Julien Sorel, Enrico Di Russo, Manon Goubet, Paul Naillou, Patrice Perrenot, Lou Denaix, Mei-Line Grouzelle, Samuel Vannier, Abir Ismail, Yousr Rekik, Matthew Bryan, Trevor Almeida. Un grand merci enfin à toute l'équipe IRIG / Louis Néel avec qui j'ai pu partager un inoubliable séjour à QEM : Đorđe Došenović, Kshipra Shamar, Bruno Da Silva, Zahra (Madame) Sadre Montmaz, Yiran Lu.

Pour terminer, je tiens à remercier ma famille qui m'a permis de mener des études aussi longues. Et je terminerai par remercier Landry, sans conteste mon soutien le plus précieux, qui a su m'accompagner dans les meilleurs moments comme dans les périodes plus difficiles, et qui a toujours su me rappeler le sens de ce travail.



## Sigles et acronymes

<b>ADF</b>	Annular Dark Field
<b>ALCHEMI</b>	Atom Location by Channelling Enhanced Microanalysis
<b>BC</b>	Between Column
<b>BF</b>	Bright Field
<b>BSE</b>	Backscattered Electrons
<b>CCD</b>	Charge Coupled Device
<b>CL</b>	Cathodoluminescence
<b>CMOS</b>	Complementary Metal Oxide Semiconductor
<b>CT</b>	Constant Temperature
<b>CTEM</b>	Conventional Transmission Electron Microscope
<b>CVD</b>	Chemical vapor Deposition
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>EDXS, EDX</b>	Energy-Dispersive X-rays Spectroscopy
<b>EELS</b>	Electron Energy-Loss Spectroscopy
<b>EFTEM</b>	Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy
<b>ELNES</b>	Energy-Loss Near Edge Structure
<b>FEG</b>	Field-Emission Gun
<b>FFT</b>	Fast Fourier Transform
<b>FIB</b>	Focused Ion Beam
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum
<b>GIF</b>	Gatan Imaging Filter
<b>GIS</b>	Gaz Injection System
<b>GMS</b>	Gatan Microscopy Suite
<b>GOS</b>	Generalized Oscillator Strength
<b>GPA</b>	Geometrical Phase Analysis
<b>GRINSCH</b>	Graded Index Separate Confinement Heterostructure
<b>HAADF</b>	High-Angle Annular Dark Field
<b>IQE</b>	Internal Quantum Efficiency
<b>IR</b>	Infrared
<b>ISB</b>	Intersubband
<b>LEAB</b>	Low Energy Argon Beam

---

<b>LQW</b>	Large Quantum Wells
<b>MAC</b>	Mass Attenuation Coefficient
<b>MBE</b>	Molecular Beam Epitaxy
<b>MDFF</b>	Mixed Dynamic Form Factor
<b>MFSI</b>	Mutli-Frame Spectrum-Imaging
<b>MQW</b>	Mutiple Quantum Wells
<b>PACBED</b>	Position Averaged Convergent Beam Electron Diffraction
<b>PED</b>	Precession Electron Diffraction
<b>PFNC</b>	Plate-Forme de NanoCaractérisation
<b>PHELIQS</b>	PHotonique ELEctronique et Ingénierie QuantiqueS
<b>PL</b>	Photoluminescence
<b>QEP</b>	Quantum Excitation of Phonons
<b>QCL</b>	Quantum Cascade Laser
<b>QCSE</b>	Quantum Confined Stark Effect
<b>QWIP</b>	Quantum Well Infrared Photodetector
<b>RHEED</b>	Reflection High Energy Electron Diffraction
<b>RSM</b>	Reciprocal Space Mapping
<b>SCH</b>	Separate Confinement Heterostructure
<b>SDD</b>	Silicon Drift Detectors
<b>SG</b>	Step-Graded
<b>SLP</b>	Starting Lattice Parameter
<b>SNR</b>	Signal-to-Noise Ratio
<b>SRB</b>	Strain-Relaxed Buffer
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy
<b>STEM</b>	Scanning Transmission Electron Microscope
<b>TDS</b>	Thermal Diffuse Scattering
<b>TFS</b>	Thermo Fisher Scientific
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>VPE</b>	Vapor Phase Epitaxy
<b>WDXRF</b>	Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction
<b>ZA</b>	Zone Axis
<b>ZLP</b>	Zero Loss Peak



## Symboles mathématiques

$a$	Facteur d'ajustement du modèle théorique EELS
$a_0$	Rayon de Bohr
$a_k$	Probabilité de transition relative de la raie $k$
$a_X^0$	Paramètre de maille de la phase $X$
$A_p$	Facteur de normalisation de la probabilité de présence de l'électron dans la fonction d'onde incidente
$B$	Facteur de Debye-Waller
$C_X$	Concentration massique de l'élément chimique $X$
$d_{hkl}$	Distance interréticulaire des plans $hkl$
$D$	Fonction de détection des électrons
$D$	Facteur de déviation entre spectre EELS expérimental et extrapolation du fond continu
$D_e$	Dose totale des électrons
$Dt$	Surface de diffusion dans la deuxième loi de Fick
$e$	Charge électrique
$e_X$	Déformation linéaire du cristal $X$ par rapport à un substrat de référence
$E, \Delta E$	Perte d'énergie des électrons
$\bar{E}$	Perte d'énergie moyenne des électrons
$E_0$	Énergie des électrons incidents
$E_k$	Énergie de la transition $k$
$E_n$	Énergie de la couche électronique $n$
$E_t$	Énergie nette des électrons de cœur éjectés
$f$	Force d'oscillateur généralisée (GOS)
$h$	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Planck réduite
$H_{n0}$	Potentiel de transition inélastique entre un état fondamental 0 et un état excité $n$
$I$	Distribution spatiale de l'intensité simulée dans la théorie <i>multislice</i>
$I_0$	Intensité électronique du pic de perte nulle
$I_{inc}$	Distribution spatiale de l'intensité simulée incorporant la cohérence partielle de la source
$I_k$	Intensité EDX de la raie $k$



$I_k$	Intensité EELS du seuil $k$
$I_k^0$	Intensité EDX de la raie $k$ avant absorption
$I_k^1$	Intensité EELS du seuil $k$ dans l'approximation de l'atome libre
$J$	Distribution de l'intensité EELS en fonction de l'énergie $E$
$k_{AB}$	Facteur de quantification entre les éléments chimiques A et B dans la théorie de Cliff-Lorimer
$k_0$	Vecteur d'onde des électrons incidents
$k_i$	Vecteur d'onde des électrons diffusés
$k_{max}$	Vecteur d'onde maximal des électrons diffusés
$k_n$	Vecteur d'onde des électrons diffusés lié à la transition vers un état excité $n$
$K$	Facteur de proportionnalité reliant un élément d'intérêt et un standard dans la théorie de Castaing
$l$	Épaisseur de matière traversée par un rayon X
$L$	Fond continu modélisé en EELS
$L_i$	Taille physique de la super-maille dans la direction $i$
$m_0$	Masse des électrons au repos
$M_X$	Masse atomique de l'élément $X$
$n$	Ordre de diffraction de la loi de Bragg
$n$	Position relative d'une couche dans la théorie <i>multislice</i>
$N_i$	Nombre de pixels de la super-maille dans la direction $i$
$N_v$	Nombre d'Avogadro
$N_X$	Densité atomique par unité de surface de l'élément $X$
$p_n$	Fonction de propagation dans la théorie <i>multislice</i>
$q$	Vecteur de diffusion
$Q_k$	Section efficace d'ionisation totale de la transition $k$
$r$	Vecteur de l'espace réel restreint dans le plan de propagation
$r_p$	Vecteur du point de focalisation de la sonde
$R$	Énergie de Rydberg
$R_X$	Relaxation du cristal $X$ par rapport au substrat
$S$	Intensité modélisée totale du spectre théorique EELS
$S$	Distribution spatiale de la source d'électrons
$t$	Épaisseur de l'échantillon
$t_n$	Fonction de transmission dans la théorie <i>multislice</i>
$u$	Déplacement des atomes autour de leur position centrale
$u_i$	État initial de la fonction d'onde avant transition inélastique
$u_f$	État final de la fonction d'onde après transition inélastique
$v$	Vitesse des électrons
$V$	Potentiel atomique
$\tilde{W}$	<i>Mixed dynamic form factor</i>
$x$	Vecteur de l'espace réel
$x_X$	Fraction atomique de l'espèce chimique $X$
$z_n, z_i$	Profondeur de la couche $n$ (ou $i$ ) dans la théorie <i>multislice</i>

---

$Z$	Numéro atomique
$\alpha$	Angle d'élévation des rayons X
$\beta$	Semi-angle de collection EELS
$\gamma$	Facteur de Lorentz
$\Gamma_i$	Limites de modélisation du fond continu en EELS
$\delta_k$	Facteur de canalisation de la transition $k$
$\Delta$	Fenêtre d'énergie d'intégration EELS
$\Delta i$	Résolution dans l'espace réel dans la direction $i$
$\Delta q$	Résolution dans l'espace réciproque dans la direction $i$
$\Delta z_n$	Distance séparant deux couches dans la théorie <i>multislice</i>
$\epsilon_0$	Permittivité diélectrique du vide
$\epsilon_c$	Taux de collection du spectromètre EDX
$\epsilon_k$	Efficacité de détection pour la transition $k$
$\epsilon_X$	Déformation intrinsèque du cristal X
$\zeta_k$	Facteur de quantification dans la théorie des facteurs $\zeta$
$\eta_{PL}$	Intensité de photoluminescence émise, normalisée par la puissance de pompage du laser
$\theta$	Angle de diffusion des électrons
$\theta_0$	Angle caractéristique de diffusion élastique
$\theta_B$	Angle de diffraction de la loi de Bragg
$\theta_E$	Angle caractéristique de diffusion inélastique
$\lambda$	Longueur d'onde des électrons
$\mu$	Coefficient d'absorption linéique des rayons X
$\rho$	Densité massique par unité de volume du matériau
$\sigma, \sigma_n$	Facteur d'interaction (lié à la transition vers un état excité $n$ )
$\sigma_e$	Section efficace d'interaction élastique
$\sigma_i$	Section efficace d'interaction inélastique
$\sigma_k$	Section efficace d'interaction de la transition $k$
$\chi$	Erreur de phase de la fonction d'onde
$\psi$	Fonction d'onde des électrons
$\psi_0$	Fonction d'onde des électrons en sortie de la source
$\psi_n$	Fonction d'onde des électrons à l'entrée de la couche $n$
$\psi_p$	Fonction d'onde des électrons en sortie du système condenseur
$\psi_t$	Fonction d'onde des électrons transmise par l'échantillon
$\omega_k$	Taux de fluorescence pour un rayon X lié à la transition $k$
$\Omega$	Angle solide de diffusion des électrons
$\Omega_\beta$	Angle solide de collection des électrons



# Table des matières

Remerciements . . . . .	i
Sigles et acronymes . . . . .	iv
Symboles mathématiques . . . . .	vii
Table des matières . . . . .	xi
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art : quantification chimique à l'échelle atomique en STEM</b>	<b>6</b>
1.1 Caractérisation chimique des matériaux par microscopie en transmission . . . . .	7
1.1.1 Microscopie électronique en transmission à balayage . . . . .	7
1.1.2 Interaction électron/matière . . . . .	10
1.1.3 Imagerie HAADF . . . . .	15
1.1.4 Techniques de spectroscopie et instrumentation . . . . .	16
1.2 Spectroscopie quantitative à échelle nanométrique . . . . .	20
1.2.1 Quantification chimique par EELS . . . . .	20
1.2.2 Quantification chimique par EDX . . . . .	24
1.2.3 Impact des effets de canalisation en spectroscopie . . . . .	28
1.3 Spectroscopie à échelle atomique . . . . .	31
1.3.1 Origine spatiale du signal en spectroscopie . . . . .	31
1.3.2 Modélisation de l'interaction électron/matière . . . . .	34
1.3.3 Intégration des diffusions quasi-élastiques, inélastiques et de la cohérence spatiale partielle du faisceau . . . . .	38
1.4 Conclusion . . . . .	44

<b>2</b>	<b>Comparaison des performances quantitatives entre EELS et EDX</b>	<b>46</b>
2.1	Préparation d'échantillon . . . . .	47
2.1.1	Polissage tripode . . . . .	47
2.1.2	FIB . . . . .	48
2.1.3	Faisceau Ar <sup>+</sup> basse tension . . . . .	50
2.2	Évaluation de l'EDX . . . . .	52
2.2.1	Extraction des intensités . . . . .	52
2.2.2	Calibration des facteurs $\zeta$ . . . . .	53
2.2.3	Impact des effets d'absorption . . . . .	55
2.2.4	Impact de la canalisation . . . . .	58
2.3	Évaluation de l'EELS . . . . .	62
2.4	Conclusion . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Application aux mécanismes d'incorporation du silicium et de l'étain dans SiGeSn</b>	<b>73</b>
3.1	État de l'art des alliages SiGeSn . . . . .	74
3.1.1	Utilisation d'alliages GeSn pour la croissance de couches d'émission IR . . . . .	74
3.1.2	Impact des propriétés mécaniques sur les mécanismes d'incorporation de l'étain dans GeSn . . . . .	75
3.1.3	Alliages de SiGeSn pour la croissance de barrières de confinement . . . . .	82
3.2	Incorporation de Si et Sn dans SiGeSn . . . . .	84
3.2.1	Méthodologie . . . . .	84
3.2.2	Résultats . . . . .	85
3.2.3	Discussions . . . . .	88
3.3	Conclusion . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Caractérisation quantitative à l'échelle atomique de puits quantiques de GaN</b>	<b>93</b>
4.1	Développement de laser UV à partir d'alliages Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N . . . . .	95
4.1.1	Propriétés cristallographiques et optiques des alliages AlGaN . . . . .	96
4.1.2	Notions sur les mécanismes de croissance des matériaux III-N . . . . .	98
4.1.3	Présentation des structures étudiées . . . . .	99
4.2	Comparaison de la qualité des zones actives par imagerie HAADF . . . . .	101
4.3	Développement méthodologique pour la caractérisation HR-EDX . . . . .	106

4.3.1	Acquisition des cartographies HR-EDX . . . . .	106
4.3.2	Correction post-traitement de la dérive spatiale . . . . .	109
4.3.3	Traitement des images hyperspectrales . . . . .	111
4.4	Caractérisation HR-EDX des puits quantiques de GaN . . . . .	115
4.4.1	Résultats sur LQW . . . . .	115
4.4.2	Résultats sur GRINSCH . . . . .	118
4.5	Quantification chimique à haute résolution des puits quantiques . . . . .	121
4.5.1	Calibrations des facteurs $\zeta$ . . . . .	121
4.5.2	Mesure des effets de canalisation . . . . .	122
4.5.3	Détermination des incertitudes . . . . .	125
4.5.4	Quantification des puits quantiques . . . . .	125
4.6	Conclusion . . . . .	128
<b>5</b>	<b>Simulation de l'origine spatiale du signal EDX</b>	<b>130</b>
5.1	Simulation <i>multislice</i> des nanostructures . . . . .	131
5.1.1	Création des super-maillles . . . . .	131
5.1.2	Impact de la taille de la super-maille . . . . .	133
5.2	Propagation de l'onde électronique dans le puits quantique . . . . .	135
5.3	Simulation des cartographies HR-EDX . . . . .	143
5.3.1	Détermination des conditions optimales de simulation . . . . .	143
5.3.2	Comparaison avec les résultats expérimentaux . . . . .	145
5.4	Apport de la caractérisation de la qualité structurale des puits pour le développement des dispositifs de photonique . . . . .	150
5.4.1	Impact de la fluctuation d'épaisseur des puits sur les propriétés d'émission	150
5.4.2	Analyses HR-EDX couplées aux simulations de propagation de sonde : un outil potentiel pour l'étude de la structure de bande des puits quantiques .	154
5.5	Conclusion . . . . .	157
	<b>Conclusion générale</b>	<b>159</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>I</b>

<b>Table des figures</b>	<b>XV</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>XXI</b>
<b>A Procédure itérative de quantification par facteurs <math>\zeta</math></b>	<b>XXIII</b>
<b>B Exemples de correction des effets de canalisation en EDX</b>	<b>XXV</b>
<b>C Artefacts d'instrumentation en EELS</b>	<b>XXVII</b>
<b>D Mesure des intensités HAADF à haute résolution</b>	<b>XXX</b>





## Introduction générale

Les composants électroniques occupent aujourd'hui une place prépondérante dans tous les secteurs d'activité humaine, et notamment ceux liés à l'industrie, à la santé, au transport ou encore à l'énergie. La maîtrise des technologies liées au développement du numérique est devenue un enjeu politique majeur, en particulier après la crise de Covid-19 où la demande en composants a fortement augmenté. Le marché pesait entre 500 et 600 milliard de dollars américains en 2021 [1], et est amené à se développer plus fortement encore grâce à d'importants investissements réalisés dans les pays acteurs dans ce domaine. Cette demande accrue requiert une augmentation des capacités de production, mais aussi un intérêt important pour le développement de nouveaux dispositifs répondant aux besoins. Historiquement, les axes de recherche liés à la microélectronique se sont avant tout focalisés sur la miniaturisation et la recherche de performance des composants développés. Les acteurs industriels se sont ainsi alignés avec les objectifs définis par la fameuse loi de Moore [2, 3], qui a permis de planifier la réduction progressive de la taille des composants électroniques sur plus de 40 années. À partir des années 2000 et 2010, les limites physiques de la réduction de tailles de ces composants impose une modification dans l'approche de développement des dispositifs de microélectronique, symbolisé par le concept de "More than Moore" [4]. Ce terme traduit en particulier la volonté de diversifier les composants développés en intégrant de nouvelles fonctionnalités répondant aux besoins d'applications spécifiques, à l'image des mémoires, des capteurs ou encore des composants de communication intégrés.

L'une des étapes clés du développement et de la recherche en microélectronique repose sur la capacité de caractériser les matériaux des composants produits. Dans ce domaine, la microscopie électronique en transmission joue un rôle prépondérant en devenant un outil indispensable pour l'observation et la mesure des propriétés matériaux aux échelles nanométriques, voire atomiques. L'augmentation de la diversité des éléments chimiques intégrés aux nouveaux dispositifs ne fait que renforcer l'intérêt de la caractérisation par faisceaux d'électrons. Un effort important de recherche est donc mené en parallèle pour permettre de répondre à ces nouveaux besoins, notamment à travers l'amélioration de la qualité des détecteurs, des sources d'électrons et de la stabilité générale des microscopes.

La motivation de ce travail de thèse est ainsi justifiée par ce développement industriel, notamment pour répondre aux besoins poussés de la microélectronique en termes de caractérisation. Le domaine de la photonique, qui étudie la production de lumière à partir de matériaux semi-conducteurs, est particulièrement concernée par ce besoin de développement méthodologique adapté. En effet, la composition chimique des alliages utilisés va jouer un rôle déterminant dans la structure de bande de ces matériaux, et donc sur leurs propriétés optiques. Le contrôle de la qualité d'émission de ces dispositifs est ainsi intimement lié à notre capacité à mesurer précisément la concentration des éléments qui les composent. Nous pouvons prendre l'exemple des nitrures de gallium-indium (InGaN), très utilisés pour le développement de sources de lumière bleue. La concentration respective de gallium et d'indium impacte directement la valeur de bande interdite (le *gap*) du matériau, et donc l'énergie des photons émis après recombinaison radiative

des électrons et des trous. Les structures développées à partir de ces matériaux se présentent très majoritairement sous forme d'empilement de couches cristallines de matériaux différents, dont les épaisseurs peuvent varier de plusieurs micromètres à quelques plans atomiques d'épaisseur. Le microscope électronique et les caractérisations chimiques par spectroscopies permettent ainsi de contrôler précisément l'évolution de la concentration des espèces chimiques dans la structure. Pour cela, et malgré le développement important des capacités des microscopes modernes, il est indispensable de procéder à une étape d'évaluation et de calibration des performances des mesures en termes de précision, de justesse, mais aussi de sensibilité aux paramètres d'acquisition et de traitement de données.

En parallèle de ce besoin d'analyses quantitatives, il existe un fort intérêt physique à venir structurer les dispositifs photoniques à des échelles ne dépassant quelques nanomètres. En effet, les porteurs de charge à l'origine de l'émission de lumière possèdent un comportement bien particulier lorsque la matière dans laquelle ils évoluent est structurée à cette échelle. Ainsi, la création de puits ou de boîtes quantiques dans les matériaux semi-conducteurs est devenue une approche relativement commune en recherche pour améliorer les propriétés d'émission des dispositifs qu'ils intègrent. Ce développement doit en conséquence s'accompagner des outils de caractérisation adéquats pour mesurer les propriétés de ces objets possédant des dimensions de quelques atomes d'épaisseur. Les mêmes attentes de précision de la mesure de la concentration chimique se posent, mais avec un souci d'observer ces caractéristiques à l'échelle des colonnes atomiques.

La caractérisation chimique des nanostructures à haute résolution entraîne un niveau de complexité supplémentaire pour les analyses. Pour les observations à l'échelle du nanomètre, il est habituellement possible de négliger l'impact sur les résultats de la propagation du faisceau d'électrons dans des échantillons de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Cette hypothèse n'est plus valable lorsqu'une caractérisation des matériaux à haute résolution est nécessaire. L'origine spatiale du signal collecté n'est en effet pas restreinte à la zone où le faisceau d'électrons se trouve être focalisé. Même sur les microscopes possédant des dispositifs de corrections d'aberrations permettant d'atteindre des dimensions de sonde inférieures à l'angström, la littérature montre que l'analyse des matériaux cristallins peut être fortement influencée par la propagation dans les colonnes atomiques voisines. Ces effets sont donc à considérer avant de pouvoir traduire l'intensité du signal détecté par spectroscopie en une concentration des différentes espèces chimiques en présence.

Pour répondre à ces besoins, l'objectif de cette thèse est de mettre en place une méthodologie d'analyse chimique quantitative applicable à des dispositifs de microélectronique structurés à différentes échelles. Ces travaux adressent spécifiquement les problématiques matériaux soulevés par les composants de photoniques. Nous avons pour cela étudié les deux familles de matériaux suivantes : (i) pour l'analyse chimique à l'échelle nanométrique, des hétérostructures d'alliages de silicium-germanium-étain (SiGeSn) utilisés pour l'émission infrarouge, (ii) pour l'analyse chimique à l'échelle atomique, des puits quantiques composés de nitrures de gallium-aluminium (Al-GaN) pour les sources de rayonnement ultraviolet. La première partie nous permettra de déterminer les conditions optimales pour mesurer avec précision et justesse la concentration chimiques des éléments dans ces systèmes. La deuxième explorera dans quelle mesure il est possible de pousser ces analyses quantitatives aux plus petites échelles d'analyse. Ce développement méthodologique est directement appliqué à la caractérisation de dispositifs fonctionnels. Nous montrerons comment, par combinaison avec des analyses structurales au TEM, il est possible d'interpréter et d'exploiter nos analyses chimiques pour mieux comprendre les propriétés d'émissions de ces dispositifs.

Le plan de ce manuscrit s'articule autour de 5 chapitres :

**Chapitre 1.** Le premier chapitre présente en détails les notions nécessaires pour interpréter les résultats obtenus à partir des analyses par microscopie électronique qui seront présentés tout au long de ce manuscrit. La première partie est dédiée à la présentation générale du fonctionnement du microscope et des techniques de spectroscopies utilisées pour la caractérisation chimique des matériaux. Dans une deuxième partie, nous abordons la description des méthodes de quantification qui permettent de remonter à la composition chimique des matériaux à partir de l'intensité des signaux mesurés. Enfin, nous terminons par discuter des spécificités des analyses à échelle atomique, en introduisant notamment les notions élémentaires de simulation qui sont exploitées pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

**Chapitre 2.** La première étape de la méthodologie mise en place consiste à évaluer les performances des deux techniques existantes pour quantifier la composition des matériaux, à savoir l'EELS et l'EDX. Les méthodes de quantification employées par ces techniques partagent le même principe de relier l'intensité du signal mesuré à la concentration des espèces chimiques en présence. En revanche, ces techniques présentent d'importantes différences sur les aspects à la fois physique et techniques (détection et traitement des spectres) mis en jeu. Dans ce chapitre, nous détaillons les différents paramètres susceptibles d'influencer les résultats de quantification obtenus à partir des deux différentes approches. Ces observations sont réalisées sur des matériaux de référence constitués d'alliages SiGeSn, dont les propriétés seront étudiées en détail au chapitre suivant.

**Chapitre 3.** Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier par EDX l'impact des propriétés structurales sur la croissance et la composition chimique des alliages SiGeSn. Ces derniers sont notamment utilisés dans le développement de dispositifs photoniques pour l'émission infrarouge. Les structures développées sont constituées d'un empilement de couches de composition différentes permettant d'optimiser la recombinaison des porteurs de charge et d'obtenir la production de rayonnements lumineux. Ces propriétés optiques étant directement dépendantes des modifications de composition de ces alliages, nous montrons comment la caractérisation quantitative chimique peut être utilisée pour étudier l'influence de la croissance sur ces matériaux. La corrélation est faite avec l'analyse des propriétés de structures (déformation, création de défauts) de la maille cristalline, notamment pour comprendre comment ces aspects vont influencer l'incorporation des espèces chimiques pendant la croissance.

**Chapitre 4.** Ce chapitre introduit la deuxième partie du manuscrit dédiée aux analyses quantitatives à haute résolution. Il présente ainsi la méthodologie mise en place dans l'objectif de caractériser par spectroscopie EDX à l'échelle atomique des nanostructures d'intérêt. Nous nous appuyons pour cela sur l'étude de puits quantiques de GaN d'environ 1 nm d'épaisseur, entourés de barrières d'AlGaIn faiblement concentrées en aluminium, utilisés pour le développement de sources de rayonnements ultraviolets. Après la présentation des propriétés de ces matériaux, une première analyse des puits par imagerie HAADF est présentée pour observer la structure de ces couches. Dans une troisième partie, nous détaillons les différentes étapes mises en place pour la caractérisation EDX à haute résolution, dont les résultats qualitatifs puis quantitatifs seront ensuite présentés.

**Chapitre 5.** Le dernier chapitre aborde la problématique de la propagation de faisceau d'électrons dans la matériau, dont les effets ne peuvent être appréhendés à partir des seuls résultats expérimentaux. Notre objectif est ici de pouvoir déterminer dans quelle mesure ces effets ont un impact sur les résultats de quantification. Dans cette optique, nous réalisons des simulations de la propagation de la sonde électronique à travers les structures de puits quantiques de GaN étudiées au chapitre précédent. Après une introduction sur les spécificités de la simulation des nanostructures, nous présenterons les résultats obtenus sur l'évolution de la fonction d'onde des électrons à travers la matériau cristallin et de la production des rayonnements X. Nous confronterons ainsi différents modèles de structures de l'échantillon aux résultats expérimentaux, dans l'objectif de déterminer la répartition des espèces chimiques dans le puits. La dernière partie sera consacrée à l'application de la méthodologie mise en place pour comprendre l'effet de la structure des puits quantiques sur les propriétés de bande et d'émission de ces dispositifs.



# 1

## État de l'art : quantification chimique à l'échelle atomique en STEM

---

*Dans ce premier chapitre, nous abordons les différentes notions théoriques et pratiques concernant la microscopie électronique en transmission, sur lesquelles nous nous appuyons par la suite pour présenter nos résultats. Nous développons dans un premier temps les idées générales sur le fonctionnement du microscope et des techniques de spectroscopie. Nous faisons pour cela une description des phénomènes physiques qui aboutissent aux signaux utilisés pour caractériser les échantillons d'intérêt. Dans une deuxième partie, nous détaillons les théories permettant d'interpréter de manière quantitative les données issues des techniques de spectroscopie. Enfin, nous terminons par discuter des spécificités des analyses à échelle atomique, en introduisant notamment les notions élémentaires de simulation qui sont exploitées pour l'interprétation des résultats expérimentaux.*

---

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Caractérisation chimique des matériaux par microscopie en transmission</b>	<b>7</b>
1.1.1	Microscopie électronique en transmission à balayage	7
1.1.2	Interaction électron/matière	10
1.1.3	Imagerie HAADF	15
1.1.4	Techniques de spectroscopie et instrumentation	16
<b>1.2</b>	<b>Spectroscopie quantitative à échelle nanométrique</b>	<b>20</b>
1.2.1	Quantification chimique par EELS	20
1.2.2	Quantification chimique par EDX	24
1.2.3	Impact des effets de canalisation en spectroscopie	28
<b>1.3</b>	<b>Spectroscopie à échelle atomique</b>	<b>31</b>
1.3.1	Origine spatiale du signal en spectroscopie	31
1.3.2	Modélisation de l'interaction électron/matière	34
1.3.3	Intégration des diffusions quasi-élastiques, inélastiques et de la cohérence spatiale partielle du faisceau	38
<b>1.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>44</b>

---

## 1.1 Caractérisation chimique des matériaux par microscopie en transmission

La microscopie électronique en transmission (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) ou MET, est devenue un outil indispensable dans la caractérisation de toutes les familles des matériaux, des alliages métalliques aux tissus biologiques, en passant par les semi-conducteurs et les polymères. Cet usage s'explique notamment par le large éventail de caractérisations possibles aux plus fines échelles, jusqu'à la dizaine de picomètres pour certains types de matériaux. Le TEM a notamment joué un rôle important dans le développement des matériaux semi-conducteurs, en offrant la possibilité de corrélérer la microstructure et les propriétés des dispositifs développés. Ces techniques requièrent toutefois une connaissance profonde des phénomènes physiques mis en jeu lors de l'interaction des électrons avec l'échantillon, en particulier pour en tirer des informations quantitatives.

Dans cette première partie, nous introduirons donc les principes de base de la microscopie électronique en transmission. Nous essaierons notamment de comprendre comment l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau peut nous permettre d'en déterminer de nombreuses propriétés physiques. Après avoir rapidement rappelé l'historique du développement de cet outil et ses principes de fonctionnement, nous présenterons les principes physiques d'interactions entre électrons accélérés et matériaux solides, avant de se focaliser sur les techniques de spectroscopie qui seront utilisées dans ce travail de thèse.

### 1.1.1 Microscopie électronique en transmission à balayage

Le développement de la microscopie électronique se fait à partir des années 1930, notamment avec l'invention par Max Knoll et son étudiant Ernest Ruska du premier microscope à transmission. Quelques années auparavant en 1926, Hans Busch montre la possibilité de focaliser un faisceau d'électrons accélérés à l'aide d'un solénoïde, de la même manière qu'une lentille de verre converge les photons dans un microscope optique. L'idée d'un microscope électronique est donc rapidement présentée, avec pour objectif de surmonter la limite de résolution spatiale inhérente aux microscopes optiques qui ne peuvent imager des objets de taille inférieure à la longueur d'onde des photons utilisés, en moyenne de 500 nm pour la lumière blanche. En effet, depuis l'hypothèse formulée par Louis de Broglie en 1924 sur la dualité onde-particule pour tous les objets physiques (et non pas uniquement la lumière), les électrons se voient attribuer une longueur d'onde dont la valeur est directement liée à la vitesse de la particule. Ainsi, les électrons accélérés par une tension de l'ordre du kilovolt possèdent une longueur d'onde inférieure à l'ångström, voire de l'ordre du picomètre pour les accélérations supérieures à 100 kV.

Les premiers microscopes de Knoll et Ruska, inspirés du modèle du microscope optique classique, utilisent un faisceau d'électrons parallèle fortement accéléré transmis à travers un échantillon suffisamment fin pour former, par utilisation d'ensemble de lentilles électromagnétiques, une image magnifiée du matériau. Cette méthode, aujourd'hui communément appelée microscopie électronique en transmission conventionnelle (*Conventional Transmission Electron Microscope*, CTEM), a été pendant longtemps la principale manière d'obtenir des images à fort agrandissement à partir d'un faisceau d'électrons.

En parallèle, le principe d'un microscope électronique en transmission à balayage (*Scanning Transmission Electron Microscope*, STEM) est aussi imaginé dans les années 30. À l'inverse du CTEM qui utilise un faisceau parallèle de quelques micromètres pour illuminer le matériau, le principe du STEM est de venir focaliser les électrons la plus petite surface possible. Cette sonde ainsi formée scanne la surface de l'échantillon grâce à un ensemble de lentilles défectrices et d'une lentille objective placées en amont de l'échantillon. Les électrons vont ensuite interagir et être transmis par l'échantillon, du fait de son épaisseur réduite. Les particules sont alors diffusées et déviées de leurs trajectoires à plus ou moins grands angles selon la nature du matériau étudié. Les électrons transmis sont collectés par un ensemble de détecteurs, dont les positions relatives permettent de rendre compte de ces différences de diffusion. On recrée ainsi une image point par point de l'échantillon à partir des contrastes obtenus par différence d'interaction entre les zones de l'échantillon. Grâce à la synchronisation entre position du faisceau et acquisition des données, le STEM offre la possibilité de localiser spatialement l'origine des signaux produits, indispensable pour certaines techniques de spectroscopie notamment.

Les premiers développements de STEM rencontrent de nombreuses limitations, notamment du fait de la mauvaise qualité des détecteurs d'électrons et surtout des sources d'électrons thermoïoniques utilisées à l'époque, qui présentaient des brillances très réduites. Ces problèmes seront notamment surmontés par l'équipe d'Albert Crewe dans les années 60, avec le développement des sources à émission de champ (*Field-Emission Gun*, FEG), ouvrant la voie à des tailles de sonde de l'ordre du nanomètre possédant suffisamment de courant [5]. Ces améliorations technologiques marqueront une étape importante pour la démocratisation du STEM comme outil de caractérisation au sein des laboratoires.

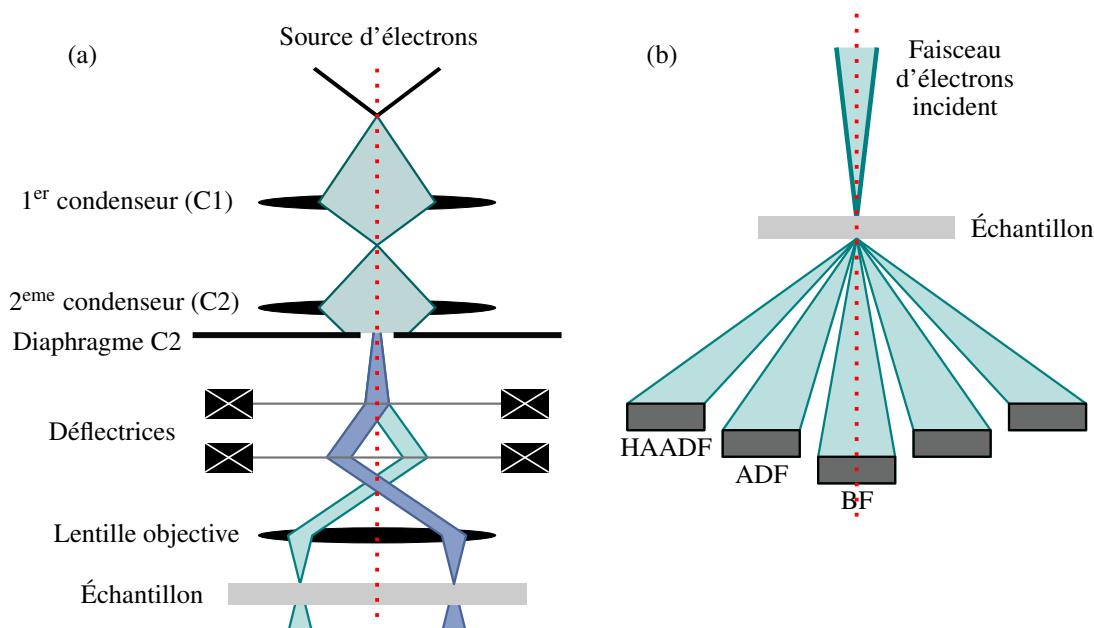


FIGURE 1.1 – Schémas (a) de la formation d'un faisceau d'électrons et (b) de l'emplacement des différents détecteurs à électrons utilisés en STEM. Adaptés de [6].

La figure 1.1a schématise la formation du faisceau d'électrons dans un STEM. Les électrons émis au niveau de la source sont accélérés par un canon appliquant un fort champ électrostatique de plusieurs centaines de kilovolts. Un ensemble de plusieurs lentilles condensatrices et de diaphragmes est ensuite utilisé pour réduire fortement la taille de l'image de la source, et définir



l'angle de convergence de la sonde électronique. Les lentilles défectrices permettent alors de modifier rapidement l'emplacement du faisceau sur l'échantillon. Enfin, la lentille objective permet de régler précisément la focalisation du faisceau pour obtenir la sonde la plus réduite possible. La formation du faisceau aura un fort impact sur la qualité de l'analyse : en effet, c'est à la fois la taille de la sonde et le pas de scan (c'est-à-dire l'espace entre deux positions consécutives du faisceau) qui en premier lieu détermineront la résolution spatiale que l'on peut obtenir.

En STEM, c'est en utilisant les électrons transmis que l'on va pouvoir créer les contrastes qui permettent de visualiser l'échantillon. Nous verrons dans la section suivante qu'il existe d'autres signaux générés qui peuvent aussi être exploités pour acquérir différents types d'information sur l'échantillon. Ce signal transmis est analysé par différents détecteurs d'électrons placés dans le plan de diffraction de la lentille, comme schématisé par la figure 1.1b. Un ensemble de lentilles appelées projectrices (non indiquées sur les schémas) permettent d'ajuster la taille et l'emplacement du faisceau transmis par rapport à ces détecteurs. Ces derniers étant placés à plus ou moins grande distance de l'axe optique dans le plan de diffraction, il est possible de discriminer les électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde, et ainsi séparer différents types de diffusions. On peut mentionner les détecteurs en champ clair (*Bright Field*, BF) qui intègrent les électrons du faisceau directement transmis, ainsi que les détecteurs en champ sombre annulaire (*Annular Dark Field*, ADF) et en champ sombre annulaire à grand angle (*High-Angle Annular Dark Field*, HAADF), qui détectent les électrons ayant plus ou moins été diffusés à grands angles par l'échantillon.

L'un des atouts majeurs du STEM repose sur sa capacité à pouvoir directement imager la structure cristalline des matériaux. Le développement de la caractérisation en haute résolution au STEM a majoritairement commencé dans les années 70, toujours sous l'impulsion de Crewe. C'est avec leur récent développement de sources à haute brillance que l'équipe parvient à obtenir des premières images directes d'atomes lourds individuels (notamment de l'uranium et du thorium) [7]. Les efforts importants réalisés entre les années 70 à 90 pour développer des microscopes dédiés à ces analyses (notamment par la société Vacuum Generators) permettra d'obtenir des tailles de sondes comprises entre 2 et 5 Å, ordre de grandeur de la distance inter-planaire dans de nombreux cristaux.

À l'image des lentilles optiques, les lentilles électromagnétiques utilisées dans un TEM souffrent intrinsèquement d'aberrations géométriques et chromatiques. Les premières affectent la trajectoire des électrons se trouvant éloignés de l'axe optique, ou possédant un vecteur d'onde non colinéaire à ce dernier. Les deuxièmes ont pour origine la différence relative d'énergie des électrons à la sortie du canon, ce qui entraîne aussi une différence de focalisation de la sonde par les lentilles. Malgré des efforts importants de Crewe pour développer un correcteur d'aberrations géométriques, c'est à l'équipe de Harald Rose (avec notamment Max Haider et Knut Urban) d'une part, et à celle de Ondrej Krivanek d'autre part, que l'on doit le développement de correcteurs fonctionnels à la fin des années 90. Cette étape sera décisive pour obtenir des sondes de taille inférieure à l'ångström, atteignant quelques dizaines de picomètres au début des années 2000, permettant au STEM de devenir un outil incontournable dans la caractérisation des matériaux à échelle atomique. On peut également citer le développement plus récent des monochromateurs, dont l'objectif est de réduire considérablement la dispersion en énergie des électrons à la sortie du canon. En plus de réduire les aberrations chromatiques et ainsi abaisser les limites de résolution spatiale, les monochromateurs permettent de grandement améliorer la résolution énergétique obtenue en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*, EELS), dont le principe sera présenté dans les sections suivantes.

Le travail réalisé dans cette thèse est mené sur deux microscopes différents, tous deux de la marque Thermo Fisher Scientific (TFS) et dotés d'une pointe FEG Schottky. Ce type de source à effet de champ possède la particularité de fonctionner à température élevée pour réduire la quantité de contaminants se déposant en surface, tout en offrant une brillance importante. Le premier microscope est un Titan Themis doté d'un correcteur d'aberrations de sonde et du système Super X pour la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (*Energy-Dispersive X-rays Spectroscopy*, EDXS ou EDX), dont la description détaillée sera faite dans la section 1.1.4. Le deuxième microscope est un Titan Cube Ultimate doublement corrigé, et équipé d'un monochromateur pour atteindre une résolution énergétique d'environ 0,2 eV. Les deux microscopes sont équipés d'un spectromètre EELS de type GIF Quantum, de la marque Gatan.

### 1.1.2 Interaction électron/matière

Dans la section précédente, nous avons introduit le STEM en se focalisant sur l'utilisation des électrons transmis par l'échantillon pour former une image. On peut catégoriser ces électrons comme des signaux primaires, c'est-à-dire des électrons qui proviennent de la source et déviés de leurs trajectoires par l'échantillon. En plus de mesurer la modification de leur vecteur d'onde, il est aussi possible de s'intéresser à la perte d'énergie qu'ils peuvent potentiellement subir. En outre, d'autres signaux secondaires sont produits par réaction du matériau suite à l'apport d'énergie par le faisceau, sous la forme de photons (rayons X, lumière visible) ou d'électrons (secondaires, Auger). C'est donc l'ensemble de ces signaux qui nous permet de remonter aux différentes propriétés du matériau, comprendre leur origine physique pour en donner une interprétation est ainsi nécessaire. La figure 1.2a résume ainsi les différents types de signaux générés suite à l'interaction des électrons avec la matière. Pour en faire la description dans cette section, on distinguera (i) les interactions élastiques, où aucun échange d'énergie avec les atomes de l'échantillon ne survient, et (ii) les interactions inélastiques, qui entraînent une perte d'énergie pour les électrons diffusés.

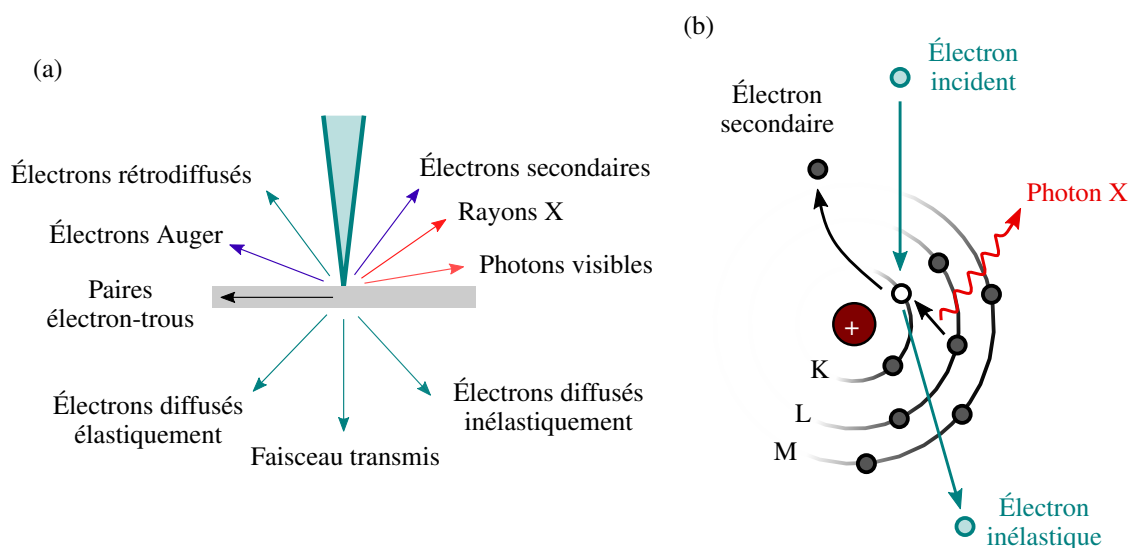


FIGURE 1.2 – (a) Schéma des produits d'interaction électron/matière avec un échantillon mince. (b) Transitions électroniques à l'origine de la production de rayons X caractéristiques et d'électrons inélastiques. Adaptés de [8].

### Diffusion élastique

Les électrons n'ayant pas (ou peu) transmis d'énergie aux atomes de la matière lors de leur passage conservent la même longueur d'onde, et subissent donc une interaction considérée comme élastique. Il s'agit en particulier des électrons soumis à une force de Coulomb exercée soit par le noyau de l'atome chargé positivement, soit par son cortège électronique chargé négativement. Ces deux types d'évènement se différencient en particulier par la modification plus ou moins importante du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  de l'électron incident.

- Les électrons interagissant avec le cortège électronique voient leur vecteur d'onde assez peu modifié par un atome isolé [9]. Toutefois, dans le cas où les atomes sont organisés de manière périodique - comme c'est le cas dans les matériaux cristallins - les différentes ondes créées par ces interactions interfèrent entre elles, et donnent donc lieu à des phénomènes de diffraction. Les angles de diffraction  $\theta_B$  pour une famille de plans atomiques ( $hkl$ ) sont donnés par la formule de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (1.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde des électrons (environ 2,5 pm pour des électrons accélérés à 200 kV),  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire entre les plans, et  $n$  l'ordre de diffraction. Ces mécanismes sont donc très sensibles à la structure cristallographique de l'échantillon, à son orientation, ainsi qu'aux défauts présents. Le détecteur ADF présenté en figure 1.1b intègre les électrons diffusés aux angles typiques mis en jeu dans ce genre d'interaction, de l'ordre de quelques dizaines de milliradians. En outre, ces phénomènes sont à l'origine des clichés de diffraction que l'on peut observer dans l'espace réciproque, et qui portent de nombreuses informations sur la structure cristalline du matériau, son orientation dans l'espace, son état de contrainte ou encore l'épaisseur du matériau.

- Les électrons interagissant avec le noyau verront leur trajectoire être fortement modifiée et se fait majoritairement à grand angle. Il s'agit du même type de phénomènes que ceux étudiés par Rutherford lors du bombardement de particules  $\alpha$  sur une feuille d'or [10]. La détection de ces électrons est réalisée par le détecteur HAADF placé à très grand angle de diffusion (figure 1.1b). La probabilité que ce type d'évènement survienne augmente avec le numéro atomique  $Z$  de l'échantillon. Ces électrons portent ainsi une information fortement liée à la nature chimique de l'échantillon, on parle donc d'imagerie par contraste de  $Z$ . Comme nous le verrons dans la partie 1.1.3, la forte modification du vecteur d'onde rend la diffusion incohérente, si bien que le signal détecté à un endroit donné de l'échantillon correspond directement à l'emplacement de l'objet diffuseur, ici le noyau de l'atome.

### Diffusion inélastique

À l'inverse, certains types d'interaction engendrent un échange d'énergie avec les atomes de la matière. Ces phénomènes sont à la base de toutes les techniques de spectroscopie utilisées en microscopie électronique. Ces dernières sont soit basées sur la mesure directe de l'énergie perdue par les électrons du faisceau (EELS), soit par la mesure de l'énergie des signaux engendrés suite à ces interactions (EDX, CL, Auger). On peut distinguer les différents types d'interaction inélastiques par la proportion d'énergie perdue par l'électron. Nous faisons ici une présentation en trois catégories, des plus faibles énergies aux plus élevées.

**Phonons et transitions inter-bandes.** Grâce au développement instrumental des microscopes et des spectromètres, il est aujourd'hui possible de mesurer de très faibles pertes d'énergie des électrons. C'est le cas lors de l'interaction avec les phonons, dont l'énergie ne dépasse pas quelques dizaines de meV au maximum. Cette quasi-particule traduit la manière dont les atomes de la matière vibrent légèrement autour de leur position centrale. Dans les structures cristallines, les liaisons fortes entre les atomes engendrent un déplacement collectif de la maille. Ces vibrations prennent ainsi des valeurs de fréquences bien définies, dont l'énergie associée correspond à celle du phonon. En parallèle, certains événements liés aux transitions dans les bandes externes d'énergie des atomes peuvent être caractérisés. C'est notamment le cas lors du passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence dans les matériaux semi-conducteurs, entraînant une perte d'énergie qui peut être reliée à celle du gap du matériau, de quelques eV au maximum. La paire électron-trou ainsi créée peut se recombiner, émettre un photon dont l'énergie tombe dans le domaine visible, et être étudié par cathodoluminescence (CL). Ces analyses à très faibles énergies demandent des équipements très spécifiques, et sont encore peu répandues aujourd'hui.

**Plasmons.** Le faisceau d'électrons peut interagir avec les électrons libres non liés aux atomes de l'échantillon. Ces derniers se comportent comme un gaz d'électrons collectifs et sont notamment sensibles au champ électrique généré par le faisceau incident. Lorsqu'un électron se propage dans l'échantillon, ces électrons se mettent à osciller collectivement selon une fréquence propre déterminée par la permittivité électrique du matériau. Les énergies de plasmons sont donc très sensibles à la fois aux espèces chimiques de l'échantillon, mais aussi à la nature du matériau (métal, semi-conducteur, isolant) qui va impacter la densité d'électrons non liés. La probabilité de ce genre d'interactions est particulièrement élevée, et constitue la grosse majorité des événements inélastiques qui surviennent au TEM. De ce fait, il est possible d'obtenir une information précise quant à l'épaisseur de l'échantillon traversée par ces électrons.

**Pertes de cœur.** Les électrons du faisceau interagissant avec les couches profondes du cortège électronique des atomes peuvent leur transmettre une certaine quantité d'énergie. Ces électrons de cœur vont alors peupler les états inoccupés de l'atome, voire être totalement ionisés dans le *continuum* d'énergie. La perte d'énergie  $\Delta E$  qui en résulte est donc donnée par :

$$\Delta E = E_{n'} - E_n \quad (1.2)$$

où  $E_n$  et  $E_{n'}$  sont respectivement les énergies des niveaux de départ  $n$  et d'arrivée  $n'$  de l'électron de cœur. Les valeurs de perte d'énergie possibles sont directement liées à la structure de bande du matériau, qui dépend à la fois de la nature chimique des atomes mais aussi de leur environnement. L'énergie liée aux interactions de cœur commencent généralement autour de la dizaine d'eV, et s'élèvent à plusieurs centaines voire milliers d'eV.

Suite à cet événement, l'atome peut retourner dans un état fondamental de deux manières, comme le montre la figure 1.2b. La première est de transférer l'énergie ainsi gagnée à un électron des couches supérieures, qui sera lui-même éjecté dans le *continuum* d'énergie. L'analyse de ces signaux, nommés électrons Auger, permet notamment de mesurer la composition à l'extrême surface des échantillons. Le deuxième mécanisme se fait par l'émission d'un photon lors de la transition d'un électron depuis les couches supérieures à celle ayant perdu son électron. L'énergie du photon, égale à la différence d'énergie entre les deux couches considérées, tombe dans le domaine des rayonnements X. Ce rayonnement est notamment exploité en EDX, qui mesure l'énergie de ces photons pour remonter à la nature chimique du matériau.

L'ensemble de ces évènements inélastiques, en plus d'engendrer une perte d'énergie aux électrons incidents, va aussi modifier leur vecteur d'onde. Il est intéressant de chercher à comparer l'impact sur le vecteur d'onde des diffusions élastiques et inélastiques, et montrer que ces deux types d'interaction engendrent des effets bien différents. Pour cela, nous utiliserons le concept de section efficace d'interaction  $\sigma$ , qui mesure la probabilité qu'un électron soit diffusé selon un processus physique donné. Nous nous intéresserons tout particulièrement à l'évolution de  $\sigma$  avec l'angle solide de diffusion  $\Omega$ .

Le modèle de Lenz est une première approche pour modéliser de manière simplifiée la diffusion des électrons par un atome [9]. Dans ce modèle, l'atome est considéré comme unique, et les phénomènes de diffusion prennent en compte (i) le potentiel du noyau des atomes et (ii) l'écrantage généré par le cortège électronique des atomes. La section efficace élastique différentielle est donnée par :

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \frac{4\gamma^2 Z^2}{a_0^2 k_0^4} \frac{1}{(\theta^2 + \theta_0^2)^2} \quad (1.3)$$

où  $k_0 = \gamma m_0 v / \hbar$  est le vecteur d'onde initial de l'électron avec  $v$  la vitesse de l'électron,  $\gamma$  le facteur de Lorentz,  $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (m_0 e^2)$  est la constante du rayon de Bohr,  $\theta$  est l'angle de diffusion par rapport à l'axe optique et  $\theta_0$  est l'angle caractéristique de diffusion élastique. Dans les modèles les plus simples, ce dernier est donné par  $Z^{1/3} / (a_0 k_0)$ . L'extension du modèle de Lenz aux interactions inélastiques fait apparaître une équation très proche :

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{4\gamma^2 Z}{a_0^2 k_0^4} \frac{1}{(\theta^2 + \bar{\theta}_E^2)^2} \left[ 1 - \frac{\theta_0^4}{\theta^2 + \bar{\theta}_E^2 + \theta_0^2} \right] \quad (1.4)$$

où  $\bar{\theta}_E \approx \bar{E} / (\gamma m_0 v^2)$  est l'angle caractéristique de diffusion inélastique.  $\bar{E}$  correspond à la perte d'énergie moyenne des électrons pour un évènement inélastique donné. En effet, pour un évènement d'ionisation donné, les électrons peuvent en théorie perdre une énergie comprise entre  $E_k$ , l'énergie minimum pour que l'électron du cortège vienne peupler le premier état inoccupé, et  $E_0$ , l'énergie incidente de l'électron.

Les équations 1.3 et 1.4 permettent ainsi de faire une comparaison entre les deux types d'interaction étudiés, et notamment en calculant leurs angles caractéristiques de diffusion. La figure 1.3a montre l'évolution des sections efficaces différentielles  $d\sigma/d\Omega$  pour les interactions élastiques et inélastiques en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ , dans le cas d'un échantillon amorphe de carbone pour une accélération de 100 kV. On observe dans les deux cas un régime constant, avant de décroître une fois dépassés les angles de diffusion caractéristiques. La comparaison des valeurs des angles caractéristiques élastiques ( $\theta_0 = 20$  mrad) et inélastiques ( $\theta_E = 0,2$  mrad) montre la différence importante du vecteur de diffusion engendrée entre les deux types d'interaction.

Ces équations montrent ainsi comment les diffusions élastiques ont tendance à dévier les électrons de leur trajectoire de manière beaucoup plus importante que les interactions inélastiques. Cet effet est d'autant plus visible si l'on observe directement l'évolution de la section efficace en fonction de  $\theta$ , comme on peut le voir sur la figure 1.3b. La diffusion élastique telle que prévue par le modèle de Lenz (courbe continue) montre une diffusion s'étalant sur plusieurs dizaines de milliradians. En parallèle, la distribution des électrons ayant ionisés la couche K des atomes de carbone (courbe en tirets) atteint des valeurs nulles pour des angles dépassant les 8 mrad. L'effet est d'autant plus important dans le cas des plasmons (courbe en pointillé), dont l'énergie de perte moyenne - et donc l'angle caractéristique - est plus petite que pour des évènements de perte de cœur.

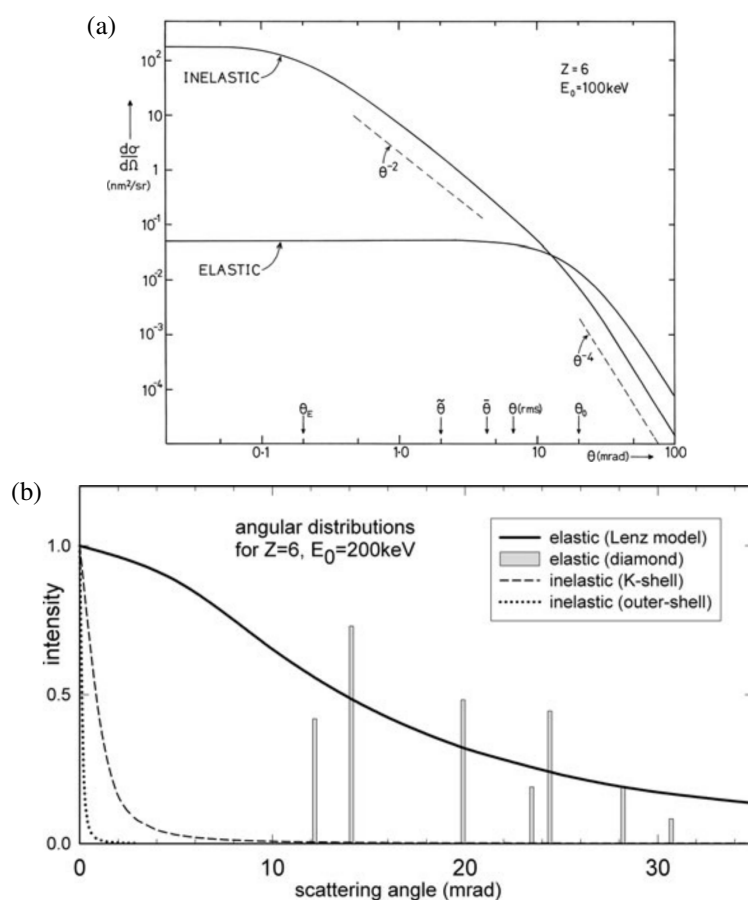


FIGURE 1.3 – (a) Évolution des sections efficaces différentielles  $d\sigma/d\Omega$  élastiques et inélastiques avec l'angle de diffusion  $\theta$ , dans le cas d'un échantillon amorphe. (b) Évolution des sections efficaces élastiques et inélastiques avec l'angle de diffusion  $\theta$ , comparant les distributions liées aux pertes de cœur et aux plasmons, dans le cas de matériaux amorphes ou cristallins. Tirés de [9].

Notons que ces modèles présentés ici ne prennent en compte que des phénomènes de diffusion par un atome unique, sans considérer ni l'environnement chimique de l'atome en question, ni la structure cristalline des matériaux. Or, comme le montre la figure 1.3b, les phénomènes de diffraction vont fortement impacter la distribution d'intensité dans l'espace réciproque. Il faut alors considérer des modèles plus sophistiqués qui prennent notamment en compte l'aspect ondulatoire des électrons, modèles qui seront discutés lors de la simulation de la propagation des ondes électroniques dans les milieux cristallins en section 1.3.2. Autre remarque importante, nous avons jusque-là considéré que les électrons n'interagissaient (d'une manière ou d'une autre) qu'une seule fois avec l'échantillon. Or, cela n'est vrai que pour des échantillons extrêmement fins, et ces phénomènes de diffusion multiple complexifient grandement la distribution angulaire des électrons à l'entrée du spectromètre.

### 1.1.3 Imagerie HAADF

Comme introduit dans la section 1.1.1, l'utilisation des détecteurs d'imagerie placés dans le plan de diffraction vise à discriminer les électrons subissant une déviation de leur trajectoire plus ou moins importante par rapport à l'axe optique. Le détecteur HAADF collecte ainsi les électrons diffusés à grands angles. À l'inverse de l'imagerie BF, les électrons sont si largement déviés que cela engendre une forte perte de leur cohérence. En conséquence, l'image haute résolution obtenue est directement interprétable, et chaque motif détecté est lié à la l'emplacement d'une colonne atomique. Pour cette raison, il est aujourd'hui devenu l'outil principal pour imager les matériaux cristallins à haute résolution.

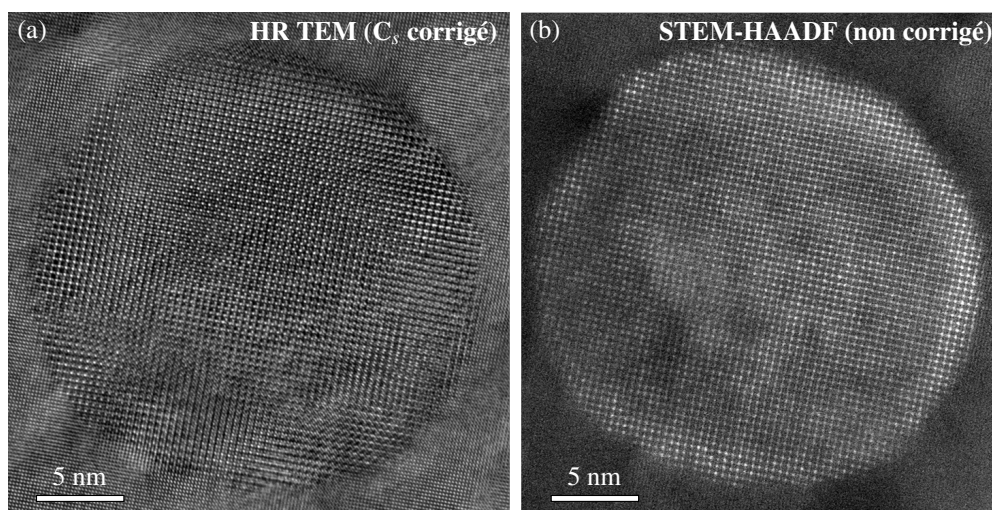


FIGURE 1.4 – Comparaison des images d'un même précipité d' $\text{Al}_3\text{ZrSc}$  obtenues (a) en TEM conventionnel corrigé (équivalent d'un mode STEM-BF) et (b) en STEM-HAADF non corrigé [11].

La figure 1.4 montre ainsi la différence des résultats obtenus entre une image CTEM et une image STEM-HAADF d'un même précipité cœur-coquille d' $\text{Al}_3\text{ZrSc}$  entouré d'une matrice d'aluminium. On constate que, si la deuxième image est plus bruitée (du fait de la forte réduction du nombre d'électrons diffusés à grands angles), il est clairement possible de distinguer la position des colonnes atomiques sur l'ensemble de la particule. À l'inverse, l'image fortement cohérente du CTEM souffre de fortes variations de contrastes du fait du changement d'épaisseur locale de l'échantillon, rendant son interprétation moins directe.

La proportion des électrons résultant de la diffusion incohérente est directement liée à la nature chimique du matériau ( $Z$ ), ainsi qu'à l'épaisseur de l'échantillon traversé. Cet effet s'observe aussi dans l'image STEM de la figure 1.4b, où l'intensité plus forte observée sur les bords révèle un enrichissement en Zr dans la coquille du précipité. L'équation 1.3 montre que la section efficace élastique donnée par le modèle de Lenz est dépendante de  $Z$  suivant une loi polynomiale d'ordre 2. L'idée de relier l'intensité des électrons diffusés par une colonne à la nature chimique moyenne de cette dernière a donc rapidement été proposée. Pour relier précisément la composition chimique aux intensités mesurées, il est nécessaire de combiner les résultats avec des simulations du signal HAADF produit dans une certaine configuration expérimentale. De nombreuses études ont ainsi montré l'application de cette technique pour analyser les propriétés chimiques à l'échelle atomique [12].

L'avantage premier de l'HAADF quantitatif est son excellent rapport signal/bruit (*Signal-to-Noise Ratio*, SNR) par rapport aux techniques de spectroscopie, qui seront présentées dans la section suivante. Certains auteurs s'intéressent ainsi à la possibilité d'utiliser les images HAADF acquises en simultané des analyses spectrales pour débruiter ces dernières [13]. Cependant, la technique présente de nombreuses complexités dans sa mise en place. Elle requiert par exemple une normalisation précise de l'intensité mesurée, notamment en connaissant précisément l'angle solide de collection et la sensibilité du détecteur. Jones [14] décrit l'ensemble des différents paramètres à prendre en compte dans cette étape. De plus, il est nécessaire de connaître avec précision l'épaisseur locale de l'échantillon pour dissocier cette information de la composition chimique du matériau. Les facteurs de Debye-Waller, utilisés pour décrire l'agitation thermique des matériaux (voir section 1.3.3), doivent aussi être connus avec précision. Intrinsèquement, l'approche est limitée aux alliages possédant un seul degré de liberté dans leur composition chimique. Un alliage ternaire peut ainsi produire une même intensité HAADF pour différentes compositions, limitant l'usage de cette technique pour ces matériaux.

Les techniques HAADF et spectroscopiques sont donc complémentaires à bien des égards. Dans le cadre de ce travail de thèse, les résultats se focalisent uniquement sur l'usage des techniques de spectroscopie - EDX et EELS - pour l'analyse chimique des matériaux aux échelles nanométriques ou atomiques. La technique HAADF sera utilisée de manière qualitative dans le chapitre 5 pour l'étude de la rugosité des interfaces des puits quantiques de GaN.

#### 1.1.4 Techniques de spectroscopie et instrumentation

Nous venons de voir dans la section précédente la richesse des signaux produits pendant l'interaction du faisceau avec la matière. Comme évoqué, l'exploitation de ces différents signaux a donné lieu à différentes techniques de caractérisation pour accéder à des propriétés spécifiques du matériau. Dans cette partie, nous nous intéresserons notamment aux techniques de spectroscopie présentes au TEM. Toutes ces techniques sont basées sur la mesure de l'énergie ou de la perte d'énergie du rayonnement considéré (électrons ou photons), qui survient après interaction inélastique entre la sonde et le matériau. On peut ainsi distinguer trois principales techniques de spectroscopie au TEM :

- La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), qui analyse l'énergie perdue par les électrons du faisceau ;
- La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS ou EDX), qui mesure l'énergie des rayons X émis par la désexcitation de l'atome suite à l'éjection d'un électron des couches profondes ;
- La spectroscopie par cathodoluminescence (CL), qui mesure l'énergie des photons émis dans le domaine du visible et du proche visible à la suite de recombinaisons radiatives lors de créations de paires électrons-trous par le faisceau d'électrons.

En STEM, l'EELS et l'EDX sont les deux principales utilisées, et nous nous concentrons sur leurs descriptions détaillées pour la suite. Nous noterons simplement que la CL est une technique permettant d'accéder à de nombreuses informations sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs, notamment sur leurs structures de bande et de l'effet des défauts et des dopants sur ces matériaux. L'usage d'un imposant miroir placé à proximité pour collecter un maximum de signal limite en revanche la possibilité d'intégrer cette instrumentation dans la plupart des TEM, rendant son usage uniquement possible dans des microscopes dédiés.



### Spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Suite aux interactions inélastiques détaillées dans la section précédente, la mesure de la perte d'énergie des électrons transmis se fait par l'utilisation d'un filtre énergétique. Il existe une faible variété de modèles différents de filtres à électrons, et nous nous limiterons ici par décrire le plus répandu dans la communauté, à savoir le filtre magnétique de la société Gatan (*Gatan Imaging Filter*, GIF). Placé après l'écran du TEM et des différents détecteurs utilisés pour l'imagerie, ce spectromètre en forme de « coude » crée un champ magnétique perpendiculaire à la trajectoire des électrons, engendrant une force de Lorentz et créant une courbure de la trajectoire des particules à environ 90°. La valeur précise de cette déflexion étant dépendante de l'énergie des électrons, on peut ainsi observer la distribution des différentes pertes d'énergie engendrées par l'interaction avec l'échantillon (figure 1.5).

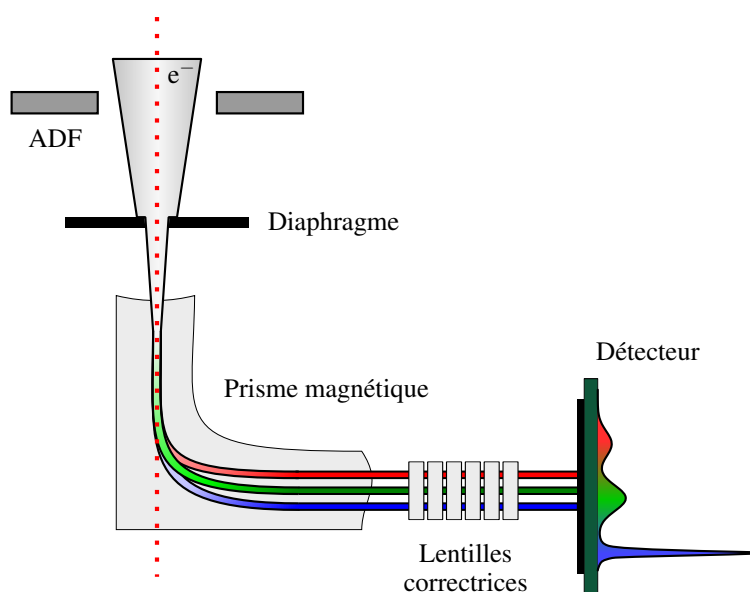


FIGURE 1.5 – Schéma d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons. Adapté de [15].

Comme montré dans la section précédente, les électrons diffusés inélastiquement voient aussi leurs vecteurs d'onde modifiés. Le spectromètre ayant pour rôle de séparer les électrons uniquement selon leurs énergies, le dispositif doit donc focaliser tous les électrons ayant perdu une énergie  $\Delta E$  donnée, même ceux éloignés de l'axe optique. Le plan de focalisation, appelé plan de dispersion, coïncide avec l'emplacement du détecteur pour observer la dispersion en énergie des électrons. Ce rôle de focalisation du spectromètre revient à lui conférer les propriétés d'une lentille convergente. C'est la forme même du prisme, et notamment des facettes d'entrée et de sortie, qui lui confère cette propriété. Les fortes aberrations engendrées par ce système doivent être corrigées par un ensemble complexe de lentilles électromagnétiques situées entre la sortie du prisme magnétique et du détecteur. Ce dispositif permet en outre d'observer la perte d'énergie sous la forme soit (i) d'un spectre de perte d'énergie ou (ii) d'une image filtrée en énergie (*Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy*, EFTEM). L'ensemble des travaux réalisés dans ce manuscrit a été obtenu par la première approche.

En EELS, le signal ainsi produit est détecté par un système de caméra placée dans le plan de dispersion. La technologie qui compose ces caméras peut-être très différente d'un spectromètre à l'autre, car d'importantes évolutions des technologies utilisées ont vu le jour ces 10 dernières

années. Les spectromètres développés à partir des années 2000 et jusqu'au début des années 2010 utilisaient majoritairement des détecteurs composés d'un scintillateur, dont le rôle est de transformer les électrons incidents en photons. Ces derniers sont alors guidés par un système de fibre optique jusqu'à une caméra de type CCD (*Charge Coupled Device*) ou CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) [16]. Bien que répandus, ces dispositifs présentent des sources de bruits importantes qui peuvent sérieusement limiter la précision des mesures. Progressivement, ces systèmes sont remplacés par des détecteurs directs, des caméras ne possédant aucun scintillateur ni fibre optique et capables de directement collecter les électrons pour les transformer en information digitale. L'avantage majeur de ces détecteurs est de supprimer de nombreuses sources de bruit grâce à la suppression des différentes parties optiques [17].

Les résultats EELS présentés dans ce manuscrit ont été réalisés sur des modèles GIF Quantum, équipés de caméras CCD. Notons que, grâce à un obturateur électrostatique (*shutter*) placé en amont de la caméra, il est possible de projeter le spectre de perte d'énergie à deux emplacements distincts de la caméra. En couplant ce shutter aux lentilles électrostatiques, ce module (appelé *Dual EELS*) permet ainsi de visualiser deux portions distinctes du spectre en parallèle. Ce système est donc d'un grand intérêt pour l'acquisition simultanée des spectres de pertes faibles et de pertes de cœur, tous deux nécessaires pour quantifier les éléments chimiques en EELS, comme cela sera présenté dans la section 1.2.1.

### Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La détection des rayons X se fait par interaction avec un matériau sensible à ce rayonnement. Ce dernier doit être suffisamment épais pour ne pas risquer de voir le rayonnement X pénétrer le matériau sans interagir avec lui. De manière similaire à l'interaction d'un semi-conducteur avec un faisceau d'électrons, le rayonnement X va créer de nombreuses paires électrons-trous dans le matériau qui constitue cette zone active du détecteur. Ce nombre de paires est directement proportionnel à l'énergie du rayonnement incident. La collecte des porteurs de charge par un champ électrique appliqué entre une anode et une cathode permet de créer une impulsion électrique, dont l'amplitude renseigne sur l'énergie du photon détecté. Le système, contrôlé numériquement, attribue alors une valeur d'énergie à chaque rayonnement détecté, et l'ajoute de manière séquentielle au spectre EDX produit.

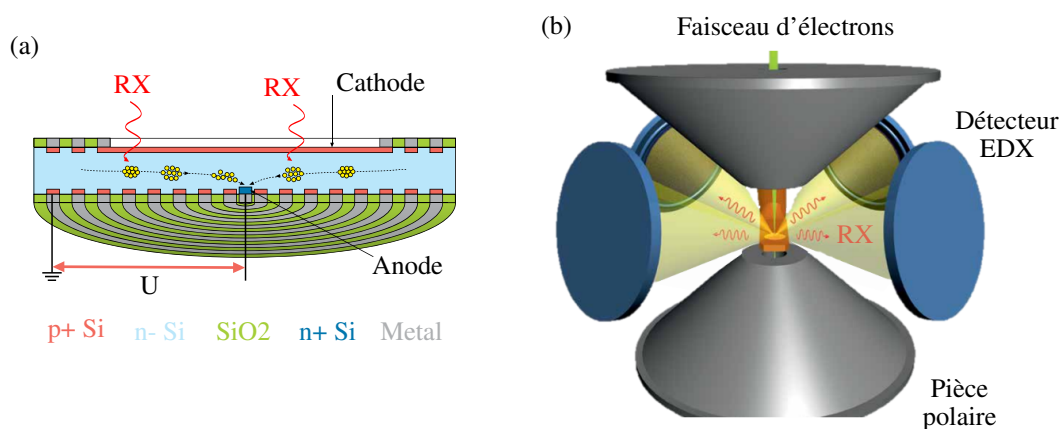


FIGURE 1.6 – (a) Schéma d'un détecteur SDD utilisé dans les systèmes EDX [18]. (b) Représentation de l'emplacement des 4 détecteurs EDX autour de la pièce polaire du système Super X de TFS [19].

De nos jours, les détecteurs de type *Silicon Drift Detectors* (SDD) sont grandement employés (figure 1.6a). Dotés d'anneaux concentriques de silicium dopé p implantés dans un monocristal de silicium dopé n, un champ électrique radial est imposé pour collecter les porteurs de charge à l'aide d'une petite électrode placée au centre. Cette configuration présente l'avantage de réduire la capacitance de cette électrode de collection, et donc de pouvoir augmenter le comptage des photons X et ainsi améliorer la sensibilité du système [8].

Nous le verrons dans la section 1.2.2, la spectroscopie EDX est fortement dépendante du système de détection utilisé. Historiquement, ces derniers possédaient de fines fenêtres transparentes aux rayons X placées devant le cristal pour le protéger de toute contamination provenant de la chambre du microscope. Ces fenêtres limitent toutefois l'analyse des rayonnements de faibles énergies, qui auront une plus grande probabilité d'être absorbés par le matériau qui la constitue [20]. De nos jours, les vides utilisés dans les microscopes sont d'assez bonne qualité pour se passer de l'utilisation de ces fenêtres sans risque de dégrader les performances des détecteurs, permettant la détection d'éléments aussi légers que le bore. En parallèle, le développement de nouveaux détecteurs à large angle de collection et à grande sensibilité a été une étape fondamentale dans la recherche d'amélioration de la technique, notamment pour rendre possible les analyses EDX à échelle atomique. Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus avec le système Super X développé par TFS (figure 1.6b) [19]. Ce système est doté de 4 détecteurs SDD sans fenêtre, placés à  $90^\circ$  les uns des autres, permettant d'atteindre un angle solide de détection de  $0.64 \pm 0.06$  sr [21]. Nous détaillerons ainsi pourquoi ce type de système est nécessaire pour les analyses réalisées dans cette étude, et notamment pour quantifier à échelle atomique les éléments légers ou faiblement concentrés.

## 1.2 Spectroscopie quantitative à échelle nanométrique

Le développement technologique important réalisé sur les microscopes permet aujourd'hui d'acquérir de manière routinière des données EELS et EDX. Si leur interprétation qualitative permet de détecter la présence de la grande majorité des éléments du tableau périodique, mesurer leurs concentrations demande un contrôle précis de nombreux paramètres d'acquisition. Le concept principal de cette démarche consiste à trouver un modèle théorique qui puisse faire le lien entre cette composition chimique et l'intensité du signal détecté. Dans cette section, nous présentons ces modèles théoriques de quantification développés en EELS et en EDX, qui seront employés dans la suite du manuscrit.

### 1.2.1 Quantification chimique par EELS

La méthode dite d'intégration, proposée par Egerton à la fin des années 70, pose les bases de la quantification en EELS [22, 23]. Plus un élément est présent dans l'échantillon, plus la probabilité qu'un électron incident ionise les atomes de cet élément augmente, et plus l'intensité du seuil correspondant sera importante. Egerton a ainsi proposé une formule simple, qui permet de retrouver le nombre d'atomes par unité d'air  $N_X$  d'un élément chimique X à partir de l'intensité mesurée sous l'un de ses seuils  $k$  [9] :

$$I_k^1(\beta, \Delta) = N_X I_0 \sigma_k(\beta, \Delta) \quad (1.5)$$

où  $I_0$  correspond à l'intensité du faisceau n'ayant pas été diffusé inélastiquement, et  $I_k^1$  à l'intensité diffusée dans l'approximation de l'atome libre – non lié à d'autres atomes – intégrée sur une fenêtre d'énergie  $\Delta$  (figure 1.7a).  $\sigma_k$  est la section efficace partielle d'interaction inélastique, c'est-à-dire la probabilité qu'un électron soit diffusé inélastiquement selon une perte de cœur. En section 1.1.2, nous introduisons le calcul des sections efficaces différentielles à partir du modèle de Lenz. Ce dernier n'est ici pas suffisant, car il ne permet pas de décrire l'évolution de  $\sigma_k$  avec l'énergie. Or, comme nous l'avons vu, si l'électron doit au minimum transférer une énergie  $E_k$  pour ioniser l'atome, il n'existe en revanche pas de limite maximum à ce transfert<sup>1</sup>.

Cette section efficace peut être ainsi calculée en considérant la transition des électrons du cortège électronique entre un état initial  $\psi_0$  vers un état final (excité)  $\psi_n$ . Le développement de ce modèle, tiré de la théorie de Bethe [24], donne une expression différente de la section efficace en fonction de l'angle solide de diffusion  $\Omega$  et de l'énergie perdue  $E$  :

$$\frac{d^2 \sigma_i}{d\Omega dE} = \frac{8a_0^2 R^2}{Em_0 v^2} \left( \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \frac{df}{dE}(q, E) \quad (1.6)$$

où  $\theta_E$  est l'angle de diffusion caractéristique inélastique (section 1.1.2),  $q = k_i - k_0$  est le vecteur de diffusion, et  $R = \hbar^2 / (2m_0 a_0^2)$  est l'énergie de Rydberg. En comparaison avec l'équation 1.4, on retrouve la même dépendance en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  sous la forme  $(\theta^2 + \theta_E^2)^{-1}$ . L'équation dépend notamment du facteur  $f$  appelé force d'oscillateur généralisée (*Generalized Oscillator Strength*, GOS), qui décrit la réponse d'un atome lorsqu'une certaine énergie et une certaine quantité de mouvement lui sont fournies. Dans l'usage, deux modèles principaux existent pour calculer  $df/dE$ .

---

1. Exceptée l'énergie d'accélération des électrons de la sonde, très largement supérieure aux transitions de cœur qui sont étudiées.

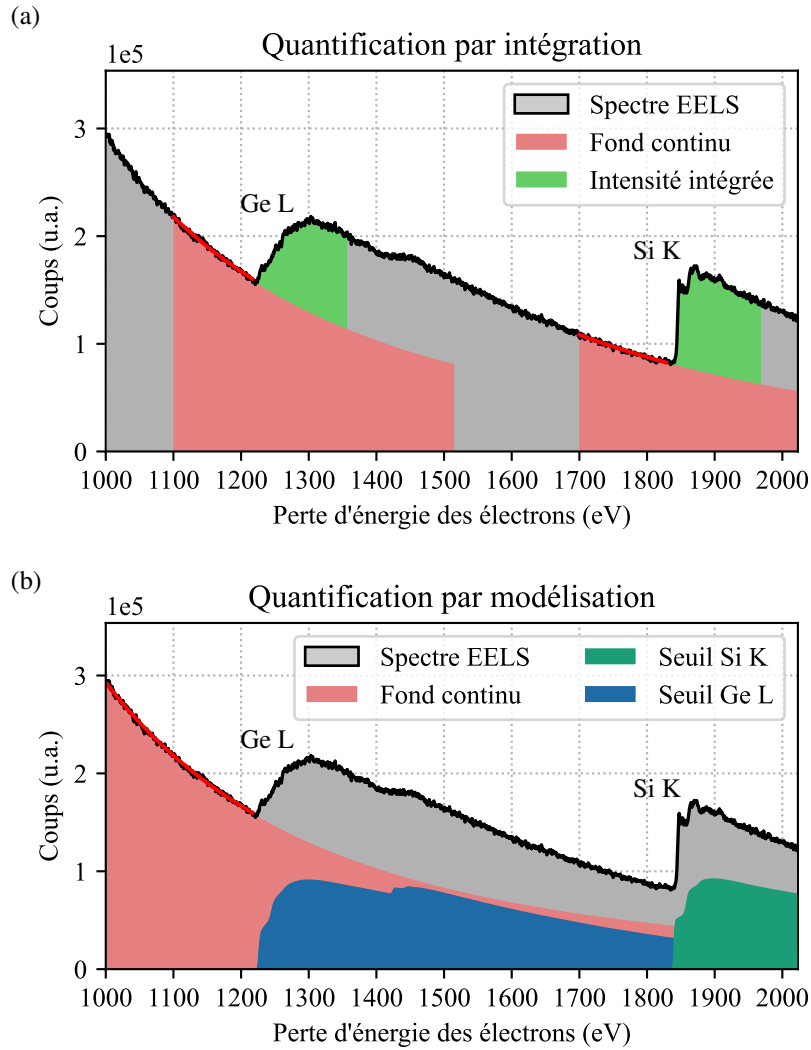


FIGURE 1.7 – Représentation des approches de quantification par (a) intégration et (b) modélisation d'un spectre EELS acquis sur un alliage SiGe.

