



**HAL**  
open science

# L'apport de la Sonde Atomique Tomographique à la corrélation des propriétés optiques et structurales des nanostructures semiconductrices.

Lorenzo Rigutti

► **To cite this version:**

Lorenzo Rigutti. L'apport de la Sonde Atomique Tomographique à la corrélation des propriétés optiques et structurales des nanostructures semiconductrices.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Rouen Normandie, 2018. tel-02315212

**HAL Id: tel-02315212**

**<https://hal.science/tel-02315212v1>**

Submitted on 14 Oct 2019

**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.



Normandie Université

## MEMOIRE

**Pour obtenir l'Habilitation à Diriger des Recherches**

**Spécialité Physique**

**Préparée au sein de**

**« Groupe de Physique de Matériaux, UMR 6634, CNRS, Normandie Université »**

**L'apport de la Sonde Atomique Tomographique à la  
corrélation des propriétés optiques et structurales des  
nanostructures semiconductrices.**

**Présenté et soutenu par  
Lorenzo RIGUTTI**

**Mémoire soutenu publiquement le 5 novembre 2018  
devant le jury composé de**

M. Guido SCHMITZ	Professeur, University of Stuttgart	Rapporteur
M. Martin HÏTCH	Directeur de recherches, CEMES-CNRS, Toulouse	Rapporteur
M. Jacques PERETTI	Directeur de recherches, Ecole Polytechnique, Palaiseau	Rapporteur
M. Julien CLAUDON	Chercheur HDR, CEA-INAC, Grenoble	Examineur
M. Xavier SAUVAGE	Directeur de recherches, GPM, Normandie Université	Examineur
Mme. Angela VELLA	Professeur, GPM, Normandie Université	Garante



# L'apport de la Sonde Atomique Tomographique à la corrélation des propriétés optiques et structurales des nanostructures semiconductrices.

Mémoire pour l'Habilitation à Diriger les Recherches de Lorenzo Rigutti.

## *Table des matières*

Préambule .....	4
Introduction.....	5
Chapitre 1- Microscopie corrélative de nanofils semiconducteurs .....	7
1.1.    Les nanofils III-N hétérostructurés .....	9
1.2.    Etudes corrélatives .....	11
1.2.1.  Etude de disques quantiques GaN/AlN par nano-CL et STEM .....	12
1.2.2.  Etude de nanofils cœur-coquille GaN/AlN par micro-PL et STEM .....	15
Chapitre 2- La Sonde Atomique Tomographique assistée par impulsion Laser .....	21
2.1.    L'évaporation par effet de champ .....	22
2.2.    La post-ionisation des espèces évaporées .....	24
2.3.    Principes de base de la Sonde Atomique Tomographique .....	25
2.3.1.  Spectroscopie de temps de vol et contrôle temporel de l'évaporation .....	26
2.3.2.  Rendements de détection. I - Définitions .....	27
2.3.3.  Bases de la reconstruction 3D .....	28
2.3.4.  Résolution spatiale, précision, fidélité .....	31
2.3.5.  Rendement de détection. II – Comment le déterminer.....	32
2.4.    Quantités d'intérêt extraites des jeux de données de SAT .....	33
2.4.1.  Régions d'intérêt.....	33
2.4.2.  Abondances et rapports des états de charge .....	36
2.4.3.  Incertitudes sur les mesures de composition .....	37
2.5.    Application de la SAT à l'étude des nanostructures semiconductrices .....	39
2.5.1.  Etude des défauts .....	39
2.5.2.  Etude des hétérostructures .....	40

2.5.3.	Etude des alliages.....	41
Chapitre 3- Les biais de mesure de composition en sonde atomique tomographique.....		43
3.1.	Le rendement de détection en SAT est-il indépendant de l'espèce détectée ?.....	44
3.2.	Les biais de mesure de composition dans les semiconducteurs – travaux antécédents.....	46
3.2.1.	Le dopant Bore dans le Silicium.....	46
3.2.2.	Le GaN et l'InGaN.....	47
3.2.3.	Les oxydes.....	48
3.2.4.	Questions ouvertes : influence des paramètres expérimentaux.....	48
3.3.	Etude des biais de mesure de composition dans les semiconducteurs composés binaires à large bande interdite.....	49
3.3.1.	Choix des matériaux binaires.....	49
3.3.2.	Protocoles d'analyse pour les matériaux binaires.....	50
3.3.3.	La composition en fonction de la statistique des états de charge : pro et contra.....	51
3.3.4.	Etude du GaN : identification du rôle central du champ électrique de surface.....	52
3.3.5.	Tendances communes aux matériaux III-V et II-VI (oxydes).....	54
3.4.	Mesures de composition dans les semiconducteurs composés ternaires ou dopés.....	56
3.4.1.	Etude de l'InGaN.....	56
3.4.2.	Etude de l'AlGaN.....	58
3.5.	Considérations sur le rendement de détection.....	60
3.5.1.	Rendements spécifiques dans le GaN.....	60
3.5.2.	Rendements spécifiques dans l'AlGaN.....	63
3.6.	Interprétation des mécanismes physiques conduisant aux biais de mesure de composition.....	64
3.6.1.	Evaporation sous forme d'espèce neutre.....	64
3.6.2.	Dissociation moléculaire après évaporation.....	65
3.6.3.	Evaporation préférentielle.....	69
3.7.	Conclusions et perspectives.....	73
Chapitre 4 - Propriétés optiques et structurales : la microscopie corrélative basée sur la sonde atomique....		76
4.1.	Corréler la $\mu$ PL, le STEM et la SAT.....	78
4.1.1.	Les différents niveaux de corrélation.....	78
4.2.	Correction des biais statistiques dans un alliage désordonné (AlGaN).....	79
4.2.1.	Conséquences de la perte d'information sur un jeu de données de SAT.....	79
4.2.2.	Propriétés statistiques d'un alliage désordonné analysé par SAT.....	80
4.2.3.	Correction statistique de jeux de données de SAT.....	77
4.2.4.	Récupération des valeurs d'énergie de transition et de localisation.....	78
4.2.4.	Résumé et indications pour les études de SAT.....	79
4.3.	Etude de puits quantiques InGaN/GaN.....	81
4.3.1.	Propriétés optiques au niveau du nano-objet.....	82



4.3.2.	Microscopie électronique en transmission.....	83
4.3.3.	Sonde Atomique Tomographique.....	84
4.3.4.	Corrélation.....	85
4.4.	Etude de Boites Quantiques GaN/AlN.....	86
4.4.1.	Propriétés optiques des pointes d'émission de champ.....	88
4.4.2.	Emission multi-excitonique.....	88
4.4.3.	Tomographie électronique.....	90
4.4.4.	Sonde Atomique Tomographique.....	91
4.4.5.	Corrélation.....	93
4.5.	Conclusions et perspectives en microscopie corrélative.....	97
4.5.1.	Application de techniques complémentaires à le SAT.....	97
4.5.2.	Vers la microscopie corrélative d'un émetteur unique.....	98
4.5.3.	A la recherche d'impuretés fonctionnelles.....	99
4.5.4.	Affinement de l'approche théorique.....	100
4.5.5.	Corrélation entre structure et propriétés électriques.....	100
Chapitre 5 - Spectroscopie optique in-situ dans une sonde atomique .....		108
5.1	Quelques questions ouvertes en physique de l'évaporation par effet de champ.....	110
5.2	La spectroscopie de micro-photoluminescence in situ dans la SAT .....	112
5.3	La mesure de la contrainte induite par l'application d'un champ dans des pointes d'émission de champ .....	113
5.3.1	Nano-aiguilles de diamant. ....	114
5.3.2	Piézospectroscopie du centre coloré NV0.....	115
5.4	Vers une corrélation optique-structure .....	121
5.4.1	Analyse de multi-puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O. ....	121
5.5	Conclusions et perspectives.....	123
5.5.1	Les émetteurs uniques comme sondes optiques localisées .....	124
5.5.2	Perspectives en sciences des matériaux .....	125
5.5.3	Des nouveaux paradigmes pour l'instrument ?.....	126
Bibliographie.....		119
Liste des Acronymes .....		127

# Préambule

J'ai décidé d'écrire ce mémoire en Français car c'est une langue que j'aime beaucoup, et la dernière langue que j'ai apprise. C'est aussi une langue latine, et cela a également un poids.

J'ai entendu dire à un directeur de laboratoire devant un tableau de Raphaël que pour son Habilitation à Diriger des Recherches il faut se faire plaisir. C'est précisément après cela que je me suis résolu à le rédiger. D'ailleurs, si le métier du Physicien et moi nous sommes choisis, c'est surtout pour des raisons esthétiques, et je ne pense pas faire l'exception parmi mes collègues. C'est vrai que l'hédonisme rédactionnel lors d'une HDR comporte des risques : par exemple, dériver vers un style littéraire et trop personnel, peu adapté à un discours scientifique. J'ai donc fait l'effort de concentrer le style littéraire dans les différentes introductions aux chapitres et dans les sections demandant des prises de positions personnelles. Le reste du texte se veut factuel et pédagogique.

On se plaint couramment de la pénibilité des processus de financement de la recherche, de la fragmentation du travail, du niveau de préparation et motivation des étudiants, des critères bibliométriques et parfois même du climat, mais mon métier est avant tout celui d'un privilégié, et personnellement j'ai relativement peu de choix à regretter. Mais je ne serais pas arrivé jusque là sans le concours et l'aide de beaucoup d'autres personnes, in primis ma famille, mes enseignants, mes collègues, que je tiens à remercier particulièrement. Malgré les aspects esthétiques mentionnés peu avant, mon métier comporte une responsabilité pour la collectivité, qui doit se traduire en une activité d'enseignement et d'encadrement scientifique capable de donner aux plus jeunes quelque chose qui les aide à faire face à leur avenir, et en des choix oculés de sujets de recherche qui puissent être fructueux. Ce document est donc l'occasion de tracer un bilan de ce que j'ai fait durant une partie de mon parcours de chercheur. Il est aussi l'occasion d'ébaucher un discours sur ce que je voudrais encore faire. J'aime bien cet exercice, car il permet de voir le temps comme « extension de l'âme » [1] et que le passé a acquis « amplitude, poids, et solidité » [2] même à ma modeste échelle.

Dédicace : à Dodo Salvarezza, qui d'une certaine façon fut mon premier directeur de recherches.

# Introduction

*Je suis un Physicien diplômé à l'Université de Bologne sous la direction d'Anna Cavallini, avec une thèse de Laurea (Master) rédigée en 2002 sur les propriétés électroniques des défauts dans le carbure de silicium. J'ai continué mes études au sein de la même équipe avec une thèse de doctorat portant sur les défauts dans le carbure de silicium et dans les diodes électroluminescentes (light-emitting diodes, LEDs) basées sur les nitrures d'élément III. J'ai passé les premiers huit mois de doctorat dans un laboratoire américain, une expérience qui s'est très mal passée mais qui a été partiellement très positive car j'ai dû apprendre à faire face à des situations bien éloignées de l'idéalité. Après ma thèse, soutenue en 2006, j'ai continué les études sur les LEDs nitrures avec un post doc, toujours à l'Université de Bologne, jusqu'en 2008.*

*En novembre 2008 j'ai entamé un post-doctorat à l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) Orsay sur les nanofils semiconducteurs : ici j'ai commencé à m'intéresser à la microscopie corrélative pour mettre en relation les caractéristiques fonctionnelles et structurales de ces nano-objets. En plus, j'ai significativement élargi mes compétences en termes de techniques expérimentales et d'instrumentation scientifique. En 2011 j'étais désormais assez « à l'aise » dans les concours : j'étais en liste complémentaire au CNRS avec un projet sur les nanofils pour la biodétection (est-ce que j'aurais vraiment aimé m'occuper de cela ?) et 2eme dans 2 concours de maître de conférences (dont un au GPM).*

*Mes compétences m'ont porté au GPM en 2012, où j'étais recruté comme maître de conférences sur un projet ciblant le développement d'un banc de micro-photoluminescence ( $\mu$ PL) couplé à une Sonde Atomique Tomographique (SAT). Cet objectif a été récemment atteint, ce qui constitue à mon avis un bon tournant pour la rédaction de ce document.*

*Ce mémoire porte sur mes activités de recherche dans la période 2009-2018, et il est organisé de cette façon :*

*Le chapitre 1 illustre une sélection de travaux menés durant mon post-doc à l'IEF Orsay, avec une attention particulière aux aspects de microscopie corrélative, i.e. aux analyses effectuées en spectroscopie optique et microscopie électronique sur des nano-objets uniques.*

*Le chapitre 2 est une introduction à la physique de l'évaporation par effet de champ et à la technique de la SAT. On y introduit des notions qui seront développées dans les chapitres successifs.*

*Le chapitre 3 traite des biais de mesure de composition dans l'analyse des semiconducteurs composés par SAT. Les résultats marquants sont ici la démonstration que ces biais sont liés au champ électrostatique de surface, l'estimation des rendements de détection des différentes espèces dans le GaN et dans l'AlGaN et l'interprétation d'une partie des mécanismes physiques conduisant à la non-détection de certaines espèces. Ce volet d'études ne faisait pas à l'origine partie de mon projet de maître de conférences, mais au cours de mes activités je me suis rendu compte de l'importance des aspects métrologiques pour les analyses corrélatives basées sur la SAT. Aujourd'hui, la métrologie compositionnelle en SAT constitue un de mes centres d'intérêt principaux, ouvert à de nombreuses hypothèses d'approfondissement.*

*Le chapitre 4 illustre les approches de microscopie corrélative basées sur la SAT, en particulier celle que j'appelle l'approche statistique, et l'approche séquentielle sur un nano-objet unique. Un exemple d'approche statistique est illustré dans le cas de l'analyse de l'AlGaN, où les informations spectroscopiques ont été exploitées pour corriger le biais de mesure de composition dans cet alliage. L'approche à nano-objet unique est développée pour les puits quantiques InGaN/GaN et pour les boîtes quantiques GaN/AlGaN. L'importance de la microscopie électronique comme technique complémentaire y est particulièrement soulignée. Le chapitre se termine sur les possibles développements de la microscopie corrélative basée sur la SAT.*

*Le chapitre 5 décrit la spectroscopie de  $\mu$ PL in situ dans une SAT, à travers les études menées sur le diamant et sur des hétérostructures à base d'oxydes. Le premier résultat marquant obtenu grâce à cette approche est la mesure de la contrainte mécanique induite par l'application du champ au sommet de nano-aiguilles en diamant. Le chapitre et le mémoire se concluent sur les nombreuses perspectives ouvertes par ce nouvel instrument.*

# Chapitre 1- Microscopie corrélative de nanofils semiconducteurs

*Après ma thèse [3], il n'y eut pas de discontinuité thématique ni géographique. Effectuer un post doc (2006-2008) après la thèse dans le même groupe me semblait nécessaire car il y avait du travail à terminer, et puis Bologne était ma ville. Mais très rapidement je commençais à juger mes activités de recherche comme d'arrière-garde, et une frustration croissante me poussa à prendre le chemin d'une petite diaspora qui ne m'amena pas très loin sur l'échelle globale, mais dans un contexte suffisamment différent. A distance de dix ans, je pense que mes sentiments au sujet des activités à Bologne étaient peut-être compréhensibles à l'époque, mais pas tout à fait justifiés, car chez l'Alma Mater<sup>1</sup> j'ai beaucoup appris, j'ai eu des étudiants très brillants et j'ai mené de la recherche de qualité avec des moyens décidément plus modestes de ceux que j'ai pu utiliser par la suite (mais il faut dire que dans les critères d'évaluation de la recherche on ne « renormalise » pas les résultats scientifiques par le coût de la recherche : dépenser peu, c'est souvent une nécessité, rarement une vertu pour le scientifique). En tout cas, j'ai traversé les Alpes. Avant de rejoindre le GPM Rouen, j'ai passé trois ans de bonheur scientifique et humain à l'IEF à Orsay. J'étais post-doctorant sous la supervision scientifique de F. Julien et M. Tchernycheva, travaillant en étroit contact avec des doctorants très brillants comme Gwénolé Jacopin, Andrés De Luna Bugallo et Pierre Lavenus. Mes recherches durant cette période portaient sur les nanofils semiconducteurs, surtout sur ceux basés sur les nitrures d'élément III. Le bilan de ces trois ans a été extrêmement riche : des nouveaux dispositifs ont été démontrés, tout en menant des études de nature très fondamentale sur la relation entre les propriétés électriques, optiques et structurales des nanofils et des hétérostructures incluses à leur intérieur lors de la croissance épitaxiale. Les aspects pour moi les plus captivants des nanofils étaient leur extrême qualité cristalline, incomparable avec celle du GaN massif, permettant d'étudier la conduction électrique dans un régime d'effet tunnel à travers des barrières d'AlN, et leur géométrie particulière, qui permettait d'étudier des effets de contrainte sans contrepartie dans les systèmes à couches minces. Mais une importance particulière des nanofils pour la suite de mes études réside sans doute en la possibilité d'adresser ces nano-objets de façon individuelle, et donc de développer des études corrélatives au niveau du nanofil unique. Cette succession vertigineuse de résultats me permit de ne pas me poser trop souvent la question des enjeux sociétaux du nanofil. Ce chapitre reporte surtout les*

---

<sup>1</sup> « Alma Mater Studiorum » est la devise de l'Université de Bologne, fondée en 1089.

*faits marquants datant de mon post doc à l'IEF qui montrent des éléments de continuité avec mon travail suivant.*

## 1.1. Les nanofils III-N hétérostructurés

Les nanofils semiconducteurs – parfois appelés aussi *nanocolonnes*, ou en anglais *nanorods*, ou *nanowhiskers* sont des cylindres où le rapport d'aspect entre la longueur  $l$  et le diamètre  $d$  est typiquement  $l/d > 10$ , avec un diamètre qui est supposé être inférieur à 100 nm (mais les limites sont très souples, comme le témoigne le fait que dans la revue « Nano Letters » on peut parfois publier des articles sur des « nanofils » ayant  $d \sim 0.5-1 \mu\text{m}$  – ce que j'appelle plutôt « microfils » [4]). Les procédés pour l'élaboration des nanofils sont très diversifiés, selon le système du matériau, la taille souhaitée, la reproductibilité en taille, la complexité de la structure et l'application visée. Ces procédés se regroupent dans les deux catégories de la voie ascendante (*bottom up*) où les nanofils s'assemblent à partir des atomes constitutifs, et de la voie descendante (*top down*) où les nanofils sont extraits à partir d'un système de taille plus grande, typiquement des couches planaires minces. Par ces deux voies, des nanofils ont été démontrés dans pratiquement tous les matériaux semiconducteurs. Par la suite, je vais m'intéresser en particulier aux nanofils élaborés par voie descendante – notamment par épitaxies à jets moléculaire (EJM, ou MBE, *molecular beam epitaxy*) ou à dépôt d'organométalliques en phase vapeur (MOVPE, *metalorganic vapor phase epitaxy*, ou MOCVD, *metalorganic chemical vapor deposition*) dans le système nitrures d'élément III (III-N), comprenant les semiconducteurs binaires InN, GaN, AlN et les alliages ternaires  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  et  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ .

L'intérêt des nanofils III-N est à la fois technologique et fondamental. Comme pour les autres systèmes de matériaux, la géométrie du nanofil permet de relaxer les contraintes induites par le possible désaccord de maille entre le substrat de croissance et le nanofil aux surfaces latérales de ce dernier, ce qui peut se traduire en un matériau de très haute qualité cristalline. Ceci a un impact particulièrement important dans le système III-N, où l'absence de substrats au coût raisonnable en accord de maille avec le GaN rend très difficile d'élaborer des couches minces ayant une densité de dislocations inférieure à  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ .

De plus, dans le cas des nanofils il devient possible d'élaborer des hétérostructures sans contrepartie dans la technologie des couches minces, comme des disques quantiques (schématisé dans la figure 1.1-(a)) ou des puits quantiques radiaux. Un exemple extrait de mes travaux de post-doc à l'IEF

illustrant l'impact de l'absence de dislocations dans une hétérostructure III-N est reporté dans la fig. 1.1-(b-e). Il s'agit d'une étude conduite sur le transport tunnel des électrons à travers des doubles barrières (b,c) et des multiples barrières (d,e) AlN-GaN qui ont été élaborées dans une géométrie de disque par MBE (les doubles barrières ont été réalisées au Laboratoire de Photonique et Nanostructures par E. Galopin, les barrières multiples à l'Institut Néel par R. Songmuang). Les nanofils ont été ensuite dispersés sur un substrat isolant et contactés par lithographie électronique dans la salle blanche de la CTU-Minerve de l'IEF par A. De Luna Bugallo. Les caractéristiques courant-tension (I-V) de ces dispositifs à nanofil montrent une résistance différentielle négative (RDN) à basse température, reproductible durant les rampes de tension croissante et décroissante, ce qui indique que le transport a lieu par effet tunnel entre les électrons d'un côté de la double barrière et l'état quasi-lié dans le disque quantique de GaN (un mécanisme plus complexe mais toujours basé sur l'effet tunnel explique les caractéristiques I-V de la multiple barrière)[5]. Dans les systèmes III-N à couches minces, des traces du transport par effet tunnel ont certes été démontrées dans les diodes tunnel résonnantes basées sur des doubles barrières Al(Ga)N/GaN/Al(Ga)N [6], [7], [8], mais de façon non-reproductible, la RDN n'étant présente que durant la première rampe ascendante de tension. Ceci est dû à la qualité du matériau constituant les couches minces, où la présence de dislocations induit des chemins de fuite pour les porteurs de charge. En revanche, d'autres phénomènes de transport en régime quantique ont été démontrés dans les nanofils GaN/AlN, tels le blocage de Coulomb [9]. Les mécanismes de transport par effet tunnel sont à la base du fonctionnement des lasers à cascade quantique. Dans le cas des nanofils, l'exploitation technologique du transport tunnel semblerait pour l'instant peu réaliste, mais ces mécanismes de transport ont un intérêt fondamental et montrent clairement que les nanofils peuvent être considérés comme des systèmes modèles pour l'étude de la physique mésoscopique. En revanche, il a été possible de mettre en évidence, dans un régime de transport classique, du photocourant généré lors de transitions ayant lieu dans les disques quantiques. Cette démonstration a été conduite sur des dispositifs – des photodétecteurs – à nanofil unique [10].

Dans le système III-N, les puits quantiques radiaux offrent probablement plus de potentiel d'exploitation dans des dispositifs optoélectroniques. Ces hétérostructures peuvent en effet être considérées comme l'unité fonctionnelle de photodétecteurs, de cellules photovoltaïques ou des diodes électroluminescentes (LEDs, *light-emitting diodes*) actifs dans l'intervalle spectral qui s'étend de la bande interdite de l'InN (0.7 eV, proche IR) à celle de l'AlN (6.2 eV, moyen UV) . Dans ce sens,



les travaux de M. Tchernycheva ont démontré la possibilité d'exploiter ces systèmes pour des systèmes intégrés émetteur/détecteur[11] ou pour des matrices de LEDs flexibles [12].

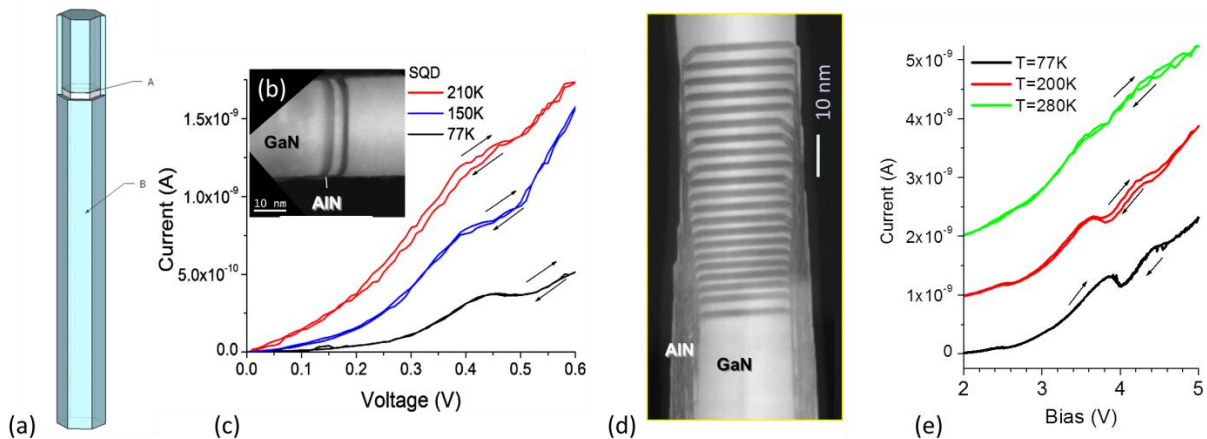


Fig. 1.1. (a) Schéma illustrant la géométrie d'un disque quantique (QDisc) dans un nanofil ; (b) image de microscopie électronique en transmission (STEM) d'une double barrière AIN/GaN/AIN dans un nanofil (c) Caractéristiques courant-tension du dispositif à nanofil incluant la double barrière. (d) image (STEM) d'une hétérostructure axiale multiple AIN/GaN dans un nanofil (e) Caractéristiques courant-tension du dispositif à hétérostructure multiple.

## 1.2. Etudes corrélatives

Un des aspects les plus fascinants des nanofils, c'est qu'on peut les analyser dans une matrice (on veut ainsi définir tous les nanofils élaborés sur un même échantillon) ou bien en tant que nano-objets individuels. Les nanofils se prêtent donc de façon presque naturelle aux études corrélatives au niveau du nano-objet unique. Une étude corrélative vise à établir une connexion entre deux ou plusieurs caractéristiques d'un système à travers l'utilisation de techniques expérimentales complémentaires, et à travers un modèle théorique. Très souvent, une étude corrélative vise à comprendre quelle est la relation entre la structure d'un système et ses caractéristiques

fonctionnelles, telles les propriétés optiques, mécaniques, thermiques, etc. Dans le cas des nanofils uniques hétérostructurés que j'ai étudiés à l'IEF, j'ai poursuivi l'objectif de comprendre quels étaient les facteurs structuraux expliquant les propriétés optiques de ces objets. Je vais donc détailler deux études spécifiques qui montrent comment les propriétés optiques de nanofils hétérostructurés GaN/AlN dépendent de la géométrie de l'hétérostructure et de l'état de déformation du réseau cristallin. Je vais également mettre en évidence comment une corrélation au niveau du nano-objet unique permet d'obtenir plus d'informations qu'une corrélation sur un ensemble de nano-objets.

### ***1.2.1. Etude de disques quantiques GaN/AlN par nano-CL et STEM***

Dans cette section je vais illustrer une étude corrélative que j'ai menée en collaboration avec le groupe de M. Kociak du Laboratoire de Physique de Solides d'Orsay. Les nanofils analysés sont les structures contenant 20 disques quantiques GaN/AlN de différentes épaisseurs déjà présentés dans la section 1.1.1 et visualisés dans la micrographie STEM de fig. 1.1-(d). Ces structures n'ont pas seulement des propriétés de transport remarquables, mais aussi des propriétés optiques complexes. Le spectre de  $\mu$ PL est montré dans la fig. 1.2-(a) : il contient 3 contributions principales : une bande (1) en dessous de l'énergie de bande interdite du GaN à  $E_1=3.37$  eV, un pic dominant (2) à  $E_2=3.56$ eV et un autre bande (3) à plus haute énergie  $E_3=3.75$ eV. Le pic (2) peut être attribué au GaN ; Il est décalé vers les hautes énergies par rapport à l'énergie de PL du GaN non contraint, ce qui peut être mis en relation avec la contrainte exercé par la coquille d'AlN sur le cœur de la moitié inférieure du fil en GaN. Dans cette partie du nanofil le niveau de la déformation est d'environ  $\varepsilon_z=-0.77\%$  le long de l'axe et de  $\varepsilon_{xy}=-0.055\%$  dans le plan, comme il peut être mesuré par spectroscopie Raman [13]. Les bandes (1) et (3) peuvent être attribuées à des émissions ayant lieu dans des disques quantiques épais et fins, respectivement. La différence en énergie des deux bandes et leurs positions à cheval du pic du GaN est une manifestation de l'effet Stark quantique confiné, qui est un phénomène bien connu dans les hétérostructures III-N (fig. 1.2-(b)). En effet, une charge à l'interface entre GaN et AlN se développe due à la différence de polarisation spontanée et piézoélectrique dans les deux matériaux le long de la direction  $\langle 0001 \rangle$  du cristal [14], qui est aussi la direction de l'axe du nanofil. Cette charge induit un champ interne à chaque disque. Ainsi, pour un disque fin l'énergie de transition est plus haute du bord de bande du GaN à cause du confinement quantique, tandis que pour un disque épais le champ interne au puits décale l'énergie de transition à des valeurs plus basses de l'énergie de bord de bande du GaN. Dans la littérature, cet effet avait été mis en évidence sur des systèmes plus simples, contenant des disques uniques GaN/AlN, par Renard et al. [15]. Ces

auteurs avaient corrélé l'énergie de PL d'ensembles de nanofils contenant des disques quantiques d'épaisseurs moyennes différentes avec les mesures MET des épaisseurs moyennes, et avaient mis en évidence que le champ électrique était significativement plus faible que dans des puits quantiques GaN/AlN de la même épaisseur [15].

Bien que confortées par la littérature, ces attributions ne sont pas supportées par une évidence expérimentale pour les systèmes à 20 disques. Pour cette raison ces nanofils ont été étudiés par CL et microscopie STEM à haute résolution au LPS Orsay. Les mesures ont été effectuées par L. Zagonel, K. March et M. Kociak et permettent de conclure sur les énergies de transition de chaque émetteur individuel au sein d'un nanofil unique [16].

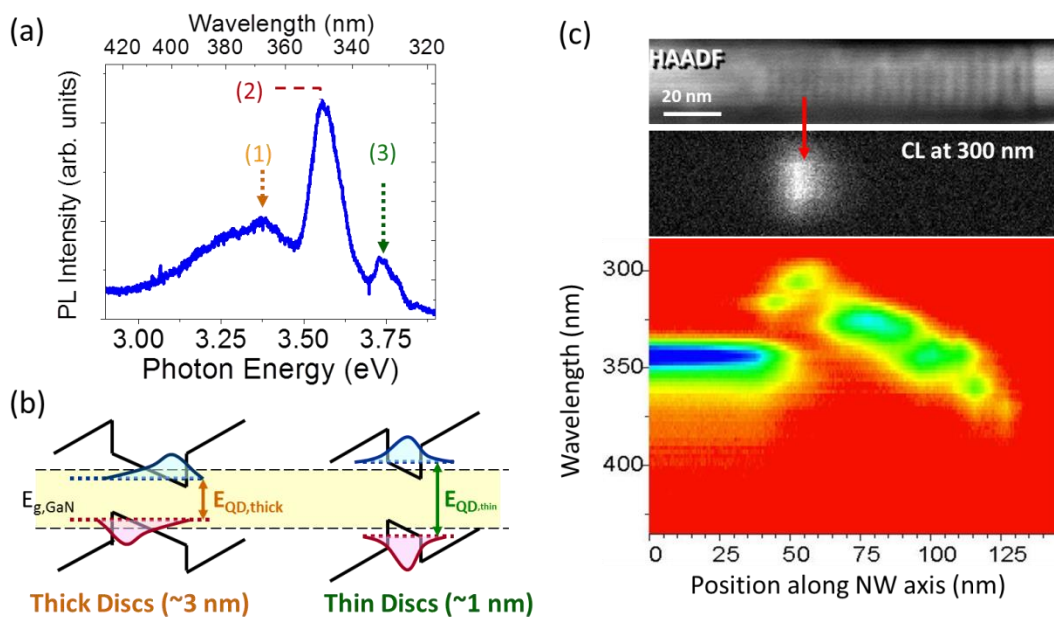


Fig. 1.2. (a) Spectre de Micro-PL d'un nanofil unique contenant 20 disques quantiques GaN/AlN (voir l'image STEM-HAADF reporté dans la fig. 1.1-(d)). Les trois bandes principales peuvent être attribuées à l'émission des disques épais ( $E_1=3.37$  eV), au GaN contraint par la coquille d'AlN présente sur la base du nanofil ( $E_2=3.56$  eV) et aux disques plus fins ( $E_3=3.75$  eV). (b) Schéma illustrant l'effet Stark quantique confiné (QCSE) : pour un disque fin, l'énergie de transition est plus haute du bord de bande du GaN à cause du confinement quantique, tandis que pour un disque épais le champ interne au puits décale l'énergie de transition à des valeurs plus bas de l'énergie de bord de bande du GaN. (c) Etude corrélée STEM-CL d'un nanofil individuel : en haut, l'image HAADF du nanofil, permettent de positionner chacun des disques (pour le même fil, une image en haute résolution permet une analyse structurale plus fine, à la couche monoatomique près) ; dans le panel au milieu, la distribution spatiale du signal de CL à 300 nm, bien localisé en correspondance d'un des disques plus fins ; en bas, le spectre de CL en fonction de la position le long de l'axe du nanofil : les attributions faites dans la partie (a) sont confirmées, mais en plus il devient possible d'identifier une signature spectrale pour chaque disque.

La mesure effectuée sur un nanofil individuel dans un microscope VG dûment modifié sous un faisceau d'énergie 80 keV, montrée en fig. 1.2-(c), a une résolution spatiale d'environ 0.5 nm en mode HAADF, ce qui permet d'identifier sans ambiguïté chaque disque. Une mesure plus fine, en haute résolution, peut être aisément effectuée dans un autre instrument après l'étude de CL, pour obtenir l'épaisseur des disques à la couche atomique près. Dans cette mesure, un spectre de CL est acquis pour chaque pixel balayé par le faisceau. La mesure de CL fournit ainsi un ensemble de données, dit *datacube*, où à chaque pixel est associée une position et un spectre de CL. Le panneau du milieu de la fig. 1.2-(c) montre la distribution spatiale du signal de CL à 300 nm. On voit que cette émission apparaît lorsque le faisceau électronique excite le voisinage immédiat du disque le moins épais. Dans le panneau inférieur de la figure, les spectres de CL sont visualisés en fonction de la position  $z$  le long de l'axe (les spectres étant intégrés le long de la direction perpendiculaire à l'axe). D'abord, on voit que le cœur en GaN sur la partie basse du nanofil (à gauche dans la figure) luminesce à  $E=3.56$  eV, comme supposé, alors que la partie supérieure du fil, toujours en GaN, ne luminesce guère : ceci peut être dû à l'effet des états de surface, qui favoriseraient la recombinaison non-radiative, alors que la partie inférieure du fil est protégée par la coquille en AlN. Ensuite, on s'aperçoit que l'énergie d'émission des disques dépend clairement de la position d'excitation, ce qui est à son tour lié à la variation d'épaisseur des disques. De plus, il devient possible d'attribuer une signature spectrale spécifique à chacun des disques. Ceci est possible principalement grâce à deux facteurs : (i) *un faible volume de génération*, lié à la géométrie spécifique du nanofil, d'épaisseur inférieure aux 100 nm ; dans cette structure le faisceau d'électrons n'est pas totalement absorbé et ne s'étale pas dans la direction perpendiculaire à sa propagation ; (ii) *une forte réduction de la longueur de diffusion des porteurs excités*, due à la présence d'une hétérostructure contenant des alternances multiples GaN/AlN. Dans ces conditions favorables, la résolution de l'imagerie spectrale atteint des limites d'environ 5 nm [17].

Une ultérieure analyse du nanofil en haute résolution permet enfin de corrélérer l'épaisseur du disque à son énergie d'émission en CL. Le résultat est illustré dans la fig. 1.3. Les énergies de CL ont été confrontées aux calculs en approximation de masse effective de l'énergie de transition d'une série de 20 puits quantiques reproduisant les épaisseurs des disques et des barrières du nanofil. Le résultat indique un bon accord entre la CL et le calcul, pourvu que la discontinuité de champ à l'interface entre AlN et GaN est de  $\Delta F=4$  MV/cm, significativement inférieur à la valeur attendue pour un puits quantique ( $\Delta F=7$  MV/cm) en présence de polarisation spontanée et piézoélectrique. La valeur de 4

MV/cm qui mieux reproduit les énergies de CL est plutôt proche à celle qu'on attendrait en présence de la seule polarisation spontanée. Ceci est vraisemblablement lié à une relaxation des contraintes au sein des disques, en partie dû à la relaxation aux parois du fil, en partie à la possible création de défauts [16].

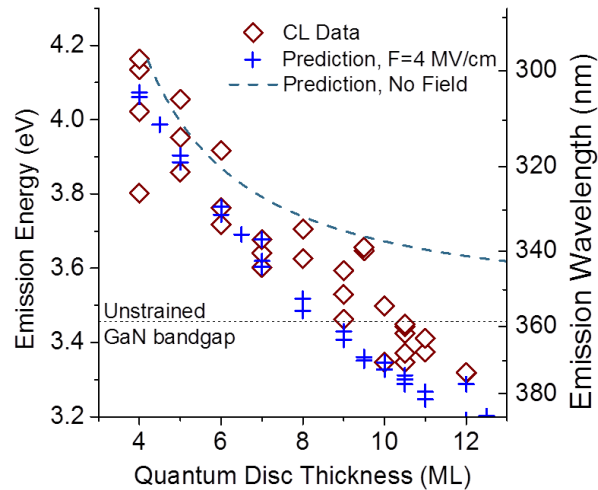


Fig. 1.3. Corrélation entre l'énergie de CL de chaque disque quantique et son épaisseur mesurée en STEM en haute résolution. Les données de CL sont les diamants aux bords rouges. Les énergies de CL simulées pour une succession de puits quantiques d'épaisseur égale à celle des disques et avec une discontinuité de champ électrique entre GaN et AlN  $\Delta F=4$  MV/cm sont représentées par les croix bleues. La prédiction pour des puits quantiques sans champ interne est le trait bleu pointillé.

### 1.2.2. Etude de nanofils cœur-coquille GaN/AlN par micro-PL et STEM

La dernière étude que je vais reporter dans ce chapitre concerne des nanofils cœur-coquille GaN/AlN élaborés par MBE au LPN Marcoussis par E. Galopin et J.C. Harmand. Une image de microscopie SEM d'un des échantillons tout juste sorti du bâti de croissance est reportée dans la figure 1.4. Lors de cette étude j'ai étudié 5 échantillons, tous étant élaborés avec les mêmes paramètres pour les cœurs en GaN mais avec des temps différents de dépôt pour la coquille AlN. Tous les échantillons ont la même la distribution des longueurs et des diamètres de cœur. En revanche, l'épaisseur moyenne de la coquille augmente avec le temps de dépôt spécifique à chaque échantillon. Ces valeurs moyennes ont été déterminées par des observations de nanofils individuels en microscopie électronique. Un

détail de la structure d'un nanofil est visible dans l'image STEM en champ clair de la fig. 1.4-(b). La coquille d'AlN, claire, entoure le cœur de GaN, sombre, formant une interface régulière sur les plans (1-100) du cristal et exempte de défauts induits par la relaxation plastique. Cette épaisseur est également en dessous de la valeur correspondante pour l'épaisseur critique d'une couche d'AlN épitaxiée sur du GaN plan  $m$ , il est donc justifié d'assumer ces interfaces comme cohérentes, exemptes de dislocations. Cette assumption avait déjà été exploitée par Hestroffer et al. dans leur étude sur des systèmes similaires [18]. La conséquence directe est que l'AlN, qui a une constante de maille plus petite que le GaN, exerce une contrainte en compression sur ce dernier (et vice versa : le GaN exerce une contrainte en tension sur l'AlN). A cause de la géométrie spécifique du nanofil, la déformation qui en est issue est beaucoup plus petite dans le plan perpendiculaire à l'axe du nanofil que le long de l'axe. Il s'agit d'une situation qui n'a pas lieu dans les systèmes à couche mince, où l'on peut produire soit des contraintes hydrostatiques soit des contraintes biaxiales qui induisent une déformation d'intensité comparable sur tous les axes. Ce résultat a été calculé par Hestroffer et al. par la méthode atomistique du champ de force de valence (VFF, *valence force field*). Ces calculs, reportés dans le figure 1.4-(d), montrent aussi que la déformation est approximativement homogène dans le cœur et dans la coquille séparément. Il devient ainsi possible d'exprimer simplement l'état de déformation  $\varepsilon_{zz}^c$  dans le cœur en GaN comme une fonction analytique résultant de la minimisation de l'énergie élastique:

$$\varepsilon_{zz}^c = \frac{F}{1+F} \frac{c_0^{AlN} - c_0^{GaN}}{c_0^{GaN}}, \text{ où} \quad (1.1)$$

$$F = \frac{V_{AlN}}{V_{GaN}} \frac{c_{33}^{AlN}}{c_{33}^{GaN}} \left( \frac{c_0^{GaN}}{c_0^{AlN}} \right)^2 = \frac{t_s^2 + 2R_c t_s}{R_c^2} \frac{c_{33}^{AlN}}{c_{33}^{GaN}} \left( \frac{c_0^{GaN}}{c_0^{AlN}} \right)^2. \quad (1.2)$$

Ici,  $c_{33}^{GaN,AlN}$  sont les constantes élastiques macroscopiques du GaN et de l'AlN, respectivement, et  $c_0^{GaN,AlN}$  sont les constantes de maille à l'équilibre le long de la direction (0001) pour le GaN et l'AlN.  $R_c$  et  $t_s$  sont le rayon de cœur et l'épaisseur de coquille, respectivement. Le résultat à souligner est que l'état de contrainte peut s'exprimer comme une simple fonction du rapport volumique  $V_{AlN}/V_{GaN}$  entre coquille et cœur, comme indiqué par la courbe rouge dans la fig. 1.4-(c).

Concernant les propriétés optiques de ces nanofils, on attend des effets de la déformation sur l'énergie de photoluminescence. En effet, dans le cadre du modèle **k.p** pour le GaN, les énergies de transition entre les trois bandes de valence (trous lourds, trous légers et *split-off*) dépendent de l'état

de déformation (on ne considère ici que la composante le long de la direction (0001) coïncidente avec l'axe du nanofil) [19]

$$E_{A,B}(\varepsilon_{zz}^c) = E_{A,B}(0) + [a_{cz} - D_1 - D_3] \varepsilon_{zz}^c \quad (1.3)$$

$$E_C(\varepsilon_{zz}^c) = E_C(0) + [a_{cz} - D_1] \varepsilon_{zz}^c \quad (1.4)$$

où l'éq. (1.3) fait référence aux excitons de type A et B (électrons liés à des trous lourds et légers, respectivement) et l'éq. (1.4) aux excitons de type C excitons (électrons liés à des trous *split-off*). Les quantités  $a_{cz}$ ,  $D_1$  et  $D_3$  sont les potentiels de déformation pour les bandes de conduction et valence du GaN [19]. La question qui se pose est donc s'il est possible d'établir une relation entre les propriétés structurales et optiques, et à quel niveau.

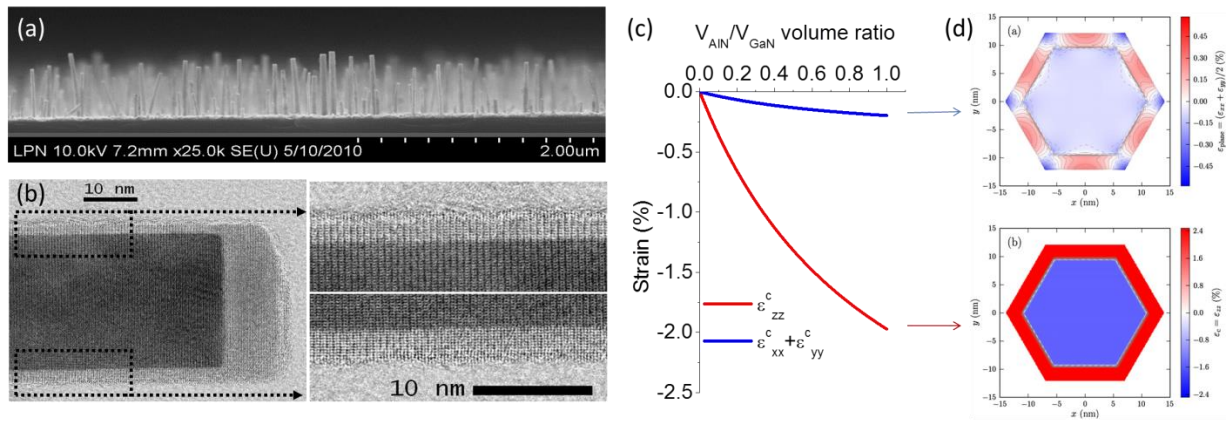


Fig. 1.4. (a) Image de microscopie électronique à balayage (SEM) d'un échantillon de nanofils cœur-coquille GaN/AlN (E. Galopin, LPN Marcoussis). (b) Image en microscopie électronique en transmission en haute résolution (mode STEM, champ clair) d'un nanofil, mettant en évidence la coquille AlN autour du cœur GaN et la cohérence des interfaces (L. Largeau, LPN Marcoussis) ; (c) Calcul analytique des niveaux de déformation le long de l'axe  $\varepsilon_z$  et dans le plan  $\varepsilon_x + \varepsilon_y$  du nanofil d'après Hestroffer et al. [18]; (d) homogénéité de la distribution de la contrainte axiale et planaire calculée par méthode *valence force field* (VFF) d'après Hestroffer et al. [18].

Les mesures de photoluminescence (PL) effectuées sur les ensembles sont illustrées dans la fig. 1.5. On voit clairement dans les parties (a,b) que le pic de PL se décale vers les hautes énergies lorsque l'épaisseur moyenne de la coquille d'AlN augmente. Des mesures de  $\mu$ PL effectuées sur des nanofils individuels confirment statistiquement cette tendance (Fig. 1.5 (b)).



Cependant, les mesures optiques effectuées sur les ensembles ne permettent aucune autre conclusion qu'une consistance qualitative avec les prédictions du modèle. Une corrélation beaucoup plus profonde et quantitative est obtenue en mesurant les spectres de  $\mu$ PL de nanofils dispersés sur un support transparent aux électrons et ensuite en mesurant les paramètres structuraux de ces mêmes nanofils en microscopie électronique en transmission.

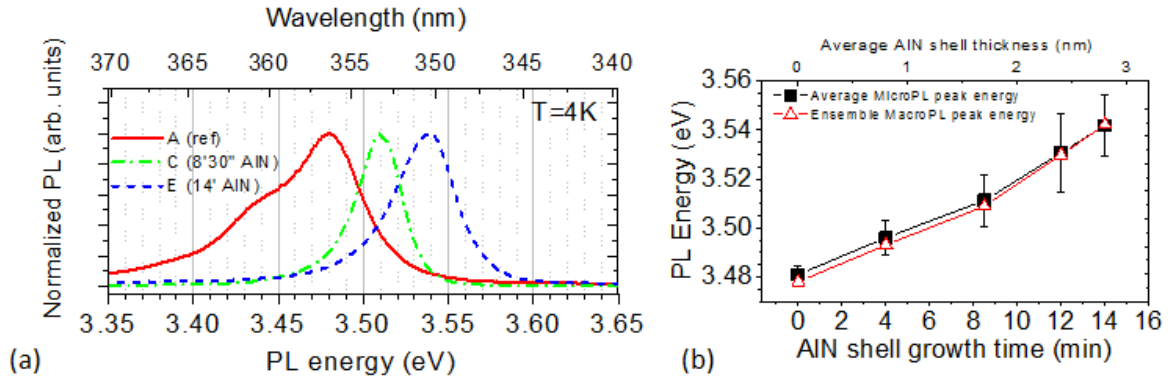


Fig. 1.5. (a) Spectres de photoluminescence (PL) de trois échantillons (ensembles de nanofils) ayant un temps de croissance différent pour la coquille AlN ; (b) Evolution de l'énergie de pic de la PL des ensembles (carrés noirs) et de la moyenne des mesures de  $\mu$ PL effectuées sur des nanofils dispersés (triangles rouges) avec le temps de croissance de la coquille et de son épaisseur moyen. La barre d'erreur sur les mesures de  $\mu$ PL indique l'écart type de la distribution.