Le premier correspond au modèle hydrogénique, basé sur la détermination des expressions analytiques de la fonction d'onde  $\psi$  sur le modèle de l'atome d'hydrogène par résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{-\hbar}{2m_0} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E_t \psi \quad (1.7)$$

avec  $E_t$  l'énergie de l'électron éjecté. Pour appliquer cette formule aux couches internes des atomes de numéro atomique  $Z$ , l'équation doit tenir compte de l'écrantage provoqué par les électrons des autres couches. Le développement des équations permet de donner une forme analytique de  $df/dE$  en fonction de  $E$  et de  $q$ . Ce modèle s'est révélé être correct avec une erreur d'environ 5% pour le calcul de l'ionisation des couches K, mais perd en précision dans le calcul des couches supérieures [25, 26].

Le deuxième modèle, basé sur la méthode Hartree-Slater, permet d'inclure les interactions entre les différentes orbitales électroniques. La méthode débute à partir d'une solution simple des fonctions d'onde de chaque orbital (en utilisant par exemple le modèle hydrogénique). De

manière itérative, chaque fonction d'onde est ensuite calculée en prenant en compte l'évolution du potentiel des autres orbitales. Le calcul est grandement simplifié en employant un modèle central du potentiel des couches électroniques, où l'orientation des orbitales dans l'espace n'est pas considérée. Le processus est répété jusqu'à converger vers une solution pour chaque orbitale. Cette approche permet un calcul précis des sections efficaces des couches L, et une relative bonne approximation pour les couches supérieures [27, 28].

L'équation 1.5 donne une première forme simple qui relie intensité du signal mesuré à la quantité de matière présente sous le faisceau. Elle permet notamment de rendre compte de :

- La limitation des électrons collectés par le spectromètre, engendrée par le diaphragme à son entrée. Ce dernier permet ainsi de définir le demi-angle de collection  $\beta$ , qui intervient comme la limite supérieure pour le calcul de la section efficace partielle déterminée à partir de l'équation 1.6.
- La fraction limitée de perte d'énergie au-dessus du seuil d'ionisation, fixée par la fenêtre d'intégration  $\Delta$  du signal.

Il est alors possible de remonter à la section efficace partielle  $\sigma_k(\beta, \Delta)$  utilisée dans l'équation 1.5 :

$$\sigma_k(\beta, \Delta) = \int_{E_k}^{E_k+\Delta} dE \int_0^{\Omega_\beta} d\Omega \frac{d^2\sigma_k}{d\Omega dE} \quad (1.8)$$

avec  $\Omega_\beta = 8\pi \sin(\beta/2)$  l'angle solide de collection déterminé par  $\beta$ .

Dans l'équation 1.5, nous faisons l'hypothèse que les électrons ne subissent qu'une seule interaction inélastique lorsqu'ils sont transmis à travers l'échantillon, ce qui est hautement improbable dans des épaisseurs dépassant la dizaine de nanomètres. La plupart des électrons vont en effet subir un certain nombre de diffusion élastique et/ou inélastique avant de sortir de l'échantillon, ce qui impacte grandement leurs vecteurs d'onde et les énergies perdues. La forme des seuils de perte de cœur s'en retrouve fortement modifiée. À titre d'exemple, les électrons du faisceau ayant déjà éjecté un électron des couches internes des atomes ont une chance importante de subir également une perte plasmons, dont la section efficace est beaucoup plus élevée. La conséquence sur le spectre de perte de cœur est de redistribuer les électrons du seuil  $k$  à des énergies plus hautes, de la même manière que les électrons du pic de perte nulle (*Zero Loss Peak*, ZLP) sont redistribués aux énergies plasmons.

Pour prendre ces effets en compte, deux choix sont possibles. Le premier est de déconvoluer le spectre de perte de cœur par le spectre de pertes faibles. Cela aura pour effet de redistribuer les électrons de cœur en amont du seuil, et ainsi de confirmer l'hypothèse d'une perte inélastique unique. L'autre approche consiste à utiliser une fenêtre  $\Delta$  d'intégration suffisamment grande pour considérer que les électrons du ZLP soient redistribués de la même manière par les diffusions multiples que les électrons du seuil d'énergie d'ionisation. Il faut alors remplacer l'équation 1.5 par :

$$I_k(\beta, \Delta) = N_X I(\beta, \Delta) \sigma_k(\beta, \Delta) \quad (1.9)$$

où  $I(\beta, \Delta)$  est l'intensité intégrée sur une fenêtre  $\Delta$  du spectre de pertes faibles.

Dans le cas d'une mesure relative des concentrations chimiques entre un élément A et B, étudiés à partir de leurs seuils respectifs  $k$  et  $j$ , il est possible d'appliquer le rapport de leurs deux équations 1.9 respectives et obtenir :

$$\frac{I_{k,A}(\beta, \Delta)}{I_{j,B}(\beta, \Delta)} = \frac{N_A \sigma_{k,A}(\beta, \Delta)}{N_B \sigma_{j,B}(\beta, \Delta)} \quad (1.10)$$

où le rapport  $N_A/N_B$  renseigne directement sur la concentration relative des deux éléments chimiques étudiés.

Une approche similaire pour extraire les seuils d'énergie consiste à modéliser dans son ensemble le spectre expérimental à partir de données théoriques, comme l'illustre la figure 1.7b [29]. Connaissant les éléments chimiques présents par identification des seuils dans un spectre de perte de cœur, le principe est de créer un modèle théorique qui décrit l'évolution de l'intensité du spectre en fonction de la perte d'énergie. Ce spectre-modèle est construit par combinaison linéaire des différents composants présents dans la fenêtre d'énergie du spectre expérimental. En utilisant une méthode d'ajustement (par moindres carrés par exemple), on cherche à trouver les paramètres libres du spectre-modèle qui permettent de se rapprocher au mieux des données expérimentales.

Si l'on note  $S(E)$  l'intensité du spectre-modèle pour chaque canal d'énergie  $E$ , on peut construire notre modèle par l'équation suivante :

$$S(E) = L(E) + \sum_i^p a_i \frac{d\sigma_i}{dE}(E) \quad (1.11)$$

où  $p$  correspond au nombre total de seuils présents dans la fenêtre d'énergie, et  $L(E)$  à l'intensité du fond continu souvent extrapolé par une loi de puissance  $AE^{-r}$ . Le rapport  $d\sigma_i/dE(E)$  représente l'intensité du seuil théorique élémentaire  $i$  calculé par intégration partielle de l'équation 1.6, et  $a_i$  est un facteur multiplicateur d'ajustement. Comme l'intensité des seuils est uniquement dépendante de la concentration de l'élément concerné (pour des conditions expérimentales données), alors ce facteur  $a_i$  quantifie directement cet élément chimique. Dans le cas de deux éléments, on obtient :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{a_A}{a_B} \quad (1.12)$$

En comparaison de la méthode d'intégration, plusieurs études se sont penchées sur les avantages de l'utilisation d'un spectre-modèle [29–33] :

- Lorsqu'une image hyperspectrale est acquise, la composition chimique ainsi que l'épaisseur de l'échantillon peuvent grandement évoluer à travers la zone étudiée. Il devient alors nécessaire d'utiliser une méthode de calcul qui s'adapte à la fois aux changements d'intensité des seuils ou du fond continu. De ce fait, la méthode d'intégration montre ses limites, là où la modélisation permet de s'adapter à chaque spectre de chaque pixel de la cartographie.
- Si les phénomènes de diffusions multiples sont pris en compte, la convolution du spectre-modèle par le spectre de pertes faibles apporte moins d'artefacts que lorsqu'un spectre de perte de cœur expérimental est directement déconvolué, comme c'est le cas dans la méthode d'intégration [29].
- Les seuils qui viennent à se superposer – du fait de leur proximité énergétique – peuvent être plus facilement séparés.
- Selon l'outil informatique utilisé pour réaliser l'ajustement, les variations d'énergie importantes présentes juste après le seuil (*Energy-Loss Near Edge Structure*, ELNES) qui rendent compte des états de liaisons de l'atome, peuvent être prises en compte dans le modèle pour améliorer les résultats de l'ajustement [34].

## 1.2.2 Quantification chimique par EDX

De manière similaire à l'EELS, la quantification repose sur le principe de relier l'intensité des photons X détectés à la concentration en éléments chimiques du matériau. Toutefois, les rayons X souffrent d'un certain nombre d'effets physiques qui peuvent grandement modifier l'intensité émise (ceux produits au moment des interactions du faisceau avec l'échantillon) par rapport à ceux détectés. Le cœur des différentes procédures de quantification vont donc jouer sur la complexité de leur modèle pour prendre en compte ces effets.

Ainsi, plusieurs procédures de quantification par EDX existent, notamment si l'on considère celles spécifiques aux microscopes électroniques à balayage (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), la différence majeure étant le volume sondé dans l'échantillon. Au TEM, nous présentons deux techniques pour déterminer la composition des échantillons étudiés, dont les principes sont illustrés par la figure 1.8 :

1. Le modèle de Cliff-Lorimer ou méthode des facteurs  $k$  [35];
2. Le modèle des facteurs  $\zeta$  [36].

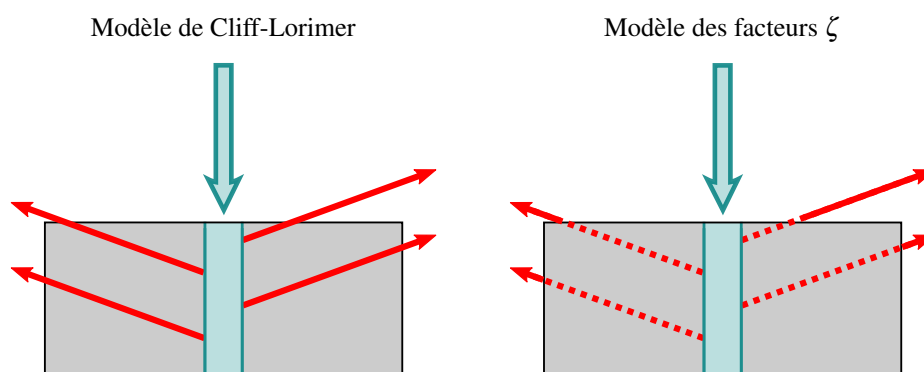


FIGURE 1.8 – Description des deux modèles de quantification EDX étudiés. (a) Modèle des facteurs  $k$ , qui ignore les effets d'absorption de l'échantillon sur les rayons X produits. (b) Modèle des facteurs  $\zeta$ , où la traversée du matériau par les rayons X à un endroit donné de l'échantillon va impacter l'intensité détectée.

### Modèle des facteurs $k$

Pour comprendre les différences entre ces différents modèles, faisons un rapide détour dans l'histoire de la caractérisation des matériaux par faisceau d'électrons. Dans ses travaux de thèse publiée en 1952, Castaing s'intéresse aux différents phénomènes physiques qui vont influencer le signal reçu par les détecteurs lors d'un bombardement d'un échantillon massif par un faisceau d'électrons [37]. Pour une analyse quantitative, Castaing propose une relation liant les informations entre un échantillon connu (appelé standard) et un échantillon de concentration différente, celui d'intérêt :

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = K \frac{I_i}{I_{(i)}} \quad (1.13)$$

où  $C_i$  and  $I_i$  (respectivement  $C_{(i)}$  and  $I_{(i)}$ ) correspondent à la concentration massique et à l'intensité détectée pour un élément donné de l'échantillon d'intérêt (respectivement de l'échantillon



standard). Le facteur  $K$  qui permet de faire la relation est lié à trois effets physiques décrits par Castaing :

- $Z$  : les effets liés au numéro atomique, qui incluent la génération des rayons X, le pouvoir d'arrêt de l'échantillon et la rétrodiffusion d'une partie des électrons ;
- $A$  : l'absorption des rayons X par l'échantillon, qui dépend à la fois du matériau et de la raie d'émission considérée ;
- $F$  : la fluorescence, qui correspond ici à l'excitation secondaire d'un atome par un rayon X, lui-même ayant été produit par un électron du faisceau.

Les échantillons analysés en microscopie en transmission présentent l'avantage d'être extrêmement fin par rapport au volume sondé dans un échantillon massif, ce qui simplifie grandement la démarche. En effet, on peut émettre l'hypothèse que certains effets comme l'absorption ou la fluorescence sont négligeables, et que la production de rayons X est constante dans l'épaisseur de l'échantillon (figure 1.8a). Ces simplifications vont conduire Cliff et Lorimer [35] à proposer une approche plus simple, basée sur la comparaison des intensités mesurées simultanément sur deux éléments chimiques différents  $A$  et  $B$  :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (1.14)$$

où le facteur  $k_{AB}$ , appelé aussi facteur de Cliff-Lorimer, donne son nom à cette technique de quantification. En considérant que  $C_A + C_B = 1$ , on remonte facilement à la détermination de la concentration. Le facteur  $k$  peut être théoriquement décrit par la formule suivante :

$$k_{AB} = \frac{M_A}{(Q\omega a)_A} \frac{(Q\omega a)_B}{M_B} \quad (1.15)$$

$M$  désigne la masse atomique des éléments chimiques, et  $Q$  correspond à la section efficace totale d'ionisation de la transition considérée, donnée par l'équation 1.8 intégrée pour tous les transferts d'énergie et dans toutes les directions. Le facteur  $\omega$  correspond au taux de fluorescence pour un rayon X caractéristique, c'est-à-dire la proportion d'évènements de ionisations qui donneront lieu à un rayon X donné (et non pas à un électron Auger par exemple). Enfin,  $a$  donne la probabilité de transition relative d'une raie considérée lors de la désexcitation de l'atome.

Les facteurs  $k$  relient donc la concentration et l'intensité détectée pour deux éléments chimiques différents, dans des conditions données. Ce dernier point est crucial car, en effet, les paramètres expérimentaux affectent les valeurs des facteurs  $k$ . La tension d'accélération va ainsi grandement influencer la section efficace d'ionisation, dont la valeur peut difficilement être calculée avec précision. En outre, il est possible d'intégrer des effets liés au détecteur dans la formule 1.15. Chaque rayonnement émis ne sera en effet pas détecté de la même manière. À faible énergie, les rayons X peuvent en partie être absorbés avant d'atteindre la zone active du détecteur, par exemple en traversant la fenêtre positionnée en amont du détecteur. À forte énergie, le rayonnement peut à l'inverse entièrement traverser le détecteur, avec une chance infime d'interagir avec lui. Ces courbes d'efficacité données par les constructeurs peuvent elles aussi amener à une certaine approximation et être une source d'erreur dans l'exercice de quantification. Ces raisons expliquent pourquoi l'usage de facteurs  $k$  calibrés dans le microscope donne des résultats plus précis que le calcul de leurs valeurs théoriques [35].

### Modèle des facteurs $\zeta$

L'utilisation de facteurs  $k$  permettant la comparaison directe de deux éléments chimiques entre eux s'est imposée dès le début de l'EDX au TEM. Cela s'explique par la grande difficulté à l'époque d'obtenir des conditions stables pour réaliser les acquisitions, notamment du fait des instabilités du faisceau et de la mauvaise qualité du vide. Cela limitait ainsi la possibilité d'utiliser des standards externes pour calibrer la production de rayon X pour un microscope donné, et les utiliser pour quantifier les éléments chimiques. En parallèle, l'amélioration de la qualité des spectromètres a permis de détecter efficacement des rayonnements de plus faibles énergies. Se pose alors la question de l'influence de l'absorption par l'échantillon lui-même pour ces énergies. La figure 1.9 montre ainsi l'épaisseur de matière pure (pour un élément chimique donné) à partir duquel le ou les rayonnements associés souffrent de plus de 5% d'absorption. On observe qu'un grand nombre de matériaux est fortement impacté pour des épaisseurs d'échantillon avoisinant les 100 nm.

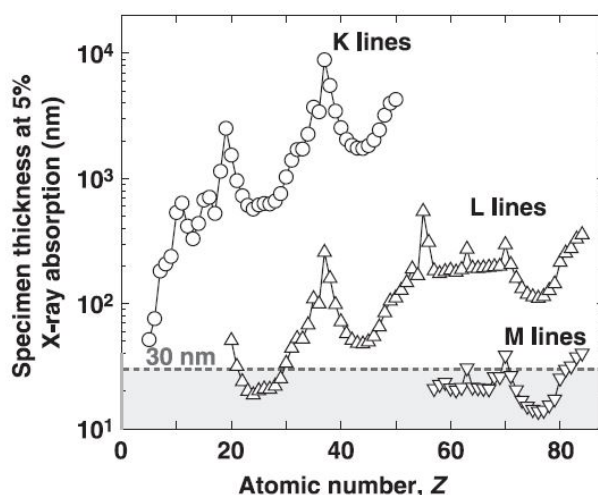


FIGURE 1.9 – Épaisseur d'échantillon donnant lieu à 5% d'absorption des rayons X dans des films d'éléments purs [36].

L'objectif est de pouvoir corriger cet effet d'absorption par l'échantillon et l'intégrer aux équations de quantification. Cela est possible par l'utilisation d'un coefficient d'absorption  $A$ , dont une expression peut être tirée du développement de la loi de Beer-Lambert permettant de calculer l'intensité d'un rayonnement X  $I_k$  après avoir traversé un matériau d'épaisseur  $z$  et de densité  $\rho$  par rapport à l'intensité d'origine  $I_k^0$  :

$$I_k = I_k^0 \exp[-(\mu/\rho)_k \rho z] \quad (1.16)$$

où  $(\mu/\rho)_k$  est le coefficient d'absorption massique (exprimé en  $\text{cm}^2/\text{g}$ ), qui dépend à la fois de l'énergie du rayonnement considéré, mais aussi de la nature chimique du matériau. En EDX, l'épaisseur de matière traversée  $z$  dépend à la fois de la profondeur à laquelle le rayonnement a été produit, ainsi que de l'angle d'élévation (*take-off angle*)  $\alpha$  déterminé par le positionnement des détecteurs par rapport au plan horizontal. Dans l'hypothèse d'un échantillon à face parallèle et d'une génération de rayons X constante sur l'ensemble de l'épaisseur  $t$ , on peut montrer [38] que

l'expression du coefficient d'absorption  $A_k$  est donnée par la relation suivante :

$$A_k = \frac{(\mu/\rho)_k \rho t \sin^{-1} \alpha}{1 - \exp[-(\mu/\rho)_k \rho t \sin^{-1} \alpha]} \quad (1.17)$$

La connaissance du produit  $\rho t$  - appelé épaisseur massique (*mass-thickness*) - doit être déterminée pour le calcul du coefficient d'absorption. Cela pose un problème intrinsèque dans son utilisation en tant que tel dans la méthode des facteurs  $k$  car, si l'épaisseur de l'échantillon peut être déterminée par d'autres techniques comme l'EELS, le densité  $\rho$  du matériau dépend majoritairement de sa composition chimique, qui est précisément la caractéristique du matériau que l'on cherche à mesurer.

Pour compenser ce problème, il est nécessaire d'utiliser des standards externes comme échantillons de calibration, chose qui est justement rendue possible par la méthode des facteurs  $\zeta$ . Cette dernière fait le postulat que, dans la considération d'un échantillon suffisamment mince, la production de rayon X  $I_k$  lié à la transition  $k$ , est à la fois proportionnelle à l'épaisseur massique du matériau, ainsi qu'à la concentration massique de l'élément chimique  $C_A$ . On peut alors écrire [36] :

$$I_k \zeta_k = D_e \rho t C_X \quad (1.18)$$

où  $D_e$  est la dose totale d'électrons reçue pendant l'acquisition. Le facteur de proportionnalité est donc ici donné par ce facteur  $\zeta_k$ . À partir de cette expression, on peut remonter à la composition d'un simple alliage binaire composé des éléments chimiques A et B à partir de leurs transitions respectives  $k$  et  $j$  :

$$\rho t = \frac{\zeta_k I_k + \zeta_j I_j}{D_e}, \quad C_A = \frac{\zeta_k I_k}{\zeta_k I_k + \zeta_j I_j}, \quad C_B = \frac{\zeta_j I_j}{\zeta_k I_k + \zeta_j I_j} \quad (1.19)$$

On est donc en capacité de mesurer l'épaisseur massique  $\rho t$  directement à partir des intensités EDX, à condition d'avoir en amont calibré les facteurs  $\zeta$  et de mesurer la dose reçue par le matériau. On peut ainsi intégrer le facteur correctif d'absorption tel que donné par l'équation 1.17 pour obtenir une nouvelle expression, généralisée à un matériau homogène composé de  $N$  éléments chimiques étudiés à partir de leur raies de transition respectives  $i$  :

$$\rho t = \sum_i^N \frac{\zeta_i I_i A_i}{D_e}, \quad C_A = \frac{\zeta_k I_k A_k}{\sum_i^N \zeta_i I_i A_i}, \quad \dots, \quad C_N = \frac{\zeta_l I_l A_l}{\sum_i^N \zeta_i I_i A_i} \quad (1.20)$$

Notons que le coefficient  $A$  dépend lui-même de l'épaisseur massique. Il y a donc besoin de réaliser une boucle itérative sur les calculs de l'épaisseur massique et des concentrations dans un premier temps, et du coefficient d'absorption dans un deuxième temps. Le principe complet de la procédure est présenté en annexe A. Watanabe et Williams montrent que ce calcul converge après quelques itérations vers des valeurs finales d'épaisseur massique et de concentration [36]. Notons toutefois que l'épaisseur massique mesurée à l'endroit où est réalisée la mesure est utilisée pour corriger l'absorption des rayons X traversant un matériau pouvant s'étaler sur plusieurs centaines de nanomètres (voir figure 1.8b), ce qui implique une certaine homogénéité du matériau. Les hétérostructures par exemple (échantillons composés de plusieurs couches successives de concentrations chimiques différentes) ne répondent pas à ce critère et peuvent donc modifier l'absorption des rayons X, engendrant une certaine erreur dans la quantification, comme nous le montrerons dans la section 2.2.3.

### 1.2.3 Impact des effets de canalisation en spectroscopie

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, les techniques de quantification tendent à s'affiner en prenant en compte de nouveaux effets physiques qui jusqu'alors étaient considérés comme négligeables. C'est notamment le cas pour les phénomènes de canalisation, dont l'impact a été beaucoup discuté en microscopie en transmission [39–45]. Ce phénomène peut avoir plusieurs conséquences sur les résultats, et nous reparlerons notamment de son influence sur les caractérisations en haute résolution dans la section 1.3. Dans cette section, nous présentons les origines de ce phénomène, et détaillons en particulier de quelle manière il peut influencer les intensités mesurées en spectroscopie et impacter les résultats quantitatifs.

Le phénomène de canalisation apparaît lorsqu'un matériau cristallin voit ses colonnes atomiques orientées parallèlement (ou proche) de l'axe optique du faisceau d'électron. Dans le cas d'un faisceau parallèle, les électrons de ce dernier seront alors amenés à interagir avec une succession périodique de potentiels électrostatiques liés à l'alignement des colonnes atomiques avec leur trajectoire. Dans ces conditions, le fort potentiel positif des noyaux des atomes des colonnes vont attirer les électrons au voisinage de ces colonnes et les garder localisés. Les atomes peuvent ainsi être perçus comme des mini-lentilles convergentes focalisant la sonde sur les atomes sous-jacents de la colonne, comme illustré par la figure 1.10a [40,43]. La probabilité d'interaction s'en retrouve fortement modifiée, engendrant une variation de l'intensité du signal aussi bien en imagerie [42] qu'en spectroscopie [41,45]. La canalisation est la manifestation physique des phénomènes de diffraction dynamique, qui par opposition aux modèles de diffraction cinématique, comprennent les variations d'intensité de l'onde électronique dans l'épaisseur de l'échantillon (figure 1.10b) [39].

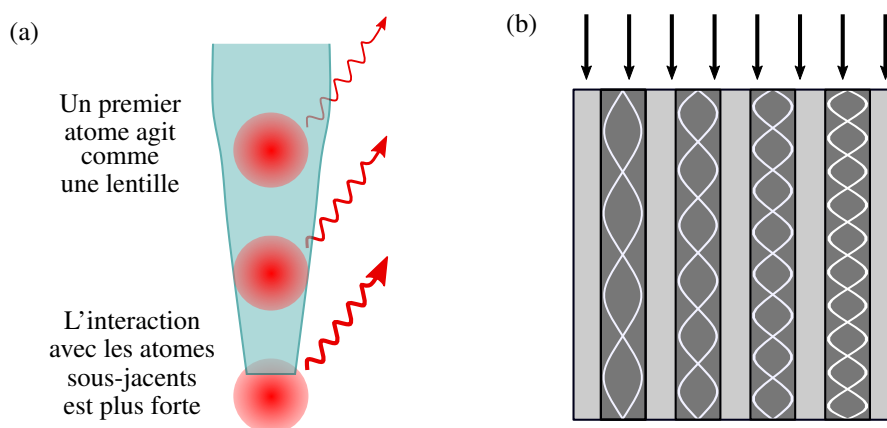


FIGURE 1.10 – Schémas du principe de canalisation électronique. (a) Focalisation du faisceau le long d'une colonne atomique, modifiant la probabilité d'interaction [43]. (b) Variations périodiques de la probabilité de présence des électrons le long des colonnes atomiques [39].

En conséquence, ce phénomène n'intervient pas dans les matériaux amorphes qui ne présentent pas d'arrangement périodique des atomes. C'est aussi le cas lorsque l'échantillon cristallin n'est pas orienté selon une direction de forte diffraction, hors d'un axe de zone (*Zone Axis, ZA*). Pour l'analyse de nanostructures cristallines, les effets de canalisation sont donc inévitables si l'on souhaite observer la structure à haute résolution, en gardant le cristal en axe de zone. Dans le cas particulier des couches minces, MacArthur *et al.* [44] ont toutefois montré la possibilité de sortir de ces conditions de diffraction tout en gardant une information à haute résolution, en tiltant l'échantillon dans la direction parallèle au plan de croissance.

Pour comprendre comment la fonction d'onde des électrons incidents est impactée par la présence de ces potentiels périodiques, il est possible d'appliquer l'approche des ondes de Bloch, qui permet de remonter aux différentes solutions de l'équation de Schrödinger pour une onde électronique soumise à un potentiel périodique. Des outils de simulation plus poussés comme l'approche *multislice* permettent de mieux appréhender les effets de diffraction dynamique dans n'importe quelles conditions, notamment pour simuler l'utilisation d'un faisceau convergent ou pour étudier un matériau cristallin possédant des défauts ou des interfaces. Les détails sur ces simulations seront données en section 1.3.2.

En spectroscopie, ces phénomènes se traduisent par une forte variation de l'intensité mesurée par les détecteurs en fonction de l'orientation du cristal par rapport au faisceau, comme illustré par la figure 1.11a dans le cas de mesures EDX avec un échantillon de  $\text{SrTiO}_3$ . La fonction d'onde des électrons incidents étant spatialement rapprochée des colonnes atomiques, la section efficace d'ionisation est donc modifiée, expliquant les variations d'intensité au voisinage d'une position de forte diffraction. À mesure que l'échantillon est incliné à distance de cette position, l'intensité finit par devenir constante.

On peut ainsi constater que ces variations vont fortement impacter les résultats de quantification, quelque soit la technique utilisée. Dans la méthode des facteurs  $k$  utilisée en EDX, ou encore dans les deux méthodes de quantification en EELS présentées, la modification des rapports d'intensités d'émission va directement impacter les résultats. On observe ainsi que le rapport entre les intensités de la raie L du strontium et la raie K de l'oxygène s'approche de l'unité en position d'axe de zone, et s'élève à environ 1,3 dans des conditions de non-canalisation. Les conséquences sont différentes dans la méthode des facteurs  $\zeta$ , où les intensités de rayonnement interviennent directement dans le calcul de l'épaisseur massique, elle-même déterminant les coefficients d'absorption pour chaque raie, donnés par les équations 1.17 et 1.20. Comme les effets de canalisation exacerbent de manière générale l'intensité de chaque raie, l'épaisseur massique mesurée est surestimée, entraînant une correction excessive des effets d'absorption<sup>2</sup>. Cet effet va préférentiellement toucher les éléments légers, dont les rayonnements de plus faibles énergies possèdent des coefficients d'absorption massiques plus élevés. Tous ces effets discutés seront étudiés en détail dans les chapitres 2 et 4 sur les matériaux d'intérêt, où une approche de correction sera proposée.

Notons pour terminer que les variations d'intensités engendrées sont directement liées à l'arrangement des atomes dans la maille cristalline. Cette observation a donné lieu à la méthode ALCHEMI (*Atom Location by Channelling Enhanced Microanalysis*), qui permet de tirer des informations sur la structure cristalline à partir de la mesure de ces variations [46, 47]. Le principe est de venir incliner le faisceau ou l'échantillon pour l'amener en position de diffraction avec différentes familles de plan. La figure 1.11b montre un exemple de courbes obtenues avec un cristal d'AlGaAs [8]. Par comparaison entre les différents éléments chimiques, il est possible de savoir quels éléments partagent des positions cristallographiques communes. Cette méthode a notamment montré d'importantes applications sur l'étude de la localisation des impuretés dans les mailles cristallines.

---

2. Notons dans le cas de  $\text{SrTiO}_3$  que l'augmentation n'est pas strictement monotone, mais varie fortement à proximité de l'axe de zone.

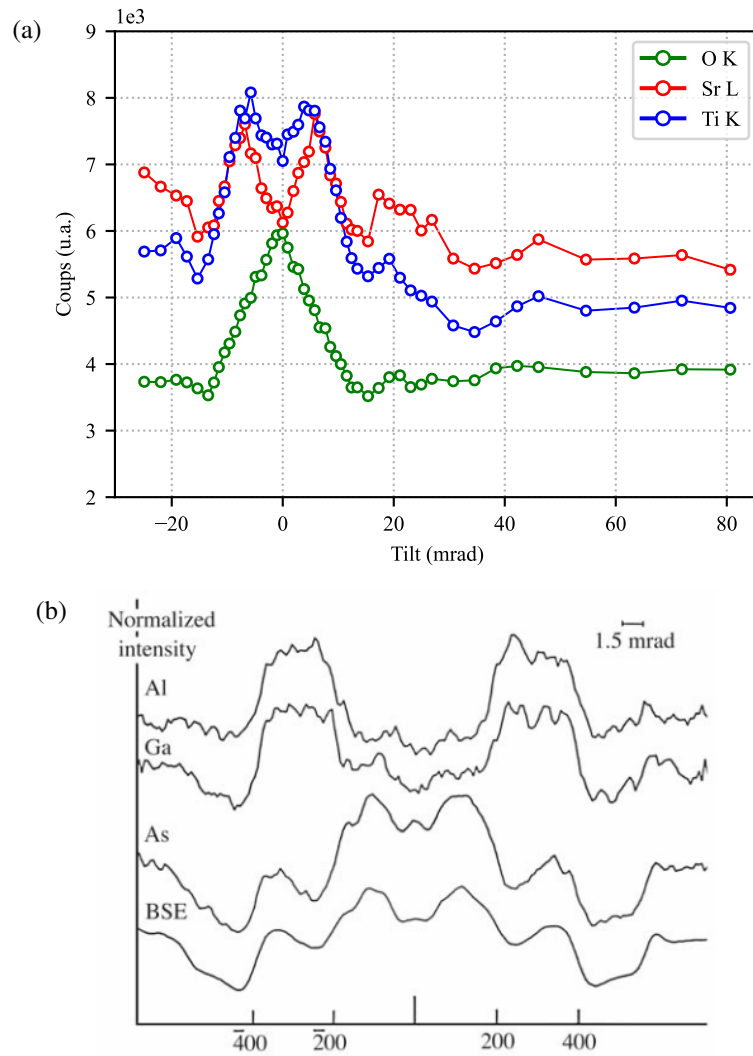


FIGURE 1.11 – (a) Évolution de l'intensité EDX mesurée sur SrTiO<sub>3</sub> en fonction de l'écart à l'axe [100], avec un angle de convergence de 5 mrad. (b) Courbes ALCHEMI sur AlGaAs utilisées pour détecter l'emplacement de l'aluminium dans la structure [8].

## 1.3 Spectroscopie à échelle atomique

Le développement des nanomatériaux et la recherche de leur fonctionnalité, particulièrement dans le domaine des semi-conducteurs, a produit une demande importante de caractérisation aux échelles les plus réduites. On peut citer pour cela le développement des matériaux en deux dimensions (graphène, BN, WSe<sub>2</sub> ...), les nanoparticules, les nanofils, ou encore les matériaux structurés à l'échelle nanométrique comme les puits ou les boîtes quantiques, très utilisés en photonique. Connaître les propriétés chimiques à l'échelle atomique est devenu, depuis le développement des correcteurs d'aberrations, une approche répandue pour relier les propriétés uniques de ces matériaux à leur structure. Néanmoins, ces caractérisations à haute résolution soulèvent de nouvelles questions quant à l'origine du signal qui est obtenu à ces échelles.

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré que le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons et le matériau était négligeable, et que la résolution spatiale en STEM était majoritairement contrôlée par la capacité de l'instrument à focaliser les électrons sur la plus petite surface possible. C'est l'avantage même d'étudier un échantillon fin, à la différence du SEM où le volume d'interaction ne peut être négligé. Cette simplification ne tient plus pour les caractérisations à l'échelle de l'atome, où le faisceau - dont la taille à l'entrée de l'échantillon est en effet bien inférieure à celle d'une distance interatomique - va se propager et sonder un volume bien plus important. Dans les matériaux cristallins et de l'analyse des colonnes atomiques, les mécanismes de propagation de l'onde sont en outre dépendants de la structure et de l'orientation du cristal. La troisième partie de ce chapitre sera ainsi consacrée à la spectroscopie à l'échelle atomique. Dans une première partie, nous présenterons les phénomènes influençant l'origine spatiale des signaux mesurés à ces échelles. Ces notions montreront notamment pourquoi il est nécessaire de comprendre le comportement de l'onde pour être capable d'interpréter les résultats. Nous mettrons ainsi en évidence la nécessité d'employer la simulation de diffusion des électrons dans la matière.

### 1.3.1 Origine spatiale du signal en spectroscopie

Si le développement des correcteurs d'aberration a en premier lieu ouvert la voie à l'imagerie à échelle atomique, l'observation des colonnes par spectroscopie n'a pas été immédiatement possible. Des premiers travaux avaient pu montrer dans les années 90 la sensibilité de l'EELS à obtenir une information aux échelles atomiques [48, 49]. Les premières cartographies élémentaires obtenues en EELS n'arriveront qu'à partir de 2006 [50–52]. Il faudra attendre 2010 pour voir apparaître les premiers résultats à échelle atomique obtenus en EDX [53, 54].

La cause première de ce développement tardif est la quantité de signal produit en spectroscopie (en particulier pour l'EDX), par rapport aux techniques d'imageries qui bénéficient d'un signal important. En effet, la probabilité qu'un électron soit diffusé inélastiquement selon une transition de cœur donnée étant très faible, les signaux détectés à ces échelles sont particulièrement bruités. En outre, la qualité des spectromètres, des détecteurs et des caméras de l'époque était un obstacle sérieux pour réussir à discriminer les colonnes atomiques. On note de nombreuses améliorations technologiques qui permettent aujourd'hui d'obtenir ces analyses de manière quasi-routinière. Le développement des pointes FEG de type Schottky a ainsi particulièrement aidé à augmenter la brillance des sources [55]. En parallèle, les deux techniques de spectroscopie ont pu bénéficier de l'arrivée de nouveaux types de détecteurs, qui ont contribué à améliorer la quantité de signal détecté sans dégrader la résolution énergétique [19, 56].

Dans cet exercice, il est nécessaire de s'intéresser aux principaux facteurs influençant la résolution obtenue en spectroscopie à échelle atomique. Dwyer [55] identifie quatre facteurs fondamentaux qui vont ainsi jouer sur la résolution spatiale : (i) la taille et la nature de la sonde électronique, (ii) les effets de canalisation, (iii) les effets de délocalisation lors de l'excitation des atomes et (iv) la géométrie du détecteur.

**Taille de sonde.** Ce critère englobe toutes les problématiques liées à la formation du faisceau d'électrons, depuis la source jusqu'à l'échantillon. Dans les microscopes modernes, grâce à la réduction des aberrations géométriques par les correcteurs, la taille de la sonde est majoritairement influencée par l'angle de convergence et les effets de diffraction du diaphragme d'ouverture d'une part, et la taille effective de la source d'autre part. Le premier critère découle directement de la limitation de l'ouverture numérique sur la résolution d'un microscope. Le deuxième critère prend en compte l'ensemble des effets qui rendent la source non ponctuelle, mais possédant une certaine distribution dans l'espace. Dans la littérature, ce concept permet d'englober de multiples effets physiques comme la taille de la source virtuelle (formée dans le plan objet de la dernière lentille condenseur), les instabilités du faisceau liées aux variations de la haute tension et des différentes lentilles, ou encore les instabilités de l'échantillon et du goniomètre [57].

**Canalisation.** Ce phénomène traduit l'attraction des ondes électroniques par le potentiel des colonnes atomiques, comme décrit dans la section 1.2.3. Nous avons alors commenté sur la modification de la production d'événements inélastiques. La canalisation contribue aussi à modifier la façon dont le faisceau se propage dans l'échantillon, pouvant dans certaines situations dégrader la résolution spatiale. Dans le cas des colonnes possédant de faibles numéros atomiques ou proches d'atomes lourds, l'onde sera préférentiellement attirée par ces derniers et sera donc déviée de la zone initialement sondée. Ce phénomène, appelé *cross-talk* dans la littérature, contrôle fortement la manière dont l'onde se propage dans un matériau cristallin. En outre, l'attraction engendrée autour d'une colonne à fort Z peut être suffisamment importante pour que des phénomènes de décanalisation apparaissent [58]. Au-delà d'une certaine épaisseur de cristal, l'onde n'est plus localisée autour de la colonne et se propage dans les zones voisines. La figure 1.17b illustre ces effets dans le cas d'un cristal de GaAs. L'onde électronique, focalisée sur une colonne de gallium, oscille autour de cette dernière avant de partiellement être attirée par la colonne d'arsenic voisine.

**Délocalisation.** En STEM, l'effet de la délocalisation renvoie à la possibilité d'exciter les atomes du matériau à une distance supérieure aux rayons moyens des orbitales du cortège électronique [59, 60]. Cette distance (appelée paramètre d'impact) décroît lorsque l'énergie d'excitation augmente. Ce phénomène physique n'est pas une limite dans l'analyse des interactions de haute énergie comme les transitions cœur, où le paramètre d'impact est inférieur aux distances interatomique. À titre d'exemple, Oxley et Allen montrent que le paramètre d'impact de la transition K de l'atome de carbone (309 eV) est inférieur à 1,2 Å pour une énergie incidente de 200 keV [60].

**Géométrie de détection.** Ce dernier facteur n'est effectif que dans le cas de l'EELS, où la géométrie du diaphragme d'entrée va engendrer une certaine sélection des électrons. Du fait de la différence des angles de diffusion caractéristiques (figure 1.3), les intensités élastiques et inélastiques sont distribuées différemment à l'entrée du spectromètre. Des artefacts liés à des angles de collection trop restreints peuvent ainsi survenir. On peut citer l'apparition de contrastes inversés dans les cartographies [61], ou encore de motifs en forme de "volcans" positionnés au niveau des colonnes atomiques, comme montré par la figure 1.12a [62–64].



Le signal est distribué sur une couronne externe autour de la position centrale des colonnes, et est fortement dépendant de l'épaisseur d'échantillon. L'analyse théorique de ces effets montre que l'utilisation d'un grand angle de collection, au-delà d'augmenter le nombre d'électrons reçus, permettrait de mieux localiser le signal analysé sur la colonne atomique d'intérêt [65]. Cet effet est illustré par la figure 1.12b, où l'augmentation de l'angle de collection permet d'éliminer complètement cet effet pour la transition  $L_1$  du titane, et de le réduire considérablement pour la transition  $L_{2,3}$ .

L'effet de la géométrie du détecteur EDX n'a quant à lui aucun effet sur l'origine physique du signal reçu, puisque les rayons X détectés peuvent avoir été produits suite à n'importe quelle modification du vecteur d'onde de l'électron. En revanche, la géométrie d'acquisition impactera (i) l'angle solide de détection et (b) l'absorption des rayons X par le matériau, du fait de la modification de l'angle d'élévation (figure 1.8b).

Notons que ces effets permettent de reconsidérer l'affirmation que l'EELS possède une meilleure résolution spatiale que l'EDX. L'idée est largement partagée dans la communauté, et se retrouve dans des ouvrages de référence tel que [9] et [8], où la présence du diaphragme à l'entrée du spectromètre est présentée comme un moyen de restreindre le volume sondé par le faisceau. Comme nous venons de le voir, cette considération n'est pas valable dans le cas des matériaux cristallins possédant une épaisseur relativement fine.

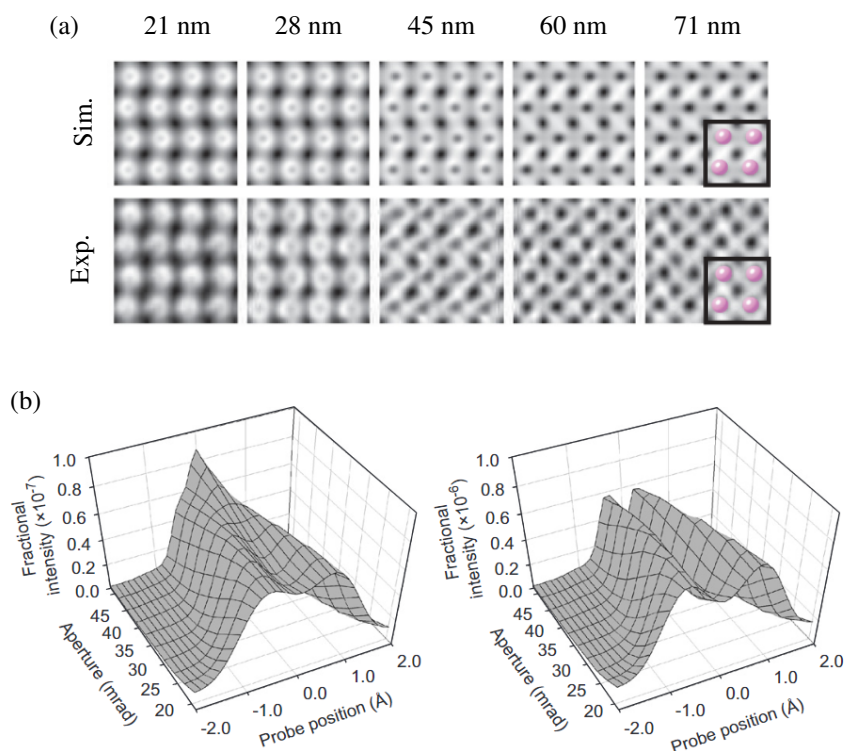


FIGURE 1.12 – Effet de l'angle de collection en EELS haute résolution. (a) Comparaison entre données expérimentales et simulations des signaux EELS du seuil de Dy  $N_{4,5}$  acquis sur  $DyScO_3$  en fonction de l'épaisseur. L'intensité est intégrée entre 162 et 166 eV, avec un angle de convergence de 32 mrad et un angle de collection de 80 mrad. La structure de la maille est superposée, soulignant la forte délocalisation du signal [63]. (b) Évolution de l'intensité EELS simulée autour d'un atome isolé de titane en fonction de l'angle de collection, donnée pour les transitions  $L_1$  (gauche) et  $L_{2,3}$  (droite) [62].

En plus de maximiser la résolution spatiale obtenue par les microscopes, on peut s'interroger sur les conditions pour maximiser le contraste obtenu dans ces images. La visibilité des colonnes atomiques est en effet fortement impactée par le niveau de signal mesuré entre les colonnes. Ce signal provient à la fois de la limite de résolution spatiale du microscope (tel que décrit par les quatre facteurs cités précédemment), mais est aussi une conséquence de l'interaction de la sonde avec les atomes lorsque le faisceau est focalisé entre les colonnes.

Dycus *et al.* [66] se sont par exemple penchés sur l'impact de l'angle de convergence et de l'épaisseur de l'échantillon sur le contraste des cartographies EDX résolues atomiquement. Les auteurs montrent que les deux paramètres sont dépendants pour déterminer le meilleur contraste, et qu'à une épaisseur donnée d'échantillon, un angle de convergence optimal existe. Dans l'exemple donné sur SrTiO<sub>3</sub>, l'angle de convergence optimal se situe autour de 13 mrad. En-dessous de cette valeur, la taille de sonde est trop importante pour séparer efficacement les colonnes. Au-delà, les effets de canalisation sont fortement réduits et la propagation des électrons est moins localisée autour des colonnes. Notons que cette valeur optimale est grandement dépendante de la structure, ainsi que de la taille de la source du microscope.

### 1.3.2 Modélisation de l'interaction électron/matière

Nous venons de le voir, l'origine physique du signal lors de la caractérisation des matériaux à haute résolution est intimement liée à la manière dont le faisceau se propage dans l'échantillon. La simulation de ces phénomènes est indispensable pour arriver à interpréter les données expérimentales. Les approches Monte-Carlo, qui reposent sur le calcul des trajectoires balistiques des électrons-particules, sont très utilisées pour simuler le comportement de la sonde d'un SEM dans de grands volumes, sur plusieurs dizaines de micromètres de profondeur. Ces approches ne sont pas applicables au TEM, car la prise en compte de la nature ondulatoire des électrons et des phénomènes de diffraction dynamique sont indispensables pour rendre compte des effets discutés en section 1.3.1. Dans cette section, nous présentons comment la propagation de l'électron dans un échantillon (notamment cristallin) peut être modélisée.

La très grande partie du formalisme présenté dans cette section est tirée de l'ouvrage de Kirkland [67]. Nous nous limiterons à la description des méthodes de simulation appliquées au STEM, qui peuvent être séparées en trois étapes distinctes :

1. Calcul de la fonction d'onde incidente formée par la sonde convergente ;
2. Transmission de l'onde électronique au travers de l'échantillon ;
3. Détection de l'onde.

#### Formation de la sonde

La première étape de la simulation est de décrire la sonde formée par le système condenseur et focalisée sur l'échantillon. Plusieurs caractéristiques différentes sont à considérer, telles que la longueur d'onde des électrons  $\lambda$ , l'angle de convergence de la sonde ou les aberrations géométriques résiduelles. Considérons une source parfaitement ponctuelle, donnant lieu à une fonction d'onde  $\psi_0$  pouvant être représentée par une distribution de Dirac dans l'espace réel. La formation de la sonde se fait par l'intermédiaire d'un système condenseur qui va notamment limiter l'angle de convergence  $\alpha$  de la sonde, des lentilles défectives qui vont modifier les coordonnées du point

$\mathbf{r}_p$  de focalisation de la sonde sur l'échantillon, et de la lentille objective qui va focaliser la sonde. Cette dernière est la source principale des aberrations géométriques qui vont limiter sa taille au point focal et donc limiter la résolution spatiale. L'onde  $\psi_p$  ainsi formée en un point  $\mathbf{r}$  dans le plan de l'échantillon est donnée par l'équation suivante :

$$\psi_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p) = A_p \int_0^{k_{max}} \exp[-i\chi(\mathbf{k}) - 2\pi i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)] d^2\mathbf{k} \quad (1.21)$$

où  $k_{max} = \alpha/\lambda$  est le vecteur maximum de diffusion des électrons (donné par la taille du diaphragme d'ouverture). Le terme  $\chi$  est appelé erreur de phase, et regroupe toutes les contributions des différents ordres des aberrations géométriques apportées par la lentille objective. Ces effets se manifestent par l'application de la fonction d'aberration de l'onde  $\exp[-i\chi(\mathbf{k})]$  dont on retrouve l'expression dans l'équation 1.21. Le facteur  $A_p$  est un facteur de normalisation, qui s'assure que la probabilité de présence de l'onde dans l'espace est unitaire. L'image 1.13 représente une sonde ainsi formée et focalisée sur la surface de l'échantillon.

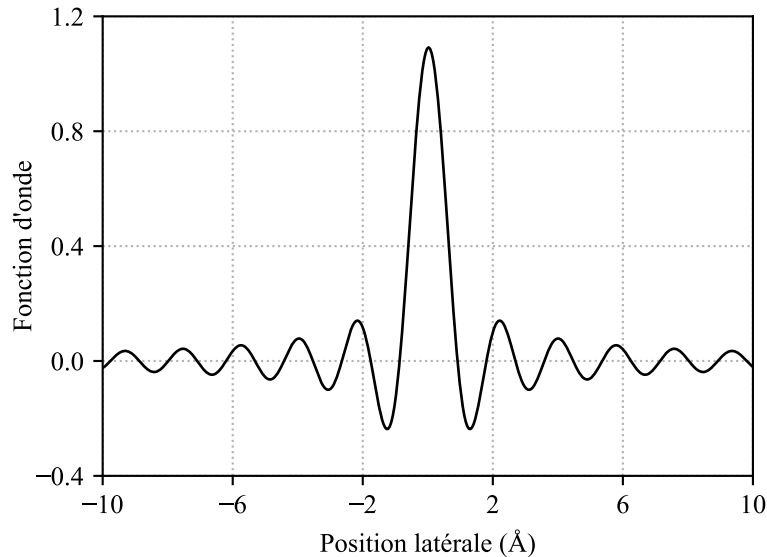


FIGURE 1.13 – Distribution d'intensité d'une sonde électronique convergente. Les faibles variations observées au pied du pic principal sont les conséquences de l'utilisation d'un diaphragme d'ouverture, qui donne lieu à une tâche d'Airy.

### Transmission dans l'échantillon

Le cœur de la simulation est donné par l'étape de propagation de la sonde dans le matériau, déterminante pour comprendre l'origine de la formation du signal détecté. Deux méthodes principales, les ondes de Bloch et la méthode *multislice*, sont utilisées. Nous ferons une très brève description de la première, car l'ensemble des travaux de ce manuscrit (et de la majorité des simulations que l'on trouve dans la littérature récente) sont basés sur la deuxième.

La méthode des ondes de Bloch vise à trouver les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel périodique, lié aux différentes colonnes atomiques du matériau. Les composantes de la série de Fourier dérivée de l'équation forment les solutions, qui sont appelées ondes de Bloch. Toute la description de la propagation de l'électron se fait par l'étude de ces ondes

de Bloch, dont les différentes intensités et les phases respectives à la sortie du cristal permettent de reconstituer la sonde. Cette méthode a pendant longtemps permis d'interpréter les images CTEM obtenues à haute résolution, notamment pour étudier l'effet de l'épaisseur et de la focalisation de la lentille objective. Toutefois, l'approche trouve sa limite dans la complexité des matériaux et des structures qui peuvent être étudiés. En effet, la présence de discontinuités (comme des interfaces) ou de modification locale de la structure cristalline (présence de dislocations) va engendrer la création d'un nombre important d'ondes de Bloch, si bien que le calcul de leur propagation dans le matériau devient très fastidieuse, même sur des ordinateurs modernes.

La méthode *multislice* se base sur la formulation du problème à partir des principes de l'optique classique. Les échantillons TEM sont divisés en plusieurs coupes le long de l'axe optique, dans la direction que l'on nommera  $z$  par la suite, et orientée dans le sens du trajet des électrons (voir figure 1.14a). Chaque coupe, qui comporte un certain nombre d'atomes à l'intérieur, doit être assez fine pour être considérée comme un objet de phase (*phase object*), c'est-à-dire un objet qui n'affectera que la phase de la sonde qui la traverse, et non son amplitude. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas de cristaux composés d'atomes légers ou pour des échantillons très fins, ce qui est parfaitement adapté dans le cadre de l'approche *multislice*.

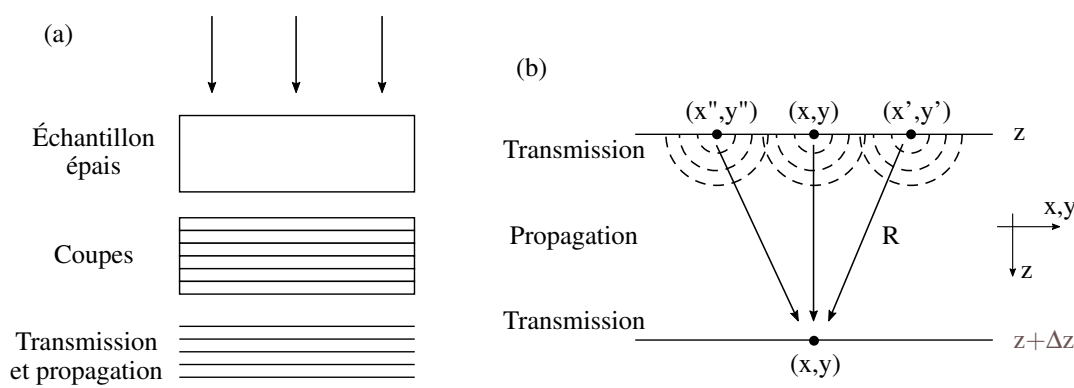


FIGURE 1.14 – Schémas de l'approche *multislice*. (a) Séparation de l'échantillon épais en différentes couches très fines, projetées dans le sens de l'axe optique. (b) Principe de la diffraction en champ proche pour le calcul de transmission et de la propagation de l'onde entre deux coupes [67].

La diffusion de la sonde se calcule alors de manière successive. La fonction d'onde est transmise à travers la première coupe, ce qui va affecter sa phase. Elle est ensuite propagée jusqu'à la suivante en utilisant les principes de la diffraction en champ proche (figure 1.14b). Chaque point du front d'onde est ainsi considéré comme une source ponctuelle d'onde sphérique, et l'intensité calculée en un point  $\mathbf{r} = (x, y)$  de la coupe suivante (dans le plan perpendiculaire à l'axe optique) se construit à partir de la propagation de l'ensemble de ces sources ponctuelles.

Ce processus est répété sur l'ensemble des coupes existantes dans l'échantillon et jusqu'à la face arrière de ce dernier, pour obtenir la fonction d'onde transmise  $\psi_t(\mathbf{r})$ . Considérons que l'échantillon est ainsi divisé en  $N$  coupes, et que chaque coupe est positionnée à une profondeur  $z_n$  dans le cristal,  $n$  étant l'index désignant leurs positions relatives. Si nous connaissons la fonction d'onde  $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p)$  à une certaine coupe  $n$ , alors  $\psi_{n+1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p)$  est donnée par l'équation suivante :

$$\psi_{n+1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p) = p_n(\mathbf{r}, \Delta z_n) \otimes [t_n(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p)] \quad (1.22)$$

où  $t_n(\mathbf{r})$  est la fonction de transmission de la coupe  $n$ , et  $p_n(\mathbf{r}, \Delta z_n)$  est la fonction de propagation entre les coupes  $n$  et  $n + 1$ , séparées d'une distance  $\Delta z_n$ . La fonction de transmission est directement

liée aux potentiels  $V(\mathbf{r}, z)$  des atomes projetés dans l'épaisseur de la coupe  $n$  :

$$t_n(\mathbf{r}) = \exp \left[ i \sigma \int_{z_n}^{z_{n+1}} V(\mathbf{r}, z) dz \right] \quad (1.23)$$

où  $\sigma = 2\pi m e \lambda / h^2$  est appelé facteur d'interaction, uniquement dépendant de la longueur d'onde (et donc de l'accélération) des électrons, dont la masse  $m = \gamma m_0$  inclut les effets de la relativité. La fonction de propagation dépend elle uniquement de  $\lambda$  et de la distance  $\Delta z_n$  entre les deux tranches :

$$p_n(\mathbf{r}, \Delta z_n) = \frac{1}{i \lambda \Delta z_n} \exp \left[ \frac{i \pi |\mathbf{r}|^2}{\lambda \Delta z_n} \right] \quad (1.24)$$

Dans le cas des matériaux cristallins à forte périodicité, il est d'usage de réaliser les coupes à distance régulière, si bien que le calcul de la fonction de propagation est la même dans l'ensemble de l'échantillon.

Notons que l'équation 1.22 est le résultat d'un développement limité de l'expression de l'équation de Schrödinger pour calculer  $\psi_{n+1}(\mathbf{r})$ . Une certaine erreur est donc présente à chaque coupe, ce qui est référé dans la littérature sous le terme d'approximation locale. L'écart qui en résulte sur l'ensemble de l'échantillon est de l'ordre de  $\Delta z$ . Il est donc tout indiqué de réduire cette écart, ce qui à l'inverse engendrera une forte augmentation du temps de calcul.

### Détection de l'onde

Après avoir été transmise par l'échantillon, la détection de l'onde se fait au niveau du plan de diffraction. La formation du motif de diffraction au niveau des détecteurs se fait en champ lointain, ce qui permet de calculer ce motif par simple transformée de Fourier de la fonction d'onde transmise  $\psi_t(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p)$  :

$$\psi_t(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p) = \text{FT}[\psi_t(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p)] \quad (1.25)$$

La reconstruction de l'image  $I$  de l'échantillon se fait alors par intégration de l'intensité de l'onde propagée selon la forme du détecteur choisie :

$$I(\mathbf{r}_p) = \int D(\mathbf{k}) |\psi_t(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)|^2 d^2 \mathbf{k} \quad (1.26)$$

où la fonction de détection  $D(\mathbf{k})$  est un masque binaire décrivant la forme du détecteur. On peut ainsi simuler aussi bien des détecteurs circulaires (type BF) qu'annulaires (ADF) en utilisant la bonne expression de la fonction de détection. L'image  $I$  se construit ainsi en répétant toutes ces opérations pour l'ensemble des positions  $\mathbf{r}_p$  choisies pour scanner l'échantillon.

### 1.3.3 Intégration des diffusions quasi-élastiques, inélastiques et de la cohérence spatiale partielle du faisceau

La section précédente présentait la forme la plus simple de simulation *multislice* que l'on peut réaliser. Elle est tout à fait satisfaisante pour calculer des images BF ou ADF, dont les contrastes sont en grande partie déterminés par la diffraction dynamique de la sonde par l'échantillon. Elle peut être notamment utilisée pour observer l'effet des paramètres de sonde (haute tension, angle de convergence) et des détecteurs utilisés sur l'image obtenue.

En revanche, cette formulation peut être limitante pour modéliser des signaux obtenus à grand angles de diffusion, notamment dans le cas de l'imagerie HAADF. En effet, nous verrons que l'interaction avec les phonons générés dans la structure peuvent impacter l'intensité obtenue à ces angles. En outre, elle considère que les électrons ne perdent aucune énergie pendant les processus d'interaction, ce qui est loin d'être le cas. Cette hypothèse limite ainsi la possibilité de comprendre comment les signaux résultant d'une interaction inélastique (EELS et EDX) se forment. Enfin, alors que la cohérence spatiale partielle de la sonde peut jouer un rôle non négligeable sur l'origine du signal (voir section 1.3.1), la méthode considère la source comme parfaitement ponctuelle. Dans cette section, nous discuterons de l'incorporation de ces trois effets dans la méthode *multislice*.

#### Interaction avec les phonons

Dans la section précédente, nous faisons l'hypothèse que les atomes étaient distribués dans l'espace selon la structure qui était donnée en entrée de l'algorithme. Les positions des atomes étaient alors considérées comme fixes. Pourtant, comme décrit dans la section 1.1.2, la vibration de la maille cristalline engendrée par l'agitation thermique va donner lieu à une quasi-particule appelée phonon. L'interaction du faisceau avec ces phonons - appelée *Thermal Diffuse Scattering* (TDS) dans la littérature - peut être considérée comme quasi-élastique du fait de la faible énergie de ces particules, au maximum de quelques dizaines de meV. En revanche, l'effet sur le vecteur d'onde des électrons peut être très important, redistribuant l'intensité obtenue dans le plan de diffraction. C'est notamment ces événements qui contribuent à la création des bandes de Kikuchi, du fait de la diffraction d'électrons ayant des vecteurs d'onde différents.

Pour prendre en compte ce phénomène, la méthode dite des phonons gelés (*frozen phonon*) est la plus communément utilisée. Pour comprendre ce concept, il est nécessaire d'avoir en tête un ordre de grandeur des vitesses des phénomènes physiques que les expériences d'interaction électron/matière impliquent. La fréquence de vibration des atomes est au maximum de l'ordre de  $10^{12}$  à  $10^{13}$  Hz, soit une période d'oscillation comprise entre 0,1 et 1 ps. Les tensions utilisées dans un TEM impliquent que les électrons possèdent une vitesse comprise entre 50% et 75% de celle de la lumière, voire au-delà. À 200 kV, les électrons mettent moins de 0,5 fs pour traverser un échantillon de 100 nm d'épaisseur. La position des atomes lorsque les électrons traversent le cristal ne change donc presque pas durant cet intervalle de temps. Du point de vue des électrons, le cristal est comme figé dans une position donnée, avec chaque atome légèrement déplacé de sa position centrale. En parallèle, si l'on fait l'hypothèse d'une émission de pointe régulière, le temps écoulé entre le passage de deux électrons successifs est de l'ordre de la nanoseconde pour un courant de sonde de 100 pA. Ces deux électrons successifs verront donc sans aucun doute deux configurations différentes des atomes dans la structure. Tout se passe donc comme si les électrons voyaient des structures cristallines figées mais différentes les une des autres.

L'algorithme *multislice* est ainsi modifié en conséquence pour prendre en compte ces effets. Le code génère pour chaque coupe du cristal un nombre  $C$  de configurations des atomes. Dans la majorité des cas, ces dernières sont calculées à partir des facteurs de Debye-Waller  $B = 8\pi^2\langle u^2 \rangle$ , où  $\langle u^2 \rangle$  rend compte du déplacement moyen autour de la position centrale de l'atome. Un nombre de passes  $P$  est ainsi choisi pour répéter autant de fois la simulation en créant une structure unique à partir de l'ensemble  $C$  des configurations préalablement calculées. La figure 1.15 illustre cette approche avec l'exemple d'un cristal divisé en deux coupes, avec  $C = 4$  configurations différentes de chaque coupe calculées et  $P = 2$  structures différentes d'une épaisseur de 7 mailles élémentaires dans la direction de propagation.

Notons l'existence d'approches plus sophistiquées, et notamment le modèle d'excitation quantique des phonons (*Quantum Excitation of Phonons*, QEP) [68, 69]. L'approche considère l'ensemble des particules présentes dans la simulation (i.e. chaque électron et chaque noyau d'atome), et cherche à résoudre l'ensemble des équations d'interactions entre l'électron incident et ces particules. On peut alors prendre en compte les différentes configurations initiales et finales possibles suite à la création du phonon et de la perte de quelques meV d'énergie de l'électron incident. L'avantage premier de cette approche est de pouvoir séparer les contributions des interactions élastiques des interactions phonons dans les résultats simulés de diffraction ou d'imagerie.

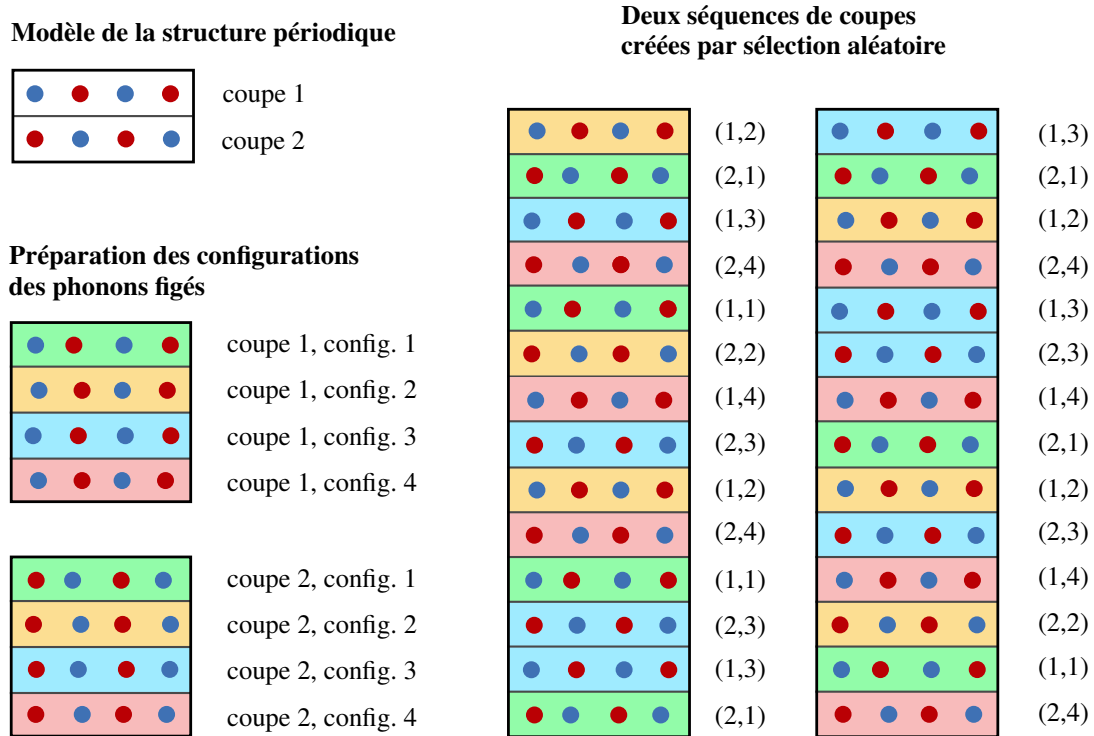


FIGURE 1.15 – Schéma de l'approche *frozen phonon* intégrée à la méthode *multislice* pour le calcul du TDS [70].

### Pertes de cœur

Dans la description faite en section 1.3.2 de l'approche *multislice*, l'interaction entre les électrons accélérés du faisceau et les atomes de l'échantillon était décrite par la fonction de transmission  $t_n$ . Elle-même reposait directement sur la répartition périodique dans le plan du potentiel  $V(\mathbf{r}, z)$  des atomes. Ce potentiel se calcule à partir de la connaissance de la structure électronique de l'échantillon, notamment de la répartition des charges électrostatiques de l'atome, en considérant l'effet attracteur du noyau et l'écrantage généré par les orbitales. Un modèle d'Hartree-Fock (dont une courte description est donnée en section 1.2.1) est généralement utilisé. Ces approches considèrent une configuration donnée de la structure atomique, et négligent les modifications qui surviennent soit (i) avec la création de liaisons atomiques impactant la configuration des orbitales, soit (ii) lors des processus d'ionisation des atomes par les électrons incidents. C'est ce dernier aspect que l'on cherche à intégrer pour décrire l'origine des signaux liés aux pertes de cœur. Nous emploierons ici le formalisme développé par Allen *et al.* [69], dont l'article résume les principes utilisés dans l'algorithme *multislice*  $\mu$ STEM développé par cette équipe.

Pour inclure ces phénomènes à l'approche *multislice*, nous devons considérer la transition de l'atome d'un état initial (fondamental) 0 à un état excité  $n$ , liée à l'excitation d'un électron du cortège électronique. Cette transition est représentée par un potentiel de transition noté  $H_{n0}$  dont la description dans l'espace réel est donnée par l'équation suivante :

$$H_{n0}(\mathbf{x}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int u_f^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} u_i(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \quad (1.27)$$

où  $u_i(\mathbf{x})$  et  $u_f(\mathbf{x})$  représentent respectivement les états initiaux et finaux de la fonction d'onde de l'électron éjecté ( $u$  étant une fonction complexe, on fait ici intervenir la conjuguée  $u^*$ ), et  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, z)$  est le vecteur de l'espace réel. La projection de ce potentiel inélastique pour une coupe  $z_i$  donnée se calcule par l'équation suivante :

$$H_{n0}(\mathbf{r}, z_i) = \int H_{n0}(\mathbf{x}) \exp^{2\pi i(k_0 - k_n)z} dz \quad (1.28)$$

avec  $k_0 - k_n$  la différence d'amplitude du vecteur d'onde du fait de la perte d'énergie considérée. Le calcul de la fonction d'onde de l'électron incident  $\psi_n$  après interaction inélastique est simplement donné par le produit entre ce potentiel inélastique  $H_{n0}$  et la fonction d'onde incidente  $\psi_p$  :

$$\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p, z_i) = -i\sigma_n H_{n0}(\mathbf{r}, z_i) \psi_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p, z_i) \quad (1.29)$$

avec  $\sigma_n$  le facteur d'interaction pour une longueur d'onde  $\lambda_n$  après perte d'énergie (voir détails de l'équation 1.23)<sup>3</sup>. L'équation précédente ne prend en compte que la transition entre l'état fondamental à un état excité unique. Pour représenter l'ensemble des possibilités de transition, c'est-à-dire vers tous les états quantiques possibles et pour différentes pertes d'énergies considérées, on doit étendre l'expression de  $H_{n0}$  en une expression matricielle appelée *Mixed Dynamic Form Factor* (MDFF)  $\tilde{W}$  donnée par :

$$\tilde{W}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z_i) = \frac{2\pi m}{h^2} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{k_n} H_{n0}^*(\mathbf{r}, z_i) H_{n0}(\mathbf{r}', z_i) \quad (1.30)$$

---

3. Notons à ce stade qu'une confusion peut apparaître entre le formalisme développé dans la section 1.3.2 et celui employé pour les interactions inélastiques. La mention de l'indice  $n$ , alors utilisée pour désigner une certaine coupe du cristal, est ici abandonnée au profit de la variable  $z_i$  (pour désigner la localisation de la coupe), pour éviter toute confusion avec l'état final  $n$  utilisé dans cette section.



La taille de la matrice dépend ainsi du nombre d'état considéré pour les transitions. Si l'état fondamental d'un électron de coeur est simplement décrit par son orbital  $|nlm\rangle$ , les états finaux accessibles dépendent de la nature de l'atome et de sa structure électronique. Le cas le plus simple étant de considérer uniquement les états non liés au-dessus de l'énergie de Fermi, décrit par l'état quantique d'arrivée  $|\varepsilon_f l' m'\rangle$  [65]. La prise en compte des états liés non occupés étant dépendant de l'environnement des atomes et de leurs liaisons, ces derniers demandent l'usage de calculs DFT (*Density Functional Theory*).

### Cohérence spatiale partielle du faisceau

Nous avons mentionné dans le section 1.3.1 l'effet de la taille de la sonde sur l'origine spatiale du signal en spectroscopie. Les aberrations géométriques étant fortement diminuées, la cohérence partielle (spatiale et temporelle) de la sonde se pose en limite majeure. L'impact de la cohérence spatiale partielle est schématisée par la figure 1.16. Pour simplifier, nous représentons l'ensemble du système condenseur comme une unique lentille dotée d'un diaphragme venant limiter l'angle de convergence du faisceau.

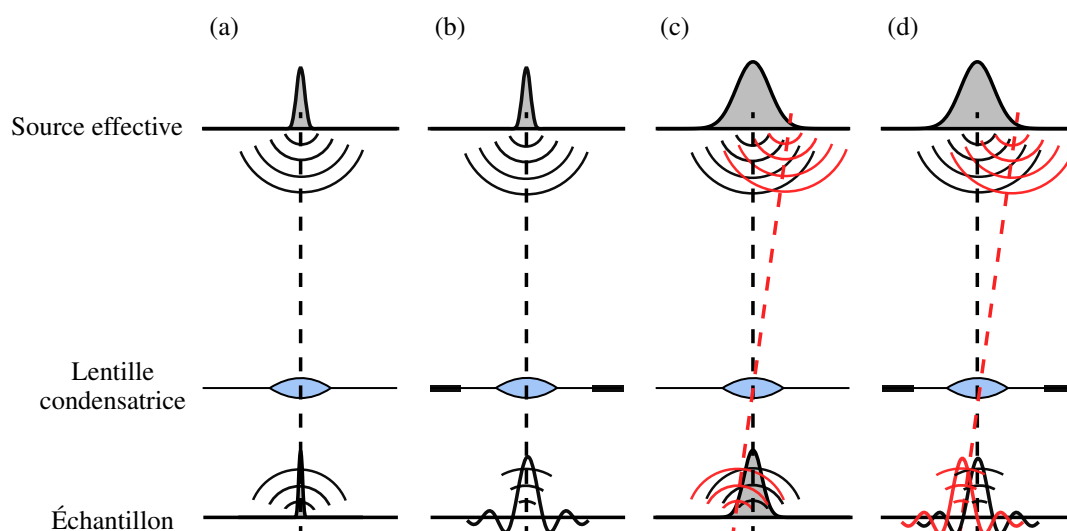


FIGURE 1.16 – Description de l'effet de la cohérence spatiale partielle de la source sur la formation de la sonde. (a) La source parfaite, schématisée par un Dirac, donne lieu à une sonde infiniment petite au niveau de l'échantillon. (b) L'introduction d'un diaphragme au niveau de la lentille condensatrice engendre une fonction d'Airy. (c) La source n'étant plus considérée comme ponctuelle, la sonde formée correspond à la superposition incohérente des différentes contributions spatialement localisées. (d) Considérer la cohérence partielle de la source avec un diaphragme donne lieu à un déplacement de la sonde au niveau de l'échantillon [71].

La figure 1.16a illustre le cas idéal d'une source parfaitement cohérente, sans aucun diaphragme utilisé pour limiter l'angle de convergence. Le système forme ainsi une sonde infiniment petite au niveau de l'échantillon. L'ajout d'un diaphragme condenseur (figure 1.16b) vient couper les hautes fréquences de la sonde dans l'espace réciproque, au niveau de la lentille condensatrice. Par transformée de Fourier, la sonde formée sur l'échantillon correspond à une fonction d'Airy, avec un pic intense au centre et de faibles variations à distance. Considérer la cohérence spatiale partielle de la source revient à prendre en compte sa taille physique après avoir été démagnifiée

par le système condenseur. Plutôt que d'être décrite comme parfaitement ponctuelle dans l'espace, la source est distribuée d'une certaine manière autour de sa position centrale. La figure 1.16c schématise cette distribution par une forme gaussienne. En absence de diaphragme condenseur, la sonde formée au niveau de l'échantillon possède cette même forme. Dans le cas inverse (figure 1.16d), chaque électron émanant de la source donne lieu à une sonde d'Airy déplacée latéralement au niveau du plan de l'échantillon.

Comme discuté au début de la section, la fréquence d'émission des électrons au niveau de la source est suffisamment faible pour que chaque onde soit indépendante les unes des autres. L'émission d'un électron a une certaine probabilité d'être émise à une position plus ou moins éloignée du centre de la source. Chaque électron se comporte donc comme provenant d'une source ponctuelle parfaite mais légèrement déplacée au niveau de l'échantillon. Pour une position de sonde  $\mathbf{r}_p$  donnée, l'intensité mesurée en ce point est en réalité une superposition incohérente des contributions des zones voisines. L'image obtenue  $I_{inc}(\mathbf{r}_p)$  est équivalente à une convolution entre l'image formée par une source parfaite  $I(\mathbf{r}_p)$  et la taille de la source  $S(\mathbf{r}_p)$  telle que "perçue" par l'échantillon [57] :

$$I_{inc}(\mathbf{r}_p) = I(\mathbf{r}_p) \otimes S(\mathbf{r}_p) \quad (1.31)$$

La première conséquence de cette perte de cohérence est donc d'observer une diminution de contraste obtenu sur les colonnes atomiques dans l'image STEM. L'effet a été grandement discuté pour interpréter de manière quantitative l'intensité mesurée sur les cartographies ADF, et notamment comprendre les écarts obtenus entre simulation et analyse expérimentale [64, 72]. Des simulations de la propagation de l'onde ont montré que cette cohérence spatiale partielle, et notamment la forme mathématique que l'on donnait à  $S(\mathbf{r}_p)$ , avait un impact important sur la diffusion de l'onde par le cristal. Nguyen *et al.* [57] donnent un exemple dans un cristal de GaAs, où la différence de comportement de l'onde avec une source ponctuelle et une source partiellement cohérente est clairement visible (figure 1.17). Dans cette orientation, où les colonnes de Ga et d'As sont très proches, l'effet de *cross-talk* entre les deux colonnes est relativement plus important dans le cas d'une source gaussienne.

Notons pour terminer que l'incorporation des effets de cohérence partielle de la sonde sont particulièrement difficiles à prendre en compte si l'on souhaite simuler la propagation de la sonde, comme dans l'exemple de la figure 1.17. En effet, pour inclure ces effets en une position donnée  $\mathbf{r}_p$  du faisceau (par exemple focalisé sur une colonne atomique de gallium), il faut prendre en compte toutes les propagations possibles pour un faisceau légèrement déplacé par rapport à la position centrale. Chaque contribution est ainsi ajoutée de manière incohérente et pondérée par  $S(\mathbf{r}_p)$ . L'approche, développée par Nguyen dans son manuscrit de thèse [73], demande un volume extrêmement important de données simulées pour prendre en compte ces effets.

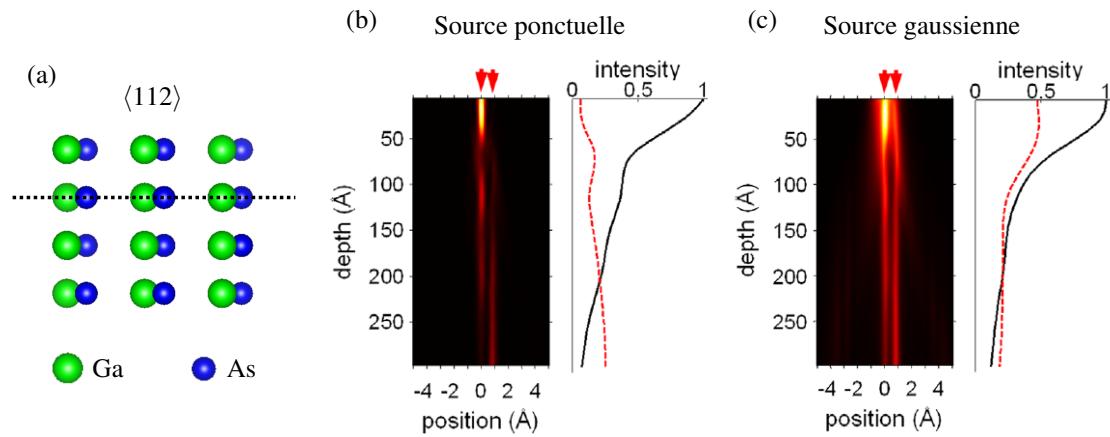


FIGURE 1.17 – Simulation de la propagation de l'onde électronique dans un cristal de GaAs orienté selon l'axe  $[112]$ . (a) Représentation du cristal dans cette direction, montrant la proximité des colonnes de Ga et d'As. (b-c) Propagation de l'onde le long des colonnes, suivant l'axe indiqué dans la figure (a), montrant la différence entre une source (b) ponctuelle et (c) gaussienne de  $0,8 \text{ \AA}$  de largeur. Le doublet d'atome Ga-As est indiqué par les deux flèches rouges, la sonde étant positionnée sur les colonnes de Ga. Les graphiques correspondent à l'évolution de l'intensité de la sonde avec l'épaisseur du cristal, le long de la colonne de Ga (en noir) et d'As (en rouge) [57].

## 1.4 Conclusion

Ce premier chapitre introduit l'ensemble des notions liées à la microscopie électronique en transmission qui seront utilisées dans ce manuscrit. La première partie aborde les principes généraux de fonctionnement des différentes méthodes d'imagerie (HAADF) et de spectroscopie (EELS, EDX) utilisées. À partir de la description des différents mécanismes de diffusions qui résultent de l'interaction des électrons avec l'échantillon, nous présentons en particulier quelles informations nous pouvons obtenir à partir de ces techniques. La deuxième section décrit les différentes théories permettant d'interpréter de manière quantitative les données issues des techniques de spectroscopie, en faisant notamment le lien entre intensité du signal détecté et concentration des espèces chimiques étudiées. Une première introduction aux effets de canalisation et aux conséquences engendrées sur les résultats de quantification sont présentés. Enfin, la dernière partie aborde les problématiques spécifiques aux analyses à haute résolution par spectroscopie, et traite notamment de la question de l'origine du signal dans ce genre d'approche. Les outils de simulation de la propagation de l'onde électronique sont ainsi présentés.