Les résultats de cette corrélation sont illustrés dans la figure 1.6. Les parties (a) et (b) reportent des images STEM-HAADF de deux nanofils dispersés à partir du même échantillon (celui ayant la coquille plus épaisse en moyenne). On voit que les paramètres structuraux de ces deux nano-objets sont différents : le premier a une coquille dont l'épaisseur varie d'un côté à l'autre, ce qui induit aussi une courbure au nanofil, le rapport volumique est  $V_{AlN}/V_{GaN}=0.55^2$ , tandis que le deuxième a une coquille d'épaisseur uniforme, avec un rapport volumique  $V_{AlN}/V_{GaN}=0.28$ . La déformation le long de l'axe peut être dérivée comme  $\epsilon_{zz}^c=-1.3\%$  pour le premier fil, et de  $\epsilon_{zz}^c=-0.5\%$  pour le second. Les spectres de  $\mu$ PL des deux fils sont visualisés dans la fig. 1.6-(c). Les deux fils ont une énergie de  $\mu$ PL décalée vers à plus haute énergie que celle du GaN non déformé. Le premier fil a un pic à  $E=3.56$  eV, le deuxième fil, à  $E=3.54$  eV. Le plus grand élargissement du pic de  $\mu$ PL du premier fil peut être lié à sa courbure.

<sup>2</sup> Ce rapport tient compte de l'épaisseur minimale de la coquille, car il est raisonnable supposer que la transition optique aura lieu du côté du fil moins déformé.



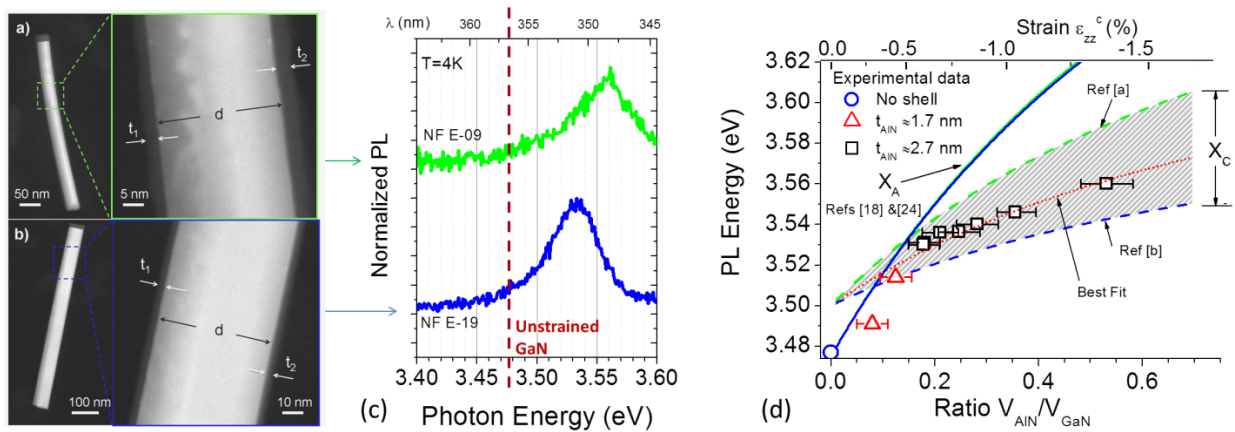


Fig. 1.6. (a,b) Images STEM-HAADF (L. Largeau, LPN Marcoussis) de deux nanofils ayant des paramètres structuraux différents : le NF E-09 (a) a un diamètre de 32,2 nm et une épaisseur de la coquille non uniforme ( $t_1 = 2,7$  nm du côté gauche et  $t_2 = 4,3$  nm du côté droit). Le NF E-19 (b), a un diamètre de 53,2 nm une épaisseur de la coquille homogène ( $t_1 = t_2 = 2,7$  nm). (c) Spectres de micro-photoluminescence ( $\mu$ PL) des fils en (a) et (b) (lignes verte et bleue, respectivement). (c) Corrélation entre le rapport volumique coquille/cœur (dont découle l'état de déformation) et l'énergie de PL de nanofils individuels. Les courbes superposés montrent l'énergie de recombinaison attendue pour l'exciton  $X_A$  (ligne pleine) et l'exciton  $X_C$  (lignes bleue et verte hachées). La dispersion des valeurs attendues pour  $X_C$  dérive de la dispersion des valeurs des potentiels de déformation dans la littérature. La ligne rouge pointillée est un ajustement des données de  $\mu$ PL qui permet à son tour de déterminer une valeur du potentiel de déformation (voir table 1.I). Ref. [a]= Ref. [20] ; Ref. [b]=Ref. [21].

Pour chaque nanofil étudié de cette façon, l'énergie de pic de  $\mu$ PL peut ainsi être mise en corrélation avec le rapport volumique (ou, de façon équivalente, avec l'état de déformation  $\varepsilon_{zz}^c$ ), ce qui est visualisé dans la fig. 1.6-(d). Les 10 points issus de la corrélation sont superposés aux prédictions du modèle **k.p** pour la dépendance des énergies des excitons  $X_A$  et  $X_C$  de l'état de déformation. Pour des basses valeurs de déformation, c'est  $X_A$  l'exciton à plus basse énergie, et qui constitue donc le canal primaire pour la transition radiative. Les points expérimentaux s'adaptent bien à la courbe qui décrit la variation de l'énergie de l'exciton  $X_A$  en fonction de la déformation. A plus haute énergie et pour une déformation plus importante, les points expérimentaux s'écartent de la courbe d' $X_A$ , et suivent une tendance différente. Cette tendance peut être décrite par une courbe relative à l'exciton  $X_C$ , qui devient l'exciton à plus basse énergie dès que la déformation dépasse le  $-0.5\%$ . Pourtant, une certaine incertitude demeure, car les valeurs disponibles en littérature pour le potentiel de déformation  $a_{cz} - D_1$  ont une certaine dispersion (voir tableau 1.I). Cependant, les points

expérimentaux permettent de déterminer une nouvelle valeur du potentiel de déformation  $a_{cz} - D_1 = -4.5$  eV.

En conclusion de cette section, outre l'intense plaisir intellectuel que j'ai pu ressentir en tant que physicien du solide lorsque j'ai vu deux bandes de valence se croiser, je veux souligner que cette étude a été conduite avec une méthodologie originale. Elle consiste à mesurer les spectres de  $\mu$ PL de nanofils uniques dispersés sur une membrane pour la microscopie électronique, tout en repérant leurs positions pour pouvoir les observer ensuite en STEM à haute résolution. Il s'agit donc d'une étude corrélative *séquentielle*, au niveau du nano-objet unique. Un total de 10 nanofils ont été étudiés de cette façon, et ceci a permis de mettre en évidence le croisement des niveaux excitoniques  $X_A$  et  $X_C$  dans le GaN (ce qui correspond au croisement des bandes de valence des trous lourds et des trous split-off) sous l'effet de la déformation induite par la coquille d'AlN sur le cœur. Les résultats ont également permis de proposer une nouvelle valeur du potentiel de déformation  $a_{cz} - D_1$ , dont les valeurs de littérature sont soumis à une forte incertitude [22].

Tableau 1.I. Valeurs issus de la littérature et des mesures illustrés dans ce chapitre pour le potentiel de déformation  $a_{cz} - D_1$  du GaN.

Potentiel de déformation du GaN	Ref. [20]	Ref. [21]	Fit (ref. [22])
$a_{cz} - D_1$ (eV)	-3.1	-6.5	<b>-4.5</b>

## Chapitre 2- La Sonde Atomique Tomographique assistée par impulsion Laser

*Quand j'entendis parler pour la première fois de la sonde atomique tomographique par Colin Humphreys à une école d'été en 2007, cet instrument se présenta à mes yeux avec toute sa puissance. Il arrivait à trancher sur un débat concernant la distribution de l'indium dans les puits quantiques qui constituent la base des diodes électroluminescentes. Pourtant, je ne pouvais pas imaginer que cela ferait partie de mon avenir. Mais à cette école d'été mon désir de changer d'horizons mûrit et peu après je pris la décision de quitter mon pays. Quelques années plus tard, en 2011, le GPM créait un poste de maître de conférences sur un profil qui aurait pu être le mien, et mon intérêt pour l'instrument commença à se développer. Ce fut en ce moment l'ouverture de mon esprit sur cette technique et sur la physique sur laquelle elle se base. Cet enthousiasme fut presque immédiatement suivi par l'énorme déception de ne pas avoir été classé premier au concours (j'étais vraiment convaincu que j'aurais eu le poste). Mais quelques jours après je reçus un mail d'Angela Vella, puis un appel de Bernard Deconihout, qui me signalaient que dans l'équipe de recherche en instrumentation scientifique (ERIS) on trouvait intéressant mon profil. Depuis, mon étude de l'instrument et de la technique continue. Ce chapitre introduit les notions principales de la technique qui seront développées dans la suite du document, et positionne la SAT par rapport aux autres techniques de microscopie à l'échelle sub-nanométrique. Pour ceux qui seraient intéressés à vraiment tout savoir de la technique, j'ai eu la chance de participer avec mes collègues du GPM à la rédaction d'un livre intitulé « Atom Probe Tomography – Put theory into practice » (Academic Press, 2016) : je leur conseille vivement cette lecture.*

## 2.1. L'évaporation par effet de champ

La Sonde Atomique Tomographique (SAT) se base sur l'évaporation ionique par effet de champ. La configuration de l'expérience est reportée dans le schéma de fig. 2.1-(a). Lorsqu'on applique une tension continue  $V_{DC}$  à une pointe au rayon nanométrique  $R \sim 10-100$  nm, un champ très intense  $F$ , de l'ordre des dizaines de V/nm, est généré à l'apex de la pointe :

$$F = \frac{V_{DC}}{k_f R} \quad (2.1)$$

où  $k_f \sim 3-10$  est un facteur géométrique qui correspond à l'effet de l'angle de cône de la pointe. On assume l'apex comme hémisphérique, ce qui est juste une approximation, car on sait que la courbure des pointes émettrices de champ n'est pas en général constante [23]. Le champ  $F$  n'est pas uniforme, car il devient plus intense en correspondance des protubérances de la surface, telles les bords des terrasses atomiques (régions de basse rugosité, formant des surfaces perpendiculaires à une direction cristalline à bas indice) ou les atomes isolés sur une terrasse. L'intensité du champ est telle qu'un atome neutre lié à la surface, ayant une énergie potentielle du type représenté par la courbe noire dans le diagramme de fig. 2.1-(b), peut effectuer une transition vers un état ionisé  $n$  fois (courbe orange pointillée dans la fig. 2.1-(b)). Cet ion va donc être accéléré par le champ et projeté loin de la surface de la pointe. Dans une première approximation le taux de transition  $K_e$  peut être décrit comme celui d'un phénomène activé thermiquement, suivant une loi d'Arrhenius :

$$K_e = \nu_0 \exp \left[ -\frac{Q_n(F)}{kT} \right] \quad (2.2)$$

où  $\nu_0$  est une fréquence intrinsèque, approximativement correspondant à celle des phonons,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température de la pointe durant le processus. La barrière à franchir est une fonction décroissante du champ appliqué, qui peut être linéarisée ainsi :

$$Q_n(F) \approx Q_{n0} \left( 1 - \frac{F}{F_{ev}} \right). \quad (2.3)$$

Ici,  $F_{ev}$  est dit « champ d'évaporation » et correspond à la valeur de champ à appliquer pour observer l'évaporation à  $T=0K$ , et  $Q_{n0}$  est une hauteur de barrière effective. Cette approximation est très pratique. Cependant, il existe plusieurs modèles qui permettent de remonter des paramètres des matériaux (en prévalence des métaux) aux termes  $F_{ev}$  et  $Q_{n0}$  présents dans l'expression (2.3). Pour les

détails, on renvoie aux différents ouvrages sur la Sonde Atomique et la Physique de l'Évaporation par Effet de Champ [24]–[27] et, pour des cas particuliers, à des travaux théoriques [28], [29].

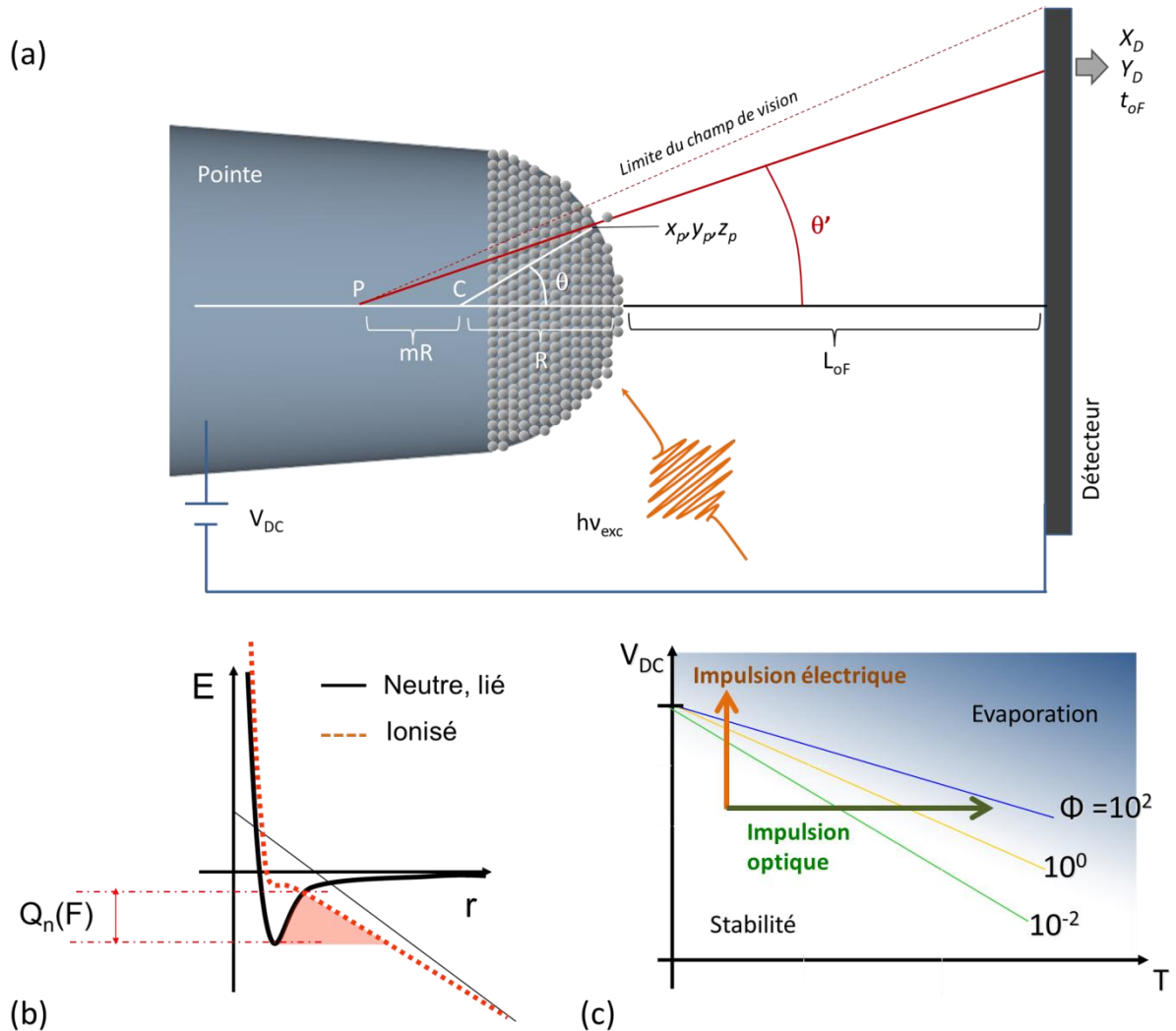


Fig. 2.1. (a) Schéma d'une expérience de Sonde Atomique. Un potentiel de 3-16 kV est appliqué à une pointe au rayon  $R \sim 10-100$  nm. Un champ électrique intense se développe à l'apex de la pointe. L'intensité du champ est modulée par la rugosité atomique de surface, le champ étant plus intense en correspondance des bords des terrasses et des atomes protubérants. Les atomes de surface peuvent s'ioniser et être projetés sur une trajectoire approximativement rectiligne ayant son centre au point P, qui en général est plus reculé par rapport au centre géométrique C de la surface hémisphérique. Dans une SAT, l'évaporation est contrôlée par des impulsions de potentiel ou laser. Dans ce cas, le détecteur enregistre la position de l'impact sur sa surface ( $X_d, Y_d$ ) et le temps de vol  $t_{oF}$ . De la position de l'impact on peut remonter à la position de l'ion sur la surface de la pointe ( $x_p, y_p, z_p$ ), tandis que le temps de vol permet l'identification chimique de l'ion. (b) Schéma illustrant l'énergie potentielle en fonction de la position pour un atome neutre lié à une surface sous champ (ligne noire continue) et pour le même atome ionisé. La transition entre les deux états s'effectue en franchissant une barrière dépendante du champ

Q(F). (c) Diagramme illustrant les lignes correspondant à des flux d'évaporation constants dans le plan (tension continue  $V_{DC}$ , température T).

Si l'on passe de l'atome individuel à l'ensemble de la surface de la pointe, en approximant que tous les atomes dits « à haut risque d'évaporation » (c'est-à-dire, aux bords des terrasses ou isolés sur une terrasse) aient les mêmes paramètres  $F_{ev}$ ,  $Q_{no}$ , on peut définir le flux d'évaporation, c'est-à-dire, le nombre d'atomes évaporés par unité de temps :

$$\Psi_{ev} = n_{hr}K_e \quad (2.4)$$

où  $n_{hr}$  est le nombre d'atomes à haut risque, qui dépend du rayon de la pointe et de son orientation cristallographique. D'après les expressions (2.1)-(2.4), les courbes qui identifient les régions à égal flux d'évaporation sont des lignes droites dans l'espace ( $V_{DC}, T$ ), comme reporté dans le diagramme de fig. 2.1-(a).

## 2.2. La post-ionisation des espèces évaporées

La technique de la microscopie ionique [30] se base sur l'ionisation d'ions de gaz noble à la surface d'une pointe d'émission de champ. Ces atomes, qui ne font pas partie du matériau constituant la pointe, sont ionisés à une distance de la surface de l'ordre de l'Angström. Il s'agit du phénomène d'ionisation par effet de champ [24], qui peut concerner également les atomes constituant la pointe une fois qu'ils sont évaporés. Ces atomes ionisés peuvent en effet perdre un ou plusieurs autres électrons durant les premières phases de leur accélération dans le champ. Ce phénomène, décrit dans les détails par Kingham qui en a fourni un modèle unidimensionnel analytique [31], a normalement lieu à quelques Angström de la surface, et est connu sous le nom de *post-ionisation*. L'abondance d'ions avec des états de charge d'ordre croissant est une fonction du champ de surface et des énergies d'ionisation de l'atome isolé. D'après le modèle le phénomène est indépendant du matériau d'où l'ion provient. La fig. 2.2-(a) montre l'abondance relative des différents états de charge des ions de Ga et d'Al en fonction du champ de surface, tandis que la fig. 2.2-(b) montre le ratio entre les abondances des états de charge 2+/1+ pour les mêmes espèces en fonction du champ de surface. Si l'on est capable de mesurer les abondances relatives ou les rapports des états de charge, comme

illustré dans la fig. 2.2-(c) pour du Ga dans du GaN en fonction du potentiel appliqué à la pointe, on peut obtenir une estimation du champ de surface alternative à l'expression (2.1).

On reviendra sur les aspects pratiques de ce modèle dans le chapitre 3.

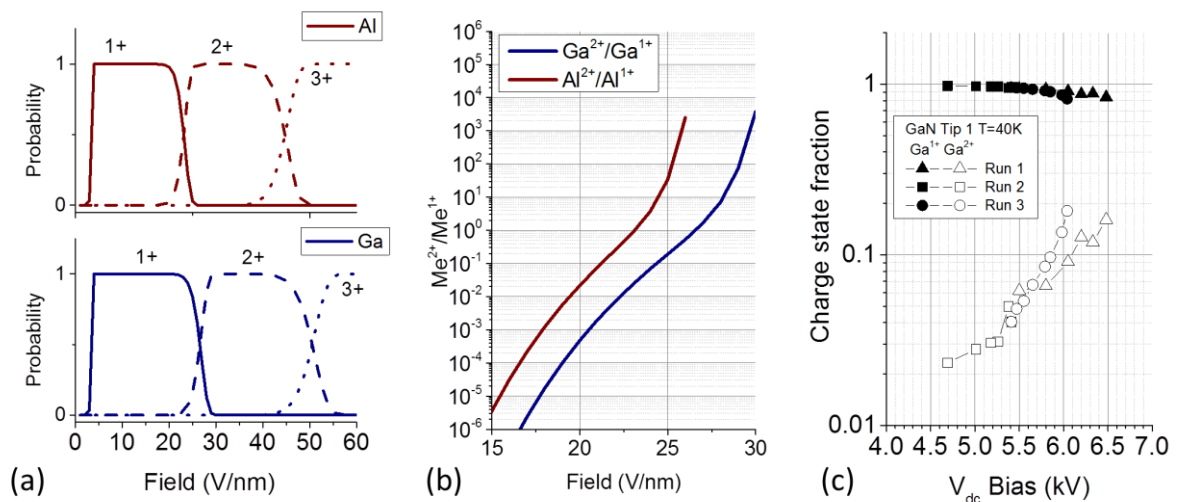


Figure 2.2. Théorie de la post-ionisation. (a) Probabilités de trouver un ion d'Al (en haut) et de Ga (en bas) dans les états de charge 1+, 2+, 3+ en fonction du champ appliqué à une pointe d'émission de champ en fonction du champ à la surface. (b) Rapports des abondances des états de charge 2+/1+ pour l'Al (rouge) et pour le Ga (bleu) en fonction du champ électrique à la surface. (c) Abondance relative des états de charge 1+ (symboles pleins) et 2+ (symboles vides) du Ga en fonction du potentiel appliqué à une pointe d'émission de champ de GaN durant une série d'analyses SAT.

### 2.3. Principes de base de la Sonde Atomique Tomographique

La SAT se base sur la détection des impacts des ions évaporés d'une pointe d'émission de champ, comme schématisé dans la fig. 2.1-(a). Le détecteur ionique est constitué d'une galette de microcanaux couplée à deux lignes de retard, qui peut émettre plusieurs signaux électroniques dont on peut extraire l'instant et la position de l'impact de l'ion sur le détecteur [32]. Comme visible dans le schéma de la fig. 2.1-(a), seuls les ions se trouvant dans le champ de vision du détecteur ( $\theta < \theta_{max}$ ) peuvent être détectés.

### 2.3.1. Spectroscopie de temps de vol et contrôle temporel de l'évaporation

Dans une expérience de SAT, il est nécessaire d'identifier chimiquement les atomes ionisés. Ceci se fait par spectroscopie de temps de vol. Le temps de vol de l'ion de la pointe au détecteur est en effet lié à son rapport masse/charge :

$$\frac{m}{n} = 2 qV \left( \frac{t_{of}}{L_{of}} \right)^2 \quad (2.5)$$

où  $q$  est la charge élémentaire et où on peut assumer  $V = V_{DC}$  pour une SAT assistée par laser. La spectroscopie de temps de vol permet de collecter les spectres de masse, comme celui reporté dans la fig. 2.3. Il s'agit d'un spectre issu de l'analyse d'un échantillon contenant des BQs de GaN dans une matrice d'AlN, où l'on a mis en évidence les espèces ioniques détectées (on remarque que  $N_2^+$ , à 28 amu est une espèce moléculaire) et la position des pics du  $Ga^{2+}$  et  $Ga^{1+}$ .

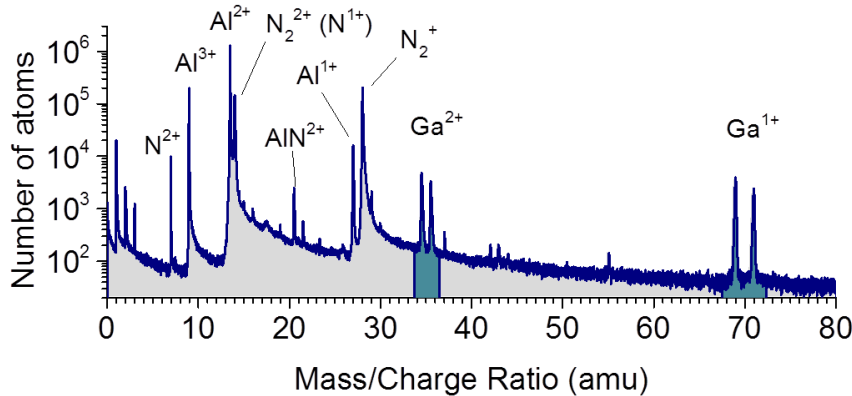


Fig. 2.3. Histogramme (spectre) de masse obtenu durant l'analyse d'une pointe contenant des BQs de GaN dans une matrice d'AlN. Les espèces ioniques identifiées sont indiquées, et la position des pics du  $Ga^+$  et du  $Ga^{2+}$  est mise en évidence en bleu.

Pour effectuer la spectroscopie de temps de vol, il est nécessaire de contrôler l'évaporation ionique dans le temps. Dans une SAT électrique, ceci se fait par des impulsions de tension, dont l'effet est schématisé dans le diagramme de fig. 2.1-(c). Or, les impulsions électriques ne se transmettent pas de façon satisfaisante aux apex des pointes diélectriques, ce qui historiquement porta au développement du contrôle temporel par impulsions laser, d'abord avec des impulsions nanosecondes [33], puis femtosecondes [34]. L'effet des impulsions laser et les mécanismes d'évaporation assistées par laser ont été étudiés systématiquement au cours de la décennie 2005-



2015 [35]–[38]. Le mécanisme le plus crédité est celui pour lequel l'énergie de l'impulsion laser est absorbée par les charges libres s'accumulant à la surface de l'apex, et qui cèdent cette énergie au réseau et aux atomes de surface [39], [40]. Bien que la durée de ce transitoire (dizaines de ps) ne permettrait pas strictement de définir une température, on peut décrire l'effet de cette impulsion comme dans le diagramme de fig. 2.1-(c), de façon équivalente à une augmentation transitoire de la température.

Lorsqu'on dispose d'un moyen de détecter les ions évaporés, il est pratique de définir le flux de détection, ou taux de détection :

$$\Phi_D = \tau \eta_D n_{hr} v_0 \exp \left[ -\frac{Q_0 \left(1 - \frac{F}{F_{ev}}\right)}{kT'} \right] \quad (2.6)$$

où  $\tau$  est la durée effective du transitoire de relaxation de l'énergie du laser absorbée,  $\eta_D$  est le rendement du détecteur (que l'on approfondira dans la section suivante) et  $T'$  est la température effective durant ce transitoire. On remarque que le taux de détection fournit le nombre d'atomes évaporés par impulsion. Le nombre d'ions détectés par unité de temps est donné par

$$\Phi_D' = f_{laser} \Phi_D \quad (2.7)$$

où  $f_{laser}$  est la cadence des impulsions.

### 2.3.2. Rendements de détection. I - Définitions

Les ions évaporés de la surface d'une pointe d'émission de champ ne sont pas tous détectés, même s'ils sont dans le champ de vision du détecteur. Un atome évaporé a une certaine probabilité de détection, qui est liée d'un côté au rendement intrinsèque du détecteur, et de l'autre à des possibles mécanismes physiques limitant sa probabilité d'être détecté.

**Rendement du système de détection.** Le rendement intrinsèque du détecteur  $\eta_D$  correspond approximativement au rapport entre la surface des micro-canaux et la surface totale de la galette

constituant le détecteur<sup>3</sup>. Il peut être considéré comme indépendant de l'espèce ionique incidente [32]<sup>4</sup>. Les détecteurs utilisés dans cette étude ont  $\eta_D = 0.6$ , tandis que des valeurs de 0.8 ont été installés dans la dernière génération de LEAP 5000 de Cameca [41].

**Rendement de détection spécifique.** Pour la suite de ce travail, il est pratique de définir un rendement de détection  $\eta_i$  spécifique, i.e. relatif à une espèce chimique  $i$  (ion atomique, ion moléculaire, élément, isotope...) pouvant être identifiée par l'analyse du spectre de masse :

$$\eta_i = \alpha_i \eta_D \quad (2.8)$$

où  $\alpha_i$  correspond à la fraction d'ions détectables, c'est à dire qui ne s'évaporent pas dans un chemin de perte comme l'évaporation préférentielle, l'évaporation neutre ou entraînant des mécanismes de dissociation moléculaire après évaporation (ce qui sera traité dans la section 3.6). Nous allons voir dans la suite que ce rendement de détection n'est pas seulement une caractéristique de chaque espèce ionique, mais peut être également considéré comme une fonction du champ électrique, et de la position de départ de l'ion sur la pointe. Le rendement *spécifique* est donc à la fois un rendement *local*.

**Rendement de détection de reconstruction.** Il est également possible de définir un rendement de détection  $\eta_{rec}$ , lié à la reconstruction. Ce paramètre est une constante que l'utilisateur détermine lors de la reconstruction d'un certain volume. La valeur choisie est celle qui permet d'obtenir la meilleure fidélité spatiale de la reconstruction 3D (Section 2.3.3). Pour une structure à couches d'épaisseurs connues, par exemple, le rendement de détection global est celui qui permet de retrouver ces épaisseurs dans la reconstruction 3D. Il est possible, cependant, que pour des volumes particulièrement profonds une valeur constante d' $\eta_{rec}$  ne soit pas suffisante pour assurer la fidélité spatiale de la reconstruction entière. Dans ce cas, en l'absence d'une méthode permettant de déterminer le rendement de détection en fonction de la profondeur d'analyse, il convient d'effectuer la reconstruction par tranches, chaque tranche adoptant une valeur différente d' $\eta_{rec}$ .

### 2.3.3. Bases de la reconstruction 3D

---

<sup>3</sup> Une ultérieure réduction du rendement intrinsèque doit être prise en compte pour les sondes incluant un *réflectron*, mais ce cas ne rentre pas dans cette étude.

<sup>4</sup> Ceci est vrai en première approximation. L'énergie cinétique et l'état de charge de l'ion peuvent jouer un rôle aussi.

Les algorithmes de reconstruction actuellement incorporés dans les logiciels de traitement des données sont basés sur le protocole décrit dans les références [42], [43]. En général, en considérant le schéma de fig. 2.1-(a), il est possible de remonter des coordonnées  $(X_D, Y_D)$  de l'impact ionique sur le détecteur aux coordonnées de l'ion sur la pointe  $(x_p, y_p, z_p)$ . Si l'on admet une symétrie de rotation autour de l'axe de la pointe et l'on connaît la relation entre les angles  $\theta' = \text{atan}(\sqrt{X_D^2 + Y_D^2}/L_{OF})$  et  $\theta$

$$\theta = f(\theta') \cong (m + 1)\theta' \quad (2.9)$$

on peut déterminer la position de l'ion sur la surface de la pointe comme

$$\begin{aligned} x_p &= R \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ y_p &= R \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ z_p &= R \cos(\theta) \end{aligned} \quad (2.10)$$

l'angle azimutal étant donné par la relation  $\varphi = \text{atan}(Y_D/X_D)$ .

Dans une analyse de SAT la pointe est graduellement évaporée, donc le rayon de la pointe et la coordonnée  $z$  doivent être constamment mis à jour le long de la séquence d'évaporation. La profondeur  $z$  est mise à jour en moyennant sur la surface le volume  $\Omega$  occupé par le  $i$ -ème ion détecté de la séquence :

$$z_{i+1} = z_i + dz \quad (2.11)$$

avec l'incrément

$$dz = \frac{\Omega}{(m+1)\eta_{rec}\pi R^2 \sin^2 \theta_{max}}. \quad (2.12)$$

On voit dans l'expression précédente que le rendement de détection de reconstruction  $\eta_{rec}$  contribue à échelonner la coordonnée  $z$  de la reconstruction.

Le rayon  $R$  est mis à jour soit en tenant compte du fait que le champ électrique doit rester approximativement constant<sup>5</sup> pour une acquisition à taux de détection constant, utilisant

---

<sup>5</sup> Dans l'analyse des semiconducteurs en SAT assistée par laser des variations du champ de 10% sont possibles

l'expression (2.1) et la valeur expérimentale de la tension appliquée  $V_{DC}$  (*protocole classique*), soit en contraignant le volume analysé dans un cône ayant angle d'ouverture  $\alpha$  (*protocole de l'angle de cône*). Dans ce dernier cas le rayon est donné par

$$R = R_0 + z \frac{\sin \alpha}{1 - \sin \alpha} \quad (2.13)$$

Un exemple de reconstruction est reporté dans la fig. 2.4. Les travaux menés sur les algorithmes de reconstruction au cours des deux dernières décades ont montré que la réalité ne se laisse décrire que de façon approximative par les modèles ci-dessus. En particulier, les pointes contenant des phases ayant des champs d'évaporation différents provoquent des écarts significatifs de la morphologie de l'apex de la pointe par rapport à la géométrie hémisphérique. Ceci induit des artefacts de reconstruction, qui portent à une générale détérioration de la précision spatiale et de la fidélité des images 3D obtenues. En principe, il est possible de contourner le problème, mais il faut s'appuyer sur des calculs supplémentaires. Les travaux menés au sein de l'équipe de G. Schmitz [44], [45] ont par exemple mis en évidence - sur des jeux de données simulés - qu'il est possible d'obtenir des reconstructions minimisant les distorsions aux interfaces en calculant les trajectoires des ions en partant du dernier ion évaporé et en reconstruisant ainsi la forme de la pointe (et donc la distribution du champ de surface) pour chaque événement d'évaporation précédent [44]. Le travail de thèse de N. Rolland (2016) montre de façon relativement simple quelles sont les limitations des protocoles actuels de reconstruction pour des structures à multicouches où les interfaces sont perpendiculaires à l'axe d'analyse [23], [46], [47]. Ce travail permet également d'effectuer des reconstructions fiables de données simulées, et a été appliqué à un cas expérimental, notamment à la reconstruction d'une couche d' $\text{In}_{0.15}\text{Al}_{0.85}\text{N}$ , à champ d'évaporation élevé, entre deux couches de GaN, à champ d'évaporation plus faible [47]. L'expérience montre toutefois les limitations du modèle car il est difficile de préparer un échantillon où les couches sont perpendiculaires à l'axe d'analyse à quelques arc-minutes près. Pour l'instant j'ai l'impression que l'écart entre la compréhension des artefacts de reconstruction et leur traitement par des algorithmes applicables par les utilisateurs s'élargit, mais il me semble également que les bases pour le combler sont jetées.

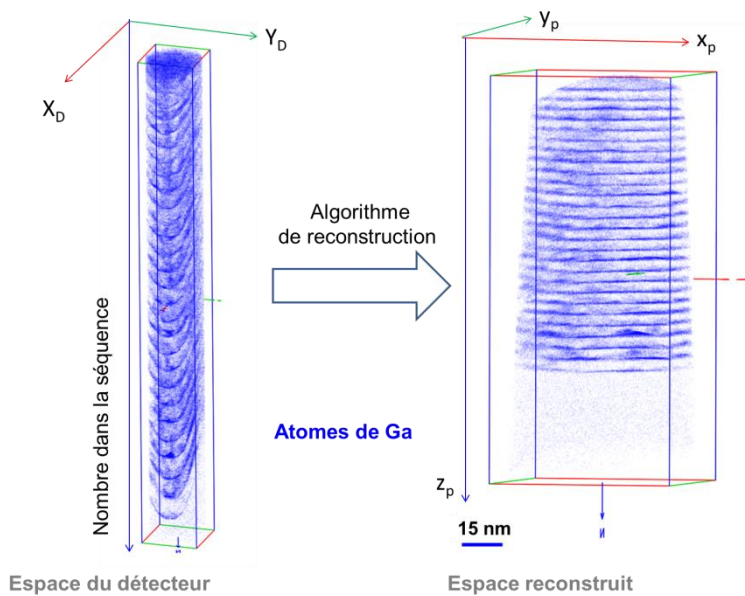


Fig. 2.4. Exemple de reconstruction 3D d'un jeu de données issu d'une pointe contenant des boîtes quantiques de GaN dans une matrice AlN. Seuls les atomes de Ga sont indiqués. A gauche, le jeu de données dans l'espace du détecteur, caractérisé par les coordonnées  $X_D$  et  $Y_D$  et par le nombre séquentiel de l'impact. Après l'application de l'algorithme de reconstruction, les positions des atomes sont données dans l'espace reconstruit ( $x_p, y_p, z_p$ )

### 2.3.4. Résolution spatiale, précision, fidélité

Dans une reconstruction de SAT, la notion de *résolution spatiale* est problématique, car les positions des atomes ne correspondent pas à des pixels mais à des nombres flottants. Cette notion peut cependant être définie pour des cartes de composition, qui sont réalisées en échantillonnant les quantités dans des éléments de volume de taille définie par l'utilisateur (voxels) [43].

La *précision spatiale* correspond à la dispersion des valeurs obtenues de la mesure d'une position dans une expérience unique. La *précision spatiale* peut être estimée en répétant plusieurs fois un grand nombre d'expériences. Pour un jeu de données de SAT, elle correspond à la dispersion des valeurs des positions des atomes par rapport à la position moyenne attendue si l'on pouvait répéter le processus. Généralement, en SAT la précision dans la coordonnée perpendiculaire à la surface (ou « en profondeur ») est meilleure de celle parallèle à la surface évaporée (ou « latérale »). On suppose que dans l'analyse des diélectriques la précision en profondeur est de l'ordre de l'Angström, tandis que la latérale est plutôt de l'ordre du nm, à cause de plusieurs mécanismes [43]. Par exemple, on sait que l'évaporation d'un atome entraîne une redistribution du champ électrique susceptible de perturber les trajectoires des atomes voisins [48]. De plus, la précision latérale peut se dégrader significativement en correspondance d'interfaces abruptes entre phases [43]. La précision en profondeur se dégrade lorsque le phénomène d'évaporation couche par couche est perturbé : par exemple dans le cas de phases à champs d'évaporation différents ayant des interfaces parallèles à

l'axe d'analyse ou dans le cas d'alliages dont les constituants ont des champs d'évaporation très différents.

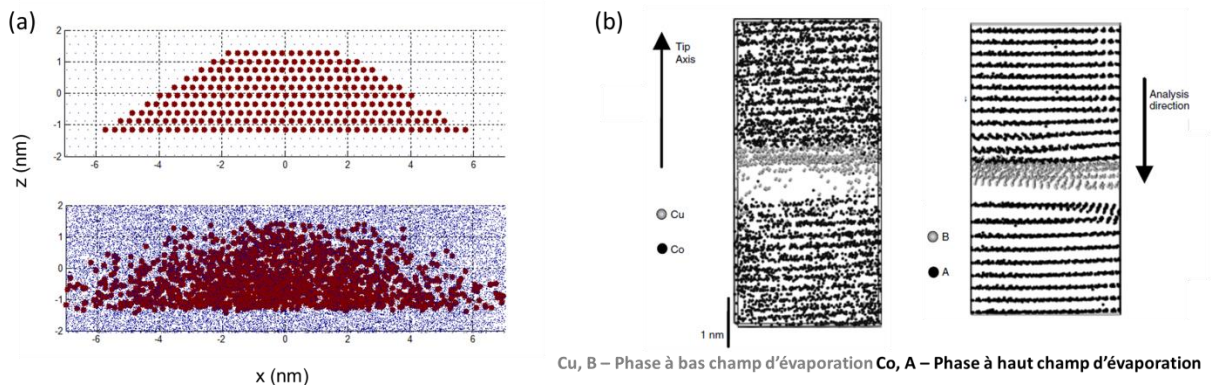


Fig. 2.5. (a) Dégradation de la précision spatiale dans un jeu de données simulées. En haut, les positions occupées par les atomes de Ga d'une boîte quantique dans un réseau wurtzite ; si l'on bouge aléatoirement les positions des atomes dans le réseau (ici dans un rayon de 3 nm dans le plan xy, de 0.1 nm en z) on obtient en bas des positions avec la précision spatiale typique de la SAT. (b) Dégradation de la fidélité de reconstruction : lorsqu'on analyse un échantillon contenant des couches ayant des champs d'évaporation différents, l'image obtenue après reconstruction (à droite, jeu de données expérimentale, à gauche, jeu de données simulé) est affectée par des distorsions importantes (figure issue de [49]).

La *fidélité (ou justesse) de la reconstruction*, est liée à l'écart systématique entre une position mesurée et la position réelle dans le réseau. L'optimisation de la fidélité peut se faire en connaissant le rapport entre la position mesurée d'un atome (ou d'une structure – interface, précipité, etc.) et la position attendue. La présence d'interfaces de phases ayant des champs d'évaporation différents, outre à dégrader la précision, détériore également la fidélité, comme illustré par l'exemple de fig. 2.5-(b) [49], [50].

### 2.3.5. Rendement de détection. II – Comment le déterminer

Nous avons vu dans la section précédente que la reconstruction 3D d'un volume analysé par SAT se base sur des protocoles utilisant plusieurs paramètres. Parmi ces paramètres, le rendement de détection de reconstruction  $\eta_{rec}$  est important pour échelonner la profondeur du volume. Toutefois, ce rendement n'est pas équivalent au rendement de détection spécifique, et on peut se poser la question de comment déterminer ce dernier. Une partie des expériences menées dans ce travail satisfont trois conditions importantes pour pouvoir remonter à cette valeur : (i) le volume atomique

de chaque espèce ou, au moins, le volume occupé par un atome sur son sous-réseau cristallin est connu, (ii) les fractions atomiques ou les fractions de site sont connues à priori, (iii) la reconstruction du volume analysé en SAT est fidèle. Pour une partie des structures étudiées dans ce travail cette dernière condition est garantie par le fait qu'elles (iii-a) contiennent des (multi)couches dont les épaisseurs sont bien connus et (iii-b) la forme de la pointe analysée est connue. Si ces conditions sont réunies, la meilleure façon d'estimer le rendement spécifique à chaque espèce est la suivante : (a) on effectue d'abord une reconstruction 3D la plus fiable possible, où le volume reconstruit reproduise les caractéristiques géométriques de la structure analysée ; ce procédé permet de déterminer un rendement de détection global  $\eta_{rec}$ ; ensuite (b) on compte, à posteriori, le nombre d'atomes de chaque espèce dans une région d'intérêt choisie. Le rendement de détection spécifique  $\eta_i$  est ainsi le rapport entre le nombre d'atomes  $n_i$  comptés dans le volume et le nombre d'atomes  $\bar{n}_i$  attendu

$$\eta_i = n_i / \bar{n}_i \quad (2.14)$$

L'avantage de cette approche n'est pas seulement de pouvoir calculer un rendement de détection pour chaque espèce, mais aussi que ce rendement spécifique est *défini localement*, pour des éléments de volumes petits contenant un nombre statistiquement significatif d'atomes.

Des exemples d'application de cette approche seront donnés dans la section 3.5.

## 2.4. Quantités d'intérêt extraites des jeux de données de SAT

On introduit ici quelques notions basiques de *data mining* et des quantités qui seront utilisées dans la suite de ce travail.

### 2.4.1. Régions d'intérêt

Dans les fichiers .ato obtenus dans le logiciel GPM 3D après une analyse SAT et l'élaboration des données (optimisation des spectres de masse, reconstruction 3D), chaque événement (ion détecté) est caractérisé par les quantités reportées ci-dessous :

- Numéro de l'évènement  $i$
- Nombre d'impulsions entre l'évènement  $i$  et l'évènement précédent  $i-1$
- Position de l'évènement dans l'espace du détecteur
- Position de l'évènement dans l'espace de la pointe (après reconstruction)
- Temps de vol
- Potentiel appliqué à la pointe
- Rapport masse/charge
- Autres informations

Il devient donc facile de filtrer les données pour identifier des régions d'intérêt (ROI, *regions of interest*), d'après les paramètres souhaités (potentiel, intervalle de masse, multiplicité de l'impact, coordonnées spatiales...) Par la suite, nous allons nous concentrer sur le filtrage spatial des données, qui résulte en des sous-volumes de l'espace reconstruit en 3D, dont deux exemples sont visualisés dans la fig. 2.6-(a). Les informations contenues dans ces sous-volumes peuvent ensuite être représentées spatialement soit (i) dans l'espace du détecteur, soit (ii) dans l'espace reconstruit. Dans le cas (i), montré dans la fig. 2.6-(b), il est possible de subdiviser le détecteur en pixels, dont la taille est spécifiée par l'utilisateur, tandis que dans le cas (ii), montré dans la fig. 2.6-(c) on peut subdiviser l'espace en petits éléments de volume, dits « voxel », dont la taille est toujours établie par l'utilisateur. Voxels et pixels ont été utilisés dans ce travail comme intervalles élémentaires d'échantillonnage des quantités d'intérêt, comme par exemple la fraction de site d'Al (définie dans la section 4.2.1) considérée dans la fig. 2.6. Leurs tailles ne sont pas complètement arbitraires, mais doivent satisfaire des critères statistiques, comme par exemple contenir un nombre d'événements adapté et suffisant pour supporter les conclusions qu'on veut tirer de l'analyse.



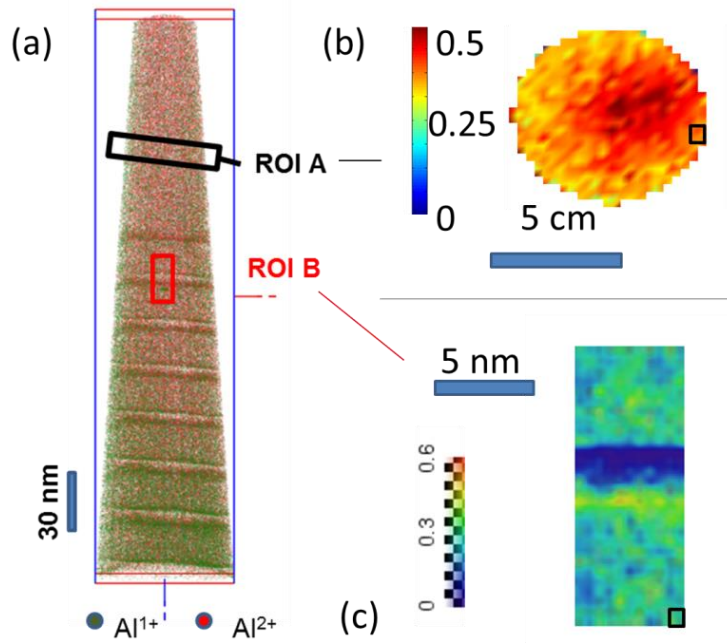


Fig. 2.6. Un volume reconstruit après une analyse de SAT peut être filtré spatialement pour en extraire des sous-volumes, tels les régions d'intérêt (ROI) A et B (a). En (b), la fraction de site d'Al dans l'AlGaIn (voir section 4.2) est exprimée dans l'espace du détecteur pour la ROI A. En (c), la même quantité est calculée dans l'espace reconstruit pour la ROI B (on visualise une coupe 2D d'un volume 3D). Le carré noir indique respectivement la taille du pixel et du voxel.

Dans tous ces différents types de volume il est possible de déterminer une composition, que ce soit en termes de fractions atomiques (fig. 2.7-(a)), de fractions de site ou d'alliage (fig. 2.7-(b)) ou de concentration (fig. 2.7-(c)). Une autre quantité d'intérêt est le rapport des états de charge des ions d'un élément donné.

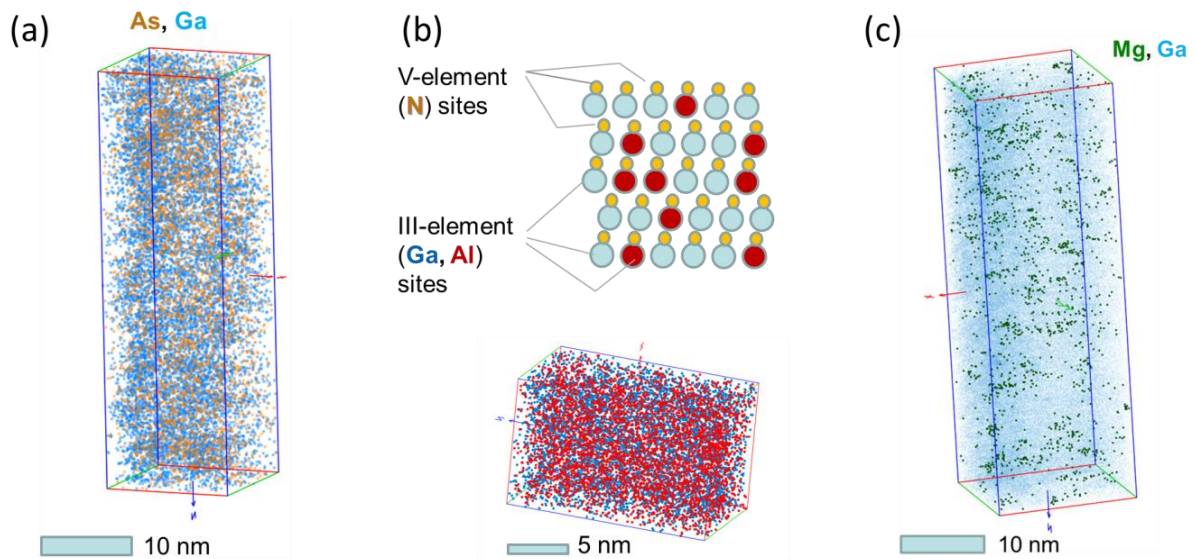


Fig. 2.7. Quantités d'intérêt pour les analyses de composition en SAT. (a) Sous-volume issu d'une analyse de GaAs ; les fractions atomiques mesurées ici sont  $X_{Ga}=51\%$ ,  $X_{As}=49\%$ , proche de la stœchiométrie nominale. (b) Schéma visualisant les deux sous-réseaux (pour les éléments du groupe III et pour l'azote) de l'alliage AlGaN et sous-volume issu d'une analyse SAT d'un échantillon d'AlGaN. LA fraction de site d'élément III d'Al est ici  $y_{Al}=0.4$ . (c) Sous-volume extrait de la partie en GaN dopé Mg (type p) d'une LED. Le Mg, qui forme des petits amas, a une concentration  $C_{Mg} = 1.05 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (quantité tenant compte du rendement du détecteur).

#### 2.4.2. Abondances et rapports des états de charge

Sous opportunes conditions, l'analyse d'un spectre de masse permet de compter séparément les différents états de charge d'un élément. Il devient donc possible d'exprimer les abondances de l'état chargé  $k$ -fois de l'élément  $Me$ :

$$A(Me, k) = \frac{n_{Me^{k+}}}{\sum_i n_{Me^{i+}}} \quad (2.19)$$

où  $n_{Me^{i+}}$  est le nombre d'ions chargés  $i$ -fois de l'élément  $Me$ . Si l'évaporation d'un certain élément a lieu exclusivement dans l'état de charge  $1+$ , les abondances des états de charge correspondent aux probabilités de post-ionisation telles que représenté dans la fig. 2.2-(a) pour l'Al et le Ga. Dans la

suite du manuscrit, nous allons plutôt utiliser le rapport de deux états de charge, typiquement 1+ et 2+, défini pour l'élément  $Me$  comme :

$$CSR(Me) = \frac{Me^{2+}}{Me^{1+}} = \frac{n_{Me^{2+}}}{n_{Me^{1+}}} \quad (2.20)$$

Bien que les deux quantités soient équivalentes, le rapport des états de charge CSR permet d'établir une relation plus immédiate avec la théorie de la post-ionisation d'après le modèle de Kingham [31]. Ceci est visualisé pour l'Al et le Ga dans la fig. 2.2-(b). La relation entre ces grandeurs et le champ électrique à la surface d'une pointe est discutée dans un plus grand détail dans la section 3.3.3.

### 2.4.3. Incertitudes sur les mesures de composition

Les incertitudes relatives aux mesures de composition en SAT sont issues de plusieurs sources, que l'on peut traiter de façon statistique. Les détails de la dérivation des expressions suivantes pourront être retrouvés dans les références citées. Par la suite, on suppose que les rendements spécifiques sont égaux.

Une première source d'incertitude est le niveau de bruit  $B$  (nombre d'évènements de détection qui ne sont pas issus de l'évaporation des ions durant l'impulsion laser ou électrique) présent dans le spectre de masse. Le signal détecté dans un intervalle de masse/charge qui définit une espèce ne peut être écrit donc comme  $T = S + B$ , et est composé en partie par le bruit  $B$  et par le vrai signal  $S$ . Le niveau de détection minimal  $T_D$  définit le niveau du signal total qui n'est pas attribuable au bruit avec un certain niveau de confiance CL. Tel niveau s'écrit comme

$$T_D = k_{CL}^2 + k_{CL}\sqrt{2B} \quad (2.21)$$

la valeur de  $k_{CL}$  étant liée à la fonction des erreurs ; pour CL=95%,  $k_{CL} = 1.645$  [51].

Lorsque le signal est détectable, le niveau de bruit  $B$  peut toujours affecter l'incertitude sur le comptage des événements. On peut par exemple définir le signal minimal  $S_Q$  qui permet d'obtenir une incertitude relative sur le nombre d'atomes de précision  $k_Q = S/(k_{CL}\sigma_S)$ , où  $\sigma_S = \sqrt{T + 2B}$  est l'écart type du vrai signal  $S$  [51]:

$$S_Q = \frac{1}{2} \left[ (k_{CL}k_Q)^2 + \sqrt{(k_{CL}k_Q)^4 + 8B(k_{CL}k_Q)^2} \right]. \quad (2.22)$$

On remarque que ces expressions ne tiennent pas explicitement en compte le rendement de détection. Cependant, celui-ci rentre indirectement dans les définitions, car à parité de signal  $S$  le niveau de bruit  $B$  augmente si le rendement baisse. L'incertitude  $k_Q$  obtenue sur le comptage des évènements peut être ensuite propagée aux mesures de fractions, concentrations, etc.

En général, lorsqu'on est dans un régime où  $B$  est négligeable, ce sont d'abord les sources d'incertitudes liées à l'échantillonnage des évènements qui affectent les mesures de composition. Typiquement, on exprime ces incertitudes sur les mesures de fraction atomique [52], [53]. Lorsqu'on veut déterminer la composition globale d'un échantillon à partir du volume analysé en SAT, contenant  $N$  atomes, où le rendement est le même pour toutes les espèces et l'on suppose que les atomes sont réparties aléatoirement, l'écart type  $\sigma_i$  sur une fraction  $X_i$  est

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{X_i(1-X_i)}{N}}. \quad (2.23)$$

En revanche, si l'on veut déterminer une composition localement, sur une partie du volume analysé en SAT, l'écart type tient compte de l'effet de l'échantillonnage mais aussi du rendement de détection  $\eta$ .

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{X_i(1-X_i)(1-\eta)}{N}} \quad (2.24)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes dans la région d'intérêt. A titre d'exemple, pour la mesure de la fraction de Mg dans le GaN relative à la ROI de la fig. 2.7-(c), le résultat est de  $X_{Mg} = (0.41 \pm 0.02) \%$  si l'on tient compte du bruit et de la propagation des incertitudes sur le comptage des atomes, ou bien de  $X_{Mg} = (0.411 \pm 0.007) \%$  si l'on applique la (2.24). Dans ce cas, on peut montrer que le niveau du bruit ( $B=67$ ) par rapport au signal total ( $T=1516$ ) ne doit pas être négligé lors de la détermination de l'incertitude.

## 2.5. Application de la SAT à l'étude des nanostructures semiconductrices

Depuis sa démonstration en 2005, la SAT assistée par impulsion laser a été appliquée à l'étude des semiconducteurs, et en particulier des nanostructures semiconductrices. Voici une revue synthétique de résultats marquants, répartis dans trois domaines principaux : défauts, hétérostructures, alliages.

### 2.5.1. Etude des défauts

**Défauts ponctuels.** L'application de la SAT a permis d'étudier les défauts ponctuels, comme les impuretés dopantes. La distribution spatiale de ces impuretés est importante pour déterminer les caractéristiques électriques d'un dispositif. Ainsi, il a été possible de mesurer les profils de concentration du Bore dans le Si [54], le dopage de Si concentré dans une région d'épaisseur très fine dans des nanofils cœur-coquille GaAs/AlGaAs [55], ou bien la tendance du Mg à former des amas dans le GaN [56]. D'ailleurs, la formation d'amas d'impuretés a été étudié dans plusieurs systèmes, comme par exemple le Si dopé Bore [57], [58]. La sensibilité de la technique est arrivée actuellement à la part par million, comme il a été récemment reporté pour l'étude des impuretés de phosphore dans des nanofils de germanium [59]. Où ceci était possible, les résultats de SAT ont été validés par des techniques complémentaires, telles le SIMS ou la microscopie électronique. La détection d'un nombre petit d'atomes d'impuretés, voire du dopant unique, reste actuellement un défi. Cet objectif est difficile à atteindre car tout événement unique pourrait être confondu avec le bruit (atomes évaporés hors impulsion, bruit intrinsèque du détecteur). A mon avis, la détection d'impuretés uniques pourrait se faire dans l'avenir seulement dans des régions d'intérêt petites et aux caractéristiques chimio-morphologiques bien définies (boîte quantique, nano-particule, précipité). Ceci permettrait de filtrer les spectres de masse spatialement, afin de travailler sur un petit ensemble d'évènements et de réduire le niveau de bruit. De plus, il serait souhaitable de vérifier par des méthodes corrélatives quel serait l'effet fonctionnel (par exemple optique ou électrique) de telle impureté. Un défi encore majeur, à mon avis, reste la détection du dopant Si dans le GaN, car son pic de masse/charge est largement superposé à celui du  $N_2^+$ . Seul un changement radical de technologie

du détecteur, qui permette de mesurer l'énergie cinétique des ions, pourrait résoudre ce problème. La distinction de la contribution d'ions différents à un pic de masse/charge unique est d'ailleurs un problème plus général, qui suscite un grand intérêt parmi les développeurs de l'instrument.

**Défauts étendus.** La grande variété de défauts étendus (1D, 2D, 3D) se reflète dans le nombre d'études très élevé où la SAT a été utilisée pour les analyser. Les dislocations peuvent être étudiées par SAT même si la technique n'a pas la précision nécessaire pour mettre en évidence le réseau cristallin<sup>6</sup>. La microscopie ionique (*field ion microscopy*, FIM), qui est une technique intégrée à la SAT, permet en principe d'imager le réseau cristallin, mais elle est de difficile application aux semiconducteurs. Toutefois, les dislocations décorées par des impuretés sont bien visibles par SAT. La mise en évidence des atmosphères de Cottrell [61] piégeant de l'arsenic, du bore ou du nickel autour de dislocations dans le silicium est un exemple de cette possibilité [62]–[64]. La possibilité d'étudier des dislocations dépourvues de marquage chimique n'a pas été démontrée. Toutefois, il est possible que dans certains cas, par exemple dans les matériaux composés, le champ de contrainte autour d'une dislocation puisse induire un biais de composition locale permettant de visualiser le défaut. Dans le GaN, la présence de lignes apparemment plus riches en Ga que la matrice dans des reconstructions pourrait être liée à cet effet. Ceci reste toutefois à vérifier. Les fautes d'empilement ont également été étudiées en SAT. Une étude récente, par exemple, a mis en évidence l'effet Suzuki lié à la ségrégation du Zn sur des fautes d'empilement dans les couches de CdSe intercalées avec des couches de ZnTe [65]. En ce qui concerne les autres défauts étendus, on peut citer les études sur les joints de grain, où il a été montré par exemple que l'environnement chimique des joints de grain, dépendant de la composition globale du matériau, influence fortement les performances des cellules solaires en  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  [66]. Ces mécanismes de ségrégation intergrain sont de particulier intérêt en microélectronique, car elles peuvent avoir un impact sur certains contacts multicristallins [67], [68] ou aux interfaces entre contacts et régions actives de dispositifs compatibles CMOS [69]–[71].

### 2.5.2. Etude des hétérostructures

---

<sup>6</sup> Pour les métaux, où le réseau cristallin peut être résolu dans la reconstruction SAT dans au moins une direction, il a été possible de mettre en évidence l'atmosphère de Cottrell autour d'une dislocation coin dont il a été possible de mesurer le vecteur de Burgers [60].

La SAT permet d'analyser des caractéristiques importantes d'hétérostructures semiconductrices, comme la définition des interfaces et la composition des différentes phases. Parmi les hétérostructures les plus étudiées par SAT sont celles basées sur les nitrures d'élément III, et dans cette catégorie un intérêt particulier est porté aux puits quantiques InGaN/GaN à cause de leur importance technologique dans l'industrie des diodes électroluminescente. Un des résultats marquants obtenus grâce à la SAT a été la confirmation que le faisceau électronique d'un (S)TEM peut induire la décomposition de l'alliage InGaN dans ces puits quantiques, et que l'alliage serait par sa nature aléatoire dans le puits non exposé à un faisceau électronique (donc dans un dispositif durant son fonctionnement) [72], [73]. Il a été aussi mis en évidence que les fluctuations d'interface dans ces puits peuvent amener à la localisation des porteurs et donc à la forte résistance de ces dispositifs à l'effet des dislocations, présentes en forte densité dans ces matériaux [74]. Les transistors à haute mobilité électronique (*high electron mobility transistor*, HEMT) sont une autre classe de dispositifs III-N particulièrement importante, sur laquelle la SAT a été appliquée pour analyser la définition des interfaces, la composition et l'épaisseur des différentes couches, paramètres primordiaux pour le correct fonctionnement de ces dispositifs [75]. Dans d'autres systèmes III-V et II-VI, la morphologie, la composition et la corrélation en position des boîtes quantiques ont été étudiées [76]–[78]. D'intérêt particulier sont aussi les régions actives des dispositifs compatibles CMOS [79]. Grâce à l'application de méthodes corrélatives en SAT et en tomographie électronique, il est devenu possible d'analyser des transistors FINFET ayant une structure complexe en 3D, et de localiser le dopage en bore au sein de leur canal de conduction [80].

### ***2.5.3. Etude des alliages***

Les alliages semiconducteurs ont une grande importance dans l'électronique et l'optoélectronique. À l'aide d'un alliage il est possible de varier quasi à la demande des paramètres fondamentaux d'un matériau, en premier lieu la bande interdite. La SAT permet d'étudier la distribution de la composition d'un alliage à l'échelle nanométrique. Les cartes 3D fournies par la SAT permettent de déterminer les propriétés statistiques de la distribution des espèces (quantités moyennes, écarts type, amplitude des fluctuations). Elles permettent également de déterminer si les composants d'un alliage sont distribués de façon aléatoire ou s'il y a des phénomènes de décomposition. On a mentionné dans la section précédente que l'InGaN dans les QWs des LEDs bleues est plutôt réparti

de façon aléatoire, mais qu'il peut se décomposer sous l'action d'un faisceau électronique. Dans le système InAlAsSb il a été mis en évidence que le Sb a la tendance à rester proche de l'In, tandis que l'Al et le As ont la tendance à s'en éloigner [81]. Enfin, il devient possible de corrélérer les distributions des espèces au sein d'un alliage avec des caractéristiques morphologiques du substrat de croissance. Cette situation se présente dans les barrières de (Zn,Mg)O épitaxiées sur un substrat de Zn orienté dans la direction [1-100] [82].



## Chapitre 3- Les biais de mesure de composition en sonde atomique tomographique

*On me demande parfois lors des conférences si je pouvais trouver (s'il me plait) un atome unique d'une certaine espèce dans un nano-objet. J'explique alors que la sonde est certes un instrument magnifique, mais qu'elle a des limites. Malgré ce sincère enthousiasme pour l'instrument, l'expression initialement rêveuse de l'interlocuteur tourne rapidement au scepticisme et à la déception. Pourtant, les problèmes existent et il faut les résoudre. Aborder les limites de l'instrument pour les comprendre et, si possible, les dépasser a été à mon avis un point de force de l'équipe d'instrumentation du GPM dans les décennies qui ont précédé mon arrivée, et j'ai voulu m'inscrire dans cette démarche lorsque je considérais le problème de déterminer la composition d'un semiconducteur. Pas que pour des raisons historiques, mais aussi à cause d'un simple constat pratique : si je ne connais pas bien la composition d'un objet nanostructuré, comment puis-je remonter à ses propriétés fonctionnelles ? Ainsi, j'ai voulu mener quelques expériences pour comprendre pourquoi je mesurais une composition erronée dans le GaN. Entretemps, des discussions avec Rodrigue Lardé, Etienne Talbot et Philippe Pareige (encadrant la thèse de Nooshin Amirifar) portaient sur les problèmes similaires du ZnO. Quelques auteurs dans la littérature précédente avaient commencé à réfléchir au problème, sans pour autant se prononcer sur les mécanismes physiques à la base de ces erreurs de mesure. Les expériences menées dans le cadre des thèses de Deodatta Shinde (que j'ai encadrée avec Angela Vella) et puis de Lorenzo Mancini (encadrée avec François Vurpillot) ont montré que le problème des biais de composition affecte presque systématiquement les semiconducteurs composés, ce qui appelle à une réflexion approfondie. Parallèlement, Ivan Blum diffusait au GPM les méthodes d'analyse des coups multiples importées dans la communauté de la SAT par David Saxey. Ces méthodes permettent d'étudier les réactions de dissociation des ions moléculaires durant leur vol. C'était beau, et puis c'était l'occasion de revenir à la mécanique du point matériel 13 ans après le L2. En fait, c'était plus que ça. La mesure de composition par SAT dans les semiconducteurs et l'étude des dissociations moléculaires sont devenues les sujets principaux du projet Labex AQUARATE coordonné par F. Vurpillot, en collaboration avec Benoit Gervais et l'équipe SIMUL du CIMAP de Caen. Ce chapitre reporte mes études sur les biais de mesure de composition par SAT dans les semiconducteurs à large bande interdite, avec la mise en évidence des tendances communes à des systèmes de matériaux différents et du rôle central du champ électrique de surface dans l'origine de ces biais. Depuis septembre 2015 la thèse d'Enrico di Russo,*

*que je co-encadre avec Didier Blavette, a amené de nouveaux résultats dans l'étude des biais de composition.*

### **3.1. Le rendement de détection en SAT est-il indépendant de l'espèce détectée ?**

Il s'agit évidemment d'une question rhétorique. A bien penser, si l'on considère le phénomène d'évaporation par effet de champ, il serait bien étrange d'avoir le même rendement de détection pour n'importe quel élément contenu dans un échantillon de SAT. L'évaporation par effet de champ est un phénomène de chimie de surface sous champ. Sa compréhension doit tenir compte de la variété de possibles liaisons qui peuvent s'instaurer entre les différents éléments chimiques, et de comment ces liaisons se modifient sur la surface d'un objet en présence d'un fort champ électrostatique. Ensuite, on peut rajouter à cela l'effet d'un laser femtoseconde. Les modèles dont on se sert pour introduire l'évaporation par effet de champ sont des approximations dont l'indéniable valeur pédagogique ne tient pas compte de l'extrême complexité de ce phénomène dans les matériaux diélectriques. Mais le dépassement de ces modèles est un problème de formidable difficulté.

Les spectres de masse issus des analyses des matériaux diélectriques reflètent cette complexité avec l'apparition d'ions moléculaires et de petits amas ionisés. L'analyse des coups multiples (ions détectés après la même impulsion laser) montre également que certains ions moléculaires peuvent se dissocier durant le vol, pour produire des fragments ionisés ou neutres [83]–[85]. Des calculs de théorie du fonctionnel de densité (DFT, density functional theory) suggèrent également que des espèces tels l'azote ou l'oxygène dans les nitrures ou les oxydes peuvent facilement bouger sur la surface, en se combinant pour être ensuite désorbés dans un état neutre [29], [86]. Il est aussi possible que la nature très différente des atomes d'un matériau composé porte à l'évaporation d'un atome entre les impulsions laser (évaporation préférentielle) et donc à l'impossibilité de l'identifier dans le spectre de masse, alors qu'un autre n'évapore que durant ou juste après les impulsions, ce qui permet son identification par spectroscopie de temps de vol.

Ces canaux d'évaporation ou désorption peuvent (i) introduire des ambiguïtés dans l'interprétation d'un spectre de masse (par exemple, il peut être difficile de distinguer entre un atome chargé une fois  $A^+$  et une molécule contenant deux atomes chargés deux fois  $A_2^{2+}$ ) et/ou (ii) porter à la perte (à

la non-détection) d'une ou plusieurs espèces particulières, ce qui porte à une mesure erronée de la composition. Dans la suite, je vais faire l'hypothèse que les spectres de masse sont correctement interprétés, pour me concentrer sur les mécanismes de perte qui portent à des biais de composition et à la justification d'introduire un rendement de détection spécifique  $\eta_i$  pour chaque espèce  $i$  constituant le matériau.

Les biais de composition peuvent être décelés de plusieurs façons. On se place dans le cas favorable où la vraie composition du système analysé est connue par d'autres moyens. Une simple analyse en SAT peut alors montrer s'il y a un biais. Si le biais est lié à la physique de l'évaporation plutôt qu'à une limitation du détecteur, la composition peut varier lorsqu'on modifie un paramètre expérimental, comme indiqué dans la fig. 3.1-(a) de façon générique et dans la fig. 3.1-(b) pour un composé AB avec égales fractions de A et de B analysé à taux de détection constant et à une température de base constante. Une tactique assez répandue parmi les utilisateurs consiste en ajuster les paramètres expérimentaux de façon à obtenir la composition attendue. Ors, ceci n'est pas toujours possible, par exemple si la vraie composition n'est pas connue, et dans certains cas n'est même pas souhaitable, comme on verra dans le cas de l'analyse de l'AlGaN (section 3.4.2). Dans des cas moins favorables, comme le MgO, la vraie composition ne peut pas être atteinte même si l'on explore désespérément l'espace des paramètres.

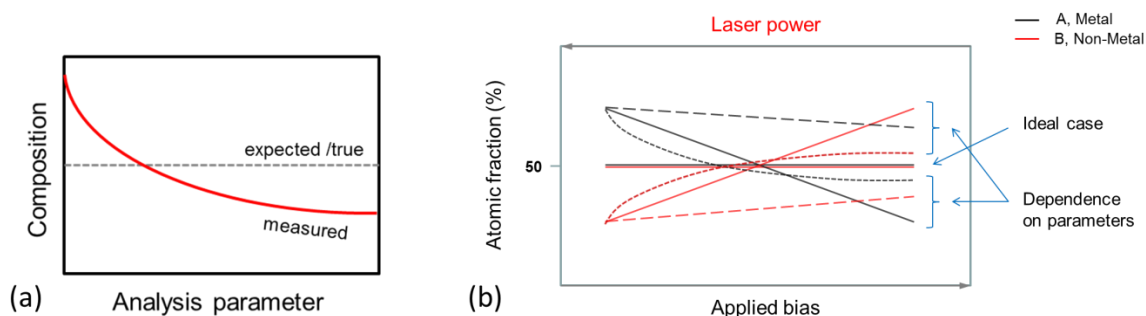


Fig. 3.1. (a) Schéma illustrant une situation favorable au décèlement d'un biais de mesure de composition, lorsque celle-ci varie en dépendance d'un paramètre expérimental. (b) La pratique courante pour déceler un biais de composition en SAT, ici schématisé pour un composé stœchiométrique AB, c'est de varier l'intensité du laser en gardant un taux de détection constant. On remarque qu'à taux de détection constant, à une variation de l'intensité laser doit correspondre une variation du potentiel appliqué à la pointe analysée, entraînant une variation du champ électrique de surface. Il y a donc dans cette situation deux paramètres qui varient simultanément.

### **3.2. Les biais de mesure de composition dans les semiconducteurs – travaux antécédents**

Les premiers biais de mesure de composition par sonde atomique dans les semiconducteurs composés remontent aux années 1980 [87]–[89], lors des premiers essais d’analyses de GaAs et de super-réseaux en semiconducteurs III-V (surtout arséniures) par des sondes 1D pulsées électriquement ou par laser. Des biais de composition apparaissaient pour des hauts champs appliqués, conduisant à l’évaporation préférentielle des atomes de Ga [87], mais également pour des bas champs, ce qui en revanche porte à un excès de Ga [89]. Les semiconducteurs III-V dits « classiques » pour les distinguer des nitrures III-N montrent quand même qu’une correcte composition peut être mesurée dans une large plage de paramètres expérimentaux [88]. Durant les années 1990, le développement de la SAT (donc d’une sonde pouvant imager en 3D la composition) à impulsions électriques porta à une forte expansion de la technique et à son application aux matériaux métalliques. Avec l’application des impulsions laser ultracourtes (0.1-10 ps selon les modèles) en début des années 2000 [34], une nouvelle vague d’intérêt pour l’analyse des semiconducteurs par SAT vit le jour [62], [73], [90]. Ces études montraient d’abord les résultats spectaculaires pouvant être atteint par une analyse 3D de semiconducteurs massifs, couches minces, puits et boîtes quantiques [73], nanofils [91] et autres systèmes d’intérêt fondamental et technologique [90]. Au même temps, la nécessité de réflexions en amont s’imposa. D’un côté, la SAT assistée par laser fonctionnait, mais les mécanismes physiques de l’évaporation assistée par impulsions laser n’étaient pas clairs : le travail de A. Vella a porté à une clarification des mécanismes d’absorption de l’énergie du laser et de sa relaxation [39]. D’un autre côté, la présence de fort biais de mesure de composition résultait très gênante pour certains matériaux, concernant également les constituant principaux des matériaux (dans les oxydes [92], les nitrures [93]–[95] et les antimoniures [96], par exemple) et les impuretés dopantes introduites en faible quantité (ce fut le cas du Bore dans le Silicium ). En plus, conséquence des capacités d’imagerie de la technique, les biais de composition peuvent montrer une relation avec la position de l’élément de volume où la mesure est effectuée. Ces effets non-idéaux appellent donc à un effort de compréhension, de façon similaire aux artefacts de reconstruction.

#### ***3.2.1. Le dopant Bore dans le Silicium***

Un cas de biais de mesure brillamment résolu est celui concernant la détection du Bore dans le Silicium. Ce dopant de type p est soumis à une *réretention préférentielle* lors de l'évaporation du Si, ce qui fait que les atomes de Bore restent sur la surface de l'échantillon jusqu'à ce que le champ de surface atteigne une valeur de seuil qui provoque leur évaporation quasi-simultanée. Le grand nombre d'atomes évaporés lors d'une même impulsion était difficilement gérable par la technologie du détecteur MCP-DLD (*multi-channel plate – delay line detector*), qui écartait une fraction significative de ces atomes. Le problème, étant lié à une contrainte instrumentale, a pu être résolu grâce au développement d'un détecteur plus performant, l'*advanced DLD* (aDLD) qui se base sur la numérisation du signal analogique provenant des lignes de retard et de la galette (dans un DLD non avancé ces signaux engendrent simplement un signal 0 ou 1 à la sortie d'un discriminateur : les signaux partiellement superposés peuvent être ainsi facilement perdus). Le traitement de ce signal permet de détecter un nombre particulièrement élevé d'atomes, jusqu'à une trentaine par impulsion [54], [97]. Cet exemple, qui ne concerne pas les systèmes de matériaux traités par la suite, est important pour deux raisons dans l'économie de ce travail : (i) toutes les analyses que j'ai menées sur les semiconducteurs composés se basent sur un détecteur très performant, à l'état de l'art concernant la gestion des coups multiples et (ii) tous les mécanismes de perte ont leur origine dans la physique de l'évaporation, et la stratégie pour leur minimisation passe plutôt par l'optimisation des paramètres expérimentaux que par des améliorations du détecteur.

### 3.2.2. *Le GaN et l'InGaN*

Avant que je n'aborde le sujet moi-même, quelques auteurs avaient déjà porté les biais de mesure de composition dans les matériaux III-N à la connaissance de la communauté scientifique. Agrawal et al. ont analysé ces biais sur des nanofils de GaN d'axe  $c <0001>$  et les ont décrits en fonction de l'énergie de l'impulsion laser utilisée et du rapport des états de charge à taux de détection constant (même si leur choix était le rapport  $Ga^+/Ga^{2+}$ , probablement plus pratique pour leurs jeux de données spécifiques). L'excès de Ga à bas champ (haute énergie laser) est ici démontré [93]. Les travaux suivants ont adopté plutôt la métrique basée sur l'énergie du laser. Diercks et al. ont analysé des nanofils en GaN d'axe  $<0001>$  et ont démontré qu'un excès de N est aussi possible à basse énergie

laser [94]. Ces deux travaux ont aussi mis en évidence le rôle de la cristallographie sur la distribution relative des espèces métallique et non-métallique. Une évidence de plus sur l'importance de la cristallographie a été ensuite donnée par Riley et al. suite à l'analyse de nanofils de GaN d'axe non-polaire a (11-20) [95].

Concernant l'analyse de composés ternaires, Riley et al. ont montré que la mesure de fraction de site d'In dans les puits quantiques InGaN est fiable malgré les effets qui portent à des fractions atomiques biaisées [98]. Cela a été très rassurant, car les études antérieures des puits quantiques InGaN par SAT (où la composition du puits a été correctement exprimée en termes de fraction de site d'In) n'avaient pas apporté d'information sur ce problème [73], [99], [100] [101].

### ***3.2.3. Les oxydes***

La mesure de composition par SAT n'est pas exempte de biais dans les oxydes. Dans le MgO, Devaraj. et al. ont montré que la composition mesurée n'est pas stœchiométrique, étant riche in Mg pour un large intervalle d'énergies d'impulsion laser utilisées, et proche de la valeur attendue pour des énergies de laser très faibles [92]. Dans ce matériau, le comportement des espèces métallique et non-métallique montre des similarités à la situation du GaN. Des problèmes similaires ont été reportés pour les analyses des oxydes de fer [102], [103].

### ***3.2.4. Questions ouvertes : influence des paramètres expérimentaux***

Les travaux visant spécifiquement les biais de mesure de composition ne sont pas au présent très nombreux. En plus, ces études impliquent un grand effort en termes de préparation des échantillons et analyse, et il est difficile d'être systématiques dans l'exploration des matériaux et de l'espace des paramètres. En conséquence, une méthodologie standard pour les études des biais de composition ne s'est pas encore clairement dégagée au sein de la communauté de la SAT.

Une majorité d'auteurs effectue les mesures en travaillant à taux de détection  $\Phi_D$  constant. Ensuite, les mesures de composition sont tracées en fonction de l'énergie de l'impulsion laser  $E_p$ , comme

schématisé dans la fig. 3.1-(b). Ceci a un double désavantage : (i) l'énergie de l'impulsion laser est spécifique à l'instrument utilisé, le laser pouvant être plus ou moins focalisé (par exemple, la tache laser est moins focalisée dans un Lawatap que dans un LEAP) ; (ii) si le taux de détection reste constant, une augmentation (diminution) de l'énergie  $E_p$  implique une diminution (augmentation) du potentiel  $V_{DC}$  appliqué à la pointe. Dans une série de mesure à taux de détection constant, il y a donc deux paramètres expérimentaux qui varient simultanément. Il devient donc difficile de décider si le biais de mesure est dû à la variation de l'énergie absorbée ou à la variation du champ de surface entraînée par les variations du potentiel.

### **3.3. Etude des biais de mesure de composition dans les semiconducteurs composés binaires à large bande interdite**

Un des buts principaux de mon travail sur la métrologie de composition est donc de proposer une méthodologie standard et qui puisse donner accès aux mécanismes physiques sur lesquels les biais de mesure de composition reposent.

L'ambiguïté qui caractérise les mesures effectuées à taux de détection constant peut être évitée de deux façons : (i) en effectuant des séries de mesures à énergie d'impulsion laser  $E_p$  constante ou à potentiel  $V_{DC}$  constant, où on permet au taux de détection  $\Phi_D$  de varier, (ii) en effectuant des longues analyses à taux de détection et énergie de laser constants sur des pointes ayant un angle de cône supérieur à quelques degrés. Dans ce dernier cas, le rayon  $R$  de l'apex de la pointe augmente sensiblement durant l'analyse. La surface imagée par le détecteur augmente donc proportionnellement à  $R^2$ . Pour un égal taux de détection  $\Phi_D$ , le taux d'évaporation  $\Psi$  peut diminuer car  $\Phi_D \sim \Psi R^2$ . A son tour, le taux d'évaporation peut être considéré comme une fonction croissante du champ de surface, comme défini dans l'expression (2.1)-(2.4). Le taux d'évaporation et le champ électrique peuvent donc diminuer le long de l'analyse.

#### **3.3.1. Choix des matériaux binaires**

Les systèmes binaires choisis pour l'étude de composition sont reportés dans le [Tableau 3.I](#) avec une sélection de leurs propriétés. Le choix a été déterminé par la possibilité de comparer des systèmes différents (nitrures, oxydes) mais tous ayant des liaisons chimiques covalentes/ioniques entre les atomes constituants et pour la bande interdite  $E_{gap} > 3.3$  eV. Pour les oxydes et les nitrures, on a choisi des systèmes à bande interdite, énergie de liaison par paire et caractère ionique relativement bas (GaN, ZnO) et relativement élevé (AlN, MgO). Ainsi, même si tous ces systèmes sont des diélectriques à large bande interdite, ils ont des différences importantes dans leurs propriétés électroniques. Pour chacun de ces systèmes, plusieurs échantillons ont été analysés en SAT : les différences en forme, orientation cristallographique et microstructure n'ont pas semblé jouer un rôle important dans l'interprétation des biais de composition [104].

**Tableau 3.I. Semiconducteurs binaires analysés par SAT, avec une sélection de leurs propriétés [104].**

<b>Matériau</b>	<b>Structure di cristal</b>	<b>Bande interdite @ 300 K (eV)</b>	<b>Energie de liaison (eV/paire)</b>	<b>Caractère Ionique Fractionnaire</b>
GaN	Hexagonal Wurtzite	3.43	10.2 (th.) – 11.0 (th.)	0.51
AlN	Hexagonal Wurtzite	6.13	11.4 (th.) – 13.3 (th.)	0.72
ZnO	Hexagonal Wurtzite	3.3	7.2 (th.) – 7.52 (exp.)	0.53 <sup>a</sup> – 0.61
MgO	Cubic Halite	7.2 -7.8	10.17 (th.) – 10.26 (exp)	0.84

### **3.3.2. Protocoles d'analyse pour les matériaux binaires**

Les expériences reportées dans la littérature précédant cette étude ont été pour la plupart menées à taux de détection constant, ce qui rend difficile de distinguer entre le rôle du champ électrique et le rôle de l'échauffement laser dans l'origine d'un biais de composition. Pour cette raison, les systèmes binaires ont été analysés avec un protocole prévoyant des séries de mesures (i) à taux de détection constant, (ii) à énergie de l'impulsion laser  $E_p$  constante et (iii) à potentiel  $V_{DC}$  constant. Ici, une mesure consiste en l'acquisition de  $2 \times 10^5$ - $2 \times 10^4$  événements ce que nous avons jugé le meilleur



compromis permettant une bonne statistique, une évolution négligeable de la géométrie de l'échantillon durant la mesure et un temps d'acquisition raisonnable<sup>7</sup>.

### ***3.3.3. La composition en fonction de la statistique des états de charge : pro et contra***

Le problème de la mesure locale de composition, mais aussi celui d'une représentation synthétique des biais de mesure dans un matériau peut être analysé en utilisant la statistique des états de charge comme indicateur du champ électrique de surface. Autrement dit, on exprime la composition mesurée en fonction du rapport des états de charge CSR(Me) d'un élément Me dont au moins deux états de charge (par exemple 1+ et 2+) sont mesurables avec une bonne précision. Pour les matériaux binaires et pour les alliages ternaires étudiés ici, les éléments métalliques des groupes II et III satisfont cette condition. Les avantages de cette représentation sont les suivants :

- (a) A parité de température de base et de cadence d'impulsion, elle est indépendante de l'instrument utilisé.
- (b) Elle est indépendante de la géométrie de l'échantillon analysé.
- (c) Le lien entre le CSR et le champ électrique de surface se fait à travers la statistique de post-ionisation de Kingham, sous l'hypothèse que celle-ci est indépendante du matériau.
- (d) Elle permet de représenter le problème localement, car la composition et le CSR peuvent être mesurés sur des petits volumes et à des endroits spécifiques de la surface.

Cependant, l'utilisation du CSR comporte également quelques points critiques dont il faut tenir compte :

- (e) La statistique de la post-ionisation qui lie le CSR au champ de surface est un modèle quantique, mais unidimensionnel. Il est donc une approximation de ce qui se passe sur une surface courbe.
- (f) La théorie statistique de la post-ionisation est formulée indépendamment du matériau analysé, mais la statistique expérimentale des états de charge n'est pas en général

---

<sup>7</sup> Le nombre de  $10^5$  atomes correspond à une ou quelques monocouches atomiques évaporées,  $10^4$  atomes correspond plutôt à une fraction de monocouche. Des volumes contenant  $\sim 10^4$  atomes n'ont été considérés que rarement durant nos analyses.

indépendante du matériau analysé. Malgré le fait que les états de charge supérieurs augmentent avec le champ électrique de surface, il n'est pas justifié de calculer une valeur de champ électrique de surface à l'aide de la statistique de Kingham. Cette valeur de champ doit donc être considérée comme une estimation du champ de surface, plutôt que comme une mesure.

- (g) La représentation de la composition en fonction du CSR pourrait cacher son éventuelle dépendance de l'énergie de l'impulsion laser.

### ***3.3.4. Etude du GaN : identification du rôle central du champ électrique de surface***

Une série étendue de mesures de composition globale faite sur le GaN a mené aux observations suivantes :

- (a) Dans les mesures à taux de détection  $\Phi_D$  constant, la composition globale mesurée passe de très riche en Ga pour des valeurs relativement élevées d'énergie d'impulsion laser et bas de potentiel appliqué à légèrement riche en N pour des valeurs relativement bas d'énergie d'impulsion laser et hauts de potentiel appliqué.
- (b) Dans les mesures à énergie de laser  $E_p$  constante, la composition globale mesurée passe de très riche en Ga pour des valeurs relativement basses de potentiel appliqué à légèrement riche en N pour des valeurs relativement hautes de potentiel appliqué.
- (c) Dans les mesures à potentiel appliqué  $V_{DC}$  constant, la composition globale ne varie pas sensiblement en fonction de l'énergie de l'impulsion laser  $E_p$ , sauf si celle-ci est assez élevée pour induire un changement de forme de la pointe due à l'échauffement excessif du côté éclairé [105].
- (d) Dans les mesures longues (plusieurs dizaines de millions d'atomes) à taux de détection  $\Phi_D$  et énergie de l'impulsion  $E_p$  constants avec une évolution importante de la forme de l'échantillon, on assiste toujours à une baisse progressive de la fraction de N durant l'analyse.

Ces observations montrent clairement que, pour les conditions typiques d'analyse du matériau, les biais de composition sont plutôt régis par le champ électrique à la surface de la pointe que par l'énergie supplémentaire fournie au système durant l'impulsion laser. Ceci est une observation clé non seulement pour un utilisateur qui souhaite régler les paramètres de mesure, mais aussi pour

guider les efforts théoriques de compréhension du problème. Au même temps, un nouveau problème se pose, car on sait que le champ de surface n'est pas, en général, uniforme sur la surface d'une pointe d'émission de champ. On s'attend ainsi à ce que la composition globale mesurée ne soit qu'une moyenne des compositions mesurées localement aux différents endroits de la surface de l'échantillon [104].

Ces résultats sont synthétisés graphiquement dans les diagrammes de la fig. 3.2. Le diagramme de fig. 3.2-(a) reporte plusieurs mesures de fraction atomique de Ga dans le GaN en fonction du CSR(Ga). Les symboles ouverts correspondent à des séries de mesures effectués sur le Lawatap du GPM, à taux de détection ou à énergie d'impulsion laser  $E_p$  constants, à une température de 40K et à une cadence de 100 kHz. On constate que les points relatifs aux différentes séries se disposent tous sur la même courbe. L'analyse locale de la composition et du CSR(Ga), reportée dans les histogrammes 2D dans l'espace du détecteur de la fig. 3.2-(b) et (c), montre également que (i) la composition n'est pas mesurée uniformément sur la surface de l'échantillon et (ii) la corrélation pixel par pixel entre la fraction  $X_{Ga}$  mesurée et le CSR(Ga) suit la même allure que les données issues des mesure de composition globale (fig. 3.2-(a)).

Dans la partie (a) de la figure on retrouve aussi les données relatives à deux références antécédentes. On voit que les points issus du travail de Diercks et al. [31], et d'Agrawal et al. [32] se rapprochent de nos données à bas champ, mais s'en écartent à haut champ. Ceci peut être expliqué par le fait que ces deux auteurs ont travaillé à une cadence supérieure à la nôtre, ce qui limite les éventuelles pertes de Ga à haut champ par évaporation préférentielle.

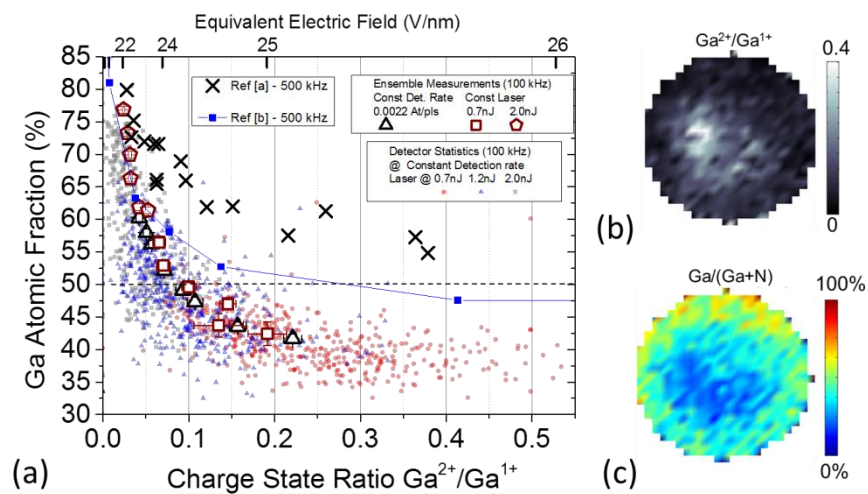


Fig. 3.2. Corrélation entre la fraction atomique de Ga dans le GaN et le rapport des états de charge  $Ga^{2+}/Ga^{1+}$ . (a) Fraction atomique de Ga issue de plusieurs mesures à potentiel constant (triangles noirs) ou à deux intensités de laser constant (carré et pentagone rouges), et comparaison avec les mesures à potentiel constant contenues dans les références [a]=[93] [b]=[106]. Cartographies des états de charge (b) et de la fraction de Ga(c) dans l'espace du détecteur pour une expérience menée à 40K à taux de détection constant et énergie de laser de 0.7 nJ. La corrélation pixel par pixel de trois de ces cartographies est aussi reportée dans la partie (a) (petits symboles semi-transparents).

### 3.3.5. Tendances communes aux matériaux III-V et II-VI (oxydes)

L'étude de composition fait sur plusieurs matériaux semiconducteurs à large bande interdite met en évidence des tendances communes. La fig. 3.3 montre la fraction d'élément métallique en fonction du rapport des états de charge  $2+/1+$  des éléments métalliques pour (a) le GaN, (b) l'AlN, (c) le ZnO et (d) le MgO. Pour tous les matériaux, la fraction d'élément métallique croît à bas champ. Toutefois, l'écart de la composition stœchiométrique à bas champ est plus prononcé pour le GaN et le ZnO par rapport à l'AlN et au MgO. Sauf dans le cas du MgO, on note aussi que la composition devient pauvre en élément métallique à haut champ. Pour le MgO, la composition est toujours pauvre en oxygène. Récemment, une étude menée sur le GaAs par E. Di Russo et illustrée dans la fig. 3.4 a mis en évidence le même comportement pour ce matériau : un surplus de Ga à bas champ, un léger déficit de Ga à haut champ [107].

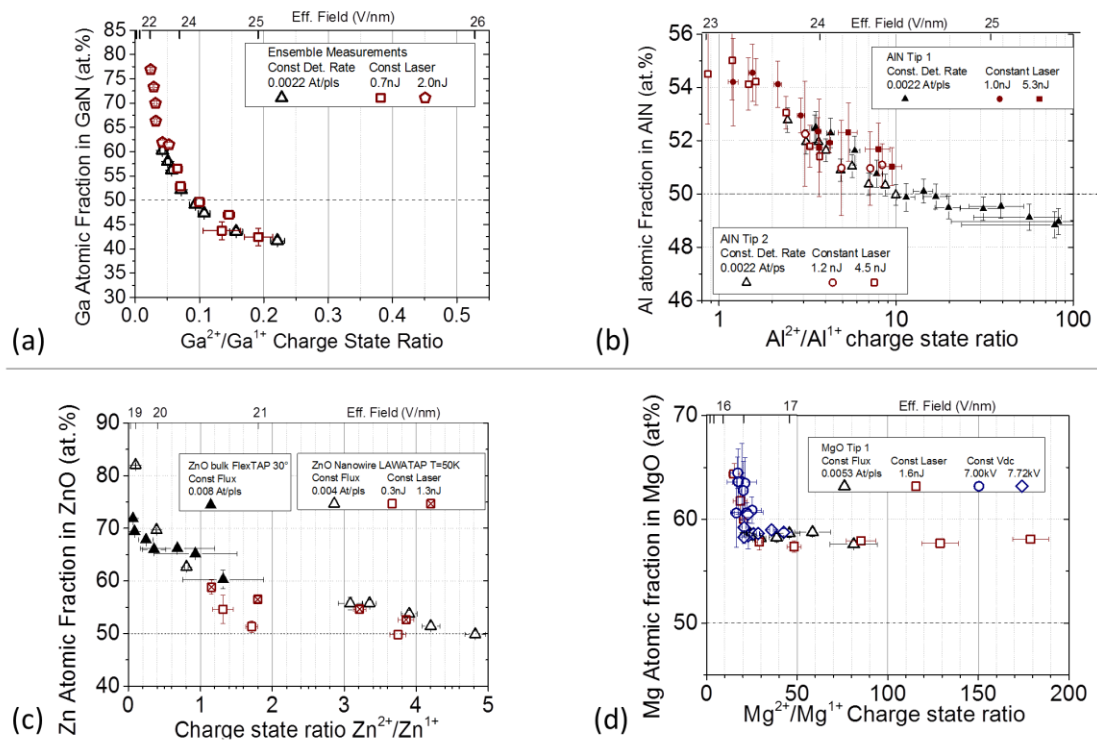


Fig. 3.3. Corrélation entre fraction d'élément métallique mesuré et rapport des états de charge pour les quatre semiconducteurs composés binaires analysés. (a) GaN, (b) AlN, (c) ZnO, (d) MgO. Les quatre matériaux ont tous en commun une diminution de la fraction mesurée d'élément métallique lorsque le champ électrique de surface augmente. Les matériaux avec une plus faible énergie de liaison (GaN, ZnO) montrent toutefois une excursion plus grande que l'AlN et le MgO. Dans ce dernier, cas particulier, il n'a pas été possible de mesurer une fraction stœchiométrique, l'oxygène étant toujours déficitaire.