De manière générale, ce chapitre pose les bases d'une première comparaison entre les deux techniques de spectroscopie, exercice que nous illustrerons dans le chapitre suivant sur des cas concrets d'analyse. L'objectif sera de déterminer quelle méthode est la plus efficace pour mesurer la concentration des espèces chimiques avec précision et justesse, notamment en limitant l'influence des choix de l'expérimentateur. Ces notions seront déterminantes pour analyser les deux classes de matériaux qui nous intéresseront par la suite, à savoir d'une part les alliages de la colonne IV à l'échelle nanométrique, et d'autre part ceux de la famille III-N à l'échelle atomique.



# 2

## Comparaison des performances quantitatives entre EELS et EDX

---

*Pour corrélérer les données structurales et chimiques des dispositifs de photoniques aux propriétés d'émission, nous comparons dans ce chapitre les deux techniques de spectroscopie utilisées en STEM, à savoir EELS et EDX, en termes de performances pour la quantification des éléments à l'échelle nanométrique. Les deux techniques sont basées sur la proportionnalité entre l'intensité du signal et la concentration des espèces chimiques, mais de nombreux paramètres vont impacter la sensibilité, la justesse et la précision des mesures respectives. Les analyses quantitatives imposent de s'intéresser à chaque étape entre la préparation de l'échantillon jusqu'à la production des résultats, en passant par l'acquisition des données et leur traitement numérique. Dans ce chapitre, nous étudions les différentes étapes nécessaires pour extraire des données quantitatives dans les deux approches. Nous commençons par discuter des méthodes de préparation d'échantillon, avant de s'intéresser aux spécificités des analyses et des traitements pour l'EDX et l'EELS. Pour cela, les alliages silicium-germanium-étain (SiGeSn) étudiés au chapitre 3 sont utilisés.*

---

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Préparation d'échantillon</b>	<b>47</b>
2.1.1	Polissage tripode	47
2.1.2	FIB	48
2.1.3	Faisceau Ar <sup>+</sup> basse tension	50
<b>2.2</b>	<b>Évaluation de l'EDX</b>	<b>52</b>
2.2.1	Extraction des intensités	52
2.2.2	Calibration des facteurs $\zeta$	53
2.2.3	Impact des effets d'absorption	55
2.2.4	Impact de la canalisation	58
<b>2.3</b>	<b>Évaluation de l'EELS</b>	<b>62</b>
<b>2.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>71</b>

---

## 2.1 Préparation d'échantillon

En microélectronique, les dispositifs sont développés à partir d'un support appelé *wafer*, une fine plaque de matériau sur laquelle les différentes étapes de dépositions et de gravure sont réalisées pour obtenir la structure souhaitée. Au TEM, il est très fréquent d'observer en section transversale l'empilement des différentes couches déposées à la surface du *wafer* pour comprendre leur agencement. L'étape de préparation consiste donc à fabriquer cette section transversale de manière à la rendre transparente aux électrons, pour pouvoir l'étudier au microscope. Dans cette section, nous introduisons les deux techniques qui seront utilisées pour préparer les différents échantillons étudiés, à savoir le polissage tripode et la sonde ionique focalisée (*Focused Ion Beam*, FIB). La dernière partie abordera les essais réalisés sur l'utilisation d'une colonne Argon pour finaliser les dernières étapes de préparation par faisceau ionique.

### 2.1.1 Polissage tripode

La préparation par polissage tripode est une méthode d'amincissement d'un échantillon par abrasion mécanique. La section transversale est obtenue en superposant et en collant deux morceaux du *wafer* par leurs faces respectives, avant de sectionner l'empilement sur quelques millimètres de large. L'étape de polissage est ensuite réalisée à l'aide d'un support présenté en figure 2.1a. Ce dernier possède trois vis micro-métriques permettant de précisément contrôler le taux d'abrasion et l'inclinaison de l'échantillon par rapport à la surface du drap de polissage. On obtient ainsi un échantillon en forme de biseau, monté sur une rondelle de cuivre adaptée aux portes échantillons utilisés au TEM (figure 2.1b-c). L'avantage premier de cette méthode de préparation est d'obtenir de larges zones exploitables pour les analyses et présentant un profil d'épaisseur particulièrement linéaire, pouvant descendre jusqu'à 10 nm d'épaisseur pour les matériaux les plus adaptés. Le polissage mécanique ne provoque aucun risque d'amorphisation ou de diffusion des éléments chimiques, ce qui en fait une technique très adaptée pour les analyses de spectroscopie et en haute résolution.

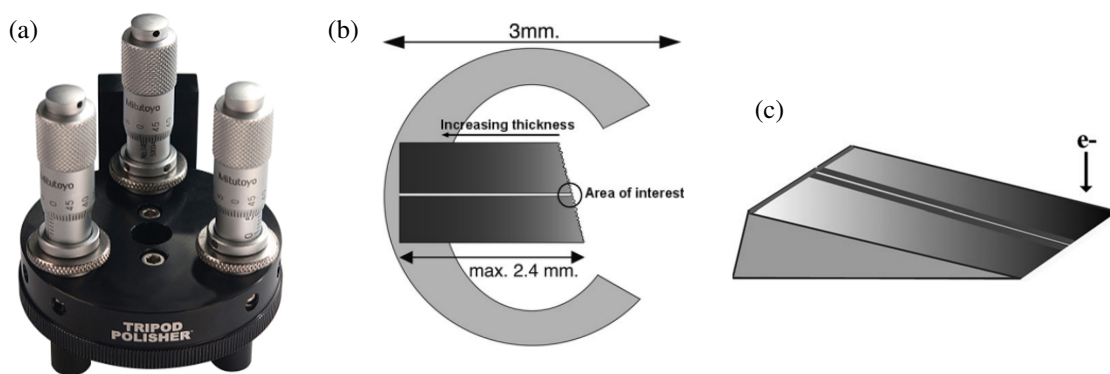


FIGURE 2.1 – Préparation d'échantillon par polissage tripode. (a) Exemple de support de polissage utilisé pour contrôler l'abrasement de l'échantillon [74]. (b) Placement de l'échantillon sur la rondelle de cuivre et (c) géométrie en biseau obtenue après polissage [75].

Cette méthode présente néanmoins un certain nombre de désavantage qui limite son utilisation. Du fait de la fragilité de l'échantillon obtenu, la préparation présente un taux d'échec relativement élevé et une certaine difficulté de répéter le processus de manière contrôlée si elle n'est pas réalisée

par une personne particulièrement expérimentée. Le polissage mécanique peut en outre engendrer certains artefacts, comme la mise en contrainte du matériau ou la création de dislocations. Certains types de matériau possédant une faible tenue mécanique sont de fait totalement inadaptés à cette technique, comme dans le cas des substrats de GaN utilisés sur les dispositifs étudiés aux chapitres 4 et 5.

### 2.1.2 FIB

Le sonde ionique focalisée est un microscope permettant l'utilisation d'un faisceau d'ion focalisé pour creuser l'échantillon d'intérêt et en extraire un feuillet transparent aux électrons. Les microscopes modernes se présentent sous la forme de FIB-SEM, possédant une colonne électronique et une colonne ionique permettant de contrôler les différentes étapes de préparation 2.2. À l'image de la colonne électronique, les ions (généralement issus de sources de gallium) sont accélérés à haute tension, et focalisés sur l'échantillon par diverses lentilles électrostatiques. La masse importante de ces ions accélérés génère une forte pulvérisation de la matière de l'échantillon, permettant de dégager un pavé de matière de quelques micromètres de côté à l'endroit souhaité. Ce pavé est ensuite extrait, déposé sur une grille de cuivre de support, et enfin affiné pour obtenir un matériau caractérisable au TEM. La préparation par FIB est une méthode très robuste pour obtenir une lame TEM en quelques heures et de manière contrôlée. Il s'agit de l'une des rares techniques de préparation qui permettent de localiser précisément la zone de l'échantillon à extraire, indispensable pour les échantillons structurés aux échelles du nanomètre. Dans le domaine de la microélectronique, le FIB s'est ainsi imposé comme la technique la plus répandue, aussi bien dans les secteurs académiques ou industriels, pour réaliser les lames minces des dispositifs [76]. L'un des objectifs de la thèse est ainsi de proposer des analyses poussées des dispositifs de photoniques en se contraignant à la préparation FIB. L'ensemble des échantillons FIB étudiés dans cette thèse ont ainsi été préparés sur un FIB-SEM Zeiss Crossbeam 550.

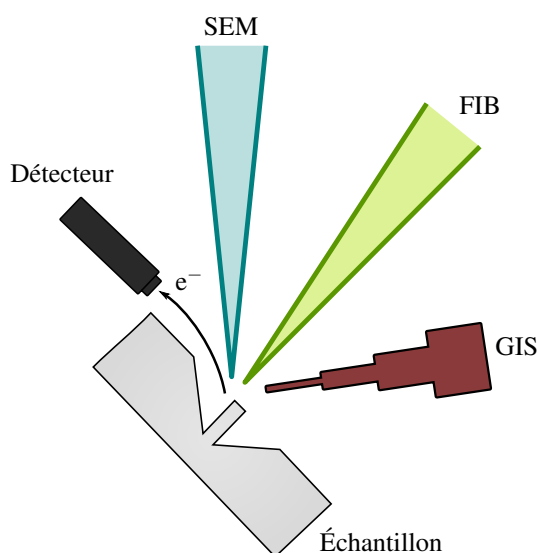


FIGURE 2.2 – Représentation des différentes parties d'un FIB-SEM utilisé pour la préparation d'échantillons TEM. Le système d'injection de gaz (*Gas Injection System*, GIS) permet de réaliser les dépôts de protection [76].



L'inconvénient majeur de la préparation FIB est en revanche d'impacter significativement le matériau sur les flancs de la lame TEM. Les ions utilisés pour amincir l'échantillon entraînent notamment une amorphisation des matériaux cristallins en extrême surface. La figure 2.3 présente ainsi des mesures réalisées pour observer cet effet sur un substrat de silicium pur. La surface du matériau est exposé à un faisceau  $\text{Ga}^+$  accéléré à des tensions comprises entre 2 et 30 kV, avant de préparer une lame TEM conventionnelle pour observer en section transversale l'effet de ce faisceau sur le cristal de silicium. Les images haute résolution permettent de clairement distinguer la partie restée intact du substrat de la couche amorphe créée suite à l'exposition au faisceau. On illustre ainsi l'avantage de terminer les dernières étapes de préparation par une préparation à basse tension pour réduire au maximum l'endommagement subi par la matériau, évalué à environ 3 nm dans le cas du silicium.

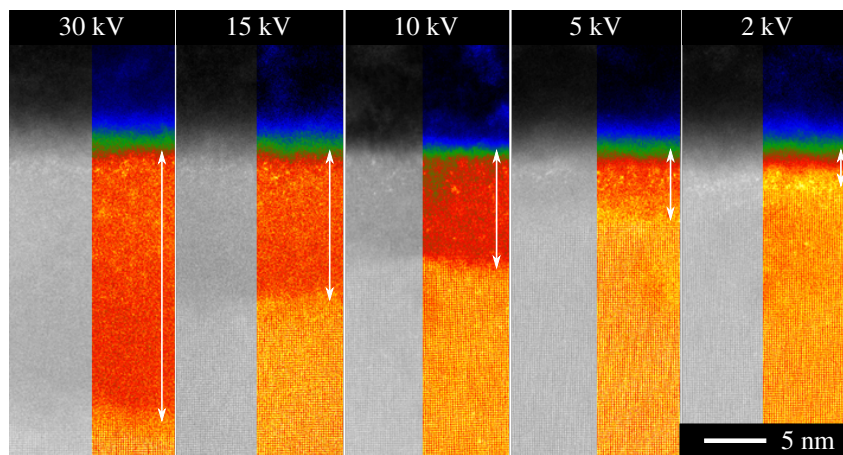


FIGURE 2.3 – Impact du faisceau gallium sur la surface de l'échantillon de silicium pur après préparation. Les images STEM-HAADF acquises à haute résolution permettent d'observer l'impact de faisceau  $\text{Ga}^+$  accéléré à des tensions de comprises entre 2 et 30 kV [77].

En comparaison avec le polissage tripode, l'un des avantages de la préparation par FIB est de pouvoir très précisément contrôler la géométrie de l'échantillon. Les dimensions réduites des lames TEM préparées par FIB permettent notamment de limiter l'ombrage des détecteurs utilisés en EDX. Pour optimiser l'exposition des détecteurs aux rayonnements sortant de l'échantillon, une méthodologie de préparation a ainsi été mise en place (figure 2.4). L'objectif est notamment de limiter l'absorption des rayonnements par le doigt de cuivre couramment utilisé comme support de la lame TEM, comme illustré par la figure 2.4a. La position idéale sur cette géométrie de support pour réduire cet effet est de positionner la lame sur la partie supérieure du doigt, au niveau du plateau arrière (figure 2.4b). Il faut pour cela enlever la partie du doigt qui empêchera les électrons de la sonde du TEM d'atteindre les détecteurs placés en-dessous de l'échantillon (figure 2.4c-d). Par ces opérations, on s'assure ainsi que les 4 détecteurs utilisés dans le système Super X soient exposés de la même manière, critère déterminant pour la précision des résultats EDX, comme nous le verrons plus loin.

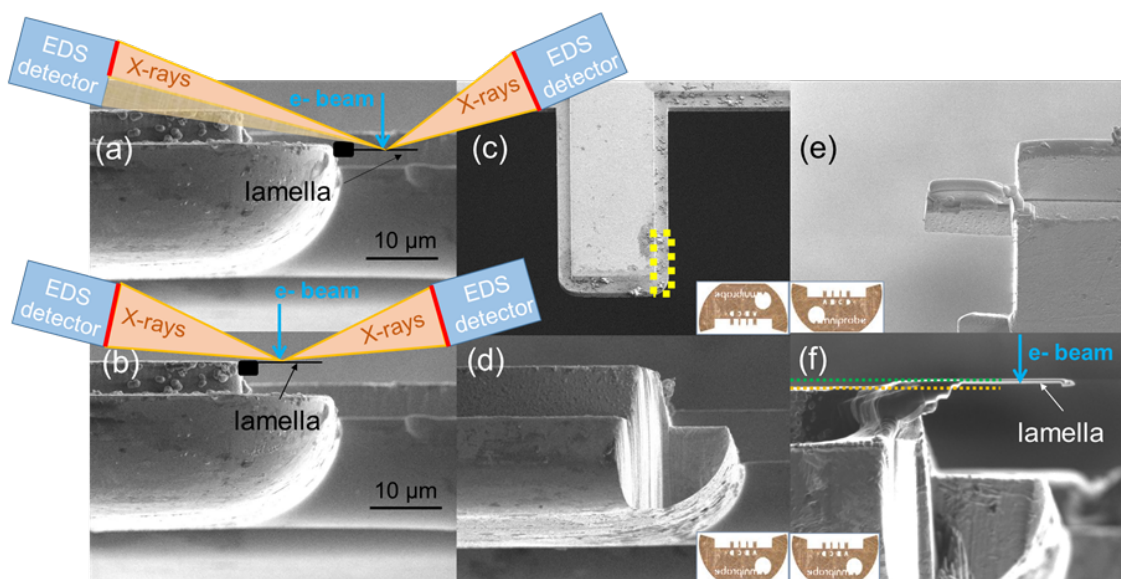


FIGURE 2.4 – Préparation FIB dédiée aux analyses EDX quantitatives. (a) Ombrage partiels des détecteurs EDX par la grille support de la lame TEM, évité en déplaçant l'échantillon à l'arrière du doigt de cuivre (b). (c-d) Modification de la grille pour libérer l'espace situé en-dessous de la position identifiée en (b). (e-f) Les rayonnements X émis dans la lame TEM peuvent directement atteindre les détecteurs EDX [78].

### 2.1.3 Faisceau $\text{Ar}^+$ basse tension

Pour optimiser la préparation de lame mince au FIB et diminuer les endommagements liés au faisceau  $\text{Ga}^+$ , un deuxième faisceau ionique a été ajouté sur le FIB-SEM utilisé pour les préparations. Développée par la société Technoorg, l'objectif de ce faisceau d'argon à basse tension (*Low Energy Argon Beam*, LEAB) est de terminer la préparation de la lame TEM pour réduire l'amorphisation et l'implantation liées au faisceau  $\text{Ga}^+$ . La figure 2.5a montre l'emplacement latérale du LEAB dans la chambre du microscope. Pour évaluer l'effet du faisceau, nous réalisons la même étude que précédemment sur l'impact des ions  $\text{Ar}^+$  sur un substrat de silicium. La figure 2.5b rassemble les images haute résolution rendant compte de l'impact de la tension d'accélération (comprise entre 0,2 et 2 kV) sur l'état de surface. On observe une nette diminution de la couche amorphisée, réduite à environ 1,5 nm d'épaisseur pour les plus faibles tensions.

De nombreux essais ont été réalisés pour déterminer les conditions optimales d'utilisation du LEAB pour la préparation de lames minces. Il a pu ainsi être mis en évidence une lente diminution de l'épaisseur de lame TEM de silicium, permettant d'atteindre des épaisseurs relativement faibles sans observer de courbures de l'échantillon. Néanmoins, la caractérisation du faisceau non focalisé montre que ce dernier possède une taille d'environ 3 mm de largeur, soit environ la taille de la grille de support utilisée. En conséquence, d'importants phénomènes de redépôt de matière ont pu être mis en évidence. La figure 2.6 montre ainsi l'importante dégradation de l'état de surface de la lame TEM, en particulier avec la création d'agglomérats de cuivre en surface, empêchant l'utilisation du LEAB pour des observations à haute résolution.

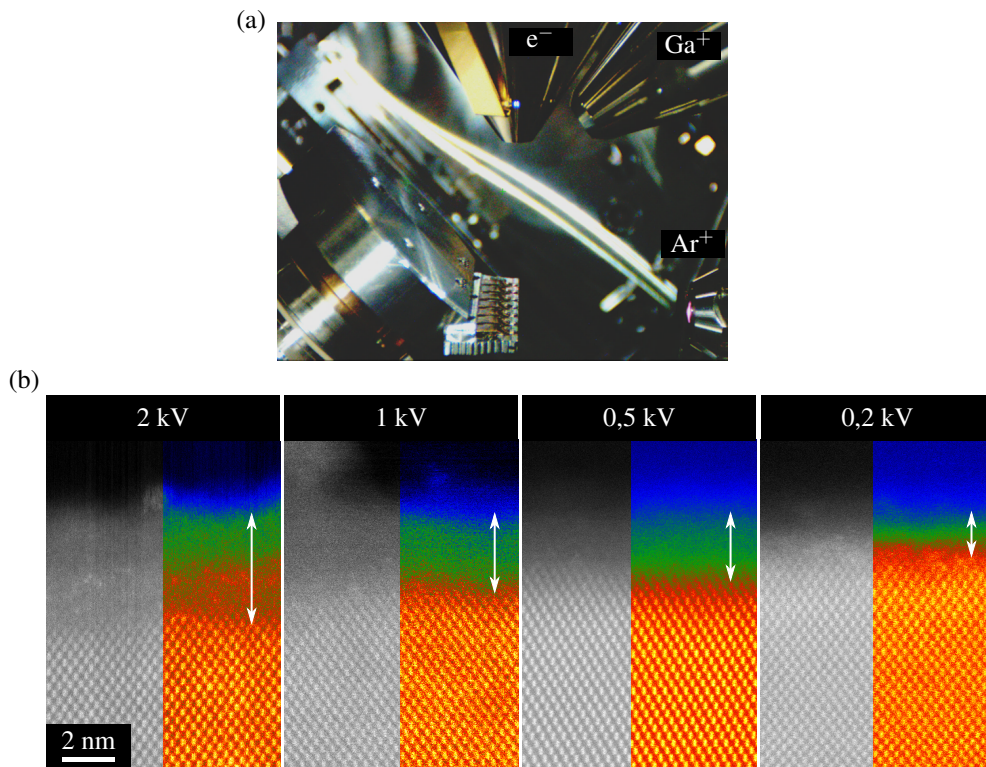


FIGURE 2.5 – Caractérisation du deuxième faisceau ionique d'Ar<sup>+</sup> utilisé sur pour la préparation de lames TEM. (a) Emplacement du LEAB dans la chambre du FIB-SEM. (b) Évolution de l'amorphisation de surface obtenue après exposition d'un substrat de silicium à des accélérations comprises entre 0,2 et 2 kV.

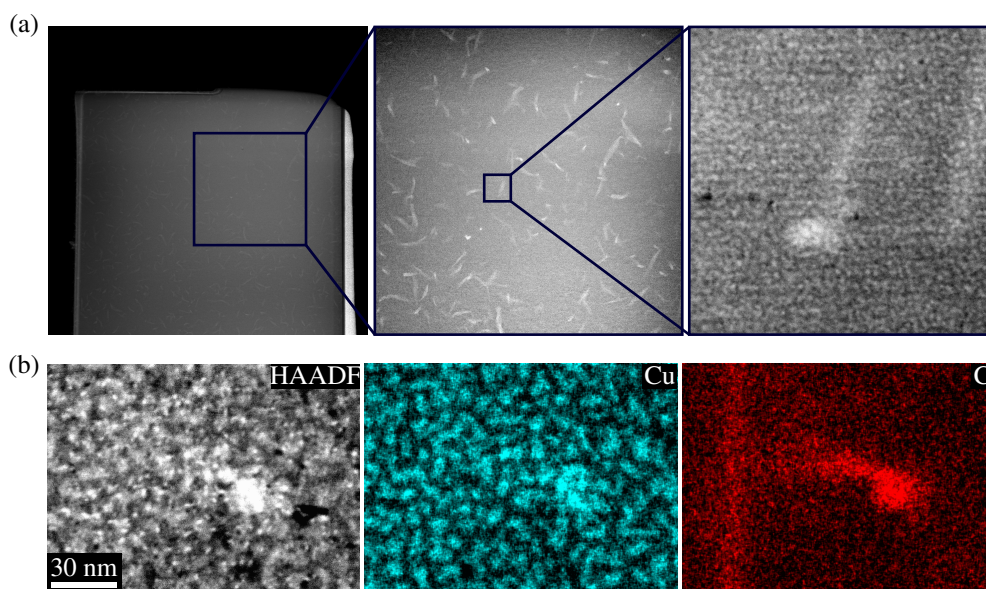


FIGURE 2.6 – Impact du LEAB sur la surface d'une lame TEM de silicium. (a) Images STEM-HAADF de la surface de la lame, détaillant les nombreux dépôts en surface. (b) Caractérisation par EDX des agrégats, montrant une forte présence de cuivre et de carbone en surface.

## 2.2 Évaluation de l'EDX

Nous commençons par évaluer les différents aspects de la quantification des alliages SiGeSn par EDX. Nous détaillons dans cette section les différentes étapes permettant d'assurer un contrôle précis des acquisitions et du traitement des données, dans l'objectif de limiter les sources d'erreurs pouvant impacter les résultats. Pour cela, nous nous intéressons dans un premier temps à l'extraction des intensités des spectres, pour notamment déterminer dans quelle mesure les systèmes SiGeSn peuvent être étudiés par EDX. Suivra ensuite l'étape de calibration des facteurs  $\zeta$  utilisés dans le processus de quantification. Dans la partie suivante, nous aborderons les spécificités des hétérostructures étudiées dans ces analyses, en détaillant l'impact de leur structure sur la collection des rayons X. Enfin, nous aborderons la problématique de la canalisation dans les systèmes cristallins, et dans quelles mesures nous pouvons essayer de prédire ces effets par simulation.

### 2.2.1 Extraction des intensités

La figure 2.7 présente un exemple de spectre EDX obtenu sur un alliage SiGeSn, acquis sur un échantillon multicouche nommé SG possédant différentes compositions en étain et en silicium. L'ensemble des données de ce chapitre sont extraites des échantillons présentés au chapitre 3, et nous renvoyons le lecteur à la figure 3.1 pour une présentation détaillée des structures étudiées. Nous cherchons dans un premier temps à déterminer la possibilité d'extraire les intensités EDX émises par les éléments chimiques d'intérêt. Quatre familles de transitions peuvent être utilisées dans ces systèmes, à savoir Ge L (1,22 keV), Si K (1,84 keV), Sn L (3,44 keV) et Ge K (9,89 keV). La première limitation de l'EDX est de posséder une pauvre résolution énergétique, ne permettant pas de pouvoir distinguer des raies d'énergie trop proches [8]. Il faut donc en premier lieu s'assurer que chaque raie d'intérêt soit suffisamment isolée des autres pour en extraire correctement l'intensité. Dans les systèmes SiGeSn étudiés, la figure 2.7a nous permet de confirmer que chaque raie peut être correctement isolée.

Un autre critère déterminant la qualité d'extraction des intensités est la capacité de séparer de manière robuste les pics d'émission caractéristiques du *bremsstrahlung*. Ce fond continu présent dans les spectres STEM-EDX possède une forme de « bosse » caractéristique pouvant influencer la précision sur l'intensité nette de la transition étudiée. L'extraction des raies en est d'autant simplifiée si le *bremsstrahlung* possède une intensité moins importante, et surtout une forme qui facilite sa modélisation. Pour les alliages SiGeSn, l'ensemble des raies d'intérêt possèdent une énergie supérieure au keV, où nous observons une décroissance stricte du fond continu. Ce critère permet de s'assurer que l'extraction des intensités soit beaucoup plus robuste et insensible au bruit statistique dans les spectres individuels [8]. La figure 2.7b illustre les résultats de modélisation obtenus sur les trois raies d'intérêt, en utilisant les outils proposés par la librairie HyperSpy [79].

Notons pour terminer que plusieurs logiciels et bibliothèques informatiques permettent d'extraire les intensités des raies EDX. Si toutes fonctionnent sur le même principe de modélisation du spectre par un ensemble de pics gaussiens, les méthodes de modélisation du fond continu peuvent être différentes. Dans la section suivante, nous présentons l'approche de calibration des facteurs  $\zeta$  à partir d'échantillons de référence. Pour minimiser les écarts de traitement entre cette étape de calibration et l'analyse des spectres d'intérêt, nous nous assurons d'utiliser les mêmes méthodes de traitement des spectres. Dans cette partie, nous utiliserons ainsi le logiciel Quantax de Bruker à partir duquel les spectres sont collectés.



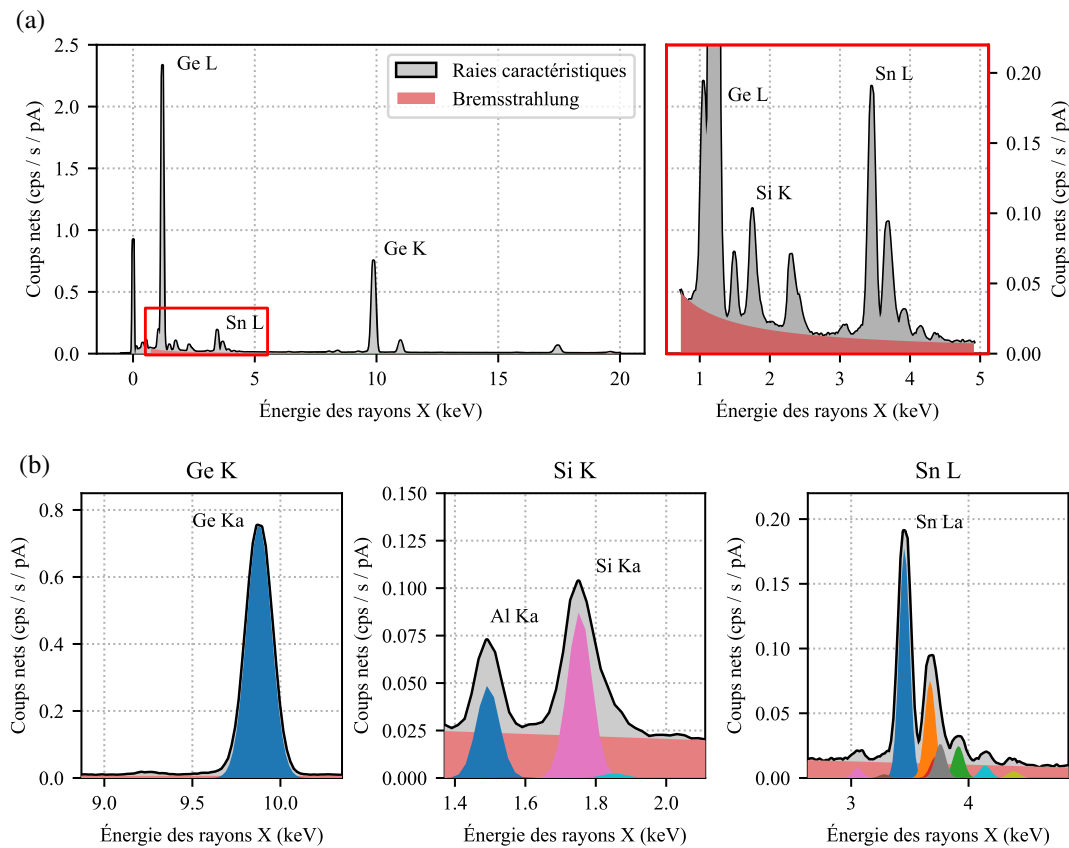


FIGURE 2.7 – Extraction des intensités EDX dans des alliages SiGeSn. (a) Modélisation du fond continu sur l'ensemble du spectre et au niveau des raies de basse énergie. (b) Modélisation locale des différentes raies caractéristiques.

### 2.2.2 Calibration des facteurs $\zeta$

Les intensités extraites des différentes raies étudiées nous permettent de remonter à la composition chimique des échantillons. Pour cela, nous utiliserons la théorie des facteurs  $\zeta$  présentée en section 1.2.2, qui permet notamment de prendre en compte les effets d'absorption des rayons X. Ces derniers seront étudiés en détails dans la section suivante. Nous nous intéressons ici à la détermination des facteurs  $\zeta$  pour chaque raie étudiée. Pour limiter l'imprécision sur la détermination des concentrations chimiques, ces facteurs sont précisément calibrés sur le microscope utilisé dans les analyses, à partir d'échantillons de références [36]. Dans l'objectif de minimiser l'erreur sur la calibration des facteurs, Robin [80] propose une méthode basée sur une mesure couplée au SEM et au TEM. L'objectif est de pouvoir profiter de la production importante de rayons X et de la connaissance précise de la composition d'échantillon massifs pour déterminer les facteurs au TEM. Cette démarche comporte ainsi trois étapes, résumées par la figure 2.8 :

1. La calibration des facteurs  $\zeta$  au SEM sur un échantillon standard massif, ne possédant soit qu'un seul élément chimique (standard pur), soit une composition précisément connue ;
2. La création d'une lame TEM à partir de ce standard, et la mesure précise de l'épaisseur massique en tout point de cet échantillon grâce à la calibration des facteurs précédents ;
3. La détermination des facteurs  $\zeta$  au TEM à partir de la connaissance de l'épaisseur massique de l'échantillon mince mesurée à l'étape précédente.

① Calibration des  $\zeta$  au SEM

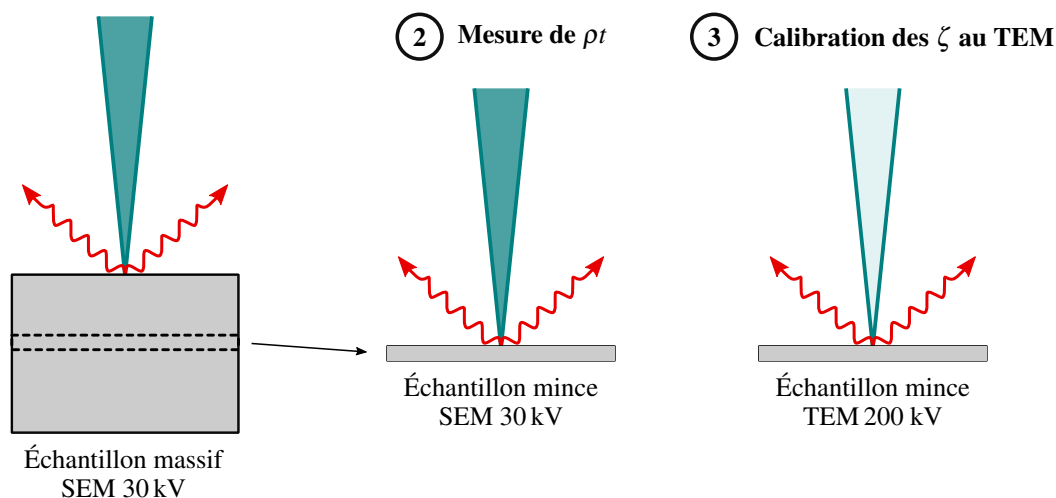


FIGURE 2.8 – Mesure des facteurs  $\zeta$  par calibration expérimentale. La mesure des facteurs est réalisée au SEM, puis sont utilisés pour mesurer précisément la valeur de  $\rho t$  de l'échantillon mince fabriqué à partir du standard massif, qui sera enfin utilisé pour calibrer les facteurs au TEM à haute tension [80].

Comme nous avons pu le voir en section 1.2.2, les théories de quantification entre échantillons minces (TEM) et massifs (SEM) sont différentes. Pour avoir un unique facteur décrivant la production de rayonnements X dans les deux géométries d'analyse, Robin propose une théorie regroupant les approches ZAF et facteurs  $\zeta$ . Cette approche, nommée quantification  $\zeta^+$ , incorpore à l'équation 1.18 trois nouveaux facteurs pour corriger l'influence de l'échantillon massif et de la géométrie d'acquisition sur la production de rayons X [80] :

- $\bar{\Theta}$  pour corriger l'angle d'incidence du faisceau ;
- $\bar{\varphi}_i$  qui détermine le profil de production de rayons X  $\varphi(\rho z)$  dans l'échantillon ;
- $\bar{\chi}_I$  qui remplace le coefficient d'absorption usuel pour prendre en compte le profil de production  $\varphi(\rho z)$ .

Les deux premiers facteurs sont paramétrés à partir de simulations Monte Carlo réalisés grâce au logiciel CASINO [81] pour un grand nombre de conditions et de matériaux différents. La correction d'absorption est adaptée du modèle quadrilatéral développé par Scott et Love [82] à partir des coefficients d'absorption massiques référencés par le NIST [83].

Cette approche est ainsi utilisée pour calibrer les 4 familles de raies d'intérêt pour la caractérisation des alliages SiGeSn. Le tableau 2.1 référence les valeurs obtenues. Les facteurs mesurés sur le germanium et l'étain ont été réalisés à partir d'échantillons purs de chaque élément. Le facteur de la raie Si K est calibré à partir d'un échantillon étalon de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorphe possédant une épaisseur de 200 nm, fourni par Thermo Fisher et garantissant une excellente précision sur la détermination de l'épaisseur massique. Les marges d'erreur sont estimées à partir de la dispersion statistique des points de mesure lors de la calibration des facteurs.

Raies de transition	Ge L	Si K	Sn L	Ge K
Échantillon	Ge (FIB)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Sn (FIB)	Ge (FIB)
Facteurs $\zeta$ expérimentaux (kg/m <sup>2</sup> )	153,0 ± 2,2	104,9 ± 4,2	205,1 ± 2,2	246,9 ± 3,3
Facteurs $\zeta$ théoriques (kg/m <sup>2</sup> )	155	112	208	265

TABLE 2.1 – Comparaison entre facteurs  $\zeta$  des raies Ge L, Si K, Sn L et Ge K calibrés expérimentalement et calculés théoriquement à partir de l'équation 2.1.

La théorie des facteurs  $\zeta$  permet de prédire la valeur de ces derniers, à partir de la connaissance de la probabilité d'ionisation de la transition  $k$  et de la géométrie d'acquisition. Cette valeur est donnée par l'équation suivante [36] :

$$\zeta_k = \frac{M_X}{N_v Q_k \omega_k a_k \varepsilon_k \varepsilon_c} \quad (2.1)$$

où  $M_X$  correspond à la masse atomique de l'élément chimique X,  $Q_k$  est la section efficace d'ionisation totale,  $\omega_k$  est le taux de fluorescence,  $a_k$  est l'intensité relative de la transition étudiée. Enfin,  $\varepsilon_k$  correspond à l'efficacité de détection pour la transition  $k$  considérée, et  $\varepsilon_c$  au taux de collection du spectromètre dépendant de l'angle solide de détection. La deuxième partie du tableau 2.1 présente ainsi les résultats des facteurs théoriques obtenus pour les 4 raies étudiées. Les sections efficaces d'émission globale à 200 kV ( $Q \cdot \omega$ ) sont respectivement évaluées à  $15,70 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-2}$ ,  $8,46 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-2}$ ,  $18,84 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-2}$  et  $9,34 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-2}$  [83]. Les efficacités de détection pour ces capteurs SDD sont estimées à 98,1% pour Ge L, 96,6% pour Si K et Sn L, et 96,7% pour Ge K [84].

Nous pouvons constater qu'à l'exception de la raie Ge L, l'ensemble des calculs théoriques se trouvent à l'extérieur de la marge d'erreur de mesure expérimentale, avec des différences relatives comprises entre 1% et 7%. Ce désaccord s'explique notamment par la forte imprécision sur l'angle solide de détection, dont la valeur est connue avec une erreur relative d'environ 10% [21]. Ces valeurs théoriques sont donc une bonne première approximation pour obtenir des résultats semi-quantitatifs, mais ne sont pas suffisantes pour des résultats précis où la calibration des facteurs  $\zeta$  devient nécessaire.

### 2.2.3 Impact des effets d'absorption

L'intérêt premier de la méthode des facteurs  $\zeta$  est de corriger le déficit de rayonnement X détecté suite à leur absorption dans la lame TEM, sans faire intervenir de mesure externe de l'épaisseur de la lame. Les rayonnements de basses et moyennes énergies sont particulièrement impactés par ces effets. L'amplitude du facteur de correction pour une énergie de rayonnement donnée est calculée de manière itérative par l'équation 1.17 (section 1.2.2). Cette formule fait intervenir l'angle d'élévation des détecteurs  $\alpha$ , le coefficient d'absorption massique (*Mass Attenuation Coefficient*, MAC)  $(\mu/\rho)_k$  du rayonnement dans l'échantillon, et enfin l'épaisseur massique  $\rho t$  de l'échantillon absorbant. Cette dernière est directement obtenue par la quantité de rayonnement X détectés à chaque position du faisceau sur l'échantillon.

L'équation fait ainsi l'hypothèse que le calcul de cette épaisseur massique en un point donné de

l'échantillon peut être utilisée pour corriger l'absorption des rayons X par un matériau potentiellement situé à plusieurs centaines de nanomètres de l'atome ionisé. Ce modèle est donc parfaitement adapté au cas simple d'un matériau homogène dans une lame TEM parallèle, car les trajets situés entre le point de génération du rayonnement et les 4 détecteurs utilisés seront alors bien identiques.

Dans le cas de dispositifs comportant plusieurs couches de matériaux différents, cette hypothèse n'est plus valable. La problématique est illustrée par la figure 2.9, où nous simplifions la géométrie en ne considérant que deux détecteurs placés à 90° en azimut. Le premier détecteur possède son axe parallèle au plan de croissance des couches, alors que le deuxième est placé perpendiculairement à ce plan. Le faisceau d'électron sonde une couche donnée, à partir de laquelle les rayons X générés peuvent emprunter deux trajets différents. Le trajet atteignant le premier détecteur traverse un matériau parfaitement homogène, constitué de la même épaisseur massique  $\rho t$  que celle mesurée au point de focalisation du faisceau. En revanche, les rayons X empruntant le second trajet traverseront 3 couches différentes de celle où le rayonnement a été produit. Chaque couche possède une densité différente, modifiant l'épaisseur massique et la valeur des MAC qui impacteront l'absorption du rayonnement. Les deux détecteurs vont ainsi collecter une quantité différente de rayons X, influençant les résultats de quantification.

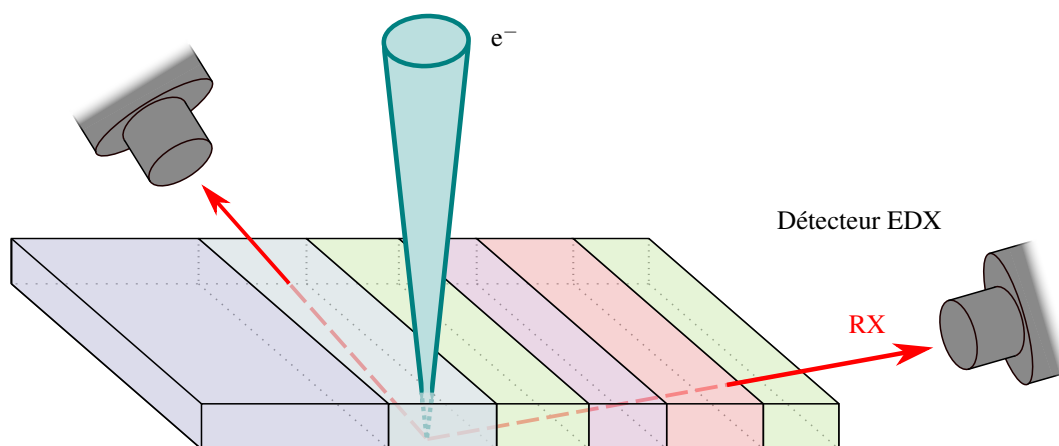


FIGURE 2.9 – Illustration du modèle multicouche de l'absorption des rayons X.

Pour mesurer l'impact de ces effets dans les systèmes  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$ , nous calculons à partir de l'équation 1.17 la proportion de rayons X absorbés en fonction de la composition du matériau. La plage des concentrations en étain et en silicium est comprise entre 0 et 20 %at., à l'image des compositions qui seront étudiées dans les structures d'intérêt au chapitre suivant. Nous faisons l'hypothèse d'une épaisseur de lame homogène de 80 nm et d'un angle d'élévation de 18° identiques pour les 4 détecteurs. Les MAC utilisés sont tirés des tables de référence du NIST [83]. La figure 2.10 présente les résultats obtenus pour les 4 rayonnements d'intérêt, à savoir les transitions Ge L, Si K, Sn L et Ge L.

On constate que les transitions possédant les plus faibles énergies, comme Ge L (1,22 keV) et Si K (1,84 keV), sont fortement impactées par les phénomènes d'absorption. Dans ces conditions, une absorption respectivement de 7% et 22% est obtenue dans le cas d'un échantillon de germanium pur. Les raies Sn L (3,44 keV) et Ge K (9,89 keV) subissent à l'inverse très peu d'absorption, avec environ 4% et moins de 0,5% de rayons absorbés, respectivement. Ces différences d'absorption et donc de rayonnement détecté impactent directement les résultats de quantification. D'autre part, les rayonnements de plus faibles énergies sont particulièrement sensibles à la composition



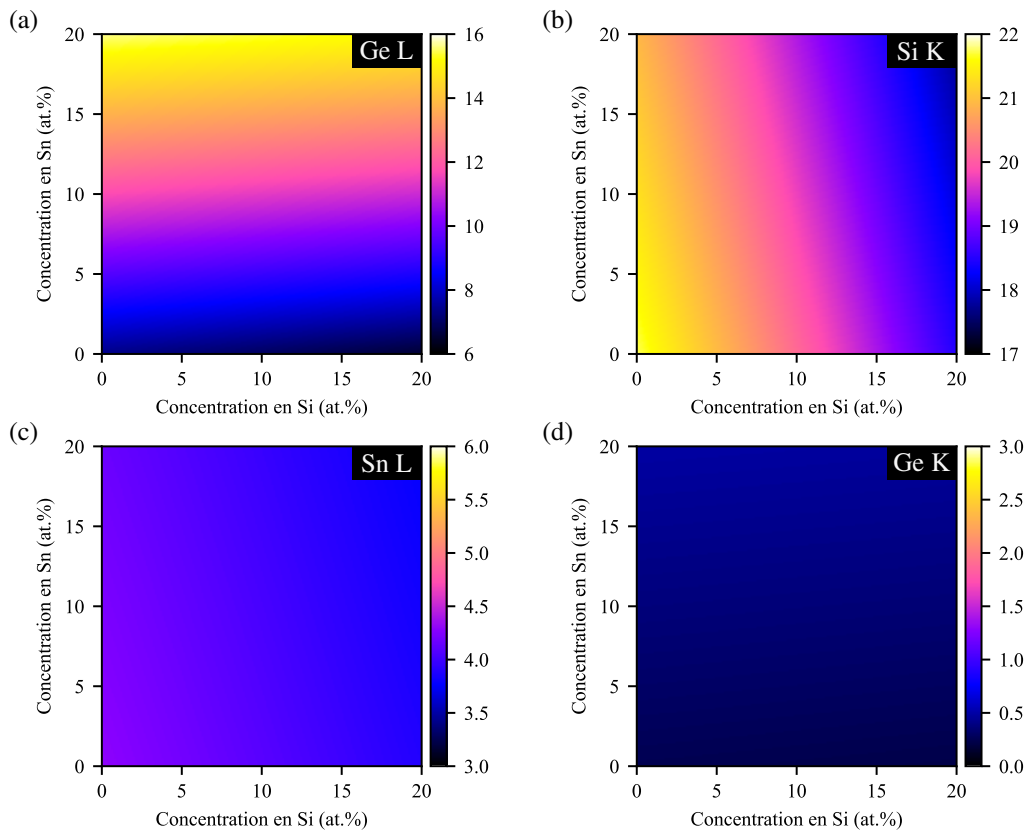


FIGURE 2.10 – Calcul théorique de la proportion de rayons X absorbés pour les transitions (a) Ge L, (b) Si K, (c) Sn L et (d) Ge K en fonction de la composition d'un alliage  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$ .

chimique du matériau qu'ils traversent. La raie Ge L est ainsi fortement impactée par la présence d'étain, oscillant entre 6% et 16% de rayons X absorbés. La raie Si K subit des variations d'absorption en fonction de la composition en silicium, variant de 22% à 18%. On peut donc s'attendre à ce que la succession de différentes couches de compositions différentes sur le trajet des rayons X impacte significativement l'intensité détectée pour chaque raie.

La mise en place d'un modèle multicouche dans l'absorption des rayons X est en théorie possible, à condition de connaître précisément la composition des différentes couches composant l'hétérostructure et le positionnement de l'échantillon par rapport aux détecteurs. Dans le cas d'une analyse par cartographie ou par un scan en ligne (le long de l'axe de croissance de l'empilement), il est possible d'utiliser les informations spatiales mesurées pour corriger l'absorption des rayons X aux différentes positions. En effet, la concentration chimique mesurée au voisinage d'un point donné peut être utilisée pour calculer l'épaisseur massique et le MAC du matériau traversé par le rayon X, et utiliser cette information pour estimer l'absorption locale du rayonnement. Le modèle est rendu plus complexe si l'échantillon est tilté, modifiant l'épaisseur de matière traversée par les rayons X avant d'atteindre chaque détecteur différent. Pour prendre en compte tous ces aspects géométriques, les procédures de quantification utilisées sont basées sur le code IZAC développé par Robin [80], et qui permet de prendre correctement en compte tous ces paramètres.

Nous terminerons par souligner une dernière difficulté particulière dans le cas des hétérostructures présentant des couches d'intérêt en surface de l'empilement. Pour éviter un endommagement certain de ces couches pendant la préparation de la lame FIB, plusieurs dépôts de protection sont

utilisés. Comme pour le reste de l'échantillon, ces couches vont participer à l'absorption partielle de rayons X. Dans les échantillons FIB étudiés dans ce manuscrit, un premier dépôt de carbone d'une épaisseur comprise entre 50 nm et 200 nm suivi d'un dépôt de platine de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont réalisés. Étant donné la faible masse atomique du carbone, l'effet du premier dépôt peut être complètement ignoré. La situation est même simplifiée lorsque l'échantillon a été au préalable nettoyé de ses contaminants à l'aide d'une exposition plasma, détruisant au passage cette couche carbonée. En revanche, la couche de platine joue un rôle important et particulièrement difficile à caractériser dans l'absorption des rayons X. Le dépôt est en effet fortement poreux et implanté par le gallium utilisé lors de la préparation, rendant impossible la détermination des coefficients d'absorption dans ce milieu. Pour éviter cette situation, une attention particulière a été apportée pour déposer une couche importante de carbone en surface de l'échantillon, avant de l'éliminer par plasma et ainsi évacuer l'espace situé à proximité de ces couches en surface. Dans cette situation, le modèle multicouche est obligatoire pour prendre en considération la présence de vide et de matière de part et d'autre de la couche d'intérêt.

#### 2.2.4 Impact de la canalisation

Comme nous l'avons vu dans la section 1.2.3, les effets de canalisation ont pour conséquence de briser la linéarité entre l'intensité de rayonnement X produite et la concentration des espèces chimiques dans les cristaux étudiés [44]. Ces effets peuvent avoir des conséquences significatives sur les résultats quantitatifs des analyses, puisque les théories sont toutes basées sur ce principe de linéarité. Dans leur article introduisant l'utilisation des facteurs  $\zeta$ , Watanabe et Williams [36] mentionnent l'importance de se placer hors conditions de canalisation pour limiter ces effets en tiltant l'échantillon. Dans les études de couche minces et à haute résolution, cette option peut difficilement être considérée, au risque de sonder plusieurs matériaux différents et de perdre en résolution spatiale. Il est donc nécessaire de proposer une approche quantitative permettant d'étudier l'impact de ces effets sur la composition d'alliages d'intérêt.

En EDX, les études portant sur la variation de l'intensité du rayonnement avec l'orientation cristalline se sont longtemps focalisées sur la localisation des espèces chimiques dans la maille cristalline, notamment dans le cadre de l'approche ALCHEMI [46]. À notre connaissance, peu d'études s'intéressent aux conséquences de ces variations sur la quantification. MacArthur [44, 85, 86] propose de limiter ces effets de canalisation en tiltant légèrement les échantillons selon une direction parallèle au plan de croissance des couches minces. Il est ainsi possible de garder une résolution atomique dans la direction de croissance, tout en limitant les effets de canalisation. Cette méthode ne s'applique malheureusement pas à toutes les autres structures possédant plusieurs interfaces selon des directions différentes. Enfin, Ek *et al.* [45] ont montré que ces effets de canalisation sont les premières causes de déviation dans la mesure des concentrations chimiques dans des nanofils.

Dans l'approche étudiée au laboratoire, nous proposons d'incorporer ces effets à partir de la calibration des différences d'intensité des rayons X produits lorsque l'échantillon sort des conditions de diffraction dynamique. Dans son manuscrit de thèse, Loïc Henry [78] propose ainsi d'introduire un terme  $\delta_k(\theta)$  (nommé facteur de canalisation) dans la méthode des facteurs  $\zeta$ ,  $k$  désignant la transition d'intérêt. Ce dernier est défini par l'expression suivante :

$$\delta_k(\theta) = \frac{I_k(\theta)}{I_k(\theta_{off})} \quad (2.2)$$

où  $I_k(\theta)$  est l'intensité d'une raie mesurée avec un angle de tilt  $\theta$  (l'angle entre le faisceau d'électrons et l'axe de zone considéré), et  $I_k(\theta_{off})$  l'intensité de la même raie hors condition de canalisation, en titlant fortement l'échantillon. On peut notamment identifier le facteur  $\delta_k(\theta_{on})$  (que l'on simplifiera par l'expression  $\delta_k$  par la suite), où l'axe de zone est positionné parallèlement à l'axe optique. Henry propose ainsi de reformuler l'expression de l'équation 1.18 qui introduit la quantification par la méthode des facteurs  $\zeta$ , pour prendre en compte ces effets de canalisation :

$$C_X = \frac{I_k(\theta_{on})}{\delta_k} \frac{\zeta_k}{D_e \rho t} \quad (2.3)$$

où  $C_X$  est la concentration massique mesurée de l'élément donné,  $\rho t$  l'épaisseur massique et  $D_e$  la dose d'électrons. Notons que l'utilisation d'un rapport d'intensité rend ce facteur de canalisation insensible aux autres effets physiques, et notamment de l'absorption.

Henry a ainsi mis en évidence la possibilité de corriger ces effets dans l'étude d'alliages de SiGe et GeSn, dont les principaux résultats sont montrés en annexe B. Il présente notamment comment la calibration externe des facteurs  $\delta_k$  peut être utilisée sur des hétérostructures d'intérêt. En parallèle, il étudie l'effet des conditions expérimentales sur la détermination de ces facteurs de canalisation, notamment en étudiant l'impact de l'angle de convergence  $\alpha$ , de l'épaisseur de l'échantillon  $t$  ou encore de la précession du faisceau d'électrons  $\theta_p$ . La difficulté majeure de cette approche est de réaliser une calibration correcte des facteurs  $\delta_k$ , tant leur valeur est dépendante des différents paramètres expérimentaux. Dans ce manuscrit, nous avons cherché à savoir si une approche alternative consistant à simuler ces effets de canalisation et déterminer des facteurs  $\delta_k$  théoriques pouvait être réalisée. Cette approche permettrait ainsi de pouvoir directement corriger ces effets après acquisition, sans passer par une étape supplémentaire de calibration.

Nous utilisons pour cela l'algorithme *multislice*  $\mu$ STEM [69] dont le formalisme est décrit dans la section 1.3.3. Pour évaluer la possibilité de passer par la simulation dans la détermination des facteurs de canalisation théoriques, nous cherchons à retrouver par simulation les valeurs expérimentales obtenues par Henry en fonction des paramètres expérimentaux. Notons que ces mesures ont été réalisées sur des cristaux de SiGe, dont la structure cristallographique est identique aux alliages SiGeSn qui nous intéressent. Pour déterminer les facteurs théoriques, nous simulons la production de rayons X sur une maille de SiGe observée selon l'axe de zone [110] et dans des conditions expérimentales ( $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $t$ ) déterminées. Les mesures expérimentales ayant été faites à grandissements standards, nous pouvons considérer que le faisceau est positionné à la surface de l'échantillon de manière totalement aléatoire, sans pouvoir déterminer si les électrons sont focalisés sur une colonne atomique ou non. Ainsi, l'intensité  $I_k(\theta)$  simulée est calculée en prenant la moyenne des valeurs obtenues sur différentes positions de la maille cristalline. Un tilt de  $3^\circ$  est appliqué pour sortir complètement des conditions de canalisation et déterminer  $I_k(\theta_{off})$ .

La figure 2.1a présente la comparaison entre les facteurs de canalisation obtenus expérimentalement sur SiGe par Henry et les données simulées pour les trois raies Ge L, Si K et Ge K. Nous observons la même diminution des facteurs de canalisation avec l'augmentation de l'angle de convergence, à la fois pour les données expérimentales et simulées. Les facteurs diminuent fortement sans atteindre l'unité, montrant ainsi que des effets de canalisation subsistent même pour des angles de convergence importants. De manière globale, les facteurs  $\delta_k$  simulés sont fortement surestimés par rapport aux mesures expérimentales, et de manière plus importante lorsque l'angle de convergence est réduit. La figure 2.1b rend compte du rapport obtenu sur les trois raies entre facteurs expérimentaux et simulés. Nous pouvons observer que cette surestimation de la théorie décroît aussi à mesure que l'angle de convergence augmente, mais qu'elle est indépendante de l'énergie de rayonnement qui est considéré.

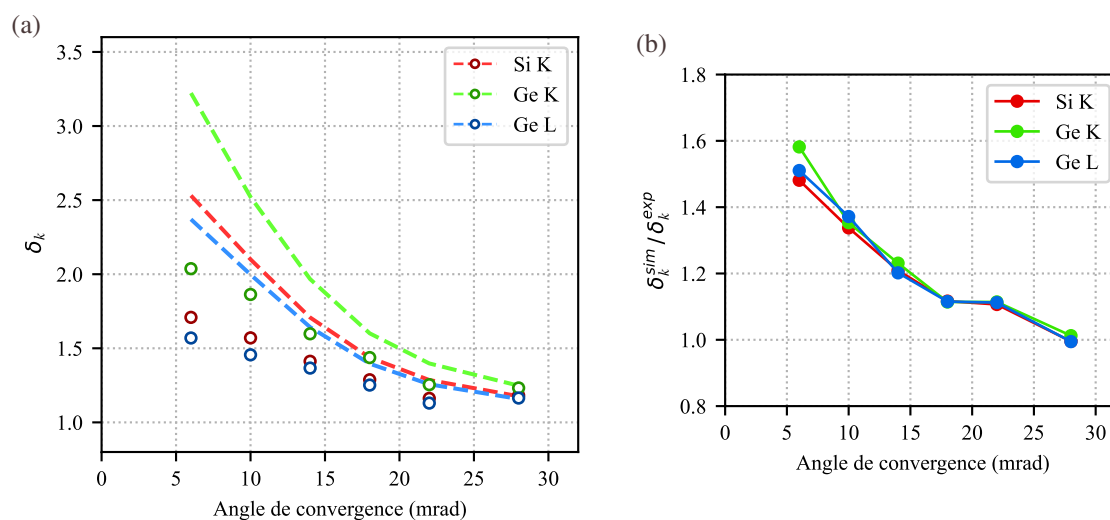


FIGURE 2.11 – Évolution des facteurs de canalisation  $\delta_k$  expérimentaux et théoriques en fonction de l’angle de convergence dans un alliage de SiGe. (a) Comparaison entre les facteurs simulés (courbes en pointillés) et expérimentaux (points) pour les raies Ge L, Si K et Ge K. (b) Rapport entre facteurs simulés et expérimentaux. Les données expérimentales sont tirées de [78].

La figure 2.12a présente l’évolution du facteur de canalisation en fonction de l’épaisseur d’échantillon. Les analyses sont réalisées sur une lame préparée par polissage tripodé sur un substrat silicium pur orientée selon l’axe de zone [110], pour obtenir un échantillon présentant un profil d’épaisseur linéaire. L’étude est donc restreinte à la raie Si K, sur une plage d’épaisseur allant de 40 à environ 100 nm. L’épaisseur de l’échantillon est mesurée en combinant des analyses EELS (pour obtenir l’épaisseur relative  $t/\lambda$ ) à des mesures par diffraction d’électrons à faisceau convergent moyennées en position (*Position Averaged Convergent Beam Electron Diffraction*, PACBED). Les mesures expérimentales montrent une réduction significative du facteur de canalisation de Si K. Le même comportement est prédit par la théorie sur l’amplitude d’épaisseur étudiée. Notons que la simulation prévoit une intensité maximale des effets de canalisation pour une épaisseur d’environ 20 nm, avant de décroître de manière quasi-linéaire. Le rapport entre les facteurs théoriques et simulés est ici constant sur l’ensemble du profil d’épaisseur, comme le montre la figure 2.12b.

Les simulations *multisllice* inélastiques sont donc capables de qualitativement décrire l’évolution des facteurs de canalisation avec les paramètres expérimentaux, sans toutefois permettre d’en donner une valeur précise. Pour expliquer ces écarts, nous avons dans un premier temps cherché à observer l’influence des paramètres techniques de la simulation, tels que la taille de grille de calcul utilisée, la résolution de l’espace physique, la taille de scan utilisé, etc. Ces paramètres seront présentés en détails dans la section 5.1.2. Le facteur de canalisation étant basé sur un rapport entre des intensités acquises dans des conditions de tilt différentes, il est apparu que ces paramètres n’avaient presque aucun impact sur les prévisions faites par la théorie. Nous avons donc cherché à mettre en évidence les effets physiques qui pouvaient expliquer ces différences.

Pour cela, nous pouvons notamment utiliser les rapports entre les facteurs expérimentaux et simulés. L’invariance avec l’énergie d’émission du rayon X (figure 2.11b) semble indiquer que les propriétés des matériaux (comme les facteurs de Debye-Waller ou encore les références des sections efficaces utilisées par  $\mu$ STEM) ne sont pas à l’origine de la mauvaise estimation des facteurs

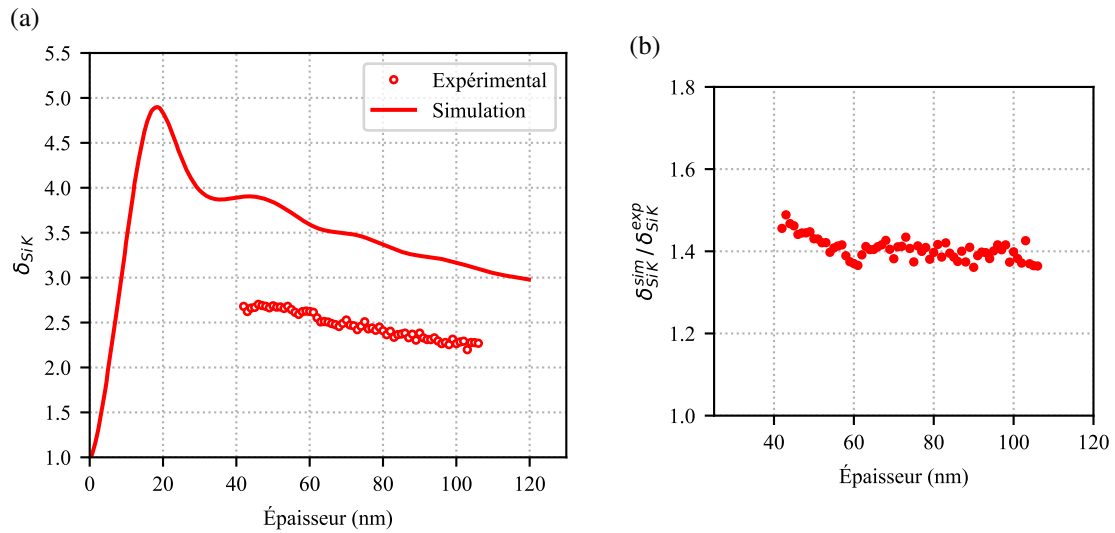


FIGURE 2.12 – Évolution des facteurs de canalisation mesurés sur Si K en fonction de l'épaisseur d'échantillon. (a) Comparaison entre les facteurs simulés et expérimentaux, (b) rapport entre facteurs simulés et expérimentaux.

$\delta_k$ . En revanche, il est envisageable que certains effets physiques d'interaction non pris en compte dans la simulation soient responsables de ces écarts. C'est le cas par exemple des pertes plasmons, qui concernent pourtant une grande majorité des interactions inélastiques, et qui pourraient donc modifier l'évolution de la fonction d'onde. L'impact de ce type de diffusion a notamment été mis en évidence dans les contrastes HAADF [87]. Dans notre situation, les conséquences des pertes plasmons seraient d'autant plus importantes à mesure que l'épaisseur d'échantillon augmente. Hors, nous constatons que le rapport  $\delta_{SiK}^{exp} / \delta_{SiK}^{sim}$  est constant (figure 2.12b), preuve que cet effet ne semble ici pas jouer un rôle déterminant.

Notre dernière hypothèse pour expliquer cette différence concerne la formation de la sonde, notamment à travers les effets d'incohérences (présentés en section 1.3.3) non considérés dans  $\mu$ STEM. Nous savons que le déplacement de la fonction d'onde autour du point de focalisation engendré par cet effet a un impact significatif sur les contrastes en imagerie HAADF et en EELS [64, 71]. Pour prendre en compte ces effets sur les résultats d'imagerie ou de cartographie en spectroscopie, une convolution par la fonction de distribution de la source est appliquée. Cette démarche ne peut être utilisée pour évaluer les conséquences sur la canalisation, puisque cet effet est directement lié à la manière dont les électrons se propagent autour des colonnes atomiques. Pour intégrer ces phénomènes, il est nécessaire de redéterminer une nouvelle fonction d'onde propagée à travers le matériau, en chaque point de scan. Cette nouvelle fonction est obtenue en sommant de manière incohérente les fonctions d'ondes voisines, en pondérant par la distribution spatiale de la source [57, 73]. La production de rayons X peut ensuite être retrouvée, en appliquant l'équation 1.29 à la fonction d'onde nouvellement calculée. Techniquement, cela demande donc de simuler et de conserver l'ensemble des intensités de la sonde propagée à travers le cristal, pour un grand nombre de positions situées à côté des différents points de scan. Cette hypothèse n'a malheureusement pas pu être testée dans ce travail, notamment à cause du volume de données engendré par ces simulations, et du calcul de la production des rayons X difficile à réaliser. Nous terminerons par préciser que ces considérations prennent une place de plus en plus importante à mesure que les corrections d'aberrations deviennent efficaces, mettant en évidence des modes complexes de la formation de la sonde [88].

## 2.3 Évaluation de l'EELS

Pour caractériser les alliages SiGeSn en EELS, il est possible d'étudier trois seuils de pertes de coeur liés à chaque élément : le seuil Sn M (485 eV), le seuil Ge L (1217 eV) et enfin Si K (1819 eV). Les seuils de ces éléments situés à basses énergies (respectivement 24, 29 et 99 eV pour les seuils Sn N, Ge M et Si L) ne sont ici pas étudiés, et nous reviendrons sur cette raison plus tard. La figure 2.13 présente un exemple de spectre EELS obtenu sur un alliage GeSn, en mettant de côté dans un premier temps les matériaux à base de silicium. Pour être en capacité d'étudier les deux seuils à la fois, le spectre est acquis avec une dispersion de 0,5 eV/ch, permettant d'observer sur plus de 1000 eV le spectre de perte d'énergie. Les deux seuils de l'étain et du germanium, que l'on peut discerner au-dessus de l'important fond continu décroissant, possèdent les formes caractéristiques de seuils retardés de ces transitions. Les figures 2.13b-c permettent d'évaluer séparément chaque seuil et d'observer la séparation du fond continu et du seuil par la loi de décroissance exponentielle usuelle.

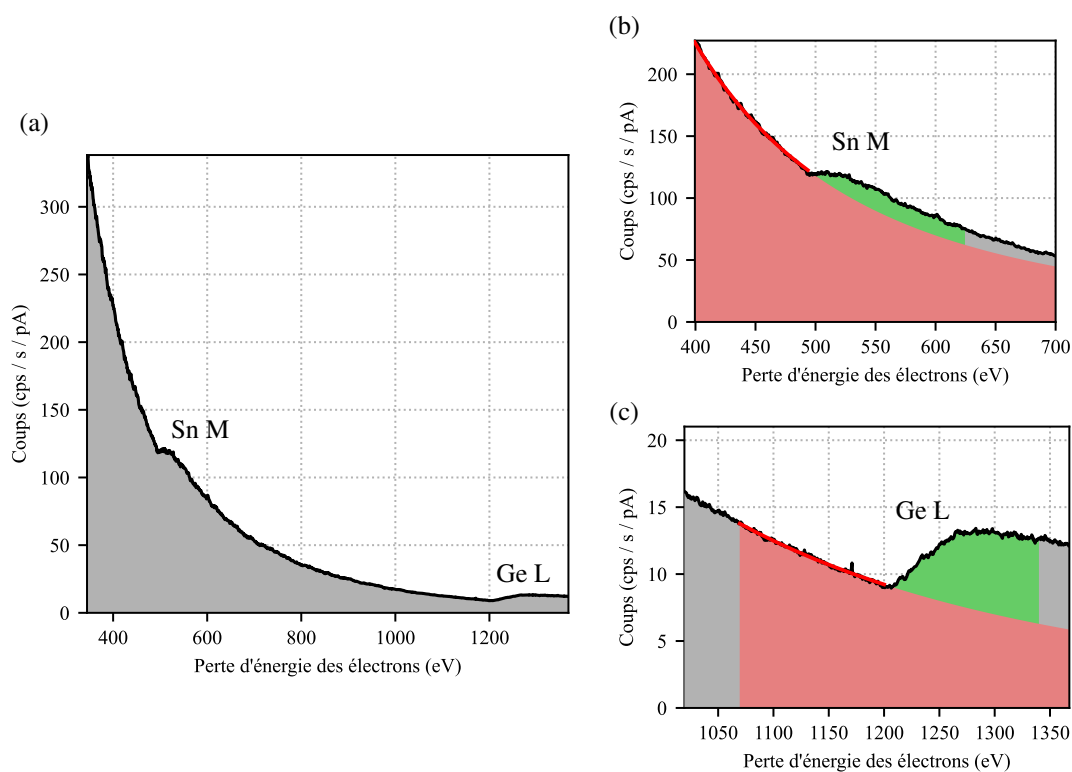


FIGURE 2.13 – (a) Spectre EELS total d'un alliage  $\text{Ge}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}$ , présentant la séparation du fond continu et des seuils (b) Sn M et (c) Ge L.

### Impact de l'extraction des seuils du fond continu

C'est l'effet de ce fond continu et de sa modélisation que nous allons chercher à étudier dans un premier temps. L'extraction du fond continu en EELS est en effet l'étape la plus sensible pour obtenir une quantification correcte des éléments chimiques, particulièrement dans le cas de seuils de faible intensité. De très nombreuses études se sont penchées sur la possibilité d'extraire de manière automatique ces seuils, notamment en modélisant le fond par une fonction de décroissance

exponentielle  $AE^{-r}$  [33, 89–96]. Dans cette expression,  $E$  correspond à la perte d'énergie, et  $A$  et  $r$  correspondent à des paramètres de modélisation. Ces derniers évoluent néanmoins fortement en fonction de l'énergie de perte considérée. Il est important de comprendre les origines de ce comportement pour discerner le problème. Egerton [9] identifie quatre contributions principales à ce fond :

**Diffusion des électrons de valence.** La majorité des phénomènes inélastiques ayant lieu lors la diffusion des électrons est liée aux interactions plasmons à faible énergie, entre 10 et 30 eV en fonction des matériaux (section 1.1.2). Ces seuils de pertes possèdent une "queue" dont le comportement est donné par l'évolution de la section efficace des interactions plasmons à haute énergie, dont la valeur est proportionnelle à  $E^{-3}$ . Bien que fortement décroissante, l'intensité plasmon est si importante en comparaison des pertes de cœur que la probabilité d'une perte plasmon à des énergies de quelques centaines d'eV est comparable à celle des seuils d'énergie.

**Queue des pertes de cœur antérieures.** À l'inverse des raies de transition EDX qui sont strictement définies pour une énergie donnée, la probabilité qu'un électron de cœur soit excité au-dessus de l'énergie de Fermi décroît avec une loi de décroissance exponentielle  $E^{-r}$ , où le facteur  $r$  dépend grandement de l'angle de collection [89, 91]. Ainsi, l'ensemble de ces seuils d'énergie se superposent à mesure que l'on s'intéresse à des pertes d'énergie plus élevées.

**Rayonnement de freinage des électrons (*Bremsstrahlung*).** Les électrons qui voient leurs trajectoires modifiées par le champ électrostatique des noyaux atomiques émettent un rayonnement continu sous forme de rayonnement X. Cette intensité générée, qui est l'unique source de fond continu en EDX, se traduit par une perte d'énergie continue en EELS. Néanmoins, l'effet est faible en comparaison des deux premiers points évoqués.

**Contribution des diffusions multiples.** Pour des épaisseurs de lame relativement standard, la probabilité qu'un électron subisse plusieurs événements inélastiques différents - par exemple une perte de cœur suivie d'une perte plasmon - est significative. Ces contributions multiples ont autant de chance de participer au fond continu des seuils de haute énergie que l'épaisseur de la lame TEM augmente.

Nous voyons donc que le comportement du fond continu est hautement impacté par les paramètres expérimentaux et les propriétés de l'échantillon. Ce sont toutes ces raisons qui expliquent que, à l'inverse de l'EDX, les paramètres de modélisation vont jouer un rôle déterminant sur l'intensité extraite des seuils, et donc des résultats de quantification. Nous proposons d'évaluer cet impact dans le cas des systèmes GeSn, et notamment des limites d'énergies  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  encadrant la plage d'énergie sur laquelle est réalisée la modélisation.

Pour cela, nous réalisons une analyse de cinq couches de GeSn de différentes compositions qui constituent l'échantillon SG, dont la structure est présentée en section 3.1.2 (figure 3.1). L'extraction du seuil Ge L est réalisée en modélisant le fond continu entre 1075 et 1215 eV. Dans le cas de l'étain, la valeur  $\Gamma_2$  est gardée constante à 3 eV en amont du seuil d'étain, et seule la valeur de  $\Gamma_1$  est variable, pour des valeurs comprises entre 420 et 460 eV. Les intensités des deux seuils sont déterminées en intégrant le seuil ainsi isolé sur 130 eV. La composition chimique en chaque point du profil est calculée à partir de l'équation 1.10 grâce à la valeur théorique du rapport des sections efficaces, dont le calcul est réalisé à partir des données présentes dans le logiciel *Gatan Microscopy Suite* (GMS) à partir d'un modèle de Hartree-Slater [27, 28]. Les conditions expérimentales utilisées et les paramètres de traitement des spectres donnent une valeur du rapport des sections entre les seuils Sn M et Ge L de 14,2.

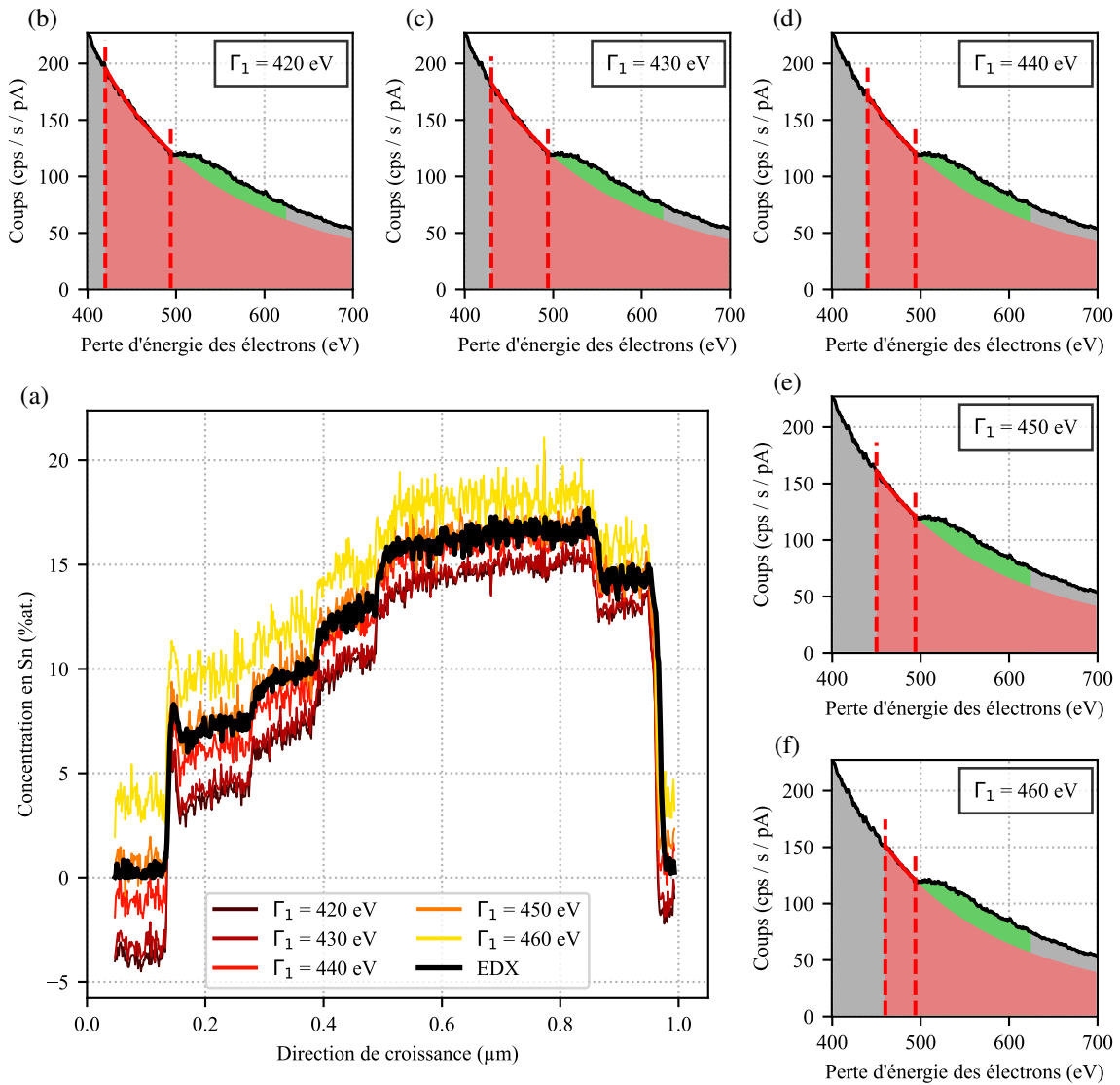


FIGURE 2.14 – Impact de la modélisation du fond continu sur la quantification EELS d’un échantillon multicouche  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ . (a) Comparaison des profils de concentration d’étain obtenus par EDX et par EELS, pour différentes valeurs de  $\Gamma_1$  utilisée dans la modélisation du fond continu. (b-f) Extraction du seuil Sn M pour les différentes valeurs de  $\Gamma_1$  variant entre 420 eV et 460 eV.



La figure 2.14a présente les résultats obtenus, en comparaison des analyses EDX acquises dans les mêmes conditions. Il est possible de distinctement discerner les cinq couches que comporte l'échantillon. Ces résultats de quantifications seront précisément étudiés dans le chapitre 3. Les écarts de résultats entre les profils EELS nous permettent de constater l'amplitude d'erreur engendrée par les différences de modélisation du fond continu du seuil d'étain. En fonction de la valeur de  $\Gamma_1$  utilisée, d'importantes variations de la composition sont mesurées. La différence de composition en étain mesurée en EELS s'élève à plus de 3 %at. autour de la valeur de référence de l'EDX pour les dernières couches, et s'élève à près de 6 %at. dans la première couche faiblement concentrée, où les incertitudes auront un impact plus important [90]. Notons que le bruit présent dans les profils de quantification EELS augmente à mesure que la différence entre  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_1$  diminue, témoignant de la sensibilité de la modélisation du fond au bruit du spectre. Les figures 2.14b-f illustrent les variations visibles de l'extraction de l'intensité du seuil Sn M, dans le cas d'un spectre moyenné sur la couche à forte concentration en Sn. Les variations de l'intensité sont à peine perceptibles à l'oeil, contrastant avec les fortes fluctuations de résultats obtenus sur la composition de ces alliages. Ces résultats soulignent la forte sensibilité de ce paramètre sur les résultats quantitatifs.

Notons avant de poursuivre que la méthode de quantification employée dans ce chapitre correspond à la méthode standard d'intégration (figure 1.7). Dans l'approche par modélisation, l'ensemble du spectre expérimental est décrit par la superposition du fond continu avec les seuils théoriques en présences. Cela sous-entend que le fond doit être correctement estimé sur l'ensemble de la plage d'énergie du spectre, et non pas seulement sur celle correspondant au seuil d'intérêt. Dans notre situation, cela pourrait notamment engendrer d'importants artefacts sur l'extraction du seuil Ge L, situé à distance du seuil de l'étain [93].

### Conditions optimales d'extraction du seuil Sn M

La figure 2.14a montre que dans certaines conditions, les analyses EELS et EDX donnent des résultats très proches. Nous pouvons nous demander si une configuration optimale peut être définie pour obtenir un tel résultat, et si oui, comment la déterminer. Nous allons pour cela étudier en parallèle deux paramètres extraits des spectres EELS de l'hétérostructure d'intérêt.

Le premier paramètre évalue la qualité de l'extrapolation du fond continu en fonction de  $\Gamma_1$  sur la plage d'énergie où se trouve le seuil Sn M, pour un spectre acquis sur une zone de germanium pur, à la base de l'empilement étudié. Dans cette situation, nous sommes en effet supposés n'obtenir aucune différence entre la modélisation du fond et le spectre expérimental, puisqu'aucun seuil d'ionisation ne s'y trouve. Nous utiliserons pour cela la mesure de la déviation  $D$  du modèle, à partir de la métrique suivante :

$$D(\Gamma_1) = \frac{1}{\Delta} \int_{E_{Sn}}^{E_{Sn}+\Delta} \frac{|J(E) - L(E, \Gamma_1)|}{J(E)} dE \quad (2.4)$$

où  $E_{Sn}$  correspond à l'énergie du seuil d'étain (485 eV),  $\Delta$  à la fenêtre d'intégration de l'énergie,  $J$  au signal du spectre acquis dans la couche de germanium, et  $L$  l'extrapolation du fond continu. Nous possédons ainsi un outil pour rechercher les valeurs de  $\Gamma_1$  donnant la meilleure correspondance entre l'extrapolation du fond et le spectre expérimental. Les résultats sont donnés par la courbe noire de la figure 2.15a.