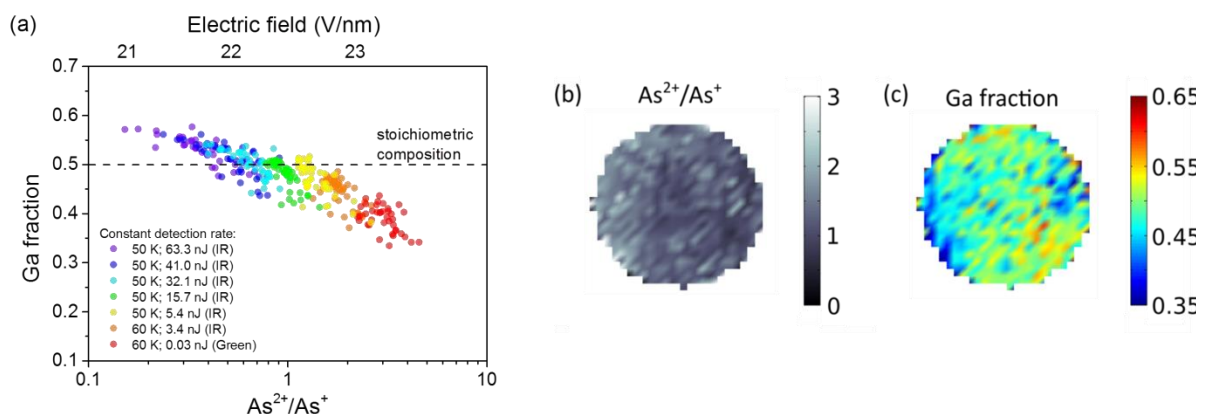


Fig. 3.4. (a) Composition mesurée dans le GaAs pour une série de mesures à taux de détection constant ( $\phi_D \approx 0,0010 - 0,0035$  événements / impulsion), en fonction du rapport d'états de charge CSR(As). (b) Distribution spatiale du CSR(As) et (c) de la fraction Ga acquise sous éclaircissement à énergie  $E_{\text{las}} = 0,04$  nJ avec un laser vert.

### 3.4. Mesures de composition dans les semiconducteurs composés ternaires ou dopés

Les matériaux binaires considérés jusque-là ont une composition a priori connue. Ils sont des systèmes modèles pour l'étude des biais de composition et pour la compréhension de leurs mécanismes physiques, mais la mesure en soi a un intérêt applicatif limité. En revanche, il devient intéressant (et critique) de pouvoir se prononcer sur la justesse d'une mesure de composition dans le cas d'un semiconducteur composé ternaire ou bien d'un binaire dopé avec une impureté, car les propriétés fonctionnelles de ces systèmes dépendent de la composition.

#### 3.4.1. Etude de l'InGaN

L'InGaN a été étudié en SAT à partir de 2007 [73], mais sans particulière attention aux problèmes métrologiques. Lorsque je menais les premières études sur la mesure de composition de l'InGaN dans le cadre de la thèse de L. Mancini, une étude du groupe de L. Lauhon montra que malgré les possibles biais de mesure entre éléments du groupe III et N, la fraction de site III d'In dans l'InGaN peut être mesurée correctement par SAT [98]. L'étude menée au GPM confirma ce résultat, comme illustré dans la fig. 3.5. Faute de couches épaisses uniformes en InGaN, l'étude a été conduite sur un système à multi-puits quantiques issu d'un microfil, où les puits en InGaN sont épitaxiés sur les plans  $m$  {1-100} du cristal. Le volume reconstruit est représenté dans la fig. 3.5-(a). Les parties (b-d) montrent la distribution dans l'espace du détecteur du CSR(Ga), de la fraction d'élément III et de la fraction de site d'In pour un volume incluant le dernier puits quantique analysé. Le diagramme de fig. 3.5-(e) reporte la variation de la fraction atomique de Ga en fonction du CSR(Ga), ces deux quantités étant calculées comme moyennes sur une tranche horizontale d'épaisseur 10 nm. La cartographie du CSR(Ga) montre un effet très marqué de l'orientation cristallographique de la pointe sur la distribution du champ. On distingue bien le pôle cristallographique  $m$ . La fraction d'éléments III mesurée est clairement corrélée avec le champ électrique de surface, avec les zones à haut champ qui sont pauvres en élément III. Il s'agit ici majoritairement du Ga, car le volume choisi contient un PQ mais également une partie des barrières en GaN. Si l'on considère l'évolution du CSR(Ga) durant l'analyse on peut constater que le champ de surface décroît globalement le long de l'analyse, et que

ceci se traduit en une croissance de la fraction d'élément III moyenne mesurée à une profondeur donnée. En revanche, il n'y a aucune corrélation claire entre la distribution du champ électrique de surface et celle de la fraction de site d'In. La distribution de l'In n'est pas uniforme, et n'est pas non plus répartie de façon aléatoire dans l'espace du détecteur, mais elle forme des bandes le long de la direction cristallographique a. On verra dans le chapitre 5 que ceci est plutôt lié à la présence de fautes d'empilement dans le matériau [108].

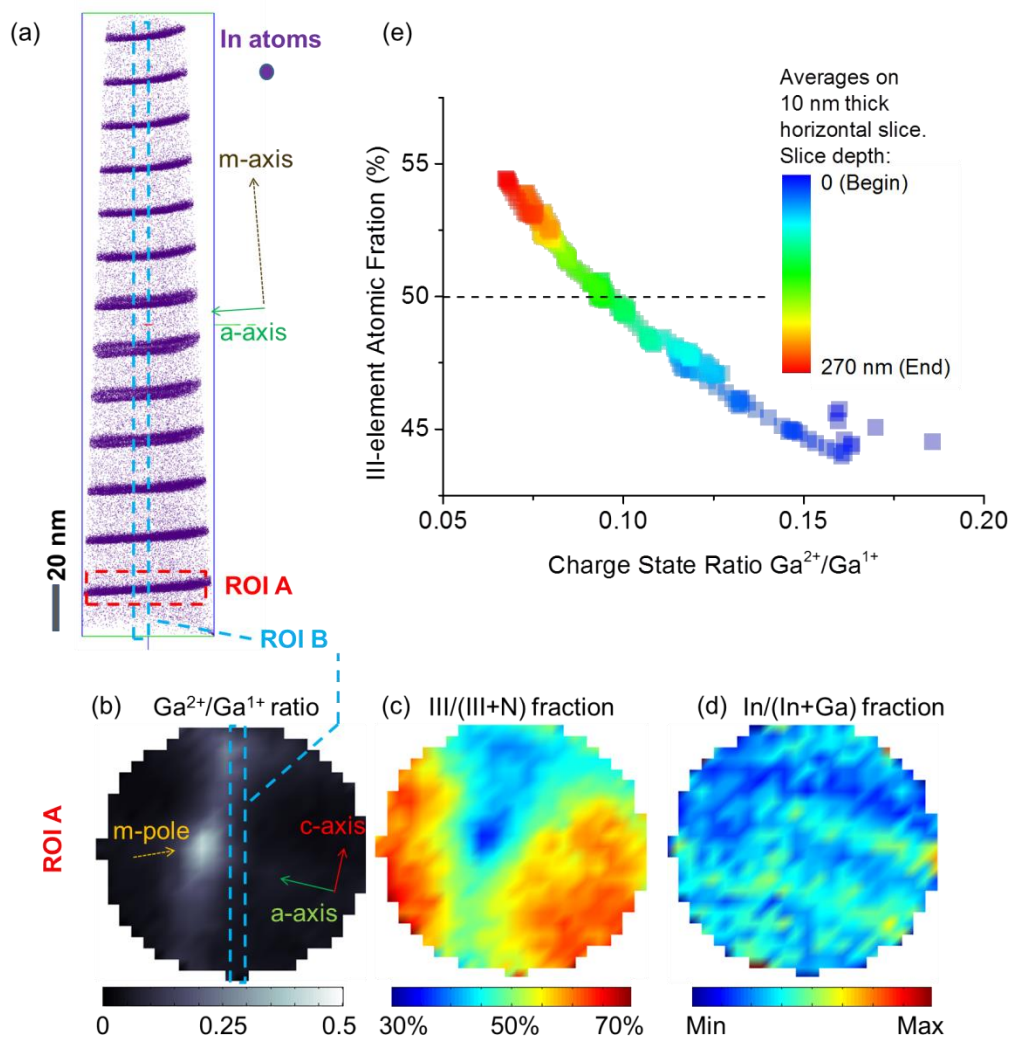


Fig. 3.5. (a) Reconstruction du volume d'une pointe de GaN contenant des puits quantiques multiples en InGaN ; (b-d) Cartographies dans l'espace du détecteur visualisant le rapport  $Ga^{2+}/Ga^{1+}$ , la fraction d'éléments III et la fraction de site d'In, issues des données contenues dans la région ROI A ; (e) Variation de la fraction atomique des atomes d'élément III mesurée en fonction du rapport des états de charge  $Ga^{2+}/Ga^{1+}$  (les deux quantités sont des moyennes sur des tranches horizontales de 10 nm d'épaisseur).

### 3.4.2. Etude de l'AlGaN

Le comportement différent du GaN et de l'AlN visible dans les diagrammes de fig. 3.3-(a,b) se traduit en un problème de justesse de mesure de composition dans l'AlGaN. Dans le cadre de la thèse de L. Mancini et d'E. Di Russo, ce problème a été étudié sur plusieurs systèmes contenant des multicouches d'AlGaN avec des compositions différentes, les échantillons ayant été épitaxiés à l'EPFL dans l'équipe de N. Grandjean ou bien au LPN par N. Gogneau. La fig. 3.6-(a) montre la distribution des atomes d'Al<sup>1+</sup> et d'Al<sup>2+</sup> dans un volume reconstruit d'un modulateur intersousbandes contenant une couche en Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N d'épaisseur ~200 nm surmontant des barrières d'épaisseur 25 nm en Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N qui séparent des structures constituées de barrières fines à teneur d'Al plus élevée (~0.6) et de puits quantiques en GaN. La fraction de site d'Al dans les barrières a été mesurée indépendamment par diffraction des rayons X (XRD). A cause de la structure à multicouches, l'étude des biais de composition s'est faite par des analyses longues (plusieurs dizaines de millions d'atomes collectés) à taux de détection  $\Phi_D$  et à énergie d'impulsion laser  $E_p$  constants, en laissant ainsi le champ graduellement diminuer durant l'analyse. Tous les échantillons étudiés étaient orientés avec la direction cristallographique c approximativement alignée avec l'axe d'analyse. La fig. 3.6-(b) montre, de gauche à droite, les cartographies dans l'espace du détecteur du CSR(Ga), du CSR(Al), de la fraction atomique d'éléments du groupe III et de la fraction de site d'Al pour un volume analysé près du début de l'analyse (ROI A). Les distributions des deux rapports des états de charge CSR(Ga) et CSR(Al) montrent de façon consistante que le champ de surface est plus élevé près du pôle cristallographique c<sup>8</sup>. L'analyse de la fraction d'éléments du groupe III montre que, comme dans le cas du GaN, celle-ci est inférieure au 50% dans les zones de haut champ (et supérieure dans les régions de bas champ). La fraction de site d'Al n'est pas uniforme non plus, elle s'écarte en effet de la valeur attendue de 0.25, et cet écart augmente avec le champ de surface. Les fractions de site

---

<sup>8</sup> On peut également montrer que les deux distributions sont consistantes vis-à-vis de la statistique de Kingham, i.e. que l'on obtient le même champ de surface à partir des distributions des deux éléments, pour des champs inférieurs à 23 V/nm. Au-dessus de cette valeur, un écart croissant entre les champs obtenus par l'analyse de CSR(Ga) et de CSR(Al) commence à s'instaurer, ce qui est une conséquence des approximations et de l'applicabilité à ce système du modèle de Kingham.



moyennes mesurées dans des volumes de taille de l'ordre de celle des ROIs A et B indiquées dans la fig. 3.6-(a) sur plusieurs échantillons et pour des conditions expérimentales différentes sont reportées dans le diagramme de fig. 3.6-(c). Ces données nous indiquent que la mesure de la composition de l'AlGaN est sujette à des biais, mais qu'il est possible de mesurer la composition correcte en termes de fractions de site si l'on effectue l'analyse à bas champ de surface. Elles nous indiquent également que une augmentation de la température de base (visible pour les jeux de données de composition  $y=0.07$ ) a l'effet de favoriser le biais de mesure, car il apparaît à plus bas champ. Ces observations seront interprétées à l'aide d'un modèle d'évaporation préférentielle dans la section 3.6.3. Quant à la composition en termes de fractions atomiques, elle n'est jamais correctement mesurée dans les jeux de données à notre disposition.

Pour terminer, on remarque qu'un comportement très similaire à celui de l'AlGaN peut être mis en évidence dans le (Zn,Mg)O, où la fraction de Mg est surestimée à haut champ.

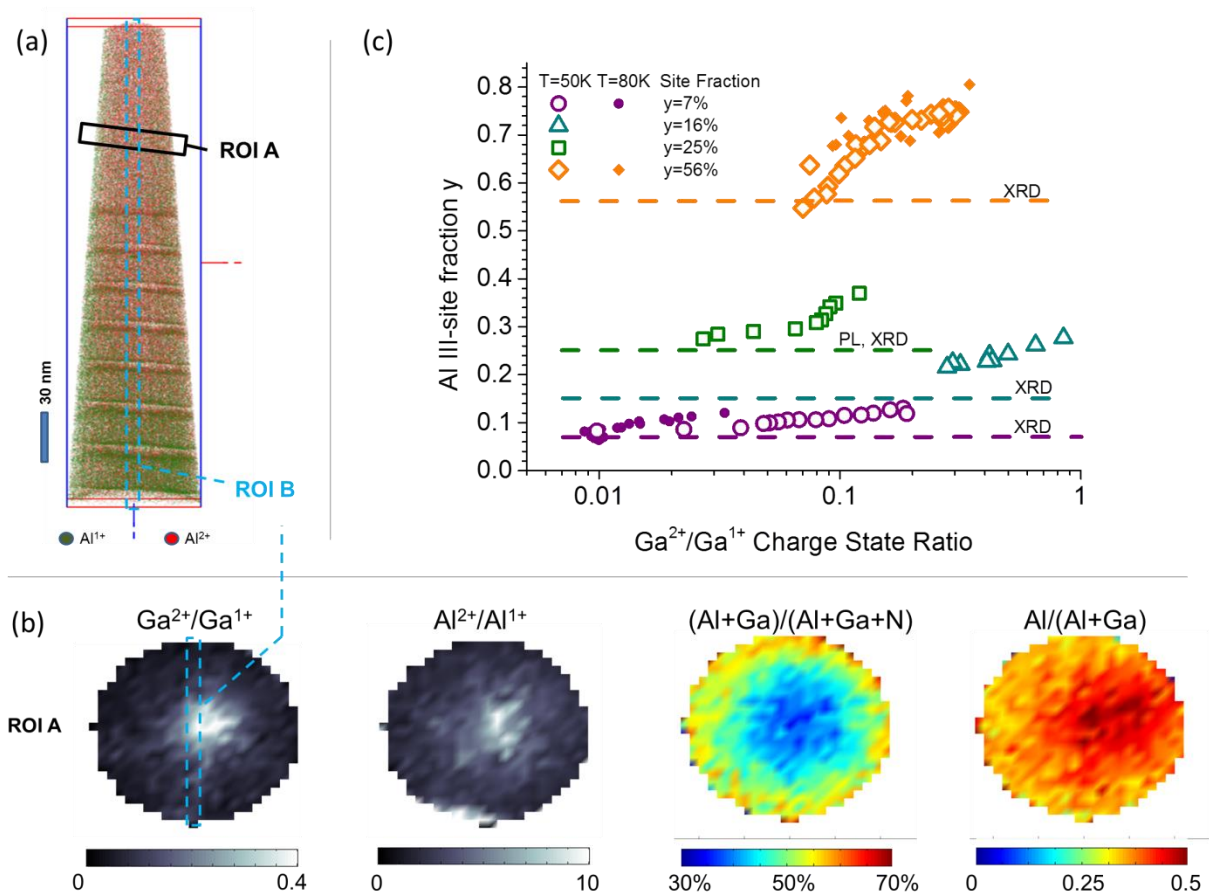


Fig. 3.6. (a) Reconstruction 3D du volume analysé par SAT d'un échantillon consistant en une structure à multicouches contenant des barrières d' $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ . (b) Cartographies dans l'espace du détecteur visualisant, de gauche à droite, le rapport  $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^{1+}$ , le rapport  $\text{Al}^{2+}/\text{Al}^{1+}$ , la fraction d'éléments III et la fraction de site d'Al pour la région d'intérêt ROI A indiquée en (a). (c) Fraction de site d'Al mesurée en fonction du rapport  $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^{1+}$  pour des échantillons ayant trois composition différentes et pour des conditions expérimentales différentes. Chaque point correspond à une région ayant un volume de l'ordre de celui de la ROI A (contenant entre  $10^4$  et  $10^5$  atomes).

### 3.5. Considérations sur le rendement de détection

Si une expérience de SAT montre un biais de composition, c'est très probablement à cause de la perte (de la non-détection) d'une ou plusieurs espèces. Dans un matériau binaire stœchiométrique AB, par exemple, la mesure d'une fraction  $X_A > 50\%$  correspond à la perte d'atomes de l'espèce B. Il est peu vraisemblable que cette situation puisse être due à un excès d'atomes de l'espèce A, dont le surplus devrait s'expliquer avec (i) l'apport d'atomes A de l'intérieur du matériau vers la surface ou (ii) avec la migration d'atomes A sur la surface de l'échantillon vers l'apex de la pointe. Même s'il n'est pas possible d'exclure à priori ces mécanismes d'«enrichissement» d'une espèce, les quelques résultats de DFT obtenus sur les oxydes tendent à écarter cette possibilité [29].

Dans la section 2.3.5 nous avons introduit la possibilité de calculer le rendement de détection spécifique (i.e. pour chaque espèce atomique  $i$ )  $\eta_i$ . Pour une partie des échantillons analysés, nous pouvons calculer ce rendement car nous pouvons raisonnablement faire l'hypothèse que les volumes analysés sont reconstruits de façon fiable. Nous allons quand même voir que les calculs indiquent qu'il pourrait y avoir un petit effet de distorsion de l'image dans les directions parallèles à la surface près de l'axe du volume analysé. Il est donc nécessaire de voir ces résultats comme un point de départ vers un calcul fiable du rendement spécifique.

#### 3.5.1. Rendements spécifiques dans le GaN

Le rendement spécifique pour le GaN a été calculé à partir du volume analysé en SAT montré dans la fig. 3.5. La pointe analysée en SAT a été en effet préalablement observée au MET en haute résolution dans un axe de zone près de la direction cristallographique (0001) [108], [109]. Ainsi, le volume a été reconstruit en tenant compte des paramètres géométriques de la pointe d'émission de champ. Dans cette situation les puits quantiques d'InGaN jouent le rôle de marqueurs de distance. Le choix des paramètres de reconstruction est illustré dans la référence [104]. La fig. 3.7 montre le résultat de ce calcul, effectué pour le sous-volume indiqué comme ROI B dans la fig. 3.5, qui est une tranche verticale d'épaisseur de 5 nm contenant l'axe d'analyse. Dans la fig. 3.7-(a) on voit la distribution du CSR(Ga). Le champ électrique est plus élevé près de l'axe d'analyse, qui se trouve près de l'axe m du cristal, et sur le côté droit. On voit également que le champ moyen baisse progressivement du haut du volume analysé (début d'analyse) vers le bas (fin d'analyse).

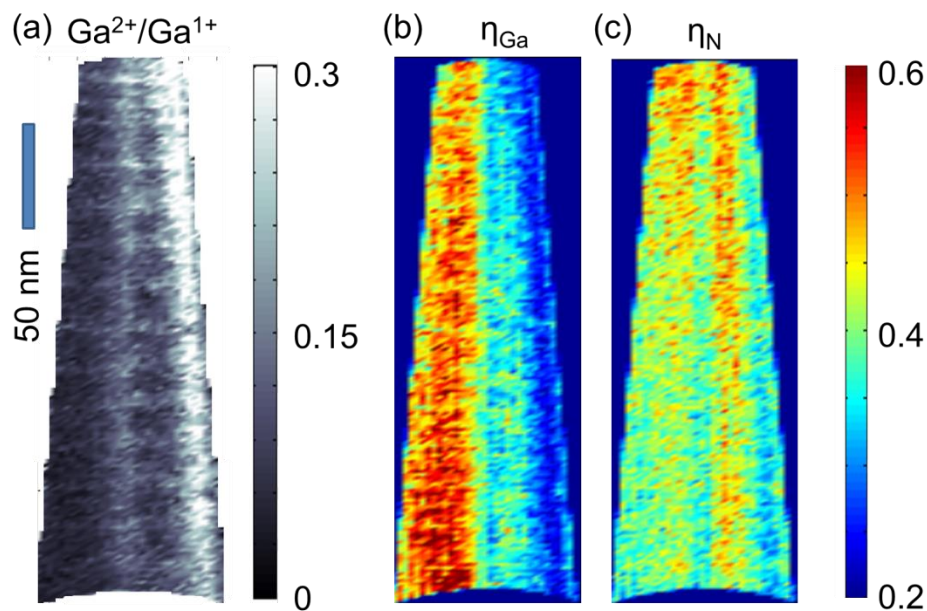


Fig. 3.7. Analyse du rendement spécifique de détection  $\eta_i$  pour les espèces constituant le GaN effectuée sur une tranche d'épaisseur 5 nm isolée près de l'axe du volume, correspondant à la ROI B montrée dans la fig. 3.7-(a,b). (a) Cartographie du rapport des états de charge  $Ga^{2+}/Ga^{1+}$  et rendements spécifiques pour (b) le Ga et (c) le N.

La fig. 3.7-(b,c) reporte les cartographies des rendements spécifiques de détection  $\eta_{Ga}$  et  $\eta_N$  pour le Ga et le N, respectivement. On constate que pour le GaN le rendement de détection est proche du rendement du détecteur  $\eta_{det} = 0.6$  dans les régions à faible champ, et qu'elle baisse sensiblement lorsque le champ augmente. En moyenne, le rendement spécifique  $\eta_{Ga}$  tend à augmenter du début à

la fin de l'analyse. Le comportement du N est différent. Son rendement de détection est toujours inférieur à  $\eta_{det} = 0.6$ , il montre une tendance similaire à celle du Ga dans la direction radiale, i.e. suivant les variations de champ dues à des effets cristallographiques, mais en moyenne le rendement spécifique  $\eta_N$  tend à diminuer du début à la fin de l'analyse, i.e. suivant la diminution de champ moyen due à l'augmentation de la surface imagée par le détecteur à taux de détection constant.

En synthèse :

- (a) Le rendement intrinsèque du détecteur est bien une limite supérieure pour le rendement de détection spécifique  $\eta_{det} \geq \eta_{Ga}, \eta_N$
- (b) Les rendements de détection spécifique  $\eta_{Ga}$  et  $\eta_N$  ont une variation qui a le signe opposé à celle de la variation du champ dans la direction *radiale*, i.e. sur la surface de la pointe.
- (c) Les rendements de détection spécifique  $\eta_{Ga}$  et  $\eta_N$  ont un comportement opposé vis-à-vis de la variation du champ dans la direction *axiale*. Le rendement  $\eta_{Ga}$  augmente lorsque le champ diminue le long de l'analyse, tandis que  $\eta_N$  diminue.

On peut tirer quelques conclusions de ces observations. Si l'on est confortés par le fait (a) qu'on ne détecte pas plus d'atomes que permis par le rendement du détecteur, les observations (b) et (c) paraissent à première vue contradictoires. Analysons d'abord l'observation (b). Il s'agit très probablement d'une limitation du modèle, qui assume que l'algorithme de reconstruction est *localement* fiable. En effet, les algorithmes de reconstruction couramment utilisés (voir section 2.3.3) assument que l'apex de la pointe est une portion de sphère<sup>9</sup>. Ceci n'est pas forcément le cas dans la réalité, surtout pour des échantillons où le champ de surface dépend de la direction cristallographique. Les régions à haut champ ont généralement un rayon de courbure de surface plus petit que celles à bas champ, ce qui induit des aberrations dans les trajectoires des ions, et des effets de grandissement local [43]. Ainsi, les régions à bas champ vont être imagées avec une densité d'atomes supérieure (et donc avec un rendement apparent supérieur) à celle des régions à haut champ, comme visible dans la figure 3.7-(b,c). Ces rendements de détection spécifiques peuvent ainsi être des sous-estimations. En perspective, cette distorsion pourrait être corrigée par un algorithme de reconstruction qui tienne en compte des variations locales de courbure de l'apex de la pointe en relation à l'intensité locale du champ électrique de surface.

---

<sup>9</sup> On peut traiter le cas d'une surface ellipsoïdale avec une symétrie de révolution par l'utilisation du paramètre dit « facteur de courbure ».

On remarque toutefois que la variation de  $\eta_{Ga}$  consécutive à la variation du champ sur la surface est plus marquée que celle de  $\eta_N$ . Seul, l'effet de la courbure locale de la surface de la pointe ne peut pas expliquer la variation du rendement de détection. Ceci est bien en accord avec l'observation (c), ce qui permet de conclure que les bas champs favorisent la perte d'azote, les hauts champs celle du gallium.

### 3.5.2. Rendements spécifiques dans l'AlGaN

Le rendement spécifique pour l' $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$  a été calculé à partir du volume analysé en SAT montré dans la fig. 3.6. Des observations MET sur des pointes et sur des lamelles ont permis de conclure sur l'uniformité de la structure en couches minces et de mesurer les épaisseurs des couches. La fraction de site d'Al  $y_{Al}=0.25$  dans les barrières a été déterminée indépendamment par XRD et par SAT, comme discuté quelques sections avant. La forme de la pointe analysée par SAT était par ailleurs connue des observations MEB effectuées durant la préparation. On peut ainsi assumer dans un premier temps que le volume reconstruit n'a pas de distorsions. La fig. A13.7 montre le résultat de ce calcul, effectué pour une tranche verticale d'épaisseur de 5 nm contenant l'axe d'analyse, cette région étant indiquée comme ROI B dans la fig. 3.6. La distribution du CSR(Ga) est reportée dans la fig. 3.8-(a). Cette distribution montre que le champ est plus intense près de l'axe d'analyse, et qu'il diminue progressivement durant l'analyse. Les rendements de détection spécifiques sont reportés dans les cartographies de fig. 3.8-(b-d). On note que ces valeurs ne sont bien définies que pour les barrières d'AlGaN, où l'on sait a priori que la composition est de  $y_{Al}=0.25$ , car cette composition rentre dans le calcul du rendement, comme introduit dans la section 2.3.2. Pour le comportement du gallium et de l'azote (fig. 3.8-(c,d)), on peut tirer les mêmes conclusions de la section précédente. Concernant l'aluminium, il montre aussi une dépendance du champ dans la direction radiale (fig. 3.8-(b)). Encore une fois, cette variation peut s'expliquer en partie par un effet de distorsion de l'image due à une courbure plus grande près de l'axe d'analyse (approximativement correspondant à l'axe c du cristal) et en partie comme étant liée directement au champ. On note toutefois que la valeur du taux de rendement de l'aluminium  $\eta_{Al}$  est plus proche à la limite supérieure  $\eta_{det}=0.6$  et que sa variation longitudinale est moins marquée que celle du gallium  $\eta_{Ga}$  ou de l'azote  $\eta_N$ . En conclusion, on peut dire que l'on perd moins d'Al que de Ga, et que ceci est à l'origine du biais dans la mesure de composition de l'AlGaN.

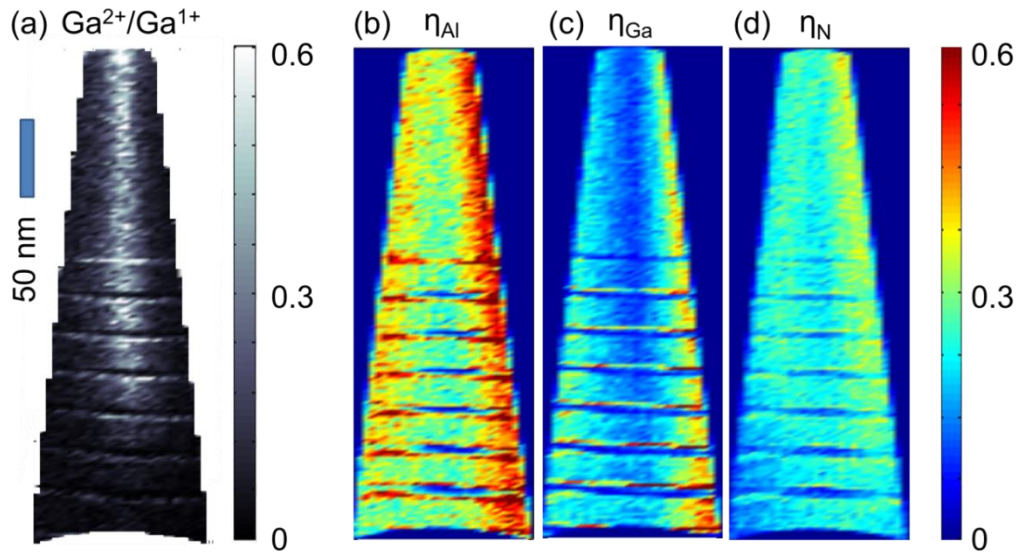


Fig. 3.8. Analyse du rendement spécifique de détection  $\eta_i$  pour les espèces constituant l' $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  effectuée sur une tranche d'épaisseur 5 nm isolée près de l'axe du volume montré dans la fig. 3.6-(a). (a) Cartographie du rapport des états de charge  $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^{1+}$  et rendements spécifiques pour (b) l'Al, (c) le Ga et (d) le N.

### 3.6. Interprétation des mécanismes physiques conduisant aux biais de mesure de composition

Dans les sections précédentes nous avons donné une description des biais de mesure de composition dans des semiconducteurs à large bande interdite binaires ou ternaires, tout en indiquant leur relation primaire avec le champ électrique de surface. Dans cette partie du chapitre, nous allons chercher de comprendre quels sont mes mécanismes qui portent à ces biais de mesure. Nous allons donc analyser quels sont les chemins de perte pour des espèces évaporées en SAT, et mettre en évidence comment ces canaux sont liés au champ électrique.

#### 3.6.1. Évaporation sous forme d'espèce neutre

Un possible chemin de perte est l'évaporation directe sous forme d'espèce neutre. C'est le mécanisme qui a été initialement suggéré pour expliquer le déficit en N et en O dans les nitrures et les oxydes mentionnés dans cette étude [93], [94]. Selon le mécanisme proposé, des molécules de  $\text{N}_2$

pourraient être émises de la surface de la pointe suite à l'échauffement laser. Ces molécules, neutres, ne seraient pas accélérées vers le détecteur, sauf si le champ devient suffisamment intense pour les post-ioniser. Cependant, les considérations tenant compte des énergies d'ionisation du N et du N<sub>2</sub> induisent à penser que ces espèces, même si elles sont désorbées par la surface de l'échantillon, devraient être rapidement post-ionisés par effet tunnel pour les valeurs de champ électrique typiques pour une analyse en SAT [84]. Dans le cas de la molécule d'azote, elle peut être ionisée jusqu'à l'état N<sub>2</sub><sup>2+</sup> sans subir de dissociation [110].

### ***3.6.2. Dissociation moléculaire après évaporation***

Un autre chemin de perte est représenté par l'évaporation d'espèces moléculaires suivie par une réaction de dissociation. L'évaporation moléculaire est un phénomène très fréquent pour les matériaux diélectriques. Dans les analyses de SAT, la dissociation des espèces moléculaires peut être étudiée à l'aide des diagrammes de corrélation, où l'on reporte dans un histogramme 2D les fréquences des événements de détection multiples issus de la même impulsion en fonction de leur rapport masse/charge. Cette méthode d'analyse, introduite initialement pour l'étude des réactions de dissociation moléculaire de jets de molécules par impulsions laser [111] a été récemment réadapté à l'analyse des événements multiples de SAT par D. Saxey [83]. Un exemple de tel histogramme est reporté dans la fig. 3.9-(a). On y reconnaît 4 classes d'évènements : 1) les évaporations corrélées durant une impulsion, 2) les évaporations corrélées où un des ions s'évapore sur l'impulsion, et l'autre durant le transitoire de relaxation thermique, 3) les évaporations corrélées simultanées durant la relaxation thermique et 4) les réactions de dissociation où la molécule mère a un rapport masse/charge différent des molécules filles<sup>10</sup>.

---

<sup>10</sup> Le cas où la molécule mère et les molécules filles ont le même rapport masse/charge est un cas particulier qui a été brillamment étudié par Ivan Blum, avec une contribution mineure de ma part [85].



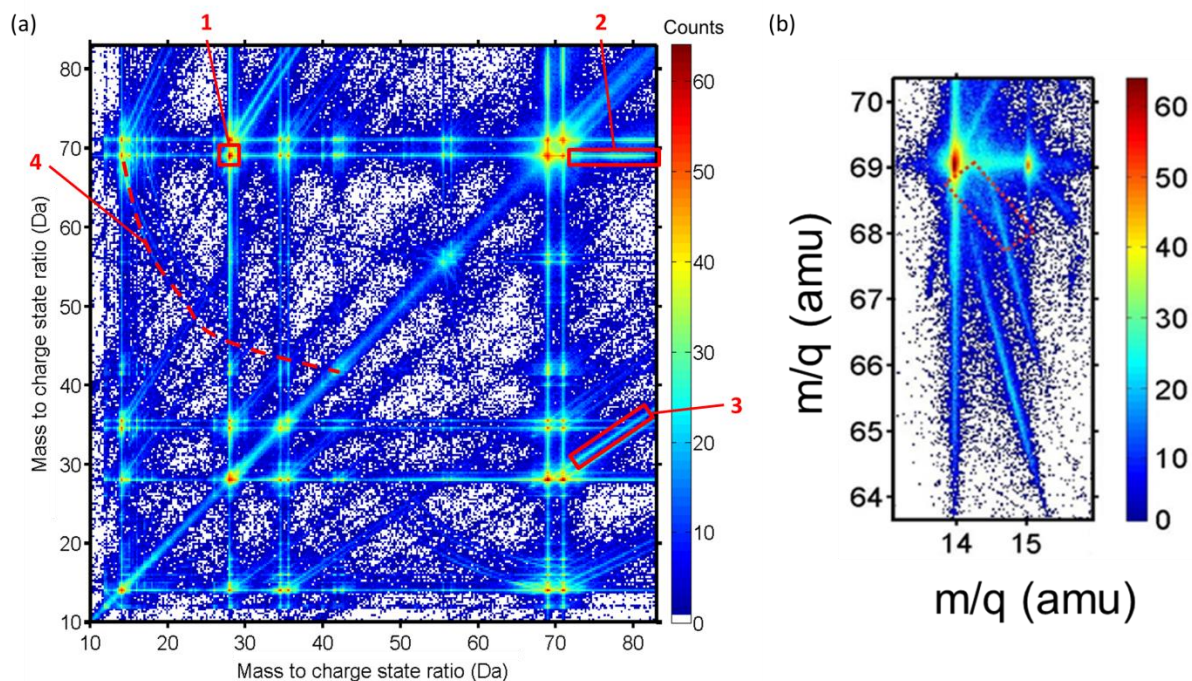


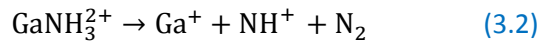
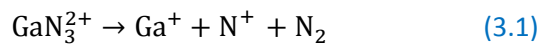
Fig. 3.9. (a) Histogramme de corrélation des événements multiples extrait d'une analyse SAT de GaN. Les régions numérotées correspondent à 1) évaporation corrélée de deux ions ( $^{69}\text{Ga}^+$  et  $\text{N}_2^+$ ) durant l'impulsion laser, 2) évaporation corrélée de deux ions ( $\text{Ga}^+$  et  $\text{Ga}^+$ ), le premier durant l'impulsion laser et le deuxième sur la traîne thermique de l'impulsion, 3) évaporation corrélée simultanée de deux ions  $^{69}\text{Ga}^+$  et  $\text{N}_2^+$  sur la traîne thermique de l'impulsion, 4) dissociation d'une molécule durant le vol ( $(^{69}\text{Ga})\text{N}_2^{2+} \rightarrow ^{69}\text{Ga}^+ + \text{N}^+$ ). (b) Histogramme de corrélation extrait d'une analyse de GaN, détail de la région montrant les traces de dissociations relatives aux réactions  $(^{69}\text{Ga})\text{N}_2^{2+} \rightarrow ^{69}\text{Ga}^+ + \text{N}^+$  et (rectangle rouge)  $\text{GaN}_3^{2+} \rightarrow \text{Ga}^+ + \text{N}^+ + \text{N}_2$ .

Lorsqu'un évènement de dissociation a lieu, il peut produire deux ou plusieurs fragments (molécules filles), susceptibles d'être détectés. Une réaction de dissociation produit une trace dans l'histogramme de corrélation. Dans l'exemple le plus simple d'une dissociation  $\text{AB}^{2+} \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^+$  si la dissociation a lieu très près de la pointe, les fragments détectés  $\text{A}^+$  et  $\text{B}^+$  ont un rapport masse/charge proche de  $m_{\text{A}}$  et  $m_{\text{B}}$ , respectivement, tandis que si la dissociation a lieu loin de la pointe, les fragments détectés  $\text{A}^+$  et  $\text{B}^+$  ont tous les deux un rapport masse/charge proche de celui  $m_{\text{AB}}/2$  de la molécule mère. Pour les cas intermédiaires, les deux évènements ont un rapport masse/charge qui se trouve sur la courbe qui connecte le point  $(m_{\text{A}}, m_{\text{B}})$  au point  $(m_{\text{AB}}/2, m_{\text{AB}}/2)$ . Pour la trace mise en évidence dans la fig. 3.9-(a),  $\text{A} = ^{69}\text{Ga}^+$  et  $\text{B} = \text{N}^+$ .

Il est également possible de détecter les produits de réactions de dissociation plus complexes, impliquant la production de plus de deux fragments ou bien des fragments chargés et neutres. L'impact quantitatif de ces réactions a été analysé par E. Di Russo dans un travail récent [112].



Dans le GaN on peut retrouver, comme indiqué dans l’histogramme de corrélation de fig. 3.9-(b) les courbes relatives aux réactions de dissociation suivantes :



Ces données montrent un canal d’émission d’espèces neutres détectable expérimentalement. Elles montrent aussi que le nombre d’évènements issus de réactions de dissociation est limité dans le GaN (autour de quelques milliers dans un jeu de données de 30 million d’évènements) et ne peut pas expliquer le déficit d’azote mesuré à bas champ. Il est toutefois possible qu’une réaction produisant des espèces neutres, par exemple le N, ait lieu trop près de la pointe pour pouvoir être identifiée, car masquée par le pic correspondant à l’évaporation corrélée de Ga<sup>+</sup> et de N<sup>+</sup> [112].

Pour approfondir cette hypothèse, il est nécessaire de se tourner vers un calcul théorique de dynamique moléculaire. Ceci a été fait dans le cadre du projet AQURATE, dans lequel l’équipe ERIS du GPM collabore avec l’équipe SIMUL du Cimap de Caen. A présent, des résultats très intéressants ont été obtenus dans le cadre du post-doctorat de D. Zanuttini, encadré par F. Vurpillot du GPM et par B. Gervais du CIMAP, dans lequel j’ai été également impliqué. Dans cette étude, le comportement d’une molécule de ZnO<sup>2+</sup> dans le champ électrique généré par une pointe d’émission de champ a été analysé par dynamique moléculaire [113]. Il s’agit d’une approche relativement lourde en termes de puissance de calcul, mais elle est beaucoup plus robuste de la théorie du fonctionnel de densité (*density functional theory*, DFT) pour la simulation de problèmes dynamiques impliquant des processus de dissociation. Dans notre approche les courbes de potentiel des différents états de la molécule ont été calculées en tenant compte du mouvement de la molécule dans le champ électrique généré par une pointe d’émission de champ, et en tenant compte de l’effet de ce champ électrique sur la distribution de charge au sein de la molécule. Il en résulte que l’orientation initiale de la molécule ainsi que l’intensité du champ durant la première partie du vol peuvent jouer un rôle important sur la dissociation. Les résultats du calcul sont illustrés dans la fig. 3.10. Dans la fig. 3.10-(a) on trace la probabilité de sortie d’une molécule (dont l’orientation initiale est aléatoire) par les différents canaux (i) ZnO<sup>2+</sup> (ii) Zn<sup>2+</sup>+O (iii) Zn<sup>2+</sup>+O<sup>+</sup> et (iv) Zn<sup>+</sup>+O<sup>+</sup>. La probabilité de post-ionisation des espèces Zn<sup>+</sup> et O a été prise en compte pour les courbes continues. On voit que pour des champs faibles (du point de vue expérimental, trop faibles pour permettre de l’évaporation) le seul canal de sortie est celui de la molécule mère ZnO<sup>2+</sup>. Pour un champ intermédiaire, de 18 à 25 V/nm environ, le canal de sortie majoritaire est le (ii), qui implique la production de O neutre. Avec

l'augmentation du champ, on assiste ensuite à la production de  $Zn^+ + O^+$  par le canal (iii) et, surtout, à la progressive augmentation de l'importance du canal (iv), qui est conséquence de la post-ionisation du O et du  $Zn^+$  agissant sur les produits des canaux (ii) et (iii), respectivement.

Les conséquences de cette dynamique sur la mesure de composition en SAT sont illustrées dans la fig. 3.10-(b), où l'on trace les fractions de Zn et de O en fonction du champ électrique à l'apex de la pointe. Trois différentes courbes sont tracées, correspondant à l'état fondamental et aux deux premiers états excités de la molécule, et elles sont comparées à un jeu de données expérimentales. On voit qu'à très bas champ il est possible de mesurer la composition correcte, car toutes les molécules de  $ZnO^{2+}$  peuvent être détectées. Ensuite, le champ favorisant la dissociation par le canal (ii), une portion croissante d'atomes d'O est perdue : on mesure ainsi une composition riche en Zn. Lorsque le champ augmente encore, l'O commence à être post-ionisé, et il peut être détecté. A très haut champ, tout l'O est post-ionisé et on récupère la composition correcte. Les données expérimentales de fig. 3.3-(c) reproduisent partiellement ce comportement. On remarque qu'à très bas champ on ne dispose pas de données pour la simple raison que l'évaporation ne peut pas avoir lieu. Ensuite, on constate que l'allure des données expérimentales se rapproche de celle de la courbe simulée pour l'état excité  $^3\Sigma^-$ . Par ailleurs, le modèle prédit que les réactions de dissociation ont lieu très près de la pointe, durant la première picoseconde de vol. Dans un histogramme de corrélation, l'évènement double issu du canal (iii) ou (iv) est ainsi très proche du pic  $(m_{Zn}/2 ; m_O)$  et  $(m_{Zn} ; m_O)$ , respectivement, et ne se dispose pas sur une courbe bien identifiable comme c'est le cas pour la réaction de dissociation (3.1).

Ce modèle explique en partie pourquoi pour un champ faible mais suffisant pour permettre de l'évaporation on observe un déficit d'atomes d'O, et pourquoi ce déficit se réduit au fur et à mesure que le champ augmente[113]. Ce modèle a cependant quelques limitations qui devraient être prises en considération.

- (a) Le modèle ne décrit que l'évolution dans le temps d'une molécule de  $ZnO^{2+}$ , ce qui n'est pas le seul canal d'évaporation pour le ZnO. En effet, le modèle ne peut que calculer l'évolution d'un dimère, le processus d'évaporation étant beaucoup plus complexe.
- (b) A haut champ, on mesure une composition riche en O, ce qui n'est pas reproduit par le modèle. Cette inversion de composition est très probablement liée à l'évaporation préférentielle (non corrélée avec les impulsions laser) du Zn, phénomène qui n'est pas pris en compte par le modèle qui ne considère pas le processus d'évaporation.

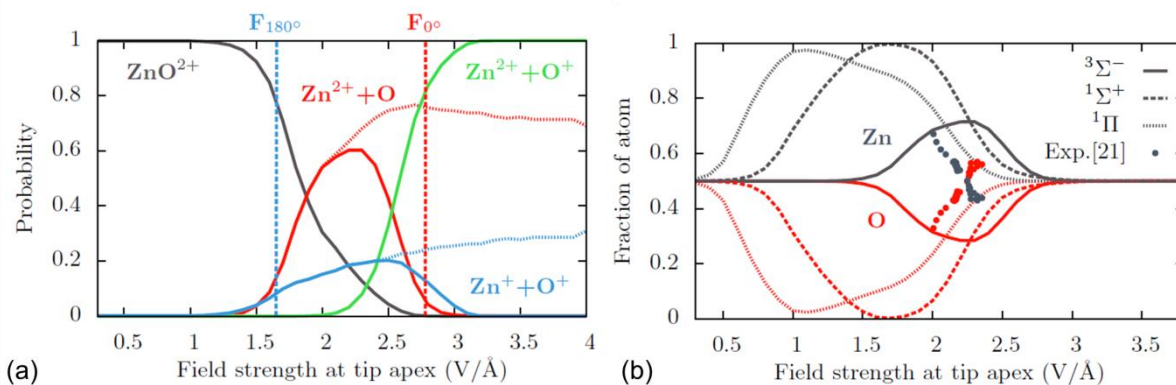


Fig. 3.10. (a) Probabilité de trois différents canaux de sortie d'une molécule de  $\text{ZnO}^{2+}$  en fonction du champ électrique à la surface d'une pointe d'émission de champ. La molécule est supposée s'évaporer dans l'état  $1^3\Sigma^-$ . Les courbes hachées correspondent à la simple réaction de dissociation  $\text{ZnO}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{O}$  et  $\text{ZnO}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^+ + \text{O}^+$ , sans la post-ionisation de l'O et du  $\text{Zn}^+$ , respectivement. Les lignes verticales indiquent les champs critiques pour la molécule mère orientée à  $0^\circ$  (Zn devant) et à  $180^\circ$  (O devant) avec le champ électrique. (b) Mesure de la fraction atomique en SAT conséquente aux réactions de dissociation/post-ionisation de la molécule de  $\text{ZnO}^{2+}$ . Les trois courbes correspondent à des différents états de départ pour la molécule mère  $\text{ZnO}^{2+}$ .

Enfin, il est intéressant de mentionner que l'étude théorique des réactions de dissociation dans l'AlGaN



a montré que la molécule serait stable dans le champ si elle quittait la surface de la pointe dans l'état fondamental, mais elle pourrait dissocier (comme l'on constate expérimentalement) si l'évaporation avait lieu dans un état excité à quelques eV au-dessus de l'état fondamental. Des conclusions similaires s'appliquent à la dissociation de la molécule  $\text{SiO}^{2+}$  [114]. Ces résultats montrent que le transfert d'énergie absorbée par le laser ou les mécanismes de rearrangement de la surface immédiatement avant l'évaporation peuvent contribuer à l'excitation interne de l'ion moléculaire. L'avenir montrera quelle sera la contribution de la SAT comme « Microscope de réaction » aux études de réactions chimiques sous champ.

### 3.6.3. Evaporation préférentielle

Dans un matériau composé contenant deux espèces A et B, une de ces espèces (A, par exemple) est plus faiblement liée à la surface de l'échantillon. De conséquence, elle s'évapore plus facilement, au point que son évaporation peut avoir lieu pour un nombre significatif d'atomes A en dehors des impulsions électriques ou laser. Cette évaporation hors impulsion, que l'on appelle ainsi « préférentielle », des atomes A rend impossible leur identification par spectroscopie de temps de vol. On assiste ainsi à une perte d'atomes de l'espèce A, avec une conséquence sur la mesure de composition.