Le deuxième paramètre permet de mesurer l'écart de composition obtenu entre EDX (notre référence) et EELS, pour différentes valeurs de paramètre de modélisation  $\Gamma_1$ . Pour cela, nous

pouvons évaluer la variation des rapports des sections efficaces mesurés le long de l'empilement, en théorie indépendants de la composition chimique du matériau. À partir de l'équation 1.10, il est possible de relier l'intensité des seuils EELS à la composition relative des éléments chimiques connaissant la constante des rapports des sections efficaces :

$$\frac{\sigma_{SnM}}{\sigma_{GeL}} = \frac{I_{SnM} N_{Ge}}{I_{GeL} N_{Sn}} \quad (2.5)$$

où  $N$  correspond à la densité d'atomes par unité de surface.  $N_{Ge}/N_{Sn}$  étant égal au rapport des concentrations atomiques des deux espèces chimiques, les données EDX sont directement utilisées pour connaître cette valeur dans la direction de l'empilement. Nous cherchons ainsi à mesurer dans quelles conditions il est possible d'obtenir des valeurs de  $\sigma_{SnM}/\sigma_{GeL}$  qui soient communes à l'ensemble des couches de l'hétérostructure. Pour évaluer ce critère, nous mesurons l'écart type relatif  $\sigma/\mu$  des rapports des sections efficaces obtenus dans le profil, où  $\sigma$  est l'écart type entre les différents points de mesure et  $\mu$  la moyenne obtenue sur l'ensemble des couches de GeSn. Les résultats sont présentés par la courbe rouge de la figure 2.15a.

Nous pouvons immédiatement observer la corrélation entre les paramètres  $D$  et  $\sigma/\mu$ . Les deux facteurs présentent un plateau minimum très localisé sur une plage d'énergie de  $\Gamma_1$  comprise entre 438 et 455 eV. Un minimum local est atteint pour des valeurs légèrement différentes entre les deux mesures : 444 eV si l'on considère la déviation de l'extrapolation du fond continu, et 445 eV si l'on s'intéresse à la dispersion des sections efficaces. Pour illustrer la forte sensibilité de ces mesures en fonction du facteur de modélisation, nous nous intéressons aux résultats obtenus pour trois valeurs de  $\Gamma_1$  données, à savoir 425 eV, 445 eV et 465 eV. Comme illustré sur la figure 2.15a, deux de ces valeurs sont situées juste en-dehors du plateau identifié, et la troisième correspond au minimum mesuré.

La figure 2.15b montre ainsi qu'une valeur de  $\Gamma_1$  trop basse aura tendance à sous-estimer la décroissance de la loi de modélisation, et l'on peut observer une très légère déviation de l'extrapolation au-dessus du spectre expérimental. En conséquence, on peut observer sur la figure 2.15c que le rapport mesuré des sections efficaces n'est pas constant, et semble être particulièrement sous-estimé dans les premières couches de faibles concentrations en étain. À l'inverse, les figures 2.15f-g illustrent le cas où la valeur de  $\Gamma_1$  plus élevée aura tendance à surestimer le coefficient de décroissance du modèle, engendrant une intensité trop élevée du seuil Sn M et donc une surestimation des sections efficaces. Les résultats pour la valeur optimale identifiée à 455 eV sont montrés en figures 2.15d-e. Nous pouvons constater que ces conditions de modélisation du fond continu permettent d'obtenir une mesure particulièrement constante des rapports des sections efficaces sur l'ensemble des couches sondées. La valeur du rapport mesuré expérimentalement s'élève à 15,1, soit une différence relative d'environ 6% avec les prédictions théoriques utilisées plus tôt. Cette faible différence est d'autant plus surprenante que nous étudions des seuils M et L, dont l'erreur de calcul est estimée à plus de 15% [9, 26]. Il est possible que l'utilisation du rapport entre ces deux sections efficaces puisse limiter l'erreur systématique qui accompagne ces calculs, expliquant le bon accord obtenu.

Les mesures réalisées ici font écho aux recherches de Ferdinand Hofer au début des années 90, qui avait réalisé de nombreuses mesures pour utiliser ces rapports de sections efficaces de manière identique aux facteurs  $k$  utilisés en EDX. L'objectif est de pouvoir calibrer les différents éléments entre eux et limiter les erreurs des calculs théoriques [97–101]. Nous constatons que les mesures réalisées sur des outils modernes confirment la précision de cette approche. En revanche, celle-ci rencontre toujours ses limitations sur la forte dépendance des données quant aux paramètres

expérimentaux ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $t$ ) et aux mesures d'intensité des seuils, expliquant la très faible utilisation de l'approche des facteurs  $k$ -EELS en comparaison de l'EDX.

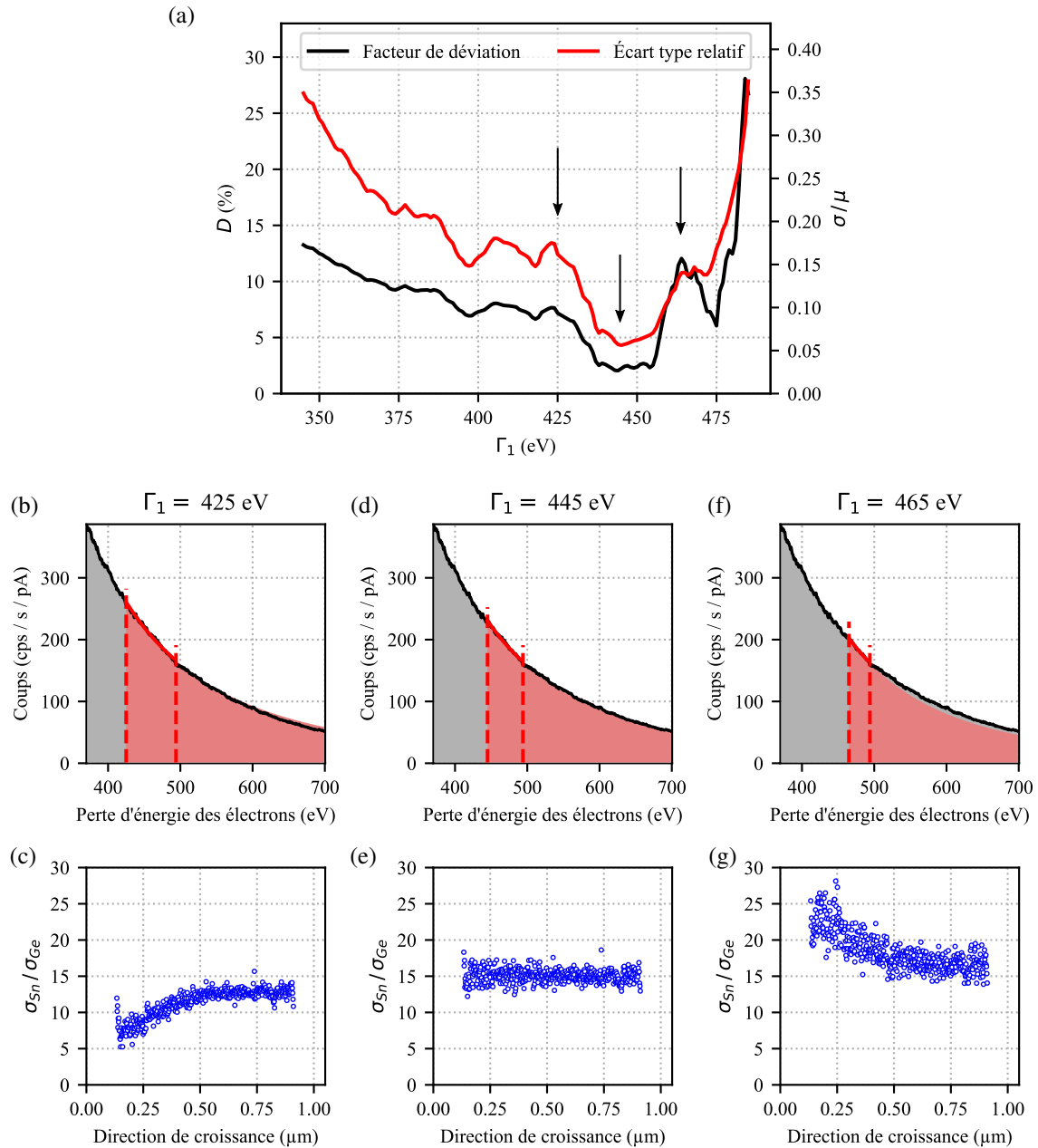


FIGURE 2.15 – Comparaison entre la modélisation du fond continu dans un spectre de germanium pur et de la calibration des sections efficaces dans les couches de GeSn. (a) Évolution des facteurs de déviation  $D$  de l'extrapolation du fond continu et de l'écart type relatif  $\sigma/\mu$  en fonction de  $\Gamma_1$ . Des exemples de modélisation du fond continu sur Ge pur et du calcul du rapport des sections efficaces sont donnés pour (b-c)  $\Gamma_1 = 425$  eV, (d-e)  $\Gamma_1 = 445$  eV et (f-g)  $\Gamma_1 = 465$  eV, positions indiquées par des flèches dans la figure (a).

### Superposition des seuils d'ionisation

Comme nous l'avons souligné dans la section précédente, l'une des limitations de l'EDX est de posséder une mauvaise résolution énergétique d'environ 130 eV, réduisant les possibilités d'analyses uniquement aux situations où il est possible de discerner les raies entre elles [8]. Le problème est beaucoup moins important en EELS, dont il est possible d'atteindre des résolutions de l'ordre du meV dans les microscopes spécialisés [102]. En revanche, les pertes de cœur pouvant survenir à plusieurs centaines d'eV après le seuil d'ionisation, la superposition des seuils entre eux et avec le fond continu peut être un obstacle pour discerner certains éléments chimiques. Comme nous avons pu le voir, la réduction du fond continu est possible en limitant notamment les effets de diffusion multiple, soit en diminuant l'angle de collection, soit en utilisant des échantillons particulièrement fins. Néanmoins, la composition elle-même de l'échantillon peut poser une limite à la capacité de l'EELS à discerner les éléments chimiques.

L'analyse des alliages ternaires SiGeSn présents dans l'hétérostructure en est un excellent exemple. La figure 2.16 rassemble les spectres du seuil de germanium acquis sur une couche de  $\text{Si}_{0,05}\text{Ge}_{0,82}\text{Sn}_{0,13}$  et séparés du fond continu. Deux échantillons ont été préparés, le premier par FIB et donnant lieu à une épaisseur relative de 0,6, l'autre par tripode et permettant d'atteindre  $t/\lambda = 0,25$ . Chaque spectre résulte de la valeur moyenne obtenue sur 200 à 300 spectres acquis dans la couche de SiGeSn. La différence de bruit s'explique par l'application d'un décalage en énergie du spectromètre pendant l'acquisition sur la lame tripode, dans l'objectif de diminuer le bruit systématique de la caméra CCD [103]. Dans les deux situations (et même avec l'impact important de la réduction du bruit systématique), le seuil du silicium reste complètement invisible, notamment en raison de la forte intensité du seuil Ge L, dont l'intensité ne peut être diminuée expérimentalement. Nous nous trouvons donc face à une limitation inhérente au matériau, rendant l'exercice de la quantification de ce ternaire non réalisable à partir de l'étude des seuils de cœur.

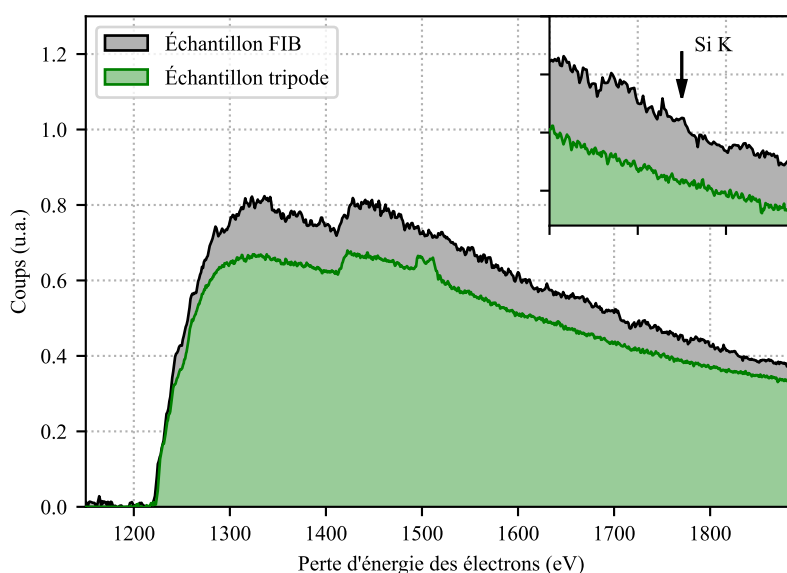


FIGURE 2.16 – Comparaison des spectres EELS acquis sur des couches  $\text{Si}_{0,05}\text{Ge}_{0,82}\text{Sn}_{0,13}$  pour un échantillon FIB ou tripode. Le pic localisé à environ 1500 eV dans le spectre de l'échantillon tripode correspond à un artefact d'émission de la pointe FEG [104].

### Influence de l'angle de collection

Une dernière difficulté vient s'ajouter lorsqu'il s'agit d'étudier des matériaux cristallins possédant des défauts de structures. Nous le verrons dans le prochain chapitre, un important réseau de dislocations est présent dans la structure multicouche étudiée dans cette section, comme nous le montre l'image ADF en figure 2.17a. Une désorientation locale du cristal est ainsi engendrée. Comme nous l'avons évoqué en section 1.1.2, la diffraction engendrée par ces matériaux cristallins modifie fortement la distribution angulaire des événements de diffusion [105]. Cela impacte de manière conséquente les intensités recueillies par le spectromètre lorsque le faisceau interagit avec ces dislocations.

Un exemple est donné dans la figure 2.17b, où l'on observe l'évolution de l'intensité du seuil Ge L pour différents angles de collection  $\beta$ , acquis sur la zone présentée dans l'image ADF. Pour les grandes valeurs de  $\beta$ , l'intensité extraite le long du profil tend à décroître de manière monotone, notamment en raison de la forte diminution de l'épaisseur de l'échantillon le long de l'empilement. Notons que les variations engendrées par la différence de composition des différentes couches en sont presque invisibles. À mesure que l'angle de collection diminue, de fortes variations commencent à apparaître, précisément au niveau des interfaces où se situent les dislocations. Pour  $\beta = 9,2$  mrad, l'angle de collection est si faible que la moindre déformation de la maille cristalline se répercute immédiatement sur l'intensité mesurée. Paradoxalement, c'est lorsque l'angle de collection est restreint qu'il est possible de limiter au maximum l'intensité du fond continu et les effets décrits auparavant. En outre, la littérature montre qu'un angle de collection trop important ne permet pas de modéliser le fond continu par la loi exponentielle, même à haute énergie [91]. Il y a donc une forte contradiction empêchant de déterminer des conditions optimales d'analyse.

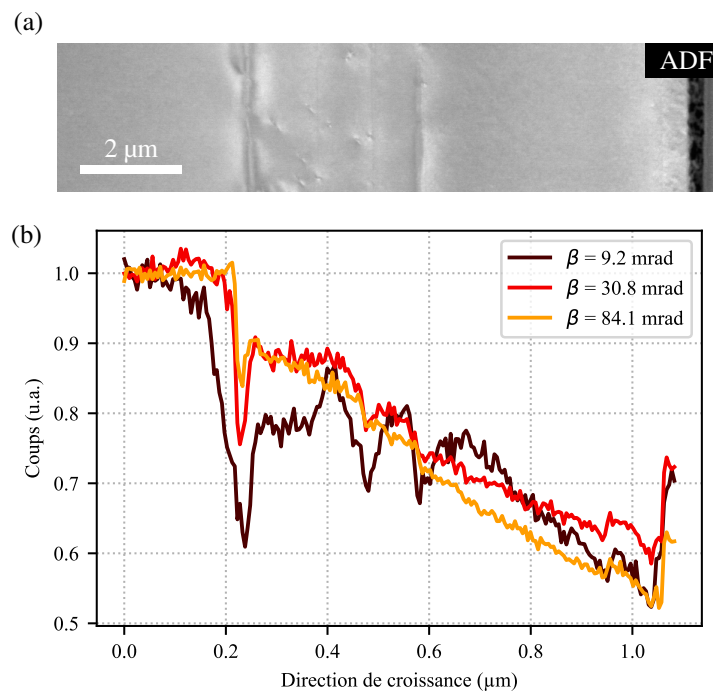


FIGURE 2.17 – Impact de l'angle de collection et des dislocations sur l'intensité EELS. (a) Image HAADF de l'hétérostructure de GeSn, témoignant du réseau de dislocations présentes notamment aux interfaces. (b) Évolution de l'intensité du seuil Ge L à travers l'empilement pour différents  $\beta$ .

Pour terminer cette section, nous souhaitons préciser au lecteur que ces résultats ne rassemblent qu'une partie restreinte de l'effort mis en oeuvre pour obtenir des analyses quantitatives en EELS. Seuls les aspects les plus simples de cette problématique ont été abordés, suffisant pour montrer les obstacles inhérents à la technique pour mesurer avec justesse la composition des matériaux à l'échelle nanométrique. Au-delà de l'analyse d'alliages binaires et ternaires, un important travail réalisé sur la quantification absolue des matériaux (c'est-à-dire la détermination de leur densité à partir de l'équation 1.9) a été réalisé. Pour cela, nous avons cherché à étudier les paramètres pouvant influencer la mesure de la densité d'un cristal de silicium pur, dont les propriétés physiques sont connues avec précision. Dans cette approche, les mesures de l'intensité totale du spectre et du ZLP sont une étape clef. Dans cette démarche, d'importantes problématiques liées à l'instrumentation et à la mesure de l'intensité des électrons ont été mises en avant, se rajoutant aux limites déjà présentées dans cette section. Ces considérations sont abordées dans l'annexe C.

## 2.4 Conclusion

Ce deuxième chapitre se propose de comparer les performances des deux techniques principales de spectroscopie (EELS et EDX) dans l'exercice de la quantification des éléments chimiques. En prenant l'exemple d'alliages de silicium-germanium-étain (SiGeSn) qui seront étudiés en détails au chapitre suivant, nous mettons ainsi en évidence tous les obstacles et difficultés qui peuvent limiter la justesse des résultats dans chaque situation.

En premier lieu, nous discutons de la pertinence des différentes approches de préparation des échantillons TEM qui sont utilisées. Cette étape est en effet critique pour contrôler à la fois la géométrie d'acquisition du signal en spectroscopie EDX, mais surtout l'épaisseur d'échantillon, dont l'importance pour les analyses à haute résolution sera discuté au chapitre 5. L'objectif est de pouvoir notamment proposer une méthode de caractérisation robuste à partir de lames FIB, dont l'usage est aujourd'hui largement répandu dans le domaine des semi-conducteurs.

La deuxième section se penche sur les différents aspects physiques qui vont impacter les résultats de quantification en EDX. Quatre aspects ont notamment été identifiés comme critiques, relatifs aussi bien à la production des rayons X et à l'acquisition des données (effets d'absorption et de canalisation dans le cas spécifique des hétérostructures) que du traitement et de la quantification des signaux acquis (extraction des intensités, calibration des facteurs  $\zeta$ ). Ces aspects seront d'autant plus impactants dans le cas des nitrures qui seront étudiés aux chapitres 4 et 5

La troisième partie offre un aperçu sur l'exercice de quantification par EELS sur ces alliages GeSn. Une attention particulière est portée sur le traitement des données obtenues, et notamment sur l'extraction du fond continu qui se superpose aux seuils d'ionisation, dont l'intensité va directement impacter la mesure de composition chimique. Par comparaison avec l'EDX, nous montrons comment de légères modifications dans le déroulement de cette étape peut fortement impacter les résultats obtenus. D'autres difficultés sont mis en avant, notamment celles liées aux limites imposées par le diaphragme d'entrée du spectromètre dans l'angle de collection des électrons. Nous montrons ainsi sur un cas concret d'analyse, l'écart important dans la justesse des résultats obtenus par rapport à l'EDX.

Ainsi, ce travail de comparaison dans l'exercice de quantification sur des couches de référence est une étape fondamentale pour justifier de l'emploi de l'EDX pour les futures analyses. Nous montrerons dans les chapitres suivants comment ce travail permettra d'atteindre une grande justesse sur la mesure de la composition des éléments chimiques, aussi bien sur les alliages de la colonne IV que ceux de la famille III-N.





# 3

## Application aux mécanismes d'incorporation du silicium et de l'étain dans SiGeSn

---

*Ce chapitre présente les résultats de caractérisation de couches minces SiGeSn intégrées à des dispositifs dédiés à l'émission dans l'infrarouge. Les structures, composées de différentes couches d'alliages GeSn et SiGeSn, impose une caractérisation à échelle nanométrique par TEM pour distinguer leurs propriétés. Ces dernières étant sensibles à de très légères variations de compositions, nous appliquons les notions de quantification présentées dans les deux derniers chapitres à ces systèmes. Nous montrons que ces variations de compositions sont dépendantes des propriétés mécaniques (relaxation, dislocations) de ces couches. Dans le cas de couches minces pseudo-morphiques, cet état de déformation est directement lié (i) aux conditions de croissance et (ii) au matériau sur lequel est réalisé la croissance, et donc au positionnement des couches SiGeSn dans la structure. Par simulation, nous montrons ainsi que les modifications engendrées peuvent potentiellement impacter la structure de bande de ces matériaux. Ces observations permettent notamment d'anticiper les variations de compositions lors de la croissance de ces couches, et donc de mieux contrôler leur fonctionnalité.*

---

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>État de l'art des alliages SiGeSn</b>	<b>74</b>
3.1.1	Utilisation d'alliages GeSn pour la croissance de couches d'émission IR	74
3.1.2	Impact des propriétés mécaniques sur les mécanismes d'incorporation de l'étain dans GeSn	75
3.1.3	Alliages de SiGeSn pour la croissance de barrières de confinement	82
<b>3.2</b>	<b>Incorporation de Si et Sn dans SiGeSn</b>	<b>84</b>
3.2.1	Méthodologie	84
3.2.2	Résultats	85
3.2.3	Discussions	88
<b>3.3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>91</b>

---

### 3.1 État de l'art des alliages SiGeSn

Le deuxième chapitre a pu montrer l'étendu et les limites de l'approche quantitative des deux principales techniques de spectroscopie au TEM. Nous avons ainsi pu mettre en évidence les avantages qu'offre l'EDX pour les analyses quantitatives et sa sensibilité aux faibles concentrations d'éléments chimiques. Pour appliquer la méthode de quantification mise en place et illustrer l'intérêt des mesures précises de la composition chimique, les alliages SiGeSn sont d'excellents exemples d'applications. La structure de bande de ces ternaires est en effet fortement sensible aux variations de quelques pourcentages des espèces chimiques. Ces matériaux sont structurés sous forme d'empilement de couches minces pour créer des dispositifs d'émission dans l'infrarouge (IR). Nous cherchons donc à optimiser ces propriétés optiques, notamment en contrôlant les paramètres de croissances qui peuvent influencer les compositions chimiques des différentes couches.

Dans cette première partie, nous nous intéressons d'abord à l'utilisation et à la croissance des alliages GeSn et SiGeSn. Nous ferons notamment une description détaillée de l'incorporation des espèces chimiques pendant la croissance, dont les mécanismes ont été grandement étudiés dans la littérature pour les systèmes GeSn. Ces notions serviront de base pour comprendre la croissance de couches minces SiGeSn, dont l'étude sera présentée dans la deuxième partie de ce chapitre.

#### 3.1.1 Utilisation d'alliages GeSn pour la croissance de couches d'émission IR

Le développement de sources photoniques intégrées sur silicium connaît un essor important dans le domaine des communications. Elles présentent de nombreux avantages en comparaison des liaisons électriques, notamment en gain de bande passante, de consommation énergétique et de densité. Le silicium ayant de mauvaises propriétés optiques intrinsèques, il est nécessaire d'intégrer différents matériaux pour obtenir un dispositif performant. Les matériaux tirés des colonnes III-V du tableau périodique sont aujourd'hui les plus répandus pour le développement de sources photoniques. Toutefois, ces matériaux restent difficilement compatibles avec les technologies CMOS existantes.

En parallèle, les matériaux de la colonne IV comme le germanium et l'étain présentent l'avantage de partager une structure cubique de type diamant, similaire à celle du silicium, facilitant grandement leur intégration. Toutefois, ces matériaux possédant intrinsèquement un gap indirect, leur utilisation comme source de lumière est limitée. Dans le cas du germanium, il est possible de rendre sa structure de bande directe soit (i) en contraignant le paramètre de maille du cristal ou (ii) en l'alliant avec un autre élément, comme l'étain. Ces deux pistes sont intensivement explorées dans la littérature.

L'incorporation d'étain au-delà de 8%at. dans un cristal de germanium permet ainsi d'obtenir un matériau à gap direct et possédant de bonnes propriétés de transport des porteurs de charge [106], sans besoin de contraindre le cristal. Les émissions qui en résultent appartiennent au domaine de l'IR moyen, avec des longueurs d'onde comprises entre 1,6 à 4,0  $\mu\text{m}$ . La première démonstration du fonctionnement d'un laser développé à base d'alliages de GeSn a été réalisée à 90 K en 2015 par Wirths *et al.* [107]. De nombreux efforts ont été réalisés pour tendre vers un dispositif fonctionnel à température ambiante. Nous pouvons notamment citer les travaux de Thai *et al.* [108] à 230 K et de Chrétien *et al.* [109] à 273 K.

Ces alliages de GeSn possèdent une structure cubique de type diamant, dans laquelle les atomes d'étain viennent se placer en substitution aux atomes de germanium. Pour des concentrations de Sn peu élevées ( $< 20$  %at.), le paramètre de maille du cristal  $a_{GeSn}^0$  se calcule à partir de la loi de Vegard [110] :

$$a_{GeSn}^0(x_{Sn}) = x_{Sn} a_{Sn}^0 + (1 - x_{Sn}) a_{Ge}^0 \quad (3.1)$$

où  $x_{Sn}$  est la fraction atomique en étain dans l'alliage,  $a_{Sn}^0$  et  $a_{Ge}^0$  sont les paramètres de maille respectifs de l'étain (6.489 Å) et du germanium (5.65756 Å) [109].

Le diagramme binaire du système GeSn montre une limite de solubilité d'environ 1 %at. d'étain dans le germanium à l'équilibre thermodynamique, loin de la limite à atteindre pour obtenir un matériau à gap direct. De nombreuses limitations dans la croissance de ces alliages ont ainsi été rencontrées, notamment par l'apparition d'importantes ségrégations d'étain sous formes de gouttes à la surface des plaques [111]. Pour obtenir les concentrations souhaitées, une épitaxie à basse température est donc nécessaire pour limiter cette ségrégation. De nombreux articles ont étudié la croissance de ces matériaux par épitaxie par jet moléculaire (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) [112] (dont les principes sont détaillés dans la section 4.1.2) ou par dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) [113–115]. Pour le développement de ces technologies à l'échelle industrielle, c'est cette dernière technique de croissance qui est majoritairement utilisée, et qui sera étudiée par la suite.

En parallèle de la concentration en étain du matériau, l'état de contrainte du cristal de la couche active va aussi influencer la structure de bande et donc la valeur du gap du matériau. Ces deux critères sont contrôlables par la température de croissance, les gaz précurseurs utilisés, ainsi que le débit et la pression partielle de ces gaz [116, 117]. L'intérêt est donc de maîtriser les conditions de croissance de la couche active pour obtenir les meilleures performances dans la gamme de rayonnement souhaitée. En outre, le développement des sources photoniques requiert un certain agencement de couches de différentes compositions autour de la couche active pour assurer le bon transport des porteurs de charges, pouvoir maximiser leur recombinaison dans la couche active, ou encore confiner les modes optiques des photons dans les dispositifs laser. En conséquence, les matériaux épitaxiés possèdent des états de contrainte et de qualité cristalline différentes, en fonction de l'hétérostructure utilisée.

### 3.1.2 Impact des propriétés mécaniques sur les mécanismes d'incorporation de l'étain dans GeSn

La littérature s'intéresse donc à chercher les conditions pour maximiser les performances des zones d'émission et contrôler les paramètres qui impactent leurs propriétés. Il a été montré que la capacité des alliages de GeSn à intégrer l'étain pendant la croissance par CVD est aussi grandement influencée par la mise en contrainte du cristal pendant la croissance. Cet effet est visible sur les structures les plus simples, en étudiant par exemple l'évolution de la composition et des contraintes d'une couche unique de GeSn en fonction de son épaisseur [118–120]. Ces études montrent par diffraction des rayons X (*X-Ray Diffraction*, XRD) que l'augmentation de l'épaisseur de la couche s'accompagne d'une relaxation du cristal une fois une certaine épaisseur limite (appelée épaisseur critique) dépassée. D'autre part, cette relaxation s'accompagne d'un gradient de concentration positif en étain, c'est-à-dire d'une incorporation progressive de Sn dans la maille à mesure que l'épaisseur de la couche augmente et que le cristal relaxe. Les différences de concentration entre le bas et le haut de ces couches peuvent ainsi atteindre 3 à 4 %at., ce qui impacte

fortement leurs propriétés d'émission. De plus, la création de réseaux de dislocations aux interfaces Ge/GeSn, engendrée par le changement de paramètre de maille, crée de nombreux centres de recombinaisons non radiatifs, qui limitent l'efficacité du dispositif.

Pour contrôler ces effets, des structures plus complexes sont envisagées. L'une des possibilités consiste à positionner des couches intermédiaires de concentrations d'étain plus faibles en amont de la couche active. Pour cela, la température de croissance est progressivement descendue par étapes, engendrant une augmentation de la concentration d'étain incorporé. Cette stratégie modifie notamment la nature du cristal sur lequel chaque couche successive va croître lors des différentes étapes imposées, modifiant leur état de contrainte et donc l'incorporation de l'étain. Différentes études ont montré une amélioration de la qualité cristalline grâce à cette approche, au bénéfice des propriétés d'émission [116, 121, 122]. Néanmoins, la superposition de couches possédant de faibles différences de concentrations en étain et des états de contrainte différents rend leur analyse complexe par des techniques de caractérisation non locales, telles que la XRD. L'apport de la microscopie électronique est donc important pour comprendre comment le cristal évolue à travers l'empilement des différentes couches, et comment cela peut permettre d'optimiser les propriétés du dispositif.

Des études en partie réalisées dans le cadre de la thèse de Loïc Henry [78] et poursuivies dans ce manuscrit, ont permis de mettre en évidence cette corrélation entre propriétés mécaniques et chimiques de ces empilements de couches minces de GeSn [123]. L'objectif de cette étude est d'observer l'impact de la structure du dispositif sur les propriétés des couches d'émission de GeSn. La figure 3.1 présente ainsi les deux échantillons analysés. Le premier échantillon, appelé CT (*Constant Temperature*), est composé d'une unique couche de 450 nm de GeSn crû à 313 °C,

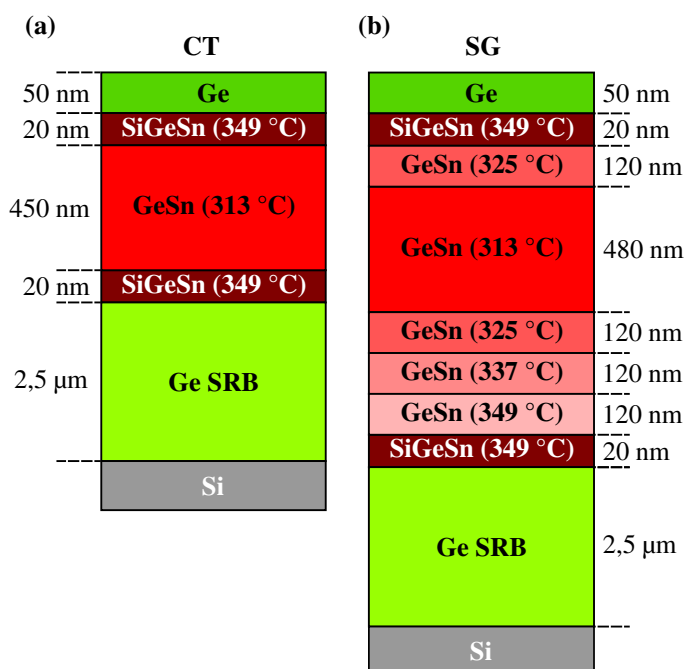


FIGURE 3.1 – Schéma des deux structures comparées pour l'étude de l'incorporation d'étain dans GeSn. (a) L'échantillon CT possède une unique couche d'émission GeSn épitaxiée à température constante. (b) L'échantillon SG possède 5 couches de GeSn épitaxiées à des températures différentes.

pour une concentration nominale de 12 %at., constituant la couche d'émission. Cette dernière est entourée de deux couches barrières de SiGeSn de 20 nm chacune, dont les propriétés seront étudiées dans la section 3.2. Cet empilement est lui-même positionné au-dessus d'une couche tampon relaxée de germanium de 2,5  $\mu\text{m}$ , appelée SRB (*Strain-Relaxed Buffer*). Cette couche relativement épaisse joue le rôle d'interface entre le substrat de silicium et l'empilement des couches SiGeSn/GeSn, notamment pour adapter les paramètres de maille différents de ces deux matériaux, et ainsi éviter la création de dislocations dans la zone active. Le deuxième échantillon, nommé SG (*Step-Graded*), possède 5 couches de GeSn de différentes concentrations en étain. Ces couches ont respectivement crû à 349 °C, 337 °C, 325 °C, 313 °C et 325 °C, dans l'objectif d'obtenir des concentrations de 6, 8, 10, 12, et 10 %at., selon les calibrations réalisées sur des couches pseudo-morphiques. Précisons qu'il s'agit de l'échantillon utilisé pour évaluer l'efficacité de l'EELS au chapitre 2 (section 2.3).

Pour caractériser ces échantillons et observer une différence entre les deux structures, une analyse combinant EDX et diffraction des électrons en précession (*Precession Electron Diffraction*, PED) a été réalisée. Cette dernière technique permet en effet de mesurer la déformation du paramètre de maille  $a_{\text{GeSn}}$  dans le plan de croissance entre une zone de référence (le SRB de germanium, dans notre cas) et le reste de l'échantillon [124]. Nous pouvons notamment nous intéresser à la déformation linéaire donnée par l'équation suivante :

$$e_{\text{GeSn}} = \frac{a_{\text{GeSn}} - a_{\text{GeSRB}}}{a_{\text{GeSRB}}} \quad (3.2)$$

où  $a_{\text{GeSn}}$  correspond au paramètre de maille du GeSn dans la zone d'intérêt, et  $a_{\text{GeSRB}}$  à celui du substrat. Cette mesure, couplée avec la détermination du paramètre de maille intrinsèque au cristal  $a_{\text{GeSn}}^0$  (donné par l'équation 3.1), permet de remonter à (i) la déformation intrinsèque  $\varepsilon_{\text{GeSn}}$  du cristal et (ii) sa relaxation  $R_{\text{GeSn}}$  par rapport au SRB :

$$\varepsilon_{\text{GeSn}} = \frac{a_{\text{GeSn}} - a_{\text{GeSn}}^0}{a_{\text{GeSn}}^0} = (e_{\text{GeSn}} + 1) \frac{a_{\text{GeSRB}}}{a_{\text{GeSn}}^0} - 1 \quad (3.3)$$

$$R_{\text{GeSn}} = \frac{a_{\text{GeSn}} - a_{\text{GeSRB}}}{a_{\text{GeSn}}^0 - a_{\text{GeSRB}}} = \frac{e_{\text{GeSn}} a_{\text{GeSRB}}}{a_{\text{GeSn}}^0 - a_{\text{GeSRB}}} \quad (3.4)$$

La figure 3.2 présente ainsi les résultats obtenus sur l'échantillon SG. La reconstruction virtuelle du signal ADF à partir de la PED, donnée en figure 3.2a, permet d'observer l'empilement des différentes couches, telles que présentées par les schémas de structure. Les figures 3.2b-c donnent la composition chimique en Ge et Sn de l'échantillon, déterminée à partir de l'approche des facteurs  $\zeta$  (sections 1.2.2 et 2.2). Nous identifions clairement l'augmentation de la composition d'étain dans les 5 couches de l'empilement, qui s'explique par la diminution progressive de la température. Les figures 3.2d et e donnent les résultats obtenus sur les déformations parallèle [220] et perpendiculaire [002] au plan de croissance du paramètre de maille. Ce dernier augmente dans les deux directions à mesure que l'on approche de la couche d'émission. Néanmoins, cette information seule ne permet pas de comprendre plus en détail si cette augmentation est liée à la seule modification de la composition chimique du cristal, ou si ce dernier subit une certaine déformation. Enfin, les figures 3.2f et g rendent compte de la rotation et du cisaillement que subit le cristal. Du fait de l'inversion de contraste au voisinage des dislocations, ces cartographies sont notamment utiles pour identifier l'emplacement de ces défauts dans l'empilement [125]. On remarque ainsi la forte présence des dislocations aux interfaces des trois premières couches, alors qu'aucun défaut ne semble présent dans la couche d'émission.

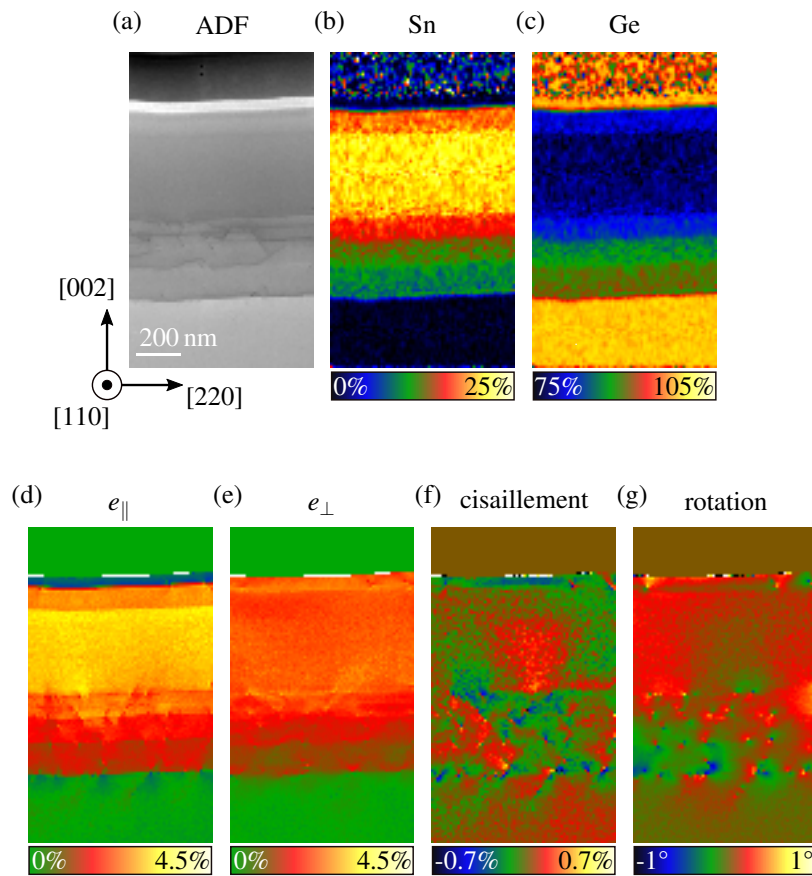


FIGURE 3.2 – Cartographies des analyses EDX et PED obtenues sur l'échantillon SG. (a) Image virtuelle reconstruite à partir des clichés de diffraction. (b-c) Concentration en étain et en germanium mesurées par EDX. Déformations (d) parallèle et (e) perpendiculaire au plan de croissance du paramètre de maille, et (f) cisaillement et (e) rotation des plans cristallins obtenus par PED.

L'utilisation des équations 3.3 et 3.4 est nécessaire pour remonter aux propriétés mécaniques du cristal. La figure 3.3 montre ainsi les résultats obtenus sur les données projetées le long du plan de croissance (axe [220] sur la figure 3.2), pour améliorer à la fois la statistique des analyses EDX et pour une observation plus fine de l'évolution des propriétés mécaniques. Les résultats de l'échantillon CT donnés en figures 3.3a-c montrent la présence d'une couche d'émission non homogène, avec une augmentation de la concentration d'étain de 12,0 à 15,0 %at. à partir d'une épaisseur d'environ 180 nm. Ces deux zones ont respectivement été identifiées sur les graphiques comme les sous-couches I et II.

La concentration de la sous-couche I est ainsi très proche de la concentration nominale telle que calibrée par les analyses en XRD. L'augmentation spontanée de la composition d'étain dans la sous-couche II est en accord avec les observations rapportées par la littérature sur la croissance de GeSn [118–120]. Nous constatons sur la figure 3.3b que, si la sous-couche I semble être globalement relaxée à hauteur de 83%, la sous-couche II tend à se mettre en contrainte, et termine avec une relaxation d'environ 60%. La courbe de distribution relative des dislocations donnée en figure 3.3c, obtenue par filtrage des cartographies de rotation (se référer aux informations supplémentaires de [123] pour plus de détails), montre que les défauts sont majoritairement présents aux interfaces Ge SRB/GeSn I et GeSn II/Ge. Si quelques défauts sous détectés au début de la sous-couche I, la zone voisine enrichie en étain ne semble pas contenir de dislocations.

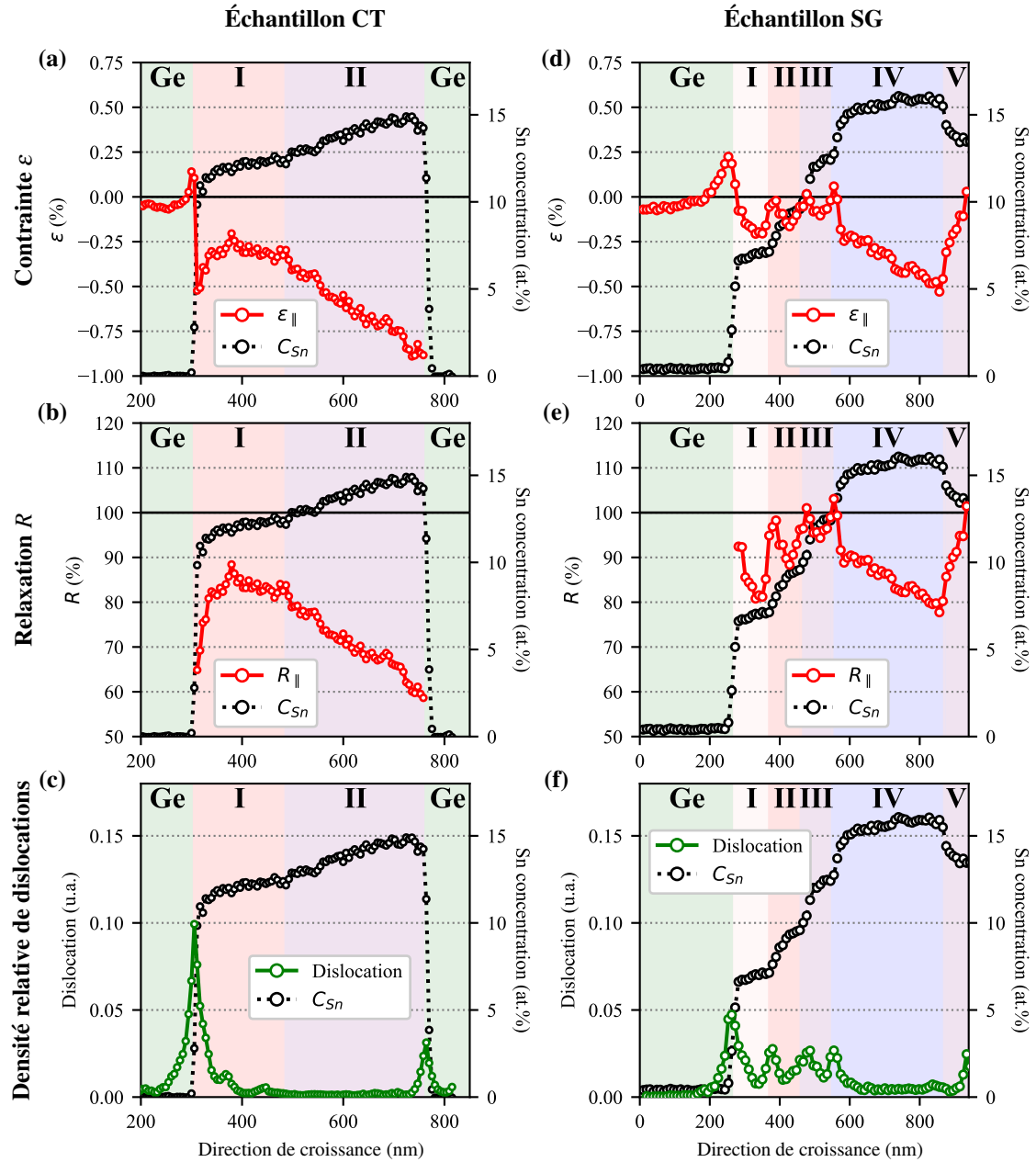


FIGURE 3.3 – Évolution des coefficients de déformation  $\varepsilon$  (équation 3.3), de relaxation  $R$  (équation 3.4) et de la distribution de la densité relative de dislocations pour (a-c) l'échantillon CT et (d-e) l'échantillon SG.

Les figures 3.3d-f présentent les résultats obtenus sur l'échantillon SG. Le profil de composition chimique montre que chaque couche de GeSn subit d'abord une augmentation du taux d'étain dans le matériau avant d'atteindre un palier constant, puis de passer à la nouvelle couche imposée par le changement de température. Les concentrations mesurées pour chaque couche sont respectivement de 7,1, 9,5, 12,4, 15,8 et 13,5 %at. Ces valeurs sont relativement éloignées des concentrations nominales (6, 8, 10, 12, et 10 %at.), et l'effet est d'autant plus important à mesure que l'on s'éloigne du SRB de germanium. Les courbes de contrainte et de relaxation nous permettent d'observer une forte relaxation du cristal aux interfaces pour les trois premières couches, qui ont tendance à être de plus en plus relaxées à mesure qu'on s'approche de la couche IV, correspondant à la couche d'émission. On remarque sur la figure 3.3f que les dislocations ne sont plus uniquement confinées à la première interface avec le SRB, mais sont distribuées sur l'ensemble des interfaces créées par le changement de température. Il a été montré que la réduction des défauts linéaires près des couches d'émission de ces dispositifs offrait une nette amélioration de leurs performances [126, 127]. De manière similaire à l'échantillon CT, la couche d'émission subit une augmentation de sa contrainte en compression, mais de manière moins importante. Ces mesures sont en excellent accord avec les observations de Aubin *et al.* [119] réalisées par cartographie d'espace réciproque (*Reciprocal Space Mapping*, RSM) sur des structures très similaires.

Ces caractérisations à la fois chimiques et mécaniques nous permettent ainsi de remonter à l'historique de la croissance, différent en fonction du choix de la structure réalisée. Notons toutefois que les résultats que nous mesurons avec la PED ne correspondent pas à une image même de l'évolution de la contrainte pendant la croissance. En effet, la relaxation mécanique engendrée par l'empilement de couches successives, ou encore par le refroidissement de la structure après dépôt, a pu modifier l'état de contrainte subit par le cristal pendant le dépôt. C'est par la comparaison de nos résultats avec la littérature ayant analysé l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de l'épaisseur des couches, que nous sommes en mesure de comprendre les effets physiques qui ont conduit à l'état final du dispositif, et qui lui confère ses propriétés d'émission.

La littérature nous montre ainsi que la croissance d'une couche unique de GeSn (cas de l'échantillon CT) commence d'abord à être en épitaxie sur le SRB et reste en contrainte, avant de relaxer avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Ce mécanisme intervient en deux temps, et permet d'identifier deux épaisseurs caractéristiques [122]. La première ( $h_g$ ) correspond au début de la nucléation et du glissement des dislocations à l'interface Ge SRB/GeSn, et la seconde ( $h_n$ ) marque le début de l'interaction et de la multiplication du réseau de dislocation. C'est après cette dernière étape où le cristal subit une forte relaxation plastique que l'incorporation d'étain peut se faire, ce qui semble avoir été confirmé théoriquement par Dou *et al.* [121]. Assali *et al.* ont ainsi estimé que cette deuxième étape intervenait pour une épaisseur d'environ  $h_n \approx 170$  nm pour une concentration de 15,5 %at., proche de l'épaisseur de la sous-couche I d'environ 180 nm mesurée sur l'échantillon CT. Il y a donc une forte corrélation entre les propriétés mécaniques du cristal et sa capacité à intégrer l'étain, et connaître et quantifier ces mécanismes est nécessaire pour maîtriser la croissance du matériau.

Pour comparer les résultats entre les deux échantillons, et mettre en évidence la corrélation entre propriétés mécaniques et chimiques, nous représentons en figure 3.4 l'évolution de la concentration des différentes couches pour les deux structures, en fonction du paramètre de maille mesuré par PED. Deux repères montrant les courbes théoriques de corrélation pour des mailles relaxées à 81% et 100% ont été ajoutés.



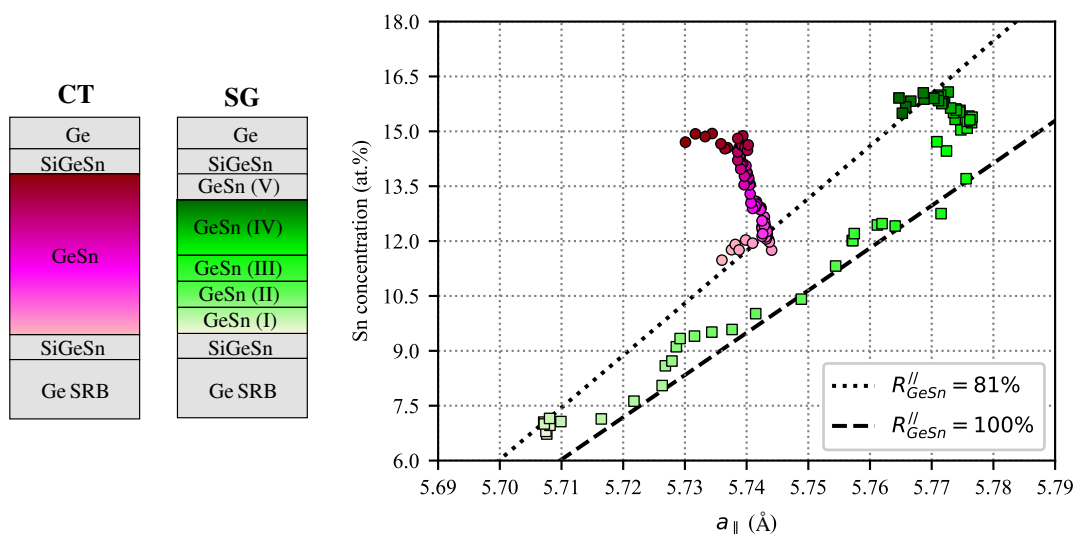


FIGURE 3.4 – Corrélation entre la concentration d'étain et le paramètre de maille dans le plan  $a_{||}$  pour les échantillons CT et SG. Les gradients de couleur représentés dans les structures permettent de localiser la position des points de mesure du graphique. Les deux droites en pointillés et en tirets indiquent la relation linéaire théorique entre la concentration en Sn et  $a_{||}$  pour des cristaux respectivement relaxés à 81% et 100%. Pour une meilleure comparaison avec l'échantillon CT, la dernière couche (V) de l'échantillon SG n'a pas été intégrée au profil, car l'augmentation de sa température impose une réduction de sa concentration en étain.

Nous observons trois régimes différents sur la courbe de corrélation de l'échantillon CT. La concentration atteint une valeur de 11,5 %at. dès le début de la couche, avant de rapidement se stabiliser autour de 12,0 %at. avec un paramètre de maille de 5,745 Å, correspondant aux 81% de relaxation de la maille identifiés sur la figure 3.3b. La forte incorporation d'étain dans la sous-couche II s'observe en même temps qu'une légère diminution du paramètre de maille qui atteint une valeur de 5,74 Å. Enfin, la dernière étape s'observe lorsque le cristal est saturé d'étain, et que le paramètre de maille diminue fortement jusqu'à 5,73 Å à concentration constante.

Les premières couches de l'échantillon SG ayant crû à plus haute température, on mesure à la fois une concentration en Sn plus faible et un paramètre de maille plus petit. On remarque que le début de la couche I est relaxé à 80%, de manière similaire au commencement de l'échantillon CT. En revanche, du fait des variations imposées par les températures de croissance, on observe les mêmes oscillations que celles présentent dans les figures 3.3d-e. La courbe se décale progressivement vers le repère à 100% de relaxation, jusqu'à atteindre la couche IV avec une concentration de 16,0 %at. Lors de la croissance de la couche successive, le cristal sous-jacent va ainsi libérer les contraintes au moyen de la création de dislocations pour atteindre 100% de relaxation, comme cela est confirmé par la figure 3.3f. Les trois étapes imposées dans cet empilement avant la couche d'émission semblent être suffisantes pour atteindre une couche III quasiment entièrement relaxée ( $R > 95\%$  dans l'ensemble de la couche). En comparaison de l'échantillon CT, la stratégie de commencer par un paramètre de maille plus proche de celui du substrat pour progressivement l'augmenter par étapes permet d'atteindre des valeurs de  $a_{||}$  bien plus importantes dans la couche active, jusqu'à 5,775 Å dans cet échantillon. Dans les deux cas, nous observons la même réduction du paramètre de maille de la couche d'émission à concentration constante.

La comparaison entre les deux échantillons nous montre que l'impact de l'approche multicouches est en premier lieu d'augmenter le paramètre de maille de la couche d'émission d'environ 0,03 Å. D'autre part, une légère augmentation de la concentration en Sn de la couche d'émission est observée. Enfin, les figures 3.3c et f nous indiquent une réduction importante de la présence de défauts cristallins près des zones d'émission. Ces trois éléments montrent ainsi comment une réduction par étape de la température de croissance des couches de GeSn permet d'améliorer efficacement la qualité cristalline du dispositif.

### 3.1.3 Alliages de SiGeSn pour la croissance de barrières de confinement

Dans le développement des dispositifs à émission IR intégrant les matériaux de la colonne IV, la littérature montre que l'incorporation de silicium dans les cristaux de GeSn a pour effet direct de diminuer l'énergie de gap du matériau [128]. Ce ternaire est donc considéré pour créer des barrières de potentiel, notamment pour des structures à base de puits quantiques [129, 130]. Stange *et al.* [129] montrent ainsi par simulation la variation des positions des bandes de conduction et de valence à travers un empilement SiGeSn/GeSn/SiGeSn, où l'on constate une nette diminution du gap dans GeSn par rapport aux deux barrières (figure 3.5).

À l'image de GeSn, il est nécessaire de calibrer la croissance de ces couches en fonction de la température. Nous noterons que peu d'études se sont intéressées à la croissance de ces ternaires, dont l'utilisation reste encore marginale du fait du récent développement des dispositifs. De plus, la caractérisation chimique d'un alliage ternaire par les techniques usuelles de XRD ne peut être employée, car ces systèmes possèdent un degré de liberté en plus dans la composition. Khazaka *et al.* ont montré la possibilité de combiner ces mesures à des analyses par fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF*) pour remonter à la composition [131]. Les résultats, donnés en figure 3.6, seront utilisés pour évaluer les résultats de composition obtenues par EDX.

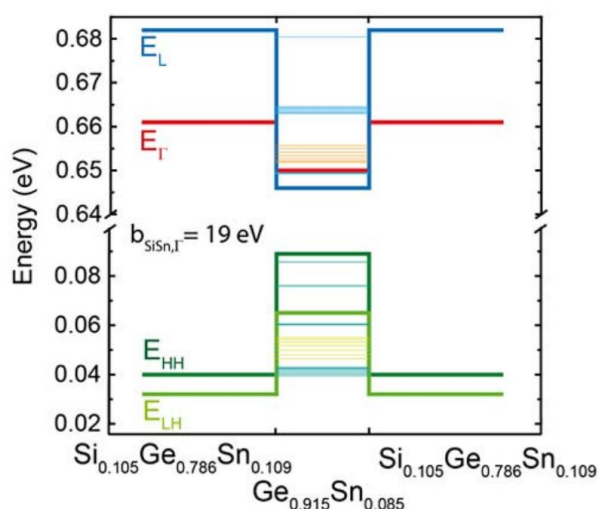


FIGURE 3.5 – Simulation de la structure de bande d'un empilement SiGeSn/GeSn/SiGeSn [129].

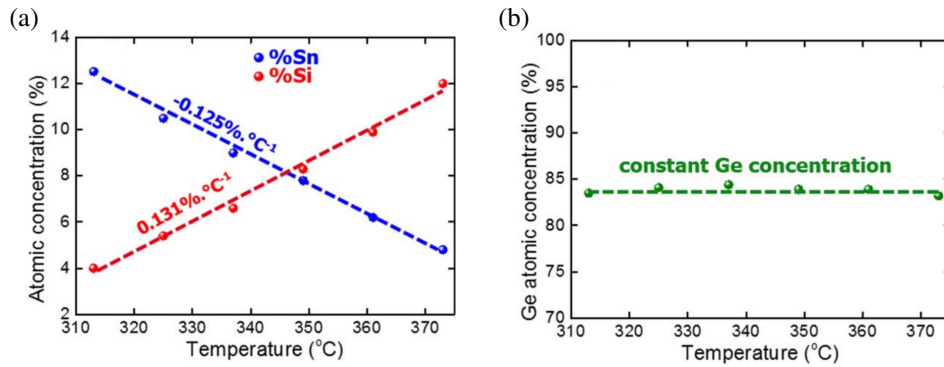


FIGURE 3.6 – Incorporation du silicium, de l'étain et du germanium dans SiGeSn pour différentes températures de croissance en CVD [131].

Nous constatons que la température de croissance n'a sensiblement pas d'effet sur la composition en germanium, et qu'elle n'affecte que la composition relative de Sn et Si. Ces calibrations sont réalisées sur des couches fines de 20 nm d'épaisseur, crû sur un SRB de 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de germanium. Cette couche épaisse, en plus d'adapter le paramètre de maille comme dans le cas de GeSn, est ici indispensable pour des caractérisations par rayons X et notamment pour la WDXRF. Elle permet en effet d'empêcher les rayons X utilisés d'atteindre le substrat de silicium situé en-dessous, dont le signal risquerait de se superposer au rayonnement émis par la couche d'intérêt. Si cette approche donne des résultats satisfaisants pour des couches de calibration, elle n'est plus applicable pour le développement de dispositifs formés de différentes couches. Or, nous l'avons vu avec les alliages de GeSn, la composition de ces matériaux est sensible aux propriétés mécaniques des couches minces, et il est indispensable de connaître localement ces deux propriétés pour les relier aux performances du dispositif.

## 3.2 Incorporation de Si et Sn dans SiGeSn

Dans le cas des structures présentées en première partie de ce chapitre (figure 3.1), nous souhaitons ainsi utiliser la modification de la structure de bande de SiGeSn pour améliorer les propriétés du dispositif, en piégeant plus efficacement les porteurs dans la couche d'émission. Ayant le simple rôle de barrières, ces couches sont gardées fines (environ 20 nm) afin d'éviter toute relaxation pendant le dépôt, limitant la création de défauts ou de subir une modification de composition involontaire de ces couches. De ce fait, des modifications de composition à l'intérieur des couches ne sont pas attendues. Néanmoins, l'impact de l'emplacement de ces couches au sein de la structure n'a jusqu'alors pas été étudié, et nous cherchons à déterminer si cette propriété peut avoir un effet sur leurs compositions.

La section suivante présente ainsi les résultats obtenus sur la caractérisation STEM de ces couches barrières de SiGeSn. Pour cela, nous étudierons les propriétés chimiques en quantifiant la concentration de ces couches à partir de la méthode des facteurs  $\zeta$ , et leurs propriétés mécaniques par analyse de phase géométrique (*Geometrical Phase Analysis*, GPA) [132]. À la différence de la PED, cette technique se base sur le déplacement des plans cristallins observés en haute résolution pour remonter à la déformation du cristal. C'est donc une technique tout à fait adaptée à ces structures, dont la largeur limitée permet d'observer les colonnes atomiques de toute la couche. Nous nous emploierons ainsi à mettre en parallèle les mesures réalisées avec les performances du dispositif, notamment par l'intermédiaire de la simulation des structures de bande.

### 3.2.1 Méthodologie

Pour cette étude, deux échantillons sont observés pour évaluer l'impact de la température de croissance sur ces couches. Les deux échantillons possèdent la même structure de type CT, comme présenté par la figure 3.1a. Nous retrouvons la couche unique de GeSn crû à une température constante de 313 °C, entourée de deux couches barrières SiGeSn. Ces dernières ont crû à une même température  $T$ , dont la valeur diffère entre les deux échantillons. Par la suite, nous les nommerons CT325 et CT349, en référence à leurs températures de croissance respectives des couches barrières de 325 °C et 349 °C. La figure 3.6a de calibration nous indique que ces températures aboutissent à des couches nominales  $\text{Si}_{0.054}\text{Ge}_{0.841}\text{Sn}_{0.105}$  pour CT325, et  $\text{Si}_{0.083}\text{Ge}_{0.839}\text{Sn}_{0.078}$  pour CT349. Les deux couches de chaque échantillon seront respectivement appelées couche basse et couche haute, en référence à leur positionnement dans la structure.

Les croissances ont été réalisées dans une RP-CVD 200 mm Epi Centura 5200 de Applied Materials par l'équipe de Jean-Michel Hartmann du CEA-Leti. Le SRB de germanium de 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est dans un premier temps déposé sur un substrat nominal de Si(001), dans l'objectif d'accommoder le paramètre de maille entre le substrat et les couches de (Si)GeSn. Un gaz de germane ( $\text{GeH}_4$ ) dilué à 2% dans  $\text{H}_2$  est utilisé comme précurseur pour le germanium. Les détails de cette croissance sont décrits dans la littérature [133–135]. Après un recuit à 800°C pendant 2 minutes sous  $\text{H}_2$ , la croissance des couches de GeSn et SiGeSn se fait par l'utilisation de digermane  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ , de tétrachlorure d'étain  $\text{SnCl}_4$  et de disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$  avec  $\text{H}_2$  comme gaz porteur, sous une pression de 100 Torr. Pour toutes les croissances, les débits de gaz sont gardés constants, et seule la température est modifiée pour contrôler la concentration des couches. Enfin, l'empilement se termine par une couche de Ge dopée d'environ 50 nm d'épaisseur pour assurer le contact électrique.

Les échantillons sont préparés de manière standard sur un FIB-SEM Zeiss Crossbeam 550 avec un faisceau de  $\text{Ga}^+$ . La préparation dédiée aux analyses EDX décrite en section 2.1.2 est employée. Les analyses TEM sont réalisées sur le Titan Themis avec une tension de 200 kV et équipé du système Super X, dont la description est donnée en section 1.1.4. Pour quantifier les résultats EDX, la méthode des facteurs  $\zeta$  est appliquée à l'aide du code IZAC, notamment pour corriger l'absorption des rayons X de Si à travers les différentes couches de la structure. En plus des facteurs  $\zeta$  du Ge et Sn dont la calibration est réalisée en section 2.2.2, nous utilisons ici celui du Si calibré sur un monocristal de silicium selon la même approche. Pour rester consistant avec la calibration de ces facteurs, les intensités utilisées pour la quantification ont été extraites avec le logiciel Esprit, notamment pour s'assurer de l'efficacité de l'extraction du fond continu en-dessous du seuil du pic de silicium, situé à plus faible énergie.

### 3.2.2 Résultats

La figure 3.7 présente les résultats de GPA obtenus sur les couches de SiGeSn pour les deux échantillons CT325 et CT349. Les images HAADF utilisées pour l'analyse sont montrées dans la colonne de gauche, suivies par le déplacement relatif  $e$  du paramètre de maille mesuré parallèlement (colonne du milieu) et perpendiculairement (colonne de droite) au plan de croissance. Dans les deux échantillons, on observe une forte différence de comportement mécanique entre les couches basses et hautes.

La figure 3.7d nous permet d'observer distinctement la couche basse de SiGeSn comprise entre le SRB de germanium et le début de la couche d'émission GeSn. On note la présence de contrastes linéaires orientés à environ  $60^\circ$  par rapport au plan de croissance, caractéristiques des dislocations d'incompatibilité du réseau (*mismatch dislocation*) que l'on retrouve dans ces systèmes [121]. La figure 3.7e montre que le paramètre de maille dans le plan augmente significativement d'environ 2% entre le SRB et la couche barrière. La couche a donc pu être en partie relaxée, certainement à cause de la croissance de la couche d'émission située au-dessus. En effet, Khazaka *et al.* ont montré que les couches de calibration restaient en contraintes compressives si aucune autre couche n'était ajoutée par dessus [131]. En comparant avec le déplacement du paramètre de maille hors du plan de la croissance (figure 3.7f), on constate que cette modification est plus forte encore dans cette direction, atteignant environ 3% d'augmentation. Cette différence entre les deux directions du cristal suggère que ce dernier n'est pas entièrement relaxé. En revanche, aucune différence notable n'est observée pour le paramètre de maille dans le plan entre cette couche de SiGeSn et le bas de la couche d'émission, ce qui traduit une bonne épitaxie entre les deux matériaux. Ayant un paramètre de maille plus important, le cristal de GeSn est donc en compression dans le plan, ce qui se traduit (par effet de Poisson) par une légère déformation en tension d'environ 1% par rapport à SiGeSn le long de l'axe de croissance, comme on peut le voir sur la figure 3.7f. notons que ces cartographies de déformation sont sensibles à la présence de dislocations, qui vont modifier à la fois le contraste local des colonnes atomiques et leurs distances respectives [136, 137]. On confirme ainsi la présence de ces défauts, notamment à l'interface entre Ge et SiGeSn.

La situation diffère si l'on considère la couche haute du même échantillon CT325, comme illustré par les figures 3.7a-c. On note une très faible différence de contraste en HAADF entre la partie haute de la couche d'émission GeSn et la barrière de confinement. La cartographie de déformation dans le plan (figure 3.7b) montre qu'il y a un très bon accord de maille entre les trois matériaux, et donc que les couches de SiGeSn et de Ge sont restées pseudomorphiques. À l'inverse de ce qui s'observait sur celle du bas, ces couches étant en tension dans le plan, la compression du

crystal est observable le long de la direction de croissance, avec une déformation relative de -1% pour SiGeSn et -3% pour Ge par rapport à la couche de GeSn. Une unique dislocation est visible à l'interface entre SiGeSn et Ge.

Des résultats très similaires sont obtenus sur l'échantillon CT349 (figures 3.7g-l). La comparaison de l'intensité HAADF entre les deux couches basses (figures 3.7d et 3.7j) montre qu'il y a bien une différence de composition du fait du changement de température de croissance. La figure 3.7k témoigne d'un gradient plus progressif de la déformation dans le plan entre le SRB et la couche basse de SiGeSn, atteignant des valeurs plus faibles d'environ 1.5%. La déformation hors du plan est plus marquée entre les trois couches, comme le montre la figure 3.7l. Les dislocations sont aussi fortement présentes sur les deux interfaces que présente la couche barrière. La couche haute de l'échantillon CT349 présente la même configuration pseudomorphique par rapport à la partie haute de la couche d'émission, avec une réaction similaire des deux couches minces le long de l'axe de croissance. Quelques dislocations sont aussi visibles à l'interface SiGeSn/Ge.

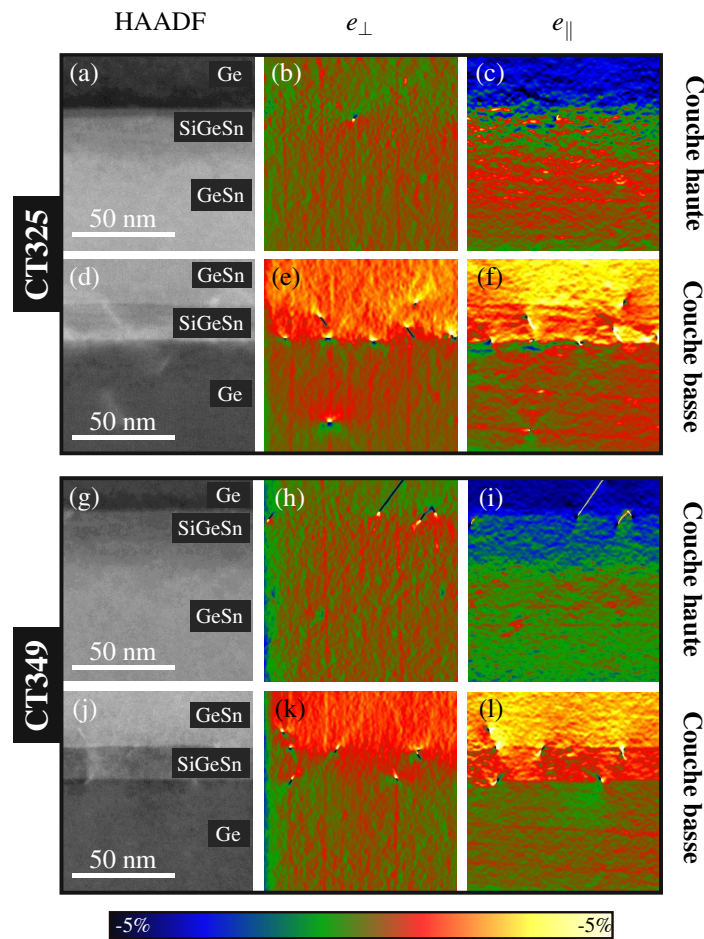


FIGURE 3.7 – Cartographies de déplacement  $e$  de la maille mesurée par GPA dans les couches basses et hautes pour les échantillons (a-f) CT325 et (g-l) CT349. De gauche à droite, on retrouve les images HAADF en haute résolution utilisées pour la mesure, ainsi que les déplacements parallèle  $e_{\parallel}$  et perpendiculaire  $e_{\perp}$  au plan de croissance.

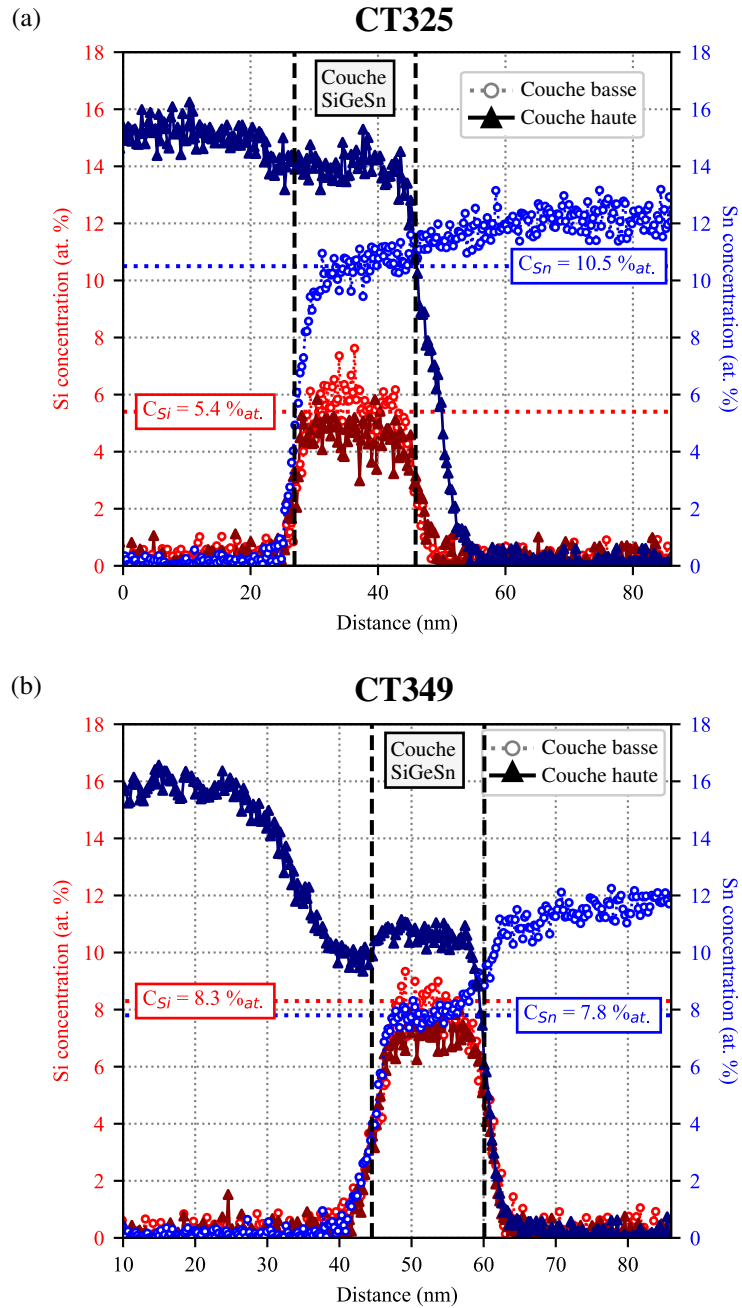


FIGURE 3.8 – Profils de concentration de Si (en rouge) et Sn (en bleu) mesurés en EDX selon la direction de croissance pour (a) l'échantillon CT325 et (b) l'échantillon CT349. Dans chaque cas, les profils extraits des couches basses (cercles évidés) et des couches hautes (triangles pleins) sont présents. Les concentrations nominales obtenues pour ces températures de croissance sont indiquées par les lignes horizontales.

Les profils EDX obtenus pour les différentes couches des deux échantillons sont présentés figure 3.8. Pour rappel, toutes les couches présentes dans un échantillon donné ont crû à la même température, la même pression et le même débit de gaz précurseurs, dans l'objectif d'obtenir les mêmes concentrations nominales avant et après la couche d'émission. Les courbes des deux couches sont superposées pour directement comparer les concentrations. Sur l'ensemble des mesures, on constate que les concentrations sont homogènes dans les couches SiGeSn, avec une certaine transition chimique plus ou moins marquée aux interfaces.

Sur la figure 3.8a, le profil de la couche basse représenté par les cercles vides montre l'évolution des concentrations à travers l'empilement Ge SRB/SiGeSn/GeSn de CT325. La composition moyenne en silicium et en étain atteint respectivement 5,7 et 10,5 %at., en excellent accord avec la concentration nominale de 5,4 et 10,5 %at. donnée par les mesures non locales. La partie basse de la couche d'émission atteint une concentration de 12,1 %at., proche de la concentration mesurée sur la structure entière (figure 3.3). Un écart important de composition est mesuré avec la couche haute, comme on peut le voir sur le profil (triangles pleins) de l'empilement GeSn/SiGeSn/Ge de la figure 3.8a. Alors que la couche a crû dans les mêmes conditions, la concentration en étain atteint 14,0 %at., et celle de silicium diminue légèrement à 4,6 %at. La concentration mesurée sur la partie haute de la couche d'émission est de 15,1 %at., correspondant aux résultats obtenus précédemment.

Les résultats présentés en figure 3.8b montre des effets très similaires pour CT349. Les concentrations mesurées sur la couche basse sont en excellent accord avec les valeurs attendues, avec 8,1 %at. de silicium et 7,9 %at. d'étain contre 8,3 %at. de silicium et 7,8 %at. d'étain nominal. La partie basse de la couche d'émission montre une augmentation progressive de la concentration d'étain, pour rapidement atteindre 12,0 %at. La barrière haute possède aussi une concentration plus élevée en étain d'environ 10,6 %at., et une valeur plus faible en silicium à hauteur de 7,2 %at. En outre, on remarque une forte baisse de la composition d'étain (de 16,0 %at. à 10,0 %at.) sur les 20 nm précédant la couche barrière haute. En cause, la forte augmentation de température entre 313 °C utilisée pour la croissance de la couche d'émission, pour atteindre les 349 °C employés à la croissance de SiGeSn. Ce passage se fait en maintenant le débit de Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et SnCl<sub>4</sub> pour éviter la formation de ségrégations d'étain à la surface. Le profil observé correspond donc à la diminution progressive de la température dans la couche.

### 3.2.3 Discussions

Les résultats ont montré d'importantes différences des propriétés chimiques et mécaniques entre les barrières basses et hautes pour les deux échantillons étudiés. Alors que les couches hautes sont restées en épitaxie sur un cristal relaxé de GeSn à forte teneur en étain (figure 3.3b) avec peu de défauts générés, les couches basses se sont partiellement relaxées en générant des dislocations aux interfaces Ge SRB/SiGeSn et SiGeSn/GeSn. Ces différences sont corrélées à une modification de la composition chimique pendant la croissance alors que les paramètres sont gardés constants. La différence majeure réside dans le changement du paramètre de maille initial (*Starting Lattice Parameter*, SLP), correspondant au paramètre de maille du cristal présent avant le début de la croissance de la nouvelle couche. La détermination du SLP est directe dans le cas des couches basses, puisqu'il dépend uniquement de l'état de relaxation du SRB sur lequel elles ont crû, ce qui peut être précisément déterminé par XRD [109, 131, 134]. À l'inverse, le SLP des couches hautes dépend de la composition et de la contrainte résiduelle dans la partie haute de la couche d'émission de GeSn. Les résultats EDX et PED discutés dans la section 3.1.2 nous permettent de remonter au



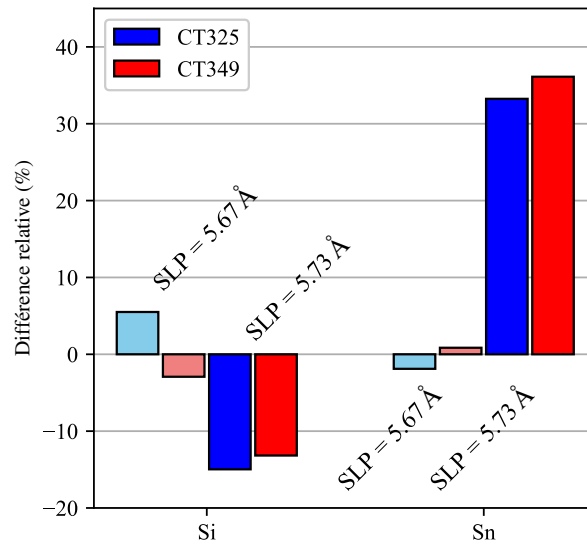


FIGURE 3.9 – Différences relatives de concentration des couches de SiGeSn entre les mesures EDX et les valeurs nominales, en fonction du paramètre de maille initial (SLP) de la couche. La comparaison est faite entre l'échantillon CT325 (bleu) et CT349 (rouge). Les couleurs claires correspondent aux résultats des couches barrières basses, celles plus foncées aux couches hautes.

paramètre de maille, que l'on considère identique pour les deux échantillons. Ainsi, les SLP des barrières basses et hautes sont respectivement déterminées à 5,67 Å et 5,73 Å.

L'impact du SLP sur les concentrations des couches minces de SiGeSn est montré en figure 3.9. Les écarts de concentrations mesurées par rapport aux valeurs nominales sont évalués en fonction du SLP. On observe une influence significative de ce paramètre sur les écarts de composition. Les deux couches basses montrent des différences relatives de concentration très basses, avec un écart maximal de 5% pour la mesure du silicium dans CT325. Le bon accord constaté sur ces couches était attendu, puisque ces dernières ont crû dans des conditions exactement similaires à celles réalisées pour les calibrations des valeurs nominales. Ces résultats démontrent ainsi l'excellente précision et justesse du modèle des facteurs  $\zeta$  dans le cas des ternaires SiGeSn, notamment grâce aux différentes notions présentées en section 2.1.

On remarque que les déviations mesurées pour les couches hautes sont très proches entre les deux échantillons. Ces dernières ont ainsi perdu en moyenne 14% de leur silicium, et ont gagné environ 34% d'étain. Ainsi, cet écart de concentration ne semble pas être lié à la température utilisée, mais uniquement au cristal sur lequel la croissance a été réalisée. Ainsi, la concentration chimique de ces couches minces pourrait être anticipée avec (i) une calibration précise des concentrations dans des couches de référence crû sur un substrat connu et (ii) la connaissance précise du paramètre de maille à l'emplacement dans la structure où la couche de SiGeSn doit être placée.

Ces différences de concentration peuvent avoir un impact majeur sur les propriétés de ces couches, notamment pour jouer leur rôle de barrière de confinement. Pour évaluer cet aspect, un modèle  $k \cdot p$  développé pour les alliages de GeSn a été adapté aux ternaires SiGeSn, pour calculer la variation du gap de ce matériau pour les deux couches de chaque échantillon [138]. Les informations chimiques et mécaniques présentées précédemment ont été utilisées. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.1. La différence d'énergie du gap entre les vallées  $\Gamma$  et L permet de déterminer le type de gap. Comme nous pouvions nous y attendre, les énergies sont globalement

Échantillon	Couche	Gap $\Gamma$ (meV)	Gap L (meV)	Différence de gap $\Gamma/L$ (meV)	Type de gap
CT325	Basse	592	584	8	Indirect
	Haute	498	539	-41	Direct
CT349	Basse	802	634	168	Indirect
	Haute	567	570	-3	Direct

TABLE 3.1 – Résultats des simulations du modèle  $k \cdot p$  utilisé pour le calcul d'énergie du gap pour les deux couches de confinement présentes dans les échantillons CT325 et CT349.

plus élevées pour l'échantillon CT349 en comparaison avec CT325, car les couches barrières de ce dernier sont de manière générale plus riches en silicium, et plus pauvres en étain. Dans les deux cas, les couches basses possèdent un gap au point  $\Gamma$  plus élevé qu'au point L, donnant lieu à un gap direct et donc des couches assurant leur rôle de barrière. Notons toutefois que cette différence d'énergie est très faible dans le cas de CT325. La situation est opposée dans les couches hautes de SiGeSn, où la modification de leurs concentrations entraîne un changement de type de gap, le rendant légèrement direct dans les deux cas. Ce changement de la structure de bande des couches minces suggère ainsi une diminution de la capacité de la structure à confiner les porteurs de charge dans la couche d'émission. Cependant, l'alignement des bandes entre GeSn et SiGeSn étant actuellement à l'étude, la structure de ces empilements GeSn/SiGeSn n'est pas encore très bien connue [139].