Le phénomène peut être modélisé et rendre compte qualitativement du comportement observé dans l'AlGaIn. Je vais brièvement décrire dans la suite un modèle que j'ai récemment proposé, qui s'écarte des modèles précédents car il n'assume pas que les atomes évaporés d'une certaine espèce sont remplacés à la surface par des atomes de la même espèce pourvus par le volume de la pointe. [115]. Cette hypothèse est à mon avis en contraste avec la conservation du nombre d'atomes<sup>11</sup>. Dans le modèle proposé, tous les atomes ont une probabilité de quitter la surface égale à 1. Ce qui change pour chaque espèce, c'est la probabilité de quitter la surface en correspondance de l'impulsion (dans ce cas l'espèce est correctement détectée, canal 0) ou en dehors de l'impulsion (canal 1). On peut inclure dans le modèle l'évaporation des neutres (canal 2), mais pour ce canal d'évaporation on ne dispose pas d'expression analytique. Si l'on se borne à l'analyse des biais de fraction de site III dans l'AlGaIn, on peut négliger le comportement plus complexe de l'azote.

La probabilité que l'espèce  $i$ -ème a de s'évaporer par le  $k$ -ème canal (0 ou 1) est donnée par la loi d'Arrhenius (2.2), ici modifiée dans sa notation:

$$p_i^k(F_k, T_k) = v_0 \exp \left\{ -\frac{Q_i}{k_B T_k} \left( 1 - \frac{F_k}{F_{ev,i}} \right) \right\} \quad (3.4)$$

pour l'analyse en SAT assistée par laser, les deux canaux se différencient par les températures effectives  $T_0 > T_1$ , tandis que le champ de surface reste le même  $F_0 = F_1$ <sup>12</sup>. Les hauteurs de barrière et les champs d'évaporation  $Q_i$  and  $F_{ev,i}$  caractérisent les espèces.

Ensuite, on peut définir des flux spécifiques  $\Phi_{k,i}$  par canal d'évaporation

<sup>11</sup> Dans certains matériaux, des espèces atomiques très légères et mobiles (H, Li par exemple) pourraient effectivement être amenées de l'intérieur vers la surface de la pointe par des gradients de concentration, de champ ou de contrainte [116]. Le volume de la pointe agit donc comme un réservoir pour ces espèces. Ici, on assume que le Ga et l'Al, du fait de leur liaison forte au sein du réseau, ne sont pas soumis à une migration à longue portée, mais le problème mériterait d'être approfondi à l'aide de calculs de dynamique moléculaire.

<sup>12</sup> Ceci est une approximation. Il est possible que les espèces à plus haut champ d'évaporation soient effectivement exposées à un champ plus intense à la surface du fait de leur rétention.

$$\Phi_{k,i} = N'_i t_k p_i^k(F_k, T_k), \quad (3.5)$$

où  $t_k$  est l'intervalle de temps d'ouverture du k-eme canal. Pour l'évaporation sur l'impulsion,  $t_0 = t_{pulse}$ , est le temps de relaxation de l'impulsion thermique, et pour l'évaporation hors impulsion  $t_1 = t_{laser} = 1/f_{laser}$ .  $N'_i$  est le nombre de sites occupés par l'espèce i, qui, dans un régime stationnaire, est tel que les flux d'évaporation de chaque espèce sont entre eux dans un rapport égal aux fractions atomiques:

$$\frac{\Phi_i}{\Phi} = \frac{1}{\Phi} \sum_k \Phi_{ki} = \frac{N'_i}{\Phi} \sum_k t_k p_i^k(F_k, T_k) = x_i. \quad (3.5)$$

Ainsi, le flux d'atomes détectés et correctement identifiés n'est relatif qu'au canal 0:

$$\Phi_{det} = \sum_i \Phi_{0,i}. \quad (3.6)$$

Les fractions atomiques sont ainsi mesurées comme:

$$x_i^{meas} = \frac{\Phi_{0,i}}{\sum_i \Phi_{0,k}}, \quad (3.7)$$

et les fractions des éléments de site III (on prend l'exemple de l'AlGaN) sont mesurées comme:

$$y^{meas} = \frac{\Phi_{0,Al}}{\Phi_{0,Al} + \Phi_{0,Ga}}. \quad (3.8)$$

Le comportement de l'AlGaN durant l'évaporation en fonction du champ de surface peut ainsi être reproduit. Dans le tableau 3.II on reporte les paramètres relatifs à l'AlGaN. On souligne qu'il n'y a pas de valeurs expérimentales pour les champs d'évaporation de l'Al et du Ga dans ce matériau, donc les résultats du modèle ne doivent pas être considérés comme quantitatifs. La fig. 3.11-(a) reporte les flux spécifiques de l'Al et du Ga par canal d'évaporation en fonction du champ pour une température de base  $T_1 = 50K$ . Au champ d'environ 23 V/nm une égale quantité d'atomes de Ga s'évapore durant et hors des impulsions. Ceci indique que moitié des atomes de Ga ne sont pas détectés (ils vont contribuer à une partie du bruit de fond du spectre de masse). Pour la même valeur de champ, la totalité de l'Al s'évapore durant les impulsions, il est donc correctement détecté. Comme visualisé dans la fig. 3.11-(b), il en résulte que la mesure de la fraction de site III est dépendante du champ de surface. A bas champ, les deux espèces s'évaporent durant les impulsions, et la mesure de la fraction de site est correcte. Ceci reproduit bien les résultats expérimentaux qui sont reportés dans la section

3.4.2 et dans la fig. 3.6. Secondairement, on s'aperçoit également qu'une augmentation de la température de base fait apparaître le biais à plus bas champ.

Tableau 3.II Paramètres adoptés pour le modèle d'évaporation préférentielle

Parameter	Symbol in equations	Value	Notes
Energy Barrier for Ga	$Q_{Ga}$	1 eV	Estimated[117] [118]
Energy Barrier for Al	$Q_{Al}$	1.1 eV	Estimated[117] [118]
Evaporation Field for Ga	$F_{ev,Ga}$	25 V/nm	Experimental, Estimated
Evaporation Field for Al	$F_{ev,Al}$	27 V/nm	Experimental, Estimated
Arrhenius frequency pre-factor	$\nu_0$	$10^{13} s^{-1}$	Estimated [35]
Base Temperature	$T_1, T_{base}$	50K, 80K	Set in experiment
Interval between pulses	$t_1, t_{laser}$	$10^{-5} s$	Instrumental, $f_{LawaTap}=10^5 Hz$
On-pulse Temperature	$T_0, T_{pulse}$	$T_{base}+150K$	Estimated [35]
Pulse duration	$t_0, t_{pulse}$	$10^{-11} s$	Instrumental + Calculation [35]

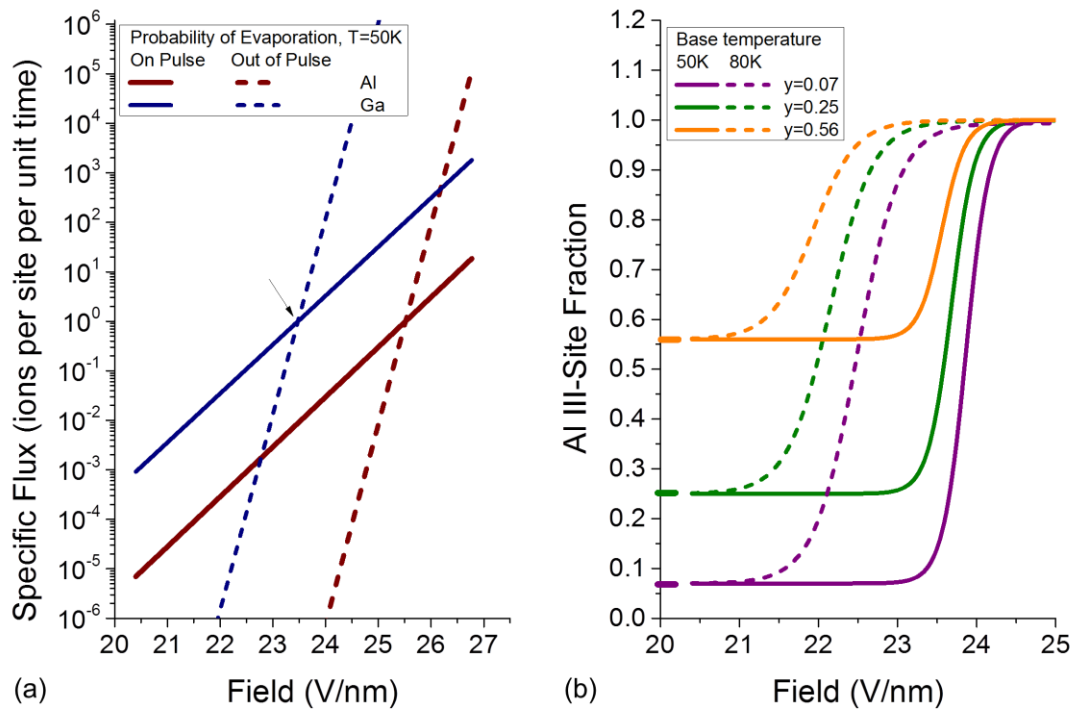


Fig. 3.11. Prédications du modèle d'évaporation préférentielle. (a) Flux spécifiques pour Al et Ga à travers les deux canaux différents hors impulsion (canal 1, ligne pointillée) et durant l'impulsion (canal 0, ligne continue). La flèche marque le point où une quantité égale de Ga s'évapore dans les canaux 0 et 1. (b) Fraction de site d'Al mesurée à partir d'échantillons AlGa<sub>y</sub>N de composition différente en fonction du champ électrique de surface selon le modèle d'évaporation préférentielle.

### 3.7. Conclusions et perspectives

Les résultats de ce chapitre mettent en évidence la difficulté d'effectuer des mesures de composition correctes dans les semiconducteurs composés. Dans les III-V et dans les II-VI analysés, les éléments métalliques (groupes II et III) s'évaporent comme ions élémentaires et ont la tendance à s'évaporer préférentiellement à haut champ, tandis que les éléments O et N (mais on peut y rajouter l'As) ont la tendance à former des ions moléculaires, et à s'évaporer sous forme neutre à bas champ. Les mécanismes d'évaporation des neutres doivent encore être établis, mais la dissociation moléculaire pourrait y jouer un rôle important. Concernant les alliages ternaires, les différentes énergies de

liaison de l'Al et du Ga au sein de la matrice de l'AlGaN se traduisent en une évaporation préférentielle du Ga, l'élément plus faiblement lié, à haut champ. Une composition correcte de l'alliage  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  en termes de fraction de site III  $y$ , peut être mesurée donc à bas champ seulement, à une température de base aussi basse que possible. Des conclusions similaires s'appliquent pour le  $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ , tandis que la mesure de la composition de l'InGaN paraît plus robuste. Dans toutes ces situations, c'est le champ de surface - estimé à travers la statistique des états de charge - qui joue un rôle primaire. Au contraire, l'énergie du laser a une influence réduite. Nous avons également démontré que les mécanismes en jeu provoquent une forte baisse du rendement de détection spécifique, qui peut atteindre des valeurs aussi faibles que 0.2.

Ces résultats sont utiles d'un point de vue opérationnel, car ils fournissent un guide à la recherche des meilleures conditions pour l'analyse en SAT des semiconducteurs composés – binaires ou alliages ternaires. Ils sont basés sur une méthodologie qui peut maintenant être appliquée à une grande variété de semiconducteurs composés, avec un intérêt particulier pour la métrologie des dopants. Ils ont également ouvert aux questions suivantes :

- (a) Quels sont les mécanismes de perte de l'azote dans les nitrures, et, plus en général, des éléments non-métalliques à bas champ ? S'agit-il d'un processus de dissociation d'une molécule  $\text{GaN}^{2+} \rightarrow \text{Ga}^{2+} + \text{N}$  ou d'un autre mécanisme ?
- (b) A quoi ressemble la surface d'un composé III-N ou II-VI durant l'évaporation sous effet de champ ? Quels sont ses possibles reconstructions ? Comment a lieu la formation et l'évaporation des dimères  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$  et des amas  $\text{As}_n^+$  ? La réponse à cette question est très difficile à donner. Elle nécessiterait à mon avis d'un grand effort théorique. Les approches envisageables ne devraient pas être trop différentes de ceux qu'on applique pour étudier les surfaces durant la croissance par épitaxie à jets moléculaires (MBE). On pourrait en effet voir l'évaporation par effet de champ comme une croissance avec une échelle de temps inversée. Toutefois, l'évaporation par effet de champ est un phénomène plus complexe, d'un côté à cause de la présence du champ, de l'autre car les surfaces en jeu sont courbes. On remarque quand même que l'étude de la croissance de nanofils par STEM in situ sous champ a bien été réalisé [119].
- (c) Dans les alliages, est-ce que la composition de la surface est modifiée par l'action du champ et de la contrainte qu'il peut induire ? On verra dans le chapitre 5 que l'apex d'une pointe d'émission de champ est soumis à une contrainte hydrostatique en tension. Est-ce que cela pourrait modifier localement l'arrangement des atomes d'Al et de Ga dans l'AlGaN, par



exemple ? Si c'est le cas, est-ce qu'on pourrait toujours étudier les distributions d'alliage avec les méthodes statistiques usuelles (on en verra l'application au cours du chapitre 4) ?

Nous avons vu que l'apport des approches computationnelles peut être très important pour la compréhension de ces phénomènes complexes. Pour la suite de ces travaux sur la métrologie compositionnelle, il serait donc souhaitable d'aborder les questions ouvertes dans le cadre d'une collaboration entre expérimentateurs et théoriciens, sur le modèle de ce qui est actuellement en cours pour l'étude des réactions de dissociation. Les récents travaux menés en dynamique moléculaire [48] et de théorie du fonctionnel de densité (DFT) [29], [86], [120] ont récemment fourni des résultats encourageants dans ce sens, même si les volumes simulés sont encore limités à un nombre d'atomes réduit.

Pour terminer le chapitre, on peut aussi se poser le problème de corriger les biais de composition après l'analyse en SAT. Un exemple de cette possibilité sera illustré dans le prochain chapitre.

# Chapitre 4 - Propriétés optiques et structurales : la microscopie corrélative basée sur la sonde atomique

*Etablir une relation entre les propriétés structurales et les propriétés optiques d'un nano-objet, c'est le sujet principal de ce chapitre. Mais cela peut se faire de différentes façons. On peut par exemple étudier l'émission lumineuse d'un objet massif ou d'une couche mince très étendue, et corrélérer cela à l'information issue de la SAT sur un échantillon au volume de quelques centaines de nanomètres cubes. Dans la plupart des cas, cela pourrait être suffisant. On va voir que cette approche a par exemple permis de valider un protocole de correction des biais de composition dans l'AlGaIn. Mais on peut se poser aussi la question suivante : est-il possible d'étudier l'émission lumineuse d'un nano-objet unique qu'on analysera par la suite en SAT (et peut-être, en microscopie STEM avant la SAT), pour aboutir à une corrélation beaucoup plus exacte entre l'étude optique et l'étude structurale ? Ce fut le problème principal qui se posa lors de mon arrivée au GPM : j'étais embauché sur un projet qui proposait d'étudier la photoluminescence in-situ dans la sonde, mais est-ce que cela avait un sens ? Pour le savoir, il fallait d'abord démontrer qu'il existe des pointes d'émission de champ qui émettent de la lumière. Après avoir montré à quel point la préparation d'échantillons par faisceau d'ions focalisé (FIB) est invasive pour un échantillon homogène, je pus démontrer que les échantillons contenant des hétérostructures sont plus résistants et qu'ils peuvent être étudiés par spectroscopie de photoluminescence sous la forme d'une pointe d'émission de champ. Ensuite, dans le cadre de la thèse de Lorenzo Mancini (et d'une partie de celle de Florian Moyon, dirigée par Williams Lefebvre), on a étudié des puits et des boîtes quantiques nitrures dans des pointes que l'on a par la suite analysées en STEM ou en SAT. C'est avec beaucoup de satisfaction que j'ai vu décerner le prix « Outstanding Paper Award » 2018 de l'European Microscopy Society au travail de microscopie corrélative ciblant les boîtes quantiques [121]. Enrico Di Russo a également appliqué cette approche dans le cas d'un système de multi-puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O. Ses travaux sont en train d'étendre la corrélation vers les transitions intersousbandes. Ces études de sciences des matériaux, financées dans le cadre de plusieurs projets (Labex EMC3 ASAP, Carnot ESP NanoT-AP, ANR Jeune Chercheur TAPOTER, FEDER iMust et Bridge) ont un intérêt pour la communauté étudiant les semiconducteurs pour l'optoélectronique, et pavent le chemin pour l'étape suivante du projet : le développement de la spectroscopie de micro-photoluminescence in situ dans la SAT.*



## 4.1. Corréler la $\mu$ PL, le STEM et la SAT

### 4.1.1. *Les différents niveaux de corrélation*

Je propose de classifier les différents niveaux de corrélation entre spectroscopie optique et étude structurale de la façon suivante :

**Corrélation Statistique.** Dans cette approche, l'étude des propriétés optiques se fait sur une portion macroscopique de l'échantillon. Il peut s'agir d'un objet massif, d'une couche mince étendue, d'un ensemble de nanofils. La spectroscopie optique peut sonder une portion microscopique de l'échantillon, comme dans la spectroscopie de micro-PL. L'étude structurale par MET et/ou SAT, en revanche, se fait sur un nano-objet extrait de l'échantillon, sans de relation stricte avec la région sondée par spectroscopie optique. Les études sur les hétérostructures GaN/AlGaIn illustrées dans la partie 4.2 sont un exemple de cette démarche. Dans ce cas, les propriétés optiques ont été utilisées pour vérifier la correction des biais de mesure de composition de la SAT. Un autre exemple de corrélation statistique est l'étude conduite sur des nanofils hétérostructurés GaAs/AlGaAs conduite dans le cadre de la thèse de L. Mancini [122]. On peut en citer toutefois de nombreux autres dans la littérature [99], [100], [123], [124].

**Corrélation séquentielle sur un nano-objet unique.** Dans cette approche, l'étude optique et l'étude structurale se font sur le même nano-objet. Un exemple de corrélation TEM- $\mu$ PL faite au niveau de nano-objets unique est illustrée dans le chapitre 1 de ce mémoire, concernant l'effet de la contrainte exercée par une coquille d'AlN sur le cœur en GaN dans des nanofils hétérostructurés [22]. Le développement des études corrélatives structurales/optiques basées sur l'application de la SAT sera discuté dans ce chapitre, dans les parties 4.3 et 4.4.

**Corrélation in situ.** Ce dernier type de corrélation s'effectue grâce à un instrument dédiée qui combine des capacités d'analyse structurale et de spectroscopie optique. La spectroscopie de Cathodoluminescence (CL) dans un microscope électronique (SEM ou TEM) est probablement l'exemple le plus répandu de telle approche. L'objectif principal de mon projet de recherche au GPM est la démonstration de l'approche corrélative in-situ dans une Sonde Atomique Tomographique

combinée avec un banc de Spectroscopie de micro-Photoluminescence. Les résultats préliminaires relatives à cet instrument nouveau seront montrés et discutés dans le chapitre 5.

## 4.2. Correction des biais statistiques dans un alliage désordonné (AlGaN)

Dans cette section, la spectroscopie de photoluminescence est mise au service de la compréhension des biais de mesure de composition dans la SAT, avec le but de les corriger. L'étude concerne spécifiquement l'AlGaN, mais elle peut être transposée sans trop de difficulté à d'autres systèmes d'alliages aléatoires. Le système étudié est la structure à multi-puits quantiques GaN et barrières en  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  déjà introduit dans le chapitre 3 (fig. 3.6). On connaît la composition de ces barrières par diffraction des rayons X (XRD, *X-ray diffraction*). Nous allons considérer surtout les propriétés optiques des barrières, tandis que celles des puits quantiques seront mentionnées juste vers la fin.

### 4.2.1. Conséquences de la perte d'information sur un jeu de données de SAT

Les propriétés d'un jeu de données de SAT biaisé peuvent être étudiées par simulation, en construisant un « comparateur numérique » [26]. Dans le cas présent, des sous-volumes de taille  $5 \times 5 \times 10 \text{ nm}^3$  de réseau d' $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  ont été simulés en attribuant à chaque site pour élément III un atome d'Al ou de Ga avec, respectivement 0.25 ou 0.75 de probabilité. Par la suite, l'azote n'est pas pris en compte pour souci de simplicité car sa proportion est connue a priori [125]. Les positions des atomes dans le cristal simulé peuvent d'ailleurs être perturbées ad hoc, pour rapprocher le jeu de données à un sous-volume reconstruit après une analyse de SAT.

**Echantillonnage des données.** Lorsqu'on se pose le problème d'analyser les propriétés statistiques d'un de tels jeux de données, on peut analyser la fraction de site de deux façons différentes

(i) On détermine un nombre d'atomes  $N_{bin}$  par intervalle (voxel) constant. La taille du voxel est donc laissée libre de s'adapter, selon les contraintes imposées (par exemple, on peut imposer des voxels

ayant une section fixe et la dimension perpendiculaire à cette section libre de s'adapter). L'analyse de la distribution de fréquence de la fraction de site est alors décrite par une loi binomiale :

$$P_0(y = n_{Al}/N_{bin}) = P(n_{Al}; \langle y \rangle, N_{bin}) = \binom{N_{bin}}{n_{Al}} \langle y \rangle^{n_{Al}} (1 - \langle y \rangle)^{N_{bin} - n_{Al}} \quad (4.1)$$

où  $n_{Al}$  est le nombre d'atomes d'Al présent dans un voxel et  $\langle y \rangle$  est la fraction de site moyenne. La fraction de site dans un voxel est exprimée comme variable aléatoire  $y = n_{Al}/N_{bin}$ . Il devient donc simple de tester si l'alliage est aléatoire, par exemple à travers un test du  $\chi^2$ . Cependant, la variabilité de la taille du voxel rend ce schéma d'échantillonnage peu pratique pour la construction de cartes de fraction de site.

(ii) Alternativement, on peut échantillonner dans des voxels de volume constant. Cette procédure est mieux adaptée à la définition de cartes de fraction, mais elle présente le désavantage que le nombre d'atomes par voxel n'est pas constant. On peut toutefois faire l'hypothèse que le nombre moyen d'atomes par voxel  $\langle N_{bin} \rangle$  ne fluctue pas trop dans le jeu de données.

#### 4.2.2. Propriétés statistiques d'un alliage désordonné analysé par SAT

Si l'on connaît la position de tous les atomes d'élément III dans le réseau, la fraction de site peut être définie avec la plus grande justesse possible. Dans le cas de voxels cubiques d'1 nm de côté, la quantité d'atomes contenue est  $\langle N_{bin}^{ref} \rangle = 40$ . Comme reporté dans la fig. 4.1-(a), la fraction moyenne est de  $\langle y \rangle = 0.25$ , et la distribution est assez proche de la distribution binomiale de référence :

$$P^{ref}(y) = P(n_{Al}; \langle y \rangle, \langle N_{bin}^{ref} \rangle) \quad (4.2)$$

même si la distribution simulée ne passe pas le test du  $\chi^2$  par rapport à  $P^{ref}(y)$ .

Le cas où le rendement de détection est inférieur à 1 mais reste le même pour Al et Ga peut être simplement simulée en éliminant du jeu de données une portion  $(1-\eta)$  d'atomes. Dans le cas avec  $\eta=0.2$  la distribution résultante est reportée dans la fig. 4.1-(b). Le nombre moyen d'atomes per voxel s'échelonne avec le rendement, ( $\langle N_{bin}^{bias} \rangle = 9$ ), ce qui permet de définir la distribution binomiale associée

$$P^{bias}(x) = P(n_{Al}; \langle x^{bias} \rangle, \langle N_{bin}^{bias} \rangle) \quad (4.3)$$

L'écart type des fluctuations dépend également du rendement. Dans le cas d'une distribution binomiale, il prend la forme ci-dessous:

$$\sigma_y^{bin} = \sqrt{\frac{\langle y \rangle (1 - \langle y \rangle)}{\langle N_{bin} \rangle}} = \sqrt{\frac{\langle y \rangle (1 - \langle y \rangle)}{\langle N_{bin}^{ref} \rangle \eta}} \quad (4.4)$$

Ceci montre que l'amplitude des fluctuations croit lorsque le rendement baisse.

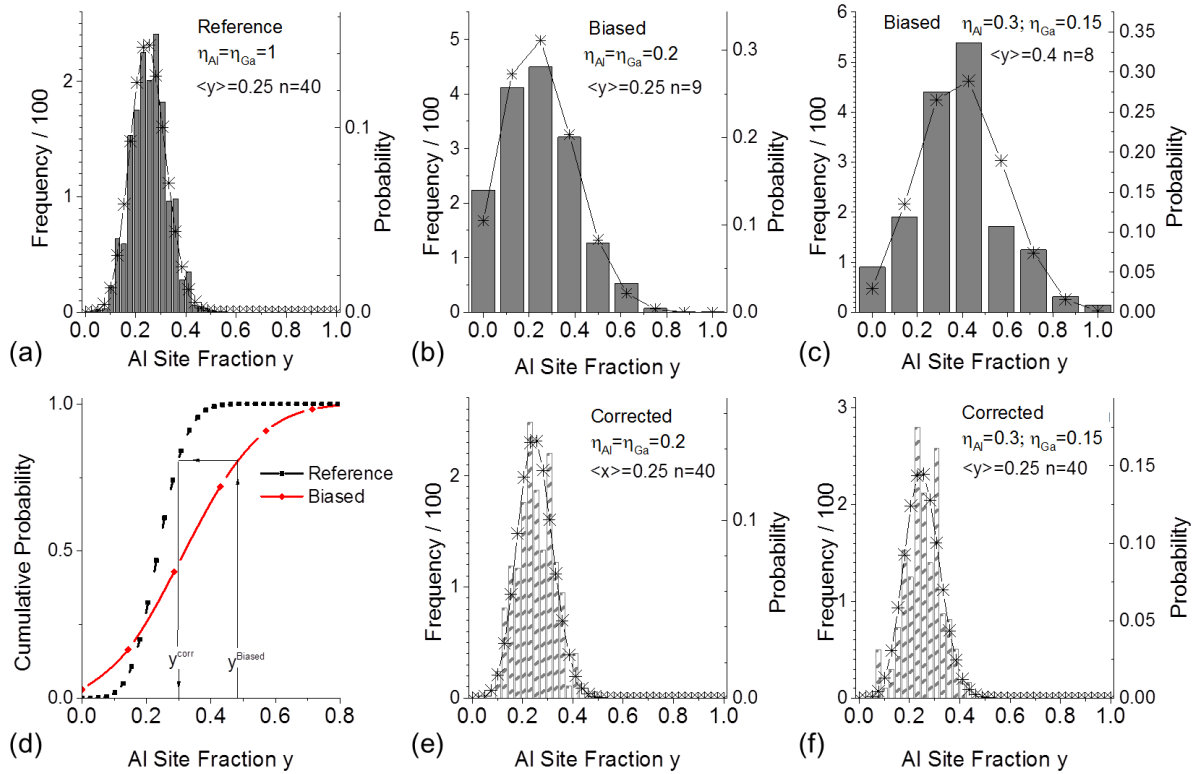


Fig. 4.1. Distributions statistiques de jeux de données de SAT générés numériquement pour un alliage désordonné  $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ , avec les atomes échantillonnés dans des éléments de volume (voxels) de  $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$ . Dans chaque diagramme, les colonnes correspondent à la distribution statistique des données simulées, et les étoiles correspondent à la distribution binomiale associée. (a) Jeu données de référence (rendement de détection  $\eta_{Al} = \eta_{Ga} = 1$ ) et distribution binomiale associée  $P^{ref}(y, \langle y \rangle = 0.25, \langle N_{bin}^{ref} \rangle = 40)$  (b) Jeu de données

biaisé avec  $\eta_{Al} = \eta_{Ga} = 0.2$ , et distribution binomiale associée  $P^{bias}(y, \langle y \rangle = 0.25, \langle N_{bin}^{ref} \rangle = 9)$  (c) Jeu de données biaisé avec  $\eta_{Al} = 2\eta_{Ga} = 0.3$ , et distribution binomiale associée  $P^{bias}(y, \langle y \rangle = 0.4, \langle N_{bin}^{ref} \rangle = 8)$ ; (d) Représentation schématique de l'algorithme de correction basé sur les fonctions de partition interpolées pour la distribution binomiale de référence (carrés noirs) et biaisée (cercles rouges) (e) Distribution corrigée issue du jeu de données avec  $\eta_{Al} = \eta_{Ga} = 0.2$ , comparée avec la binomiale de référence; (f) Distribution corrigée issue du jeu de données avec  $\eta_{Al} = 2\eta_{Ga} = 0.3$ , comparée avec la binomiale de référence.

Lorsque le rendement de détection dépend de l'espèce chimique, le jeu de donnée simulé peut reproduire cette situation si l'on en élimine une fraction  $(1-\eta_i)$  des atomes du type  $i$ . Un exemple d'analyse de distribution de fréquence est montré dans le diagramme de fig. 4.1-(c) pour le cas  $\eta_{Al}=2\eta_{Ga}=0.3$ . Dans le cas d'un rendement spécifique, la fraction de site moyenne est biaisée, et elle change comme

$$\langle y^{bias} \rangle = \frac{\langle y \rangle}{\langle y \rangle \left(1 - \frac{\eta_{Ga}}{\eta_{Al}}\right) + \frac{\eta_{Ga}}{\eta_{Al}}} \quad (4.5)$$

L'écart type de ces distributions est proche de celui de la distribution binomiale associée:

$$\sigma_y^{bin} = \sqrt{\frac{\langle y^{bias} \rangle (1 - \langle y^{bias} \rangle)}{\langle N_{bin} \rangle}} = \sqrt{\frac{\langle y^{bias} \rangle (1 - \langle y^{bias} \rangle)}{\langle N_{bin}^{ref} \rangle [\eta_{Al} \langle y \rangle - \eta_{Ga} (1 - \langle y \rangle)]}} \quad (4.6)$$

On voit donc qu'un rendement spécifique se traduit, pour un échantillonnage à taille de voxel constante, en une mesure erronée de la fraction de site moyenne et en une augmentation de l'amplitude des fluctuations.

### 4.2.3. Correction statistique de jeux de données de SAT

Le protocole de correction vise à récupérer les propriétés statistiques d'une distribution biaisée tout en gardant ses caractéristiques spatiales, c'est à dire les positions des minima et des maxima locaux. Pour récupérer à la fois la moyenne et l'écart type, il n'est pas possible de simplement renormaliser la fraction de site par un facteur. Dans le protocole de correction proposé, la fraction de site



moyenne  $\langle y^{bias} \rangle$  et le nombre moyen d'atomes par voxel  $\langle N_{bin}^{bias} \rangle$  sont connus. Il est donc possible de définir une distribution binomiale associée et sa fonction de partition.

De même, la distribution binomiale de référence est utilisée pour obtenir une fonction de partition de référence interpolée. Les fonctions de partition des jeux de données biaisés et de référence, interpolées pour obtenir une allure strictement croissante, sont reportées dans le diagramme de fig. 4.1-(d). On utilise donc les fonctions de partitions interpolées pour définir la correction de la fraction de site mesurée localement dans chaque voxel centré sur la positon  $r$ , selon le schéma visualisé graphiquement dans la fig. 4.1-(d) (pour les détails mathématiques, voir la ref. [126]). L'application de ce protocole de correction permet de rendre les distributions biaisées similaires à celle de référence, comme visible dans les diagrammes de fig. 4.1-(e,f,g). Toutefois, lorsque le rendement devient très bas, le protocole de correction ne peut pas complètement rapprocher les moyennes et les écarts types aux valeurs de référence. Le protocole de correction peut s'appliquer aux données simulées comme aux données expérimentales.

#### 4.2.4. Récupération des valeurs d'énergie de transition et de localisation

Dans le cadre de l'approximation de masse effective, les propriétés optoélectroniques d'un alliage peuvent être extraites assez simplement d'une carte 3D de fraction de site. Les détails du calcul ne seront pas repris ici car dûment décrits dans plusieurs références [126], [127]. Une fois que l'on connaît les énergies des états fondamentaux des électrons  $E_{e1}$  et des trous  $E_{hh1}$ , l'énergie de la PL est définie comme

$$E_{PL} = E_{e1} - E_{hh1} - E_X \quad (4.7)$$

où  $E_X = 25 \cdot (1-y) + 55 \cdot y$  meV est l'énergie de liaison de l'exciton [54] [55]. L'énergie de localisation est un paramètre qui peut être extrait à partir du diagramme qui reporte l'énergie de pic de la PL en fonction de la température [126]. D'un point de vue microscopique, mais aussi dans le cadre du calcul de masse effective, elle peut être définie par rapport à l'énergie moyenne de la bande de valence des trous lourds (qui peut être placée à  $\langle E_{HH} \rangle = 0$ )<sup>13</sup>:

$$E_{loc} = \langle E_{HH} \rangle - E_{hh1} = -E_{hh1} \quad (4.8)$$

---

<sup>13</sup> Les électrons ne se localisent que très faiblement à cause de leur faible masse effective

La fig. 4.2-(a) montre comment les énergies de transition (on ne considère ici que les états fondamentaux) calculées sur 19 sous-volumes reconstruits en SAT et élaborés selon le protocole de correction (histogramme à barres pleines) se compare avec le spectre de PL des barrières collecté à T=4K. L'accord entre le spectre expérimental et l'histogramme des transitions fondamentales est très satisfaisant. Le fait de n'avoir considéré que les transitions fondamentales se traduit d'ailleurs en une meilleure adaptation de l'histogramme à la partie à basse énergie du pic de la PL, tandis que la partie à plus haute énergie n'est pas reproduite. A titre de comparaison, on a reporté ici également l'histogramme des énergies de transition obtenues après une simple renormalisation de la carte de fraction de site

$$y^{renorm} = y^{bias} \langle y^{corr} \rangle / \langle y^{bias} \rangle \quad (4.9)$$

(barres à traits diagonaux) : cette procédure simplifiée donne un résultat beaucoup moins satisfaisant, car elle ne réduit pas suffisamment l'amplitude des fluctuations de l'alliage. C'est la même raison pour laquelle les énergies de localisation calculées après correction statistique sont assez proches de la valeur extraite de l'analyse de la PL en fonction de la température (fig. 4.2-(b)), tandis qu'elles sont largement surestimées après simple renormalisation.

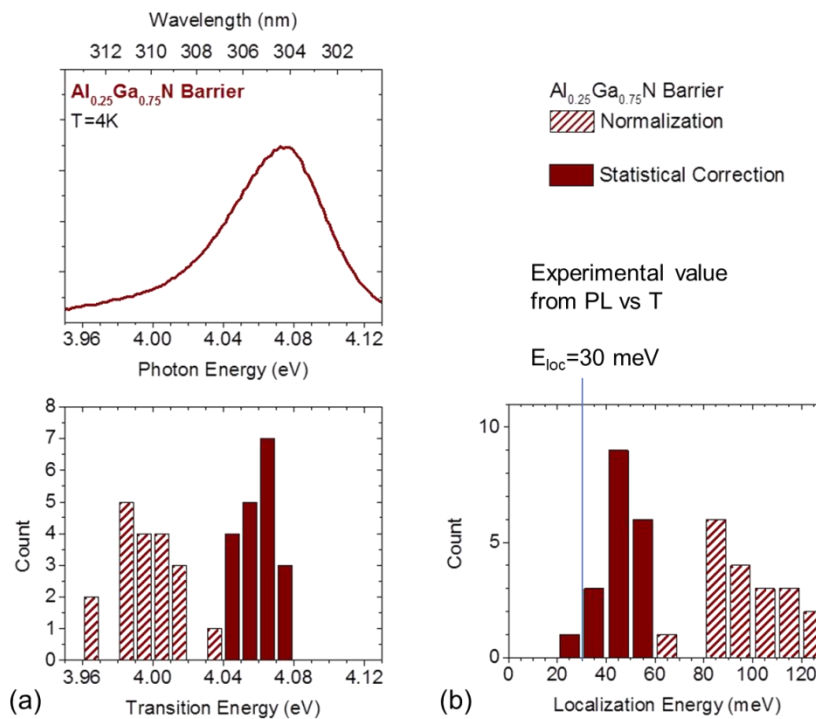


Fig. 4.2. (a) Spectre de photoluminescence enregistré à 4 K de barrières d'  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  (en haut) et histogramme des énergies des transitions excitoniques entre les états fondamentaux des trous lourds et des électrons, calculées sur la base des cartes 3D de composition extraites de 19 jeux de données de SAT (en bas). (b) Histogrammes des énergies de localisation. Pour chaque histogramme, les colonnes pleines et les colonnes à motifs diagonaux correspondent à l'application de l'algorithme de correction statistique voire d'une simple normalisation (expression (4.9)) aux cartes de composition 3D, respectivement.

#### 4.2.5. *Résumé et indications pour les études de SAT*

Les résultats de ce chapitre indiquent d'abord qu'il faut adopter une extrême prudence lorsqu'on veut utiliser les données de SAT pour extraire des informations concernant les propriétés fonctionnelles (ici, optiques) d'un alliage. On s'est posé dans le cas d'un alliage désordonné car il est le plus simple cas de figure qui peut être analysé avec des moyens statistiques tels l'analyse des distributions des fréquences. Dans ce chapitre et dans les publications relatives [126], [127] j'ai mis en évidence que le rendement de détection inférieur au 100% se traduit en une amplification des fluctuations d'alliage. De plus, des rendements de détection spécifiques pouvant donner lieu à une mesure de composition moyenne qui n'est pas juste, il devient extrêmement critique d'utiliser les cartes de composition pour calculer les propriétés optiques de l'alliage. En revanche, j'ai montré aussi que les cartes de composition biaisées peuvent être corrigées en tenant compte des propriétés statistiques des distributions hypothétiques que l'on obtiendrait avec le 100% de rendement pour chaque espèce. La méthode développée pourrait être appliquée à l'analyse d'autres alliages semiconducteurs désordonnés, comme par exemple le  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  avec une composition  $y$  arbitraire, mais également d'autres systèmes composés IV-IV, III-V ou bien II-VI. On doit quand même souligner que cet algorithme de correction ne s'applique qu'au cas d'un alliage aléatoire. L'analyse des hétérostructures doit encore se faire avec les biais de composition, ou avec des corrections moins performantes du point de vue statistique. Un exemple de cela est reporté dans la fig. 4.3 qui montre l'issue du calcul des énergies de transition radiative dans les puits quantiques GaN/AlGaN du système illustré dans la fig. 3.6 (les barrières sont donc les mêmes traitées dans ce chapitre). Dans ce diagramme, les énergies de transition ont été calculées sur la base de cartes 3D de composition simplement normalisées, car le profil complexe de composition le long de la direction de croissance n'est pas compatible avec l'hypothèse de distribution désordonnée de l'alliage sur laquelle le protocole de correction se base. On constate donc que les calculs des transitions s'approchent moins

bien des spectres de PL que dans le cas de l'alliage désordonné. Ce problème sera traité plus en détail dans les parties suivantes, qui traitent la corrélation effectuée sur des nanoobjets uniques.

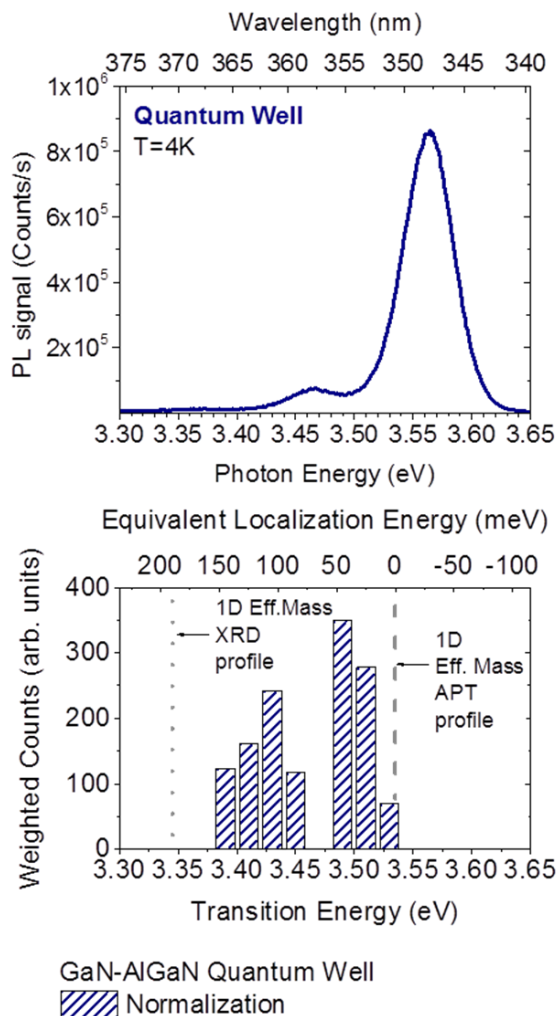


Fig. 4.3. Spectre de photoluminescence acquis à 4 K d'un système de multi-puits quantiques GaN/AlGaN (en haut) et histogramme des énergies de transition calculées sur la base 16 cartes 3D de composition définies sur des sous-volumes reconstruits par SAT (en bas) et normalisées selon l'expression (4.9) pour obtenir une composition  $y=0.25$  dans les barrières. Pour ce système, l'énergie de localisation (abscisses supérieures) est définie comme la différence entre le niveau fondamental calculé sur un profil 1D de composition à travers les QWs et l'énergie calculée sur la carte 3D.

### 4.3. Etude de puits quantiques InGaN/GaN

Le système des puits quantiques InGaN/GaN est de grand intérêt technologique, car il constitue la région active des diodes électroluminescentes (light-emitting diodes, LEDs) III-N émettant de la lumière verte, bleue ou ultraviolette. Les LEDs pour l'éclairage exploitent la possibilité de convertir une partie de la lumière émise (UV, bleue ou violette) en lumière à plus faible énergie) à l'aide d'une couche de phosphores, ce qui produit un spectre blanc. Les QWs InGaN/GaN ont été étudiés par SAT depuis 2007 surtout au sein des programmes conjoints des équipes britanniques d'Oxford (A. Cerezo, G.W.D. Smith) et Cambridge (R. Oliver, C. Humphreys). Ces recherches, effectuées par approche

corrélative statistique, ont abouti à des résultats marquants, expliquant les mécanismes de localisation [128] des porteurs dans ces systèmes, que ce soit dans des QWs polaires[99], [100], [129] ou non-polaires[130], [131]. Dès mon arrivée au GPM Rouen, j'ai considéré le système QWs InGaN/GaN comme un potentiel candidat pour démontrer la faisabilité d'une approche corrélative. Dans le cadre de la thèse de L. Mancini nous avons étudié des échantillons de microfils élaborés par épitaxie métalorganique en phase vapeur (*metal-organic chemical vapor deposition*, MOCVD) au sein de l'équipe de C. Durand et J. Eymery au CEA-INAC à Grenoble. Ces systèmes contiennent plusieurs puits quantiques InGaN/GaN qui se disposent lors de la croissance sur les surfaces latérales et supérieure du fil, dont l'axe coïncide avec l'axe cristallographique *c*. Les QWs déposés sur la partie supérieure du fil ont donc les interfaces définies sur le plan *c* et sont polaires, tandis que ceux déposés sur les surfaces latérales ont les interfaces définies sur le plan *m* et sont ainsi non-polaires. Ces systèmes à multi-QWs ont été utilisés comme briques de base pour la démonstration de LEDs à microfil unique [132], [133], de LEDs à matrices de microfils, de LEDs flexibles [134] et de plateformes intégrées émetteur-détecteur[11].

#### ***4.3.1. Propriétés optiques au niveau du nano-objet***

Les propriétés optiques des multi-QWs InGaN/GaN dans les microfils ont été étudiés par  $\mu$ PL. La figure 4.4 compare les spectres de  $\mu$ PL issus de deux fils entiers (partie supérieure, lignes rouge et verte) avec les spectres issus d'un nano-cylindre de 500 nm de diamètre provenant d'un microfil nommé C et d'une pointe d'émission de champ de  $\sim 100$  nm de diamètre provenant d'un autre microfil, nommé E. Ces deux nano-objets ont été préparés par usinage FIB et contiennent seulement des QWs non polaires. Malgré le fait que le faisceau laser utilisé pour l'excitation soit focalisé sur une région d'environ  $1 \mu\text{m}$  de diamètre et absorbé par le fil sur une profondeur d'à peu près la même taille, les spectres obtenus en excitant des nanofils entiers sont constitués de larges bandes, d'où il est difficile d'extraire de l'information sur les mécanismes de recombinaison des porteurs. En revanche, les spectres du nano-cylindre (ligne noire) et de la pointe d'émission de champ (ligne jaune) montrent clairement des émissions discrètes, où des raies fines de largeur autour de 5 meV peuvent être distinguées. Ces émissions sont distribuées dans un intervalle assez large, de 2.9 eV à 3.3 eV, ce qui indique une forte inhomogénéité de la composition et/ou de la morphologie des QWs. La différence entre les spectres des microfils et les spectres des nano-objets est due au petit volume excité dans ces derniers. On remarque également une significative diminution du rapport signal/bruit

lorsque le volume de l'objet analysé diminue, ce qui est d'un côté attendu du fait du plus faible volume excité, mais qui pourrait être dû également à l'augmentation de la recombinaison non-radiative des porteurs aux surfaces latérales du nano-objet. L'interprétation de ces spectres de  $\mu$ PL de nano-objets pourra être faite par la suite. Le cylindre de 500 nm de diamètre issu du microfil C a été ensuite affiné au FIB et analysé en séquence par STEM et SAT, tandis que la pointe d'émission de champ issue du microfil E a été analysée en SAT directement après l'étude optique.

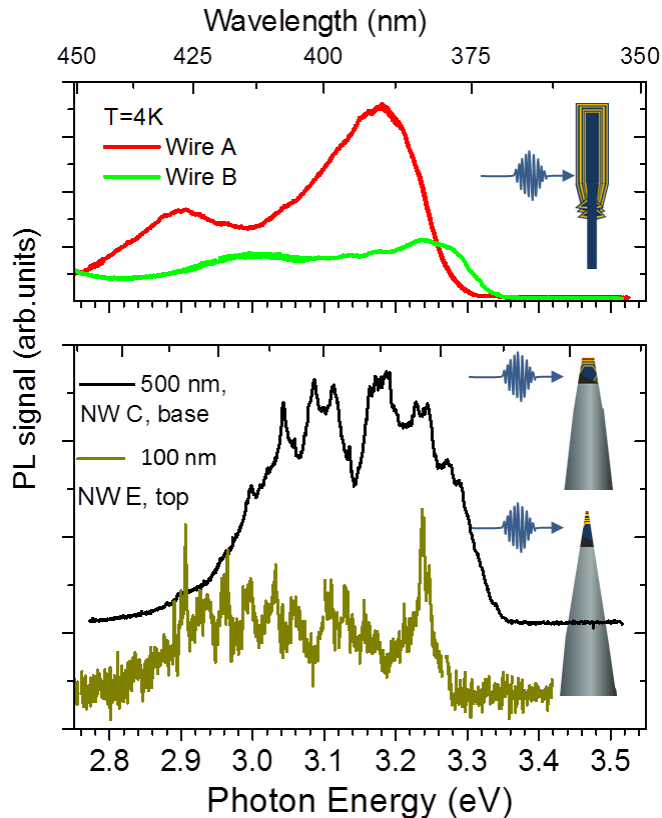


Fig. 4.4. Spectres de  $\mu$ PL obtenus à partir d'un échantillon de microfils cœur coquille contenant 20 puits quantiques InGaN/GaN. Dans la partie supérieure de la figure, les spectres issus de deux microfils entiers sont constitués d'une large bande qui moyenne les émissions des puits. Dans la partie inférieure, les spectres de  $\mu$ PL d'un cylindre de  $\sim$ 500 nm de diamètre (ligne noire) et d'une pointe d'émission de champ de  $\sim$ 100 nm de diamètre (ligne jaune) préparés par FIB montrent clairement l'apparition de raies fines dispersées dans l'intervalle 2.9 eV – 3.3 eV.

#### 4.3.2. Microscopie électronique en transmission

La fig. 4.5 montre des images STEM HAADF d'une pointe d'émission de champ contenant des QWs InGaN/GaN. Les QWs d'InGaN peuvent être facilement identifiés comme des sections de contraste plus lumineuses. L'épaisseur typique de la barrière est de  $23 \pm 2$  nm. D'autres lignes lumineuses se propagent le long de toute la structure perpendiculairement au plan des QWs. Ces raies sont identifiées par des STEM à haute résolution (HR) le long de l'axe de zone a [11-20] (fig. 4.5-(b,c)),

comme des fautes d'empilement (SFs) qui se comportent comme des insertions cubiques dans la matrice de wurtzite hexagonale (WZ). L'origine de ces défauts est liée à l'accumulation de la contrainte et de la relaxation plastique qui s'instaure durant la croissance [135], [136]. Une autre image STEM d'une pointe d'émission de champ est reportée dans la fig. 4.6-(a). Cette image a pu être par la suite utilisée pour effectuer la corrélation entre STEM et SAT sur une pointe unique.

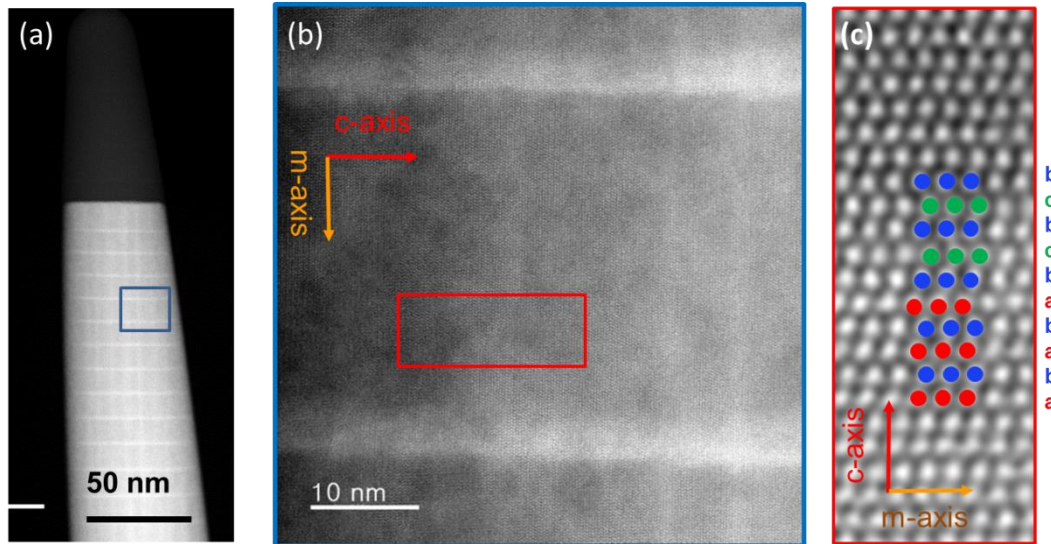


Fig. 4.5. (a) Image STEM d'une pointe d'émission de champ observée le long de l'axe de zone [11-20]. (b) Zoom de la région encadrée en bleu dans (a). Le contraste clair du signal HAADF montre les puits quantiques dans la direction horizontale et d'autres bandes verticales. (c) Dans cette image à haute résolution, les bandes claires verticales visibles en (b) s'avèrent être des fautes d'empilement, comme indiqué par le schéma superposé.

### 4.3.3. Sonde Atomique Tomographique

Une grande quantité d'informations sur le système multi-QW a été obtenue par SAT. La fig. 4.6-(b) montre la position reconstruite en 3D de 10% des atomes d'In détectés. L'image de reconstruction la plus à gauche est orientée de manière à montrer la correspondance avec l'image STEM de la partie (a). Un total de 16 QWs sur 20 ont été imagés par SAT. L'image STEM a d'ailleurs permis la meilleure reconstruction possible. La comparaison entre STEM et SAT montre plusieurs caractéristiques intéressantes: les QWs apparemment plus épais trouvés dans l'axe de la zone particulière adoptée pour l'imagerie STEM apparaissent en SAT comme QWs courbés d'épaisseur comparable à celui des autres. En outre, la distribution de l'In dans les QWs n'est pas uniforme: des bandes riches en In



dirigées approximativement le long de l'axe  $a$  apparaissent, avec des positions corrélées entre les QWs voisins, comme si elles se propageaient le long de l'axe  $m$ . Ceci peut être visualisé qualitativement soit en traçant la distribution 3D des atomes In ou en calculant la carte 2D de fraction de site II d'In en moyenne sur l'épaisseur d'une boîte rectangulaire contenant l'ensemble QW (fig. 4.6-(c)). La fraction de site d'In réelle peut d'ailleurs être mesurée en 3D (fig. 4.6-(d)), relative à la QW # 12, mais des conclusions similaires s'appliquent aux autres QWs). Les mesures indiquent que la fraction de site maximale d'In est d'environ 20% [110]. Les bandes riches en In sont alignées dans la même orientation des intersections entre les fautes d'empilement et les QWs. Nous remarquons également que la distribution de l'In dans les QWs non exposées au faisceau d'électrons dans le STEM mais imagés par SAT est similaire aux QWs imagés par STEM et SAT, indiquant que l'exposition au faisceau d'électrons était suffisamment courte pour ne pas induire une décomposition de l'alliage [137].

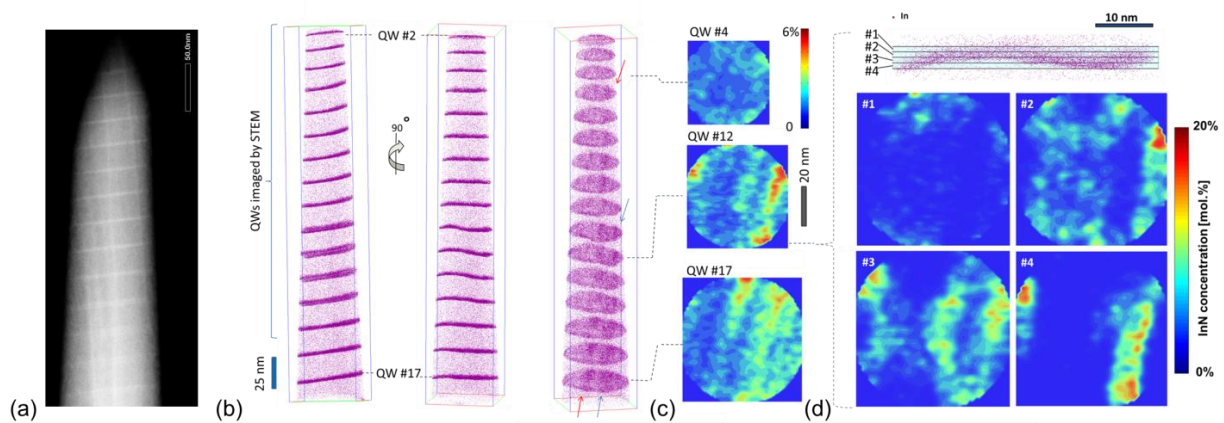


Fig. 4.6. (a) Image STEM de la pointe issue du microfil C, contenant des QWs InGaN/GaN ; (b) Reconstruction 3D des positions des atomes d'In présents dans la même pointe après analyse SAT ; (c) Analyse 2D de la fraction de site d'In mesurée sur des volumes d'épaisseur de 8 nm contenant les trois QWs #4, # 12 et #17. On remarquera que la fraction de site d'In est sous-estimée car l'épaisseur des QWs est inférieure à 8 nm. (d) Fraction de site d'In fraction calculée sur des sous-volumes de 1 nm d'épaisseur traversant le PQ #12.

#### 4.3.4. Corrélation

Les propriétés structurales et optiques des pointes contenant les QWs InGaN/GaN ont été corrélées par des calculs de masse effective à 1 bande en utilisant le logiciel commercial Nextnano ++ [138].



Les calculs et le spectre de PL montrés ici sont relatifs à l'analyse d'une pointe unique, dont on a pu imager 6 QWs en SAT. Après avoir testé l'approche sur des profils de composition simplifiés, nous avons calculé les états électron-trou directement en utilisant cartographies chimiques tridimensionnelles mesurées par SAT, soit sans introduire de défauts (fig. 4.7-(a,bas)), soit en introduisant artificiellement une SF comme un plan de bande interdite réduite ( $E_g=3.41$  eV dans le GaN) d'épaisseur 0,5 nm le long des bandes riches en In (fig. 4.7-(a,haut)).

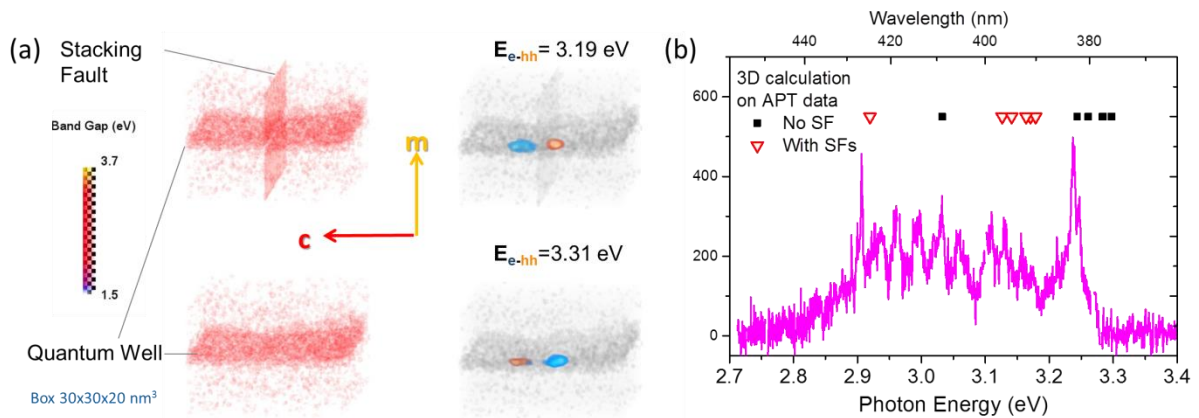


Fig. 4.7. Calcul des énergies de transition dans le cadre du modèle de masse effective et corrélation avec les propriétés optiques de la pointe issue du microfil E. (a, gauche) bord de bande dans un volume reconstruit en SAT est représenté, (a, droite) densités de probabilité des niveaux électron-trou. Dans la partie basse de (a) le calcul est fait sur un puits quantique inhomogène, tandis que dans la partie haute une faute d'empilement a été superposée à une zone de haute densité d'In. (b) Spectre de  $\mu$ PL de la pointe extraite du microfil E et énergies des transitions calculées sur à partir des reconstructions APT sans tenir compte (carrés noirs) ou tenant compte (triangles rouges) de la présence de fautes d'empilement.

Les résultats de ces calculs sont reportés dans la fig. 4.7-(b). Les énergies de transition calculées sur les cartes 3D issues de l'analyse SAT auxquelles on a rajouté l'effet d'une faute d'empilement alignée sur les régions riches en In sont en très bon accord statistique avec les pics d'émission de la PL de la même pointe [109].

#### 4.4. Etude de Boîtes Quantiques GaN/AlN

Les BQs de GaN sont étudiées surtout pour leur potentielle application comme sources de photons uniques ultra-purs et/ou produits à haute température [139], [140]. Il est connu que les propriétés structurales d'une BQ ont une forte influence sur les paramètres des photons émis. Il devient donc important de pouvoir établir une corrélation entre la morphologie 3D d'une BQ et sa signature optique. Du point de vue méthodologique, d'ailleurs, la BQ représente un système modèle, car les fonctions d'onde sont confinées dans un volume de taille de quelques nanomètres. On peut donc considérer la possibilité d'isoler une BQ unique dans une pointe d'émission de champ, pour aboutir à une corrélation ultime. Un système de BQs GaN/AlN a été étudié dans le cadre de la thèse de Lorenzo Mancini. Le système consiste en 30 périodes de couches de BQs de GaN séparées par des barrières d'AlN de 3 nm d'épaisseur, élaborés le long de l'axe c du cristal par épitaxie à jets moléculaires assistée par plasma (*Plasma-assisted molecular beam epitaxy*, PAMBE). Les conditions de croissance sont telles à exclure la possibilité d'interdiffusion de Al / Ga entre les BQs et la matrice. Des pointes d'émission de champ optiquement actives telles que celle indiquée dans la fig. 4.8-(a) ont été préparées par usinage annulaire FIB standard.

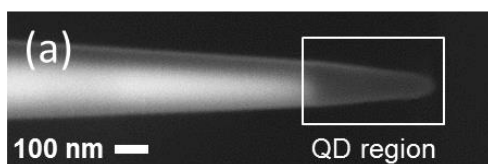
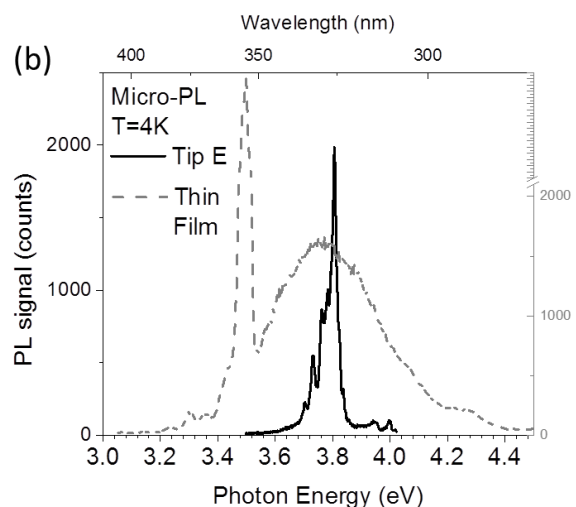


Fig. 4.8. (a) Image MEB d'une pointe d'émission de champ contenant des BQs sur l'apex (b) Spectres de  $\mu$ PL de l'échantillon planaire contenant les BQs (ligne grise) et de la pointe d'émission de champ reportée en (a).



Le tableau 4.1 reporte la liste des pointes analysées et les techniques d'analyse appliquées à chacune. Dans un cas, une corrélation  $\mu$ PL/SAT a pu être établie. Dans deux cas on a obtenu une corrélation  $\mu$ PL/STEM(ET). Le seul cas indiqué comme corrélation triple  $\mu$ PL/STEM/SAT n'est valable que pour une seule BQ imagée par SAT avant la fracture de la pointe. A présent, il reste extrêmement difficile qu'une pointe survive le long de trois analyses différentes.

Tableau 4.I. Liste des pointes d'émission de champ contenant des BQs GaN/AlN et techniques appliquées à leur analyse

Pointe	$\mu$ PL	STEM (ET)	SAT
A	X		X
B,C			X
D, F	X	X	
<u>E</u>	X	X	X
G-Q	X		

#### 4.4.1. Propriétés optiques des pointes d'émission de champ

Les propriétés d'émission optique des BQs GaN / AlN ont été étudiées par  $\mu$ PL à une température de 4 K. La fig. 4.8-(b) reporte les spectres  $\mu$ PL acquis à partir de l'échantillon sous forme de couches minces (en gris) et de la pointe E (en noir). Le spectre des couches minces contient deux contributions principales: le pic principal de basse énergie provient de la couche de GaN, tandis que la contribution des BQs est une large bande dont le pic est  $E = 3.76$  eV. On voit qu'on gagne nettement de l'information si l'on analyse une pointe. Le spectre de la pointe E présente des raies fines (la largeur de raie étant limitée par la résolution spectrale), réparties dans l'intervalle d'énergie 3,65-4 eV et attribuées à l'émission d'excitons générés dans des BQs uniques. Ces spectres montrent qu'au moins un sous-ensemble de BQs dans la pointe est optiquement actif même après la préparation FIB. Ceci est expliqué par le confinement des porteurs dans les BQs, suffisamment éloignés des régions endommagées à la surface par le FIB. La dispersion en énergie des pics est très probablement liée à la dispersion en taille des BQs. Cette dispersion est reportée pour un total de 15 pointes dans l'histogramme de fig. 4.9-(d).

#### 4.4.2. Emission multi-excitonique

Dans la section précédente on a vu que le système BQs GaN/AlN s'avère résistant vis-à-vis de l'action du FIB. Un résultat encore plus encourageant a été qu'une des pointes contenant des BQs GaN/AlN,

la pointe D, a montré la présence d'une cascade biexciton-exciton, ce qui signifie que les BQs contenues dans des pointes fabriquées par FIB pourraient être potentiellement utilisées comme sources de photons uniques. Dans la fig. 4.10-(a) le processus de cascade biexcitonique est succinctement schématisé : lorsque la puissance du laser d'excitation est suffisamment élevée, deux paires électron-trou sont générées et se lient en un biexciton, qui peut relaxer vers un exciton simple en émettant un photon d'énergie  $h\nu_{xx}$  ; ensuite, l'exciton peut recombiner vers l'état fondamental en émettant un photon d'énergie  $h\nu_x$ , l'énergie de liaison du biexciton étant la différence  $B_{XX} = h\nu_{xx} - h\nu_x$ . Dans la partie (b) on montre les spectres  $\mu$ PL obtenus sous des impulsions laser à puissance de  $2 \mu\text{W}$  (ligne verte) et de  $0.03 \mu\text{W}$  (ligne noire). À faible puissance laser, seuls deux pics d'émission principaux peuvent être identifiés (indiqués par X à l'énergie  $h\nu_x = 3.638 \text{ eV}$ , avec largeur à mi-hauteur  $\Gamma_x = 3 \text{ meV}$  et X2 à  $E_{X2} = 3,709 \text{ eV}$ ,  $\Gamma_{X2} = 10 \text{ meV}$ ). A puissance laser supérieure un troisième pic est observé (XX à  $h\nu_{xx} = 3.668 \text{ eV}$ ,  $\Gamma_{XX} = 5 \text{ meV}$ ).

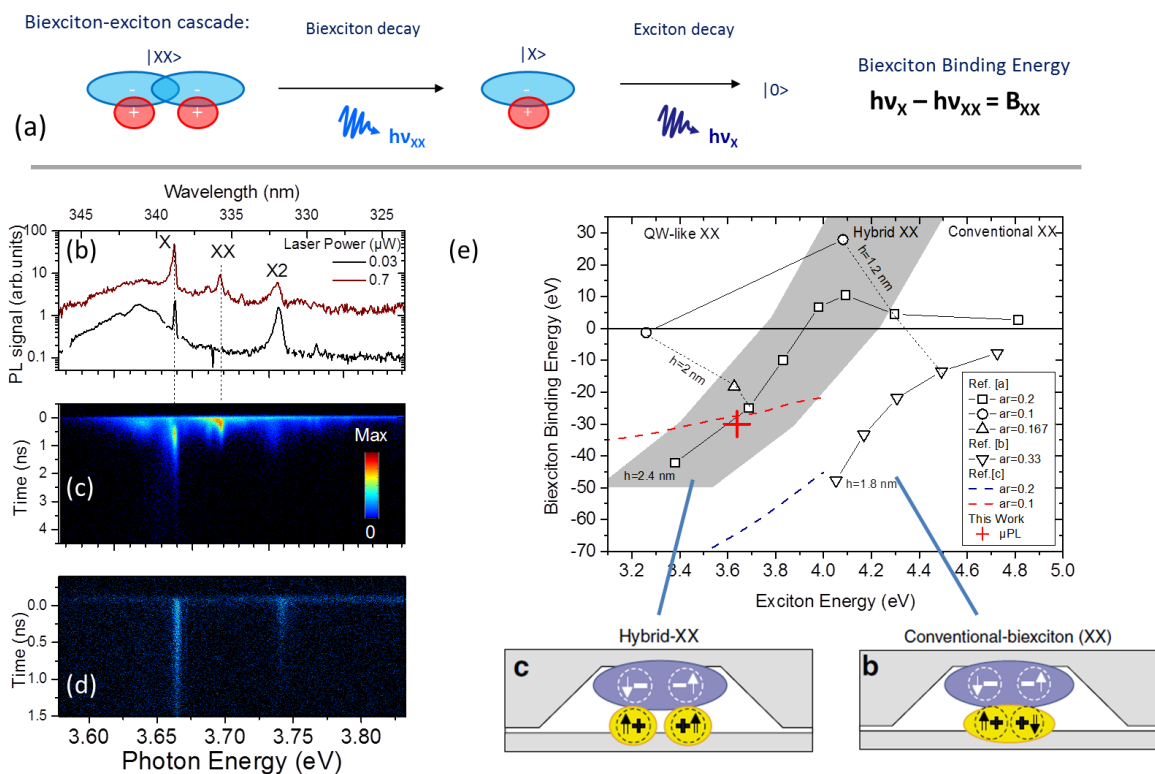


Fig. 4.10. Cascade biexciton-exciton dans les BQs GaN/AlN. (a) Schéma illustrant le processus de cascade biexciton-exciton (b) Spectres de  $\mu$ PL de la pointe D enregistrés à basse (ligne noire) et haute (ligne rouge) intensité d'excitation. (c,d) Spectres de  $\mu$ PL résolus dans le temps à haute (c) et basse (d) intensité d'excitation. (e) Diagramme corrélant l'énergie de liaison du biexciton (ordonnées) et l'énergie d'émission de l'exciton (abscisses) calculées dans la ref. [141] pour des BQs de tailles et de rapports d'aspects hauteur/diamètre

différents (symboles au bord noir). La croix rouge correspond aux quantités mesurées en (b). La zone grise du diagramme correspond au biexciton hybride, où les fonctions d'onde des trous sont spatialement séparées (schéma en bas à gauche) tandis que la zone à droite de la zone grise correspond à un biexciton conventionnel, où les fonctions d'onde des trous sont superposées spatialement (schéma en bas à droite).

Les fig. 4.10-(c) et -(d) montrent les acquisitions de la caméra à balayage de fente à la puissance laser incidente respectivement de  $0,7 \mu\text{W}$  et  $0,03 \mu\text{W}$ . Les données expérimentales indiquent clairement que le pic X a un comportement mono-exponentiel à faible puissance d'excitation, alors qu'il présente un maximum retardé suivi d'une queue quasi-exponentielle à haute puissance. Le pic XX, visible à haute puissance seulement, présente également un comportement mono-exponentiel. Ces observations constituent des forts indices que les pics XX et X sont issus d'une cascade biexciton-exciton. D'autres observations expérimentales corroborent cette attribution, à savoir : (i) les pics XX et X partagent la même polarisation optique (ii) le temps de déclin de XX,  $\tau_{XX}=0.26 \text{ ns}$ , est environ la moitié du temps de déclin de X,  $\tau_X=0.44 \text{ ns}$ ; (iii) l'intensité du pic X s'échelonne linéairement avec la puissance du laser d'excitation, tandis que l'intensité de XX s'échelonne avec le carré de la puissance du laser, et en général le comportement dynamique de ces deux raies spectrales peut bien être reproduit par un modèle de population aléatoire (*random population model*, [142], [143]) même lorsque l'intensité des deux pics s'approche de la saturation [144].

Du point de vue de la physique du système, nos observations sont intéressantes lorsque mises en corrélation avec l'analyse structurale, qui sera présentée dans la section suivante. Nos résultats peuvent être comparés avec ceux de travaux récents [141] portant sur des biexcitons non conventionnels dans des BQs III-N ayant un faible rapport hauteur / diamètre  $h/L = 0.1-0.2$ . Selon nos données, la relation entre l'énergie de l'exciton  $h\nu_X$  et l'énergie de liaison du biexciton  $B_{XX}$  (voir la fig. 4.10-(e)) indique que le biexciton formé est plutôt de caractère hybride (spin =  $\pm 3$ , avec des états de trou séparés spatialement) que de caractère conventionnel (spin = 0, avec des états de trous spatialement superposés). De plus, nos données supportent cette interprétation pour les BQs ayant des paramètres structurels et des signatures optiques différentes des BQs élaborées par épitaxie à jets moléculaires (MBE) et par épitaxie d'organométalliques en phase vapeur (MOVPE) rapportées dans la réf. [141]. Nous verrons que les analyses structurales indiquent que des mécanismes de localisation des niveaux des trous peuvent être identifiés dans ces structures, et ceci est bien consistant avec l'hypothèse des biexcitons hybrides.

### 4.4.3. Tomographie Electronique

La tomographie électronique (*electron tomography*, ET) permet d'établir les dimensions spatiales des hétérostructures, l'orientation et la symétrie du cristal, et l'éventuelle présence de défauts structuraux. Cette information est intéressante en soi, mais elle est également complémentaire à l'analyse en SAT. Par exemple, la distance inter-couche mesurée par STEM constitue une référence pour obtenir la meilleure reconstruction 3D possible en SAT. La fig. 4.11-(a) montre la reconstruction ET de la pointe E. Les couches de mouillage et les boîtes quantiques peuvent être identifiées respectivement comme des plans et des zones trapézoïdales de contraste plus clair dans les images HAADF (*high angle annular dark field*) utilisées pour la reconstruction. On peut identifier trente BQs organisées en cinq empilements, avec leurs couches de mouillage alignées dans le plan c. Les paramètres morphologiques des BQs reconstruites utilisés dans les calculs ont été estimés en approximant chaque biote comme une pyramide tronquée hexagonale, comme le montre la fig. 4.11-(b, c). Trois paramètres sont ainsi suffisants pour définir la structure d'une BQ: la longueur de l'axe majeur  $L$ , le ratio entre les axes mineur et majeur  $\eta$  et la hauteur de la pyramide tronquée  $h$ . L'angle des facettes obliques est approximativement constant  $\alpha=(20\pm 2)^\circ$ . Il est important de remarquer que les fluctuations sur des distances plus faibles du nm ne peuvent pas être prises en compte car elles sont très probablement des artefacts générés par les angles manquants dans la série de clichés HAADF.

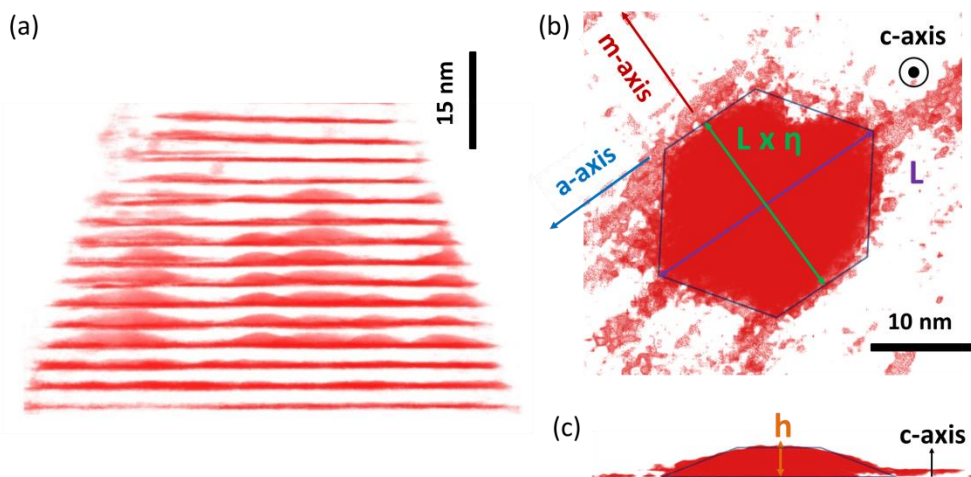


Fig. 4.11. Tomographie électronique des BQs GaN/AlN. (a) reconstruction tomographique de la pointe E. (b) Vue d'en haut (c) et vue latérale d'une BQ où l'on définit les paramètres morphologiques  $L$ ,  $\eta$  et  $h$ .

#### 4.4.4. Sonde Atomique Tomographique

Un autre volet d'analyses structurales se base sur la SAT. La fig. 4.12- (a) montre les positions reconstruites des atomes de Ga dans le volume de la pointe A. Les BQs de GaN apparaissent sous forme de régions à densité de Ga élevée, d'une hauteur moyenne de 2,5 nm et d'un axe plus long de 15 nm. La région montrée dans la fig. 4.12- (b) a été découpé de la reconstruction 3D dans une tranche de 0,5 nm d'épaisseur approximativement coupée au centre d'un des empilements de BQs. La fig. 4.12- (c) affiche la fraction de site de Ga dans le volume défini en (b). La carte indique un gradient de composition aux interfaces latérales. Cependant, l'interdiffusion Al / Ga ne devrait pas se produire dans ce régime de croissance spécifique [145]. Ainsi, le gradient de composition apparent est une conséquence de la résolution latérale limitée de la SAT, estimée ici à  $\sim 2$  nm. En SAT, la résolution latérale est significativement inférieure à la résolution en profondeur [27], [43], car cette dernière n'est généralement pas influencée par des phénomènes de surface tels que la diffusion à courte distance et les effets d'aberration locale, particulièrement importants aux frontières entre deux phases. Ici, la précision latérale est particulièrement affectée en raison du fort désaccord entre les énergies de liaison du GaN et de l'AlN, ce qui se traduit par une différence significative des champs d'évaporation [126], [127]. La précision en profondeur est de l'ordre de 0,25 nm, correspondant à une monocouche atomique dans la direction polaire du cristal [43]. La fig. 4.12-(c) montre des fluctuations à l'interface inférieure GaN/AlN de plusieurs BQs, soulignées par des flèches rouges. Ces fluctuations/rugosités pourraient être associées aux conditions de déformation conduisant à la nucléation de la BQ pendant la croissance, et pourraient être générées par des marches atomiques sur la surface de la barrière d'AlN ou par des défauts étendus (dislocations) se propageant à travers la structure [146]. Leur amplitude est approximativement une ou deux monocouches atomiques (1 ML = 0,25 nm).



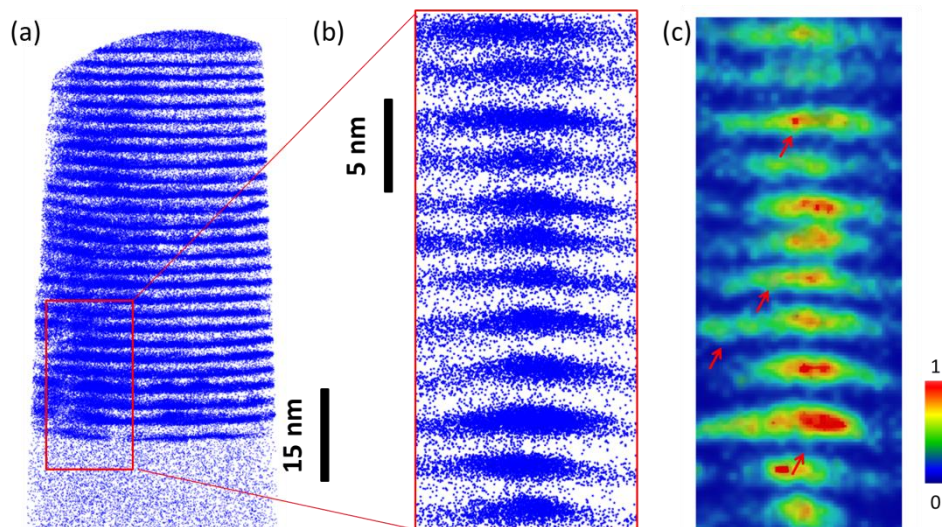


Fig..4.12. Tomographie par Sonde Atomique de la pointe A contenant des BQs GaN/AlN; (a) Reconstruction des positions des atomes de Ga dans l'ensemble du volume analysé. (b) Reconstruction des positions des atomes de Ga dans une tranche de 0.5 nm d'épaisseur, correspondant à une section transversale d'un empilement de BQs. (c) Cartographie de la fraction de site de Ga dans le volume montré en (b). Les flèches rouges indiquent des fluctuations/rugosités d'interface à la base des BQs.

On peut d'ailleurs exclure que ces fluctuations soient simplement liées au protocole d'échantillonnage adopté pour l'analyse des données SAT [121]. A partir des données SAT, il est également possible d'extraire les paramètres  $L$ ,  $\eta$  et  $h$ , comme indiqué précédemment pour l'analyse ET. La distribution obtenue est consistante avec l'ET [121].

#### 4.4.5. Corrélation

Les paragraphes sur les techniques de caractérisation structurale montrent que ET et SAT ont un rôle complémentaire. L'ET fournit une évaluation fiable de la morphologie et des dimensions des BQs et constitue une référence utile pour obtenir des reconstructions de volume SAT fiables. En revanche, elle manque de résolution pour l'analyse des fluctuations à petite échelle. La SAT a une résolution latérale limitée, de l'ordre de 2 nm, due à la différence de champ d'évaporation d'AlN et GaN, ce qui limite fortement la caractérisation des interfaces latérales des BQs. En revanche, la résolution axiale de la SAT est suffisante (0,25 nm) pour évaluer les caractéristiques à très petite



échelle à l'interface inférieure des BQs. Le point crucial à démontrer ici, c'est que les apports complémentaires de SAT et ET contribuent à dépasser les limitations de chacune et permettent d'aboutir à une bonne corrélation entre les propriétés structurales et les propriétés optiques de ces systèmes.

La corrélation entre les propriétés structurales et optiques des échantillons analysés est réalisée dans le cadre d'un modèle **k.p** à 6 bandes. A partir des états fondamentaux des électrons et des trous, et en tenant compte de l'énergie de liaison de l'exciton  $E_x = 35$  meV, il devient possible de calculer l'énergie attendue de PL. Les calculs ont été effectués sur trois types de volumes de simulation:

(a) Les cartes de composition issues des volumes reconstruits APT 3D, comme le montre la fig. 4.9-(a). Ces cartes de composition ont une résolution latérale limitée résultant en des interfaces latérales QD non abruptes.

(b) Les pyramides hexagonales tronquées décrites par les paramètres  $L$ ,  $\eta$  et  $h$  extraits par ET, comme indiqué dans la fig. 4.9-(b). Ces structures ont des interfaces abruptes et aucune fluctuation de monocouche au bas de la QD.

(c) Les mêmes volumes qu'en (b), avec l'ajout d'une fluctuation d'interface de 1 ou 2 monocouches d'épaisseur et de 1.5 nm de diamètre, reproduisant l'irrégularité indiquée par la SAT (fig. 4.9- (c)).

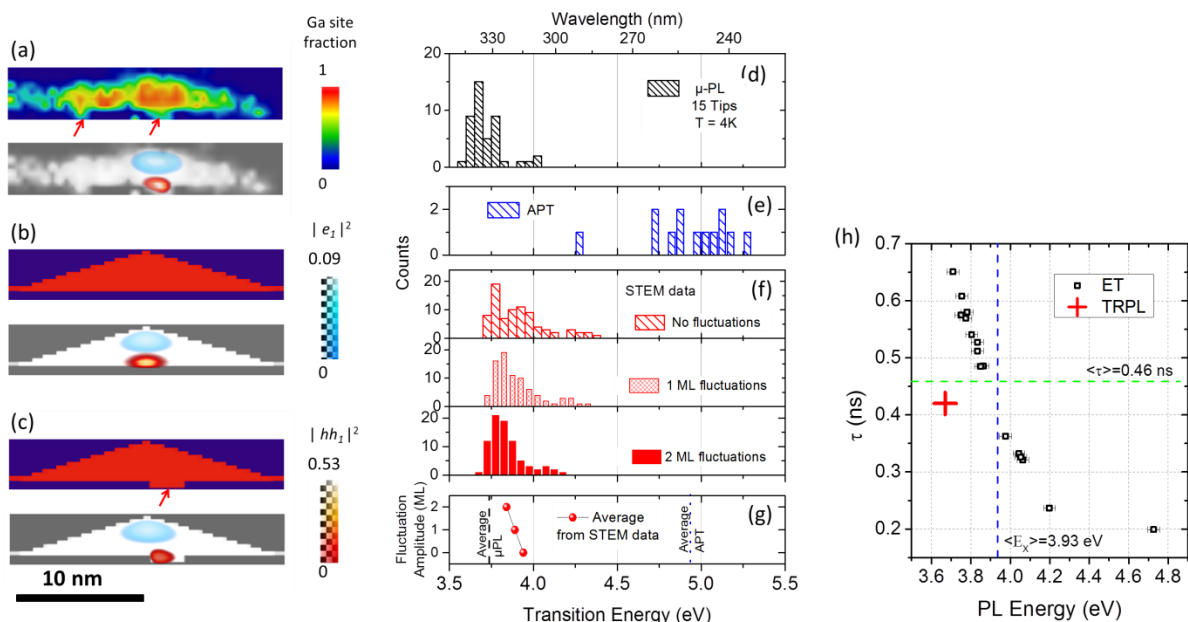


Fig. 4.9. Corrélation entre les propriétés optiques et structurales des BQs résultant des calculs des fonctions d'onde dans l'approximation  $k.p$  à 6 bandes. (a) Coupe transversale de la carte de composition d'une BQ basée sur une reconstruction SAT (en haut), et des fonctions d'onde de l'état fondamental des électrons et des trous lourds (en bas). Les fluctuations d'interface à la base de la BQ dans les cartes de fraction de site sont mises en évidence par des flèches rouges. Les parties (b) et (c) présentent les mêmes distributions que dans (a), mais dans (b) l'échantillon est simulé comme une pyramide hexagonale définie par les paramètres  $L$ ,  $\eta$  et  $h$  dérivés de la tomographie STEM. En (c), une fluctuation monocouche cylindrique dans la direction de croissance avec un diamètre de 2 nm a été ajoutée. (d-g) Histogrammes de (d) énergies crêtes  $\mu$ PL, (e) énergies de transition calculées sur la distribution compositionnelle QD mesurée par APT, (f) énergies de transition calculées dans QDs avec forme pyramidale hexagonale et paramètres  $L$ ,  $\eta$  et  $h$  extraits par ET, avec addition d'une fluctuation d'interface inférieure de 0 ML (haut), 1 ML (milieu) et 2 ML (bas). Les énergies de transition moyennes calculées à partir des données STEM sont reportées en (g) en fonction de l'amplitude de fluctuation d'interface, où elles sont comparées à l'énergie crête  $\mu$ PL moyenne et à l'énergie moyenne calculée sur la base des cartes de composition APT. (h) Diagramme corrélant les temps de déclin attendus pour les BQs contenues dans une pointe et le temps de déclin de l'exciton calculé à partir de l'éq. (4.12). (carrés au bord noir). La croix rouge correspond au temps de déclin et à l'énergie de transition mesurée pour l'émission X dans cette même pointe.

Pour toutes les géométries simulées, les électrons ont tendance à se localiser vers le sommet de la BQ et les trous se localisent vers la base de la BQ en raison des champs piézoélectriques et pyroélectriques internes [147]. En l'absence de fluctuations d'interface (fig. 4.9-(b)), les trous sont faiblement localisés au centre de l'interface inférieure, en raison d'une combinaison de confinement quantique, de distribution de contrainte et de champ électrique interne. Cependant, les fluctuations de monocouche à la base de la BQ peuvent effectivement localiser l'état du trou, comme indiqué dans les exemples de la fig. 4.9-(a, c). Les trois géométries simulées donnent des statistiques différentes des énergies de transition calculées, comme indiqué dans les histogrammes de la fig. 4.9-(e-f). Ceux-ci peuvent être comparés à la distribution expérimentale des pics PL, dans la fig. 4.9-(d). Les énergies obtenues par le calcul effectué sur les reconstructions SAT sont surestimées (fig. 4.9-(e)) en raison de la limitation de la résolution latérale APT: l'"interdiffusion" de l'Al dans la BQ augmente artificiellement la bande interdite à son intérieur et diminue le champ électrique interne. En revanche, la distribution des énergies de transition simulées à partir des données ET (fig. 4.9-(f)) est assez proche de celle des énergies de PL. Si l'on tient compte aussi de la présence de fluctuations d'interface, celle-ci (fig. 4.9-(e)) rend la distribution plus étroite avec une énergie moyenne plus faible. Plus précisément, la moyenne et l'écart type de la distribution vont de  $\langle E \rangle = 3,96$  eV et  $\Delta E = 0,17$  eV pour les BQ à interface plate, à  $\langle E \rangle = 3,90$  eV et  $\Delta E = 0,15$  eV dans les BQ avec des

fluctuations de 1ML , et à  $\langle E \rangle = 3,855$  eV et  $\Delta E = 0,14$  eV dans les BQ avec des fluctuations de 2ML. A titre de comparaison, la distribution expérimentale des pics  $\mu$ PL affichée dans la fig. 4.9-(d) a une moyenne et un écart-type de  $\langle E \rangle = 3,72$  eV et  $\Delta E = 0,15$  eV, respectivement. Donc, le meilleur accord statistique entre la distribution d'énergie de transition optique obtenue par  $\mu$ PL et celle issue de l'analyse structurale est obtenu avec des formes pyramidales hexagonales paramétrées par les paramètres  $L$ ,  $\eta$  et  $h$  extraits par l'analyse ET corrigés en supposant une interface inférieure de la BQ irrégulière comme indiqué par la SAT.

On se demande s'il est possible d'accéder à d'autres informations par voie corrélative, et avec quelle justesse. On considère ici le problème de prédire les temps de déclin sur la base des informations structurales obtenues sur la pointe D, la seule où l'on a mesuré les temps de déclin. On remarque au préalable que les spectres de  $\mu$ PL de cette pointe montrent que 1 ou 2 BQs sont optiquement actives, tandis que 14 ont été identifiées par ET [144]. La corrélation entre l'énergie de l'exciton et le temps de déclin pourrait donc être utile pour attribuer le signal à une BQ spécifique de l'ensemble contenu dans la pointe. En négligeant les canaux de recombinaison non radiative existants, le taux de décroissance correspondant à la ligne d'émission X observée par TRPL à l'énergie  $h\nu_x = E_x = \hbar\omega$  peut être décrit en fonction de la force de l'oscillateur.

$$f(\omega) = \frac{E_p}{\hbar\omega} \left| \int d\mathbf{r} \chi_e(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) \chi_h(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) \right|^2 \quad (4.10)$$

où  $\chi_{e(h)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r})$  est la fonction d'onde enveloppe des électrons (trous), calculée dans le cadre du modèle  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  à 6 bandes, sur la base des paramètres extraits par ET. Le paramètre  $r_0$  définit la coordonnée centrale du exciton et  $E_p$  est l'énergie de Kane [148]. Le taux de recombinaison de l'exciton est alors donné par

$$\Gamma(r_0, \omega) = \frac{\pi}{2m_0^2 \varepsilon_0} f(\omega) \rho(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (4.11)$$

où  $m_0$  est la masse au repos d l'électron,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $\rho(r_0; \omega)$  est la densité locale des états optiques (LDOS), qui prend en compte l'environnement optique de l'objet émetteur [149]. En approximant le milieu environnant la BQ comme homogène, la durée de vie radiative  $\tau_x$  d'un exciton peut être décrite en termes de force de l'oscillateur comme

$$\tau_x = \frac{2\pi m_0 c^3 \hbar^2}{n_{ref} e^2 E_x^2 f(\omega)} \quad (4.12)$$

où  $c$  et  $\hbar$  sont des constantes physiques fondamentales et  $n_{ref}$  est l'indice de réfraction du matériau. Il en suit que pour chaque BQ analysée en ET, le temps de déclin correspondant peut être calculé. La fig. 4.9-(h) montre la corrélation entre les temps de décroissance et les énergies d'émission calculées pour les QD modélisés comme des pyramides hexagonales. Les lignes pointillées verte et bleue superposées indiquent le temps moyen de décroissance de la distribution  $\langle \tau \rangle = 0,46$  ns et l'énergie d'émission moyenne calculée  $\langle hv_x \rangle = 3,93$  eV, respectivement. La comparaison entre le point expérimental (temps de déclin et énergie de la raie  $hv_x$  visible dans les spectres de la fig. 4.10) et les points calculés empêche une attribution de cette ligne d'émission à une BQ spécifique. Pour effectuer cette attribution, il faudrait une plus grande justesse dans le calcul des énergies de transition. Il serait nécessaire en effet de tenir compte des effets de relaxation des contraintes des couches de mouillage de GaN au surface de l'échantillon en forme d'aiguille, de l'ancrage du niveau de Fermi à cause des états de surface et de la densité locale réelle des états optiques associés à la géométrie de pointe spécifique. Ces effets devraient conduire à une diminution des énergies calculées et du temps de déclin. D'autre part, un calcul  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  à 8 bandes - qui s'est avérée difficilement applicable à cette étude en raison des problèmes de convergence - donnerait très probablement des énergies de transition plus faibles, de l'ordre de 100 meV [150], en meilleure accord avec les données expérimentales. Ces implémentations sont certainement possibles, mais leur signification serait affaiblie par la quantité de BQs à l'intérieur de la pointe. Pour cette raison, l'approche corrélatrice devrait produire des résultats beaucoup plus précis pour les pointes d'émission de champ contenant seulement une ou quelques BQs. Néanmoins, la corrélation réalisée entre les informations optiques et structurales est dans l'ensemble satisfaisante, tenant compte qu'elle est la première obtenue sur une pointe d'émission de champ unique.

## 4.5. Conclusions et perspectives en microscopie corrélative

### 4.5.1. Application de techniques complémentaires à la SAT

Les résultats illustrés dans ce chapitre indiquent qu'il est possible d'établir une très bonne corrélation entre les propriétés optiques et les propriétés structurales des émetteurs en utilisant la SAT ; ceci nécessite toutefois de l'application de techniques complémentaires. Nous avons vu au cours du chapitre 4 que la composition des couches d'AlGaIn a été déterminée indépendamment par des techniques de diffraction de rayons X, tandis qu'au cours de ce chapitre la microscopie électronique a donné des informations structurales très importantes comme la présence de fautes d'empilement dans le système des QWs non-polaires InGaIn/GaIn, ou une correcte estimation des tailles des BQs GaIn/AlIn par tomographie électronique. Surtout l'application de la microscopie électronique en complément de la SAT pousse le domaine de la microscopie corrélative en deux directions :

- (i) Le développement de protocoles fiables et reproductibles de préparation de pointes aptes à une analyse séquentielle STEM-SAT, et même à une analyse séquentielle  $\mu$ PL-STEM-SAT. Au cours des prochaines années, ces protocoles vont être étudiés dans le cadre de la thèse de F. Chabanais, que je co-encadre avec W. Lefebvre. Des variantes de cette approche peuvent également être considérées, par exemple l'analyse séquentielle STEM-CL-SAT.
- (ii) Le développement de systèmes couplant un STEM et une SAT. Cette approche nécessite d'un effort de développement instrumental très important, mais qui peut produire des résultats spectaculaires et riches de nouvelles informations. On peut mentionner que, dans une configuration différente mais qui montre des analogies avec cette démarche, l'observation in situ par STEM à haute résolution de la croissance de nanofils semiconducteurs [119] a permis de visualiser les phénomènes de nucléation de monocouches résolus dans le temps, et d'aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des nanofils. Le couplage de SAT et STEM est étudié à présent par l'équipe de R. Dunin-Borkowski au Forschungszentrum Jülich, grâce à des investissements publics massifs (plusieurs dizaines de M€) du gouvernement allemand. Mes collègues W. Lefebvre et F. Vurpillot poursuivent actuellement une

approche plus compacte, visant l'introduction d'une SAT miniaturisée dans un TEM. Des résultats préliminaires montrent tout l'intérêt de cette approche : l'évaporation d'une pointe sous faisceau électronique devient visible en temps réel, des détails de ses transformations plastiques deviennent accessibles. Le couplage des deux techniques semble vraiment aller beaucoup au-delà de la simple utilité d'une série d'images STEM acquises pour définir la meilleure reconstruction possible en SAT.