### 3.3 Conclusion

Ce chapitre présente l'apport du STEM pour la caractérisation à l'échelle nanométrique de structures GeSn/SiGeSn, des matériaux offrant un grand potentiel pour le développement de sources d'émission dans l'infrarouge moyen qui soient compatibles avec des technologies CMOS. Nous avons montré comment les informations chimiques et mécaniques apportées par cette technique venaient compléter les nombreuses investigations réalisées par des méthodes non locales, notamment par diffraction des rayons X.

À partir des informations acquises sur l'incorporation de l'étain dans les cristaux de GeSn utilisés comme couches d'émission, nous cherchons à comprendre si les effets mécaniques peuvent aussi influencer la composition chimique dans le cas de couches de SiGeSn. Ce matériau est notamment utilisé comme barrières de confinement des porteurs de charge, pour augmenter le taux de recombinaisons et donc améliorer les propriétés du dispositif. Dans les structures étudiées dans ce chapitre, deux couches minces de SiGeSn (environ 20 nm d'épaisseur) crû à la même température viennent encapsuler la couche d'émission. Pour les deux échantillons étudiés, nous montrons que la nature du cristal situé en-dessous de ces couches barrières influence leur composition chimique. Nous introduisons ainsi le principe de paramètre de maille initial (SLP) pour observer cet effet, et montrer que si la valeur de ce paramètre est plus élevée, alors une augmentation de la concentration d'étain et une diminution de celle de silicium en résultent. Les analyses EDX réalisées sur des couches crû à des températures de croissance différentes montrent que ce paramètre ne semble pas impacter la valeur de l'écart ainsi mesuré. Il paraît possible de pouvoir anticiper la composition des couches en connaissant (i) la concentration du matériau crû dans des conditions bien précises et (ii) la différence de SLP lors de la croissance sur une zone différente de la structure.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont ainsi montré comment la caractérisation en STEM des propriétés de couches GeSn et SiGeSn dans des dispositifs d'émission fonctionnels permettent de comprendre les mécanismes de croissance de ces couches. Ces considérations peuvent notamment aider à comprendre les structures de bande complexes de ces empilements et, de manière plus globale, à améliorer les propriétés de ces dispositifs.



# 4

## Caractérisation quantitative à l'échelle atomique de puits quantiques de GaN

---

*Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation de puits quantiques de GaN, dont les dimensions - de l'ordre du nanomètre - limitent la précision de l'analyse quantitative par EDX. Pour améliorer les propriétés d'émission des dispositifs photoniques développés à partir de ces matériaux, nous souhaitons développer une approche permettant d'observer à haute résolution la structure cristalline de ces puits. À partir d'une préparation standard par FIB, l'objectif est en particulier de quantifier la concentration des espèces chimiques aux interfaces. Après une brève présentation des matériaux étudiés dans ce chapitre, une première analyse des puits par imagerie HAADF est réalisée pour observer la structure de ces couches. Dans une troisième partie, nous abordons l'approche développée pour réaliser les analyses EDX à haute résolution. Les résultats obtenus sont présentés dans la quatrième partie, avant de détailler dans une dernière section dans quelle mesure les analyses EDX à haute résolution menées sur ces systèmes peuvent être interprétées quantitativement.*

---

### Sommaire

---

<b>4.1 Développement de laser UV à partir d'alliages <math>\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}</math></b>	<b>95</b>
4.1.1 Propriétés cristallographiques et optiques des alliages AlGaN	96
4.1.2 Notions sur les mécanismes de croissance des matériaux III-N	98
4.1.3 Présentation des structures étudiées	99
<b>4.2 Comparaison de la qualité des zones actives par imagerie HAADF</b>	<b>101</b>
<b>4.3 Développement méthodologique pour la caractérisation HR-EDX</b>	<b>106</b>
4.3.1 Acquisition des cartographies HR-EDX	106
4.3.2 Correction post-traitement de la dérive spatiale	109
4.3.3 Traitement des images hyperspectrales	111
<b>4.4 Caractérisation HR-EDX des puits quantiques de GaN</b>	<b>115</b>
4.4.1 Résultats sur LQW	115

4.4.2	Résultats sur GRINSCH . . . . .	118
<b>4.5</b>	<b>Quantification chimique à haute résolution des puits quantiques . . . . .</b>	<b>121</b>
4.5.1	Calibrations des facteurs $\zeta$ . . . . .	121
4.5.2	Mesure des effets de canalisation . . . . .	122
4.5.3	Détermination des incertitudes . . . . .	125
4.5.4	Quantification des puits quantiques . . . . .	125
<b>4.6</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>128</b>

---

## 4.1 Développement de laser UV à partir d'alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

L'étude et l'utilisation des semi-conducteurs à base de GaN a connu un développement important à partir des années 90, lorsque les découvertes autour de ce composé ont permis la réalisation des premières LED bleues [140, 141]. Ces recherches, récompensées par un prix Nobel de physique en 2014, ont ouvert la voie à la création de dispositifs émetteurs de lumière blanche, qui remplacent aujourd'hui les anciennes lampes incandescentes [142, 143].

Par la suite, le début des années 2000 a vu s'élever le nombre de recherches sur les LED émettant dans l'ultraviolet (UV) [144]. L'ajout d'aluminium dans la structure du GaN permet de modifier les propriétés d'émission et de couvrir les trois catégories de rayonnements UV (UVA, UVB et UVC), pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 360 nm. Ces rayonnements interagissant de manières différentes avec la matière et les tissus biologiques, de nombreuses applications sont attendues dans les domaines médicaux et industriels, notamment pour la purification de l'eau, la lithographie, la détection de gaz, ou la croissance de végétaux sous lumière assistée (figure 4.1).

Néanmoins, les LED UV possèdent des rendements d'émission largement inférieurs aux dispositifs émettant dans le visible. Trois paramètres principaux contrôlent leurs performances : (i) l'efficacité d'injection des porteurs de charge dans la région active, (ii) le taux de recombinaison

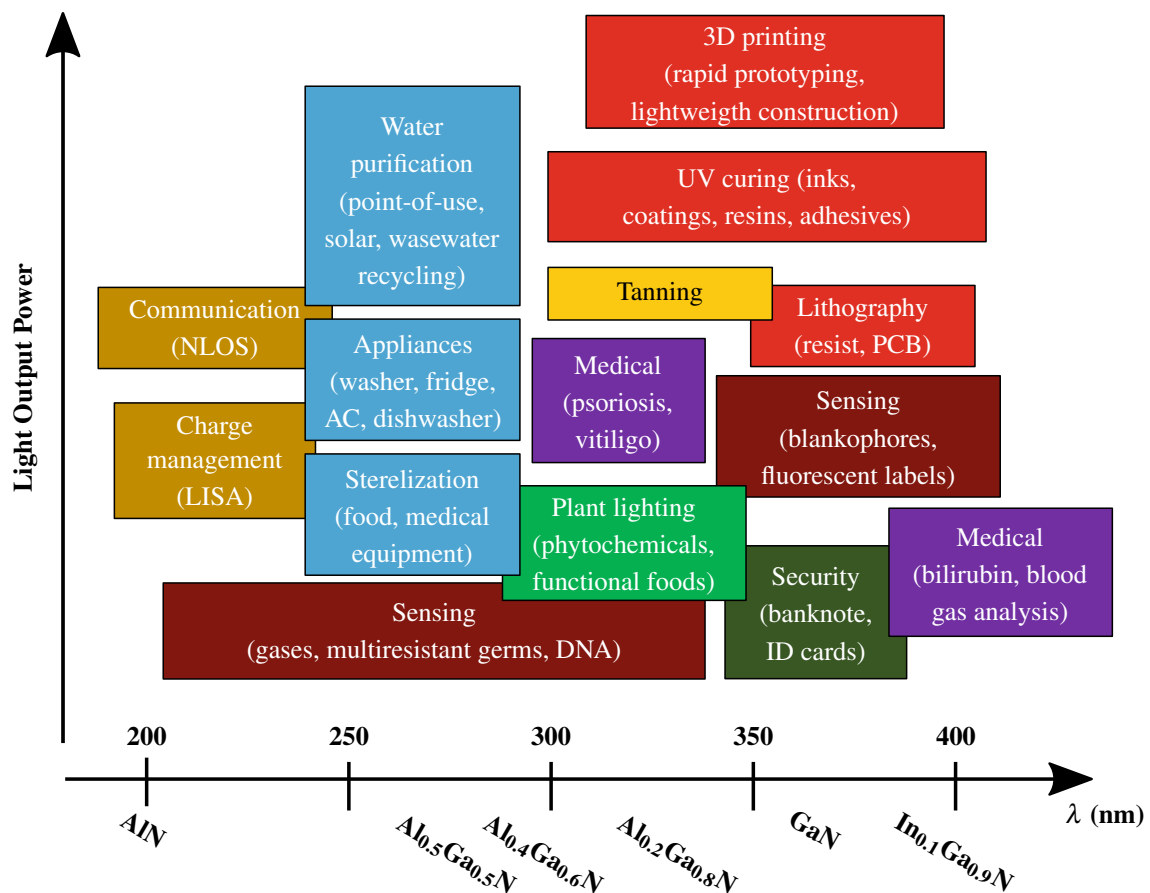


FIGURE 4.1 – Exemple d'applications industrielles et médicales des alliages d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  pour l'émission UV [143].

radiative des paires électrons / trous et (iii) l'efficacité d'extraction des photons [143, 144]. Les deux premiers points sont ainsi fortement impactés par la concentration élevée de défauts (dislocations ou défauts ponctuels) lorsque la concentration d'aluminium dans l'AlGaIn augmente et que l'on vise les faibles longueurs d'onde. Ces défauts agissent notamment comme des centres de recombinaison non radiatifs, ce qui diminue les performances des dispositifs. Ces propriétés sont notamment impactées par la qualité cristalline des matériaux lors de la croissance par épitaxie de ces hétérostructures. Le contrôle de ces propriétés est donc primordial pour comprendre comment obtenir de meilleurs dispositifs.

Le laboratoire PHotonique ELectronique et Ingénierie QuantiqueS (PHELIQS) du CEA-Irig participe activement au développement de ces technologies. Parmi les nanostructures étudiées pour développer les dispositifs d'émission dans l'UV, certaines possèdent des dimensions extrêmement réduites de l'ordre de quelques couches atomiques. Dans ce contexte, le contrôle de la qualité de la taille et de la composition chimique de ces structures est primordial pour améliorer les propriétés d'émission, et les analyses par TEM en haute résolution sont critiques pour obtenir une information quantitative à ces échelles. Dans cette section, nous introduisons les matériaux étudiés et expliquons pourquoi le contrôle de la chimie de ces nanostructures est primordial.

#### 4.1.1 Propriétés cristallographiques et optiques des alliages AlGaIn

Parmi la famille des matériaux semi-conducteurs III-V, on distingue celle des nitrures, c'est-à-dire les matériaux dont l'élément de la colonne V est en majorité de l'azote. En se concentrant sur leur application dans le domaine ultraviolet, on peut identifier les composés de nitrure de gallium (GaN) et de nitrure d'aluminium (AlN), qui partagent à l'équilibre thermodynamique la même structure hexagonale compacte de type wurtzite (figure 4.2). Les paramètres de maille à température ambiante de ces composés sont donnés dans le tableau 4.1. Dans ces structures, chaque atome est positionné au centre d'un tétraèdre formé par les atomes de l'autre groupe [145]. Les liaisons métal-azote étant partiellement ioniques, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. En raison de l'asymétrie du réseau wurtzite, les dipôles ne sont pas complètement compensés, et un champ de polarisation se forme spontanément le long de l'axe  $c$ , dans la direction  $\langle 0001 \rangle$ . Du fait de la structure hexagonale du matériau, un effet piézoélectrique important apparaît dans le même axe et s'ajoute au champ polaire déjà existant.

Intrinsèquement, le GaN et l'AlN possèdent un gap direct, dont les valeurs d'énergie à 0 K sont données dans le tableau 4.1. Comme illustré par la figure 4.1, ces deux matériaux et leurs alliages couvrent l'ensemble de l'émission dans l'UV, à partir de l'extrémité du spectre visible jusqu'à l'UV profond, autour de 200 nm.

Propriétés	GaN	AlN
$a$ (Å)	3,189	3,112
$c$ (Å)	5,185	4,982
$E_g$ (eV)	3,507	6,230

TABLE 4.1 – Propriétés cristallographiques et gap de cristaux purs de GaN et d'AlN [146]. Les paramètres de maille sont donnés à température ambiante, le gap est donné à 0 K.



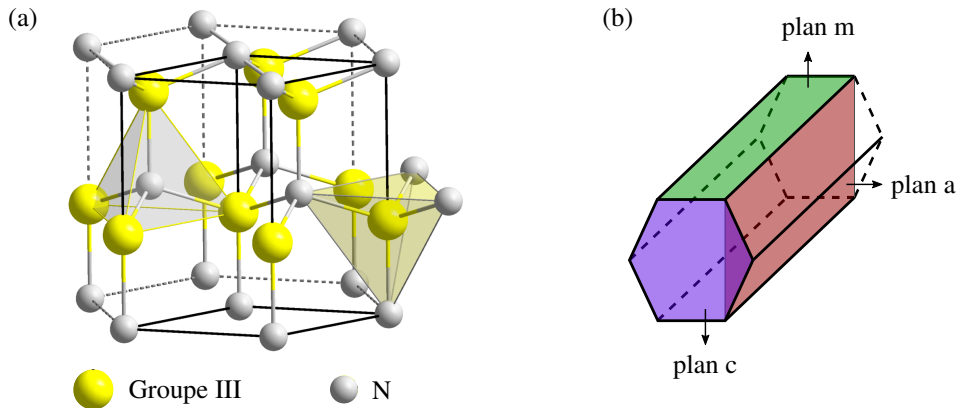


FIGURE 4.2 – Schéma de la structure wurtzite adoptée par le GaN et l'AlN. (a) Emplacement des atomes dans la maille hexagonale et (b) identification des 3 principaux plans de la structure.

Pour ajuster le niveau de gap et les propriétés optiques du matériau, il est possible de créer des alliages d'AlGaN, dans lesquels l'aluminium et le gallium se substituent l'un à l'autre. Dans ces alliages, le paramètre de maille peut directement être calculé par la loi de Vegard [147], comme pour les systèmes GeSn étudiés au chapitre 3 (voir équation 3.1). La variation d'énergie de gap est obtenue par le même principe, en prenant ici en compte un paramètre de courbure  $b$  par rapport au comportement linéaire, dont la valeur est comprise entre 1 et 1,5 eV pour l'AlGaN [148].

Pour contrôler la longueur d'onde d'émission et optimiser l'émission de photons, les zones actives des dispositifs sont structurées en multi-puits quantiques (*Multiple Quantum Wells*, MQW). Ces derniers sont réalisés en encapsulant une couche mince de matériau actif, appelés puits, entre deux barrières d'énergie de gap supérieure. On piège ainsi les porteurs de charges dans cette zone restreinte, ce qui permet d'optimiser leurs recombinaisons. En outre, l'émission de photons engendrée dépendra de la composition chimique des puits, mais aussi de leur largeur et de la différence d'énergie entre les barrières et le puits, qui est donc directement dépendante de la composition des barrières. La force de Coulomb exercée au sein des paires électron-trou peut en outre modifier l'énergie des photons émis. Il est donc possible de précisément contrôler l'émission de photons, tout en optimisant les processus de recombinaison.

La différence de paramètre de maille entre les deux matériaux entraîne des contraintes dans le cristal, qui auront un double effet. À l'image des matériaux du groupe IV, la déformation engendrée influence les propriétés de bande du matériau du puits, et donc l'énergie d'émission associée. La différence de polarisation (spontanée et piézoélectrique) entre le matériau des puits et celui des barrières est responsable d'un décalage des émissions vers les hautes longueurs d'onde et d'une diminution de l'efficacité radiative des puits quantiques, phénomène désigné dans la littérature par le nom d'effet Stark confiné quantiquement (*Quantum Confined Stark Effect*, QCSE) [149]. De multiples facteurs vont donc venir impacter les propriétés d'émission, et doivent être pris en compte dans le développement du dispositif.

L'un des obstacles empêchant d'obtenir des alliages d'AlGaN performants est la difficulté de doper ces matériaux pour injecter les porteurs de charge dans la zone émettrice. En effet, les couches d'AlGaN de type p sont obtenues par dopage en magnésium à haute concentration [150], ce qui dégrade fortement la qualité cristalline du matériau et donc ses propriétés de transport. En outre, la réalisation de contacts ohmiques de faible résistance avec ces matériaux est complexe.

L'une des possibilités pour surmonter cette limitation est de développer des dispositifs pompés par faisceau d'électrons [151]. Le principe repose sur le bombardement d'une cathode formée par le matériau d'intérêt, et ainsi directement y injecter les porteurs. Dans ces dispositifs, les couches entourant la zone active assurent à la fois le confinement des modes optiques des photons générés, mais aussi une diffusion efficace des porteurs vers la zone active. Dans une précédente publication, Cuesta *et al.* [152] ont ainsi montré comment l'introduction de couches de concentrations graduelles pouvait améliorer l'injection des porteurs.

Nous l'avons vu, l'un des principaux paramètres pour améliorer les propriétés des dispositifs optiques est d'optimiser les recombinaisons des porteurs au niveau des puits quantiques. Dans les matériaux polaires, la présence d'un champ électrique à l'interface des puits avec les barrières produit une séparation des populations d'électrons et de trous, et limite l'efficacité de recombinaison. Il y a donc tout intérêt à réduire la dimension des puits pour limiter cet effet. Dans les matériaux étudiés dans ce chapitre, les puits quantiques possèdent une dimension comprise entre 4 et 6 plans atomiques (entre 1 et 1,5 nm d'épaisseur). Ces dimensions extrêmement réduites engendrent d'importantes difficultés pour contrôler la qualité des interfaces et la régularité de ces puits. Pour comprendre cela, nous introduisons dans la section suivante les principes de bases des mécanismes de croissance utilisés pour obtenir ces structures.

#### 4.1.2 Notions sur les mécanismes de croissance des matériaux III-N

Le principe d'épitaxie repose sur le dépôt d'un film monocristallin sur un substrat cristallin, en conservant une relation cristallographique entre les deux matériaux. La croissance est contrôlée à la fois par les propriétés thermodynamiques de la surface du substrat, mais aussi par la cinétique des adatoms, c'est-à-dire d'atomes isolés en contact avec la surface du cristal sans y être liés. L'un des paramètres clé contrôlant la diffusion est la température, qui permet une mobilité accrue des atomes en surface. Ce mouvement plus ou moins important impacte notamment la morphologie des couches crues. Si la mobilité des adatoms est suffisante, on peut obtenir la croissance plan par plan sur de grandes surfaces, permettant un contrôle précis des couches déposées.

La croissance épitaxiale d'une couche de composition différente du substrat engendre des difficultés supplémentaires, car la probable différence de paramètre de maille entre les deux matériaux n'est énergétiquement pas favorable à ce que les deux couches soient en bonne correspondance cristallographique. Si la déformation élastique est trop importante, le matériau peut soit être amené à former des surfaces libres, soit à créer des défauts étendus (par exemple des dislocations ou des fissures).

De nombreuses techniques différentes existent pour réaliser l'épitaxie des ces matériaux, dont certaines déjà rencontrées au chapitre 3. On peut notamment citer le dépôt par CVD, par dépôt physique par phase vapeur (*Vapor Phase Epitaxy*, VPE), ou encore par MBE. C'est avec cette dernière technique que les échantillons étudiés ont été crûs. Dans ce système, les différentes espèces métalliques présentes sous formes ultra-pures sont placées dans des creusets individuels chauffés, entraînant la sublimation ou la vaporisation des espèces chimiques sous vide poussé. Les espèces gazeuses - en l'occurrence l'azote pour les nitrures - sont injectées par formation d'un plasma. Les différentes cellules sont équipées de caches permettant de bloquer le flux des différentes espèces chimiques utilisées. La figure 4.3 schématise les différentes parties d'un bâti d'une MBE. Le substrat, inséré au centre de la chambre de croissance grâce à différents sas de transfert, est placé sur une platine chauffante. L'échantillon est ainsi exposé face aux jets moléculaires des dif-

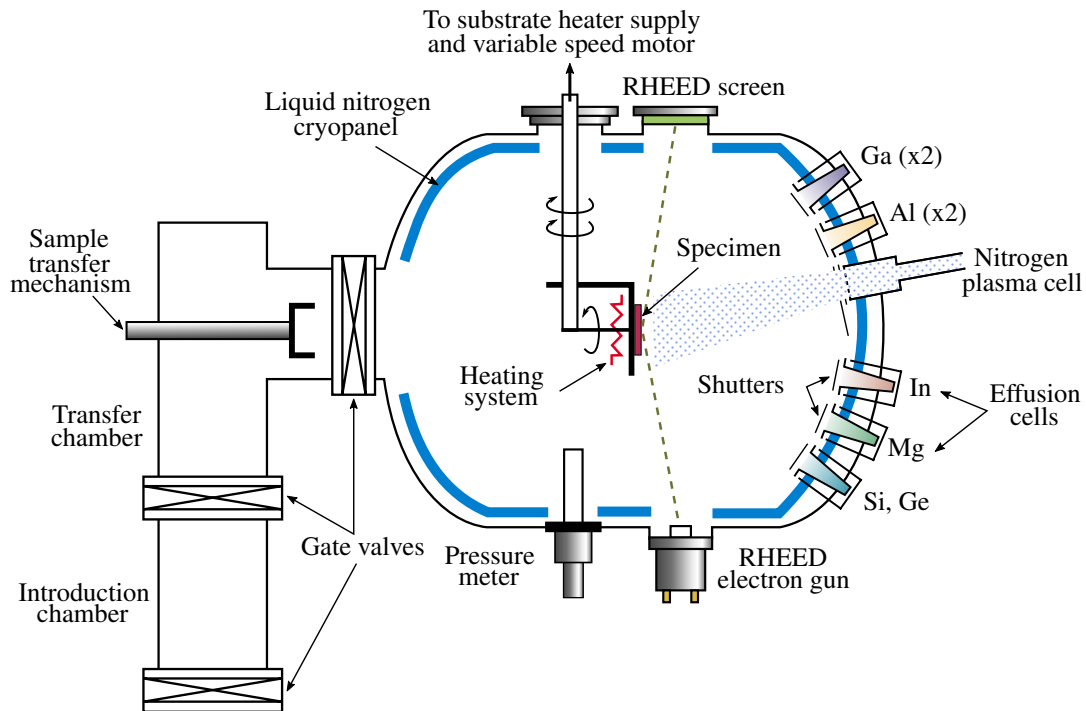


FIGURE 4.3 – Schéma d'une chambre de croissance MBE [153].

férentes cellules. Pour maximiser la pureté des films épitaxiés, la chambre de croissance est gardée sous vide poussé, avec une pression de l'ordre de  $10^{-11}$  mbar. En outre, un système de diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (*Reflection High Energy Electron Diffraction*, RHEED) est utilisé pour contrôler la croissance en temps réel.

La morphologie et la concentration des couches obtenues pour les matériaux III-N - et dans notre cas de couches de GaN et d'AlGaN - dépendent à la fois de la température et des flux respectifs des espèces métalliques (Ga et/ou Al) et d'azote. La croissance de couches 2D impose d'avoir un flux de gallium légèrement supérieur à celui d'azote. Ces conditions sont optimales pour obtenir un régime appelé bi-couche, où la surface du substrat est couverte par (i) une première couche de gallium adsorbé, en attente d'un atome d'azote pour se lier à l'échantillon et (ii) une deuxième couche de gallium en état liquide, qui n'a pas encore été fixée [154].

### 4.1.3 Présentation des structures étudiées

Dans les dispositifs développés, nous cherchons donc à contrôler au mieux la croissance des couches entourant la zone active pour à la fois (i) optimiser les propriétés d'injection des porteurs et (ii) rendre possible la croissance de quelques plans atomiques dans la zone active. Dans les deux prochains chapitres, nous étudierons des structures développées par Sergi Cuesta et Eva Monroy du laboratoire PHELIQS, pour notamment comprendre si la modification des couches précédant la zone active peut avoir des conséquences sur cette dernière. Pour cela, nous comparons deux échantillons présentés par Cuesta *et al.* [152], respectivement nommés SCH (*Separate Confinement Heterostructure*) et GRINSCH (*Graded Index Separate Confinement Heterostructure*) (figures 4.4b-c). Les deux structures possèdent nominalement la même région active, avec 10 alternances de puits quantiques de GaN de 1,5 nm d'épaisseur et des barrières d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$  de

11 nm. En revanche, elles diffèrent par les couches positionnées de part et d'autre des régions actives, avec notamment l'utilisation d'un gradient de concentration sur plusieurs dizaines de nanomètres dans GRINSCH. Si la littérature montre que cette structure possède de meilleures propriétés optiques, la qualité des puits n'a jusqu'à maintenant jamais été étudiée.

Les analyses EDX à haute résolution (HR-EDX) seront notamment confrontées au problème de la diffusion de la sonde électronique à travers la lame mince, comme expliqué dans le chapitre 1. Pour cela, nous utiliserons un troisième échantillon appelé LQW (*Large Quantum Wells*) et constitué de 40 répétitions d'un puits quantique de GaN de 9,5 nm et d'une barrière d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$  de 21,7 nm (figure 4.4a). Cet échantillon nous servira de référence pour étudier une unique interface GaN/AlGaN. La largeur importante de ces puits permet en effet de s'assurer que le faisceau sonde une phase parfaitement pure si ce dernier est positionné à distance des interfaces. Chaque échantillon a été au préalable caractérisé par XRD, ce qui permet de remonter aux épaisseurs moyennes de puits quantiques et des barrières, et confronter nos résultats à des mesures non locales.

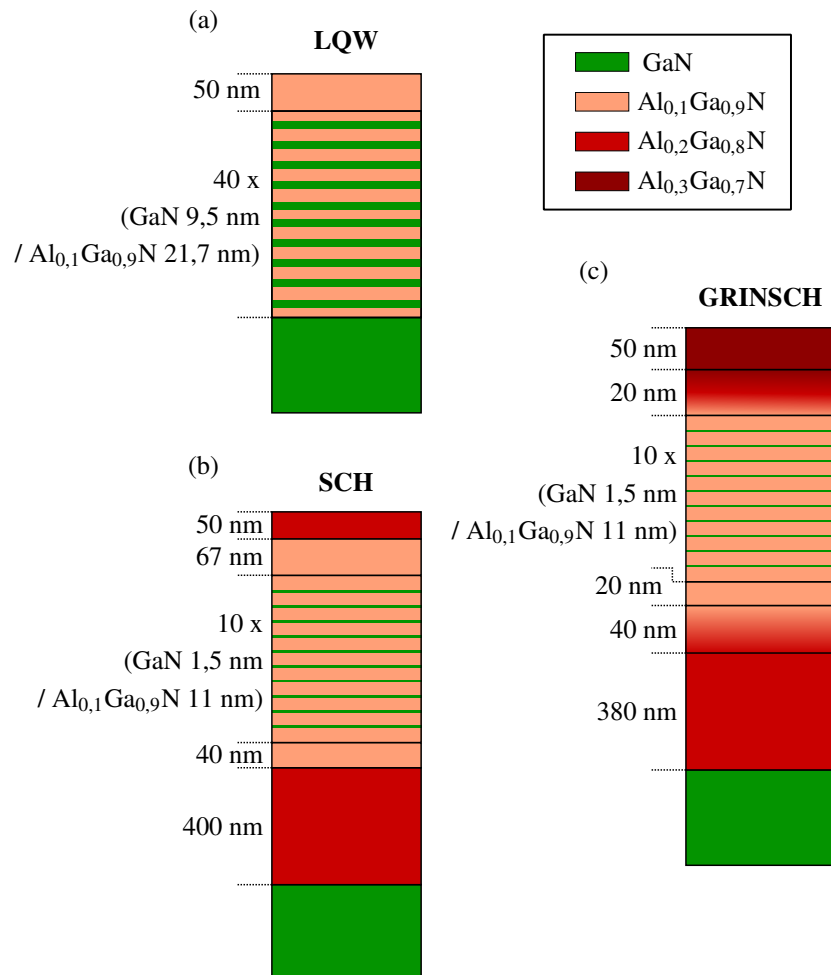


FIGURE 4.4 – Présentation des structures des trois échantillons de nitrure étudiés pour les analyses à haute résolution. (a) Échantillon LQW possédant des puits d'environ 10 nm d'épaisseur. Échantillons (b) SCH et (c) GRINSCH possédant la même zone active composée de puits quantiques de 1,5 nm d'épaisseur.



## 4.2 Comparaison de la qualité des zones actives par imagerie HAADF

Le premier objectif dans la caractérisation des puits est d'observer de possibles variations de morphologies des puits quantiques entre les échantillons SCH et GRINSCH, présentés dans les figures 4.4b-c. Les différences de structures entre les deux échantillons, modifiées pour promouvoir l'injection des porteurs dans la zone active, est en effet susceptible d'impacter la croissance des différentes couches, à l'instar de ce que nous avons pu mettre en évidence dans le chapitre 3. Or, comme décrit en première partie de ce chapitre, la largeur des puits impacte directement la structure de bande interdite du matériau. Des fluctuations dans l'épaisseur peuvent donc influencer le spectre d'émission du dispositif, un critère particulièrement important dans le cas des lasers. Pour cela, nous comparons les images HAADF acquises entre les deux échantillons. Ces résultats seront plus tard utilisés pour modéliser la structure du puits quantique lors des analyses HR-EDX.

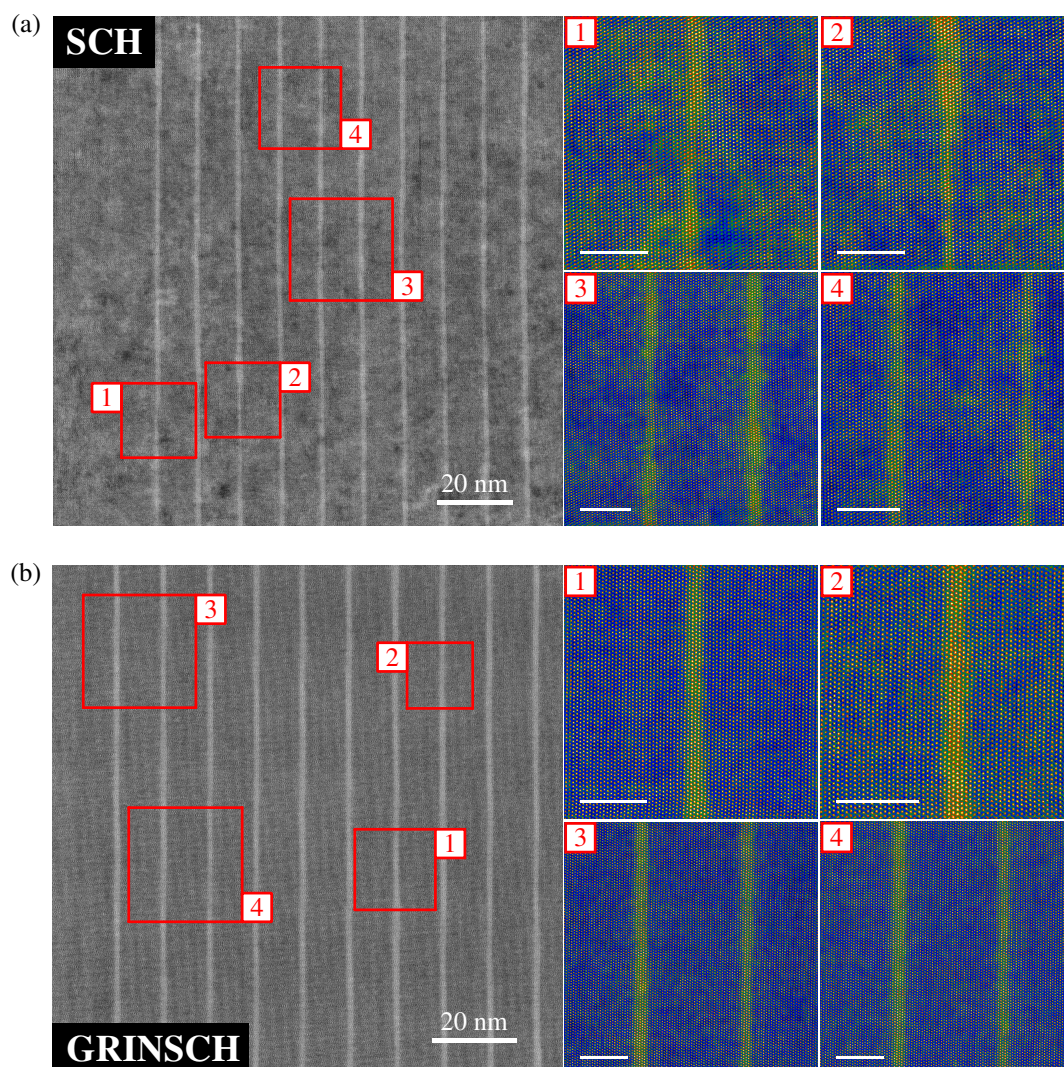


FIGURE 4.5 – Images HAADF hautes résolutions obtenues sur les zones actives de (a) l'échantillon SCH et (b) l'échantillon GRINSCH. Les barres d'échelles des zones agrandies correspondent à 5 nm. La colorisation de l'image est modifiée pour mettre en évidence le contraste entre les barrières et les puits.

Pour les deux échantillons, les informations obtenues à la fois par XRD (section 5.4.1) et par EDX (section 4.5.4) nous montreront que la composition chimique des couches barrières  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  est conforme aux valeurs nominales. En revanche, de part la faible dimension des puits, la détermination de la composition de ces derniers est une information plus difficile à obtenir, et demande notamment une calibration complexe des détecteurs pour remonter à la concentration chimique colonne par colonne. Dans cette section, nous faisons donc d'abord l'hypothèse que les puits sont constitués d'un cristal de GaN pur. Pour observer la structure des puits, nous nous limitons à une comparaison qualitative des intensités des colonnes entre les couches.

Notre objectif étant de proposer une méthode généralisable à d'autres dispositifs de microélectronique, les échantillons STEM sont préparés par FIB suivant la même approche que présentée dans la section 2.1.1, selon un axe de la famille  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Une attention particulière a été apportée pour obtenir une qualité de surface qui soit la plus homogène possible, en limitant la formation de couches amorphes par diminution de la tension d'accélération du faisceau de  $\text{Ga}^+$  (à 2 kV voire 1 kV) dans les dernières étapes de préparation. Différents essais ont été réalisés pour progressivement réduire la rugosité de surface de la lame TEM. Il s'agit ici de la limitation principale de cette technique de préparation, expliquant l'utilisation généralisée de préparation tripode dans la littérature pour réduire ces effets. Pour les matériaux étudiés, cette méthode ne peut toutefois être employée du fait de la nature très fragile du substrat de GaN utilisé pour la croissance.

Une première analyse est réalisée sur l'ensemble des 10 puits qui composent les zones actives, comme montré sur la figure 4.5. Pour chaque échantillon, une image globale est acquise à 200 kV avec un pas de scan de 30 pm, bien inférieure à la distance d'environ  $2,6 \text{ \AA}$  séparant les plans atomiques du groupe III dans la direction de croissance. Différentes zones sont mises en évidence pour précisément observer les variations d'intensité aux interfaces. La figure 4.5a montre les fortes variations de régularité que l'on peut observer sur les puits de l'échantillon SCH. Le premier insert illustre un changement net de continuité des plans, avec une marche d'un plan atomique observée. Les inserts 2 et 3 montrent distinctement la diminution locale de l'épaisseur du puits, qui marque l'absence d'un ou plusieurs plans atomiques de GaN. Des différences d'épaisseurs sont aussi à souligner entre les différents puits, comme illustré par l'insert 4.

Le contraste avec l'échantillon GRINSCH (figure 4.5b) est évident. Ce dernier possède des puits bien plus réguliers sur de longues distances. Les inserts 1 et 2 montrent ainsi une rugosité observable sur les bords des puits de moindre amplitude et sur des longueurs moins importantes, en comparaison avec l'échantillon SCH. Des variations d'épaisseurs entre puits, plus faibles, sont toutefois observables dans les inserts 3 et 4. Notons que les observations réalisées et la comparaison entre les deux échantillons sont toutefois limitées par la différence de qualité de préparation des lames TEM, qui s'observe par les contrastes plus importants pour l'échantillon SCH dans les zones supposées homogènes. Rappelons que les différences de concentration analysées sont très faibles (5% de différence de composition sur l'ensemble de la composition chimique des couches), expliquant la sensibilité de la technique à l'état de surface de l'échantillon. Néanmoins, une différence significative de qualité structurale des puits en terme de régularité et de rugosité peut être mise en évidence. Une attention particulière a été apportée que pour les images présentées dans la figure 4.5 soient représentatives de la structure générale des zones actives.

De part leurs meilleures propriétés structurales, les puits quantiques de l'échantillon GRINSCH se prêtent à une analyse plus quantitative de leurs morphologies. Nous cherchons ainsi à évaluer la distribution de leur taille et de leur rugosité aux interfaces. Ces données permettront notamment de mieux comprendre et de simuler correctement les propriétés optiques des dispositifs, qui seront



discutées à la fin du chapitre 5. Pour cela, nous souhaitons mesurer l'évolution de l'intensité des colonnes atomiques sur plusieurs zones des 10 puits quantiques de la zone active. Pour chaque acquisition, 20 passes successives sont réalisées avec un pas de scan de 10 pm sur des champs de vue restreints à 2 puits quantiques à la fois. Ces images sont ensuite réalignées par corrélation croisée (*cross-correlation*), en utilisant l'algorithme de réaligement adapté aux structures périodiques proposé par le logiciel Velox. À ces échelles importantes de grandissement, cette approche permet de fortement limiter la dégradation du matériau et de restreindre la dérive spatiale de l'échantillon, comme nous le verrons dans la section 4.3.1. Les intensités de chaque colonne sont calculées par utilisation de diagramme de Voronoï [155]. Comme deux populations d'intensité sont clairement obtenues, il est possible de séparer les contributions des différentes couches par seuillage, et ainsi observer de manière plus quantitative la variation de la taille des puits quantiques. La description complète de la procédure est donnée en annexe D.

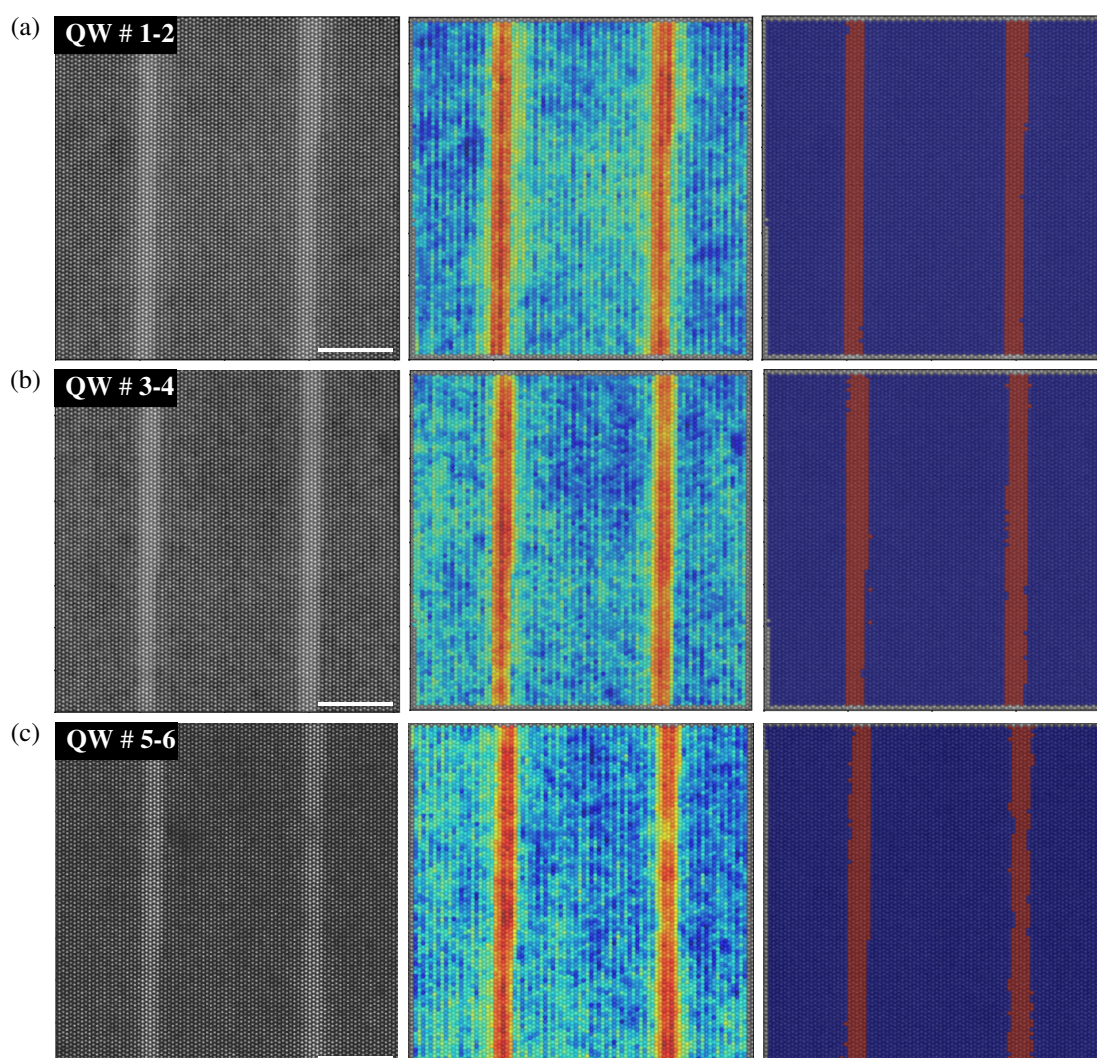


FIGURE 4.6 – Images HAADF hautes résolutions (gauche) et calcul d'intensité des colonnes atomiques par approche de Voronoï (centre et droite) dans la zone active de l'échantillon GRINSCH. Un seuillage est appliqué sur les intensités pour identifier les colonnes appartenant aux puits, et en définir une morphologie. Les barres d'échelle correspondent à 5 nm.

La figure 4.6 donne un exemple des résultats obtenus sur trois zones différentes de la zone active de l'échantillon GRINSCH. Pour chaque acquisition, on montre (de gauche à droite) l'image HAADF obtenue, le diagramme de Voronoï calculé et la séparation des barrières et des puits. Sur cette dernière image, on peut ainsi calculer localement le nombre de colonnes atomiques de GaN qui compose le puits quantique. Cette approche confirme l'excellente régularité des puits, et la faible rugosité aux interfaces sur un grand nombre de zones étudiées. La figure 4.6a montre un exemple de puits parfaitement rectilignes sur plusieurs dizaines de nanomètres. On peut constater sur le puits quantique #2 un exemple de marche atomique créée pendant la croissance, faisant varier la largeur du puits de 6 à 5 plans atomiques. Des exemples récurrents de ces marches sont observées, par exemple sur la figure 4.6b avec le puits #3. On peut noter que certaines zones présentent des interfaces moins définies et plus diffuses, comme c'est le cas pour le puits #4. Pour des zones présentant une rugosité plus importante, il faut en effet s'attendre à ce que l'effet de projection dans la lame TEM entraîne une progressive diminution de l'intensité à l'interface. L'effet est mieux perceptible encore sur le puits #6 de la figure 4.6c, qui montre des variations d'épaisseurs plus importantes sur une distance de quelques ångströms.

Pour obtenir des informations quantitatives sur la morphologie des différents puits, nous répétons l'opération décrite précédemment sur trois zones différentes pour chaque puits quantique de la zone active. Nous obtenons ainsi une statistique d'environ 240 mesures locales de la largeur de chaque puits. La figure 4.7 résume les résultats obtenus en donnant la distribution de la valeur moyenne et l'écart-type de la largeur obtenue pour chaque puits. La dispersion des résultats reflète directement la variation d'épaisseur liée à la rugosité discutée précédemment. L'ensemble des puits présentent des épaisseurs très proches, même si l'on peut constater une légère diminution de la valeur moyenne à mesure que l'on progresse vers la partie haute de la zone active. Si l'on considère l'ensemble des mesures locales de la zone active, la valeur moyenne de l'épaisseur des puits s'élève à  $4,8 \pm 1,8$  colonnes atomiques, soit environ  $1,24 \pm 0,47$  nm d'épaisseur.

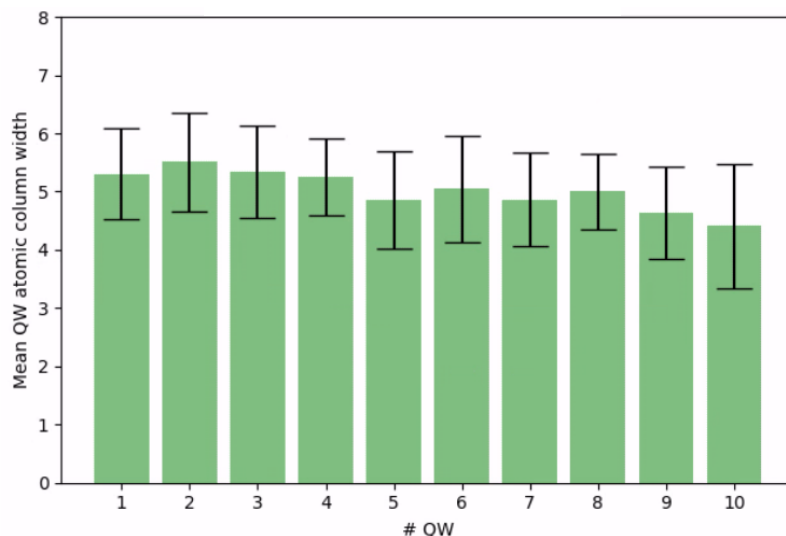


FIGURE 4.7 – Distribution de la valeur moyenne d'épaisseur de couche mesurée localement pour les 10 puits quantiques intégrés à la zone active de l'échantillon GRINSCH. Les barres d'erreurs renvoient à la dispersion des résultats engendrée par la rugosité des interfaces entre les puits et les barrières.



Le signal important généré en HAADF combinée à l'excellente résolution spatiale des microscopes corrigés nous a ainsi montré la possibilité de quantifier les variations d'épaisseurs de puits, et ainsi évaluer leur morphologie. En revanche, l'approche basée sur une séparation en deux populations des colonnes atomiques, ne permet pas de discerner les potentiels gradients de concentration présents aux interfaces, ou encore la possible incorporation d'aluminium dans des couches si restreintes. Dans l'hypothèse où nous procédons à une calibration précise des détecteurs, est-ce que l'HAADF quantitatif suffirait à apporter cette information et à déterminer précisément la concentration en aluminium dans les puits? De nombreuses études se sont penchées sur cette question dans le cas des puits de GaN/AlGaN [156, 157] ou d'autres alliages III-V tel que l'InGaN [155, 158, 159]. Toutefois, dans le cas de faibles variations de composition comme celles étudiées dans ce chapitre, les résultats précédents montrent la grande difficulté pour obtenir un état de surface de l'échantillon suffisamment homogène pour clairement distinguer les différentes couches. Bien qu'une mesure globale de la structure des puits ait été possible, cette constatation rend la mesure de la concentration aux interfaces très limitée.

Pour mieux appréhender cet effet de variation d'épaisseur de l'échantillon, nous avons simulé l'évolution de l'intensité HAADF en fonction du nombre d'atomes présents sous le faisceau, et ce pour différentes concentrations en aluminium de cristaux d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Ces simulations sont réalisées à partir de l'algorithme *multislice* STEMSIM, très répandu dans la communauté pour étudier les variations de contrastes en Z par HAADF [160]. Les atomes de gallium et d'aluminium du groupe III sont aléatoirement distribués parmi les emplacements du groupe III, limitant des artefacts liés au positionnement relatif des atomes le long des colonnes atomiques [161]. Pour une épaisseur de 30 nm, nous observons qu'une rugosité de surface de plus ou moins 3 nm masque ainsi complètement les variations de composition de  $\pm 5\%$  d'aluminium, relativement au gallium. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par Rosenauer et al. [157] dans les mêmes structures. Ces valeurs de rugosité sont attendues pour une préparation standard par faisceau gallium, comme montré dans la section 2.1.1. Dans la perspective de déployer une méthodologie applicable aux dispositifs de la microélectronique, cet exemple illustre donc la difficulté d'employer l'HAADF quantitatif pour distinctement déterminer la concentration des espèces chimiques dans ces nanostructures.

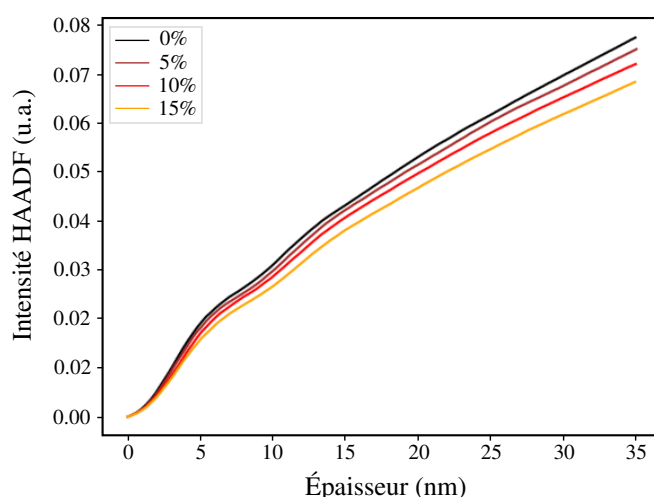


FIGURE 4.8 – Simulation de l'intensité HAADF en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, pour différentes compositions d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Tension d'accélération de 200 kV, angle de convergence de 15,0 mrad, et angle interne de collection du détecteur HAADF de 80 mrad.

### 4.3 Développement méthodologique pour la caractérisation HR-EDX

La section précédente a pu mettre en lumière la difficulté d'observer en HAADF de faibles variations de composition chimique pour des échantillons préparés au FIB. À l'image de ce qui a été observé dans les chapitres précédents, nous souhaitons donc prendre l'avantage de la sensibilité de l'EDX face à de légères modifications de concentration. Toutefois, la caractérisation EDX à haute résolution (HR-EDX) est une approche difficile, notamment du fait du très faible taux de génération de rayons X. Dans cette section, nous détaillons le protocole expérimental et numérique développé pour permettre des analyses HR-EDX comparables entre elles.

#### 4.3.1 Acquisition des cartographies HR-EDX

Nous l'avons vu, la première limite de l'EDX est la faible proportion de signal détecté. L'amélioration de la statistique de coups est possible en augmentant le temps d'acquisition, le courant de sonde, ou encore par l'utilisation d'un échantillon plus épais. Pour des analyses en haute résolution, cette épaisseur doit être gardée suffisamment petite pour limiter les artefacts de propagation du faisceau, que nous étudierons en détails dans le chapitre suivant. En outre, la zone analysée étant spatialement restreinte, la dose du faisceau d'électrons doit être limitée pour éviter tout endommagement. Ces effets dépendent à la fois du courant de sonde et du temps de positionnement du faisceau par pixel (*pixel time*), paramètres que l'on cherchera tous deux à réduire. Pour compenser, il faut donc augmenter le temps total d'acquisition pour obtenir assez de signal et détecter les faibles concentrations d'éléments chimiques recherchés. Le temps d'acquisition total peut ainsi s'étendre de plusieurs minutes jusqu'à une heure d'analyse, si le matériau est relativement peu sensible à l'endommagement. L'inconvénient majeur de ces temps élevés de mesure est la nécessité de prendre en compte la dérive de l'échantillon pendant l'analyse. Cette section a donc pour objectif de présenter les méthodes employées pour acquérir les données en haute résolution.

#### Logiciels de contrôle d'acquisitions EDX

Sur le microscope utilisé pour réaliser les analyses EDX, plusieurs logiciels commerciaux permettent la prise en main et le contrôle des détecteurs. Tous ne proposent pas les mêmes fonctionnalités d'acquisition et de traitement, il est donc nécessaire d'évaluer chaque logiciel pour mettre en place une approche systémique d'acquisition. Comme précisé précédemment, nous cherchons à réaliser des images hyperspectrales multi-passes (*Mutli-Frame Spectrum-Imaging*, MFSI) qui seront par la suite réalignées et moyennées pour obtenir la cartographie finale. Cette approche permet notamment de réduire considérablement les distorsions de la maille (du fait de la dérive de l'échantillon pendant le scan), ainsi que la dose reçue par l'échantillon [162]. Le logiciel recherché doit donc permettre cette approche, et donner accès à l'ensemble des passes réalisées pendant l'acquisition. De manière générale, nous cherchons à minimiser les étapes réalisées sur ces logiciels, dont l'usage est limité à l'acquisition des données. En effet, bien que présentant l'avantage d'une prise en main facile, ces logiciels sont très souvent considérés comme des "boîtes noires" lorsqu'une maîtrise détaillée du traitement des données est recherchée. Par conséquent, le reste des traitements sera développé sous Python, dans l'objectif de mieux maîtriser les différentes étapes.

Le système Super X présent sur le Titan Themis utilisé pour les caractérisations EDX (voir section 1.1.4) est contrôlable par trois logiciels différents. L'efficacité de chaque logiciel a été

évaluée avant de réaliser les différentes caractérisations présentées en section 4.4.

**Esprit 1.9.** Distribué par Bruker, constructeur de détecteurs EDX utilisés, le logiciel propose de nombreuses options pour accéder aux différents paramètres d'acquisition. Le logiciel est notamment employé pour extraire les intensités des spectres EDX de références utilisés pour la calibration des facteurs  $\zeta$  pour l'approche quantitative. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.1, ce paramètre est des plus importants pour garantir une routine consistante du retrait du fond continu entre la calibration des facteurs et leur utilisation. Malheureusement à notre connaissance, le logiciel ne donne uniquement accès qu'à la cartographie finale obtenue, et non pas aux différentes passes acquises pendant l'analyse, ce qui nous empêche de pouvoir travailler sur le réaligement des cartographies.

**GMS 3.32.** Distribué par Gatan, le constructeur des spectromètres EELS présente l'avantage d'un format de données très largement utilisé par la communauté scientifique, avec de nombreux outils de post-traitement disponibles. Jones *et al.* ont ainsi développé un outil dédié aux analyses d'imagerie et de spectroscopie en haute résolution appelé *SmartAlign* [163]. Ce module permet de réaliser à la fois l'acquisition et le réaligement de données haute résolution de manière très avancée, prenant notamment en compte les composantes en rotation et en cisaillement présentes entre deux passes successives. Malheureusement, l'acquisition des images hyperspectrales EDX souffrent de la lenteur de communication entre le module de gestion du faisceau de GMS et les détecteurs EDX, résultant en un *pixel time* minimum de 1 ms trop important pour réaliser des passes suffisamment rapides. En outre, la transition entre deux passes successives ne se fait pas de manière continue, et impose un temps de pause conséquent où l'échantillon peut avoir dérivé.

**Velox 2.7.0.** Distribué par Thermo Fisher, le logiciel a été identifié comme le plus prometteur pour les analyses EDX en haute résolution. En effet, l'accès direct du logiciel aux détecteurs permet de fortement diminuer le temps minimum par position de scan à quelques microsecondes. En conséquence, le temps par passe est réduit à quelques secondes, ce qui limite grandement les risques de dérive. Cette dernière peut être corrigée en temps réel pendant l'acquisition en se basant sur les images HAADF acquises simultanément, par des approches adaptées aux motifs périodiques des structures cristallines. Enfin, il est possible de facilement extraire l'ensemble des passes réalisées et de les traiter par des outils Python externes. Notons toutefois que, pour des raisons techniques, les versions plus récentes du logiciel ne pouvant être installées, les possibilités de traitement des spectres sont limitées.

### Correction expérimentale de la dérive spatiale

L'analyse à haute résolution d'une structure est avant tout limitée par la dérive spatiale, intrinsèquement observée au TEM. Le porte-objet ainsi que le goniomètre utilisés sont les premiers facteurs influençant la capacité de l'échantillon à rester en place [8]. La majorité des microscopes - y compris ceux utilisés dans ce travail - possèdent des portes-objets s'insérant par le côté du microscope (*side-entry holders*), et dont la partie arrière reste en contact avec l'extérieur de la chambre. Il y a donc un lien mécanique avec les changements de pressions et les vibrations de l'air, qui peuvent dramatiquement perturber les analyses. En outre, les matériaux analysés peuvent subir des phénomènes de charge importants, même dans le cas des semi-conducteurs, du fait de la surface réduite d'analyse.

Une mesure de la dérive spatiale obtenue pendant l'acquisition d'images hyperspectrales d'un cristal de GaN est donnée en figure 4.9. Ces résultats sont obtenus en mesurant par corrélation croisée le déplacement des images HAADF obtenues pendant l'acquisition de données EDX, sans activer de correction de dérive automatique, après avoir attendu la stabilisation pendant plusieurs dizaines de minutes. Chaque image possède une dimension de 512 par 512 pixels, et sont acquises avec un temps de scan de 16  $\mu$ s, c'est-à-dire un peu plus de 4 s d'acquisition par passe, pour un temps d'analyse total d'environ 25 minutes. On observe que les amplitudes de déplacement sont relativement larges, avec une dérive maximale de 4,3 nm, soit plus de 15 fois la distance entre deux plans atomiques dans la direction de l'axe *c*. Ainsi, plus du tiers de la surface initiale d'analyse est perdu, ce qui représente un manque important de signal potentiel à exploiter.

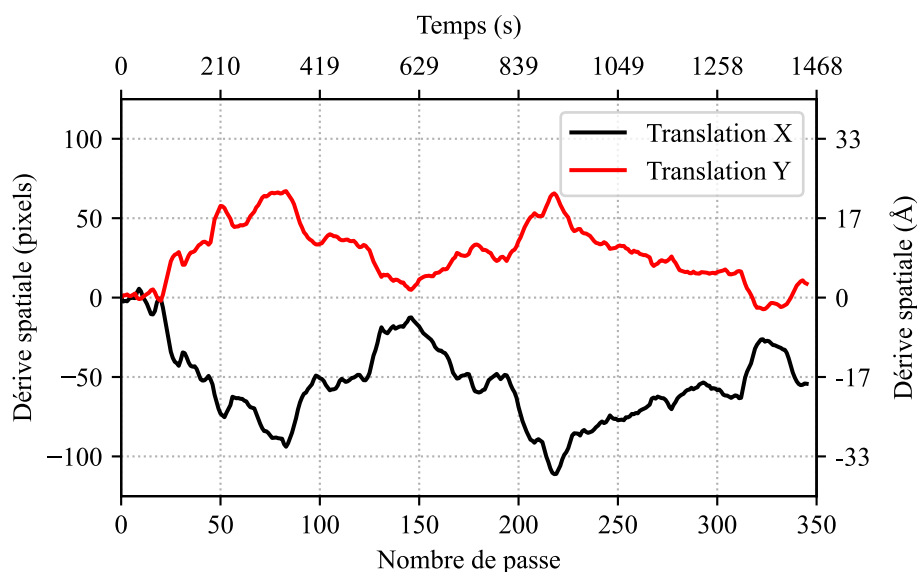


FIGURE 4.9 – Dérive spatiale cumulée mesurée sur un ensemble d'images HAADF haute résolution de GaN.

Comme évoqué dans la section précédente, le logiciel Velox propose un module de correction de dérive automatique à partir des images HAADF, adapté aux analyses à l'échelle atomique. À chaque passe, le logiciel compare en temps réel les images HAADF successives, et modifie la position du faisceau pour contrebalancer ce déplacement. Toutefois, la périodicité de la structure analysée pose un problème majeur, car l'opération de corrélation croisée d'une image avec la précédente dans le cas de motifs périodiques mène à des maxima locaux, comme nous le verrons dans la section 4.3.2. Si la structure analysée présente une certaine homogénéité et que la dérive est suffisante, il y a donc un risque important que le faisceau soit déplacé le long d'une ou plusieurs directions à forte symétrie. À titre d'exemple, le déplacement maximal entre deux passes successives donné par la figure 4.9 est d'environ 2,5 Å, une valeur proche de la distance inter-atomique dans les structures étudiées. Les acquisitions durant plusieurs dizaines de minutes, la moindre perturbation peut donc être à l'origine d'artefacts importants dans les résultats finaux, sans qu'il soit possible de s'en apercevoir après acquisition.

Pour éliminer tout risque d'analyse dégradée, le choix a été fait de ne pas utiliser cet outil pour les analyses des structures à forte périodicité, comme les cristaux de GaN et d'AlGaN. Notons en revanche que le système est très performant pour les analyses de matériaux possédant des axes de symétrie de plus grande échelle. C'est le cas par exemple de structures de GeSbTe, qui forment des blocs de 4 à 5 couches atomiques séparées par des gap de Van der Waals importants,

rendant la caractérisation EDX beaucoup plus simple à réaliser [164]. Pour limiter la dérive, nous avons finalement choisi de contrôler manuellement la platine pendant l'acquisition. Cette dernière possède en effet des contrôleurs piezoélectriques, qui donnent la possibilité de corriger la position de l'échantillon avec une précision d'environ 0,5 Å.

#### 4.3.2 Correction post-traitement de la dérive spatiale

Après acquisition, les données sont traitées sous Python par un ensemble de routines automatiques qui permettent (i) le réaligement des images, (ii) de périodiser ou projeter les données pour améliorer le SNR, et (iii) d'extraire les intensités EDX des raies d'intérêt pour produire les cartographies et les profils d'intensité qui seront analysés. Dans cette section, nous détaillons ainsi toutes ces différentes étapes réalisées sous Python.

#### Réduction du volume des données engagées

L'une des premières limitations de la méthode présentée pour caractériser les matériaux à échelle atomique est la quantité très importante de données générées. En effet, la conservation de chaque image hyperspectrale pour une analyse post-traitement demande une place importante sur la mémoire. Prenons l'exemple d'un jeu de données représentatif, composé de 297 images hyperspectrales acquises sur une zone de 512 par 512 pixels, avec chaque spectre EDX enregistré sur 4096 canaux. Les données étant conservées sous forme d'entier (*int*), chaque pixel est stocké sous 2 octets. Au total, l'ensemble de l'analyse occupe plus de 640 Go, soit une partie conséquente de la mémoire. La plupart des ordinateurs de bureau ne sont pas capables de stocker des données aussi importantes sur leur RAM, et quelques analyses de ce type seraient suffisantes pour saturer les capacités des ordinateurs utilisés pour le contrôle des microscopes.

Ce problème est de plus en plus récurrent dans le domaine scientifique en général, et en microscopie particulièrement. On le rencontre notamment avec les différentes techniques de diffraction résolues spatialement (PED, 4D-STEM, ptychographie), où un cliché de diffraction est acquis pour chaque position du faisceau. Dans le cas de la spectroscopie EDX, il est possible de prendre avantage de l'extrême rareté qu'un rayonnement X soit détecté à une énergie donnée, à un pixel donné, et dans une passe donnée<sup>1</sup>. En effet, comme évoqué au chapitre 1, les détecteurs EDX ne sont capables de mesurer qu'une petite partie des rayons X émis, du fait de leur angle solide de détection réduit. Le nombre d'évènements détectés dépend en outre du courant utilisé, du matériau et bien sûr du temps d'analyse. Pour la caractérisation en haute résolution, comme la dose d'électrons doit être limitée pour ne pas endommager le matériau, le nombre d'évènements par image hyperspectrale est extrêmement faible. Ainsi, dans l'exemple donné précédemment, seul 0,00071% du volume total de données correspond à un évènement de détection d'un rayon X.

Par conséquent, nous utilisons une autre manière de structurer les données acquises, sous un format appelé matrice creuse (*Sparse Matrix*), comme schématisé par la figure 4.10. Le principe est de conserver uniquement les pixels dont la valeur est différente de 0 (que l'on appellera évènement), et ne plus considérer le reste. Chaque évènement est alors associé à un certain nombre  $n$  d'entiers renvoyant à sa localisation dans le jeu de données et à sa valeur numérique. Dans

---

1. Paradoxalement, il s'agit pourtant de la limite principale de l'EDX, et de nombreux efforts sont réalisés par les constructeurs dans le développement des détecteurs pour notamment améliorer l'angle solide de détection.

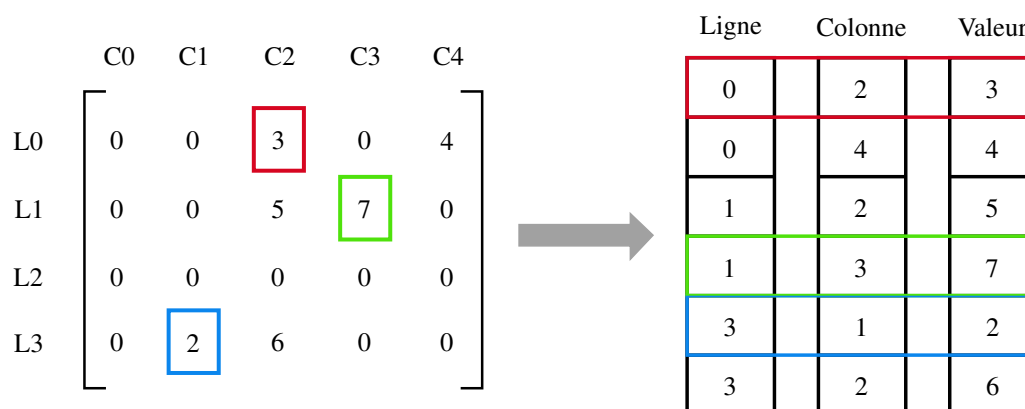


FIGURE 4.10 – Principe du format des matrices creuses.

l'exemple de la figure 4.10, chaque évènement est ainsi associé à deux entiers liés à sa position dans la matrice de l'image, et un nombre renvoyant à sa valeur. Ainsi, la donnée précédente voit sa taille réduire à 18,1 Mo, ce qui permet de charger sans problème les données et de réduire par un facteur de 60 le temps de traitement.

Notons pour terminer que ce format de données est largement utilisé par les logiciels commerciaux d'acquisition EDX pour alléger leur utilisation. Toutefois, Hyperspy ne permettant pas de charger la donnée sous ce format, le chargement et la gestion des données sous Python est en grande partie réalisée par la librairie Temmeta [165].

### Réalignement des images HAADF

Le réalignement correct des images HAADF est une étape clé pour obtenir une résolution optimale des cartographies de spectroscopie. Cette procédure est réalisée automatiquement sous Python à partir de la librairie scikit-image [166]. La tâche principale consiste à supprimer les artefacts de périodicité lors des étapes de corrélation croisée, comme illustré par la figure 4.11. La figure 4.11a nous montre un exemple de corrélation croisée dans une situation standard de déplacement rigide d'une image non périodique. Le résultat de la corrélation entre les deux images montre un maximum unique facilement détectable, dont la position par rapport au centre de l'image correspond au déplacement relatif des deux photos. Le cas d'une structure périodique illustré par la figure 4.11b, à partir d'un exemple réel d'images HAADF haute résolution, est plus complexe. La corrélation croisée engendre de multiples maxima locaux, correspondant au motif de périodicité de la structure. Le risque est donc de détecter le pic de corrélation (et donc le vecteur de déplacement) à une position translatée d'une ou plusieurs périodes. Pour limiter ces effets, il est donc nécessaire de filtrer l'amplitude des vecteurs de réalignement à un périmètre déterminé par le motif périodique, comme illustré par l'hexagone blanc sur l'image.

Une fois le réalignement des images HAADF réalisé, les matrices de transformation sont appliquées à l'ensemble des images hyperspectrales EDX acquises, qui sont ensuite sommées pour obtenir l'image hyperspectrale finale. Un exemple de résultat est donné par les figures 4.12a-d, après extraction des intensités EDX des raies d'intérêt. Notons pour terminer que l'ensemble des étapes décrites précédemment permet de limiter la proportion de signal non utilisé du fait de la dérive spatiale à seulement 5 à 10% du volume total initial. On s'assure ainsi de maximiser le nombre d'évènements qui seront exploités dans les cartographies.

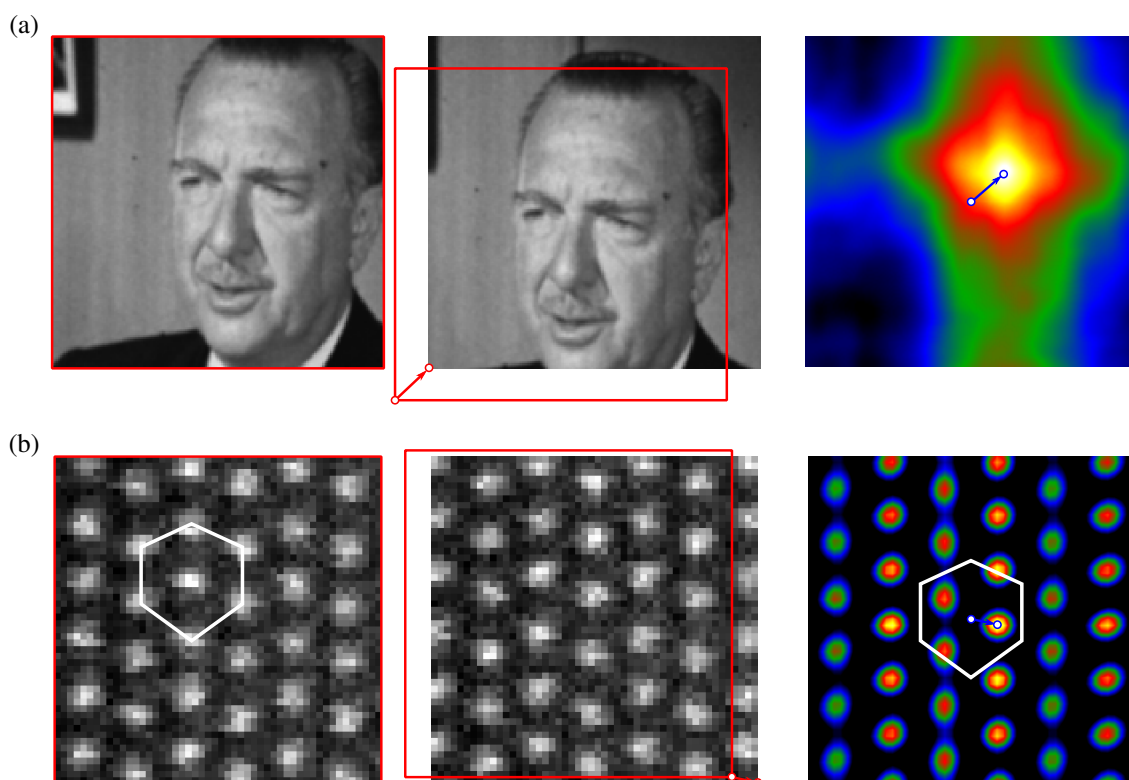


FIGURE 4.11 – Comparaison entre les réalignements d’images standard et périodique par corrélation croisée. (a) Exemple d’une image non périodique (gauche) tradatée d’une certaine distance illustrée par le vecteur rouge (milieu). Le produit de convolution (droite) présente un maximum unique, dont la distance par rapport au centre correspond au déplacement entre les deux images. (b) Déplacement relatif entre deux passes d’une image haute résolution. Le produit de convolution présente de multiples maxima, du fait de la périodicité du motif. La restriction du déplacement à moins d’une distance inter-atomique permet de limiter les artefacts de réalignement.

### 4.3.3 Traitement des images hyperspectrales

La dernière étape concerne les opérations réalisées sur les images hyperspectrales obtenues. Nous présentons dans cette section une démarche spécifique aux analyses HR-EDX pour optimiser le SNR des cartographies, et ainsi mieux observer les transitions chimiques aux interfaces. De plus, nous détaillons l’approche utilisée pour extraire les intensités EDX des raies d’intérêt, critère déterminant pour la qualité des analyses quantitatives qui seront réalisées en fin de ce chapitre.

#### Périodisation de l’image hyperspectrale

De part le faible taux de signal détecté en EDX, nous cherchons à optimiser le signal pour être en mesure d’observer distinctement les transitions chimiques entre deux couches. Malgré un temps d’acquisition relativement élevé, les cartographies obtenues (figures 4.12a-d) peuvent en effet montrer un niveau de bruit trop important pour observer les transitions entre les différentes couches. Cela s’explique notamment par la faible concentration en aluminium, l’élément que l’on



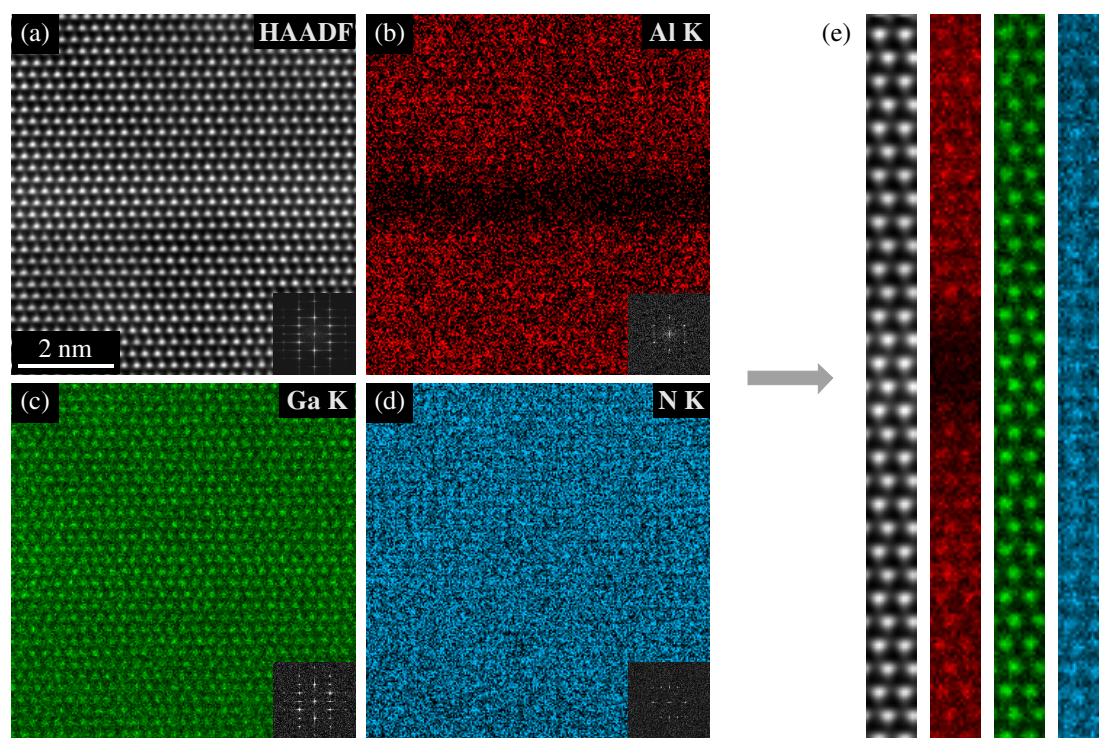


FIGURE 4.12 – Périodisation de l'image HAADF (a) et des cartographies élémentaires des transitions (b) Al K, (c) Ga K et (d) N K, dans l'objectif d'augmenter le SNR des cartographies, comme illustré en (e). Les inserts des images d'origines montrent la transformée de Fourier obtenus pour chaque signal.

cherche à étudier. Pour cela, nous proposons de réduire les dimensions spatiales de la cartographie en projetant les données acquises dans la direction parallèle au plan de croissance, selon un motif correspondant à la structure cristalline. La première étape de cette approche consiste à calculer, à partir de l'image HAADF réalignée, le motif périodique présent dans la structure. Les vecteurs ainsi déterminés permettent de sommer les contributions obtenues motif par motif. On obtient une cartographie restreinte dans le plan de croissance, mais permettant d'observer en détail l'évolution de la structure aux interfaces (figures 4.12e). Ces étapes sont automatiquement réalisées sous Python à partir des outils développés dans la librairie Scipy [167].

### Extraction des raies d'intensité

Pour garantir une précision optimale des résultats quantitatifs, l'une des étapes clé est d'assurer une extraction consistante des intensités des raies d'émission par rapport à la calibration des facteurs  $\zeta$ . Il s'agit d'une étape importante dans le traitement des données, car nous avons fait le choix d'utiliser un logiciel d'acquisition (Velox) différent de celui utilisé pour calibrer les facteurs (Esprit). Nous cherchons donc à vérifier que l'utilisation de ces deux logiciels mène à des résultats similaires, et ainsi développer une méthode robuste d'extraction des intensités sous Python. La figure 4.13 compare les spectres normalisés acquis sur les deux logiciels différents, moyennés sur la partie centrale de la couche d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$  de l'échantillon SCH. À condition de correctement calibrer le temps d'exposition des détecteurs, nous constatons une excellente correspondance sur les intensités obtenues.



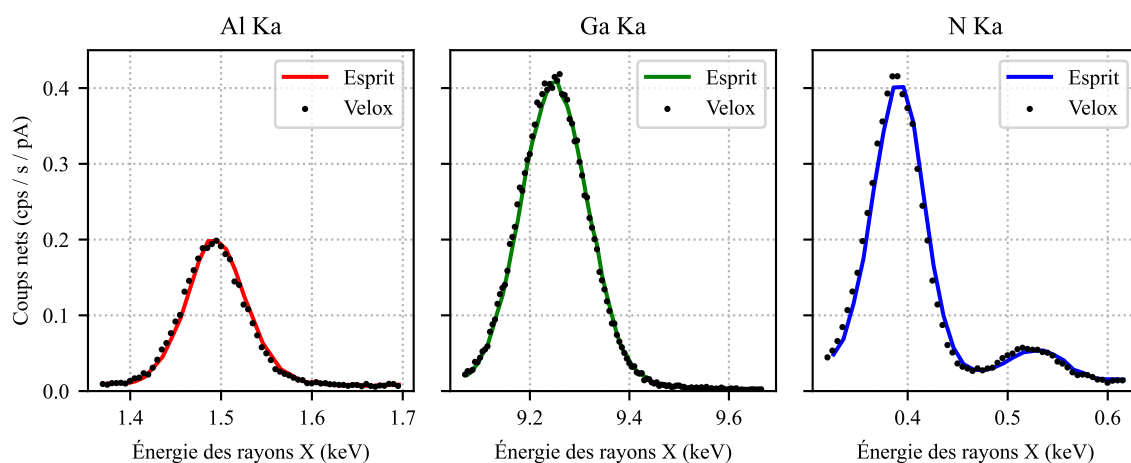


FIGURE 4.13 – Comparaison des spectres EDX obtenus entre les logiciels d’acquisition Esprit et Velox.

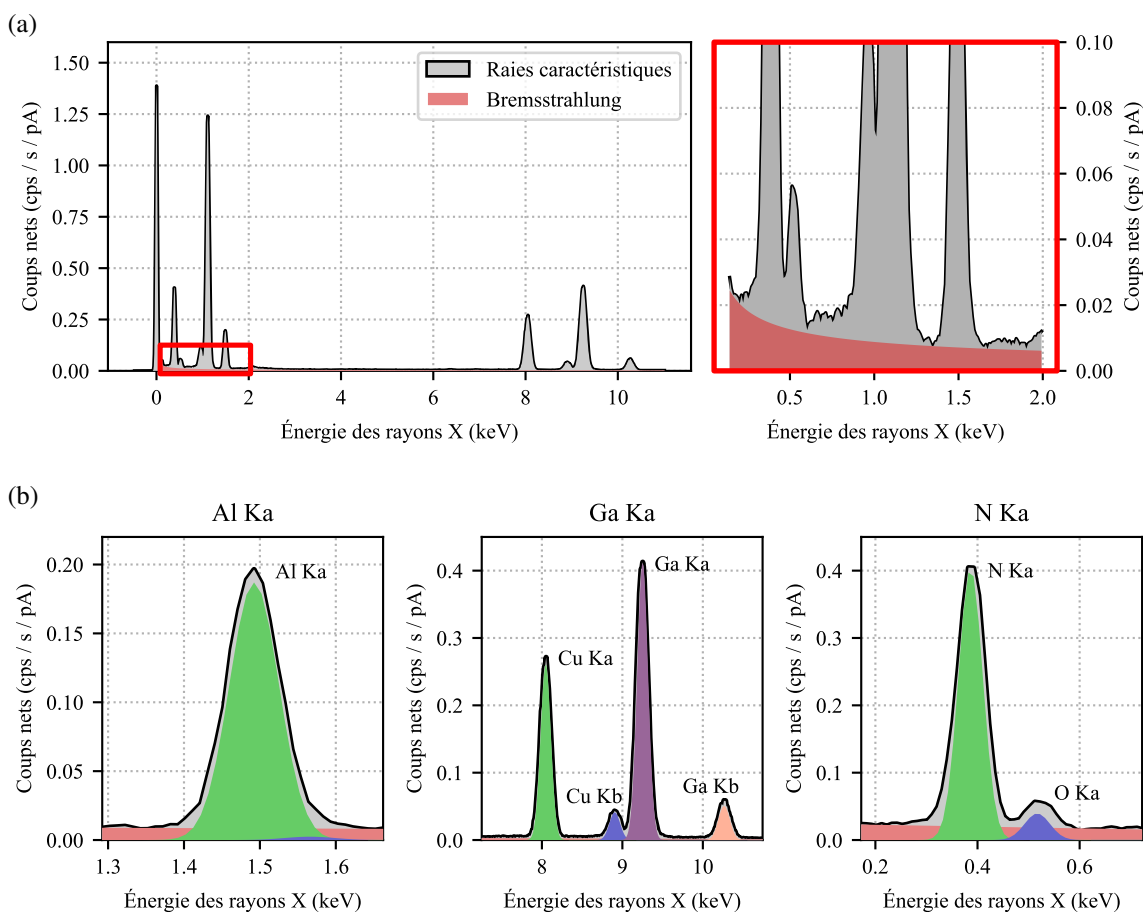


FIGURE 4.14 – Extraction des intensités EDX d’un alliage AlGaN sous Python. (a) Modélisation du fond continu sur l’ensemble du spectre. (b) Modélisation des raies caractéristiques, considérant le comportement du *bremstrahlung* comme localement linéaire.