#### *4.5.2. Vers la microscopie corrélative d'un émetteur unique*

Une des principales limitations des résultats montrés dans les sections précédentes est que la corrélation, bien que faite au niveau de nano-objets uniques, reste de nature statistique au niveau des émetteurs. En effet, il n'a jamais été possible d'attribuer une raie d'émission à un émetteur quantique donné (QW ou BQ) à cause de la quantité d'émetteurs contenus dans chaque pointe analysée. Le choix d'analyser des nano-objets contenant plusieurs dizaines d'émetteurs a été d'abord dicté par la prudence, car un nombre d'émetteurs élevé permet de maximiser les chances d'observer un signal optique en  $\mu$ PL. En effet, pas toutes les pointes préparées pour les études corrélées luminescent. Actuellement, le taux de pointes susceptibles de produire de la PL et qui effectivement luminescent est autour du 50%. Il s'agit maintenant de passer à un niveau supérieur et d'être capables de produire des pointes contenant un seul émetteur quantique. Ceci peut être relativement facile dans le cas des QWs, car il est relativement facile de préparer une pointe contenant un seul puits quantique, ou des puits suffisamment différents et distants pour pouvoir sans doute discriminer leur signature optique. Le cas des BQs est plus compliqué, car pour placer une BQ unique dans une pointe, supposant d'avoir un système suffisamment dilué contenant une BQ par  $(100 \text{ nm})^2$  soit on fait confiance à la bonne chance soit on dispose des moyens pour en localiser la position [151] ou l'émission [152]. A mon avis, deux stratégies peuvent s'appliquer :

- (i) L'utilisation de  systèmes de lithographie optique in-situ , qui ont la capacité de cartographier les émissions de BQs uniques par  $\mu$ PL dans un microscope confocal et de marquer une résine photosensible en correspondance du centre de l'émission [153], [154]. Ces deux opérations peuvent se faire soit avec deux longueurs d'onde laser, une pour l'excitation de la BQ et l'autre pour le marquage de la résine, soit avec une seule longueur d'onde d'excitation, utilisée à faible

intensité pour exciter la BQ et à plus forte intensité pour marquer la résine. Cette technique présente l'avantage de pouvoir ensuite réaliser des micropiliers contenant une seule BQ. Elle est également applicable à des BQs se trouvant plusieurs centaines de nm enterrées dans une matrice transparente à la longueur d'onde d'excitation. Elle a toutefois le désavantage d'être adapté surtout aux longueurs d'onde visibles, et son application, avec le choix des longueurs d'onde d'excitation et de la résine, est fortement dépendante du système de matériau à étudier.

(ii) La cartographie d'émission par imagerie spectrale CL. La localisation d'une BQ par CL et la corrélation de sa signature optique avec ses propriétés structurales a été démontrée dans la littérature. Dans le cas de BQ dans des nanofils en mode d'imagerie STEM en champ sombre, la résolution peut atteindre environ 5 nm spatialement et 1 nm spectralement [16]. Toutefois, les nanofils ne sont qu'un cas particulier de système pouvant abriter une BQ. Si l'on se concentre plutôt sur des BQs enterrées (mais on peut également considérer le problème de localiser des défauts optiquement actifs ou des zones inhomogènes d'un puits quantique) la tâche devient plus complexe. Pour l'accomplir, il est imaginable de cartographier en imagerie spectrale les émissions de BQs lorsqu'on les excite avec un faisceau électronique soit par la surface supérieure soit par la surface latérale d'une tranche usinée par FIB. L'endroit contenant la BQ peut ensuite être isolé dans une pointe d'émission de champ usinée par FIB. Cette approche présente une résolution spatiale adéquate, car elle permet de localiser une BQ à 100 nm près si l'énergie du faisceau est de l'ordre de 10 kV ou inférieure. Toutefois, la localisation d'une BQ peut se faire si celle-ci se trouve suffisamment près de la surface illuminée, à une distance du même ordre de grandeur de la résolution spatiale. Il devient donc difficile de localiser des boîtes enterrées à plus de 100 nm de profondeur avec une précision suffisante pour fabriquer la pointe d'émission de champ par la suite.

Au cours des prochaines années, je vais développer l'approche par imagerie spectrale CL. Le laboratoire GPM va en effet acheter un système de CL, et devrait disposer des moyens instrumentaux avant fin 2018. En ce qui concerne l'approche par cartographie de PL, une collaboration avec le CEA-INAC et le CEA-LETI de Grenoble devrait se développer au cours des prochaines années.

#### ***4.5.3. A la recherche des impuretés fonctionnelles***

Un des aspects les plus intrigants de la SAT est sa capacité de détecter des atomes uniques. Cependant, il reste difficile de détecter une impureté unique durant une analyse de SAT, comme expliqué dans la section 2.5.1. Toutefois, l'analyse des émetteurs quantiques uniques par approche corrélative pourrait permettre de cibler cet objectif. Il existe en effet des BQs dont les caractéristiques optiques sont fortement influencées par des impuretés uniques se trouvant à l'intérieur de la BQ. La corrélation entre ces propriétés optiques et l'analyse SAT devrait permettre l'identification de l'impureté, de sa position au sein de la BQ, et de modéliser son influence sur la signature optique du système [155].

#### ***4.5.4. Affinement de l'approche théorique***

Au cours de ce chapitre, la corrélation entre les propriétés structurales et les propriétés optiques des nano-objets uniques s'est faite par l'application des algorithmes de masse effective, soit dans l'approche basique à 1 bande, soit dans l'approche k.p à 6 bandes. L'avantage de ces approches est leur simplicité et leur implémentation par des logiciels commerciaux tels nextnano<sup>3</sup>. Cependant, il est possible d'aller plus loin et d'appliquer des théories *ab initio* atomistiques (théorie du fonctionnel de densité ou méthodes de pseudopotentiels ou *tight binding*). Il reste quand même critique d'utiliser une carte de positions atomiques fournie par SAT pour effectuer un calcul *ab initio*. On a vu en effet dans les chapitres 2 et 4 que la précision spatiale ne justifie pas cette approche. Les algorithmes dits « de redressement du réseau » (*lattice rectification* [156]) visant à corriger la position reconstruite de chaque atome détecté pour le positionner sur les sites d'un réseau cristallin ne sont pas à mon avis applicables dans les semiconducteurs, car la dispersion spatiale des positions reconstruites dépasse largement la constante de maille. Toutefois, on pourra baser les approches *ab initio* sur les cartes de composition, qui peuvent être comparées avec les résultats de techniques complémentaires.

#### ***4.5.5. Corrélation entre structure et propriétés électriques***

Il serait souhaitable que les développements méthodologiques illustrés dans ce chapitre puissent ouvrir à de nouveaux types de corrélations. Un exemple est la corrélation des propriétés structurales



et électriques de nano-objets uniques. Ce type de corrélation pourrait être d'intérêt dans pour les études suivantes :

- (i) Propriétés électriques de nano- ou micro-fils.
- (ii) Activité d'impuretés dopantes dans des dispositifs électroniques
- (iii) Impact électrique de défauts chimiques (impuretés, petits complexes) et structuraux (dislocations, joints de grain, précipités) à la nano-échelle.

Pour établir telle corrélation, d'autres techniques devraient être couplées à la SAT. La technique d'imagerie et spectroscopie de courant induit par faisceau électronique (*electron beam-induced current*, EBIC), par exemple, permet de cartographier les champs électriques internes à des nano-objets ou dans des régions à la nano-échelle dans des dispositifs microélectroniques, voire de cartographier le temps de vie des porteurs [157]. Il s'agit donc d'une technique qui pourrait être utilisée pour localiser et de caractériser du point de vue du transport électrique des régions d'intérêt [158]. Une autre technique qui pourrait être utilisée est la microscopie à balayage par effet tunnel (*scanning tunneling microscopy*, STM), qui permet d'effectuer des cartographies de surfaces et la spectroscopie des états électroniques à l'échelle atomique [159]. Au-delà de l'analyse structurale et électronique de surface, cette technique a récemment été appliqué à l'étude des phénomènes d'électroluminescence, sur des molécules uniques [160] comme sur des puits quantiques [161], [162]: la luminescence sous injection tunnel (STL, *scanning tunnelling luminescence*) est une approche en train de se développer, et qui pourrait offrir une résolution spatiale adaptée à la localisation des régions d'intérêt. La localisation des régions d'intérêt par STM/STL permettrait de fabriquer ensuite la pointe d'émission de champ à analyser en STEM et/ou en SAT. Il deviendrait possible par exemple de localiser une dislocation, caractériser ses propriétés électriques, et ensuite étudier sa structure cristallographique (au STEM) et chimique (STEM, SAT). Il est également envisageable de fabriquer par FIB un cylindre contenant une région d'intérêt, l'étudier électriquement grâce à des nano-manipulateurs, et ensuite l'étudier en microscopie. Il faut de même remarquer que le FIB, qui peut modifier les propriétés optiques d'un nano-objet, peut avoir un impact encore plus dramatique sur les propriétés électroniques, avec la formation d'un chemin conducteur sur les surfaces du nano-objet qui masquerait ses propriétés électriques. En outre, tout traitement de surface visant à enlever la couche modifiée par le FIB et/ou à passiver les surfaces du nano-objet introduirait des nouveaux états de surface dont il faudrait tenir compte. L'approche corrélatrice sur le nano-objet isolé est donc complexe, qui demanderait des investissements justifiées par des enjeux technologiques importants, et qui à mon avis n'est pas envisageable pour le moment.

En revanche, l'approche basée sur l'observation de régions d'intérêt en EBIC / STM et sur la préparation successive d'une pointe pour l'analyse STEM/SAT devrait être à la portée des capacités du laboratoire GPM au cours des prochaines années : le laboratoire s'est en effet récemment doté d'un système EBIC et les études de l'équipe de recherche ERDEFi, portant sur les analyses de fiabilité et défaillance de composants d'électronique de puissance et haute fréquence, s'orientent vers ce type de corrélation.

## Chapitre 5 - Spectroscopie optique in-situ dans une sonde atomique

*« Vous pensez réaliser cet instrument couplé en combien de temps ? » me demanda un membre du jury lors de mon audition au concours de maître de conférence en 2012. Je répondis qu'il aurait fallu environ cinq ans. Ce fut donc avec un certain plaisir que je vis en 2017 les premières analyses effectuées avec un prototype d'instrument couplant la SAT et la spectroscopie de micro-photoluminescence. Il s'agissait notamment de l'étude du signal des centres colorés du diamant en fonction de la tension appliquée à des nano-aiguilles, ce qui a permis de mesurer la contrainte induite par le champ électrique dans une pointe d'émission de champ [163], et des premières corrélations entre une reconstruction 3D d'un système de multi-puits quantiques ZnO/ZnMgO et le signal optique des puits. Cet instrument est surtout le résultat du travail de J. Houard et A. Normand, sous ma supervision et avec la participation importante des collègues enseignants-chercheurs A. Vella, F. Vurpillot, B. Deconihout et des doctorants L. Mancini, E. Di Russo et L. Venturi. Toutefois, l'instrument actuel n'est pas encore optimisé. Durant cette première moitié de 2018, il est en train d'être mis à jour par G. Da Costa et F. Delaroche avec un détecteur capable d'une analyse correcte des impacts multiples à une cadence laser de 1 MHz, ce qui permettrait à la fois une efficace analyse de l'évaporation ionique et la génération d'un bon signal de PL. Les développements prévus pour 2018 devraient donc résulter en un nouveau type de Sonde Atomique (une « Sonde Atomique Photonique ») qui devrait ouvrir de nombreuses nouvelles possibilités dans les domaines des nanosciences des matériaux et de la physique de l'émission ionique par effet de champ. Et, dans un cadre plus circonscrit, montrer que j'ai été recruté sur la base de réponses raisonnables.*

*Voici donc le passé qui oriente le présent de mon activité. Mais pour se tourner vers l'avenir, l'inspiration des racines du passé peut venir d'encore plus loin. Heureusement j'ai eu une éducation classique, et je me suis souvenu de la Chimère, monstre redoutable qui avait la tête d'un lion et le corps d'un bouc, et dont la queue était un serpent. Bellérophon eut beaucoup de mal à avoir raison de ce monstre, et il n'aurait pas réussi sans Pégase, le cheval ailé. Ce mythe peut bien se transposer dans les tendances actuelles du développement instrumental dans beaucoup de domaines scientifiques. La Chimère et Pégase (+Bellérophon qui serait un plug in), mais la Méduse aussi, sont l'équivalent mythique d'un instrument couplé. Le final de ce chapitre va montrer comme le couplage de techniques peut être, en perspective, encore plus complexe et puissant que celui que je viens de démontrer. Et qui, à mon avis, ne sera pas « chimérique » dans le sens de sa faisabilité.*

## 5.1 Quelques questions ouvertes en physique de l'évaporation par effet de champ

Heureusement, le fonctionnement de la SAT n'a pas encore été complètement compris. De nombreuses questions demeurent ouvertes concernant la physique de l'émission ionique par effet de champ.

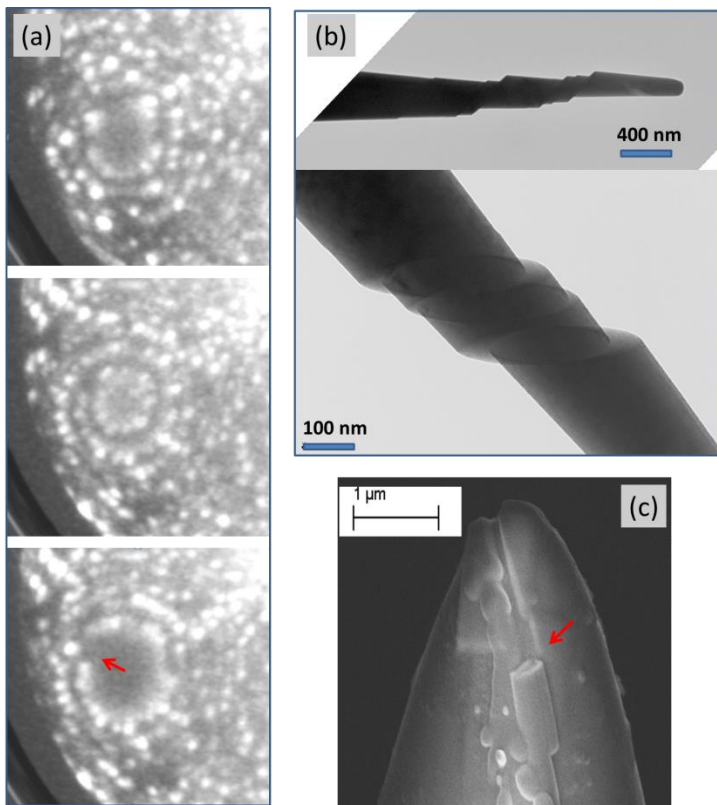
Une des questions qui se posent aux développeurs et aux utilisateurs de la SAT concerne la contrainte mécanique qui s'exerce sur une pointe d'émission de champ durant l'analyse. Il y a plusieurs évidences expérimentales que le champ intense appliqué à telle pointe induit une contrainte mécanique, d'une façon similaire à ce qui arrive dans les armatures des condensateurs : le champ appliqué induit l'accumulation d'une charge de surface. Cette charge de surface (positive dans le cas des pointes de SAT) est attirée par le champ vers l'extérieur de la pointe. Toutefois, le matériau oppose une force qui s'oppose à celle exercée par le champ. Une contrainte de tension hydrostatique est donc générée dans l'apex de la pointe, et évolue graduellement en contrainte uniaxiale en s'éloignant de l'apex (détails dans la section 5.3.2 et [fig. 5.5](#)).

Cette contrainte peut avoir plusieurs conséquences mécaniques, dont un donne un résumé visuel dans la [fig. 5.1](#). La partie (a) de la figure montre un détail des images de microscopie ionique d'une pointe de GaN près du pôle [0001], enregistrées au GPM par M. Gilbert et E. Di Russo sous un champ électrique estimé d'environ 25 V/nm. Dans l'image d'en haut, on voit des terrasses atomiques concentriques autour du pôle. Dans l'image de milieu on voit que le bord de la terrasse supérieure se referme sur lui-même, tandis que le bord de la terrasse d'en dessous ne se referme pas, formant une spirale qui s'élargit en s'éloignant du pôle. Enfin, dans l'image d'en bas, la spirale se forme à partir de la terrasse supérieure. Ces observations montrent qu'une dislocation s'est déplacée vers le pôle [0001] de la pointe (on peut visualiser ce processus de façon plus détaillée en analysant la vidéo dont ces images ont été extraites [164]) D'une façon intuitive, il peut s'agir d'une dislocation vis, mais il est connu que d'autres types de dislocations peuvent résulter en un motif à spirale [165], [166].

L'exemple précédent illustre le déclenchement du phénomène élémentaire à la base de la déformation plastique d'un matériau. Telle déformation est encore illustrée dans l'exemple, à la limite du dramatique, reporté dans la [fig. 5.1-\(b\)](#) (image de microscopie électronique extraite de la ref. [167]). Cette pointe de superalliage Ni-4Al a été fortement cisailée par la contrainte induite par

le champ durant une analyse SAT. Dans ce cristal de symétrie CFF on peut bien distinguer les plans de glissement  $\{111\}$  formant un angle d'environ  $55^\circ$  avec l'axe  $[001]$  de la pointe. Il est donc clair que la déformation plastique peut atteindre des niveaux qui provoquent la fracture de la pointe, comme reporté dans l'exemple de **fig. 5.1-(c)**. Le problème de la contrainte induite par champ électrique dans une pointe d'émission de champ est donc intéressant du point de vue opérationnel, car étroitement lié au taux de réussite des analyses en SAT. A mon avis, l'intérêt est aussi de nature plus fondamentale, lorsqu'on se pose les questions suivantes :

- (a) Quelle est la contrainte, et quelle est la déformation du matériau à la surface de l'apex ?
- (b) Quelle est la distance sur laquelle le champ est écranté dans les premières couches de surface ?
- (c) Est-ce que la contrainte/déformation de surface peut jouer un rôle dans la détermination des biais de composition et dans les aberrations des trajectoires lors de l'évaporation ionique ?



**Fig. 5.1.** (a) Séquence d'images FIM (field ion microscopy) enregistrées durant l'évaporation d'une pointe GaN. Dans la première image on peut identifier des terrasses concentriques autour du pôle  $[0001]$ . Dans les images suivantes, une dislocation se déplace vers le pôle sous l'effet du champ de contrainte induit par un champ électrostatique de l'ordre de quelques dizaines de V/nm. Les bords des terrasses forment maintenant une spirale. (b) Une pointe de superalliage Ni-4Al cisailée dans les plans de glissement  $\{111\}$  à cause de la contrainte induite par le champ durant une analyse SAT (images fournies par D.K. Schreiber) (c) Fracture terminant l'analyse SAT d'un nanofil soudé sur une pointe de support de tungstène.

## 5.2 La spectroscopie de micro-photoluminescence in situ dans la SAT

Pour répondre à un certain nombre de questions ouvertes dans la physique de l'évaporation par effet de champ et pour ouvrir de nouvelles possibilités pour l'analyse des matériaux en SAT, le point central de mon projet de maître de conférences, puis du projet ANR Jeune Chercheur « Tapoter » (2013-2017) était de développer un instrument couplant la spectroscopie de micro-photoluminescence avec une sonde atomique tomographique. Cette idée est antérieure à mon arrivée au GPM, mais je crois me l'être raisonnablement appropriée et y avoir apporté des contributions originales du point de vue pratique et théorique. L'idée à la base de cet instrument est simple : dans une SAT assistée par impulsions laser fs, on peut s'attendre à ce que l'absorption de l'énergie du laser ne contribue pas seulement à l'évaporation ionique, mais également à l'excitation de paires électron-trou pouvant par la suite recombiner radiativement. Les possibilités suivantes s'ouvrent :

- (a) Du point de vue de la science et de la physique du matériau, on peut réaliser une corrélation in-situ entre les propriétés optiques et structurales d'un nano-objet.
- (b) Du point de vue de la physique de l'évaporation par effet de champ, on peut avoir l'accès à des quantités telles que le champ de surface, la contrainte induite par le champ électrique de surface, l'énergie absorbée durant l'impulsion laser.

L'instrument couplé, tel qu'il a été actuellement réalisé sous ma supervision par les ingénieurs de l'ERIS J. Houard, A. Normand, G. Da Costa et F. Delaroche, est schématisé dans la fig. 5.2. Il s'agit d'une configuration de SAT assez similaire à celle d'un LaWaTAP (trajectoire ionique rectiligne, distance pointe-détecteur  $\sim 10$  cm, potentiel appliqué entre la pointe et le détecteur d'ions). Dans l'instrument couplé la focalisation du faisceau laser sur la pointe est donnée par un miroir sphérique, un composant qui est achromate et compatible ultraviolette. Ce miroir, d'ouverture numérique  $NA=0.15$ , permet de focaliser le laser à 266 nm sur une tache d'environ  $1.5 \mu\text{m}$  de diamètre, ce qui est comparable à l'étendue du faisceau laser dans un LEAP. La position de la pointe est réglée par un système de positionnement piézoélectrique. On verra par la suite que la stabilité du système permet de longues analyses en SAT/ $\mu\text{PL}$  avec des effets de dérive mécanique négligeables. Le signal de PL est collecté par le même miroir et renvoyé à l'extérieur de la chambre d'analyse, vers un spectromètre

équipé avec un détecteur CCD pour les analyses intégrées dans le temps et avec une caméra à balayage de fente pour les analyses résolues dans le temps. Les deux détecteurs ont une plage spectrale 240-1100 nm, ce qui permet d'analyser potentiellement un nombre très large de systèmes. Le signal optique provenant de la chambre peut être également envoyé vers une caméra CCD permettant d'imager l'échantillon et la position de la tache laser.

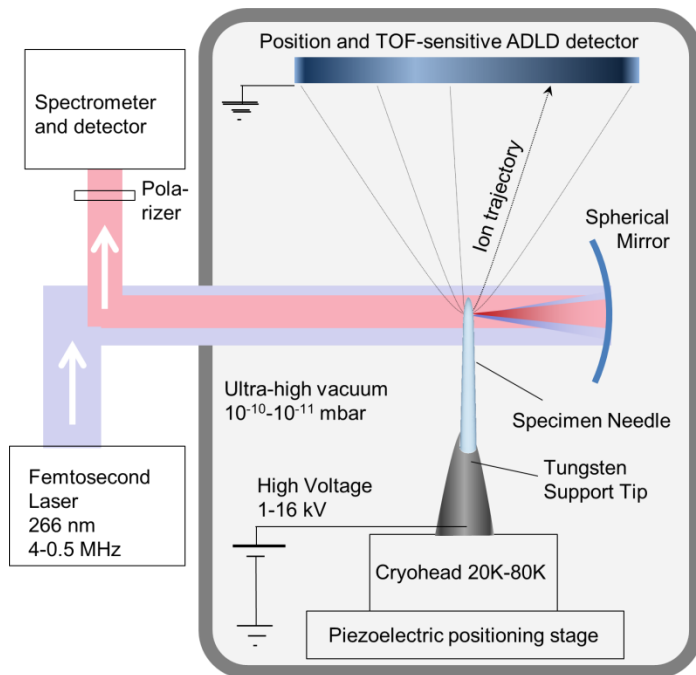


Fig. 5.2. Schéma de l'instrument couplant  $\mu$ PL et SAT dans sa version actuelle. L'échantillon-pointe est placé dans la chambre d'analyse d'une sonde atomique tomographique assistée par laser. Le laser, focalisé sur une tache d'environ 1.5  $\mu$ m de diamètre, peut être utilisé à la fois pour déclencher l'évaporation ionique et pour exciter des transitions radiatives. La photoluminescence est collectée par le même miroir focalisant le laser, et renvoyée dans un spectromètre pour être analysée spectralement (la spectroscopie résolue dans le temps est possible également).

### 5.3 La mesure de la contrainte induite par l'application d'un champ dans des pointes d'émission de champ

Une première application du banc de  $\mu$ PL in situ dans une SAT a été la piézospectroscopie des centres colorés dans le diamant, au cours de la thèse de L. Venturi que je co-encadre avec A. Vella. L'ensemble de mesures conduites, illustré dans les sections suivantes, a permis la mesure de la contrainte induite par le champ électrique sur des pointes d'émission de champ.

### 5.3.1 Nano-aiguilles de diamant.

L'étude de la contrainte induite par le champ électrique sur des pointes d'émission de champ a été menée sur des nano-aiguilles monocristallines de diamant, obtenues par une combinaison de croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et d'oxydation sélective de films de diamant polycristallin, avec un procédé décrit dans la ref. [168]. Le produit résultant du procédé est un matériau en poudre constitué d'aiguilles de diamant de longueur micrométrique avec des sommets nanométriques, comme visible dans les images MEB de fig. 5.3-(a,b). Ces aiguilles ont des rayons à l'apex de l'ordre ou inférieurs à 100 nm, des angles de demi-tige de quelques degrés, et une longueur supérieure à 50  $\mu\text{m}$ , ce qui facilite leur manipulation. Ces aiguilles en diamant sont beaucoup plus grandes que les échantillons typiques analysés en SAT et seulement pour de très petits rayons (<100 nm) on peut s'attendre à une évaporation ionique, due au champ d'évaporation très élevé du diamant (60 V / nm) [169]. Pour ces raisons nous n'avons pas effectué une analyse en SAT de ces nano-aiguilles. Le détecteur de la SAT a été toutefois utilisé pour vérifier la position de la tache laser pour laquelle le taux d'évaporation ionique était maximisé, (correspondant à la tache laser placée au sommet de l'aiguille) et pour vérifier que les spectres de masse ainsi obtenus contiennent majoritairement du carbone.

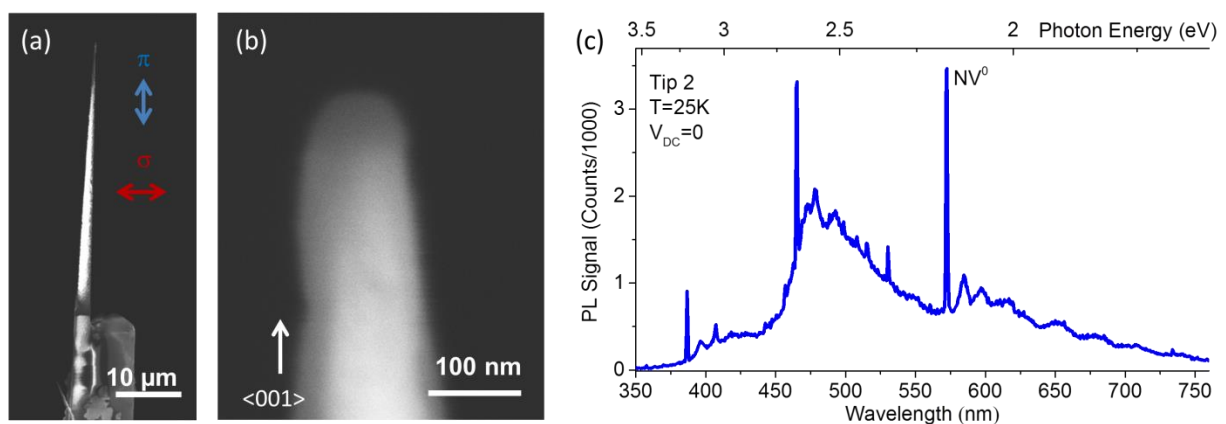


Fig. 5.3. (a) Une nano-aiguille de diamant collée sur une pointe de tungstène pour l'analyse  $\mu\text{PL}$  in-situ dans une



SAT. Les flèches (b) Zoom de la région apicale de l'aiguille. (c) Spectre de  $\mu$ PL d'une nano-aiguille, le laser d'excitation étant focalisé sur la région apicale.

Un spectre de  $\mu$ PL typique d'une nano-aiguille est montré dans la fig. 5.3-(c). Dans le spectre, obtenu sous une excitation à 266 nm, il est possible de reconnaître l'émission de plusieurs types de centres colorés, constitués par une raie à zéro phonon (*zero-phonon line*, ZPL) à une énergie donnée, et les répliques phonons [170]. Parmi ces centres, nous nous concentrerons sur le complexe lacune-azote neutre ( $NV^0$ ), présentant une ZPL à  $E_{NV^0}=2.156$  eV, qui est connu dans les détails dans la littérature sur le diamant [171]–[173]. Le signal pour la plus couramment étudiée version du défaut, notamment dans son état de charge négatif ( $NV^-$ ) [174]–[176] a été également observée en excitant l'échantillon à une longueur d'onde de laser de 400 nm, mais son intensité était environ 10 fois inférieure à celle obtenue pour  $NV^0$ .

### 5.3.2 Piézospectroscopie du centre coloré $NV^0$

**Perturbation du centre coloré par l'application d'une tension électrique.** Dans la fig. 5.4 –(a) est reportée une série de spectres de la ZPL du centre  $NV^0$  acquise avec le laser positionné sur l'apex d'une nano-aiguille pour valeurs de tension appliquée  $V_{DC}= 5-16$  kV. A basse tension on observe une raie unique, tandis qu'à 16 kV cette ligne se divise en plusieurs composantes, avec au moins quatre pics différents, notés a, 'à basse énergie, b et b' à haute énergie. Dans cette notation, conforme à celle de la réf. [171], les composantes a, a 'et b, b' correspondent aux transitions  $A_2 \rightarrow E_x$  et  $A_2 \rightarrow E_y$ , respectivement, comme indiqué schématiquement sur le schéma de la fig. 5.4 –(b) [174], [177]. Les composantes (a, b) et (a ', b') sont attribuées à deux centres différents, excités simultanément par le faisceau laser mais ayant des signatures optiques légèrement différentes à cause de leur différente position (on verra que la perturbation est fonction de la position le long de l'axe de l'aiguille). La composante a + b, de son côté, est l'émission parasite non-perturbée des centres qui se trouvent loin de l'apex, et qui est visible du fait du guidage d'onde à travers le volume de l'aiguille de l'excitation laser et de la PL. La symétrie des transitions est confirmée par les spectres de  $\mu$ PL résolue en polarisation de la ZPL séparée de  $NV^0$ , comme indiqué sur la fig. 5.4–(c). Ces spectres peuvent être ajustés par trois raies avec une dispersion gaussienne, correspondant aux composantes perturbées a,

b et non-perturbées a + b. Le rapport d'intensité b / a entre les composantes fractionnées est de 0,16 en polarisation  $\pi$  et de 3,1 en polarisation  $\sigma$ , ce qui est proche des valeurs littéraires de 0 ( $\pi$ ) et 3 ( $\sigma$ ), respectivement pour un centre ayant symétrie  $C_{3v}$  [171]. Le décalage en énergie des composants a et b s'échelonne comme le carré de la tension appliquée, comme indiqué dans la fig. 5.4 -(c) pour les émissions générées à l'apex de l'aiguille 1 et à 3  $\mu\text{m}$  de l'apex de l'aiguille 2. Ceci permet une interprétation du décalage en énergie en termes de contrainte uniaxiale appliquée.

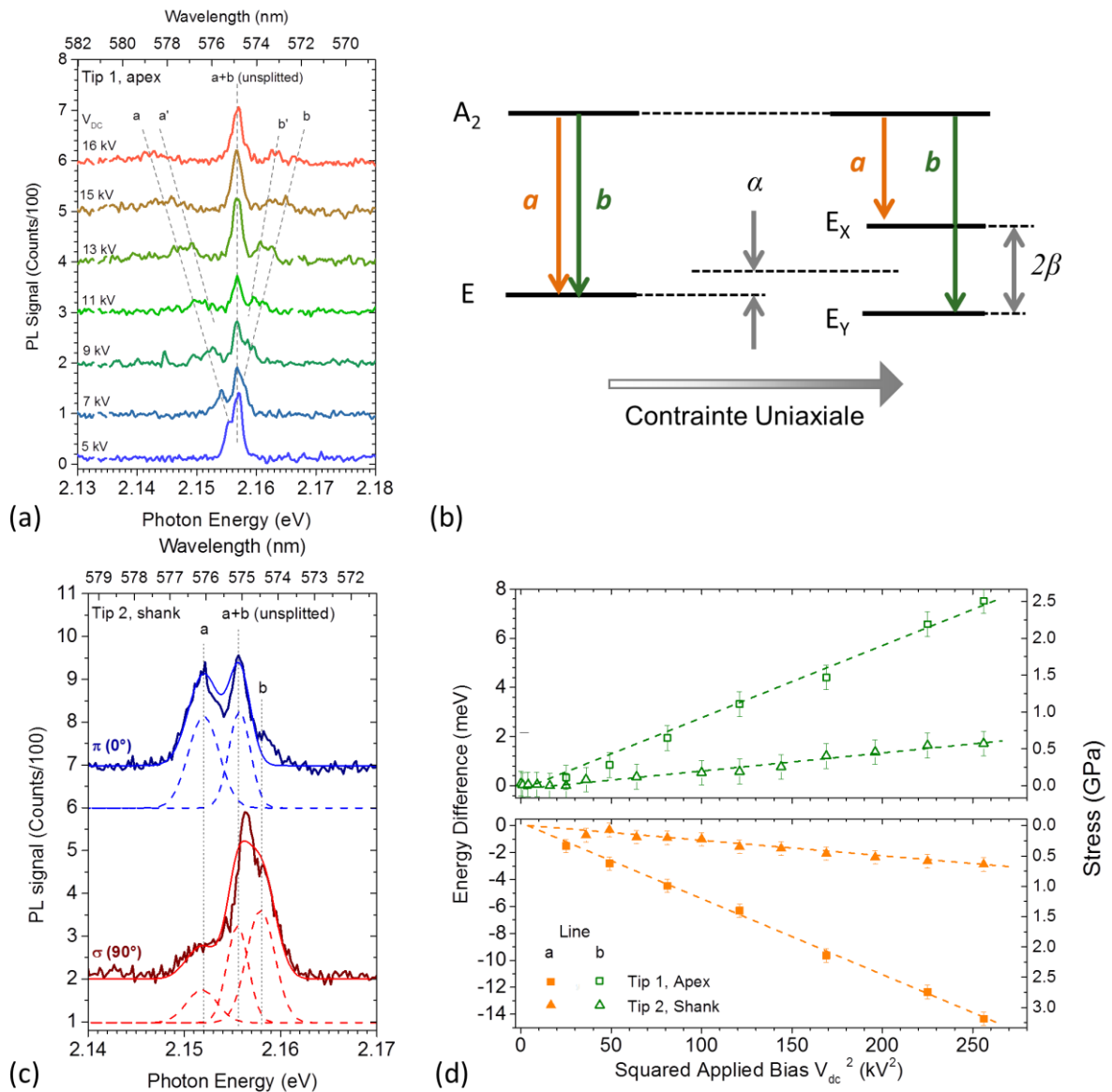


Fig. 5.4. (a) Spectres de  $\mu\text{PL}$  issus de l'apex d'une nano-aiguille de diamant enregistrés à différentes tensions appliquées à la pointe. (b) Schéma illustrant les symétries et le décalage des émissions a et b sous l'effet d'une contrainte uniaxiale appliquée le long d'une direction  $\langle 100 \rangle$ . (c) Spectres de  $\mu\text{PL}$  résolus en polarisation de

l'émission de NV<sub>0</sub> montrant les composantes a et b séparées spectralement. (d) Décalage spectral en énergie des deux composantes a et b (orange, vert) de l'émission du centre NV<sup>0</sup> en fonction du carré de la tension appliquée à deux pointes différentes (carrés et triangles).

**De la tension électrique à la tension mécanique.** Lorsqu'une tension positive élevée est appliquée à une aiguille en diamant, des porteurs de charge libres peuvent être générés par ionisation d'impact, et/ou par l'illumination laser assistée par des défauts. Ainsi, des trous peuvent s'accumuler à l'apex de l'aiguille, ce qui conduit à un écrantage et à l'expulsion du champ électrique de l'intérieur du matériau diélectrique. Ce mécanisme, décrit par le modèle développée par E. Silaeva et al. [39], est confirmé expérimentalement pour plusieurs diélectriques [38] – y compris le diamant [178] – car il est possible d'en observer les images de microscopie ionique (FIM, field ion microscopy). Ce mécanisme peut être appelé «*métallisation des apex diélectriques induite par champ électrique*». A partir de ces considération, on peut assumer que le champ ne pénètre pas dans les aiguilles, et que le décalage spectral lié à l'effet Stark ne devrait pas être pris en compte dans notre situation. Le champ électrique de surface  $F_s$  reste néanmoins la cause de la perturbation, comme décrit dans le schéma de fig. 5.5-(a). L'intensité du champ peut être liée au rayon d'apex  $R_{apex}$  de l'aiguille et à la tension appliquée  $V_{DC}$ :

$$F_s = \frac{V_{DC}}{k_f R_{apex}} \quad (2.1) \quad (5.1)$$

où  $k_f$  est un facteur géométrique dépendant de l'angle de cône de l'aiguille et de son environnement électrostatique [27]. En raison de l'accumulation d'une forte densité de trous libres sur la surface de l'apex (Figure 3- (c)), le champ induit une contrainte de Maxwell sur la surface de l'aiguille:

$$\sigma_{apex} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 F_s^2 \quad (5.2)$$

En assumant une forme hémisphérique pour l'apex et en intégrant les forces  $dT$  qui se développent sur un élément de surface  $dS$ , comme illustré sur la fig. 5.5-(a), la tension mécanique résultante  $T$  le long de l'axe de l'aiguille est

$$\mathbf{T} = \pi R_{apex}^2 \sigma_{apex} \hat{\mathbf{n}}_{\langle 001 \rangle} \quad (5.3)$$

où  $\mathbf{n}_{\langle 001 \rangle}$  est un vecteur unitaire pointant le long de la direction du cristal  $\langle 001 \rangle$ . La contrainte à l'apex lui-même est hydrostatique, car les forces de Maxwell sont dirigées approximativement le long

du rayon de l'aiguille. A une distance du sommet égale à plusieurs  $R_{apex}$ , la contrainte résultante agissant sur une section transversale axiale de l'aiguille est uniaxiale, avec la seule composante non négligeable

$$\sigma_{zz}(z) = |\mathbf{T}|/S(z), \quad (5.4)$$

où

$$S(z) = \pi \cdot \left( R_{apex} + \frac{(R_{base} - R_{apex}) \cdot z}{L_{tip}} \right)^2 \quad (5.5)$$

est l'aire de la section axiale à la coordonnée  $z$  (Fig. 3- (d)). Dans l'expression ci-dessus, on suppose que l'aiguille est un cône circulaire de rayon à l'apex  $R_{apex}$ , rayon de base  $R_{base}$  et longueur  $L_{tip}$ .

**Relation entre contrainte et décalage spectral.** Le décalage spectral est lié à la contrainte. Comme illustré dans la fig. 5.4-(b) l'état fondamental est composé par deux branches d'états  $E_x$  et  $E_y$  [179]. L'effet de la contrainte sur les transitions d'énergie peut alors s'exprimer à travers la matrice séculaire agissant sur la base des états  $E_x$ ,  $E_y$ . Dans le cas où la seule composante de contrainte non nulle dans le système de référence cristallin ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) est  $\sigma_{zz}$ , la matrice peut être exprimée sous la forme diagonale

$$V_{stress} = \begin{bmatrix} A_1 + 2B & 0 \\ 0 & A_1 - 2B \end{bmatrix} \sigma_{zz} \quad (5.6)$$

où les paramètres pour  $NV^0$  ont été précédemment déterminés dans la littérature  $A_1 = -0,743$  meV / GPa,  $B = -1,86$  meV / GPa [171]. Pour les composantes  $a$ ,  $b$  dans le régime de contrainte de tension uniaxiale le long de  $\langle 001 \rangle$ , la relation entre le stress et le décalage spectral est donc

$$\Delta E_{a,b} = c_{a,b} \sigma_{zz} \quad (5.7)$$

avec  $c_a = A_1 + 2B = -4.5$  meV/GPa,  $c_b = A_1 - 2B = 3.0$  meV/GPa.

Pour les données de la fig. 5.4-(a,d), la contrainte mesurée est donc  $\sigma_{zz}(0) = 2,7 \pm 0,2$  GPa à  $V_{DC} = 16$  kV. Cependant, en raison de l'incertitude liée à l'extension du laser, cette valeur de contrainte est seulement une limite inférieure pour  $\sigma_{apex}$ , et résulterait en limite inférieure pour l'intensité du champ de surface  $F_s > 25 \pm 1$  V / nm. Une valeur plus faible  $\sigma_{zz}(0) = 0,7 \pm 0,1$  GPa à  $V_{DC} = 16$  kV est déterminée pour l'excitation de l'aiguille 2 à 3  $\mu\text{m}$  de l'apex.

**Spectroscopie résolue en position et détermination de la contrainte apicale.** D'après le modèle décrit dans la section précédente, il devient possible d'effectuer des profils de  $\mu$ PL résolue spatialement le long de l'axe de l'aiguille en diamant pour vérifier la bonté de l'accord du modèle ci-dessous avec les décalages spectraux expérimentaux. Les spectres acquis à différentes positions de l'aiguille 1 soumise à une polarisation  $V_{DC} = 16$  kV sont représentés sur la fig. 5.5-(b). Le pic se divise en différents composants près de l'apex de la pointe et ces composants se fondent progressivement dans le pic central  $a + b$  à  $E = 2,156$  eV au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'apex. La dépendance de l'énergie des composants  $a, b$  sur la position du point laser est représentée dans la fig. 5.5-(c). D'après ces données, on détermine une valeur  $\sigma_{apex} = 7 \pm 1$  GPa pour l'aiguille 1 et  $\sigma_{apex} = 1.8 \pm 0.3$  GPa pour l'aiguille 2. Les champs électriques correspondants sont calculés à partir de l'équation (5.2):  $F_s = 38 \pm 3$  V / nm pour l'aiguille 1 et  $F_s = 18 \pm 2$  V / nm pour l'aiguille 2. Les valeurs de  $k_f = 5.0 \pm 0.3$  pour l'aiguille 1 et  $k_f = 6.3 \pm 0.3$  pour l'aiguille 2 sont déterminés en utilisant l'équation (2.1)/(5.1). Les différences significatives entre les deux aiguilles dérivent de leur configuration géométrique différente. L'aiguille 2 a un plus grand rayon d'apex et développe ainsi un champ électrique inférieur et une contrainte inférieure à son sommet, tandis qu'une augmentation du facteur  $k_f$  est attendue avec des angles de cône croissants<sup>14</sup>.

---

<sup>14</sup> La contrainte se propage sur toute la longueur parcourue. Cependant, il faut noter que dans l'aiguille 1, un petit nombre de centres localisés est sondé, dont la signature spectrale s'étend sur une échelle spatiale comparable à celle de la tache laser. Cette source d'incertitude spatiale dans la mesure pourrait être améliorée soit par une focalisation plus serrée du laser dans une configuration de nano-piézospectroscopie dédiée, soit par la mise en œuvre d'expériences de cathodoluminescence en champ élevé.

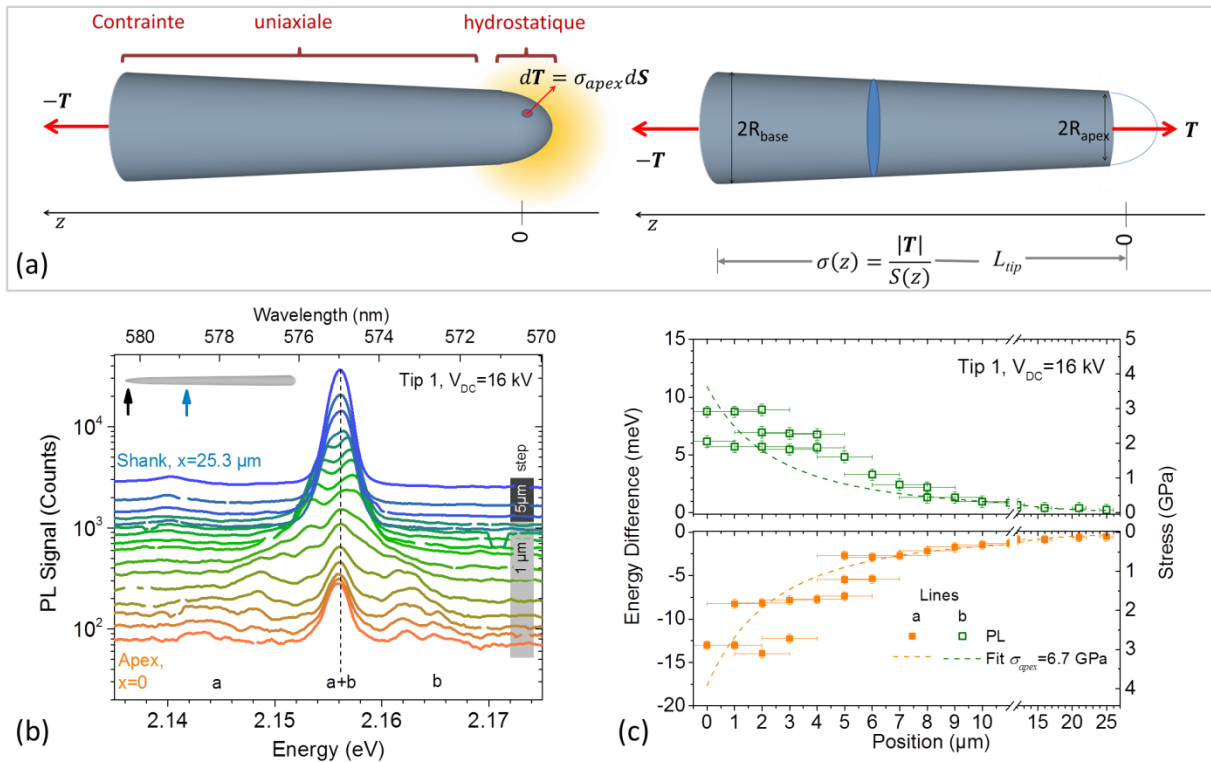


Fig. 5.5. Étude spatiale de la propagation des contraintes le long de l'axe de l'aiguille. (a) Schéma illustrant la génération de contrainte électrostatique à l'apex et sa propagation le long de l'axe de l'aiguille. (b) Spectres de  $\mu\text{PL}$  de la ligne à zéro-phonon du centre  $\text{NV}^0$  acquise le long de l'axe d'une aiguille sous une tension appliquée  $V_{\text{DC}} = 16$  kV (b) Décalage spectral en énergie (ordonnées à gauche) des composants a (bas) et b (en haut) de  $\text{NV}^0$  et contrainte uniaxiale associée le long de  $\langle 100 \rangle$  (ordonnées à droite) en fonction de la position le long de l'axe de l'aiguille. L'ajustement des données expérimentales donne une valeur pour la contrainte à l'apex.

Le point principal de cette étude, et le premier résultat issu du *couplage* de la spectroscopie de  $\mu\text{PL}$  avec la SAT, c'est donc la mesure de la contrainte induite par le champ électrique dans une pointe d'émission de champ. Des valeurs de stress de 7 GPa signifient que l'apex est proche du début de la relaxation plastique. Les valeurs typiques des contraintes de Peierls [180]–[182] sont en effet du même ordre de grandeur que les mesures que nous avons mesurées et que des composantes de cisaillement peuvent se développer agissant sur les plans de glissement du diamant  $\{111\}$  (Ref. [183]). La contrainte est également proche de la valeur de la limite d'élasticité du diamant contenant des défauts étendus [184]. Cependant, ces aiguilles sont exemptes de fissures et n'ont pas donné lieu à fracture. Leurs résistances à la traction doivent être bien au-delà de la contrainte mesurée, approchant la valeur idéale de résistance à la traction  $R_m = 95$  GPa [185].

En conclusion de cette section, je rappelle que la valeur de contrainte déterminée sur l'apex de la pointe est une valeur extrapolée et affectée par une grande incertitude relative. Le défi de mesurer une contrainte sur l'apex d'une pointe d'émission de champ reste donc ouvert.