Pour extraire l'intensité des différentes raies, nous emploierons la méthode usuelle de modélisation des pics par une fonction gaussienne, dont la largeur et la position sont prédéterminées. La méthode est identique à celle employée sur le logiciel Esprit, utilisé pour extraire les intensités dans les alliages de SiGeSn. Toutefois, contrairement aux systèmes SiGeSn où l'ensemble des raies d'émission possédaient une énergie supérieure au keV, le retrait du fond continu pour les systèmes d'AlGaN peut poser problème, notamment pour la mesure de l'intensité de l'azote dont la raie d'émission est située à environ 0,4 keV. Nous renvoyons le lecteur à la section 2.2.1 du chapitre 2 pour une description détaillée de cette problématique. Dans notre situation, nous prenons l'avantage d'étudier des échantillons particulièrement fins pour des analyses EDX d'environ 30 nm. En conséquence, les rayonnements émis à faible énergie du *bremsstrahlung* seront beaucoup moins impactés par les effets d'absorption dans l'échantillon.

La figure 4.14a donne en exemple un spectre EDX obtenu sur la même couche d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$  que précédemment. Elle permet de s'intéresser à la forme du *bremsstrahlung* aux faibles intensités, où se positionnent certaines des raies étudiées. Nous pouvons constater que le fond continu est strictement décroissant sur l'ensemble de la plage d'énergie, y compris sous la raie d'azote. Localement, nous pouvons émettre l'approximation que le fond continu décroît de manière linéaire sous chaque raie, rendant l'extraction des intensités beaucoup plus robuste et moins sensible au bruit statistique [8]. La figure 4.14b illustre les résultats de modélisation obtenus sur les trois raies d'intérêt, en utilisant les outils proposés par la librairie HyperSpy [79]. Les extractions d'intensités réalisées sous Esprit et Python ont montré des résultats très proches, avec des écarts relatifs inférieurs à 2%. L'effet sur les résultats de quantification est donc minimum, mais sera considéré pour calculer les incertitudes sur les résultats.

## 4.4 Caractérisation HR-EDX des puits quantiques de GaN

Après avoir développé la procédure d'acquisition adaptée aux analyses HR-EDX, nous appliquons cette approche aux échantillons d'intérêt et à l'analyse des puits quantiques. Pour rappel, l'objectif ici est de pouvoir mesurer précisément les transitions chimiques aux interfaces entre les couches barrières et les puits quantiques. Nous avons montré en section 4.2 que seul l'échantillon GRINSCH possédait une structure assez régulière pour que l'analyse HR-EDX présente un intérêt. En effet, une rugosité trop importante des puits pourrait amener à une fausse interprétation de la présence ou non de gradient chimique aux interfaces, puisque les images hyperspectrales acquises ont besoin d'être projetées dans le plan de croissance pour obtenir un signal suffisamment important.

Toutefois, l'excellente régularité de la structure constatée en HAADF sur GRINSCH ne permet pas d'assurer que le signal EDX détecté soit exempt d'artefacts liés à la propagation de la sonde, comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1. D'autre part, comprendre et déterminer l'impact de la production de rayons X parasites sur les résultats de quantification est une étape déterminante lorsque l'on s'intéresse à la mesure d'aussi faibles concentrations d'éléments chimiques. Ces signaux peuvent à la fois provenir de la lame TEM externes à la zone analysée, et plus généralement des matériaux de la chambre du microscope, de la pièce polaire ou du détecteur lui-même, ionisés par l'importante quantité de rayonnements de fluorescence et d'électrons rétrodiffusés produits. Nous comparerons ainsi les résultats obtenus sur GRINSCH aux analyses réalisées sur l'échantillon LQW, dont la structure est présentée en figure 4.4a. L'intérêt de cet échantillon est de posséder des puits quantiques si larges (d'environ 10 nm d'épaisseur) que la problématique de propagation de la sonde devient beaucoup moins importante. Nous l'utiliserons donc comme référence pour vérifier les hypothèses permettant d'interpréter les résultats sur GRINSCH.

Tous les échantillons sont analysés suivant l'axe [11-20] de la maille hexagonale (figure 4.2b), qui présente l'avantage de spatialement isoler les colonnes du groupe III des colonnes d'azote. Comme décrit dans le premier chapitre (section 1.3.1), la littérature montre qu'il existe un angle de convergence optimal pour obtenir le meilleur contraste sur les cartographies. Cet effet ne sera pas étudié dans ce manuscrit, et nous choisissons en conséquence un angle de 15 mrad proche de la valeur optimale déterminée par Dycus *et al.* [66]. Les analyses EDX sont réalisées en suivant l'approche présentée dans la section 4.3, basée sur une acquisition de plusieurs milliers d'images hyperspectrales réalignées entre elles. Toutes les cartographies obtenues sont périodisées dans le sens perpendiculaire à l'axe de croissance, selon l'axe [1-100], dans l'objectif d'observer l'évolution de la structure cristalline à l'interface. En parallèle, les images hyperspectrales sont totalement projetées selon la même direction pour obtenir un profil d'intensité EDX des raies étudiées, et observer précisément l'évolution des concentrations aux interfaces. Précisons enfin qu'une attention particulière a été portée pour limiter la dégradation du matériau suite à une exposition trop longue, bien que la littérature montre que ces effets restent faibles sur des échantillons à base de GaN [168].

### 4.4.1 Résultats sur LQW

La figure 4.15 présente la lame TEM utilisée pour acquérir les cartographies sur l'échantillon LQW. L'image HAADF de l'échantillon est présentée sur la figure 4.15a, accompagnée de la cartographie d'épaisseur en figure 4.15b obtenue par EELS. Les épaisseurs absolues de l'échantillon

sont déterminées à partir du libre parcours moyen inélastique  $\lambda_i = 120$  nm, calculé par le modèle de Iakoubovskii [169, 170] pour un angle de collection supérieur à 50 mrad. Deux fenêtres sont réalisées sur l'échantillon pour avoir accès à différentes épaisseurs, et en étudier l'impact sur les résultats obtenus. Pour conserver les précautions prises avec la préparation EDX et ne pas ombrager les détecteurs (voir section 2.1), les différences d'épaisseurs sont réalisées sur la face opposée aux détecteurs EDX, en gardant plane celle exposée au faisceau d'électrons.

La figure 4.16 présente les résultats obtenus sur l'échantillon LQW dans une zone d'environ 30 nm d'épaisseur. La figure 4.16a montre l'image HAADF résultante du réalignement des images acquises, ainsi que les cartographies élémentaires périodisées obtenues à partir des raies de Ga K, N K et Al K extraites des images hyperspectrales. Un filtre appliqué dans l'espace de Fourier est ajouté dans la partie basse des cartographies élémentaires pour souligner l'emplacement des colonnes atomiques. L'image HAADF présente un très faible contraste entre le puits et la barrière à ces échelles, signe du peu de différence de composition. À l'inverse, les cartographies élémentaires permettent d'observer distinctement la transition entre les deux couches. La structure cristalline est clairement identifiable pour les trois raies étudiées, même pour l'aluminium faiblement concentré et pour l'azote émettant des rayonnements de faible énergie. Les profils d'intensité projetés présentés en figure 4.16b confirment ces observations, où l'on distingue clairement les oscillations d'intensité entre les colonnes atomiques pour tous les éléments chimiques. La transition du signal d'aluminium entre le puits et la barrière montre une progressive augmentation du signal. On constate qu'une intensité significative d'aluminium est mesurée dans le puits, correspondant à environ  $13,5 \pm 3,0\%$  du signal total mesuré dans la barrière. Le détail de calcul des échelles d'incertitudes seront données en section 4.5.3. La figure 4.16c illustre ces observations en représentant l'évolution de la raie d'Al K moyennée sur trois différentes zones de l'échantillon : dans la barrière d'AlGaN, à l'interface et dans le puits. Nous observons une décroissance importante de l'intensité de la raie, avec un pic faiblement discernable mais significatif au-dessus du fond continu dans le spectre tiré du puits.

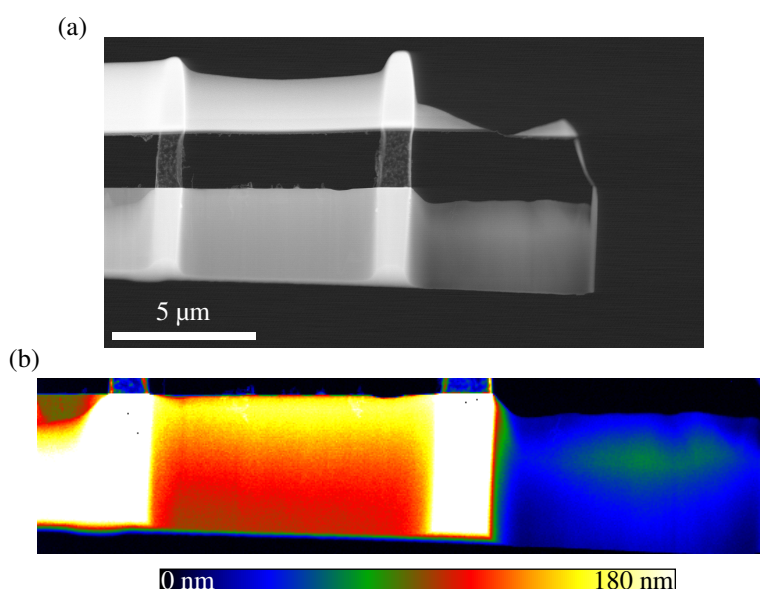


FIGURE 4.15 – Lamé TEM réalisée sur l'échantillon LQW. (a) Image HAADF et (b) cartographie d'épaisseur obtenue par EELS. On observe distinctement les trois zones d'épaisseurs différentes réalisées pour en étudier l'impact sur les résultats EDX.

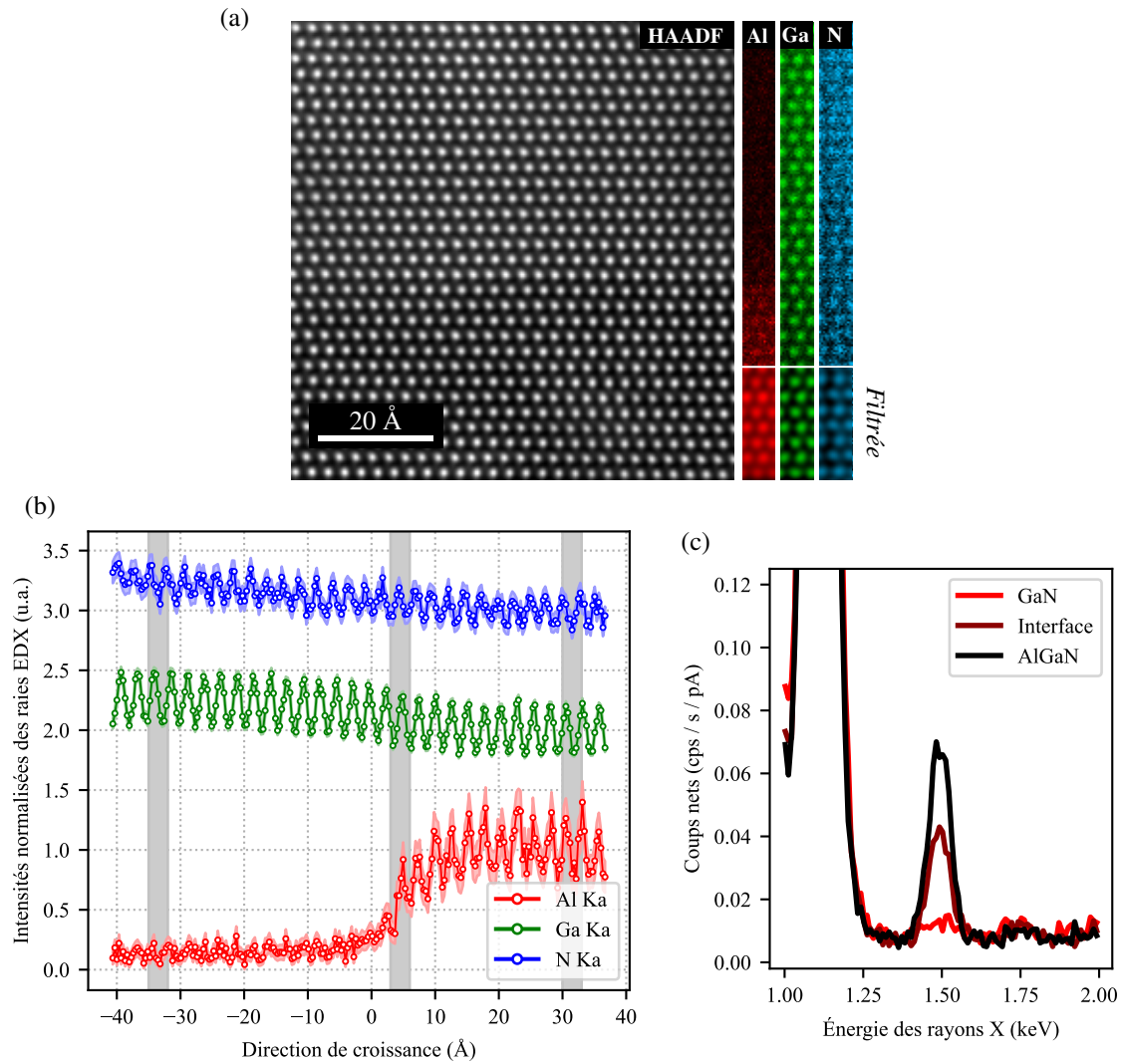


FIGURE 4.16 – Analyse HR-EDX d’une interface AlGaIn/GaN obtenue sur les puits quantiques de l’échantillon LQW. (a) Image HAADF sommée et cartographies élémentaires d’Al, Ga et N périodisées sur une maille cristalline. (b) Profils d’intensité EDX projetés perpendiculairement à l’interface. (c) Évolution de la raie Al K du spectre EDX sur les trois zones identifiées en (b), montrant les différences détectées entre la couche d’AlGaIn, l’interface AlGaIn/GaN et le centre du puits quantique de GaN.

Les interprétations de l’origine de ce signal d’aluminium dans des puits si larges sont multiples. Le spectre étant mesuré à plus de 3 nm de l’interface, nous faisons l’hypothèse que le faisceau ne peut propager jusqu’à la couche barrière sur un échantillon aussi fin, hypothèse que nous vérifierons par simulation dans le chapitre suivant. En parallèle, il est habituel d’observer en EDX un rayonnement parasite significatif, provenant de l’ionisation d’atomes des éléments de la chambre du microscope, de la grille de support, voire de l’échantillon lui-même. Les constructeurs ont réalisé d’importants efforts dans la géométrie des détecteurs ou des grilles pour limiter ces effets [8, 171]. On peut ajouter à cela des phénomènes de fluorescence secondaire, c’est-à-dire d’ionisation des atomes par les rayonnements X primaires. Pour comprendre si ces effets sont bien à l’origine du signal détecté, nous comparons les résultats obtenus avec des mesures réalisées sur

une zone plus épaisse de l'échantillon, d'environ 120 nm d'épaisseur (figure 4.17). L'augmentation relative de signal dans la barrière est attendue, conséquence de la plus grande quantité d'atomes présents sous le faisceau d'électrons. En revanche, on observe que le rayonnement mesuré dans le puits est presque identique à celui obtenu dans l'échantillon de 30 nm d'épaisseur, avec une augmentation relativement moins importante que dans la barrière. Le rayonnement parasite émis dans la chambre est en effet peu impacté par l'épaisseur de l'échantillon étudié, confirmant qu'il s'agit d'un effet à grande échelle spatiale dépendant avant tout de la géométrie du microscope et de la manière dont sont collectés les rayons X. Nous considérerons cet aspect des résultats pour l'interprétation quantitative des données dans la prochaine section.

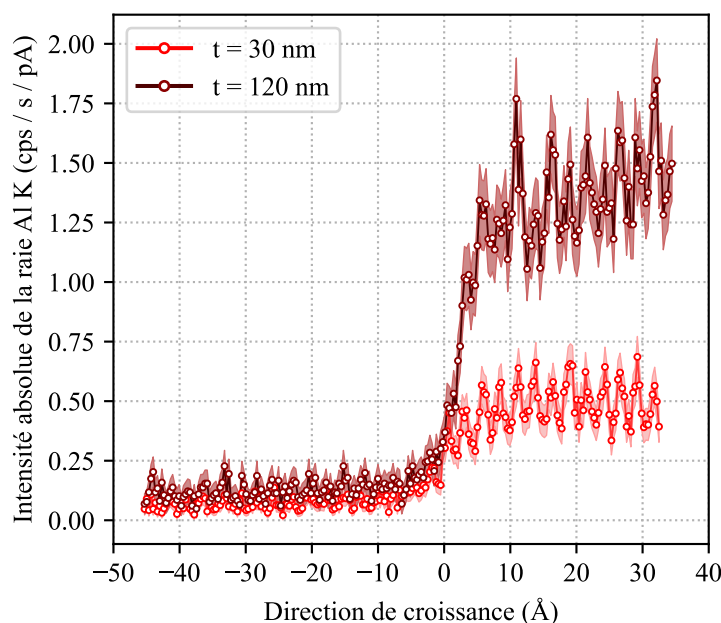


FIGURE 4.17 – Comparaison des profils d'intensités de la raie Al K respectivement obtenus sur des échantillons de 30 et 120 nm d'épaisseurs.

#### 4.4.2 Résultats sur GRINSCH

L'échantillon préparé pour l'étude de la structure GRINSCH est présenté en figure 4.18. L'image BSE (*Backscattered Electrons*) en figure 4.18a témoigne de l'unique fenêtre d'épaisseur réalisée sur la lame, avec un gradient progressif du bas vers le haut pour assurer à la fois une bonne tenue mécanique du matériau. Comme on peut le voir sur la figure 4.18b, l'ensemble de la zone occupée par les puits quantiques possède une épaisseur homogène d'environ 30 nm, similaire à la zone étudiée sur l'échantillon LQW.

Les analyses HR-EDX d'un unique puits de 1,5 nm de large sont présentées en figure 4.19. Une attention a été portée en amont de l'acquisition pour choisir une portion du puits particulièrement régulière, à l'image de ce qui a été obtenu en section 4.2. On s'assure ainsi que la rugosité latérale sur le flanc du puits impacte au minimum la mesure du gradient de concentration dans la projection. Les cartographies élémentaires présentées en figure 4.19a montrent clairement la déplétion d'aluminium observée au centre du puits. Le contraste des colonnes atomiques est similaire

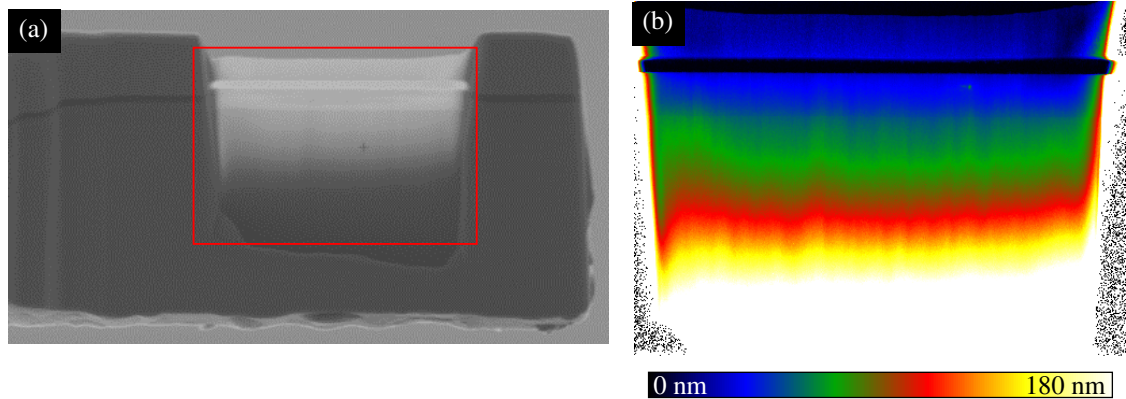


FIGURE 4.18 – Lame TEM réalisée sur l'échantillon GRINSCH. (a) Image SEM-BSE et (b) cartographie d'épaisseur obtenue par EELS.

à celui obtenu sur l'autre échantillon, comme en témoigne les variations périodiques des profils d'intensités de la figure 4.19b. Notons que les amplitudes inter-colonnes obtenues sur les trois raies sont du même ordre de grandeur que celles observées sur la figure 4.16b. La transition entre les barrières et le puits semble plus progressive que pour l'échantillon LQW, et est différente entre les deux interfaces. Les colonnes atomiques sont clairement résolues aux interfaces, ainsi que (de manière plus surprenante) au centre du puits. L'intensité moyenne mesurée s'élève à  $20,2 \pm 4,0\%$  par rapport au signal émis dans les barrières, significativement supérieure au rayonnement parasite mesuré au milieu des larges puits de GaN de l'échantillon LQW.

Les spectres moyennés sur les différentes zones de la structure confirment cette observation (figure 4.19c). Les intensités de la raie d'Al K détectées dans les barrières d'AlGaN entre LQW et GRINSCH sont très proches. Ce résultat confirme à la fois que les échantillons possèdent des épaisseurs similaires, mais surtout que les analyses réalisées d'un échantillon à un autre sont quantitativement comparables. En revanche, la raie mesurée au milieu du puits de GaN de GRINSCH se détache clairement du fond continu, de manière beaucoup plus marquée que pour l'échantillon LQW. Nous observons donc une production de rayons X significativement plus élevée dans les puits de GRINSCH que celle observée dans LQW.

La différence de signal que nous venons de mettre en évidence est délicate à mesurer, et de nombreuses vérifications sur la méthode d'acquisition et la procédure de traitement des données ont dû être réalisées en ce sens. Comprendre l'origine de ce signal est une étape clé pour caractériser la structure, et connaître la composition chimique au centre du puits et aux interfaces. Pour répondre à cette question, nous emploierons les outils de simulation présentés au premier chapitre dans l'objectif de déterminer les caractéristiques de ces puits. Avant de passer à cette étape, nous cherchons à quantifier l'effet de ce signal d'aluminium sur la composition chimique des puits.



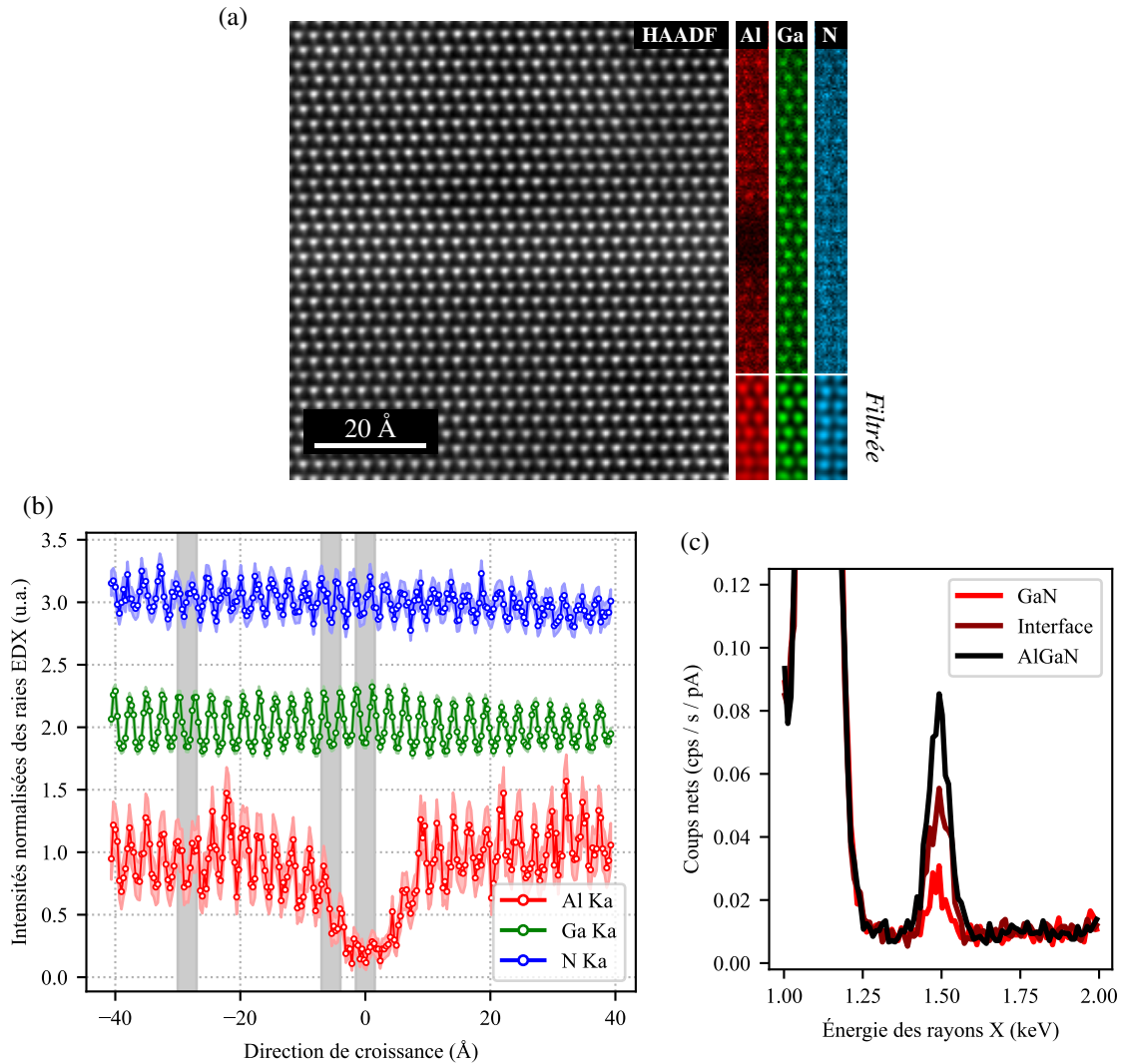


FIGURE 4.19 – analyse HR-EDX d'un puits quantique de 1,5 nm de large obtenue sur l'échantillon GRINSCH. (a) Image HAADF sommée et cartographies élémentaires d'Al, Ga et N périodisées sur une maille cristalline. (b) Profils d'intensité EDX projetés perpendiculairement à l'axe de croissance. (c) Évolution de la raie Al K du spectre EDX sur les trois zones identifiées en (b), montrant les différences détectées entre la couche d'AlGaN, l'une des interfaces AlGaN/GaN et le centre du puits quantique de GaN.



## 4.5 Quantification chimique à haute résolution des puits quantiques

À l'image de ce qui a été montré au chapitre 2, la quantification des alliages d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est réalisée par utilisation des facteurs  $\zeta$ . En raison de la faible énergie de la raie d'azote, fortement affectée par les effets d'absorption, l'utilisation de cette méthode est ici indispensable. Après avoir présenté les résultats de calibration des facteurs  $\zeta$ , nous déterminerons dans quelle mesure les effets de canalisation impactent les mesures quantitatives dans ces systèmes. Enfin, après un rappel des différentes sources d'incertitudes et une présentation sur la manière de les considérer, nous présenterons les profils de quantification obtenus sur les deux échantillons étudiés.

### 4.5.1 Calibrations des facteurs $\zeta$

Les facteurs  $\zeta$  des raies d'Al K, Ga K et N K sont calibrés à partir de la méthode développée par Robin [80], comme présenté dans la section 2.2. Les facteurs sont extraits à partir de mesures réalisées sur des lames FIB de GaN et d'AlN purs. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.2. Notons que les matériaux utilisés nous permettent de comparer les facteurs obtenus indépendamment pour la raie K de l'azote sur deux systèmes différents. L'écart relatif mesuré est d'environ 2%, une différence d'autant plus petite que la raie N K est particulièrement difficile à étudier en EDX, pour toutes les raisons évoquées précédemment. Ces résultats témoignent de l'excellente précision de l'approche expérimentale utilisée pour calibrer ces facteurs.

Raies de transition	Al K	Ga K	N K
Facteurs $\zeta$ expérimentaux ( $\text{kg}/\text{m}^2$ )	AlN	$109,2 \pm 4,4$	$119,2 \pm 3,1$
	GaN	$216,6 \pm 5,6$	$121,7 \pm 3,7$

TABLE 4.2 – Facteurs  $\zeta$  expérimentaux des raies Al K, Ga K et N K calibrés sur lames FIB d'AlN et de GaN purs.

En comparaison, les valeurs théoriques des facteurs calculées à partir de l'équation 2.1 sont données dans le tableau 4.3. Les sections efficaces d'émission globale à 200 kV ( $Q \cdot \omega$ ) des raies Al K, Ga K et N K sont respectivement évaluées à  $8,30 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-2}$ ,  $10,02 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-2}$  et  $4,52 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-2}$  [83]. Les efficacités de détection respectives sont données à 99,4%, 98,2% et 82,3% [84]. Les valeurs prévues par la théorie s'éloignent significativement des calibrations expérimentales, excepté pour la valeur de N K comprise entre les deux calibrations réalisées sur AlN et GaN. Ces écarts soulignent l'importance de directement calibrer les facteurs dans les microscopes pour minimiser les incertitudes sur les résultats quantitatifs.

Raies de transition	Al K	Ga K	N K
Facteurs $\zeta$ théoriques ( $\text{kg}/\text{m}^2$ )	104,4	226,2	120,2

TABLE 4.3 – Facteurs  $\zeta$  théoriques des raies Al K, Ga K et N K calculées à partir de l'équation 2.1.

### 4.5.2 Mesure des effets de canalisation

Les dimensions des puits quantiques étudiés étant de quelques plans atomiques de largeur, il est nécessaire d'observer ces structures le long d'un axe de zone. Comme nous avons pu le voir dans les chapitres 1 et 2, les phénomènes de canalisation peuvent être à l'origine d'importantes fluctuations sur la production de rayons X, et donc sur les résultats de quantification. Avant de présenter les résultats obtenus à partir des profils d'intensités à l'échelle atomique, nous cherchons à vérifier dans quelles proportions ces effets de canalisation vont impacter les résultats quantitatifs.

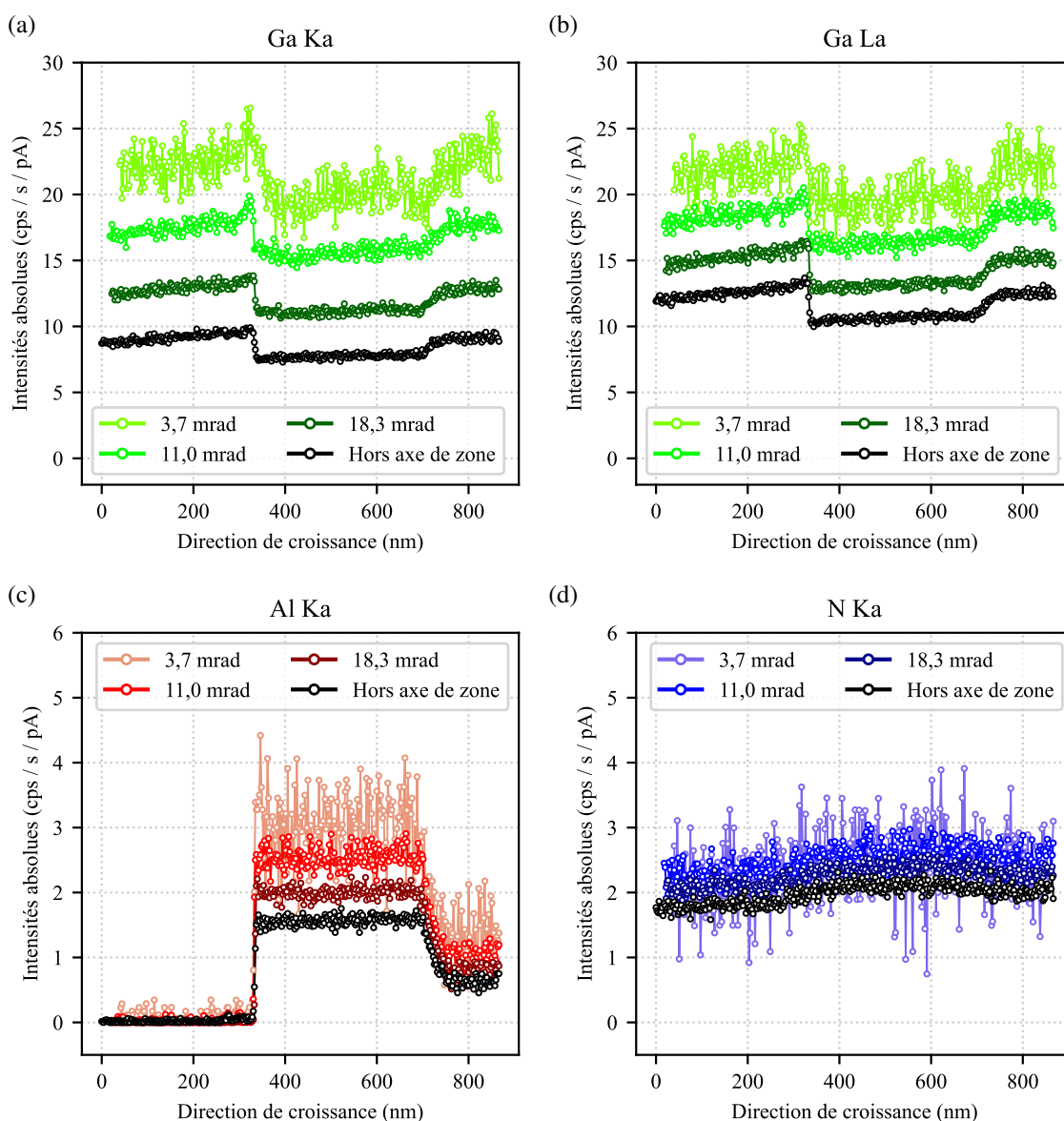


FIGURE 4.20 – Évolution de l'intensité EDX mesurée sur la structure GRINSCH. Chaque graphe montre les résultats obtenus en position hors axe de zone (noir), en comparaison des mesures en position d'axe de zone pour les trois angles de convergence (3,5 mrad, 11 mrad et 18,3 mrad) étudiés. Profils d'intensités pour les raies (a) Ga K, (b) Ga L, (c) Al K et (d) N K.

Pour cela, nous étudions les variations d'intensité EDX produites en étudiant l'ensemble des couches qui composent la structure de l'échantillon GRINSCH (figure 4.4). Ce dernier possède de larges couches nominales de GaN et d'AlGaIn de différentes concentrations, permettant d'évaluer l'impact de la composition sur les résultats. Deux cartographies sont acquises, une en position d'axe de zone (ZA), l'autre tiltée à plus de  $3^\circ$  pour sortir des conditions de diffraction dynamique. L'impact de l'angle de convergence est considéré, en répétant l'expérience avec trois valeurs de  $\alpha$  différentes, à savoir 3,7 mrad, 11,0 mrad et 18,3 mrad. Le changement du diaphragme C2 réalisé pour obtenir ces différents angles impacte aussi les courants de sonde, dont les valeurs s'élèvent respectivement à 11, 98 et 274 pA. Pour optimiser le SNR, les résultats sont projetés dans la direction parallèle à l'axe de croissance.

La figure 4.20 montre l'évolution des intensités EDX mesurées pour les raies de Ga K et L, Al K et N K. Il est possible de comparer les mesures réalisées hors axe de zone et celles en axe de zone, pour les différents angles de convergence mentionnés. La même tendance est observée pour les 4 raies de transition étudiées. Les intensités mesurées en ZA sont systématiquement supérieures à celles mesurées hors ZA, et l'effet est d'autant plus important que l'angle de convergence est réduit. Notons le fort impact de la réduction du courant pour la sonde de 3,7 mrad, donnant lieu à des résultats beaucoup plus bruités. À l'instar des résultats sur SiGe (section 2.2.4), les écarts d'intensité dépendent de la raie considérée.

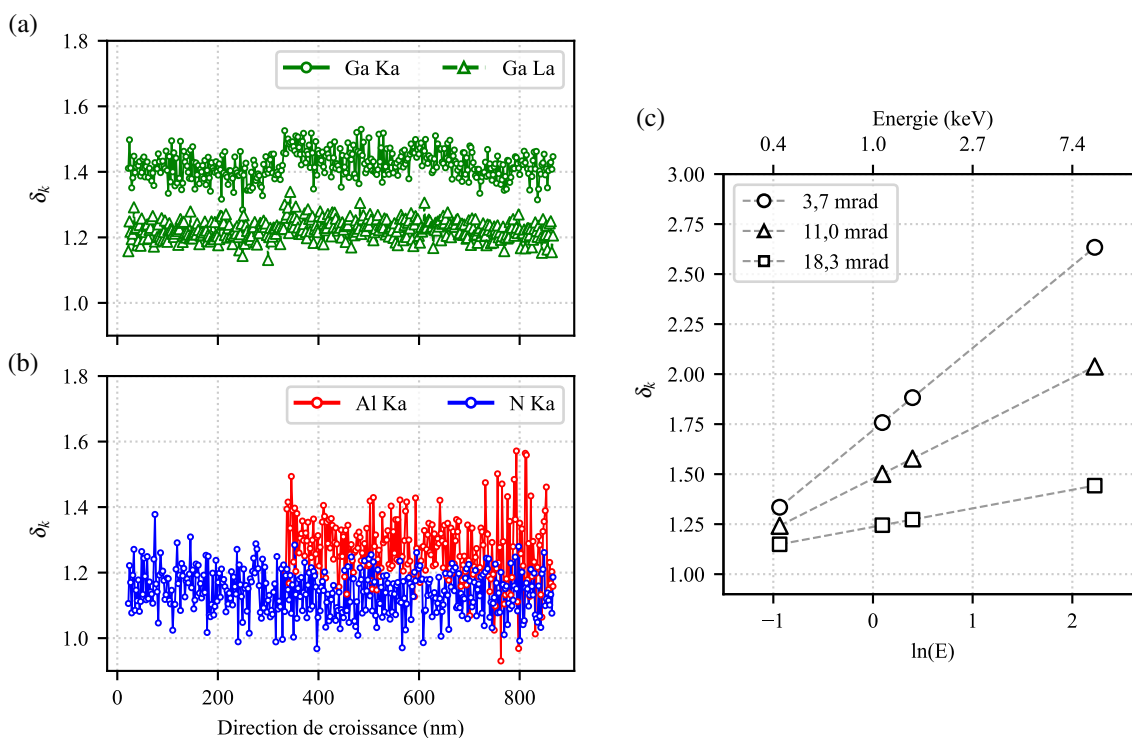


FIGURE 4.21 – (a-b) Évolution du facteur de canalisation  $\delta_k$  sur l'ensemble de l'hétérostructure GRINSCH pour les quatre raies d'émission étudiées, avec  $\alpha = 18,3$  mrad. (c) Évolution du facteur de canalisation moyen en fonction de l'énergie  $E_k$  du rayonnement X, pour les différents angles de convergence étudiés.

Pour quantifier ces différences, les figures 4.21a-b présentent un exemple de mesure des coefficients de canalisation  $\delta_k$ , dont l'usage a été introduit dans la section 2.2.4 (équation 2.2), pour les mesures réalisées avec  $\alpha = 18,3$  mrad. Pour toutes les différentes raies d'énergie étudiées, on constate le rapport reste relativement constant sur l'ensemble de l'hétérostructure, alors même que les couches possèdent des concentrations différentes. Notons que ces changements de composition ne sont pas assez importants pour conclure sur la dépendance ou non des facteurs de canalisation avec la concentration en aluminium de l'alliage. L'impact de l'angle de convergence sur la mesure des facteurs est illustré par la figure 4.21c. On constate que les facteurs suivent une relation exponentielle avec l'énergie du rayonnement X associé. L'impact de l'angle de convergence est clairement mis en évidence, avec une réduction des effets de canalisation lorsque sa valeur augmente.

À faible angle de convergence, nous observons une très forte différence de facteur de canalisation entre N K ( $\delta = 1,33$ ) et Ga K ( $\delta = 2,64$ ), engendrant de possibles écarts sur les résultats quantitatifs. Pour évaluer cet effet avec précision, nous choisissons d'étudier les variations de concentration mesurées dans le substrat de GaN en appliquant la méthode des facteurs  $\zeta$ . Du fait de la stoechiométrie du composé, il s'agit en effet d'un matériau modèle pour détecter les écarts de concentration possibles. Les résultats de quantification sont moyennés dans la couche de GaN.

La figure 4.22 présente l'écart relatif de composition (en %) mesuré par rapport à la stoechiométrie du composé, en fonction des conditions de diffraction (ZA et hors ZA) et de l'angle de convergence. Lorsque le cristal est tilté hors des conditions de diffraction dynamiques, les écarts sont fortement restreints, avec en moyenne moins de 2% d'écart relatif par rapport à la concentration nominale. Cette incertitude déterminée expérimentalement est supérieure à celles constatée dans les systèmes SiGeSn, ce qui s'explique en particulier par la difficulté d'extraire la raie N K et la sensibilité de cette dernière aux phénomènes d'absorptions.

En parallèle, les résultats obtenus en axe de zone montrent des écarts significativement éloignés de la composition de référence. La mesure quantitative est particulièrement éloignée de la valeur de référence à faible angle de convergence, où les effets de canalisation sont les plus impactants, et tend à diminuer rapidement lorsque  $\alpha$  augmente. Au-delà de 11 mrad, l'écart relatif

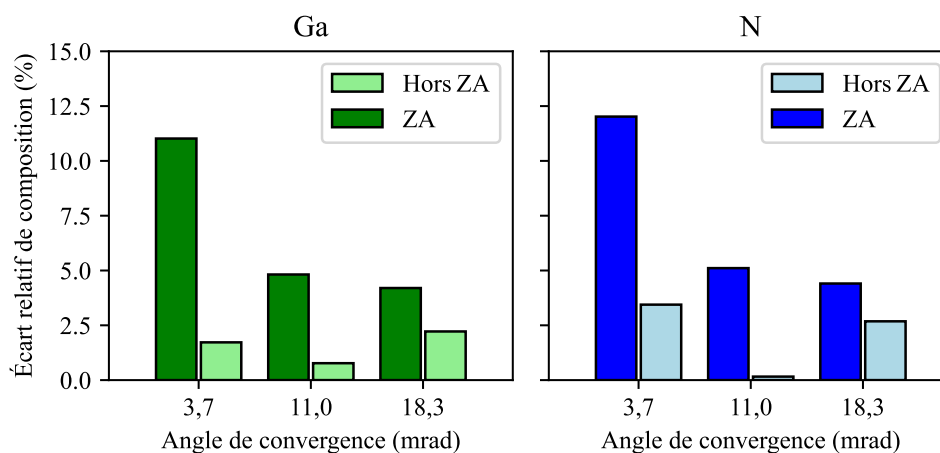


FIGURE 4.22 – Écart de composition mesuré sur un substrat stoechiométrique de GaN, en fonction de l'angle de convergence et des conditions de diffraction.

mesuré sur les deux éléments chimiques avoisine les 4%, légèrement au-dessus de ce qui était mesuré hors ZA. Nous constatons donc que les effets de canalisation, bien que donnant lieu à une forte augmentation de production de rayons X, n'impacte que très peu la composition chimique mesurée sur les nitrures. Pour les analyses à haute résolution, cet écart mesuré en raison des effets de canalisation seront pris en compte dans le calcul final des incertitudes.

### 4.5.3 Détermination des incertitudes

Les sections précédentes ont mis en évidence un certain nombre de sources d'erreurs sur la quantification qui peuvent significativement impacter la précision des résultats. Avant de présenter les résultats de quantification obtenus sur les structures de puits, nous résumons la contribution de ces différentes sources d'erreurs pour déterminer le calcul de l'incertitude sur les concentrations obtenues. Nous identifions un total de 4 sources principales d'erreurs :

1. **Les variations statistiques de mesure  $\Delta I$** , liées au nombre de coups restreint obtenu pour chaque raie étudiée. Cette incertitude concerne en premier lieux la mesure de l'intensité nette  $I^{net}$  des raies, c'est-à-dire du nombre de coups situé au-dessus de fond continu présent dans le spectre. La valeur de l'incertitude est ainsi donnée par la relation  $\Delta I^{net} = \sqrt{I^{net} + 2I^{bck}}$ , où  $I^{bck}$  correspond à l'intensité du *bremsstrahlung* retiré.
2. **L'incertitude sur les valeurs des facteurs  $\Delta\zeta$** , renseignées dans le tableau 4.2. Ces écarts sont en grande partie liés aux variations statistiques de mesure lors de la calibration expérimentale, ainsi que de l'erreur sur la détermination de l'épaisseur massique au SEM.
3. **La différence d'intensité mesurée entre Esprit et Python  $\Delta I^{Q/P}$** , discutée dans la section 4.3.3. Le changement de procédure pour extraire les intensités de raies amène une faible incertitude systématique de mesure, évalué à environ 2% par rapport à l'intensité extraite sous Esprit.
4. **Les effets de canalisation  $\Delta C^{ch}$** , dont nous venons de donner une approximation relative directement sur la mesure de la concentration dans GaN d'environ 4%.

En considérant toutes ces incertitudes, et à partir de la définition des facteurs  $\zeta$  donnée par l'équation 1.18, nous définissons l'incertitude relative des résultats de quantification comme la somme des différentes contributions identifiées :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta I^{net}}{I^{net}} + \frac{\Delta\zeta}{\zeta} + \frac{\Delta I^{E/V}}{I^E} + \frac{\Delta C^{ch}}{C^{ch}} \quad (4.1)$$

L'application de cette formule est ainsi directement réalisée sur les résultats présentés dans la section suivante. Pour donner un intervalle de mesure précis à 90%, les résultats quantitatifs seront renseignés avec une incertitude de  $2\Delta C$  autour de la valeur de concentration mesurée en chaque point.

### 4.5.4 Quantification des puits quantiques

La figure 4.23 présente les résultats de quantification obtenus sur l'échantillon LQW pour les trois éléments chimiques d'intérêt, à partir des profils d'intensité de la figure 4.16 acquis sur l'échantillon de 30 nm d'épaisseur. Nous pouvons observer de fortes oscillations périodiques de la composition de gallium et d'azote, liées à la structure cristalline du matériau. Ces oscillations

sont en grande partie masquées dans le cas de de l'aluminium. En effet, ces alliages étant fortement concentrés en gallium, l'intensité détectée d'Al K est relativement très faible par rapport aux autres éléments chimiques. Le bruit qui en résulte aura donc tendance impacter plus fortement les éléments de faibles concentrations. Les résultats de quantification montrent une composition en azote relativement constante sur l'ensemble du profil, dont la valeur s'élève à 49,3 %at.. Sur ces matériaux stoechiométriques, l'azote joue un rôle pour évaluer la justesse des résultats, c'est-à-dire de la capacité de la mesure à être proche de la composition réelle. Le faible écart obtenu avec la composition nominale de 50 %at. atteste donc de la cohérence de la démarche utilisée pour quantifier ces systèmes, et notamment l'utilisation des modèles d'absorptions avancés présentés en section 2.2.3.

D'autre part, l'évolution de l'aluminium à l'interface nous confirme que la transition entre la couche barrière et le puits se fait de manière progressive sur une distance d'environ 12 Å. Les incertitudes de mesures calculées à partir de l'équation 4.1 et mis en évidence sur le profil d'aluminium attestent de la bonne précision des mesures, malgré la faible intensité des rayonnements étudiés à ces échelles de grandissement et pour des concentrations aussi basses. Une concentration moyenne de  $5,9 \pm 1,0$  %at. d'aluminium est mesurée, légèrement au-dessus de la composition nominale d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}^2$ . Dans le puits de GaN, la concentration moyenne d'aluminium détectée s'élève à  $0,5 \pm 0,2$  %at.. Rappelons qu'il s'agit ici du rayonnement d'origine parasite identifié à partir de ces structures à grands puits, comme discuté dans la section 4.4.1. L'incertitude sur cette mesure, bien que relativement importante, atteste de la possibilité d'évaluer l'impact de ce rayon-

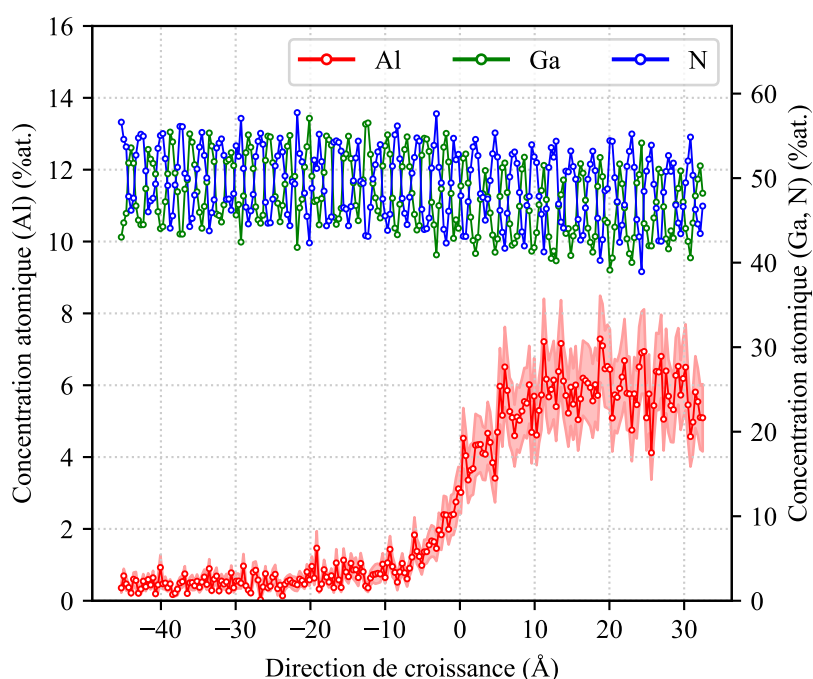


FIGURE 4.23 – Profil de quantification chimique à l'interface GaN/AlGaN de l'échantillon LQW.

2. Pour éviter toute confusion, nous attirons l'attention sur la différence entre la composition absolue  $C_{Al}$  mesurée en EDX et donnée en %at., avec la composition relative  $x$  d'aluminium par rapport aux éléments du groupe III des alliages de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Ici, la concentration en azote étant toujours égale à 50 %at., nous avons une simple relation donnée par  $C_{Al} = x/2$ .

nement sur la quantification et donc de la possibilité de le prendre en compte dans la détermination des concentrations des puits quantiques, et notamment dans le cas des structures de quelques plans atomiques présents dans la zone active de GRINSCH. Notons que cette concentration parasite impacte aussi la mesure réalisée dans les barrières, expliquant en partie la surestimation de la concentration mesurée par rapport à la composition nominale en aluminium.

Les échantillons LQW et GRINSCH étudiés ayant des épaisseurs et des structures proches, nous émettons ainsi l'hypothèse que la proportion de rayonnement parasite émise est similaire pour les deux analyses. Ainsi, les résultats quantitatifs de l'échantillon GRINSCH présentés en figure 4.24 tiennent compte de ce rayonnement, dont la valeur moyenne mesurée dans le puits de LQW a été retranchée sur l'ensemble du profil. Notons que cette opération engendre une nouvelle source d'erreur statistique  $\Delta I^{SP}/I^{SP}$  qui est intégrée au calcul d'incertitude, donnée par l'équation 4.1.

La concentration d'azote mesurée sur l'ensemble de la structure s'élève à 48,9 %at., légèrement en-deçà de la valeur nominale attendue. Les deux barrières situées de part et d'autres du puits possèdent des concentrations très proches, respectivement mesurées à  $5,1 \pm 1,7$  %at. et  $5,8 \pm 1,9$  %at. Notons que l'erreur engendrée par le retrait du rayonnement parasite, nécessaire pour étudier la présence d'aluminium dans le puits, augmente de manière importante l'incertitude relative sur la mesure des barrières. Les deux interfaces que possède le puits avec les barrières semblent présenter des gradients légèrement différents, mais les incertitudes de mesure ne nous permettent pas de déterminer si cette observation est réellement significative. Notons néanmoins que ce genre d'asymétrie a déjà pu être observée dans ces systèmes [172]. En revanche, comme nous l'avons précisé en section 4.4.2, une intensité significative d'aluminium est mise en évidence au milieu des puits, même après considération du rayonnement parasite. Une concentration d'aluminium est ainsi mesurée à hauteur de  $0,8 \pm 0,3$  %at.

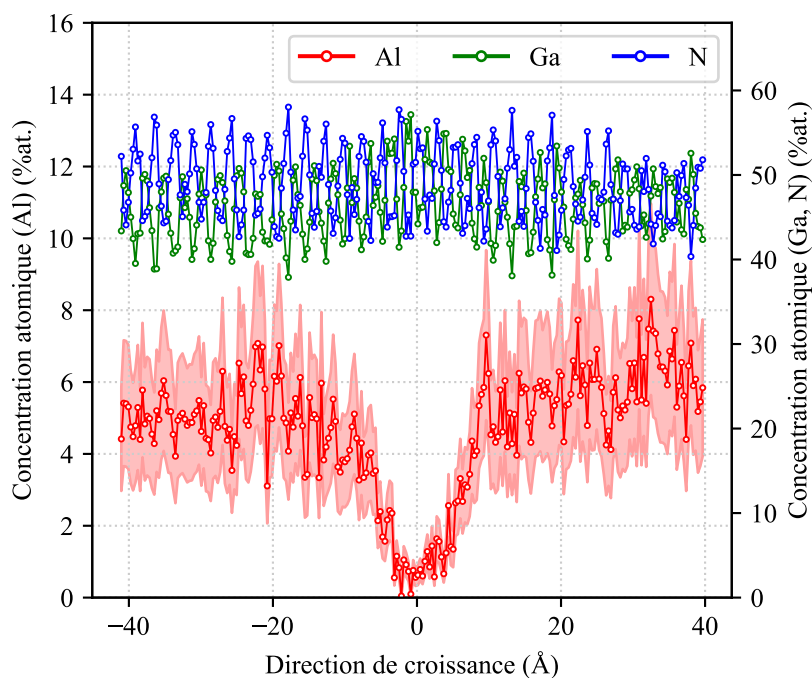


FIGURE 4.24 – Profil de quantification chimique du puits de GaN de l'échantillon GRINSCH.

## 4.6 Conclusion

Dans ce quatrième chapitre, nous présentons les résultats de caractérisation d'alliages de la famille III-N utilisés dans des dispositifs d'émission ultraviolet. Pour contrôler les propriétés de ces derniers, l'objectif est de pouvoir évaluer de la qualité structurale et chimique des puits quantiques intégrant la zone active. Une première analyse HAADF a permis d'identifier l'échantillon possédant une très faible rugosité sur les flancs des puits quantiques, critère indispensable pour éviter tout artefact dans la projection des images hyperspectrales. En raison de la faible dimension de ces nanostructures (de l'ordre du nanomètre), un travail de mise en place d'une méthode robuste d'analyse EDX à haute résolution a été nécessaire, notamment pour comparer les différents échantillons étudiés. Une présentation détaillée de l'acquisition et du post-traitement des données est présentée, donnant la possibilité de réaliser ces analyses de manière routinière.

Les résultats mettent ainsi en évidence (i) un certain gradient de concentration chimique aux interfaces des puits et des barrières sur environ 2 couches atomiques, et (ii) un rayonnement significatif d'aluminium détecté au centre des couches minces de GaN. La quantification de ce rayonnement estime à hauteur de 1 %at. la concentration en aluminium dans le puits, une valeur suffisamment haute pour modifier les propriétés d'émission de ces structures. Pour ces deux observations, la question de la propagation de la sonde dans la lame TEM se pose. L'enjeu est de savoir si cet effet est suffisamment important pour que les électrons puissent interagir avec les couches adjacentes et émettre un rayonnement X factice, et dans quelle mesure les résultats obtenus sont représentatifs de la structure des couches étudiées. Pour répondre à cette question, les outils de simulation de la propagation de la sonde seront utilisés au chapitre 5 pour interpréter les résultats obtenus.





# 5

## Simulation de l'origine spatiale du signal EDX

---

*Les résultats de quantification chimique obtenus sur les puits quantiques de l'échantillon GRINSCH nous ont permis de mettre en évidence une mesure d'environ 1 %at. dans le puits. Ces résultats prennent compte du rayonnement parasite du microscope, mais ignorent les phénomènes de diffusion de la sonde, dont les effets peuvent avoir de réelles conséquences à ces échelles. Dans ce chapitre, nous cherchons à savoir si les conditions d'analyse utilisées permettent d'évaluer correctement la structure des puits quantiques étudiés. Après une introduction sur les spécificités de la simulation de nanostructures, nous présenterons les résultats de simulation de propagation et de production de rayons X dans le matériau étudié. Nous confronterons ainsi différents modèles de structures aux résultats expérimentaux pour déterminer la répartition des espèces chimiques dans le puits. La dernière partie sera consacrée aux implications et aux conséquences des résultats présentés aux chapitres 4 et 5 sur les propriétés du laser, notamment par comparaison avec des techniques de caractérisation optique.*

---

### Sommaire

---

<b>5.1 Simulation multislice des nanostructures</b>	<b>131</b>
5.1.1 Création des super-maillles	131
5.1.2 Impact de la taille de la super-maille	133
<b>5.2 Propagation de l'onde électronique dans le puits quantique</b>	<b>135</b>
<b>5.3 Simulation des cartographies HR-EDX</b>	<b>143</b>
5.3.1 Détermination des conditions optimales de simulation	143
5.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux	145
<b>5.4 Apport de la caractérisation de la qualité structurale des puits pour le développement des dispositifs de photonique</b>	<b>150</b>
5.4.1 Impact de la fluctuation d'épaisseur des puits sur les propriétés d'émission	150
5.4.2 Analyses HR-EDX couplées aux simulations de propagation de sonde : un outil potentiel pour l'étude de la structure de bande des puits quantiques	154
<b>5.5 Conclusion</b>	<b>157</b>

---

## 5.1 Simulation *multislice* des nanostructures

La première étape de la simulation de la propagation de l'onde dans un échantillon passe par la création d'un modèle théorique rendant compte de la structure cristalline étudiée. Ce modèle, appelé super-maille, est le support qui nous permettra de représenter l'emplacement et la nature des atomes qui constituent notre échantillon. Inévitablement, cette super-maille possède des dimensions spatiales limitées, ce qui peut entraîner des artefacts significatifs. Ainsi, pour correctement interpréter les résultats de simulation obtenus sur les nanostructures étudiées, nous introduisons dans cette section les notions de calcul numérique utilisées dans l'approche *multislice*. Nous commencerons par présenter la démarche utilisée pour construire le modèle des puits quantiques étudiés, avant de détailler les aspects techniques de la simulation.

### 5.1.1 Création des super-mailles

L'une des étapes clé dans la simulation de la transmission de l'onde électronique par l'échantillon consiste à renseigner une représentation correcte de sa structure cristalline. Comme décrit dans la section 1.3.3, la modèle *multislice* opère une division de l'échantillon en plusieurs coupes dans la direction de propagation, et projette les potentiels électrostatiques des atomes pour en tirer les fonctions de transmission utilisées par l'algorithme (voir équations 1.22 et 1.24). Ces équations font notamment intervenir des produits de convolution, réalisés numériquement par l'utilisation d'algorithmes de transformée de fourrier rapide (*Fast Fourier Transform*, FFT). Or, le processus impose que la grille numérique utilisée dans le calcul possède des dimensions rectangulaires dans les directions  $x$  et  $y$  de l'espace, c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire à l'axe de propagation. Dans la pratique, cette condition n'est *a priori* pas garantie pour les différentes espèces cristallographiques. Cela dépend à la fois de la structure cristalline, mais aussi de l'axe de zone d'observation. Dans  $\mu$ STEM, il n'est ainsi pas possible - à notre connaissance - de directement renseigner une structure dont les vecteurs unitaires ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ) ne soient pas orthogonaux, ou observée selon un axe non colinéaire à l'un de ces vecteurs, excluant un nombre important de matériaux. Pour respecter cette contrainte numérique, il est donc nécessaire de redéfinir la structure suivant une nouvelle maille ( $\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b}'$ ,  $\mathbf{c}'$ ) à vecteurs unitaires orthogonaux.

La figure 5.1 présente une illustration de cette problématique dans le cas du GaN et de sa structure hexagonale. Alors que le vecteur  $\mathbf{c}$  est bien orthogonal à l'axe de zone d'observation [11-20], les vecteurs  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$  ne sont pas coplanaires au plan de propagation, et ne respectent donc pas les conditions présentées ci-dessus. Une nouvelle maille (représentée en rouge) vient donc redéfinir la structure. La première étape de cette transformation consiste à trouver les vecteurs qui définissent la base du nouveau repère ( $\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b}'$ ,  $\mathbf{c}'$ ). Le premier vecteur de cette maille  $\mathbf{a}'$  est arbitrairement défini par l'axe de zone choisi pour l'observation. Les deux autres vecteurs  $\mathbf{b}'$  et  $\mathbf{c}'$  doivent respecter les conditions suivantes :

- $\mathbf{b}'$  et  $\mathbf{c}'$  sont orthogonaux à  $\mathbf{a}'$  ;
- $\mathbf{b}'$  et  $\mathbf{c}'$  sont orthogonaux entre eux ;
- $\mathbf{b}'$  et  $\mathbf{c}'$  sont des directions de forte périodicité du cristal.

S'il est très facile de trouver un couple de vecteurs qui remplissent les deux premiers critères, quelques-uns seulement vérifient aussi la troisième, et certaines structures observées selon certains

axes de zone n'en possèdent tout simplement pas<sup>1</sup>. Dans le cas du GaN observé selon [11-20], les deux seuls vecteurs respectant ces critères sont définis par  $\mathbf{b}' = [1-100]$  et  $\mathbf{c}' = [0001]$ , comme montré sur la figure 5.1.

La deuxième étape consiste à transformer les coordonnées des atomes, exprimées au départ dans le repère de la maille élémentaire ( $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ), dans celui de la nouvelle maille orthogonale ( $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ ). Connaissant la matrice de passage  $\mathbf{M}$  entre les deux repères, les coordonnées des atomes  $\mathbf{X}'$  se calculent simplement par  $\mathbf{X}' = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{X}$ , où  $\mathbf{X}$  correspond aux positions des atomes dans le repère de la maille élémentaire. Dans l'optique d'automatiser ces étapes, une routine Python a été développée pour directement obtenir un fichier de structure compatible avec  $\mu$ STEM, à partir d'un fichier de structure usuel de la maille élémentaire (de type CIF) et de l'axe de zone d'observation.

Dans l'étude d'un matériau pur, la création de la super-maille se fait simplement par répétition périodique du motif d'une seule maille, donnée par un paramètre appelé *tile*. L'apparition d'inhomogénéité dans la structure, comme dans le cas des interfaces des hétérostructures, complique la situation. Dans le cas du puits quantique de GaN, il est nécessaire de construire en amont la super-maille dans la direction de croissance, en calculant plan par plan la position des différentes couches à partir des propriétés matériaux du GaN et de  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ , telles que les paramètres de mailles ou les coefficients de Debye-Waller. De plus, du fait de la différence significative d'épaisseurs des couches (respectivement 1,5 et 11 nm), nous faisons ici l'hypothèse que les puits sont en parfaite épitaxie sur les barrières d'AlGaIn. Cela engendre une déformation de Poisson dans la direction

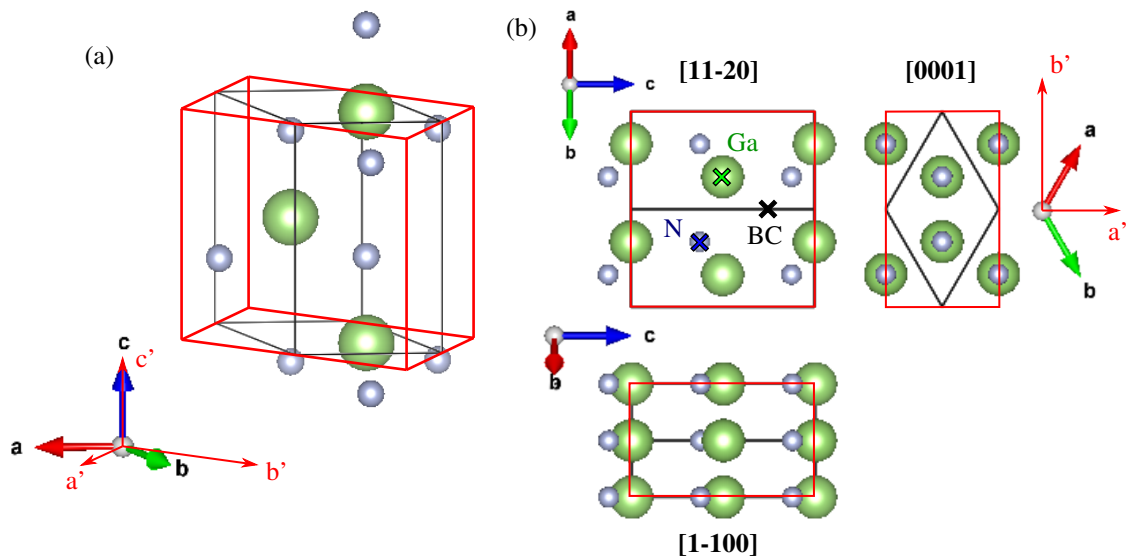


FIGURE 5.1 – Schématisation de la transformation du repère hexagonal de la maille élémentaire de GaN en un repère orthorhombique. (a) Structure générale du cristal, comparant l'ancienne maille (en noir) et la nouvelle maille (en rouge). (b) Projection de la maille selon l'axe de propagation [11-20] et les deux axes orthogonaux [1-100] et [0001], définis comme axes élémentaires de la nouvelle maille. Dans l'axe de zone d'observation du cristal [11-20], trois positions du faisceau sont identifiées : colonne Ga, colonne N et entre colonnes (BC).

1. Notons qu'en pratique, nous cherchons à simuler des structures observables expérimentalement selon un axe de zone choisi par avance. Nous savons donc qu'il est possible de trouver *de facto* des vecteurs qui remplissent de telles conditions.

de croissance, dont l'amplitude est calculée à partir des coefficients d'élasticité du matériau. La construction de la super-maille est réalisée par une routine Python automatique, permettant de modifier et comparer différentes structures avec les données expérimentales.

### 5.1.2 Impact de la taille de la super-maille

La simulation de la propagation d'une onde dans un modèle *multislice* pose deux problèmes, qu'il est important d'aborder afin de pouvoir connaître les limites de cette approche. Pour calculer l'évolution de l'onde, l'espace réel représenté par la super-maille est divisé en  $N_i$  pixels qui formeront la grille de calcul,  $i$  représentant les directions  $x$  ou  $y$  du plan perpendiculaire à la direction de propagation. Cette grille possède une taille physique  $L_i$  déterminée par les dimensions de la super-maille, et la résolution spatiale du calcul est donc simplement donnée par  $\Delta i = L_i/N_i$ . En règle générale, on cherche à obtenir une super-maille possédant au minimum une taille de 30 Å dans chaque direction. En effet, réaliser le calcul de la propagation sur une grille de grande dimension physique permet de limiter des problèmes survenant aux frontières. Les opérations de FFT utilisées dans la simulation imposent que la grille de calcul puisse être considérée comme périodique sur ses bords. Ainsi, si une certaine intensité de la sonde se propage jusqu'au bord de la grille, le calcul imposera que cette intensité soit retransposée de l'autre côté de la grille. Ce phénomène, appelé effet d'enroulement (*wrap-around effect* [67]), peut engendrer une superposition artificielle de la fonction d'onde avec elle-même, et donc de potentiels artefacts dans le calcul de la propagation. La seule manière d'éviter ce phénomène est d'assurer une taille physique  $L_i$  suffisamment élevée.

Les paramètres de dimension et de résolution de la grille de calcul vont en outre impacter les propriétés de l'espace réciproque, utilisé pour calculer la propagation de la sonde et donnant la répartition du vecteur d'onde des électrons. Cet espace réciproque possède une résolution spatiale limitée, dont la valeur est directement donnée par la taille de l'espace réel  $\Delta q_i = 1/L_i$ . En outre, la discrétisation de l'espace réel impose une limite dans l'amplitude maximale du vecteur d'onde qui peut être calculée, et restreint donc les électrons conservés pendant le calcul. Cet angle limite de collection est donné par la relation suivante :

$$\beta_{max} = \frac{1}{3} N_i \Delta q \lambda = \frac{N_i \lambda}{3L_i} \quad (5.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde des électrons. Le facteur 1/3 présent dans la simulation permet de supprimer le problème de *wrap-around* existant aussi dans l'espace réciproque. En effet, ne pas imposer cette limite sur le vecteur d'onde aurait pour conséquence de superposer des informations de hautes fréquences avec les basses fréquences du signal, ce qui engendrerait des artefacts très importants dans la simulation [67]. Ainsi, on constate que l'augmentation de la taille de la super-maille limite fortement l'angle maximal  $\beta_{max}$  du vecteur d'onde. Pour des valeurs de  $\beta_{max}$  trop faibles, que certains électrons diffusés à grands angles (comme dans le cas des diffusions TDS, voir section 1.3.3) peuvent ne pas être pris en compte dans le reste du calcul. On observe donc un risque important de sous-estimer certains types d'interaction si ces effets ne sont pas considérés.

D'après l'équation 5.1, la seule manière d'assurer un angle de collection  $\beta_{max}$  suffisamment grand, tout en conservant une dimension de grille réelle  $L_i$  suffisamment élevée, est d'augmenter le nombre de pixels  $N_i$  utilisé pour discrétiser le calcul. Or, du fait de la mémoire limitée des ordinateurs et du temps de calcul qui augmente exponentiellement avec ce facteur, il n'est pas possible de réaliser des simulations sur des grilles plus grandes que 4096 par 4096 pixels. Nous constatons

donc qu'il existe des limites numériques à la simulation *multislice*. Lors de la présentation des résultats de simulation dans les prochaines sections, nous apporterons une attention particulière à ce que les conditions de simulation soient réunies pour limiter au maximum les effets mentionnés, tout en préservant un temps de calcul raisonnable.

## 5.2 Propagation de l'onde électronique dans le puits quantique

La mesure d'une quantité significative d'aluminium dans le puits de GRINSCH d'environ 1 %at., ainsi que la présence d'un gradient de concentration aux interfaces, soulèvent la question de l'origine du signal détecté. En effet, la littérature montre que l'élargissement du faisceau peut être suffisamment grand pour sonder plusieurs colonnes atomiques à la fois, potentiellement de différentes compositions (voir section 1.3.1). Pour comprendre dans quelle proportion ces effets impactent le signal EDX mesuré sur des structures de taille nanométrique, nous devons nous intéresser à la propagation du faisceau dans le matériau. Dans le cas d'une maille hexagonale observée selon l'axe [11-20], on peut identifier trois positions particulières de la sonde où des comportements particuliers sont attendus, comme illustré sur la figure 5.1 : la colonne Ga, la colonne N, et une position située entre les colonnes atomiques (*Between Column*, BC), à équidistance des deux premières. Nous mentionnerons régulièrement les différences observées entre ces trois positions pour comprendre la dynamique de diffusion de la sonde.

Étudions dans un premier temps la propagation dans un cristal pur de GaN. Le tableau 5.1 résume les paramètres utilisés pour réaliser ces simulations. Rappelons que, pour l'étude d'un matériau pur, la construction de la super-maille se fait par simple répétition périodique de la maille élémentaire dans le plan de propagation. Du fait de l'asymétrie de la maille élémentaire observée depuis la direction [11-20], il est nécessaire de tiler la maille de manière différente dans les deux directions. Cela impacte notamment la résolution et l'amplitude de calcul dans l'espace réciproque, ce qui peut amener à de légères anisotropies dans la simulation. Dans les conditions décrites par le tableau 5.1, on peut considérer cet effet très faible. La super-maille ainsi créée possède une largeur d'environ 176 Å, avec une limite maximale de diffusion de 194 mrad.

Direction	Paramètre de maille $a_i$ (Å)	Tile $t_i$	Taille physique $L_i$ (Å)	Taille $N_i$ (pixels)	Résolution spatiale $\Delta i$ (Å)	Résolution réciproque $\Delta\beta_i$ (mrad)	Vecteur d'onde maximal $\beta_{max}$ (mrad)
x [0001]	5.524	32	176.752	4096	$4.315 \times 10^{-2}$	$1.419 \times 10^{-1}$	193.72
y [1-100]	5.178	34	176.052	4096	$4.298 \times 10^{-2}$	$1.424 \times 10^{-1}$	194.49

TABLE 5.1 – Paramètres utilisés pour la simulation de la propagation de la sonde électronique dans un cristal pur de GaN.

Un exemple des résultats obtenus est donné en figure 5.2, qui illustre l'évolution de la sonde jusqu'à 139 nm d'épaisseur lorsque la faisceau est focalisé sur une colonne de gallium. On observe rapidement la diffusion latérale de la sonde dans le cristal à mesure qu'elle propage dans le matériau. Sur les premières dizaines de nanomètres, la sonde électronique se propage préférentiellement le long des plans atomiques, comme en atteste le motif en étoile observé, correspondant aux plans cristallographiques formant l'axe de zone d'observation. Cette tendance disparaît progressivement au-delà de 70 nm, et la sonde forme alors un motif circulaire diffus autour de la position centrale.

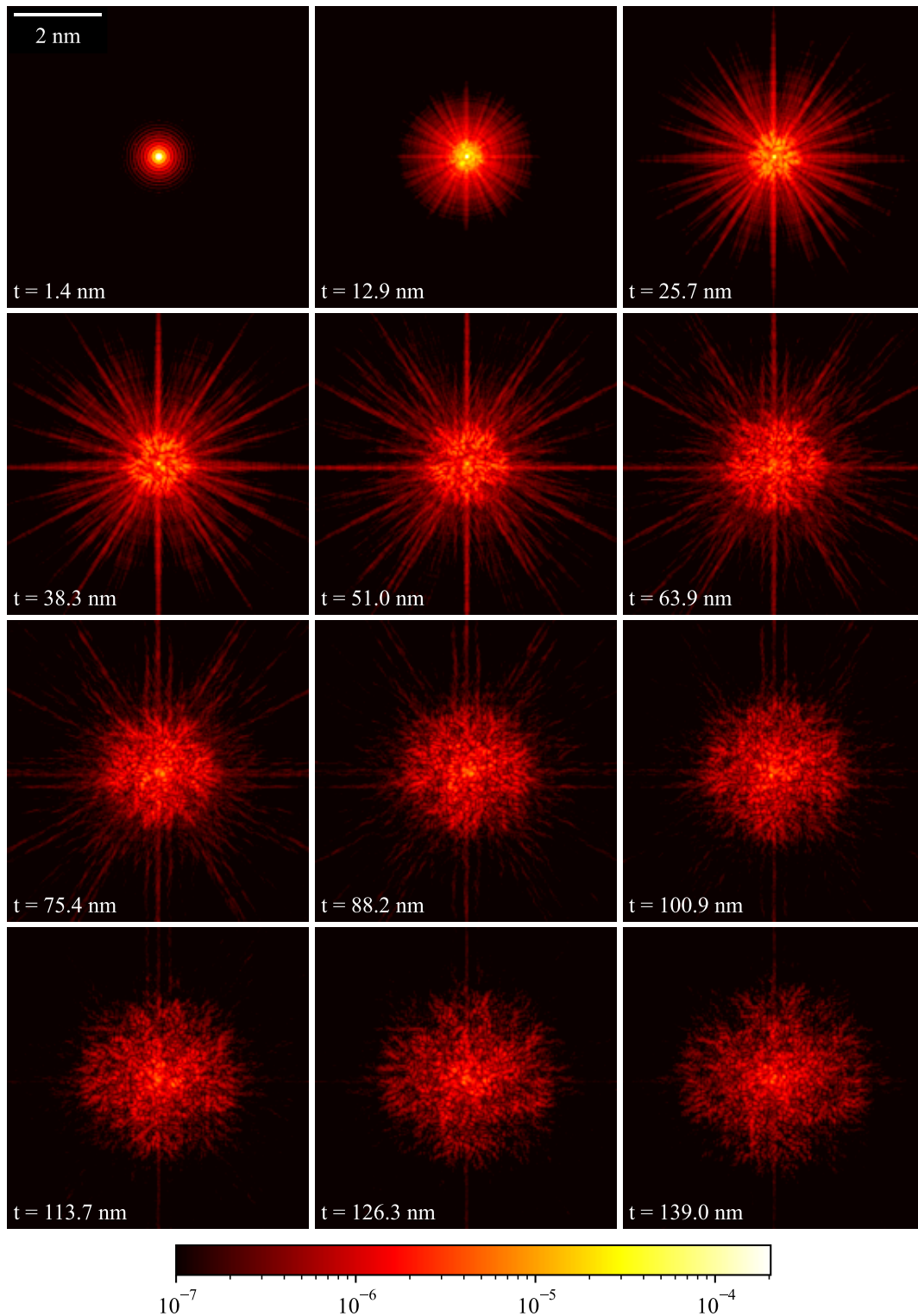


FIGURE 5.2 – Évolution de l'intensité de probabilité de présence de l'onde électronique entre 1 et 139 nm d'épaisseur, pour une faisceau positionné sur une colonne de gallium d'un cristal de GaN pur orienté selon [11-20]. Les couleurs sont données en échelle logarithmique pour mettre en évidence les faibles intensités du faisceau.



Comme discuté dans la section 5.1.2, deux artefacts peuvent survenir lorsque l'on cherche à simuler des structures de grande taille. L'un de ces artefacts est lié à la perte numérique d'électrons, du fait d'une limite maximale du vecteur d'onde conservé pendant le calcul. Au-delà de cette limite, les électrons « sortent » de la grille, ce qui est autant d'interactions physiques qui ne sont pas pris en compte. Le deuxième artefact concerne la problématique de *wrap-around* dans l'espace réel, du fait de la périodicité de la grille imposée par le calcul FFT. Si la grille possède une taille physique trop faible, la sonde peut être amenée à interagir avec elle-même. Cela pose notamment un problème lorsque l'on souhaite étudier des échantillons non homogènes, ou encore des interfaces. Nous cherchons donc à observer dans quelles conditions de simulation ces artefacts peuvent apparaître. De manière générale, les deux effets sont particulièrement observables lorsque la sonde est fortement diffusée à grands angles, soit parce que la colonne atomique sondée possède des atomes fortement diffusants, soit parce que l'épaisseur simulée devient trop importante.

Dans un premier temps, nous cherchons à vérifier que l'intensité perdue lors de la simulation reste relativement faible dans les conditions données. Cette information est facilement accessible en intégrant à chaque épaisseur la densité de probabilité de présence de l'onde, dont la valeur est normalisée en amont de la simulation. La figure 5.3 montre ainsi l'évolution de l'intensité intégrée, donnée pour les trois positions de sondes identifiées sur la figure 5.1. Comme l'on pouvait s'y attendre, la perte d'intensité est la plus forte lorsque le faisceau est focalisé sur une colonne de gallium, avec une perte maximale de plus de 8% pour une épaisseur de 140 nm. Cette perte est réduite à 3% lorsque le faisceau est placé sur une colonne d'azote ou entre les colonnes atomiques. Les valeurs sont encore plus faibles si l'on considère l'épaisseur de 30 nm des échantillons étudiés expérimentalement. On a donc une perte relativement restreinte des électrons dans les conditions de simulations employées.

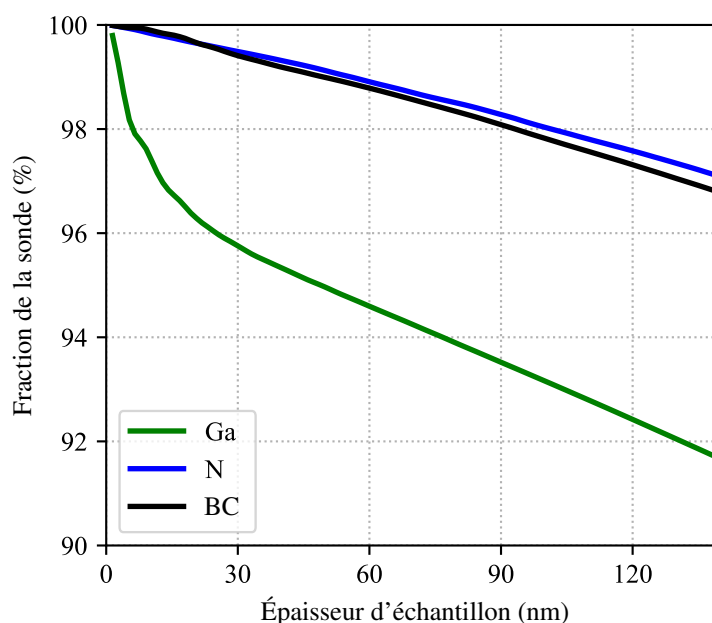


FIGURE 5.3 – Évolution de l'intensité électronique conservée dans la grille en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et des trois positions (Ga, N, et BC) étudiées.

L'observation de l'effet de *wrap-around* sur les résultats est moins directe. L'approche proposée ici consiste à mesurer l'évolution latérale de l'intensité de la sonde dans l'épaisseur, et ce pour les différentes positions du faisceau. À mesure que la sonde se propage dans le cristal, les électrons atteignent des zones de plus en plus éloignées du point de focalisation. On peut ainsi observer l'évolution de la courbe d'iso-intensité de la sonde autour de la position centrale de focalisation. Pour cela, nous mesurons l'évolution du rayon de sonde pour une portion  $f$  d'électrons conservés donnée. Notons que le rayon maximal pour mesurer cette intensité intégrée est limité par la taille physique de la maille, et ne peut donc dépasser  $L_i/2$ , correspondant à environ 88 Å dans notre cas.

La figure 5.4 présente les résultats obtenus pour les trois positions d'intérêt dans la maille de GaN. Les gradients de couleur permettent de différencier les différentes portions  $f$  utilisées, allant de 10% à 90% de l'intensité totale de la sonde. Deux valeurs sont mises en évidence par des courbes rouges, pour des facteurs typiques de 60% et de 90% utilisés comme repères pour décrire la dynamique de diffusion [173]. On remarque immédiatement les différences lorsque le faisceau est focalisé (i) sur les colonnes de gallium et (ii) sur les colonnes d'azote ou en position BC. Pour la position Ga, la limite externe du faisceau (représentée par le rayon à 90%) augmente linéairement sur les 70 premiers nanomètres, et finit par s'approcher fortement des bords de la super-maille. On observe ensuite un changement important dans la pente, laissant penser que le faisceau ne s'étend plus de manière transversale. Or, cet effet est en réalité lié à l'artefact de *wrap-around* mentionné précédemment. À partir de 70 nm d'épaisseur, le faisceau commence à se superposer à lui-même, limitant de manière artificielle la propagation mesurée. Cette limitation ne se rencontre pas dans les autres positions étudiées, même jusqu'à une épaisseur de lame de 130 nm. En raison du numéro atomique  $Z$  moins important, ou encore par l'absence de colonnes atomiques au niveau du point de focalisation du faisceau, l'intensité des électrons reste beaucoup plus concentrée autour de la position centrale, et n'atteint pas les bords de la super-maille. Dans les conditions de simulation présentes, le phénomène de *wrap-around* ne semble donc pas être limitant. Il est intéressant de noter que le phénomène de canalisation est directement observable en comparant les positions N et BC. En effet, on remarque que si l'intensité à 90% suit globalement la même trajectoire pour les deux positions, la limite à 60% est beaucoup plus restreinte sur les 70 premiers nanomètres pour la position N que pour la position BC. Dans la première situation, les électrons restent fortement canalisés autour de la colonne avant de diverger, effet qui n'est pas présent dans la position BC.

Pour évaluer de manière plus quantitative ces effets de propagation, le tableau 5.2 rassemble les différentes valeurs de la taille de la sonde pour les trois positions étudiées et pour des épaisseurs de 30 et 120 nm. La comparaison de ces valeurs permet notamment de discuter des hypothèses

Position	Ga		N		BC		
	60%	90%	60%	90%	60%	90%	
Épaisseur (nm)	30	19.7	64.0	1.6	14.0	6.5	12.6
	120	109.9	×	15.2	120.9	22.0	126.0

TABLE 5.2 – Évolution du diamètre de la sonde (en Å) avec l'épaisseur d'échantillon, pour les trois positions du faisceau données par la figure 5.4. Le diamètre est calculé par la fraction à 60% ou 90% de l'intensité totale du faisceau.

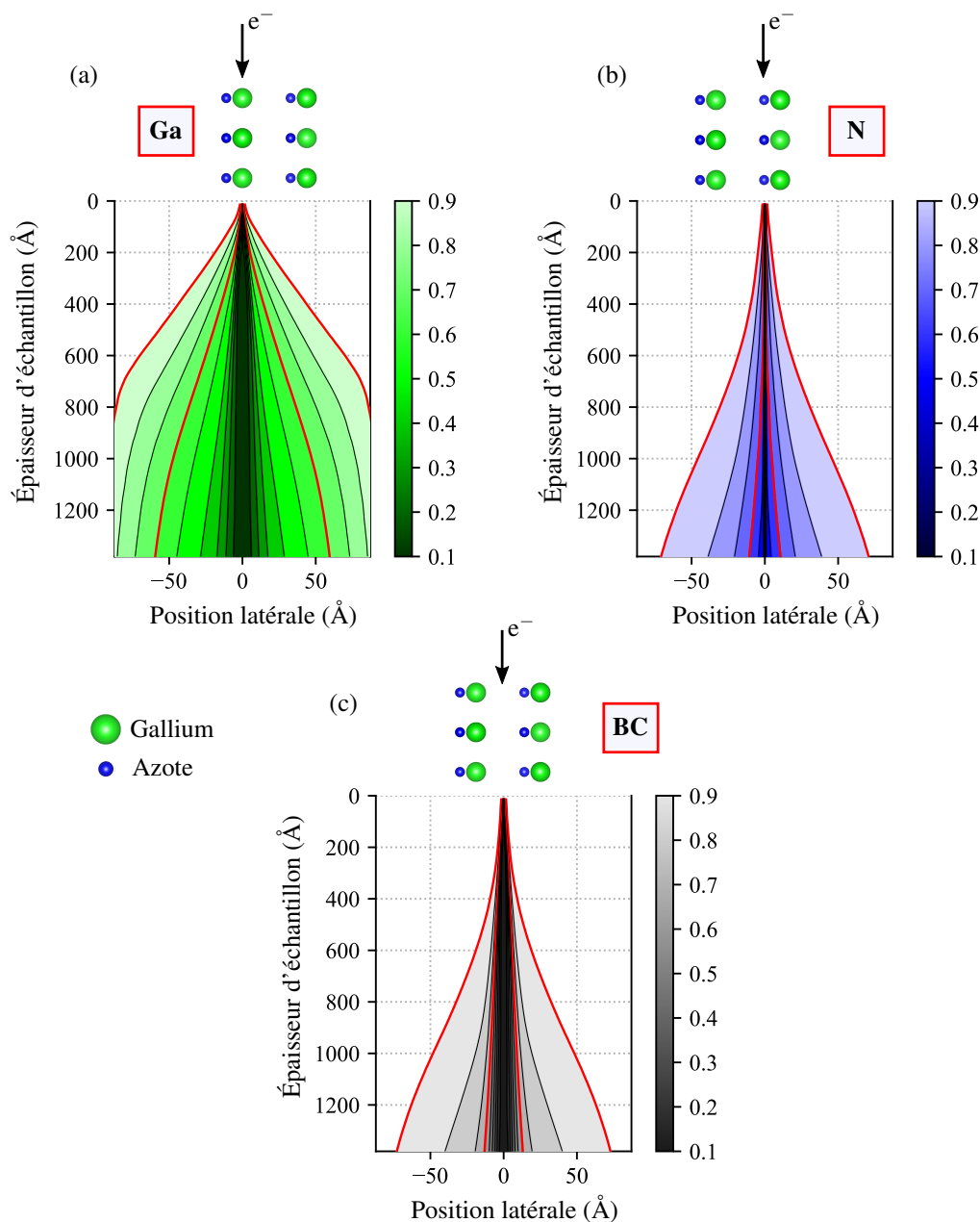


FIGURE 5.4 – Évolution de l'intensité intégrée de la sonde en fonction de l'épaisseur. L'échelle de couleur donne le facteur d'intégration utilisé pour tracer chaque courbe d'iso-intensité. Les schémas de la maille cristalline, observée perpendiculairement par rapport à la direction de propagation du faisceau, permettent d'identifier les trois positions du faisceau étudiées. Deux intensités intégrées (60% et 90%) sont mises en valeur en rouge.

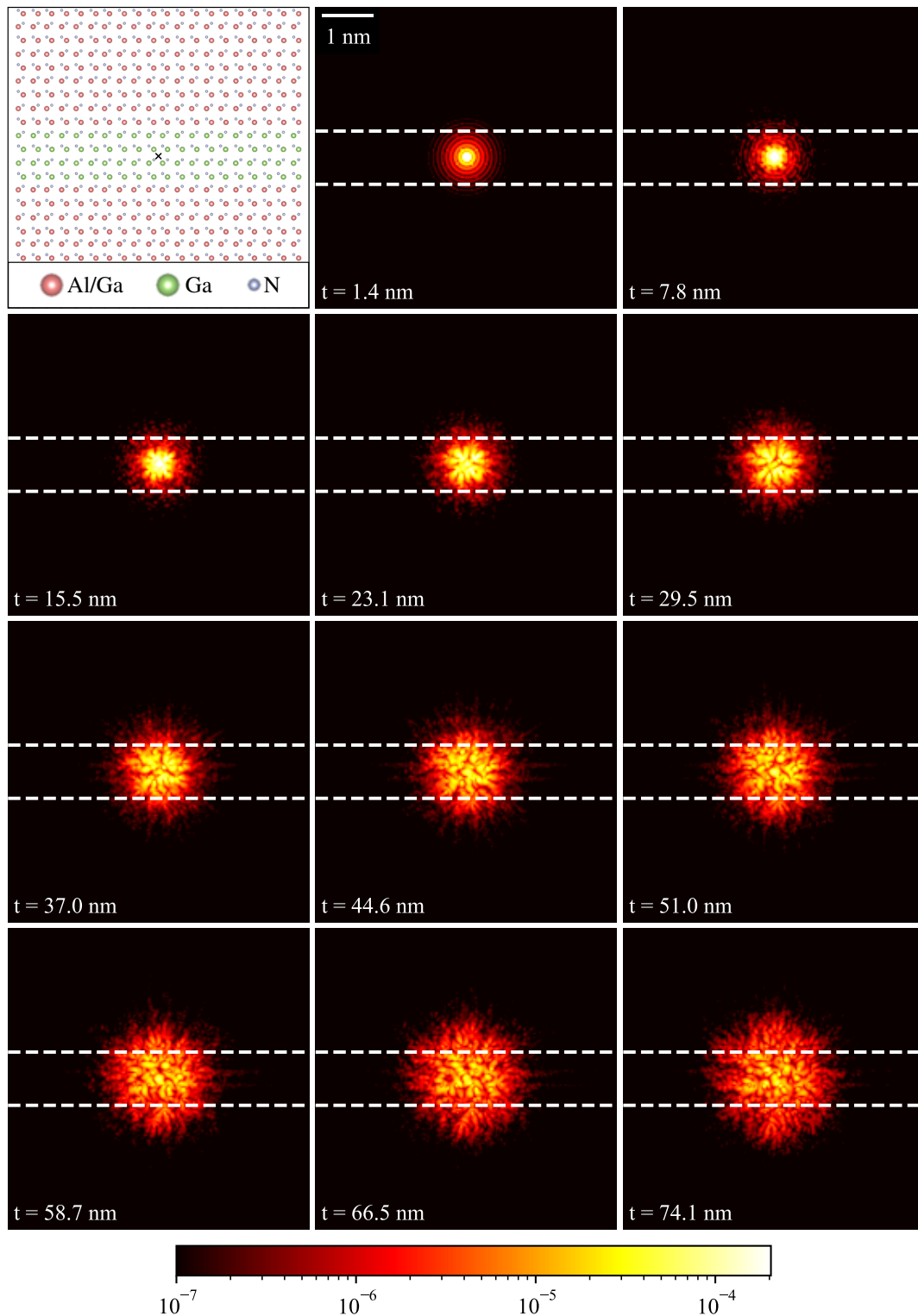


FIGURE 5.5 – Évolution de l'intensité de probabilité de présence de l'onde électronique jusqu'à 75 nm d'épaisseur de la structure simulée d'un puits quantique d'un 1 nm d'épaisseur. Le faisceau est positionné au centre du puits, sur une position BC. Les couleurs sont données en échelle logarithme pour mettre en évidence les faibles intensités du faisceau.

émises concernant la production de rayonnement parasite, discutée à partir des résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon LQW et présentés en figure 4.17. Dans le cas d'un échantillon fin, 60% de la sonde est concentrée dans un diamètre variant de 1,6 et 19,7 Å, dépendamment de la position du faisceau. À cette épaisseur, on confirme donc que la majorité de la sonde ne propage pas sur des amplitudes suffisantes pour atteindre les barrières d'AlGaN situées à quelques dizaines d'ångströms du centre du large puits de GaN. Pour une épaisseur d'échantillon de 120 nm, le diamètre augmente à des valeurs allant de 15,2 Å à 109,9 Å. Cette dernière valeur est près de 20 fois supérieure à la taille d'une maille cristalline de GaN vu depuis cet axe de zone, ce qui permet de considérer l'ampleur de la diffusion par rapport aux échelles que l'on cherche à analyser. Dans ces conditions, il devient ici difficile de négliger la propagation de la sonde même pour des structures de plusieurs nanomètres de large, expliquant la faible augmentation d'intensité d'aluminium mise en évidence dans la figure 4.17.

Ces observations illustrent que l'analyse des puits de 1,5 nm de GRINSCH est significativement impactée par ces effets de propagation. Pour quantifier cela, nous cherchons à mesurer la proportion d'électrons qui reste confinée dans le puits quantique, alors que la sonde est focalisée au milieu de cette couche. Les électrons propageant en-dehors de cette zone peuvent en effet interagir avec les barrières, et produire un rayonnement X d'aluminium artificiel. Nous simulons pour cela la super-maille correspondant à la structure de l'échantillon, tel que présenté dans la section 5.1.1. Une portion de la structure obtenue est schématisée dans le premier insert de la figure 5.5, illustrant les 4 plans atomiques de GaN constituant le puits quantique du modèle en indiquant la position de la sonde au centre du puits. Le reste de la figure rend compte de la propagation de la sonde relativement aux frontières du puits quantique (indiquées en blanc) jusqu'à environ 75 nm d'épaisseur. Après quelques dizaines de nanomètres, on observe qu'une portion significative de la sonde se propage dans les barrières adjacentes d'AlGaN. Remarquons que le faisceau étant placé sur une position BC, l'évolution de la densité de probabilité est très différente de ce qui était observé en figure 5.4. La différence d'amplitude de diffusion observable s'explique par l'absence de canalisation le long des plans atomiques, à l'inverse de la position Ga.

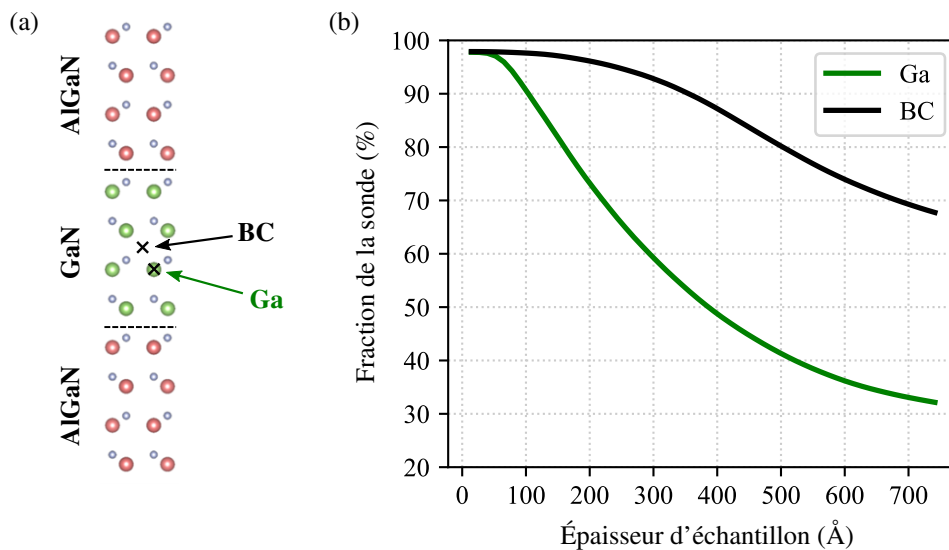


FIGURE 5.6 – (a) Représentation des deux positions du faisceau étudiées pour observer la propagation de la sonde en-dehors du puits quantique. (b) Évolution de la probabilité de présence de l'onde contenue dans les limites du puits quantique en fonction de l'épaisseur.

Pour mesurer quantitativement cet effet, nous pouvons tracer l'évolution de l'intensité de la sonde à l'intérieur du puits en fonction de l'épaisseur. La mesure est réalisée pour deux positions différentes du faisceau : (i) positionnée au milieu du puits, en configuration BC et (ii) focalisée sur la colonne de gallium la plus proche du centre, située sur le deuxième plan atomique du puits (figure 5.6a). Les résultats sont montrés sur le graphique de la figure 5.6b. On observe une diminution rapide de l'intensité, même lorsque le faisceau est situé entre les colonnes atomiques. Ainsi, à 30 nm d'épaisseur, 40% de la sonde est située à l'extérieur du puits quantique lorsque le faisceau est positionné sur la colonne de gallium. Notons que la différence d'intensité contenue dans le puits entre les deux positions est importante. Les observations expérimentales dans le puits de GRINSH avaient mis en évidence une faible variation d'intensité périodique liée à la structure cristalline du matériau, semblant indiquer la présence d'aluminium dans le puits (figure 4.19). Nous montrons ici que la variation d'intensité diffusée latéralement pour les différentes positions du faisceau suffisent à expliquer ces variations observées expérimentalement.

## 5.3 Simulation des cartographies HR-EDX

Pour étudier l'impact des effets de propagation mis en évidence sur la production de rayonnement X, nous utilisons les principes de l'approche *multislice* inélastique présentée en section 1.3.3 pour simuler les cartographies HR-EDX obtenues sur les structures étudiées. Notre objectif est de déterminer l'origine du signal détecté dans le puits de GRINSCH. Après avoir mis en place les conditions optimales de simulation pour cet exercice, nous confrontons les résultats expérimentaux obtenus en section 4.4.2 à différents modèles de structure.

### 5.3.1 Détermination des conditions optimales de simulation

De part la différence d'information recherchée entre les deux types de simulations, les paramètres employés pour simuler l'évolution de la sonde dans le cristal ne peuvent être utilisés pour obtenir des cartographies élémentaires. En effet, l'utilisation d'une grille de 4096 par 4096 pixels<sup>2</sup> pour représenter l'espace réel rend les calculs particulièrement longs. Ce n'est pas une difficulté lorsque le faisceau ne sonde que quelques positions au maximum sur le cristal, comme nous l'avons fait jusqu'à présent. En revanche, le temps de simulation d'une cartographie entière (comprenant plusieurs milliers de positions différentes) peut s'élever à plusieurs semaines. L'ensemble des simulations présentées ci-dessous sont donc réalisées sur des grilles de 2048 par 2048 pixels<sup>2</sup>. Cette perte de résolution pixélique de la grille de calcul aura pour conséquence d'amplifier les artefacts discutés en début de chapitre. En outre, l'étude des nanostructures présentant des inhomogénéités entraîne une problématique supplémentaire. La grille de calcul étant répétée périodiquement dans l'espace, l'effet de *wrap-around* est amené à répéter les interfaces créées dans la super-maille. L'onde est donc potentiellement amenée à « voir » plusieurs interfaces, dont les effets sur les résultats peuvent artificiellement se superposer. Cela complique fortement l'étude d'une interface unique, comme dans le cas de l'échantillon LQW.

Pour étudier cet effet particulier, nous simulons la structure de cet échantillon LQW, avec une unique interface entre deux couches de GaN et d'AlGaIn. Quatre structures de différentes tailles sont construites, comme précisé dans le tableau 5.3. Pour rappel, une monocouche de la direction [0001] correspond à une épaisseur d'un atome unique de chaque groupe d'éléments chimiques, et possède donc une épaisseur équivalente à  $c/2$  (soit environ 2,5 Å). Notons que le nombre de mo-

Super-maille	Nombre de monocouches de GaN	Nombre de monocouches d'AlGaIn	Longueur totale (Å)	$\beta_{max}$ (mrad)
A	10	10	51.7	331.1
B	20	20	103.4	165.5
C	30	30	155.1	110.4
D	41	51	237.8	72.0

TABLE 5.3 – Paramètres des différentes structures étudiées pour la simulation d'une interface unique GaN/AlGaIn.

nocouches de GaN de la structure D correspond aux tailles réelles des puits de cet échantillon. La figure 5.7a illustre un exemple de simulation obtenue, dans la même représentation utilisée pour les données expérimentales, section 4.4. La comparaison des résultats obtenus entre les différentes structures est donnée par la figure 5.7b, où chaque profil d'aluminium a été superposé en prenant l'interface GaN/AlGaN comme origine. Chaque profil couvre intrinsèquement une amplitude plus ou moins étendue de la structure, selon le modèle de super-maille utilisé. L'effet de *wrap-around* est ici illustré par l'augmentation et la diminution de l'intensité d'aluminium sur les bords extérieurs de chaque profil, à l'endroit où le faisceau est artificiellement retransmis de l'autre côté de la structure dans l'autre couche de matière.

En conséquence, la variation d'intensité que l'on cherche à caractériser à l'interface en est fortement impactée, comme le montre la figure 5.7c. De manière générale, plus la super-maille possède une taille réduite, et plus le signal mesuré à l'interface est important. Cela s'explique par la proportion des électrons subissant l'effet de *wrap-around* dans les couches adjacentes, forcément plus important pour les petites structures. À l'inverse, quand la super-maille possède de grandes dimensions, on observe une quasi-disparition du signal détecté. Dans ces configurations, la limite du vecteur d'onde imposé étant fortement réduite, les électrons diffusés à très grands angles - et allant interagir avec les couches potentiellement éloignées - ne sont pas pris en compte dans le calcul. De part ces résultats, nous cherchons à souligner l'importance de choisir une structure adaptée aux informations recherchées, ainsi qu'à pointer du doigt les limites de la simulation pour caractériser ces hétérostructures.

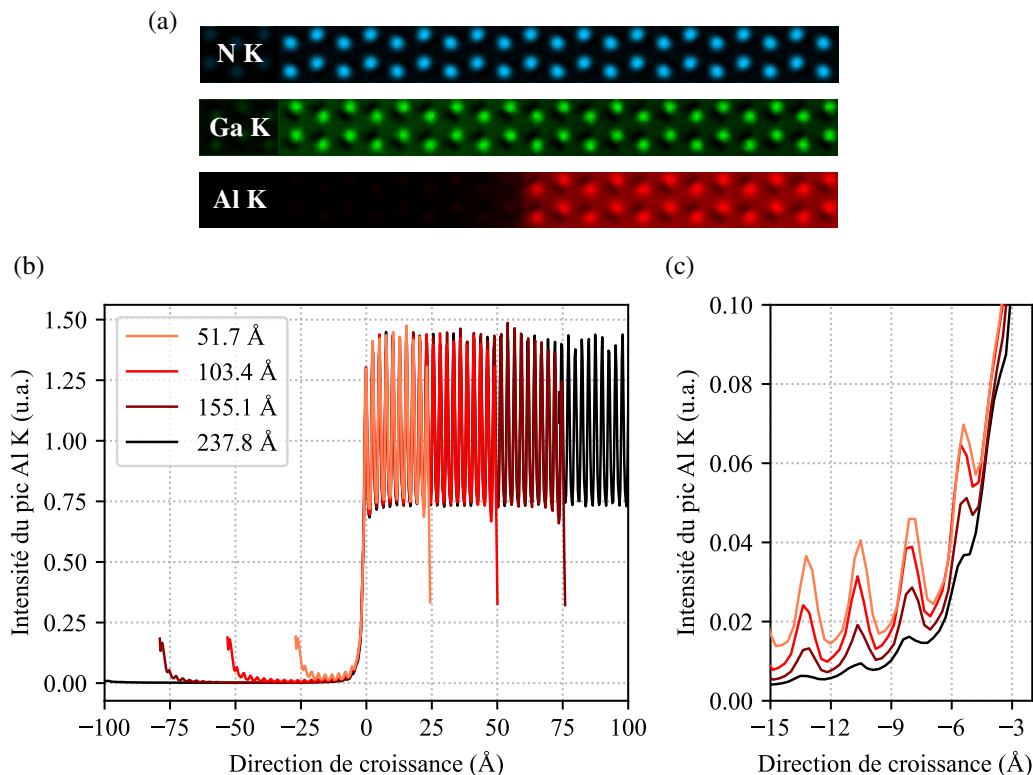


FIGURE 5.7 – (a) Exemple de simulation de cartographies HR-EDX d'une interface GaN/AlGaN de l'échantillon LQW. (b) Profils d'intensité d'aluminium simulés à l'interface GaN/AlGaN, pour différentes dimensions de super-mailles. (c) Détail de la courbe (b) sur une zone située 15 Å en amont de l'interface.



### 5.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

La comparaison des résultats expérimentaux et simulés pour les deux échantillons étudiés sont présentés dans cette section. Dans notre objectif d'interpréter la production de rayonnement X dans le puits de GRINSCH, nous utiliserons des super-mailles possédant une limite de vecteur d'onde relativement élevée, aux dimensions proches de la structure B donnée dans le tableau 5.3. Les effets d'incohérence du faisceau (voir section 1.3.3) sont intégrés aux résultats théoriques, en convoluant les cartographies par une fonction gaussienne de 1.0 Å de largeur à mi-hauteur. Cette valeur donne en effet les meilleurs résultats pour reproduire l'amplitude d'intensité expérimentale entre les colonnes atomiques observées sur les différents résultats expérimentaux. Elle est en bonne correspondance avec les mesures d'incohérence rapportées dans la littérature [71, 174]. Pour être en capacité de comparer avec les simulations, le rayonnement parasite mis en évidence dans la section 4.4.1 a été retiré de tous les profils expérimentaux présentés.

Nous commençons par étudier les résultats obtenus sur l'interface unique GaN/AlGaIn de l'échantillon LQW, présentés en figure 5.8. À partir de cet échantillon, nous cherchons ici à mettre en évidence l'importance de l'épaisseur de la lame sur les observations réalisées. Les mesures avaient montré l'existence d'un certain gradient chimique à l'interface des deux couches, et nous souhaitons savoir si cette mesure est représentative de la véritable structure. Pour cela, nous utiliserons différents modèles de structure de l'interface, notamment en incorporant un degré de gradient chimique à l'interface.

Dans un premier temps, comparons les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons de 30 et 120 nm d'épaisseur avec une simulation basée sur une structure à interface abrupte en termes de concentration chimique (figures 5.8a-b). Pour de fortes épaisseurs, le modèle théorique décrit remarquablement bien l'évolution de l'intensité d'Al K à l'interface, avec la quasi-totalité des points théoriques inclus dans l'incertitude statistique. La simulation semble ainsi confirmer que la propagation du faisceau est seule responsable de la transition progressive de l'intensité du rayonnement X mesurée à l'interface. Néanmoins, comme on peut le constater sur la figure 5.8a, l'analyse à faible épaisseur - où le même gradient d'intensité avait été mesuré - n'est pas reproduite par la simulation, qui affiche une transition beaucoup plus franche entre les deux couches. La différence avec le modèle théorique est particulièrement visible en haut de la couche de GaN, ainsi qu'au début de la barrière d'AlGaIn, où l'intensité mesurée dans les colonnes est significativement plus basse que ce qui est prévu par la simulation. Nous avons donc une certaine contradiction entre deux analyses de la même interface obtenues à partir d'épaisseurs différentes.

Pour être en capacité d'interpréter ces résultats, nous proposons d'intégrer un gradient de composition d'aluminium à l'interface. Pour cela, le taux d'occupation de l'aluminium pour les sites occupés par les atomes du groupe III est modifié plan par plan. La modélisation du gradient est réalisée à partir d'un modèle tiré de la deuxième loi de Fick, qui décrit l'évolution des concentrations chimiques par effets de diffusion entre deux couches de compositions constantes. Ce modèle a notamment été utilisé dans la littérature pour étudier l'effet de recuit sur les interfaces dans les nitrures [175, 176]. La concentration en aluminium  $C$  dans le plan  $i$  est ainsi donnée par l'équation suivante [177] :

$$C(x_i, Dt) = \frac{C_b}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \left[ \frac{z_i}{2\sqrt{Dt}} \right] \right) \quad (5.2)$$

où  $z_i$  est la position du plan  $i$  relativement à l'interface,  $C_b = 5\% \text{at.}$  est la concentration d'aluminium dans les barrières, et  $\sqrt{Dt}$  la longueur de diffusion. Précisons que ce modèle n'est ici pas utilisé pour mesurer une possible diffusion des éléments chimiques aux interfaces, mais unique-

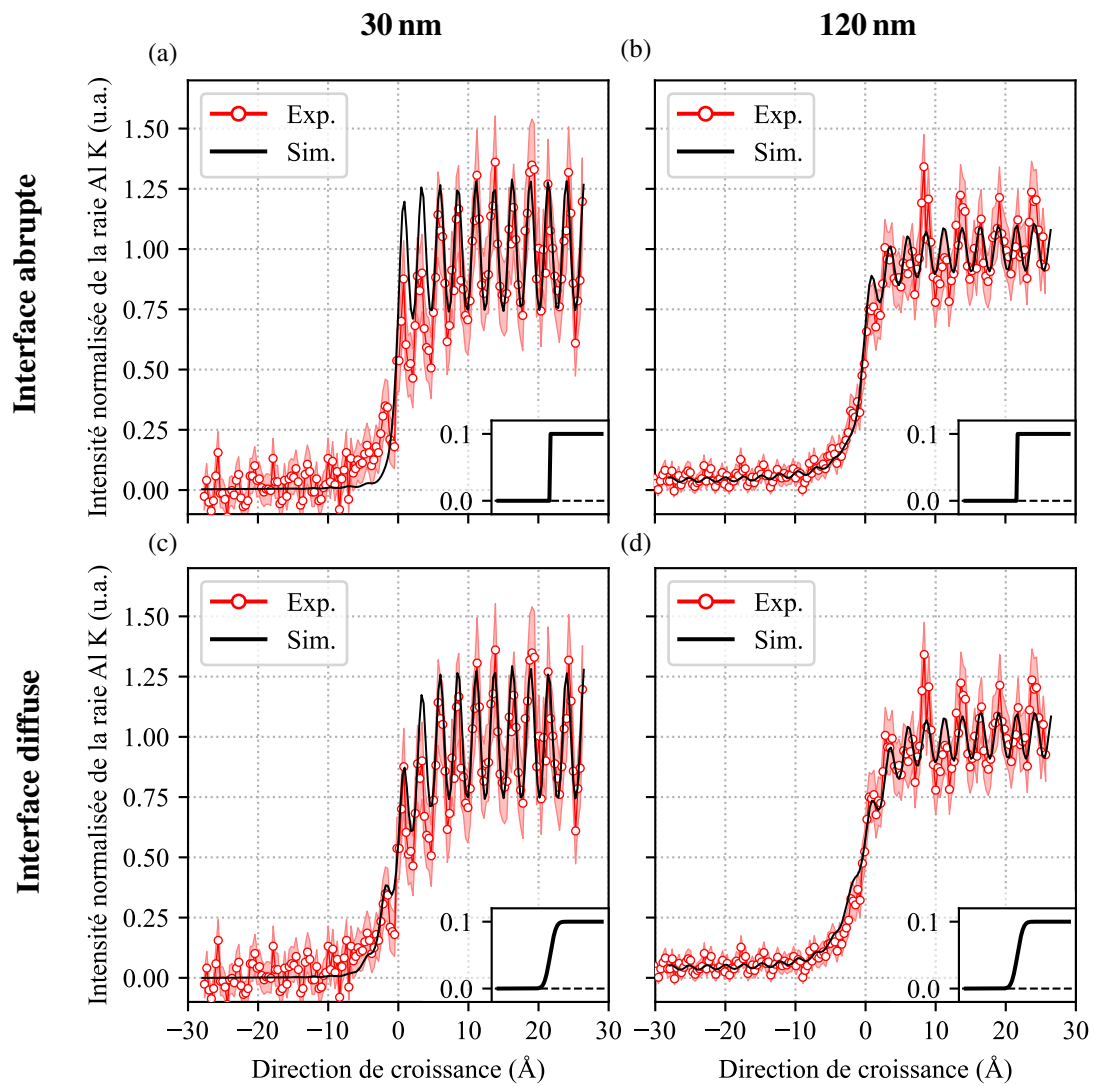


FIGURE 5.8 – Comparaison des profils d'intensité expérimentaux d'aluminium mesurés sur l'échantillon LQW pour des épaisseurs de 30 et 120 nm, avec les résultats de simulation *multislice* inélastique. La représentation des deux modèles d'interfaces (a-b) abruptes et (c-d) diffuses utilisés est donnée en insert de chaque graphique.

ment pour décrire la transition progressive des espèces chimiques plan par plan. La valeur de la longueur de diffusion est choisie comme paramètre libre pour optimiser les résultats de simulation et pouvoir au mieux décrire les profils expérimentaux. Nous décrivons dans la section suivante les origines et les conséquences possibles de ces mesures.

Les résultats de simulation pour les deux épaisseurs étudiées sont donnés par les figures 5.8c-d. La longueur de diffusion optimale a été déterminée à  $1,9 \text{ \AA}$ . On observe que l'introduction d'un gradient chimique dans le modèle permet de significativement mieux décrire les résultats obtenus à une épaisseur de 30 nm (figure 5.8c). La simulation reproduit les fines variations d'intensité mesurées avant l'interface, et la progressive augmentation du signal dans la barrière sur une longueur d'environ deux couches atomiques. En parallèle, on constate que l'impact sur la simulation pour  $t = 120 \text{ nm}$  est mineur, en comparaison du modèle abrupte utilisé en figure 5.8b. À cette épaisseur, la diffusion du faisceau est si importante que la modification engendrée par l'incorporation du gradient chimique est inférieure aux variations statistiques de mesure, et ne peut être discernée. La corrélation entre mesure expérimentale et simulation montre donc que l'interface comporte effectivement un certain gradient chimique d'aluminium. Ces résultats soulignent donc l'impossibilité de déterminer correctement la structure d'une interface si l'échantillon est trop épais, même en s'appuyant sur la simulation. En outre, on pourra remarquer que ces épaisseurs d'échantillon sont si importantes que la rugosité de l'interface peut jouer un rôle non négligeable. Par effet de projection, les mesures sont en effet plus sensibles aux variations d'épaisseur des puits.

Dans les systèmes étudiés, une épaisseur d'échantillon de l'ordre de 30 nm est donc suffisamment réduite pour limiter les effets de la diffusion du faisceau sur le résultat et pouvoir correctement mesurer l'évolution de la concentration de l'alliage. Nous vérifions ainsi que les mesures réalisées sur GRINSCH soient susceptibles d'être comparées à la simulation pour déterminer la structure du puits quantique. Trois structures différentes ont été simulées pour déterminer quel modèle apporterait les résultats les plus proches des mesures expérimentales. Les résultats sont rassemblés en figure 5.9.

La figure 5.9a présente les résultats de simulation obtenus dans l'hypothèse d'interfaces parfaitement abruptes, à partir d'un puits quantique possédant 4 plans atomiques de GaN (une représentation de la structure cristalline est donnée en figure 5.6a). À l'image de ce qui a été observé sur LQW, nous pouvons constater une différence significative entre la mesure expérimentale et ce qui est prévu par la simulation. Des écarts sont notamment visibles au niveau du puits, à la fois sur l'intensité moyenne d'aluminium détectée que dans les variations périodiques liées à la structure cristalline. Environ 4,2% d'intensité d'aluminium (relativement aux barrières) est mesurée au centre du puits par simulation, en deçà des  $13,1 \pm 4,8\%$  mesurés expérimentalement, alors même que le rayonnement parasite a été retiré. Aux interfaces, un écart est constaté entre mesures expérimentales et données simulées, sur une largeur d'environ 2 couches atomiques.

La modélisation du profil par un modèle d'interfaces diffuses est présentée en figure 5.9b. L'évolution de la concentration d'aluminium à travers la structure est obtenue par utilisation du même modèle de diffusion décrit par l'équation 5.2, à partir de longueurs de diffusion caractéristiques identiques de part et d'autre du puits. Les différences entre résultats expérimentaux et théoriques s'en retrouvent fortement réduites, les intensités de tous les plans étant maintenant correctement simulées, notamment aux interfaces. L'intensité au centre du puits est à présent mieux décrite par la simulation, qui prévoit près de 9% de signal d'aluminium en moyenne pour ce modèle, significativement proche de la valeur expérimentale si l'on considère les incertitudes statistiques. Ces résultats sont donc la démonstration que la propagation du faisceau est en grande

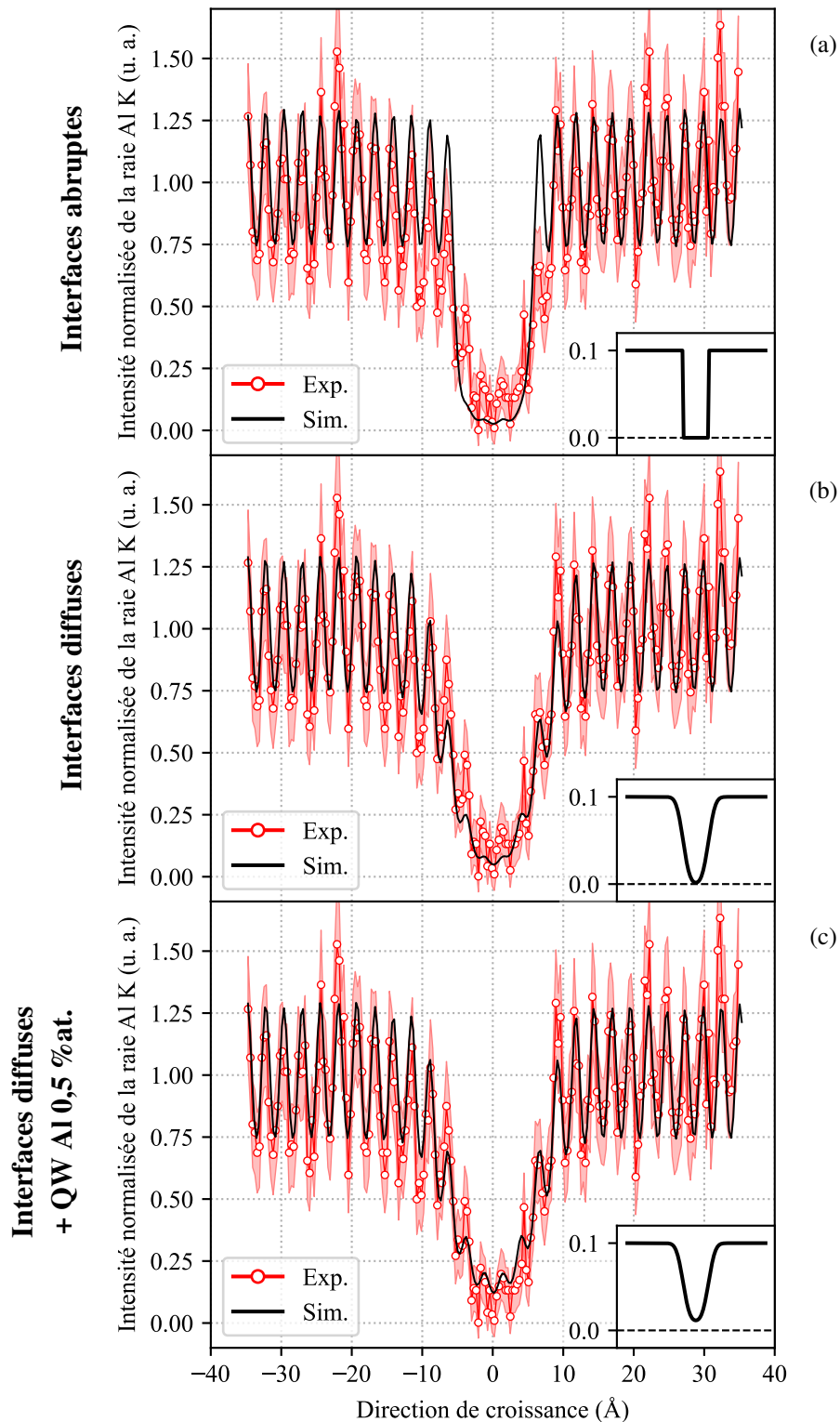


FIGURE 5.9 – Comparaison du profil expérimental acquis sur GRINSCH avec différents modèles de structure de puits quantique. (a) Modèle d'interfaces abruptes, (b) modèle d'interfaces diffuses et (c) incluant 0,5 %at. d'aluminium dans le puits.

partie responsable de la détection d'aluminium au centre des puits. Si le gradient chimique mis en évidence aux interfaces est bien confirmé par la simulation, un modèle sans aluminium au centre du puits permet d'expliquer de manière satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus.

Nous remarquerons que la marge d'erreur de l'intensité mesurée (du fait du faible nombre de coups mesuré dans ces régions) est la source principale d'incertitude sur la détermination ou non de la présence d'aluminium dans le puits. Ainsi, dans l'objectif de tester la robustesse de ces mesures, nous simulons une troisième structure incorporant 0,5 %at. d'aluminium dans le puits de GaN. Les résultats de cette modélisation sont présentés en figure 5.9c. Sans surprise, l'intensité simulée à l'intérieur du puits a significativement augmenté par rapport au modèle précédent. Nous constatons toutefois que la variation engendrée est inférieure aux écarts statistiques de mesure. La courbe simulée est à présent située à la limite haute de l'incertitude sur l'intensité expérimentale, avec une moyenne mesurée au centre d'environ 18% par rapport aux barrières. Ce troisième modèle nous permet donc de déterminer à quelle limite de sensibilité l'approche par la simulation peut prétendre. Les mesures réalisées, couplées à la simulation, permettent d'affirmer que la quantité d'aluminium présente dans le puits ne dépasse pas les 0,5 %at.

Nous terminerons cette analyse des puits quantiques par comparer les résultats obtenus par cette approche de simulation avec ceux issus de la quantification usuelle par la méthode des facteurs  $\zeta$ , section 4.5.4. La quantification de l'aluminium dans les puits avait évalué la concentration de l'élément chimique à  $0,8 \pm 0,3$  %at. La limite de 0,5 %at. déterminée par la simulation est donc située à la limite de l'incertitude de mesure. L'écart entre les deux approches nous indique ainsi que les résultats de quantification de ces nanostructures sont significativement impactés par la diffusion de la sonde, surestimant la concentration en aluminium estimé dans ce puits. Ce travail fait ainsi la démonstration de la possibilité de quantifier par STEM-EDX à haute résolution des éléments chimiques avec une excellente précision sur les résultats. Nous attirons le lecteur sur l'importance de l'ensemble des étapes mises en places pour confirmer et valider notre démarche, à partir du modèle de quantification étudié au chapitre 2 jusqu'aux simulations présentées dans ce chapitre, en passant par l'acquisition et le traitement des données présentés au chapitre 4.

## 5.4 Apport de la caractérisation de la qualité structurale des puits pour le développement des dispositifs de photonique

Les nanostructures étudiées dans ces deux derniers chapitres sont des matériaux de référence pour mettre au point une méthodologie de caractérisation par STEM qui soit pertinente et applicable au développement des dispositifs de photoniques. Afin de valider notre démarche, nous proposons de discuter de l'apport des données structurales et chimiques, respectivement obtenues par HAADF et HR-EDX, pour le contrôle et l'optimisation des propriétés d'émission des dispositifs de photonique. Dans une première section, nous étudierons l'impact sur les propriétés optiques de la différence de rugosité que les analyses HAADF ont pu mettre en évidence entre les échantillons SCH et GRINSCH. Dans un second temps, nous déterminerons dans quelles mesures les analyses chimiques obtenues par HR-EDX peuvent servir d'outil pour évaluer la structure de bande de ces nanostructures. L'ensemble des données présentées dans cette section sont tirées de la thèse de Sergi Cuesta [178].

### 5.4.1 Impact de la fluctuation d'épaisseur des puits sur les propriétés d'émission

#### Diffraction des rayons X

La section 4.2 a permis de mettre en évidence une forte différence de rugosité des interfaces et de la qualité des puits par imagerie HAADF entre les échantillons SCH et GRINSCH. Ces mesures peuvent trouver une confirmation à travers des techniques non locales et notamment par XRD, capables de sonder une surface importante de l'échantillon. La figure 5.10a compare les résultats des scans  $\theta$ - $2\theta$  autour de la réflexion (0002) du GaN pour les deux échantillons SCH et GRINSCH. La comparaison avec un modèle théorique est présentée. Nous pouvons clairement distinguer les réflexions des différentes couches principales, à savoir le substrat de GaN, les couches tampons d' $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$  et celle d' $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$  dans le cas de GRINSCH. Les pics de plus faibles intensités, appelés satellites, permettent d'observer la périodicité des puits quantiques, identiques dans les deux échantillons.

Pour étudier la qualité structurale des couches épitaxiées, il est possible d'effectuer des scans  $\Omega$  réalisés par rotation autour de l'axe de croissance de l'échantillon. La forte proximité angulaire des pics d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$  et des MQW ne permettant pas de résoudre distinctement ces réflexions, nous réalisons ces analyses sur celle de la couche sous-jacente d' $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ . Cette approche nous permet de comparer les distributions de tilts relatifs de la maille cristalline, qu'il est possible d'associer en première approximation à la rugosité. La figure 5.10b présente les résultats des scans  $\Omega$  réalisés sur cette réflexion pour les deux échantillons étudiés. Une différence de largeur des pics d'intensité est mesurée, avec des valeurs de largeur à mi hauteur (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) d'environ 209 arcsec pour l'échantillon SCH, et de 137 arcsec pour GRINSCH. Ces mesures permettent donc de confirmer, à plus large échelle, la tendance générale observée en HAADF.

Pour rappel, la différence principale entre les deux structures réside dans les couches placées autour de la zone active (figure 4.4). En effet, à la différence de l'échantillon SCH qui présente une transition abrupte entre la couche tampon d' $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$  et la première barrière des puits, l'échantillon GRINSCH présente un gradient de concentration de 40 nm entre ces deux zones. Dans l'étude des performances optiques de ces dispositifs, Cuesta *et al.* [179] ont montré que ces couches permettaient d'améliorer l'injection des porteurs de charge dans les dispositifs pompés

5.4. Apport de la caractérisation de la qualité structurale des puits pour le développement des dispositifs de photonique

électroniquement, et ainsi diminuer le seuil d'émission des diodes laser. Ces résultats suggèrent que la couche présentant un gradient de concentration permet d'améliorer la qualité structurale des MQW, possiblement grâce à une adaptation progressive du paramètre de maille dans le plan.

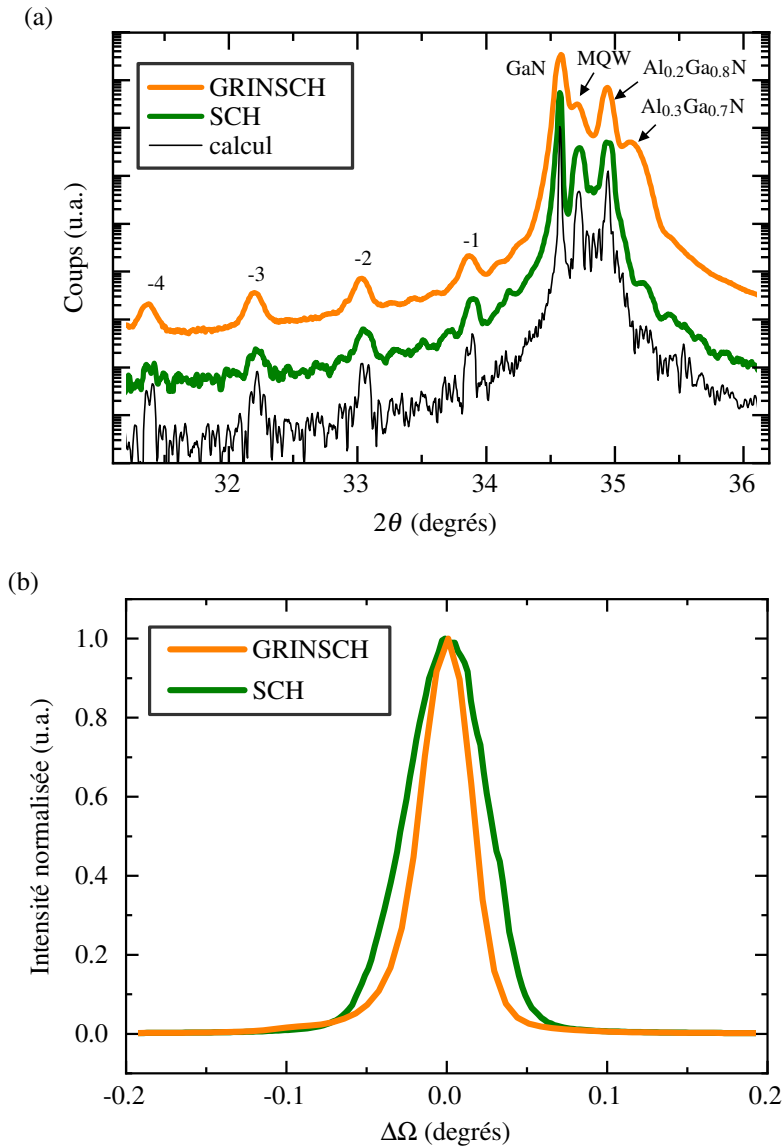


FIGURE 5.10 – Comparaison des analyses XRD entre les échantillons GRINSCH et SCH. (a) Analyse en  $\theta$ - $2\theta$  autour de la réflexion (0002) du GaN. (b) Scan  $\Omega$  autour de la réflexion (0002) de la couche  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ .

## Photoluminescence

La différence de rugosité constatée par HAADF et XRD entre les deux échantillons engendre des conséquences sur les propriétés optiques des dispositifs. Ces propriétés sont étudiées en détails par Cuesta *et al.* [152]. Les analyses sont en particulier basées sur l'étude par photoluminescence (PL) des propriétés optiques des dispositifs. Le principe de cette technique de caractérisation repose sur l'excitation du matériau semi-conducteur par un laser dont l'énergie est supérieure au gap du matériau. En conséquence de l'absorption de ces photons, le matériau retourne à l'équilibre par recombinaisons radiatives (photons) ou non radiative (phonons) des paires électrons-trous qui ont été créées. La réponse optique du matériau à son excitation est donc directement corrélée à la structure de bande des zones actives.

La figure 5.11 présente les spectres PL obtenus en température sur les échantillons SCH et GRINSCH. Le laser ayant une profondeur de pénétration relativement faible à cette longueur d'onde, la majorité des porteurs se recombinent dans les couches situées au-dessus de la zone des MQW, expliquant la faible intensité du pic lié aux recombinaisons dans les puits quantiques. Nous pouvons tout d'abord constater que le pic lié à l'émission dans les puits possède une FWHM plus importante chez SCH que GRINSCH, en particulier à basse température. Comme nous l'avons souligné en introduction du chapitre 4, la longueur d'émission des dispositifs à base de puits quantiques est dépendante de l'épaisseur de ces derniers. La variation de cette épaisseur engendre donc des émissions d'énergie légèrement différentes, se traduisant par perte globale de la monochromaticité du rayonnement.

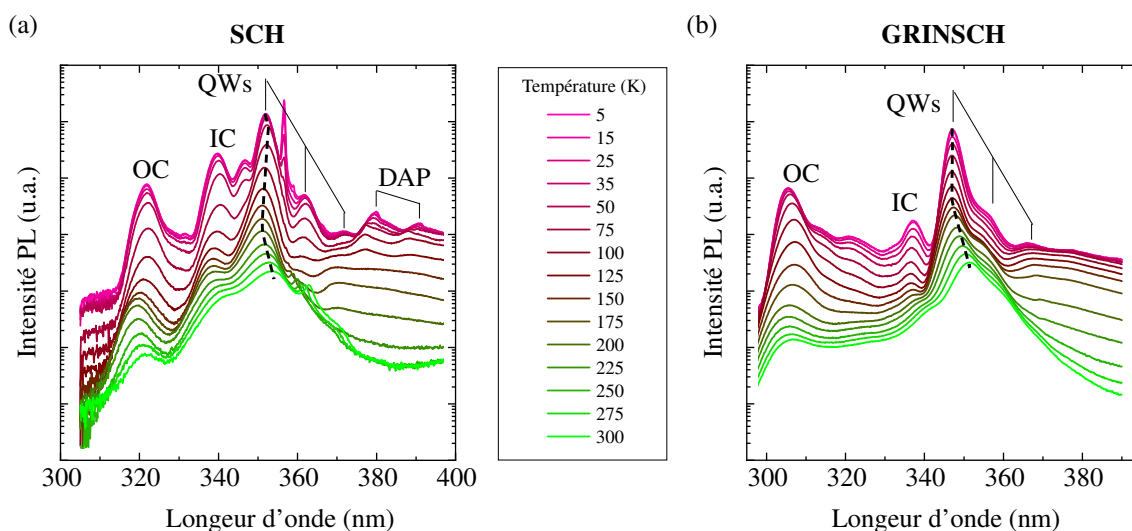


FIGURE 5.11 – Spectres de photoluminescence mesurés sur les échantillons (a) SCH et (b) GRINSCH, en fonction de la température. Des émissions provenant des autres couches de la structure (OC, IC, DAP) sont visibles, se référer à Cuesta *et al.* [152] pour plus de détails.

D'autre part, nous pouvons observer sur ces spectres une variation de la position du pic d'émission des puits quantiques avec la température. La forme en "S" de cette variation est mise en évidence par la courbe en pointillés identifiée sur les deux graphes de la figure 5.11. Une légère différence d'amplitude entre les deux échantillons peut être observée. La figure 5.12 permet de représenter cette variation d'énergie en fonction de la température des échantillons. La diminution de la position du pic à mesure que la température augmente est conforme à la loi de Varshni, qui



décrit la variation du gap d'un matériau en fonction de sa température [180]. Sur la figure 5.12, les prévisions de cette loi sont représentées par les courbes en pointillés. La différence entre le gap prévu par la loi de Varshni et les mesures expérimentales réalisées à basse température permet d'estimer l'énergie de localisation des porteurs de charge aux interfaces de puits. Cette énergie provient de la variation locale de la structure de bande d'un matériau, en fonction des possibles inhomogénéités chimiques ou de variation des nanostructures employées [172]. La mesure de cette énergie de localisation est ainsi plus faible pour l'échantillon GRINSCH que pour SCH, ce qui est directement corrélé à la diminution de la rugosité des puits observée.

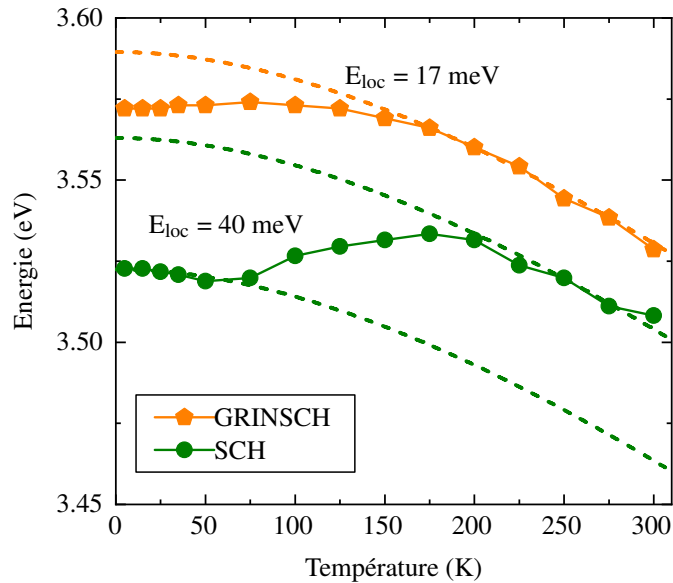


FIGURE 5.12 – Comparaison entre les échantillons GRINSCH et SCH de l'énergie du pic d'émission lié aux MQW variant en fonction de la température.

Pour évaluer les performances de ces dispositifs photoniques, nous pouvons nous intéresser à l'influence de la structure de ces échantillons sur la mesure du rendement quantique interne (*Internal Quantum Efficiency*, IQE). Ce paramètre permet de rendre compte de (i) l'efficacité d'injection des porteurs dans la zone active et (ii) du taux de recombinaisons radiatives des paires électrons / trous, qui sont 2 des 3 facteurs déterminant les performances de diodes lasers, comme décrit dans l'introduction de la section 4.1. La variation de l'intensité des spectres de PL avec la température permet de remonter à l'IQE des puits quantiques, comme présenté par l'équation suivante :

$$IQE_{MQW}(T) = \frac{\eta_{PL,MQW}(T)}{\max[\eta_{PL}(T = 0K)]} \quad (5.3)$$

où  $\eta_{PL,MQW}$  et  $\eta_{PL}$  correspondent respectivement à l'intensité du pic MQW et à l'intensité totale des spectres PL, normalisées par la puissance de pompage délivrée par le laser. Notons que pour caractériser correctement les recombinaisons radiatives, il est nécessaire de pomper le matériau à partir d'une forte intensité du laser excitant pour saturer l'ensemble des centres de recombinaisons non radiatifs à basse température.

La figure 5.13 présente les résultats de la mesure d'IQE des puits quantiques en fonction de la température pour les deux échantillons. À basse température, l'échantillon GRINSCH possède un IQE significativement plus élevé que SCH. À ces températures, les défauts "gelés" ne pouvant pas agir comme centre de recombinaisons, la réduction de l'énergie de localisation constatée

précédemment dans GRINSCH permet d'augmenter le taux de recombinaisons dans les puits radiatifs. On a donc une mesure directe de l'amélioration des performances du dispositif grâce à la réduction de rugosité engendrée par la couche gradient. Ce gain d'efficacité est en revanche fortement dégradé sur les mesures réalisées à température ambiante, où l'on constate une diminution importante de l'IQE de GRINSCH. Cette importante différence est signe d'une activation plus importante des recombinaisons non-radiatives, en cause notamment d'une plus grande densité des défauts dans l'échantillon GRINSCH. L'écart ainsi observé avec SCH peut en partie s'expliquer par la présence de la couche fortement concentrée en aluminium en haut de l'empilement et qui introduit de fortes contraintes dans la structure.

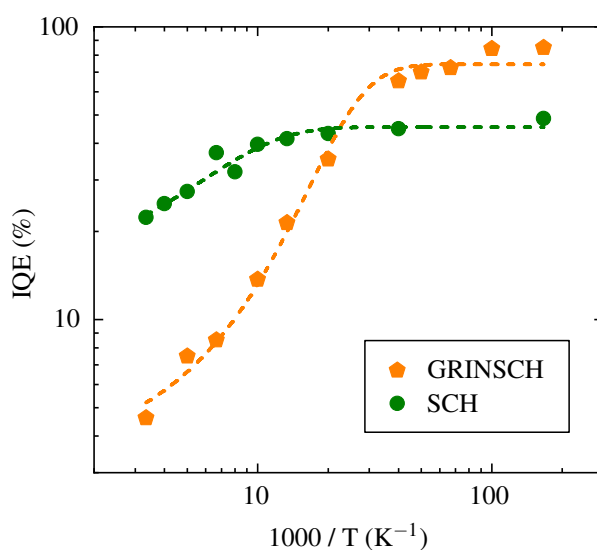


FIGURE 5.13 – Comparaison entre les échantillons GRINSCH et SCH du rendement quantique interne (IQE) des puits quantiques en fonction de la température.

#### 5.4.2 Analyses HR-EDX couplées aux simulations de propagation de sonde : un outil potentiel pour l'étude de la structure de bande des puits quantiques

Nous avons montré à travers ces deux derniers chapitres la possibilité de détecter de fines variations de la chimie des puits quantiques. Notre objectif est ici de montrer la possible utilisation pouvant être faite de cette approche de caractérisation, et en particulier pour analyser la structure de bande des matériaux étudiés. Pour cela, nous simulons ces structures de bande pour deux modèles de puits quantiques différents, à savoir (i) un modèle de puits à interfaces abruptes (généralement considéré lors de la simulation de ces structures) et (ii) un modèle possédant des interfaces diffuses, à l'image des résultats obtenus en section 5.3.2. Ces simulations sont réalisées à partir de NextNano, un logiciel commercial dédié à la simulation des propriétés électriques et optoélectroniques des matériaux semi-conducteurs [181]. Les paramètres utilisés sont détaillés dans la thèse de Sergi Cuesta [178].

La figure 5.14 présente les informations obtenues sur un puits quantique de GaN entouré de barrières d'AlGaN, en comparant les modèles d'interfaces abruptes et diffuses. Le premier paramètre à comparer correspond à la densité de présence des électrons et des trous au niveau du puits, représentés en pointillés. Au niveau de la fonction d'onde des électrons, la différence entre les deux modèles n'est pratiquement pas visible. Cela est notamment dû au fait que les puits quan-

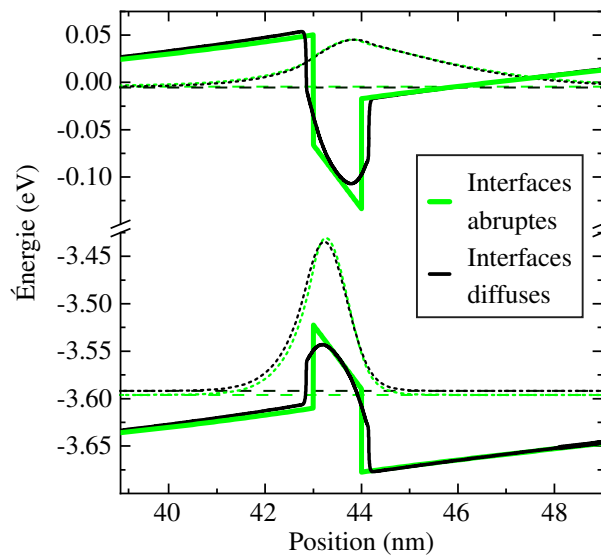


FIGURE 5.14 – Simulation du diagramme de bande au niveau d'un puits quantique de GaN. Le puits est localisé entre 43 et 44 nm. Les courbes en traits pleins représentent les bandes de valence et de conduction, celles en pointillés correspondent à la densité de présence des porteurs, et les premiers niveaux d'énergie quantiques confinés dans les puits sont représentés par les droites en tirets.

tiques soient particulièrement petits. Les électrons, partiellement délocalisés dans les barrières, sont ainsi moins sensibles à la qualité d'interface. Au contraire, les trous (qui possèdent une masse effective plus importante) sont plus localisés dans les puits. Ces derniers sont ainsi légèrement plus affectés par le changement de structure du puits, résultant en un léger décalage des niveaux d'énergies quantiques vers les basses énergies. Nous pouvons remarquer que les bandes de valence et de conduction présentent une forte asymétrie et des maxima locaux non alignés spatialement. Il s'agit de la conséquence directe de l'effet Stark (QCSE) discuté dans l'introduction du chapitre 4, engendré par la différence de polarisation entre les barrières et le puits. La présence du gradient chimique génère une légère réduction du confinement des porteurs dans le puits, entraînant la diminution de l'énergie de transition électron-trou et une augmentation de la distance spatiale du maximum des fonctions et donc de l'effet QCSE.

L'effet spectral mesuré dans cet échantillon n'est en somme pas très important, notamment en raison de la petite taille des puits et de la faible concentration en aluminium des barrières. Grâce à la sensibilité de la méthodologie mise en place, nous pouvons raisonnablement penser que des changements plus importants de la chimie de puits puisse être précisément analysés, et ainsi étudier les modifications engendrées sur les propriétés optiques. Par exemple, des puits de plus grande taille (>1,5 nm) entraîneront une localisation totale de l'électron dans le puits. Sa fonction d'onde sera en conséquence plus impactée par ces modifications, ce qui conduirait à un décalage spectral plus important.

La structure des échantillons étudiés dans ce manuscrit ont été conçues pour développer des dispositifs à émission interbandes. D'autres types de dispositifs, notamment basés sur les transitions intersousbandes (*Intersubband*, ISB), peuvent présenter une plus grande sensibilité aux variations de composition mises en évidence. En effet, nous pouvons remarquer sur la figure 5.14 que la largeur de la bande de conduction des puits est devenue plus large à des énergies élevées,

se déplaçant vers le bord de la barrière. Dans les dispositifs ISB possédant au minimum deux niveaux d'énergie confinés dans le puits, un déplacement significatif des niveaux quantiques supérieurs vers les basses énergies pourrait être observé. La modification des transitions entre ces niveaux confinés sont donc attendus, impactant les propriétés des photodétecteurs infrarouges à puits quantiques (*Quantum Well Infrared Photodetector*, QWIP) ou les lasers à cascade quantique (*Quantum Cascade Laser*, QCL) basés sur ces effets [182–184]. Au meilleur de notre connaissance, ces considérations n'ont pas été prises en compte dans la conception des dispositifs III-N, et pourraient être en mesure d'expliquer certains des désaccords expérimentaux avec les prédictions théoriques.

## 5.5 Conclusion

L'objectif de ce dernier chapitre est de répondre à la question posée au chapitre précédent : est-ce que la diffusion de la sonde électronique est suffisamment importante pour impacter les analyses EDX à haute résolution, pour l'étude de puits quantiques de GaN d'environ 1 nm ? La question est d'autant plus pertinente que nous cherchons à quantifier la distribution des éléments chimiques aux interfaces entre les puits et les barrières, mais aussi au sein de ces couches minces de GaN où un rayonnement significatif d'aluminium avait été mis en évidence au chapitre 4.

Pour répondre à ces questions, des simulations détaillées de la propagation de la sonde dans ces structures GaN/AlGaIn sont réalisées. Au regard des faibles variations de signal qui sont étudiées, une attention particulière est portée pour déterminer dans quelles conditions les simulations peuvent être menées sans apporter d'artefacts numériques. Une première simulation consiste à observer l'évolution de la probabilité de présence de l'onde électronique à travers l'échantillon. Nous pouvons ainsi quantifier l'ampleur de la diffusion latérale de la sonde en fonction de la position du faisceau, et estimer l'influence de la nature des atomes sur cet effet. Nous montrons qu'une part importante de l'onde peut atteindre des zones situées à plusieurs dizaines d'ångströms du point de focalisation, même pour des lames minces de 30 nm d'épaisseur. Ces dimensions sont significativement plus grandes que la taille des nanostructures étudiées, et illustrent donc comment cet effet de propagation peut limiter leur observation.

Ces résultats sont confirmés par la simulation de la production du rayons X le long de l'empilement. En comparant les profils expérimentaux et simulés de l'aluminium, notre approche consiste à tester différents modèles de structure donnée en entrée de la simulation pour obtenir une correspondance satisfaisante entre mesure et théorie. Les modèles d'interfaces abruptes - en termes de transition chimique - produisent une nette différence entre la prédiction théorique et les données collectées. L'intégration dans le modèle d'un gradient chimique sur 1 à 2 plans atomiques aux interfaces entre le puits de GaN et les barrières d'AlGaIn permet de réduire considérablement cet écart, ce qui permet de révéler la structure de ces empilements. De plus, nous confirmons que le rayonnement d'aluminium détecté dans le GaN peut être en partie expliqué par la diffusion latérale de la sonde lorsque cette dernière est focalisée au milieu de la couche mince. Étant restreints par les incertitudes liées au faible nombre de rayons X détectés, une limite maximale de 0,5 %at. d'aluminium dans le puits est établie. Il s'agit là d'une différence significative de mesure par rapport aux résultats de quantification standard qui avait été employée au chapitre 4, où près de 1 %at. d'aluminium avait été déterminé.

Nous terminons ce chapitre par apprécier dans quelles mesures les caractérisations réalisées sur ces puits peuvent être discutées et confrontées aux propriétés optiques et structurales des dispositifs qu'ils intègrent. La comparaison est notamment faite au moyen d'analyses par XRD, PL, et par simulation des propriétés de bande des nanostructures étudiées. Nous montrons ainsi comment les analyses HAADF et HR-EDX quantitatives réalisées présentent un potentiel important dans la maîtrise des propriétés d'émission de ces dispositifs.



## Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était de développer une méthodologie d'analyse chimique quantitative par STEM, applicable aussi bien aux échelles nanométriques qu'aux analyses à haute résolution. Dans cette optique, une comparaison détaillée des deux techniques de spectroscopie (EELS et EDX) a été menée sur des hétérostructures de SiGeSn. Ce travail a notamment permis de mettre en évidence la forte sensibilité de l'EELS à la fois aux conditions expérimentales d'acquisition, mais aussi aux méthodes de traitement des spectres. En particulier, la forte variation du fond continu avec les paramètres d'acquisition et des propriétés matériaux empêche de définir de manière précise des conditions stables et robustes permettant la quantification des espèces chimiques. Il a ainsi été montré que l'EELS n'apporte pas d'avantage notable à l'EDX dans la mesure de concentration chimique de ces empilements. À l'inverse, les résultats ont montré une excellente capacité de l'EDX à déterminer avec précision ces concentrations. Les différents phénomènes physiques pouvant influencer les résultats de cette technique ont été appréciés, notamment à travers l'utilisation de la méthode des facteurs  $\zeta$ , de la prise en compte des aspects avancés de l'absorption des rayons X dans les hétérostructures, ou encore des phénomènes de canalisation.

Les résultats quantitatifs obtenus par EDX, couplés à la mesure de déformations, ont notamment permis d'étudier l'incorporation d'étain et de silicium pendant la croissance de couches SiGeSn, utilisées dans des dispositifs d'émission infrarouge. Une corrélation directe entre les propriétés structurales et chimiques a ainsi pu être mise en évidence. La modification du paramètre de maille des couches sous-jacentes impacte les contraintes imposées aux nouvelles couches épitaxiées, et influence la proportion des espèces chimiques capables de s'incorporer. Les effets ainsi mis en jeu dans les structures d'intérêts entraînent des variations de quelques pourcentages atomiques, suffisants pour modifier de manière significative la structure de bande de ces matériaux. La précision des analyses quantitatives réalisées par EDX a donc été indispensable pour mettre en évidence ces mécanismes.

Pour étendre la procédure de quantification aux matériaux nanostructurés, et ainsi développer des analyses à résolution atomique, une méthodologie d'acquisition et de traitement des données avancée a été mise en place. L'ensemble de la chaîne d'étapes de l'analyse expérimentale a pour cela été considéré, en partant de la préparation des échantillons par FIB jusqu'au processus de quantification, en passant par le traitement automatisé des images hyperspectrales. Cette méthodologie a ainsi permis de déterminer les profils de compositions de puits quantiques de GaN/AlGaIn possédants de faible concentration d'aluminium. Ces analyses mettent en évidence un gradient chimique aux interfaces, et attestent d'une concentration significative d'aluminium d'environ 0,8 %at. à l'intérieur des puits. Toutefois, ces analyses ne considèrent pas la propagation du faisceau dans les barrières adjacentes, effet qui ne peut être appréhendé qu'avec l'utilisation de la simulation de propagation du faisceau d'électrons.

À cette fin, nous avons fait usage de l'algorithme  $\mu$ STEM pour simuler à la fois l'évolution de la sonde dans le matériau ainsi que la production du rayonnement X. Une attention particulière a été portée pour déterminer les conditions de simulation optimales et ainsi limiter au maximum les artefacts inhérents à ces calculs. Pour déterminer la structure des puits analysés, les résultats expérimentaux ont été confrontés à différents modèles décrivant la répartition des espèces chimiques à travers les couches. La corrélation de ces simulations avec les mesures HR-EDX a ainsi permis de déterminer une limite de détection de 0,5 %at. de l'aluminium au centre du puits, tout en conservant une information spatiale à l'échelle atomique. Cette approche nous permet de confirmer la présence d'un gradient chimique aux interfaces, mais a en revanche montré qu'une partie du rayonnement d'aluminium détecté au milieu des puits quantiques avait pour origine la délocalisation spatiale du faisceau lors de sa propagation. Nous avons ainsi démontré la possibilité de caractériser de faibles concentrations chimiques à haute résolution dans des dispositifs nanostructurés préparés par FIB.

Les perspectives de ce travail sont multiples. La première voie consiste à explorer les possibilités qu'offrent ce genre de caractérisation chimique avancée. L'objectif serait de pouvoir corréler directement les résultats de caractérisation chimique aux propriétés optiques des dispositifs de photonique, notamment en étudiant différentes structures de puits quantiques. Des pistes en ce sens ont été explorées par simulation dans le cas des nitrures. Les gradients chimiques mis en évidence dans la croissance des puits quantiques sont ainsi susceptibles de modifier les niveaux d'énergie confinés dans ces structures. Les transitions intersousbandes qui peuvent survenir dans les systèmes possédant plusieurs niveaux d'énergie confinés peuvent donc être directement impactés par ces effets, modifiant les émissions qui en découlent.

Nous avons pu constater que la limite principale à l'approche mise en place réside dans l'incertitude qui accompagne les mesures de l'intensité des rayonnements obtenus à ces échelles. Nous pouvons nous attendre à ce que le développement de nouveaux détecteurs puissent grandement améliorer ces analyses. Un exemple très actuel de ces améliorations instrumentales est le nouveau détecteur XPAD développé par Nestor Zaluzec et commercialisé par TFS avec le dernier microscope Spectra développé [185], qui a montré la possibilité d'augmenter l'angle solide de détection jusqu'à un facteur 9 par rapport au système Super X utilisé dans ce manuscrit [186]. Cette très forte amélioration de la collection des rayons X aura un impact majeur sur la qualité des données qui seront obtenues dans le futur, en permettant notamment de diminuer la dose d'électrons reçue par les échantillons. Il faut en revanche noter que la modification différente de la géométrie de ces détecteurs influence directement le parcours des rayons X collectés, et donc modifie les modèles d'absorption à considérer pour la quantification précise des nanostructures.

La comparaison réalisée entre l'EDX et l'EELS au chapitre 2 nous a notamment permis de souligner les difficultés inhérentes aux analyses EELS pour quantifier les espèces chimiques. Nous pouvons envisager en revanche que les informations obtenues par la corrélation entre ces deux signaux puissent ouvrir la voie à des nouvelles perspectives d'analyses. Deux approches différentes qui vont dans ce sens ont montré un certain potentiel. La première fait intervenir les méthodes d'analyse statistique qui connaissent un intérêt grandissant dans le domaine de la microscopie [187, 188]. Les productions de signaux EELS et EDX étant physiquement fortement liées, une corrélation statistique de ces informations acquises simultanément peut représenter un véritable atout sur la mesure de signaux de très faible intensité. Nous pouvons citer les travaux de Muto *et al.* [189] qui ont montré la possibilité de réaliser cette approche pour en tirer de faibles variations de signatures spectrales. L'autre approche prometteuse basée sur la corrélation entre ces deux techniques de spectroscopies consiste à mesurer la coïncidence temporelle entre les deux



signaux. L'approche, proposée par Jannis *et al.* [190], permet de filtrer un grand nombre d'évènements détectés ne provenant pas de l'ionisation des atomes sondés, pour uniquement conserver ceux d'intérêts dans les analyses. Elle ouvre ainsi la porte à la possibilité de séparer la contribution des rayons X parasites à ceux d'intérêts, qui reste aujourd'hui une limitation importante au TEM.



# Bibliographie

- [1] M. Rimol, “Gartner Says Worldwide Semiconductor Revenue Grew 26% in 2021,” *Gartner*, Apr. 2022.
- [2] G. E. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits,” *Electronics magazine*, vol. 38, no. 8, p. 4, 1965.
- [3] R. Schaller, “Moore’s law: past, present and future,” *IEEE Spectrum*, vol. 34, pp. 52–59, June 1997.
- [4] M. M. Waldrop, “The chips are down for Moore’s law,” *Nature*, vol. 530, pp. 144–147, Feb. 2016.
- [5] A. Crewe, “A new kind of scanning microscope,” *Journal de Microscopie*, vol. 2, pp. 369–370, 1963.
- [6] K. Miroslav, “Lattice imaging in transmission electron microscopy,” *Materials Structure*, vol. 8, no. 1, pp. 3–15, 2001.
- [7] A. V. Crewe, J. Wall, and J. Langmore, “Visibility of Single Atoms,” *Science*, vol. 168, pp. 1338–1340, June 1970.
- [8] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. New York : Springer, 2nd ed ed., 2008.
- [9] R. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Boston, MA : Springer US, 2011.
- [10] E. Rutherford, “The scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  particles by matter and the structure of the atom,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 21, pp. 669–688, May 1911.
- [11] C. Esnouf, *Caractérisation microstructurale des matériaux: analyse par les rayonnements X et électronique*. Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2011. OCLC: 759823920.
- [12] S. J. Pennycook and P. D. Nellist, eds., *Scanning Transmission Electron Microscopy*. New York, NY : Springer New York, 2011.
- [13] J. Schwartz, Z. W. Di, Y. Jiang, A. J. Fielitz, D.-H. Ha, S. D. Perera, I. El Baggari, R. D. Robinson, J. A. Fessler, C. Ophus, S. Rozeveld, and R. Hovden, “Imaging atomic-scale chemistry from fused multi-modal electron microscopy,” *npj Computational Materials*, vol. 8, p. 16, Dec. 2022.
- [14] L. Jones, “Quantitative ADF STEM: acquisition, analysis and interpretation,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 109, p. 012008, Feb. 2016.
- [15] N. Tanaka, ed., *Scanning transmission electron microscopy of nanomaterials: basics of imaging and analysis*. Hackensack, NJ : Imperial College Press, 2014.

- [16] G. Y. Fan and M. H. Ellisman, "Digital imaging in transmission electron microscopy," *Journal of Microscopy*, vol. 200, pp. 1–13, Oct. 2000.
- [17] R. S. Ruskin, Z. Yu, and N. Grigorieff, "Quantitative characterization of electron detectors for transmission electron microscopy," *Journal of Structural Biology*, vol. 184, pp. 385–393, Dec. 2013.
- [18] C. Collins, N. Rowlands, P. Statham, and J. Holland, "New Large Area Silicon Drift Detectors - Fast Analysis without Compromise," *Microscopy Today*, vol. 17, pp. 6–11, Jan. 2009.
- [19] P. Schlossmacher, D. O. Klenov, B. Freitag, and F. Company, "Nanoscale Chemical Compositional Analysis with an Innovative S/TEM-EDX System," *Microscopy and Analysis*, p. 5, Aug. 2010.
- [20] F. Scholze and M. Procop, "Detection efficiency of energy-dispersive detectors with low-energy windows," *X-Ray Spectrometry*, vol. 34, pp. 473–476, Nov. 2005.
- [21] J. Kraxner, M. Schäfer, O. Röschel, G. Kothleitner, G. Haberfehlner, M. Paller, and W. Grogger, "Quantitative EDXS: Influence of geometry on a four detector system," *Ultramicroscopy*, vol. 172, pp. 30–39, Jan. 2017.
- [22] R. Egerton, "Formulae for light-element micro analysis by electron energy-loss spectrometry," *Ultramicroscopy*, vol. 3, pp. 243–251, Jan. 1978.
- [23] R. F. Egerton, "Electron energy-loss spectroscopy in the TEM," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, p. 016502, Jan. 2009.
- [24] H. Bethe, "Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie," *Annalen der Physik*, vol. 397, no. 3, pp. 325–400, 1930. 10.1002/andp.19303970303.
- [25] R. Egerton, "Quantitative analysis of electron-energy-loss spectra," *Ultramicroscopy*, vol. 28, pp. 215–225, Apr. 1989.
- [26] R. Egerton, "Oscillator-strength parameterization of inner-shell cross sections," *Ultramicroscopy*, vol. 50, pp. 13–28, May 1993.
- [27] R. D. Leapman, P. Rez, and D. F. Mayers, " $K$ ,  $L$ , and  $M$  shell generalized oscillator strengths and ionization cross sections for fast electron collisions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, pp. 1232–1243, Jan. 1980. 10.1063/1.439184.
- [28] C. C. Ahn and P. Rez, "Inner shell edge profiles in electron energy loss spectroscopy," *Ultramicroscopy*, vol. 17, pp. 105–115, Jan. 1985.
- [29] J. Verbeeck and S. Van Aert, "Model based quantification of EELS spectra," *Ultramicroscopy*, vol. 101, pp. 207–224, Nov. 2004.
- [30] J. Verbeeck and G. Bertonni, "Model-based quantification of EELS: is standardless quantification possible?," *Microchimica Acta*, vol. 161, pp. 439–443, June 2008.
- [31] J. Verbeeck and G. Bertonni, "Model-based quantification of EELS spectra: Treating the effect of correlated noise," *Ultramicroscopy*, vol. 108, pp. 74–83, Jan. 2008.
- [32] G. Bertonni and J. Verbeeck, "Accuracy and precision in model based EELS quantification," *Ultramicroscopy*, vol. 108, pp. 782–790, July 2008.
- [33] R. D. Narayan, J. K. Weiss, and P. Rez, "Highly Automated Electron Energy-Loss Spectroscopy Elemental Quantification," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 20, pp. 798–806, June 2014.
- [34] J. Verbeeck, S. Van Aert, and G. Bertonni, "Model-based quantification of EELS spectra: Including the fine structure," *Ultramicroscopy*, vol. 106, pp. 976–980, Oct. 2006.

- 
- [35] G. Cliff and G. W. Lorimer, "The quantitative analysis of thin specimens," *Journal of Microscopy*, vol. 103, pp. 203–207, Mar. 1975.
- [36] M. Watanabe and D. B. Williams, "The quantitative analysis of thin specimens: a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new zeta-factor methods," *Journal of Microscopy*, vol. 221, pp. 89–109, Feb. 2006.
- [37] R. Castaing, *Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique*. PhD thesis, ONERA, Paris, 1952.
- [38] J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. New York, NY : Springer Science+Business Media, LLC, 4th edition ed., 2017.
- [39] D. Van Dyck and M. Op de Beeck, "A simple intuitive theory for electron diffraction," *Ultramicroscopy*, vol. 64, pp. 99–107, Aug. 1996.
- [40] J. Cowley, J. Spence, and V. V. Smirnov, "The enhancement of electron microscope resolution by use of atomic focusers," *Ultramicroscopy*, vol. 68, pp. 135–148, June 1997.
- [41] F. Meisenkothen, R. Wheeler, M. D. Uchic, R. D. Kerns, and F. J. Scheltens, "Electron Channeling: A Problem for X-Ray Microanalysis in Materials Science," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 15, pp. 83–92, Apr. 2009.
- [42] L. F. Kourkoutis, M. K. Parker, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, and D. A. Muller, "Direct measurement of electron channeling in a crystal using scanning transmission electron microscopy," *Physical Review B*, vol. 84, p. 075485, Aug. 2011.
- [43] K. E. MacArthur, T. J. A. Slater, S. J. Haigh, D. Ozkaya, P. D. Nellist, and S. Lozano-Perez, "Quantitative Energy-Dispersive X-Ray Analysis of Catalyst Nanoparticles Using a Partial Cross Section Approach," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 22, pp. 71–81, Feb. 2016.
- [44] K. E. MacArthur, A. B. Yankovich, A. Béché, M. Luysberg, H. G. Brown, S. D. Findlay, M. Heggen, and L. J. Allen, "Optimizing Experimental Conditions for Accurate Quantitative Energy-Dispersive X-ray Analysis of Interfaces at the Atomic Scale," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 27, pp. 528–542, June 2021.
- [45] M. Ek, S. Lehmann, and R. Wallenberg, "Electron channelling: challenges and opportunities for compositional analysis of nanowires by TEM," *Nanotechnology*, vol. 31, p. 364005, Sept. 2020.
- [46] J. C. H. Spence and J. Taftø, "ALCHEMI: a new technique for locating atoms in small crystals," *Journal of Microscopy*, vol. 130, pp. 147–154, May 1983.
- [47] Z. Horita, S. Matsumura, and T. Baba, "General formulation for ALCHEMI," *Ultramicroscopy*, vol. 58, pp. 327–335, June 1995.
- [48] N. D. Browning, M. F. Chisholm, and S. J. Pennycook, "Atomic-resolution chemical analysis using a scanning transmission electron microscope," *Nature*, vol. 366, pp. 143–146, Nov. 1993.
- [49] P. E. Batson, "Simultaneous STEM imaging and electron energy-loss spectroscopy with atomic-column sensitivity," *Nature*, vol. 366, pp. 727–728, Dec. 1993.
- [50] E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, and M. Kersker, "Atomic Resolution Elemental Map of EELS with a Cs Corrected STEM," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 12, pp. 1150–1151, Aug. 2006.
- [51] K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui, and K. Ishizuka, "Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS," *Nature*, vol. 450, pp. 702–704, Nov. 2007.
-

- [52] M. Bosman, V. J. Keast, J. L. García-Muñoz, A. J. D’Alfonso, S. D. Findlay, and L. J. Allen, “Two-Dimensional Mapping of Chemical Information at Atomic Resolution,” *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 086102, Aug. 2007.
- [53] A. J. D’Alfonso, B. Freitag, D. Klenov, and L. J. Allen, “Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 81, p. 100101, Mar. 2010.
- [54] M.-W. Chu, S. C. Liou, C.-P. Chang, F.-S. Choa, and C. H. Chen, “Emergent Chemical Mapping at Atomic-Column Resolution by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy in an Aberration-Corrected Electron Microscope,” *Physical Review Letters*, vol. 104, p. 196101, May 2010.
- [55] C. Dwyer, “Atomic-Resolution Core-Level Spectroscopy in the Scanning Transmission Electron Microscope,” in *Advances in Imaging and Electron Physics*, vol. 175, pp. 145–199, Elsevier, 2013.
- [56] A. Gubbens, M. Barfels, C. Trevor, R. Twesten, P. Mooney, P. Thomas, N. Menon, B. Kraus, C. Mao, and B. McGinn, “The GIF Quantum, a next generation post-column imaging energy filter,” *Ultramicroscopy*, vol. 110, pp. 962–970, July 2010.
- [57] D. Nguyen, S. Findlay, and J. Etheridge, “The spatial coherence function in scanning transmission electron microscopy and spectroscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 146, pp. 6–16, Nov. 2014.
- [58] C. Dwyer, S. D. Findlay, and L. J. Allen, “Multiple elastic scattering of core-loss electrons in atomic resolution imaging,” *Physical Review B*, vol. 77, p. 184107, May 2008.
- [59] S. Pennycook, “Delocalization corrections for electron channeling analysis,” *Ultramicroscopy*, vol. 26, pp. 239–248, Jan. 1988.
- [60] M. Oxley and L. Allen, “Impact parameters for ionization by high-energy electrons,” *Ultramicroscopy*, vol. 80, pp. 125–131, Oct. 1999.
- [61] P. Wang, A. J. D’Alfonso, S. D. Findlay, L. J. Allen, and A. L. Bleloch, “Contrast Reversal in Atomic-Resolution Chemical Mapping,” *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 236102, Dec. 2008.
- [62] A. D’Alfonso, S. Findlay, M. Oxley, and L. Allen, “Volcano structure in atomic resolution core-loss images,” *Ultramicroscopy*, vol. 108, pp. 677–687, June 2008.
- [63] C. Dwyer, H. L. Xin, and D. A. Muller, “Fano resonance in atomic-resolution spectroscopic imaging of solids,” *Physical Review B*, vol. 86, p. 094119, Sept. 2012.
- [64] H. L. Xin, C. Dwyer, and D. A. Muller, “Is there a Stobbs factor in atomic-resolution STEM-EELS mapping?,” *Ultramicroscopy*, vol. 139, pp. 38–46, Apr. 2014.
- [65] C. Dwyer, “Multislice theory of fast electron scattering incorporating atomic inner-shell ionization,” *Ultramicroscopy*, vol. 104, pp. 141–151, Sept. 2005.
- [66] J. Dycus, W. Xu, X. Sang, A. D’Alfonso, Z. Chen, M. Weyland, L. Allen, S. Findlay, and J. LeBeau, “Influence of experimental conditions on atom column visibility in energy dispersive X-ray spectroscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 171, pp. 1–7, Dec. 2016.
- [67] E. J. Kirkland, *Advanced Computing in Electron Microscopy*. Boston, MA : Springer US, 2010.
- [68] B. D. Forbes, A. V. Martin, S. D. Findlay, A. J. D’Alfonso, and L. J. Allen, “Quantum mechanical model for phonon excitation in electron diffraction and imaging using a Born-Oppenheimer approximation,” *Physical Review B*, vol. 82, p. 104103, Sept. 2010.

- 
- [69] L. Allen, A. D’Alfonso, and S. Findlay, “Modelling the inelastic scattering of fast electrons,” *Ultramicroscopy*, vol. 151, pp. 11–22, Apr. 2015.
- [70] J. Barthel, “Dr. Probe: A software for high-resolution STEM image simulation,” *Ultramicroscopy*, vol. 193, pp. 1–11, Oct. 2018.
- [71] C. Dwyer, R. Erni, and J. Etheridge, “Measurement of effective source distribution and its importance for quantitative interpretation of STEM images,” *Ultramicroscopy*, vol. 110, pp. 952–957, July 2010.
- [72] J. M. LeBeau, S. D. Findlay, L. J. Allen, and S. Stemmer, “Quantitative Atomic Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy,” *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 206101, May 2008.
- [73] D. Nguyen, *Quantitative Scanning Transmission Electron Microscopy and Application to Gold Nanocubes*. PhD thesis, Monash University, Sept. 2016.
- [74] Ted Pella Inc., “NEW PELCO Tripod Polisher 590TEM, 590SEM, 590TS.”
- [75] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, and D. Laub, *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*. New York, NY : Springer New York, 2010.
- [76] Z. Zhang, W. Wang, Z. Dong, X. Yang, F. Liang, X. Chen, C. Wang, C. Luo, J. Zhang, X. Wu, L. Sun, and J. Chu, “The Trends of In Situ Focused Ion Beam Technology: Toward Preparing Transmission Electron Microscopy Lamella and Devices at the Atomic Scale,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 8, p. 2101401, Sept. 2022.
- [77] F. Castioni, G. Audoit, and F. Pérez-Willard, “Application Note - Amorphization of Silicon by Gallium FIB Milling,” Sept. 2021.
- [78] L. 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*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, CEA-LETI, Mar. 2021.
- [79] F. De La Peña, E. Prestat, V. T. Fauske, P. Burdet, J. Lähnemann, P. Jokubauskas, T. Furnival, M. Nord, T. Ostasevicius, K. E. MacArthur, D. N. Johnstone, M. Sarahan, J. Taillon, T. Aarholt, P. Quinn-Dls, V. Migunov, A. Eljarrat, J. Caron, C. Francis, T. Nemoto, T. Poon, S. Mazzucco, Actions-User, N. Tappy, N. Cautauts, S. Somnath, T. Slater, M. Walls, F. Winkler, and H. W. Ånes, “hyperspy/hyperspy: Release v1.7.2,” Sept. 2022.
- [80] E. Robin, “Procédé d’étude d’une zone d’un objet pour en déterminer une épaisseur masique et une composition en utilisant un faisceau d’électrons et des mesures d’intensité d’un rayonnement X,” Aug. 2017.
- [81] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, “CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users,” *Scanning*, vol. 29, pp. 92–101, May 2007.
- [82] K. F. J. Heinrich and D. E. Newbury, eds., *Electron Probe Quantitation*. Boston, MA : Springer US, 1991.
- [83] C. Chantler, K. Olsen, R. Dragoset, S. Kotochigova, and D. Zucker, “X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables (version 2.0),” Jan. 2003.
- [84] S. Limandri, G. Bernardi, and S. Suárez, “Experimental study of the efficiency of a SDD X-ray detector by means of PIXE spectra: Experimental study of the efficiency of a SDD X-ray detector,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 42, pp. 487–492, Nov. 2013.
- [85] K. E. MacArthur, H. G. Brown, S. D. Findlay, and L. J. Allen, “Probing the effect of electron channelling on atomic resolution energy dispersive X-ray quantification,” *Ultramicroscopy*, vol. 182, pp. 264–275, Nov. 2017.
-

- [86] K. MacArthur, A. Yankovich, A. Béch , M. Luysberg, H. Brown, S. Findlay, M. Heggen, and L. Allen, “Reaching for atomic-scale quantitative energy dispersive X-ray spectroscopy,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 27, pp. 2602–2603, Aug. 2021.
- [87] B. Mendis, “An inelastic multislice simulation method incorporating plasmon energy losses,” *Ultramicroscopy*, vol. 206, p. 112816, Nov. 2019.
- [88] Z. Chen, M. Odstrcil, Y. Jiang, Y. Han, M.-H. Chiu, L.-J. Li, and D. A. Muller, “Mixed-state electron ptychography enables sub-angstrom resolution imaging with picometer precision at low dose,” *Nature Communications*, vol. 11, p. 2994, Dec. 2020.
- [89] D. M. Maher, D. C. Joy, R. F. Egerton, and P. Mochel, “The functional form of energy-differential cross sections for carbon using transmission electron energy-loss spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 8, p. 5105, 1979.
- [90] D.-R. Liu and L. M. Brown, “Influence of some practical factors on background extrapolation in EELS quantification,” *Journal of Microscopy*, vol. 147, pp. 37–49, July 1987.
- [91] D. S. Su and E. Zeitler, “Background problem in electron-energy-loss spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 47, pp. 14734–14740, June 1993.
- [92] R. Egerton and M. Malac, “Improved background-fitting algorithms for ionization edges in electron energy-loss spectra,” *Ultramicroscopy*, vol. 92, pp. 47–56, July 2002.
- [93] V. C. Angadi, C. Abhayaratne, and T. Walther, “Automated background subtraction technique for electron energy-loss spectroscopy and application to semiconductor heterostructures: AUTOMATED BACKGROUND SUBTRACTION TECHNIQUE IN EELS,” *Journal of Microscopy*, vol. 262, pp. 157–166, May 2016.
- [94] S. Lu, K. J. Kormondy, A. A. Demkov, and D. J. Smith, “An EELS signal-from-background separation algorithm for spectral line-scan/image quantification,” *Ultramicroscopy*, vol. 195, pp. 25–31, Dec. 2018.
- [95] K. L. Fung, M. W. Fay, S. M. Collins, D. M. Kepaptsoglou, S. T. Skowron, Q. M. Ramasse, and A. N. Khlobystov, “Accurate EELS background subtraction – an adaptable method in MATLAB,” *Ultramicroscopy*, vol. 217, p. 113052, Oct. 2020.
- [96] J. T. Held, H. Yun, and K. A. Mkhoyan, “Simultaneous multi-region background subtraction for core-level EEL spectra,” *Ultramicroscopy*, vol. 210, p. 112919, Mar. 2020.
- [97] F. Hofer, “EELS quantification of M edges by using oxidic standards,” *Ultramicroscopy*, vol. 21, pp. 63–68, Jan. 1987.
- [98] F. Hofer, P. Golob, and A. Brunegger, “EELS quantification of the elements Sr to W by means of M45 edges,” *Ultramicroscopy*, vol. 25, pp. 81–84, Jan. 1988.
- [99] F. Hofer and P. Golob, “Quantification of electron energy-loss spectra with K and L shell ionization cross-sections,” *Micron and Microscopica Acta*, vol. 19, pp. 73–86, Jan. 1988.
- [100] F. Hofer, “Determination of inner-shell cross-sections for EELS-quantification,” *Microscopy Microanalysis Microstructures*, vol. 2, no. 2-3, pp. 215–230, 1991.
- [101] F. Hofer and P. Wilhelm, “EELS microanalysis of the elements Ca to Cu using M23 edges,” *Ultramicroscopy*, vol. 49, pp. 189–197, Feb. 1993.
- [102] O. L. Krivanek, T. C. Lovejoy, N. Dellby, T. Aoki, R. W. Carpenter, P. Rez, E. Soignard, J. Zhu, P. E. Batson, M. J. Lagos, R. F. Egerton, and P. A. Crozier, “Vibrational spectroscopy in the electron microscope,” *Nature*, vol. 514, pp. 209–212, Oct. 2014.
- [103] M. Bosman and V. J. Keast, “Optimizing EELS acquisition,” *Ultramicroscopy*, vol. 108, pp. 837–846, Aug. 2008.



- 
- [104] D. McComb and G. Weatherly, "The effect of secondary electrons generated in a commercial FEG-TEM on electron energy-loss spectra," *Ultramicroscopy*, vol. 68, pp. 61–67, May 1997.
- [105] D. Perovic, C. Rossouw, and A. Howie, "Imaging elastic strains in high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy," *Ultramicroscopy*, vol. 52, pp. 353–359, Dec. 1993.
- [106] S. Wirths, D. Buca, and S. Mantl, "Si–Ge–Sn alloys: From growth to applications," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 62, pp. 1–39, Mar. 2016.
- [107] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonc, M. Luysberg, S. Chiussi, J. M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, and D. Grützmacher, "Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si," *Nature Photonics*, vol. 9, pp. 88–92, Feb. 2015.
- [108] Q. M. Thai, N. Pauc, J. Aubin, M. Bertrand, J. Chrétien, V. Delaye, A. Chelnokov, J.-M. Hartmann, V. Reboud, and V. Calvo, "GeSn heterostructure micro-disk laser operating at 230 K," *Optics Express*, vol. 26, p. 32500, Dec. 2018.
- [109] J. Chrétien, N. Pauc, F. Armand Pilon, M. Bertrand, Q.-M. Thai, L. Casiez, N. Bernier, H. Dansas, P. Gergaud, E. Delamadeleine, R. Khazaka, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, J.-M. Hartmann, and V. Calvo, "GeSn Lasers Covering a Wide Wavelength Range Thanks to Uniaxial Tensile Strain," *ACS Photonics*, vol. 6, pp. 2462–2469, Oct. 2019.
- [110] C. Xu, C. L. Senaratne, R. J. Culbertson, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, "Deviations from Vegard's law in semiconductor thin films measured with X-ray diffraction and Rutherford backscattering: the  $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$  and  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  cases," *Journal of Applied Physics*, vol. 122, p. 125702, Sept. 2017.
- [111] R. Loo, Y. Shimura, S. Ike, A. Vohra, T. Stoica, D. Stange, D. Buca, D. Kohen, J. Margetis, and J. Tolle, "Epitaxial GeSn: impact of process conditions on material quality," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 33, p. 114010, Nov. 2018.
- [112] M. Oehme, K. Kosteki, M. Schmid, F. Oliveira, E. Kasper, and J. Schulze, "Epitaxial growth of strained and unstrained GeSn alloys up to 25% Sn," *Thin Solid Films*, vol. 557, pp. 169–172, Apr. 2014.
- [113] J. Aubin and J. Hartmann, "GeSn growth kinetics in reduced pressure chemical vapor deposition from  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  and  $\text{SnCl}_4$ ," *Journal of Crystal Growth*, vol. 482, pp. 30–35, Jan. 2018.
- [114] L. Zhang, Q. Chen, S. Wu, B. Son, K. H. Lee, G. Y. Chong, and C. S. Tan, "Growth and Characterizations of GeSn Films with High Sn Composition by Chemical Vapor Deposition (CVD) Using  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  and  $\text{SnCl}_4$  for Mid-IR Applications," *ECS Transactions*, vol. 98, pp. 91–98, Sept. 2020.
- [115] J. Grant, G. Abernathy, O. Olorunsola, S. Ojo, S. Amoah, E. Wanglia, S. K. Saha, A. Sabbar, W. Du, M. Alher, B.-H. Li, and S.-Q. Yu, "Growth of Pseudomorphic GeSn at Low Pressure with Sn Composition of 16.7%," *Materials*, vol. 14, p. 7637, Dec. 2021.
- [116] J. Aubin, J. M. Hartmann, A. Gassenq, J. L. Rouviere, E. Robin, V. Delaye, D. Cooper, N. Mollard, V. Reboud, and V. Calvo, "Growth and structural properties of step-graded, high Sn content GeSn layers on Ge," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 32, p. 094006, Sept. 2017.
- [117] R. Khazaka, J. Aubin, E. Nolot, and J.-M. Hartmann, "Investigation of the Growth of Si-Ge-Sn Pseudomorphic Layers on 200 mm Ge Virtual Substrates: Impact of Growth Pressure, HCl and  $\text{Si}_2\text{H}_6$  Flows," *ECS Transactions*, vol. 86, pp. 207–218, July 2018.
-

- [118] J. Margetis, A. Mosleh, S. Al-Kabi, S. Ghetmiri, W. Du, W. Dou, M. Benamara, B. Li, M. Mortazavi, H. Naseem, S.-Q. Yu, and J. Tolle, "Study of low-defect and strain-relaxed GeSn growth via reduced pressure CVD in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> carrier gas," *Journal of Crystal Growth*, vol. 463, pp. 128–133, Apr. 2017.
- [119] J. Aubin, J. Hartmann, A. Gassenq, L. Milord, N. Pauc, V. Reboud, and V. Calvo, "Impact of thickness on the structural properties of high tin content GeSn layers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 473, pp. 20–27, Sept. 2017.
- [120] J. Margetis, S.-Q. Yu, N. Bhargava, B. Li, W. Du, and J. Tolle, "Strain engineering in epitaxial Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>: a path towards low-defect and high Sn-content layers," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 32, p. 124006, Dec. 2017.
- [121] W. Dou, M. Benamara, A. Mosleh, J. Margetis, P. Grant, Y. Zhou, S. Al-Kabi, W. Du, J. Tolle, B. Li, M. Mortazavi, and S.-Q. Yu, "Investigation of GeSn Strain Relaxation and Spontaneous Composition Gradient for Low-Defect and High-Sn Alloy Growth," *Scientific Reports*, vol. 8, p. 5640, Dec. 2018.
- [122] S. Assali, J. Nicolas, and O. Moutanabbir, "Enhanced Sn incorporation in GeSn epitaxial semiconductors via strain relaxation," *Journal of Applied Physics*, vol. 125, p. 025304, Jan. 2019.
- [123] F. Castioni, L. Henry, L. Casiez, N. Bernier, V. Reboud, J. Chrétien, N. Pauc, V. Calvo, J. Richy, A. Jannaud, V. Delaye, E. Robin, J.-M. Hartmann, and P. Bayle-Guillemaud, "Impact of strain on Si and Sn incorporation in (Si)GeSn alloys by STEM analyses," *Journal of Applied Physics*, vol. 132, p. 195306, Nov. 2022.
- [124] D. Cooper, T. Denneulin, N. Bernier, A. Béch e, and J.-L. Rouvi ere, "Strain mapping of semiconductor specimens with nm-scale resolution in a transmission electron microscope," *Micron*, vol. 80, pp. 145–165, Jan. 2016.
- [125] M. de la Mata, C. Mag en, P. Caroff, and J. Arbiol, "Atomic Scale Strain Relaxation in Axial Semiconductor III–V Nanowire Heterostructures," *Nano Letters*, vol. 14, pp. 6614–6620, Nov. 2014.
- [126] A. Elbaz, R. Arefin, E. Sakat, B. Wang, E. Herth, G. Patriarche, A. Foti, R. Ossikovski, S. Sauvage, X. Checoury, K. Pantzas, I. Sagnes, J. Chr etien, L. Casiez, M. Bertrand, V. Calvo, N. Pauc, A. Chelnokov, P. Boucaud, F. Boeuf, V. Reboud, J.-M. Hartmann, and M. El Kurdi, "Reduced Lasing Thresholds in GeSn Microdisk Cavities with Defect Management of the Optically Active Region," *ACS Photonics*, vol. 7, pp. 2713–2722, Oct. 2020.
- [127] J. Chr etien, Q. M. Thai, M. Frauenrath, L. Casiez, A. Chelnokov, V. Reboud, J. M. Hartmann, M. El Kurdi, N. Pauc, and V. Calvo, "Room temperature optically pumped GeSn microdisk lasers," *Applied Physics Letters*, vol. 120, p. 051107, Jan. 2022.
- [128] P. Moontragoon, Z. Ikoni c, and P. Harrison, "Band structure calculations of Si–Ge–Sn alloys: achieving direct band gap materials," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 22, pp. 742–748, July 2007.
- [129] D. Stange, N. von den Driesch, D. Rainko, S. Roesgaard, I. Povstugar, J.-M. Hartmann, T. Stoica, Z. Ikonik, S. Mantl, D. Gr utzmacher, and D. Buca, "Short-wave infrared LEDs from GeSn/SiGeSn multiple quantum wells," *Optica*, vol. 4, p. 185, Feb. 2017.
- [130] Y. Zhou, J. Margetis, J. Tolle, Y. Zhou, H. Tran, B. Li, H. Tran, S.-Q. Yu, S. Ghetmiri, A. Mosleh, M. Mortazavi, W. Du, G. Sun, and R. Soref, "Development of GeSn/SiGeSn Technique towards Integrated Mid-Infrared Photonics Applications," in *2019 IEEE Research and Applications of Photonics in Defense Conference (RAPID)*, (Miramar Beach, FL, USA), pp. 1–3, IEEE, Aug. 2019.

- 
- [131] R. Khazaka, E. Nolot, J. Aubin, and J.-M. Hartmann, "Growth and characterization of Si-GeSn pseudomorphic layers on 200 mm Ge virtual substrates," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 33, p. 124011, Dec. 2018.
- [132] M. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, "Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs," *Ultramicroscopy*, vol. 74, pp. 131–146, Aug. 1998.
- [133] J. Hartmann, A. Papon, V. Destefanis, and T. Billon, "Reduced pressure chemical vapor deposition of Ge thick layers on Si(001), Si(011) and Si(111)," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 5287–5296, Dec. 2008.
- [134] J. M. Hartmann, A. Abbadie, N. Cherkashin, H. Grampeix, and L. Clavelier, "Epitaxial growth of Ge thick layers on nominal and 6° off Si(001); Ge surface passivation by Si," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 24, p. 055002, May 2009.
- [135] J. Hartmann, A. Abbadie, J. Barnes, J. Fédéli, T. Billon, and L. Vivien, "Impact of the H<sub>2</sub> anneal on the structural and optical properties of thin and thick Ge layers on Si; Low temperature surface passivation of Ge by Si," *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, pp. 532–541, Feb. 2010.
- [136] M. J. Hÿtch, J.-L. Putaux, and J.-M. Pénisson, "Measurement of the displacement field of dislocations to 0.03 Å by electron microscopy," *Nature*, vol. 423, pp. 270–273, May 2003.
- [137] Y. Wang and P. Ruterana, "The strain models of misfit dislocations at cubic semiconductors hetero-interfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 102105, Sept. 2013.
- [138] M. Bertrand, Q.-M. Thai, J. Chrétien, N. Pauc, J. Aubin, L. Milord, A. Gassenq, J.-M. Hartmann, A. Chelnokov, V. Calvo, and V. Reboud, "Experimental Calibration of Sn-Related Varshni Parameters for High Sn Content GeSn Layers," *Annalen der Physik*, vol. 531, p. 1800396, June 2019.
- [139] L. Peng, X. Li, J. Zheng, X. Liu, M. Li, Z. Liu, C. Xue, Y. Zuo, and B. Cheng, "Room-temperature direct-bandgap electroluminescence from type-I GeSn/SiGeSn multiple quantum wells for 2 µm LEDs," *Journal of Luminescence*, vol. 228, p. 117539, Dec. 2020.
- [140] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, "P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 28, pp. L2112–L2114, Dec. 1989.
- [141] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, "High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, pp. L1998–L2001, Dec. 1991.
- [142] M. Crawford, "LEDs for Solid-State Lighting: Performance Challenges and Recent Advances," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 15, pp. 1028–1040, July 2009.
- [143] M. Kneissl and J. Rass, eds., *III-Nitride Ultraviolet Emitters: Technology and Applications*, vol. 227 of *Springer Series in Materials Science*. Cham : Springer International Publishing, 2016.
- [144] H. Amano, R. Collazo, C. D. Santi, S. Einfeldt, M. Funato, J. Glaab, S. Hagedorn, A. Hirano, H. Hirayama, R. Ishii, Y. Kashima, Y. Kawakami, R. Kirste, M. Kneissl, R. Martin, F. Mehnke, M. Meneghini, A. Ougazzaden, P. J. Parbrook, S. Rajan, P. Reddy, F. Römer, J. Ruschel, B. Sarkar, F. Scholz, L. J. Schowalter, P. Shields, Z. Sitar, L. Sulmoni, T. Wang, T. Wernicke, M. Weyers, B. Witzigmann, Y.-R. Wu, T. Wunderer, and Y. Zhang, "The 2020 UV emitter roadmap," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 53, p. 503001, Dec. 2020.
-

- [145] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 1 ed., Jan. 2003.
- [146] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 3675–3696, Sept. 2003.
- [147] Z. Dridi, B. Bouhafs, and P. Ruterana, “First-principles investigation of lattice constants and bowing parameters in wurtzite  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 18, pp. 850–856, Sept. 2003.
- [148] F. Yun, M. A. Reshchikov, L. He, T. King, H. Morkoç, S. W. Novak, and L. Wei, “Energy band bowing parameter in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 92, pp. 4837–4839, Oct. 2002.
- [149] D. Camacho Mojica and Y.-M. Niquet, “Stark effect in GaN/AlN nanowire heterostructures: Influence of strain relaxation and surface states,” *Physical Review B*, vol. 81, p. 195313, May 2010.
- [150] C. J. Eiting, P. A. Grudowski, and R. D. Dupuis, “P- and N-type doping of GaN and AlGaN epitaxial layers grown by metalorganic chemical vapor deposition,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 27, pp. 206–209, Apr. 1998.
- [151] S. Cuesta, A. Harikumar, and E. Monroy, “Electron beam pumped light emitting devices,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 55, p. 273003, July 2022.
- [152] S. Cuesta, L. Denaix, L. S. Dang, and E. Monroy, “Decorrelation of internal quantum efficiency and lasing threshold in AlGaN-based separate confinement heterostructures for UV emission,” *Applied Physics Letters*, vol. 119, p. 151103, Oct. 2021.
- [153] C. B. Lim, *GaN/AlGaN heterostructures for infrared optoelectronics : polar vs nonpolar orientations*. Theses, Université Grenoble Alpes, June 2017.
- [154] G. Mula, C. Adelman, S. Moehl, J. Oullier, and B. Daudin, “Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001),” *Physical Review B*, vol. 64, p. 195406, Oct. 2001.
- [155] A. Rosenauer, T. Mehrtens, K. Müller, K. Gries, M. Schowalter, P. Venkata Satyam, S. Bley, C. Tessarek, D. Hommel, K. Sebald, M. Seyfried, J. Gutowski, A. Avramescu, K. Engl, and S. Lutgen, “Composition mapping in InGaN by scanning transmission electron microscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, pp. 1316–1327, July 2011.
- [156] K. A. Mkhoyan, E. J. Kirkland, J. Silcox, and E. S. Alldredge, “Atomic level scanning transmission electron microscopy characterization of GaN/AlN quantum wells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 738–746, July 2004.
- [157] A. Rosenauer, K. Gries, K. Müller, A. Pretorius, M. Schowalter, A. Avramescu, K. Engl, and S. Lutgen, “Measurement of specimen thickness and composition in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  / GaN using high-angle annular dark field images,” *Ultramicroscopy*, vol. 109, pp. 1171–1182, Aug. 2009.
- [158] K. Pantzas, G. Patriarche, D. Troadec, S. Gautier, T. Moudakir, S. Suresh, L. Largeau, O. Mauguin, P. L. Voss, and A. Ougazzaden, “Nanometer-scale, quantitative composition mappings of InGaN layers from a combination of scanning transmission electron microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy,” *Nanotechnology*, vol. 23, p. 455707, Nov. 2012.
- [159] K. Pantzas and G. Patriarche, “Experimental quantification of atomically-resolved HAADF-STEM images using EDX,” *Ultramicroscopy*, vol. 220, p. 113152, Jan. 2021.

- 
- [160] A. Rosenauer and M. Schowalter, “STEMSIM—a New Software Tool for Simulation of STEM HAADF Z-Contrast Imaging,” in *Microscopy of Semiconducting Materials 2007* (A. G. Cullis and P. A. Midgley, eds.), vol. 120, pp. 170–172, Dordrecht : Springer Netherlands, 2008. ISSN: 0930-8989 Series Title: Springer Proceedings in Physics.
- [161] E. Rotunno, A. Tavabi, E. Yucelen, S. Frabboni, R. Dunin Borkowski, E. Karimi, B. McMorran, and V. Grillo, “Electron-Beam Shaping in the Transmission Electron Microscope: Control of Electron-Beam Propagation Along Atomic Columns,” *Physical Review Applied*, vol. 11, p. 044072, Apr. 2019.
- [162] L. Jones, A. Varambhia, R. Beanland, D. Kepaptsoglou, I. Griffiths, A. Ishizuka, F. Azough, R. Freer, K. Ishizuka, D. Cherns, Q. M. Ramasse, S. Lozano-Perez, and P. D. Nellist, “Managing dose-, damage- and data-rates in multi-frame spectrum-imaging,” *Microscopy*, vol. 67, pp. i98–i113, Mar. 2018.
- [163] L. Jones, H. Yang, T. J. Pennycook, M. S. J. Marshall, S. Van Aert, N. D. Browning, M. R. Castell, and P. D. Nellist, “Smart Align—a new tool for robust non-rigid registration of scanning microscope data,” *Advanced Structural and Chemical Imaging*, vol. 1, p. 8, Dec. 2015.
- [164] X. Chen, J. Shen, S. Jia, Y. Zheng, S. Lv, Z. Song, and M. Zhu, “Observation of van der Waals reconfiguration in superlattice phase change materials,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 36, pp. 16954–16961, 2019.
- [165] N. Cautaerts and J. Janssen, “din14970/TEMMETA: TEMMETA v0.0.6,” Aug. 2021.
- [166] S. van der Walt, J. L. Schönberger, J. Nunez-Iglesias, F. Boulogne, J. D. Warner, N. Yager, E. Gouillart, and T. Yu, “scikit-image: image processing in Python,” *PeerJ*, vol. 2, p. e453, June 2014.
- [167] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, I. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, SciPy 1.0 Contributors, A. Vijaykumar, A. P. Bardelli, A. Rothberg, A. Hilboll, A. Kloeckner, A. Scopatz, A. Lee, A. Rokem, C. N. Woods, C. Fulton, C. Masson, C. Häggström, C. Fitzgerald, D. A. Nicholson, D. R. Hagen, D. V. Pasechnik, E. Olivetti, E. Martin, E. Wieser, F. Silva, F. Lenders, F. Wilhelm, G. Young, G. A. Price, G.-L. Ingold, G. E. Allen, G. R. Lee, H. Audren, I. Probst, J. P. Dietrich, J. Silterra, J. T. Webber, J. Slavič, J. Nothman, J. Buchner, J. Kulick, J. L. Schönberger, J. V. de Miranda Cardoso, J. Reimer, J. Harrington, J. L. C. Rodríguez, J. Nunez-Iglesias, J. Kuczynski, K. Tritz, M. Thoma, M. Newville, M. Kümmerer, M. Bolingbroke, M. Tartre, M. Pak, N. J. Smith, N. Nowaczyk, N. Shebanov, O. Pavlyk, P. A. Brodtkorb, P. Lee, R. T. McGibbon, R. Feldbauer, S. Lewis, S. Tygier, S. Sievert, S. Vigna, S. Peterson, S. More, T. Pudlik, T. Oshima, T. J. Pingel, T. P. Robitaille, T. Spura, T. R. Jones, T. Cera, T. Leslie, T. Zito, T. Krauss, U. Upadhyay, Y. O. Halchenko, and Y. Vázquez-Baeza, “SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python,” *Nature Methods*, vol. 17, pp. 261–272, Mar. 2020.
- [168] S. J. Pearton, F. Ren, E. Patrick, M. E. Law, and A. Y. Polyakov, “Review—Ionizing Radiation Damage Effects on GaN Devices,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 5, no. 2, pp. Q35–Q60, 2016.
- [169] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, and K. Furuya, “Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy,” *Microscopy Research and Technique*, vol. 71, pp. 626–631, Aug. 2008.
-

- [170] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, and K. Furuya, “Mean free path of inelastic electron scattering in elemental solids and oxides using transmission electron microscopy: Atomic number dependent oscillatory behavior,” *Physical Review B*, vol. 77, p. 104102, Mar. 2008.
- [171] L. A. Giannuzzi, N. Moldovan, J. A. Trindell, and J. D. Sugar, “Low-Z FIB Grids for Reducing Spurious Fluorescence and X-ray Overlaps,” *Microscopy Today*, vol. 30, pp. 24–29, Mar. 2022.
- [172] A. A. Roble, S. K. Patra, F. Massabuau, M. Frentrup, M. A. Leontiadou, P. Dawson, M. J. Kappers, R. A. Oliver, D. M. Graham, and S. Schulz, “Impact of alloy fluctuations and Coulomb effects on the electronic and optical properties of c-plane GaN/AlGaIn quantum wells,” *Scientific Reports*, vol. 9, p. 18862, Dec. 2019.
- [173] M. Watanabe and R. F. Egerton, “Evolution in X-ray analysis from micro to atomic scales in aberration-corrected scanning transmission electron microscopes,” *Microscopy*, vol. 71, pp. i132–i147, Feb. 2022.
- [174] J. Verbeeck, A. B  ch  , and W. Van den Broek, “A holographic method to measure the source size broadening in STEM,” *Ultramicroscopy*, vol. 120, pp. 35–40, Sept. 2012.
- [175] S. Porowski, I. Grzegory, D. Kolesnikov, W. Lojkowski, V. Jager, W. Jager, V. Bogdanov, T. Suski, and S. Krukowski, “Annealing of GaN under high pressure of nitrogen,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 11097–11110, Nov. 2002.
- [176] M. Nemoz, F. Semond, S. Rennesson, M. Leroux, S. Bouchoule, G. Patriarche, and J. Zuniga-Perez, “Interdiffusion of Al and Ga in AlN/AlGaIn superlattices grown by ammonia-assisted molecular beam epitaxy,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 150, p. 106801, Feb. 2021.
- [177] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Oxford, [Eng] : Clarendon Press, 2d ed ed., 1975.
- [178] S. Cuesta, *D  veloppement de nanostructures    base d’AlGaIn pour la fabrication lasers UV    pompe   lectronique*. PhD thesis, {Universit{\'e} Grenoble Alpes}, Dec. 2022.
- [179] S. Cuesta, Y. Cur  , F. Donatini, L. Denaix, E. Bellet-Amalric, C. Bougerol, V. Grenier, Q.-M. Thai, G. Nogues, S. T. Purcell, L. S. Dang, and E. Monroy, “AlGaIn/GaN asymmetric graded-index separate confinement heterostructures designed for electron-beam pumped UV lasers,” *Optics Express*, vol. 29, p. 13084, Apr. 2021.
- [180] Y. Li, Y. Lu, H. Shen, M. Wraback, M. G. Brown, M. Schurman, L. Koszi, and R. A. Stall, “Temperature dependence of energy gap in GaN thin film studied by thermomodulation,” *Applied Physics Letters*, vol. 70, pp. 2458–2460, May 1997.
- [181] S. Birner, *Modeling of semiconductor nanostructures and semiconductor-electrolyte interfaces*. No. vol. 135 in Selected topics of semiconductor physics and technology, Garching b. M  nchen : Verein zur F  rderung des Walter Schottky Instituts der Technischen Universit  t M  nchen, 1. Aufl ed., 2011.
- [182] M. Beeler, E. Trichas, and E. Monroy, “III-nitride semiconductors for intersubband optoelectronics: a review,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 28, p. 074022, July 2013.
- [183] S. Saha and J. Kumar, “Fully self-consistent analysis of III-nitride quantum cascade structures,” *Journal of Computational Electronics*, vol. 15, pp. 1531–1540, Dec. 2016.
- [184] L. Wang, T.-T. Lin, M.-X. Chen, K. Wang, and H. Hirayama, “Engineering of electron–longitudinal optical phonon coupling strength in m-plane GaN terahertz quantum cascade lasers,” *Applied Physics Express*, vol. 14, p. 112003, Nov. 2021.

- [185] N. Zaluzec, “First Light on the Argonne PicoProbe and The X-ray Perimeter Array Detector (XPAD),” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 27, pp. 2070–2074, Aug. 2021.
- [186] N. J. Zaluzec, “Detectability & Sensitivity vs Incident Beam Energy in Modern Analytical Electron Microscopes,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 28, pp. 784–786, Aug. 2022.
- [187] F. de la Peña Manchón, *Advanced methods for Electron Energy Loss Spectroscopy core-loss analysis*. PhD thesis, Université Paris-Sud 11 Orsay, June 2010.
- [188] N. Dobigeon and N. Brun, “Spectral mixture analysis of EELS spectrum-images,” *Ultramicroscopy*, vol. 120, pp. 25–34, Sept. 2012.
- [189] S. Muto and M. Shiga, “Application of machine learning techniques to electron microscopic/spectroscopic image data analysis,” *Microscopy*, vol. 69, pp. 110–122, Apr. 2020.
- [190] D. Jannis, K. Müller-Caspary, A. Béché, A. Oelsner, and J. Verbeeck, “Spectroscopic coincidence experiments in transmission electron microscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 114, p. 143101, Apr. 2019.





## Table des figures

1.1	Schémas de la formation et de la détection de la sonde électronique en STEM. . . . .	8
1.2	Schémas des produits d'interaction électron/matière et des transitions électroniques engendrées par le faisceau. . . . .	10
1.3	Évolution des sections efficaces en fonction de l'angle de diffusion. . . . .	14
1.4	Comparaison des images TEM et STEM obtenues sur un même précipité. . . . .	15
1.5	Schéma d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons. . . . .	17
1.6	Schéma d'un capteur et d'un spectromètre à rayons X. . . . .	18
1.7	Représentation des approches de quantification par intégration ou par modélisation d'un spectre EELS acquis sur un alliage SiGe. . . . .	21
1.8	Description des deux modèles de quantification EDX étudiés. . . . .	24
1.9	Épaisseur d'échantillon donnant lieu à 5% d'absorption des rayons X dans des films d'éléments purs. . . . .	26
1.10	Schémas du principe de canalisation électronique. . . . .	28
1.11	Impact des effets de canalisation sur les intensités EDX mesurées sur SrTiO <sub>3</sub> et AlGaAs. . . . .	30
1.12	Effet de l'angle de collection en EELS haute résolution. . . . .	33
1.13	Distribution d'intensité d'une sonde électronique convergente. . . . .	35
1.14	Schémas de l'approche <i>multislice</i> . . . . .	36
1.15	Schéma de l'approche <i>frozen phonon</i> intégrée à la méthode <i>multislice</i> pour le calcul du TDS. . . . .	39
1.16	Description de l'effet de la cohérence spatiale partielle de la source sur la formation de la sonde. . . . .	41
1.17	Simulation de la propagation de l'onde électronique dans un cristal de GaAs. . . . .	43
2.1	Préparation d'échantillon par polissage tripode. . . . .	47
2.2	Représentation des différentes parties d'un FIB-SEM utilisé pour la préparation d'échantillons TEM. . . . .	48

2.3	Impact du faisceau gallium sur la surface de l'échantillon de silicium pur après préparation. . . . .	49
2.4	Préparation FIB dédiée aux analyses EDX quantitatives. . . . .	50
2.5	Caractérisation du deuxième faisceau ionique d'Ar <sup>+</sup> utilisé pour la préparation de lames TEM. . . . .	51
2.6	Impact du LEAB sur la surface d'une lame TEM de silicium. . . . .	51
2.7	Extraction des intensités EDX dans des alliages SiGeSn . . . . .	53
2.8	Mesure des facteurs $\zeta$ par calibration expérimentale. . . . .	54
2.9	Illustration du modèle multicouche de l'absorption des rayons X. . . . .	56
2.10	Calcul théorique de la proportion de rayons X absorbés pour les transitions Ge L, Si K, Sn L et Ge K en fonction de la composition d'un alliage Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x-y</sub> Sn <sub>y</sub> . . .	57
2.11	Évolution des facteurs de canalisation $\delta_k$ expérimentaux et théoriques en fonction de l'angle de convergence dans un alliage de SiGe . . . . .	60
2.12	Évolution des facteurs de canalisation mesurés sur Si K en fonction de l'épaisseur d'échantillon. . . . .	61
2.13	Spectre EELS d'un alliage Ge <sub>0,84</sub> Sn <sub>0,16</sub> . . . . .	62
2.14	Impact de la modélisation du fond continu sur la quantification EELS d'un échantillon multicouche Ge <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> . . . . .	64
2.15	Comparaison entre la modélisation du fond continu dans un spectre de germanium pur et de la calibration des sections efficaces dans les couches de GeSn. . . . .	67
2.16	Comparaison des spectres EELS acquis sur des couches Si <sub>0,05</sub> Ge <sub>0,82</sub> Sn <sub>0,13</sub> pour un échantillon FIB ou tripode. . . . .	68
2.17	Impact de l'angle de collection $\beta$ et des dislocations sur l'intensité EELS. . . . .	69
3.1	Schéma des deux structures comparées pour l'étude de l'incorporation d'étain dans GeSn. . . . .	76
3.2	Cartographies des analyses EDX et PED obtenues sur l'échantillon SG. . . . .	78
3.3	Évolution des coefficients de déformation $\varepsilon$ , de relaxation $R$ et de la distribution de la densité relative de dislocations dans les échantillon CT et SG. . . . .	79
3.4	Corrélation entre la concentration d'étain et le paramètre de maille dans le plan $a_{  }$ pour les échantillons CT et SG. . . . .	81
3.5	Simulation de la structure de bande d'un empilement SiGeSn/GeSn/SiGeSn. . . . .	82
3.6	Incorporation du silicium, de l'étain et du germanium dans SiGeSn pour différentes températures de croissance en CVD. . . . .	83
3.7	Cartographies de déplacement $e$ de la maille mesurée par GPA dans les couches basses et hautes pour les échantillons CT325 et CT349. . . . .	86

3.8	Profils de concentration de Si et Sn mesurés en EDX selon la direction de croissance pour les échantillons CT325 et CT349. . . . .	87
3.9	Différences relatives de concentration des couches de SiGeSn entre les mesures EDX et les valeurs nominales, en fonction du paramètre de maille initial (SLP) de la couche. . . . .	89
4.1	Exemple d'applications industrielles et médicales des alliages d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour l'émission UV. . . . .	95
4.2	Schéma de la structure wurtzite adoptée par le GaN et l'AlN. . . . .	97
4.3	Schéma d'une chambre de croissance MBE. . . . .	99
4.4	Présentation des structures des trois échantillons de nitrure étudiés pour les analyses à haute résolution. . . . .	100
4.5	Images HAADF hautes résolutions obtenues sur les zones actives des échantillons SCH et GRINSCH. . . . .	101
4.6	Détermination de la morphologie des puits quantique par calcul d'intensité des colonnes atomiques par approche de Voronoï dans la zone active de l'échantillon GRINSCH . . . . .	103
4.7	Distribution de la valeur moyenne d'épaisseur de couche mesurée localement pour les 10 puits quantiques intégrés à la zone active de l'échantillon GRINSCH. . . . .	104
4.8	Simulation de l'intensité HAADF en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, pour différentes compositions d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . . . . .	105
4.9	Dérive spatiale cumulée mesurée sur un ensemble d'images HAADF haute résolution de GaN. . . . .	108
4.10	Principe du format des matrices creuses. . . . .	110
4.11	Comparaison entre les réalignements d'images standard et périodique par corrélation croisée. . . . .	111
4.12	Périodisation de l'image HAADF et des cartographies élémentaires des transitions Al K, Ga K et N K. . . . .	112
4.13	Comparaison des spectres EDX obtenus entre les logiciels d'acquisition Esprit et Velox. . . . .	113
4.14	Extraction des intensités EDX d'un alliage AlGaIn sous Python. . . . .	113
4.15	Lame TEM réalisée sur l'échantillon LQW. . . . .	116
4.16	Analyse HR-EDX d'une interface AlGaIn/GaN obtenue sur les puits quantiques de l'échantillon LQW. . . . .	117
4.17	Comparaison des profils d'intensités de la raie Al K respectivement obtenus sur des échantillons de 30 et 120 nm d'épaisseurs. . . . .	118

4.18	Lame TEM réalisée sur l'échantillon GRINSCH. (a) Image SEM-BSE et (b) cartographie d'épaisseur obtenue par EELS. . . . .	119
4.19	Analyse HR-EDX d'un puits quantique de 1,5 nm de large obtenue sur l'échantillon GRINSCH. . . . .	120
4.20	Évolution de l'intensité EDX mesurée sur la structure GRINSCH. . . . .	122
4.21	Étude des facteurs de canalisation $\delta_k$ mesurés sur AlGaN en fonction de l'énergie du rayonnement X. . . . .	123
4.22	Écart de composition mesuré sur un substrat stoechiométrique de GaN, en fonction de l'angle de convergence et des conditions de diffraction. . . . .	124
4.23	Profil de quantification chimique à l'interface GaN/AlGaN de l'échantillon LQW. . . . .	126
4.24	Profil de quantification chimique du puits de GaN de l'échantillon GRINSCH. . . . .	127
5.1	Schématisation de la transformation du repère hexagonal de la maille élémentaire de GaN en un repère orthorhombique. . . . .	132
5.2	Évolution de l'intensité de probabilité de présence de l'onde électronique entre 1 et 139 nm d'épaisseur, pour un faisceau positionné sur une colonne de gallium d'un cristal de GaN pur. . . . .	136
5.3	Évolution de l'intensité électronique conservée dans la grille en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et des trois positions (Ga, N, et BC) étudiées. . . . .	137
5.4	Évolution de l'intensité intégrée de la sonde en fonction de l'épaisseur. . . . .	139
5.5	Évolution de l'intensité de probabilité de présence de l'onde électronique jusqu'à 75 nm d'épaisseur de la structure simulée d'un puits quantique d'un 1 nm d'épaisseur. . . . .	140
5.6	Évolution de la probabilité de présence de l'onde contenue dans les limites du puits quantique en fonction de l'épaisseur. . . . .	141
5.7	Impact des dimensions de super-mailles sur le profil d'intensité d'aluminium simulé à l'interface GaN/AlGaN de l'échantillon LQW. . . . .	144
5.8	Comparaison des profils d'intensité expérimentaux d'aluminium mesurés sur l'échantillon LQW pour des épaisseurs de 30 et 120 nm, avec les résultats de simulation <i>multislice</i> inélastique. . . . .	146
5.9	Comparaison du profil expérimental acquis sur GRINSCH avec différents modèles de structure de puits quantique. . . . .	148
5.10	Comparaison des analyses XRD entre les échantillons GRINSCH et SCH. . . . .	151
5.11	Spectres de photoluminescence mesurés sur les échantillons SCH et GRINSCH en fonction de la température. . . . .	152
5.12	Comparaison entre les échantillons GRINSCH et SCH de l'énergie du pic d'émission lié aux MQW variant en fonction de la température. . . . .	153

5.13	Comparaison entre les échantillons GRINSCH et SCH du rendement quantique interne (IQE) des puits quantiques en fonction de la température. . . . .	154
5.14	Simulation du diagramme de bande au niveau d'un puits quantique de GaN. . . . .	155
A.1	Procédure itérative de calcul des facteurs d'absorption dans la méthode des facteurs $\zeta$ . . . . .	XXIV
B.1	Correction des effets de canalisation par facteurs $\delta$ calibrés expérimentalement. . . . .	XXVI
C.1	Comparaison des intensités nettes mesurées entre les modes d'acquisitions Single EELS et Dual EELS. . . . .	XXVIII
C.2	Comparaison des intensités nettes mesurées pour différents temps d'exposition de la caméra CCD. . . . .	XXIX
C.3	Variation avec le temps de l'intensité du ZLP pour un faisceau d'électron positionné dans le vide. . . . .	XXIX
D.1	Procédure de calcul de la taille des puits quantiques. . . . .	XXXI



## Liste des tableaux

2.1	Comparaison entre facteurs $\zeta$ des raies Ge L, Si K, Sn L et Ge K calibrés expérimentalement et calculés théoriquement à partir de l'équation 2.1. . . . .	55
3.1	Résultats des simulations du modèle $k \cdot p$ utilisé pour le calcul d'énergie du gap pour les deux couches de confinement présentes dans les échantillons CT325 et CT349. . . . .	90
4.1	Propriétés cristallographiques et gap de cristaux purs de GaN et d'AlN. . . . .	96
4.2	Facteurs $\zeta$ expérimentaux des raies Al K, Ga K et N K calibrés sur lames FIB d'AlN et de GaN purs. . . . .	121
4.3	Facteurs $\zeta$ théoriques des raies Al K, Ga K et N K. . . . .	121
5.1	Paramètres utilisés pour la simulation de la propagation de la sonde électronique dans un cristal pur de GaN. . . . .	135
5.2	Évolution du diamètre de la sonde (en Å) avec l'épaisseur d'échantillon, pour les trois positions du faisceau données par la figure 5.4. . . . .	138
5.3	Paramètres des différentes structures étudiées pour la simulation d'une interface unique GaN/AlGaIn. . . . .	143







## Procédure itérative de quantification par facteurs $\zeta$

Dans l'article introduisant la méthode des facteurs  $\zeta$ , Watanabe et Williams [36] présentent une méthode d'itération permettant de calculer et de corriger successivement les effets d'absorption des rayons X, dont une copie est présentée en figure A.1. Pour cela, l'épaisseur massique et les concentrations de l'échantillon sont estimées une première fois à partir de l'intensité des rayonnements détectés. Ces informations sont ensuite utilisées pour calculer les coefficients d'absorption, eux-même permettant de re-calculer l'épaisseur massique et les concentrations chimiques. Le processus est répété jusqu'à convergence des résultats vers des valeurs stables.

## Quantification procedure in $\zeta$ -factor method

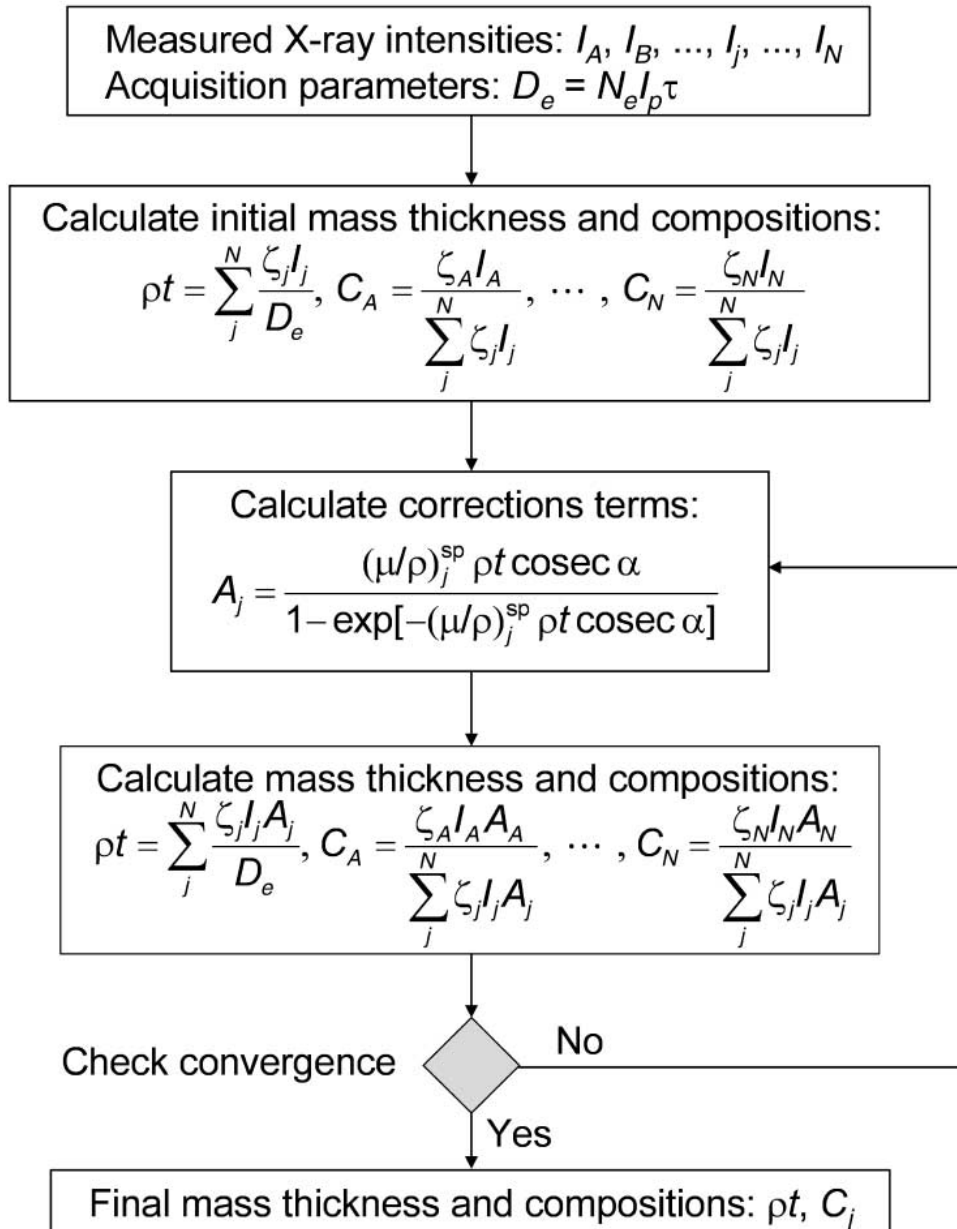


FIGURE A.1 – Procédure itérative de calcul des facteurs d'absorption dans la méthode des facteurs  $\zeta$  [36].

# B

## Exemples de correction des effets de canalisation en EDX

La thèse de Loïc Henry [78] aborde la problématique de la correction des effets de canalisation sur la quantification EDX à partir de l'approche des facteurs  $\zeta$ . L'objectif est de proposer une méthode permettant de prendre en compte ces effets dans la procédure de quantification. À partir de l'utilisation des facteurs de canalisation  $\delta_k$  présentés dans la section 2.2.4, Henry montre la possibilité de corriger ces effets. La figure B.1 présente les résultats obtenus respectivement sur des échantillons multicouches SiGe et GeSn. Les figures B.1a et c présentent les profils de composition standards acquis à travers les hétérostructures, en fonction de l'utilisation de la raie K ou L du germanium. Un écart significatif est obtenu dans les deux situations, notamment à cause des différences d'impact des effets de canalisation pour les deux raies étudiées. L'application des facteurs  $\delta_k$  calibrés sur des références externes dans des conditions expérimentales exactement similaires permettent de corriger ces effets de manière très précise, comme le montre les figures B.1b et d.

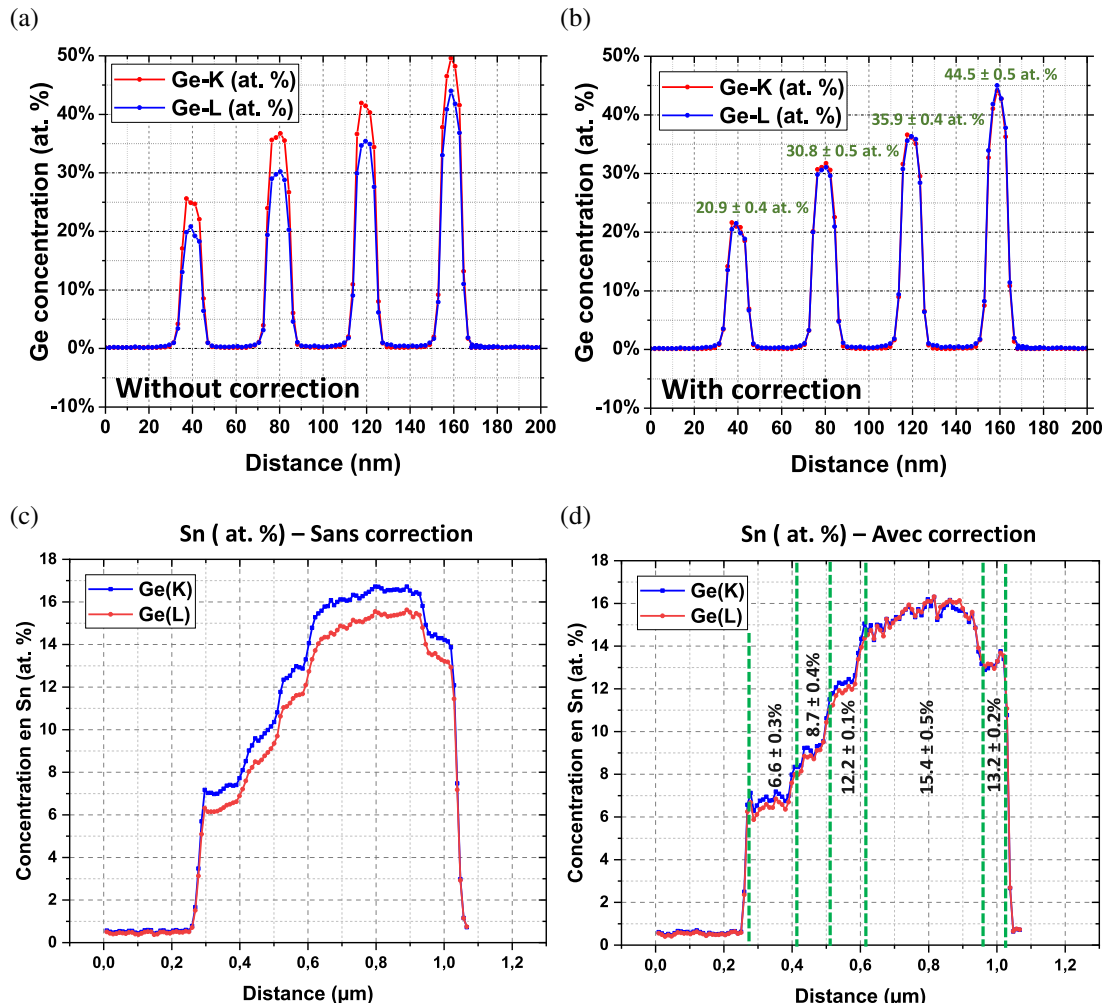
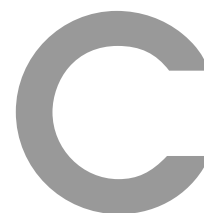


FIGURE B.1 – Correction des effets de canalisation par facteurs  $\delta$  calibrés expérimentalement. Exemple de profils de quantification acquis sur des puits quantiques d’alliages SiGe à partir des raies Ge K et Ge K (a) sans correction de canalisation et (b) avec correction de canalisation. (c-d) Même démonstration sur un échantillon multi-couches de GeSn.



## Artefacts d'instrumentation en EELS

La section 2.3 a présenté les limitations inhérentes de l'EELS à quantifier les éléments chimiques dans des systèmes SiGeSn. En parallèle de ces analyses relatives, nous avons cherché à déterminer les conditions permettant d'appliquer les équations de base de la quantification en EELS (équations 1.5 et 1.9), permettant de remonter à la densité volumique des différents éléments chimiques. Ce travail a pu mettre en évidence des artefacts importants, notamment pour la mesure de l'intensité du spectre de pertes faibles et du ZLP qui apparaissent dans les équations.

### **Effet du mode d'acquisition**

Le mode Dual EELS présent sur les spectromètres construits par la société Gatan permet de visualiser deux fenêtres de perte d'énergie de manière simultanée. La caméra est exposée successivement aux deux fenêtres de manière alternée, sur deux zones différentes. La figure C.1a compare des exemples de spectres (normalisés par le temps d'exposition et le courant de sonde) acquis dans les deux modes sur un échantillon de silicium pur. Une forte augmentation de l'intensité est observée dans le mode Dual EELS. Pour comprendre l'impact de ce mode d'acquisition peut avoir sur la quantification, les deux acquisitions ont été testées le long d'une lame tripode de ce même échantillon, présentant un certain profil d'épaisseur. Les intensités totale, du ZLP et inélastique sont extraites de ces spectres pour observer leur évolution le long du profil d'épaisseur. Tous les profils, présentés en figure C.1b, sont normalisés par l'intensité mesurée dans le vide. On observe que les deux modes d'acquisition présentent des évolutions très différentes. Alors que le mode Single EELS présente une intensité totale quasi-constante - comportement attendu si l'on ignore l'absorption et la diffusion des électrons hors du spectromètre - le mode Dual EELS présente une diminution significative et surtout non-linéaire avec l'épaisseur de l'intensité totale mesurée. Nous constatons de manière globale que les intensités mesurées sont très différentes entre les deux modes, impactant significativement les résultats de quantification. Cet effet peut être expliqué par un recouvrement des spectres acquis dans le mode Dual EELS dans la direction non-dispersive, dans le cas par exemple d'un diaphragme de collection trop large utilisé.

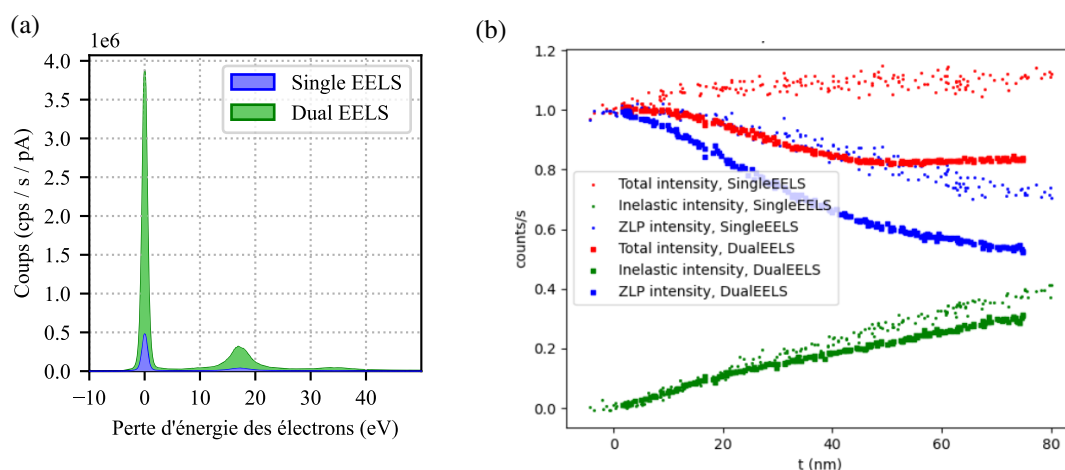


FIGURE C.1 – Comparaison des intensités nettes mesurées entre les modes d'acquisitions Single EELS et Dual EELS. (a) Exemple de spectres de pertes faibles obtenus entre les deux modes d'acquisition. (b) Évolution des intensités totale, ZLP et inélastique tirées des spectres de pertes faibles en fonction de l'épaisseur d'une lame tripod de silicium pour les deux modes d'acquisition.

### Linéarité de la caméra CCD

La linéarité de la caméra CCD est testée en mode Single EELS. Pour cela, le même échantillon tripod est utilisé, et les spectres de pertes faibles sont mesurés le long du profil d'épaisseur, en modifiant la valeur du temps d'exposition de la caméra. Un exemple de résultat est donné en figure C.2a, sur des spectre normalisés par le temps d'exposition de la caméra. Nous observons une différence importante d'intensité entre les deux spectres, montrant que la caméra n'est pas linéaire sur les fortes intensités mesurées. L'évolution du signal le long du profil d'épaisseur de la tripod est présentée en figure C.2b, après avoir normalisé par l'intensité du faisceau dans le vide. L'écart entre les différents profils est moins marqué que dans la figure C.1b, l'influence du temps d'exposition reste significatif sur les mesures, notamment sur l'intensité du ZLP.

### Variation de l'intensité mesuré

Une dernière analyse est réalisée pour évaluer les artefacts de ces caméras sur la mesure d'intensité des spectres de pertes faibles. Le faisceau est positionné dans le vide, et l'intensité du ZLP est directement mesurée sur la caméra CCD à différents intervalles de temps. Comme le montre la figure C.3, une variation importante de l'intensité est observée dans le temps, avec des écarts d'environ 5% par rapport à la valeur moyenne. Ces modifications présentent un comportement erratique difficile à interpréter. Les variations semblent trop importantes pour que ces différences proviennent d'une modification du courant de sonde en sortie du canon, surtout pour des pointes FEG. La rémanence du signal qui survient sur les caméras CCD lorsque ces dernières sont exposées à des intensités importantes, est une des hypothèses pour expliquer ce comportement.

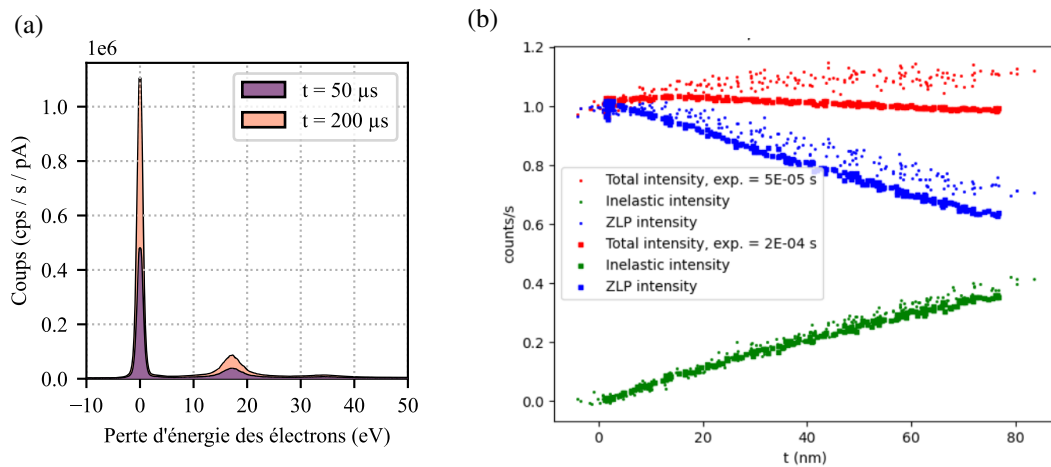


FIGURE C.2 – Comparaison des intensités nettes mesurées pour différents temps d'exposition de la caméra CCD. (a) Exemple de spectres de pertes faibles obtenus pour des temps d'exposition de 50 et 200  $\mu\text{s}$ . (b) Évolution des intensités totale, ZLP et inélastique des spectres de pertes faibles en fonction de l'épaisseur d'une lame tripod de silicium pour les deux temps d'expositions différents.

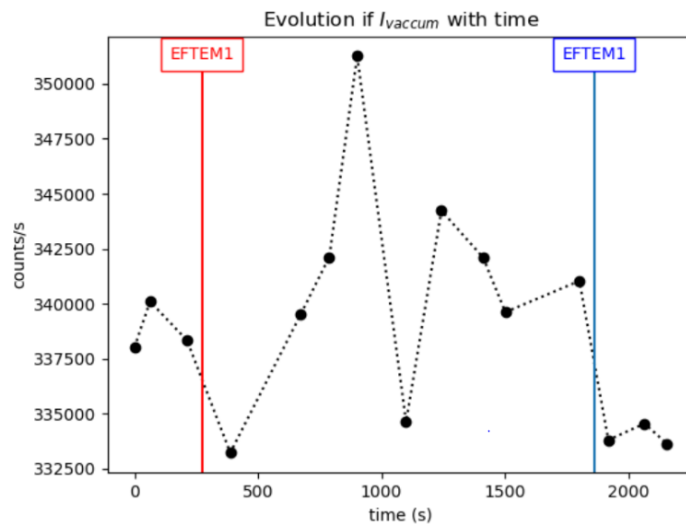


FIGURE C.3 – Variation avec le temps de l'intensité du ZLP pour un faisceau d'électron positionné dans le vide. Deux positions EFTEM indiquent le passage du spectromètre en mode diffraction, pour observer l'effet du changement du mode d'observation sur les mesures.



## Mesure des intensités HAADF à haute résolution

Pour optimiser l'observation HAADF des puits quantiques dans la section 4.2, nous proposons une approche basée sur une détection automatique du changement de contraste colonne par colonne. Toutes les étapes numériques présentées ici sont réalisées sous Python. Détaillons les différentes étapes pour extraire l'épaisseur des puits, tel qu'illustré par la figure D.1.

1. Une première étape de normalisation du fond continu est réalisée sur l'image brute. En effet, plusieurs études ont rapporté l'impact important de la variation de l'épaisseur de l'échantillon dans la zone observée sur les résultats d'analyse HAADF quantitative [159]. Un calcul de la variation de ce fond est réalisé par modélisation d'une fonction polynomiale du premier ordre dans les deux dimensions (figure D.1b). Cette forme permet à l'algorithme de détecter les variations dans l'image liés à des modifications à grande échelle, sans considérer les motifs liés aux colonnes atomiques ou à la présence des puits quantiques eux-mêmes.
2. La deuxième étape consiste à former le diagramme de Voronoï de l'image (figure D.1c). La détection de l'emplacement des différentes colonnes atomiques est faite par identification dans l'image d'un motif standard constitué de plusieurs images de colonne atomiques moyennées (approche par *template matching*). La librairie Python *OpenCV* a été employée pour réaliser cette étape.
3. Les intensités des pixels inclus à l'intérieur de chaque cellule du diagramme sont moyennées, permettant d'obtenir une image correspondante à la section efficace de chaque colonne atomique (figure D.1d). De cette manière, la visualisation de l'emplacement des puits quantiques est rendue plus facile, car les contrastes obtenus prennent à la fois en compte l'intensité de la colonne, ainsi que celle du fond inter-colonnes.
4. Un seuillage de l'image permet de séparer la contribution des intensités liées aux puits de celles des barrières. La méthode sélectionnée pour déterminer ce seuillage est de calculer automatiquement le point d'infection obtenu sur l'histogramme des intensités de l'image (figure D.1e). Dans ce dernier, nous observons distinctement deux populations liées aux deux matériaux présents dans l'échantillon.
5. En chaque position horizontale de l'image, nous pouvons ainsi calculer l'épaisseur locale du puits quantique (figure D.1f).



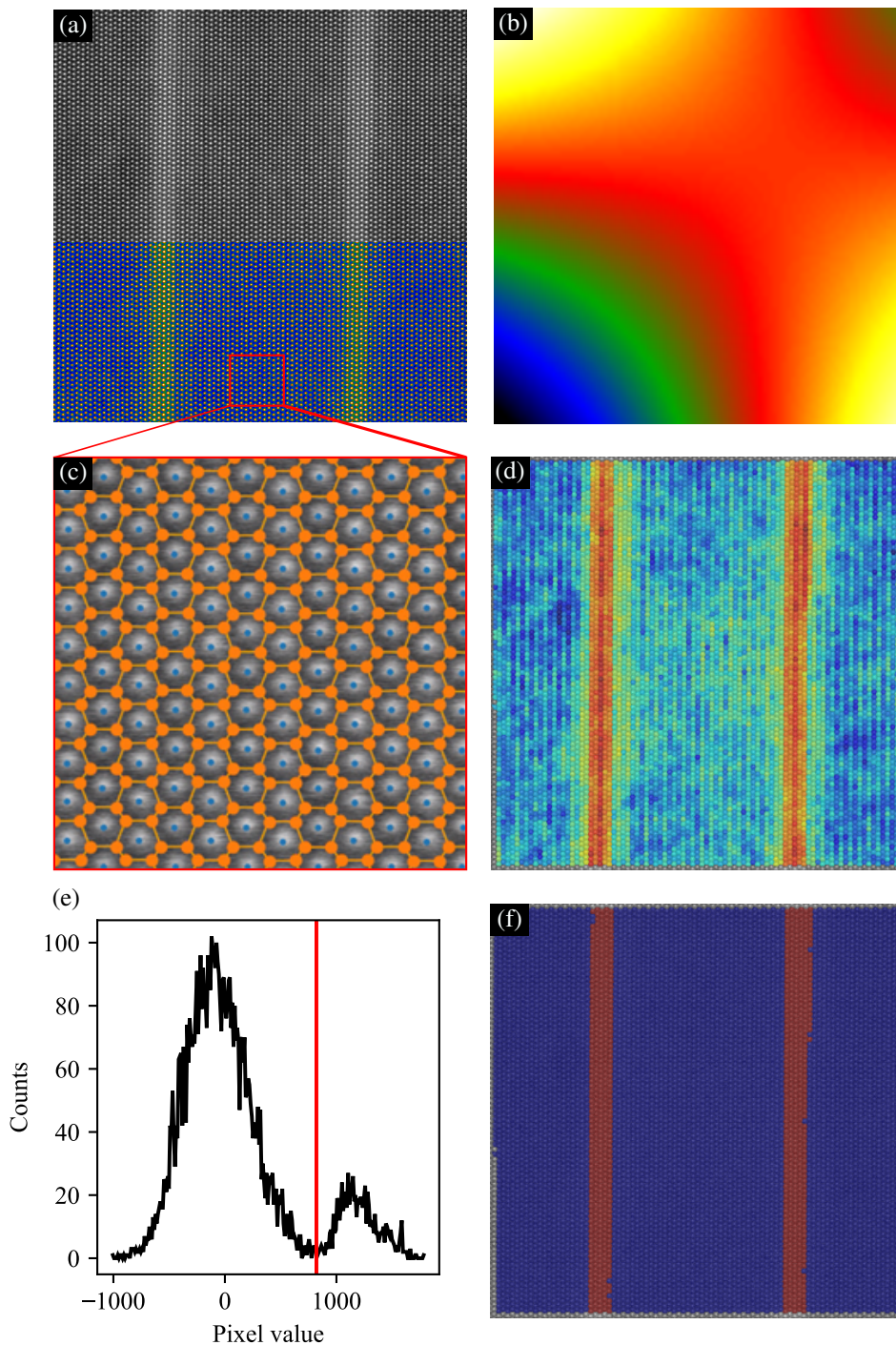


FIGURE D.1 – Procédure de calcul de la taille des puits quantiques. (a) Image HAADF brute, illustrant la faible différence d'intensité reçue par les détecteurs entre les deux zones d'intérêt. (b) Calcul du fond continu de l'image pour corriger la variation d'épaisseur de l'échantillon. (c) Localisation (en bleu) des colonnes atomiques et diagramme de Voronoï (en orange) formé. (d) Cartographie d'intensité intégrée dans chaque cellule du diagramme. (e) Histogramme de répartition des intensités mesurées. Le repère rouge situe le point d'inflexion détecté automatiquement entre barrières et puits quantiques. (f) Classification des différentes couches détectées dans l'image.



# Spectroscopie quantitative à l'échelle atomique appliquée aux dispositifs photoniques

## Résumé

Les dispositifs optoélectroniques connaissent un important développement dans l'industrie des semi-conducteurs. De nombreuses applications concernant les télécommunications, l'énergie ou la santé sont attendues. L'intégration et l'amélioration des performances de ces technologies passent par la réduction des dimensions des structures développées dans ces dispositifs. L'utilisation de la microscopie électronique à transmission trouve ainsi toute sa place pour répondre à ces problématiques, grâce notamment à sa capacité de mesure des propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique voire atomique. Parmi ces propriétés, la mesure quantitative de la composition chimique des matériaux utilisés joue un rôle prépondérant. En effet, de légers changements de la nature chimique peuvent entraîner d'importantes modifications des propriétés et de qualité d'émission de photons. Dans ce manuscrit, nous abordons dans un premier temps les avantages et les limites des deux techniques de spectroscopie utilisées aujourd'hui pour la caractérisation chimique des matériaux, à savoir la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Nous proposons ainsi une étude détaillée de la précision des données quantitatives acquises sur des matériaux de référence. Ces informations sont exploitées pour l'étude de l'incorporation de silicium et d'étain dans des alliages SiGeSn, utilisés dans des dispositifs d'émission dans l'infrarouge. Dans un deuxième temps, la quantification des éléments chimiques est poussée à l'échelle atomique dans des structures de puits quantiques AlGaIn/GaN, pour l'émission dans l'ultraviolet. La quantification des éléments chimiques de ces structures par EDX impose de prendre en considération de nombreux artefacts liés aux mécanismes de propagation du faisceau d'électrons dans l'échantillon. Nous montrons que l'apport de la simulation est indispensable, en particulier pour comprendre l'état d'interfaces des couches épitaxiées. Ces analyses sont exploitées pour interpréter les propriétés d'émission des dispositifs développés à partir de ces matériaux.

**Mots-clés :** EDX, Microscopie électronique en transmission, EELS, Photonique

## Abstract

Optoelectronic devices are experiencing significant development in the semiconductor industry. Many applications concerning telecommunications, energy or health are expected. Integrating and improving the performance of these technologies involves reducing the dimensions of the structures developed in these devices. The use of transmission electron microscopy thus finds its place in responding to these issues, particularly thanks to its capacity to measure the properties of materials at the nanometric or even atomic scale. Among these properties, the quantitative measurement of the chemical composition of the materials plays a major role. Indeed, slight changes in the chemical nature can lead to significant modifications in the properties and quality of photon emission. In this manuscript, we first address the advantages and limitations of the two spectroscopy techniques used today for the chemical characterization of materials, namely electron energy loss spectroscopy (EELS) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX). We thus propose a detailed study of the precision of the quantitative data acquired on reference materials. This information is used to study the incorporation of silicon and tin in SiGeSn alloys, used in infrared emission devices. In a second step, the quantification of chemical elements is pushed to the atomic scale in AlGaIn/GaN quantum well structures, for emission in the ultraviolet. The quantification of the chemical elements by EDX of these structures requires the consideration of many artefacts related to the mechanisms of the electron beam propagation in the sample. We show that the contribution of simulation is essential, in particular to understand the interfaces state of epitaxial layers. These analyzes are thus used to interpret the emission properties of devices developed from these materials.

**Keywords :** EDX, Transmission Electron Microscopy, EELS, Photonic