## 5.4 Vers une corrélation optique-structure

### 5.4.1 Analyse de multi-puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O.

Le système ZnO/(Zn,Mg)O a récemment été proposé pour l'optoélectronique intersousbandes et terahertz à cause de la valeur élevée de l'énergie du phonon optique ( $E_{LO}=72$  meV dans le ZnO). Des échantillons de couches minces contenant 20 QWs de ZnO/(Zn,Mg)O ont donc été étudiés au GPM dans le cadre de la thèse d'Enrico di Russo, dans un partenariat « externe » avec le consortium du projet EU ZOTERAC [186]. L'analyse optique et structurale qui a été menée par approche corrélative a mis en évidence l'extrême complexité du système : les QWs, élaborées nominaleme nt dans le plan  $m$ , ont une allure à dents de scie lorsqu'observées le long de l'axe de zone [0001] au STEM (image acquise par S. Moldovan, fig. 5.6-(a)). Des phénomènes de décomposition de l'alliage (Zn,Mg)O ont lieu, liés à la morphologie de la surface lors de la croissance [83]. Cette complexité structurale favorise la localisation des transitions radiatives, et donc l'observation d'un signal de  $\mu$ PL dans des pointes d'émission de champ. Pour ces raisons nous avons considéré ce système comme un des premiers candidats à l'analyse in-situ par  $\mu$ PL dans la SAT. La pointe visible dans la fig. 5.6-(b) a donc été analysée en  $\mu$ PL durant une analyse SAT. La reconstruction 3D du volume analysé, orientée le long de l'axe de zone [0001], est reportée dans la fig. 5.6-(c). On y reconnaît les QWs de ZnO, ainsi que le profil en dents de scie. On reconnaît aussi les bandes verticales (définies parallèles aux plans  $c$ ) riches en Mg ou en Zn. Les spectres de  $\mu$ PL enregistrés durant l'évaporation de cette pointe sont visibles dans la fig. 5.6-(d). La contribution principale est donnée par le substrat de ZnO massif, dont le volume est très grand dans cette pointe. A plus haute énergie, on trouve le signal des MQWs de ZnO/(Zn,Mg)O. Chacun de ces spectres a été acquis à chaque fois qu'une nouvelle QW apparaissait durant l'évaporation de la pointe, et normalisé au maximum du signal (correspondant à l'émission du ZnO). Les spectres différentiels sont reportés dans la fig. 5.6-(e). Chaque spectre différentiel est défini comme le spectre enregistré avant l'évaporation de la QW #  $i$  moins le spectre enregistré avant l'évaporation de la QW #  $(i+1)$ . Le  $i$ -eme spectre différentielle devrait ainsi, en première

approximation, fournir le signal de la QW #i. On remarque que les spectres différentiels se distinguent par intensité et par la position du maximum, ce qui indique soit une différence compositionnelle ou morphologique des QWs, soit une évolution de l'état de contrainte pour lequel le spectre a été acquis. Malheureusement, les données à disposition ne permettent pas de mieux étudier l'origine de la dispersion des énergies et des intensités des spectres différentiels, ni de se prononcer sur l'état de contrainte qui influence les énergies d'émission de chaque QW durant l'analyse. Deux catégories de problèmes empêchent cela, à l'état actuel : (a) le détecteur de SAT installé durant cette mesure n'avait pas de capacité d'analyse des coups multiples, ce qui fournit une mauvaise quantification des espèces dans les barrières (Zn,Mg)O ; (b) la série de spectres de  $\mu$ PL n'a pas été acquise de façon à permettre non seulement d'isoler le signal d'une QW unique, mais aussi de suivre l'évolution de son signal durant son évaporation.

Il faut souligner que ces problèmes, qui empêchent une pleine exploitation de ce jeu de données spécifique, peuvent facilement être résolus dans un prochain avenir. La mise en place d'un détecteur capable d'analyse des coups multiples, l'automatisation de l'acquisition des spectres de PL, l'analyse de pointes avec une contribution plus importante de la PL de la région d'intérêt par rapport au substrat, ce sont des éléments qui donnent confiance vis-à-vis de la future application de ce nouvel instrument.



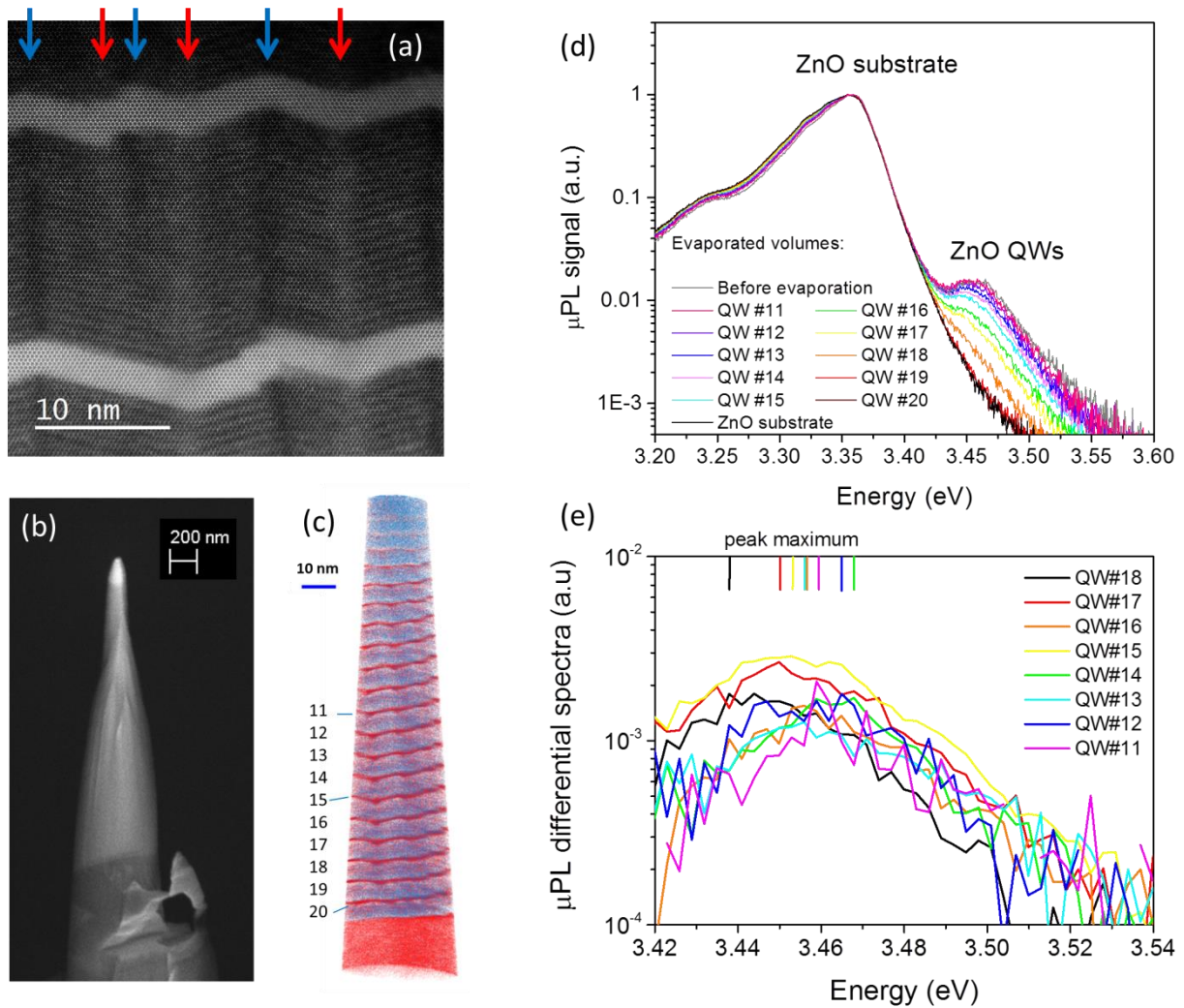


Fig. 5.6. (a) Image STEM montrant un système de multi-QWs de ZnO dans des barrières (Mg,Zn)O. Les flèches sont orientées le long de l'axe  $m$  non-polaire du cristal et indiquent les régions des barrières riches en Zn (en rouge) et en Mg (en bleu). (b) Image SEM de la pointe analysée dans l'instrument couplé SAT- $\mu$ PL. (c) Reconstruction 3D de la pointe, les atomes de Mg et de Zn sont indiqués en bleu et en rouge, respectivement. (d) Spectres de  $\mu$ PL enregistrés durant l'analyse SAT. On remarque la progressive extinction du signal issu des puits quantiques. (e) Spectres différentiels de  $\mu$ PL obtenus à partir de la série de spectres en (d) (détail de la région spectrale relative aux multi-QWs).

## 5.5 Conclusions et perspectives

Dans le cadre de ce travail, la démonstration de l'instrument couplé SAT- $\mu$ PL représente l'aboutissement de cinq années de recherche. La mesure de la contrainte par moyens optiques dans

des pointes d'émission de champ et les premières corrélations optique-structure obtenues dans des hétérostructures ne sont cependant que des points de départ pour les activités de recherche des années à venir. En ce moment je m'interroge beaucoup sur le travail à mener dans les années à venir. Sur la portée de ce travail, aussi. Même si je ne me considère particulièrement plus doué des collègues qui m'entourent, je pense que travailler dans ce laboratoire me permet de formuler des hypothèses assez voire très ambitieuses, où je pourrais jouer un rôle central. On a vu quelques unes de ces hypothèses en conclusion des chapitres 3 et 4 en ce qui concerne la métrologie de la SAT et la microscopie corrélative. Voici celles relatives à l'analyse structurale/optique in situ.

### ***5.5.1 Les émetteurs uniques comme sondes optiques localisées***

On a vu parmi les perspectives du chapitre 4 celle d'étudier des émetteurs uniques en microscopie corrélative. Cette idée rentre également dans les perspectives de l'instrument couplé. Il s'agit notamment d'utiliser des émetteurs quantiques individuels dans pointes d'émission de champ comme des sondes optiques proches de l'apex de la pointe pour l'étude de l'intensité du champ, de la déformation induite par le champ et de la quantité de lumière absorbée, comme illustré dans la fig. 5.7. La connaissance de ces quantités, estimées mais jamais mesurées, permettra de comprendre les mécanismes de l'évaporation ionique assistée par laser [30]. En perspective, il sera possible d'utiliser cette information dans des modèles continus et atomistiques décrivant la distribution du champ de surface, l'évaporation atomique et moléculaire. Des retombées sur les algorithmes de reconstruction sont possibles aussi [44].

On pourra par exemple étudier les modifications apportées à la signature optique d'un émetteur quantique individuel (BQ ou centre coloré) à l'intérieur d'un échantillon APT dans la SAT en fonction (i) des paramètres expérimentaux utilisés pendant l'analyse et (ii) de la distance entre l'émetteur et l'apex durant l'évaporation. Selon les derniers modèles d'émission de champ ionique, l'accumulation de charge de surface est supposée jouer un rôle important dans l'absorption de l'impulsion laser par la pointe nanométrique dans les matériaux diélectriques lors de l'analyse APT [30], comme le montre la fig. 5.7. L'étude de la dépendance du PL sur l'intensité de la polarisation appliquée à la pointe permettra d'évaluer la pénétration du champ à l'intérieur de la pointe et de quantifier l'accumulation de charge à la surface. Les signatures optiques des émetteurs uniques dépendent également de l'état de contrainte de l'émetteur quantique et de son voisinage. L'étude de la PL en fonction de la

polarisation appliquée à la pointe et lors de l'érosion de la pointe durant l'analyse permet également de mesurer l'état de contrainte sur la pointe et son rôle sur l'affaiblissement de l'énergie de liaison des atomes de surface. La distinction entre rôle du champ électrique et rôle de la contrainte est critique, mais elle pourrait se faire en utilisant des émetteurs quantiques ayant un champ interne, comme dans les systèmes III-N ou II-O polaires.

A moyen terme (~5 ans) il serait également intéressant d'équiper l'instrument avec un interféromètre du type Hanbury-Brown et Twiss, afin d'étudier l'émission de photons uniques, pour s'approcher du domaine de la cryptographie quantique. La faisabilité de l'expérience doit toutefois être bien étudiée, car la géométrie de collection de la lumière n'est pas optimisée (la majorité des photons sont émis le long de l'axe de la pointe) et ceci pourrait être un facteur fortement limitant.

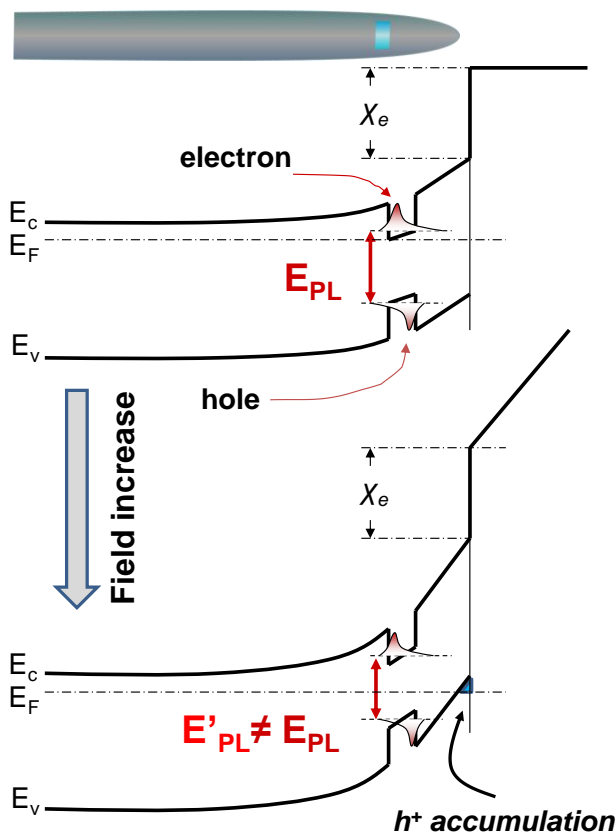


Fig. 5.7. Diagramme de bande d'un émetteur quantique unique proche de l'apex d'une pointe d'émission de champ. L'énergie de PL de la transition radiative devrait être influencée par le champ électrostatique pénétrant à l'intérieur du matériau. D'autres paramètres optiques tels que la polarisation et le temps radiatif peuvent également être influencés. La déformation induite par le champ électrique peut également induire une modification des propriétés optiques. Un tel émetteur quantique est une sonde optique pour l'étude de l'évaporation des ions de champ. L'effet de la contrainte peut se superposer à celui du champ.

### 5.5.2 Perspectives en sciences des matériaux

Les études menées sur les centres colorés dans le diamant donnent un aperçu de la possibilité d'exploiter l'instrument couplé pour l'étude des symétries des centres colorés, et pour aboutir à une compréhension plus approfondie de leur structure. Dans cette démarche, Linda Venturi est en train d'analyser en piézospectroscopie la signature optique d'un autre centre coloré qui a sa ZPL à 467.5 nm, et dont la structure est inconnue. Ce centre montre un comportement différent de celui de NV<sup>0</sup> lorsqu'on applique une contrainte à la pointe qui le contient, très probablement car il n'a pas la même symétrie C<sub>3v</sub> de NV<sup>0</sup>. L'étude piézospectroscopique pourrait également être appliquée aux BQs.

Plus en général, les méthodes de spectroscopie optique pourraient ouvrir le chemin à des études de nano-mécanique in situ, comme il a été démontré récemment dans d'autres équipes [175], [187]. La spectroscopie in-situ dans la SAT pourrait être utilisée pour déterminer les relations contrainte-déformation dans des essais de traction à la nano-échelle. On connaît en effet que des paramètres tels le module d'Young ont la tendance à augmenter dans des objets nanométriques [188].

En perspective, le profil de signature optique peut être appliqué à l'étude d'échantillons APT contenant plusieurs émetteurs de lumière, permettant l'attribution de chaque signature à un émetteur spécifique. Il s'agit d'optimiser l'approche illustrée dans la section 5.4. De nouvelles perspectives s'ouvrent, telles que l'étude de l'influence de l'érosion des pointes sur la signature optique de deux émetteurs couplés. Ceci devrait démontrer que l'instrument couplé SAT-μPL a non seulement un intérêt fondamental en physique de l'émission par effet de champ, mais il peut en soi représenter une approche plus puissante pour l'étude des échantillons optiquement actifs en science des matériaux.

L'application de ces nouvelles méthodes expérimentales ouvre à de nouveaux problèmes qui pourraient être profitablement abordés par des collaborations avec des théoriciens. La compréhension du comportement piézospectroscopique des centres colorés en est un exemple. En ce qui concerne la physique de l'évaporation par effet de champ, on peut appliquer ici les mêmes observations que l'on a faites dans la section 3.7.

### ***5.5.3 Des nouveaux paradigmes pour l'instrument ?***

Nous avons vu au cours de ce travail que beaucoup d'effort est mis à présent dans le couplage de la SAT avec le (S)TEM. Un projet dans ce sens est mené au GPM par W. Lefebvre et F. Vurpillot. De mon côté, j'ai démontré un autre couplage, celui de la SAT avec la  $\mu$ PL. Dans le chapitre précédent, j'ai également montré que le STEM et la SAT donnent des informations complémentaires extrêmement précieuses pour l'analyse structurales de systèmes nanométriques. A mon avis, il sera possible au cours des dix prochaines années de démontrer un instrument couplant SAT, STEM et spectroscopie optique et de l'utiliser pour mener des études inédites de microscopie corrélative et de physique de l'interaction rayonnement-matière à la nano-échelle. En l'occurrence, la spectroscopie optique pourrait se faire non seulement par excitation laser, mais aussi par excitation électronique. On obtiendrait ainsi une plateforme multi-analyse, qui pourrait être utilisée également en mode nanocathodoluminescence. De plus, on pourrait exploiter des impulsions électroniques ultrarapides, telles que pour la CL résolue dans le temps [189], pour déclencher l'évaporation ionique. D'ailleurs, A. Vella est en train de développer une ligne d'études sur l'émission électronique sous éclairage laser ultrarapide. Je pense que les conditions pourraient se réunir, dans notre laboratoire et surtout dans notre équipe de recherche, pour monter un projet de recherche ambitieux et cohérent autour d'une plateforme de ce type, avec des retombées en Instrumentation Scientifique, en Sciences des Matériaux, et en Physique des systèmes meso/nanoscopiques.

## Bibliographie

- [1] Saint Augustin d'Hippone, "Les Confessions" Livre XI.
- [2] Th. Mann, "Der Zauberberg", Fischer Verlag.
- [3] L. Rigutti, "Study of transformation of defect states in GaN- and SiC-based materials and devices," phdthesis, Università degli studi di Bologna, 2006.
- [4] L. Rigutti and J. G. Webster, "Semiconductor Nanowires," in *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [5] L. Rigutti *et al.*, "Investigation of the electronic transport in GaN nanowires containing GaN/AlN quantum discs," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 42, p. 425206, 2010.
- [6] A. Kikuchi, R. Bannai, K. Kishino, C.-M. Lee, and J.-I. Chyi, "AlN/GaN double-barrier resonant tunneling diodes grown by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 9, pp. 1729–1731, Aug. 2002.
- [7] C. Bayram, Z. Vashaei, and M. Razeghi, "Room temperature negative differential resistance characteristics of polar III-nitride resonant tunneling diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 9, p. 092104, Aug. 2010.
- [8] Z. Vashaei, C. Bayram, and M. Razeghi, "Demonstration of negative differential resistance in GaN/AlN resonant tunneling diodes at room temperature," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 8, p. 083505, Apr. 2010.
- [9] R. Songmuang *et al.*, "Quantum Transport in GaN/AlN Double-Barrier Heterostructure Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 3545–3550, Sep. 2010.
- [10] L. Rigutti *et al.*, "Ultraviolet Photodetector Based on GaN/AlN Quantum Disks in a Single Nanowire," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 2939–2943, Aug. 2010.
- [11] M. Tchernycheva *et al.*, "Integrated Photonic Platform Based on InGaN/GaN Nanowire Emitters and Detectors," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 3515–3520, Jun. 2014.
- [12] X. Dai *et al.*, "Flexible Light-Emitting Diodes Based on Vertical Nitride Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 6958–6964, Oct. 2015.
- [13] V. Laneville *et al.*, "Double strain state in a single GaN/AlN nanowire: Probing the core-shell effect by ultraviolet resonant Raman scattering," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 11, p. 115417, Mar. 2011.
- [14] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides," *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 16, pp. R10024–R10027, Oct. 1997.
- [15] J. Renard, R. Songmuang, G. Tourbot, C. Bougerol, B. Daudin, and B. Gayral, "Evidence for quantum-confined Stark effect in GaN/AlN quantum dots in nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 12, p. 121305, Sep. 2009.
- [16] L. F. Zagonel *et al.*, "Nanometer Scale Spectral Imaging of Quantum Emitters in Nanowires and Its Correlation to Their Atomically Resolved Structure," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 568–573, Feb. 2011.
- [17] L. F. Zagonel, L. Rigutti, M. Tchernycheva, G. Jacopin, R. Songmuang, and M. Kociak, "Visualizing highly localized luminescence in GaN/AlN heterostructures in nanowires," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 45, p. 455205, 2012.
- [18] K. Hestroffer *et al.*, "The structural properties of GaN/AlN core-shell nanocolumn heterostructures," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 41, p. 415702, 2010.
- [19] S. L. Chuang and C. S. Chang, "k.p method for strained wurtzite semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 4, pp. 2491–2504, Jul. 1996.
- [20] R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, and A. A. Yamaguchi, "All deformation potentials in GaN determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress: Definite breakdown of the quasicubic approximation," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 15, p. 155202, Apr. 2010.
- [21] S. Ghosh, P. Waltereit, O. Brandt, H. T. Grahn, and K. H. Ploog, "Electronic band structure of wurtzite GaN under biaxial strain in the  $\{10\bar{1}0\}$  plane investigated with photoreflectance spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 7, p. 075202, Jan. 2002.
- [22] L. Rigutti *et al.*, "Correlation of optical and structural properties of GaN/AlN core-shell nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 15, p. 155320, Apr. 2011.
- [23] N. Rolland, D. J. Larson, B. P. Geiser, S. Duguay, F. Vurpillot, and D. Blavette, "An analytical model accounting for tip shape evolution during atom probe analysis of heterogeneous materials," *Ultramicroscopy*, vol. 159, Part 2, pp. 195–201, Dec. 2015.
- [24] M. K. Miller and R. G. Forbes, "Introduction to the Physics of Field Ion Emitters," in *Atom-Probe Tomography*, Springer, Boston, MA, 2014, pp. 51–109.
- [25] M. K. Miller and R. G. Forbes, "Field Evaporation and Related Topics," in *Atom-Probe Tomography*, Springer, Boston, MA, 2014, pp. 111–187.

- [26] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, and S. P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [27] F. Vurpillot, "Chapter Two - Field Ion Emission Mechanisms," in *Atom Probe Tomography*, Academic Press, 2016, pp. 17–72.
- [28] C. G. Sánchez \*, A. Y. Iozovoi, and A. Alavi, "Field-evaporation from first-principles," *Mol. Phys.*, vol. 102, no. 9–10, pp. 1045–1055, May 2004.
- [29] Y. Xia, M. Karahka, and H. J. Kreuzer, "Field evaporation of ZnO: A first-principles study," *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 2, p. 025901, Jul. 2015.
- [30] F. Danoix and F. Vurpillot, "Chapter Three - Basics of Field Ion Microscopy," in *Atom Probe Tomography*, Academic Press, 2016, pp. 73–95.
- [31] D. R. Kingham, "The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states," *Surf. Sci.*, vol. 116, no. 2, pp. 273–301, Apr. 1982.
- [32] G. Da Costa, "Chapter Six - Atom Probe Tomography: Detector Issues and Technology," in *Atom Probe Tomography*, W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, Eds. Academic Press, 2016, pp. 155–181.
- [33] G. L. Kellogg and T. T. Tsong, "Pulsed-laser atom-probe field-ion microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 2, pp. 1184–1193, Feb. 1980.
- [34] B. Gault *et al.*, "Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77, no. 4, p. 043705, Apr. 2006.
- [35] F. Vurpillot, J. Houard, A. Vella, and B. Deconihout, "Thermal response of a field emitter subjected to ultra-fast laser illumination," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 12, p. 125502, 2009.
- [36] J. Houard, A. Vella, F. Vurpillot, and B. Deconihout, "Optical near-field absorption at a metal tip far from plasmonic resonance," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 12, p. 125411, Mar. 2010.
- [37] A. Vella, "On the interaction of an ultra-fast laser with a nanometric tip by laser assisted atom probe tomography: A review," *Ultramicroscopy*, vol. 132, pp. 5–18, Sep. 2013.
- [38] L. Arnoldi *et al.*, "Energy deficit of pulsed-laser field-ionized and field-emitted ions from non-metallic nano-tips," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, p. 203705, May 2014.
- [39] E. P. Silaeva *et al.*, "Do Dielectric Nanostructures Turn Metallic in High-Electric dc Fields?," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6066–6072, Nov. 2014.
- [40] A. Vella and J. Houard, "Chapter Eight - Laser-Assisted Field Evaporation," in *Atom Probe Tomography*, W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, Eds. Academic Press, 2016, pp. 251–278.
- [41] "CAMECA LEAP 5000 Atom Probe." [Online]. Available: <http://www.cameca.com/products/apt/leap5000>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [42] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, and D. Blavette, "A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 87–88, pp. 298–304, Mar. 1995.
- [43] F. Vurpillot, "Chapter Seven - Three-Dimensional Reconstruction in Atom Probe Tomography: Basics and Advanced Approaches," in *Atom Probe Tomography*, Academic Press, 2016, pp. 183–249.
- [44] D. Beinke, C. Oberdorfer, and G. Schmitz, "Towards an accurate volume reconstruction in atom probe tomography," *Ultramicroscopy*, vol. 165, pp. 34–41, Jun. 2016.
- [45] C. Oberdorfer, S. M. Eich, M. Lütkemeyer, and G. Schmitz, "Applications of a versatile modelling approach to 3D atom probe simulations," *Ultramicroscopy*, vol. 159, pp. 184–194, Dec. 2015.
- [46] N. Rolland, F. Vurpillot, S. Duguay, and D. Blavette, "Dynamic evolution and fracture of multilayer field emitters in atom probe tomography: a new interpretation," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 2, p. 21001.
- [47] N. Rolland, F. Vurpillot, S. Duguay, B. Mazumder, J. S. Speck, and D. Blavette, "New Atom Probe Tomography Reconstruction Algorithm for Multilayered Samples: Beyond the Hemispherical Constraint," *Microsc. Microanal.*, vol. 23, no. 2, pp. 247–254, Apr. 2017.
- [48] S. Katnagallu *et al.*, "Impact of local electrostatic field rearrangement on field ionization," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 10, p. 105601, 2018.
- [49] Vurpillot Francois, Larson David, and Cerezo Alfred, "Improvement of multilayer analyses with a three-dimensional atom probe," *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 5-6, pp. 552–558, Jun. 2004.
- [50] C. Oberdorfer and G. Schmitz, "On the Field Evaporation Behavior of Dielectric Materials in Three-Dimensional Atom Probe: A Numeric Simulation," *Microsc. Microanal.*, vol. 17, no. 1, pp. 15–25, Feb. 2011.
- [51] L. A. Currie, "LIMITS FOR QUALITATIVE DETECTION AND QUANTITATIVE DETERMINATION. APPLICATION TO RADIOCHEMISTRY.," *Anal Chem* 40 586-93 Mar 1968, Jan. 1968.
- [52] F. Danoix, G. Grancher, A. Bostel, and D. Blavette, "Standard deviations of composition measurements in atom probe analyses. Part I: Conventional 1D atom probe," *Ultramicroscopy*, vol. 107, no. 9, pp. 734–738, Sep. 2007.
- [53] F. Danoix, G. Grancher, A. Bostel, and D. Blavette, "Standard deviations of composition measurements in atom probe analyses—Part II: 3D atom probe," *Ultramicroscopy*, vol. 107, no. 9, pp. 739–743, Sep. 2007.
- [54] G. D. Costa, H. Wang, S. Duguay, A. Bostel, D. Blavette, and B. Deconihout, "Advance in multi-hit detection and quantization in atom probe tomography," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, no. 12, p. 123709, Dec. 2012.

- [55] S. Morkötter *et al.*, “Demonstration of Confined Electron Gas and Steep-Slope Behavior in Delta-Doped GaAs-AlGaAs Core-Shell Nanowire Transistors,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 3295–3302, May 2015.
- [56] S. E. Bennett *et al.*, “Atom probe tomography and transmission electron microscopy of a Mg-doped AlGaIn/GaN superlattice,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 3, pp. 207–211, Feb. 2011.
- [57] O. Cojocaru-Miréidin, D. Mangelinck, and D. Blavette, “Nucleation of boron clusters in implanted silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 11, p. 113525, Dec. 2009.
- [58] O. Cojocaru-Miréidin, E. Cadel, F. Vurpillot, D. Mangelinck, and D. Blavette, “Three-dimensional atomic-scale imaging of boron clusters in implanted silicon,” *Scr. Mater.*, vol. 60, no. 5, pp. 285–288, Mar. 2009.
- [59] S. Koelling *et al.*, “Atom-by-Atom Analysis of Semiconductor Nanowires with Parts Per Million Sensitivity,” *Nano Lett.*, vol. 17, no. 2, pp. 599–605, Feb. 2017.
- [60] D. Blavette, E. Cadel, A. Frackiewicz, and A. Menand, “Three-Dimensional Atomic-Scale Imaging of Impurity Segregation to Line Defects,” *Science*, vol. 286, no. 5448, pp. 2317–2319, Dec. 1999.
- [61] A. H. Cottrell and B. A. Bilby, “Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron,” *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, vol. 62, no. 1, p. 49, 1949.
- [62] K. Thompson, P. L. Flaitz, P. Ronsheim, D. J. Larson, and T. F. Kelly, “Imaging of Arsenic Cottrell Atmospheres Around Silicon Defects by Three-Dimensional Atom Probe Tomography,” *Science*, vol. 317, no. 5843, pp. 1370–1374, Sep. 2007.
- [63] S. Duguay, T. Philippe, F. Cristiano, and D. Blavette, “Direct imaging of boron segregation to extended defects in silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 24, p. 242104, Dec. 2010.
- [64] K. Hoummada, D. Mangelinck, B. Gault, and M. Cabié, “Nickel segregation on dislocation loops in implanted silicon,” *Scr. Mater.*, vol. 64, no. 5, pp. 378–381, Mar. 2011.
- [65] B. Bonafé *et al.*, “High spatial resolution correlated investigation of Zn segregation to stacking faults in ZnTe/CdSe nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 9, p. 093102, Feb. 2018.
- [66] M. Raghuvanshi *et al.*, “Influence of grain boundary modification on limited performance of wide bandgap Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 1, p. 013902, Jul. 2014.
- [67] D. Mangelinck *et al.*, “Three-dimensional composition mapping of NiSi phase distribution and Pt diffusion via grain boundaries in Ni<sub>2</sub>Si,” *Scr. Mater.*, vol. 62, no. 8, pp. 568–571, Apr. 2010.
- [68] S. Duguay, A. Colin, D. Mathiot, P. Morin, and D. Blavette, “Atomic-scale redistribution of dopants in polycrystalline silicon layers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 3, p. 034911, Aug. 2010.
- [69] F. Panciera, K. Hoummada, M. Gregoire, M. Juhel, N. Bicaïs, and D. Mangelinck, “Three dimensional distributions of arsenic and platinum within NiSi contact and gate of an n-type transistor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 5, p. 051911, Aug. 2011.
- [70] D. Blavette and S. Duguay, “Atom probe tomography in nanoelectronics,” *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.*, vol. 68, no. 1, Oct. 2014.
- [71] R. Estivill, M. Juhel, M. Gregoire, A. Grenier, V. Delaye, and D. Blavette, “Atomic scale investigation of arsenic segregation in high-k metal gate stacks,” *Scr. Mater.*, vol. 113, pp. 231–235, Mar. 2016.
- [72] T. M. Smeeton, M. J. Kappers, J. S. Barnard, M. E. Vickers, and C. J. Humphreys, “Electron-beam-induced strain within InGaIn quantum wells: False indium ‘cluster’ detection in the transmission electron microscope,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 26, pp. 5419–5421, Dec. 2003.
- [73] M. J. Galtrey *et al.*, “Three-dimensional atom probe studies of an In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN multiple quantum well structure: Assessment of possible indium clustering,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 6, p. 061903, Feb. 2007.
- [74] D. Watson-Parris *et al.*, “Carrier localization mechanisms in InGaIn/GaN quantum wells,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 11, p. 115321, Mar. 2011.
- [75] B. Mazumder, S. W. Kaun, J. Lu, S. Keller, U. K. Mishra, and J. S. Speck, “Atom probe analysis of AlN interlayers in AlGaIn/AlN/GaN heterostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 11, p. 111603, Mar. 2013.
- [76] J. Hernández-Saz, M. Herrera, S. Duguay, and S. I. Molina, “Strain analysis for the prediction of the preferential nucleation sites of stacked quantum dots by combination of FEM and APT,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 513, Dec. 2013.
- [77] J. Hernández-Saz, M. Herrera, S. I. Molina, C. R. Stanley, and S. Duguay, “3D compositional analysis at atomic scale of InAlGaAs capped InAs/GaAs QDs,” *Scr. Mater.*, vol. 103, pp. 73–76, Jul. 2015.
- [78] H. Benallali *et al.*, “Atomic scale investigations on Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se quantum dots: Correlation between the composition and emission properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 5, p. 053103, Aug. 2014.
- [79] F. Panciera *et al.*, “Atom probe tomography of SRAM transistors: Specimen preparation methods and analysis,” *Microelectron. Eng.*, vol. 107, pp. 167–172, Jul. 2013.
- [80] A. Grenier *et al.*, “Three dimensional imaging and analysis of a single nano-device at the ultimate scale using correlative microscopy techniques,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 21, p. 213102, May 2015.
- [81] J. Hernández-Saz *et al.*, “Atom-scale compositional distribution in InAlAsSb-based triple junction solar cells by atom probe tomography,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 30, p. 305402, 2016.
- [82] E. Di Russo *et al.*, “Three-dimensional atomic-scale investigation of ZnO-MgxZn<sub>1-x</sub>O m-plane heterostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 3, p. 032108, Jul. 2017.



- [83] D. W. Saxey, "Correlated ion analysis and the interpretation of atom probe mass spectra," *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 6, pp. 473–479, May 2011.
- [84] B. Gault *et al.*, "Behavior of molecules and molecular ions near a field emitter," *New J. Phys.*, vol. 18, no. 3, p. 033031, 2016.
- [85] I. Blum, L. Rigutti, F. Vurpillot, A. Vella, A. Gaillard, and B. Deconihout, "Dissociation Dynamics of Molecular Ions in High dc Electric Field," *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, no. 20, pp. 3654–3662, May 2016.
- [86] M. Karahka, Y. Xia, and H. J. Kreuzer, "The mystery of missing species in atom probe tomography of composite materials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 6, p. 062105, Aug. 2015.
- [87] O. Nishikawa, H. Kawada, Y. Nagai, and E. Nomura, "ERRONEOUS COMPOSITION OF GaAs MASS-ANALYZED BY ATOM-PROBES," *J. Phys. Colloq.*, vol. 45, no. C9, pp. C9-465-C9-470, Dec. 1984.
- [88] A. Cerezo, C. R. M. Grovenor, and G. D. W. Smith, "PULSED LASER ATOM PROBE ANALYSIS OF III-V COMPOUND SEMICONDUCTORS," *J. Phys. Colloq.*, vol. 47, no. C2, pp. C2-309-C2-314, Mar. 1986.
- [89] T. Hashizume, Y. Hasegawa, A. Kobayashi, and T. Sakurai, "Atom-probe investigation of III–V semiconductors: Comparison of voltage-pulse and laser-pulse modes," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 57, no. 7, pp. 1378–1380, Jul. 1986.
- [90] T. F. Kelly *et al.*, "Atom Probe Tomography of Electronic Materials," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, no. 1, pp. 681–727, 2007.
- [91] D. E. Perea, J. E. Allen, S. J. May, B. W. Wessels, D. N. Seidman, and L. J. Lauhon, "Three-Dimensional Nanoscale Composition Mapping of Semiconductor Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 181–185, Feb. 2006.
- [92] A. Devaraj, R. Colby, W. P. Hess, D. E. Perea, and S. Thevuthasan, "Role of Photoexcitation and Field Ionization in the Measurement of Accurate Oxide Stoichiometry by Laser-Assisted Atom Probe Tomography," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 993–998, Mar. 2013.
- [93] R. Agrawal, R. A. Bernal, D. Isheim, and H. D. Espinosa, "Characterizing Atomic Composition and Dopant Distribution in Wide Band Gap Semiconductor Nanowires Using Laser-Assisted Atom Probe Tomography," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 36, pp. 17688–17694, Sep. 2011.
- [94] D. R. Diercks, B. P. Gorman, R. Kirchhofer, N. Sanford, K. Bertness, and M. Brubaker, "Atom probe tomography evaporation behavior of C-axis GaN nanowires: Crystallographic, stoichiometric, and detection efficiency aspects," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 18, p. 184903, Nov. 2013.
- [95] J. R. Riley, R. A. Bernal, Q. Li, H. D. Espinosa, G. T. Wang, and L. J. Lauhon, "Atom Probe Tomography of a-Axis GaN Nanowires: Analysis of Nonstoichiometric Evaporation Behavior," *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 3898–3906, May 2012.
- [96] M. Müller, G. D. W. Smith, B. Gault, and C. R. M. Grovenor, "Compositional nonuniformities in pulsed laser atom probe tomography analysis of compound semiconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 6, p. 064908, Mar. 2012.
- [97] G. D. Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, and B. Deconihout, "Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, no. 1, p. 013304, Jan. 2005.
- [98] J. R. Riley, T. Detchprohm, C. Wetzel, and L. J. Lauhon, "On the reliable analysis of indium mole fraction within  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  quantum wells using atom probe tomography," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 15, p. 152102, Apr. 2014.
- [99] M. J. Galtrey *et al.*, "Three-dimensional atom probe analysis of green- and blue-emitting  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  multiple quantum well structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 1, p. 013524, Jul. 2008.
- [100] M. J. Galtrey *et al.*, "Compositional inhomogeneity of a high-efficiency  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  based multiple quantum well ultraviolet emitter studied by three dimensional atom probe," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 4, p. 041904, Jan. 2008.
- [101] T. J. Prosa *et al.*, "Atom probe analysis of interfacial abruptness and clustering within a single  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  quantum well device on semipolar  $(10\bar{1}1)$  GaN substrate," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 19, p. 191903, May 2011.
- [102] M. Bachhav, R. Danoix, F. Danoix, B. Hannover, S. Ogale, and F. Vurpillot, "Investigation of wüstite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) by femtosecond laser assisted atom probe tomography," *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 6, pp. 584–588, May 2011.
- [103] M. Bachhav, F. Danoix, B. Hannover, J. M. Bassat, and R. Danoix, "Investigation of O-18 enriched hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) by laser assisted atom probe tomography," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 335, pp. 57–60, Feb. 2013.
- [104] L. Mancini *et al.*, "Composition of Wide Bandgap Semiconductor Materials and Nanostructures Measured by Atom Probe Tomography and Its Dependence on the Surface Electric Field," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 41, pp. 24136–24151, Oct. 2014.
- [105] S. Koelling *et al.*, "Characteristics of cross-sectional atom probe analysis on semiconductor structures," *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 6, pp. 540–545, May 2011.
- [106] D. R. Diercks and B. P. Gorman, "Nanoscale Measurement of Laser-Induced Temperature Rise and Field Evaporation Effects in CdTe and GaN," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 35, pp. 20623–20631, Sep. 2015.
- [107] E. D. Russo, I. Blum, J. Houard, G. D. Costa, D. Blavette, and L. Rigutti, "Field-Dependent Measurement of GaAs Composition by Atom Probe Tomography," *Microsc. Microanal.*, pp. 1–9, Nov. 2017.
- [108] L. Mancini *et al.*, "Multi-microscopy study of the influence of stacking faults and three-dimensional In distribution on the optical properties of m-plane  $\text{InGaN}$  quantum wells grown on microwire sidewalls," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 4, p. 042102, Jan. 2016.
- [109] L. Rigutti *et al.*, "Correlation of Microphotoluminescence Spectroscopy, Scanning Transmission Electron Microscopy, and Atom Probe Tomography on a Single Nano-object Containing an  $\text{InGaN}/\text{GaN}$  Multiquantum Well System," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. 107–114, Jan. 2014.

- [110] D. Tománek, H. J. Kreuzer, and J. H. Block, "Tight-binding approach to field desorption: N<sub>2</sub> on Fe(111)," *Surf. Sci. Lett.*, vol. 157, no. 1, pp. L315–L322, Jul. 1985.
- [111] L. J. Frasinski, K. Codling, and P. A. Hatherly, "Covariance Mapping: A Correlation Method Applied to Multiphoton Multiple Ionization," *Science*, vol. 246, no. 4933, pp. 1029–1031, Nov. 1989.
- [112] E. D. Russo *et al.*, "Compositional accuracy of atom probe tomography measurements in GaN: Impact of experimental parameters and multiple evaporation events," *Ultramicroscopy*, vol. 187, pp. 126–134, Apr. 2018.
- [113] D. Zanuttini *et al.*, "Simulation of field-induced molecular dissociation in atom-probe tomography: Identification of a neutral emission channel," *Phys. Rev. A*, vol. 95, no. 6, p. 061401, Jun. 2017.
- [114] D. Zanuttini *et al.*, "Electronic structure and stability of the SiO<sub>2</sub><sup>+</sup> dications produced in tomographic atom probe experiments," *J. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 16, p. 164301, Oct. 2017.
- [115] J. Takahashi and K. Kawakami, "A quantitative model of preferential evaporation and retention for atom probe tomography," *Surf. Interface Anal.*, vol. 46, no. 8, pp. 535–543, Aug. 2014.
- [116] G.-H. Greiwe, Z. Balogh, and G. Schmitz, "Atom probe tomography of lithium-doped network glasses," *Ultramicroscopy*, vol. 141, pp. 51–55, Jun. 2014.
- [117] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, "Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 8, pp. 5521–5535, Feb. 1999.
- [118] W.A. Harrison "Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond", Dover Publications, 1989.
- [119] F. Panciera, M. M. Norton, S. B. Alam, S. Hofmann, K. Møhlhave, and F. M. Ross, "Controlling nanowire growth through electric field-induced deformation of the catalyst droplet," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 12271, Jul. 2016.
- [120] E. P. Silaeva, K. Uchida, Y. Suzuki, and K. Watanabe, "Energetics and dynamics of laser-assisted field evaporation: Time-dependent density functional theory simulations," *Phys. Rev. B*, vol. 92, no. 15, p. 155401, Oct. 2015.
- [121] L. Mancini *et al.*, "Carrier Localization in GaN/AlN Quantum Dots As Revealed by Three-Dimensional Multimicroscopy," *Nano Lett.*, Jun. 2017.
- [122] L. Mancini *et al.*, "Three-dimensional nanoscale study of Al segregation and quantum dot formation in GaAs/AlGaAs core-shell nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 24, p. 243106, Dec. 2014.
- [123] M. Roussel, E. Talbot, F. Gourbilleau, and P. Pareige, "Atomic characterization of Si nanoclusters embedded in SiO<sub>2</sub> by atom probe tomography," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 164, Feb. 2011.
- [124] N. Jeon *et al.*, "Alloy Fluctuations Act as Quantum Dot-like Emitters in GaAs-AlGaAs Core-Shell Nanowires," *ACS Nano*, vol. 9, no. 8, pp. 8335–8343, Aug. 2015.
- [125] O. Lagerstedt and B. Monemar, "Variation of lattice parameters in GaN with stoichiometry and doping," *Phys. Rev. B*, vol. 19, no. 6, pp. 3064–3070, Mar. 1979.
- [126] L. Rigutti *et al.*, "Statistical correction of atom probe tomography data of semiconductor alloys combined with optical spectroscopy: The case of Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 10, p. 105704, Mar. 2016.
- [127] L. Rigutti *et al.*, "Statistical nanoscale study of localised radiative transitions in GaN/AlGaIn quantum wells and AlGaIn epitaxial layers," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 9, p. 095009, 2016.
- [128] R. A. Oliver *et al.*, "Microstructural origins of localization in InGaIn quantum wells," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 35, p. 354003, 2010.
- [129] M. J. Galtrey *et al.*, "Three-dimensional atom probe studies of an In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN multiple quantum well structure: Assessment of possible indium clustering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 6, p. 061903, Feb. 2007.
- [130] J. T. Griffiths *et al.*, "The microstructure of non-polar a-plane (11 $\bar{2}$ 0) InGaIn quantum wells," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 17, p. 175703, May 2016.
- [131] S. Schulz *et al.*, "Structural, electronic, and optical properties of  $\bar{m}\bar{c}$ -plane InGaIn/GaN quantum wells: Insights from experiment and atomistic theory," *Phys. Rev. B*, vol. 92, no. 23, p. 235419, Dec. 2015.
- [132] R. Koester *et al.*, "M-Plane Core-Shell InGaIn/GaN Multiple-Quantum-Wells on GaN Wires for Electroluminescent Devices," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4839–4845, Nov. 2011.
- [133] G. Jacopin *et al.*, "Single-Wire Light-Emitting Diodes Based on GaN Wires Containing Both Polar and Nonpolar InGaIn/GaN Quantum Wells," *Appl. Phys. Express*, vol. 5, no. 1, p. 014101, Dec. 2011.
- [134] "Flexible Light-Emitting Diodes Based on Vertical Nitride Nanowires - Nano Letters (ACS Publications)." [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.5b02900>. [Accessed: 19-Feb-2018].
- [135] L. Rigutti *et al.*, "Correlation of Microphotoluminescence Spectroscopy, Scanning Transmission Electron Microscopy, and Atom Probe Tomography on a Single Nano-object Containing an InGaIn/GaN Multiquantum Well System," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. 107–114, Jan. 2014.
- [136] R. Koester *et al.*, "M-Plane Core-Shell InGaIn/GaN Multiple-Quantum-Wells on GaN Wires for Electroluminescent Devices," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4839–4845, Nov. 2011.
- [137] S. E. Bennett *et al.*, "Atom probe tomography assessment of the impact of electron beam exposure on In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN quantum wells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 2, p. 021906, Jul. 2011.
- [138] "nextnano - Software for semiconductor nanodevices." [Online]. Available: <http://www.nextnano.de/>. [Accessed: 05-Mar-2018].

- [139] M. J. Holmes, K. Choi, S. Kako, M. Arita, and Y. Arakawa, "Room-Temperature Triggered Single Photon Emission from a III-Nitride Site-Controlled Nanowire Quantum Dot," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 2, pp. 982–986, Jan. 2014.
- [140] M. Arita, F. Le Roux, M. J. Holmes, S. Kako, and Y. Arakawa, "Ultraclean Single Photon Emission from a GaN Quantum Dot," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 5, pp. 2902–2907, Apr. 2017.
- [141] G. Hönl et al., "Manifestation of unconventional biexciton states in quantum dots," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. ncomms6721, Dec. 2014.
- [142] M. Grundmann and D. Bimberg, "Theory of random population for quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 15, pp. 9740–9745, Apr. 1997.
- [143] J. Gomis-Bresco et al., "Random population model to explain the recombination dynamics in single InAs/GaAs quantum dots under selective optical pumping," *New J. Phys.*, vol. 13, no. 2, p. 023022, 2011.
- [144] L. Mancini et al., "Multi-excitonic emission from Stranski-Krastanov GaN/AlN quantum dots inside a nanoscale tip," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 24, p. 243102, Dec. 2017.
- [145] B. Daudin, "Polar and nonpolar GaN quantum dots - IOPscience," 2008. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/20/47/473201/meta>. [Accessed: 15-Feb-2017].
- [146] J. L. Rouvière and et al., "Preferential nucleation of GaN quantum dots at the edge of AlN threading dislocations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 17, pp. 2632–2634, Oct. 1999.
- [147] N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmaso, M. Leroux, M. Lügt, and J. Massies, "Built-in electric-field effects in wurtzite AlGaIn/GaN quantum wells," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, pp. 3714–3720, Oct. 1999.
- [148] C. Kindel, S. Kako, T. Kawano, H. Oishi, and Y. Arakawa, "Collinear Polarization of Exciton/Biexciton Photoluminescence from Single Hexagonal GaN Quantum Dots," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 4S, p. 04C116, Apr. 2009.
- [149] H. E. Ruda and A. Shik, "Polarization-sensitive optical phenomena in semiconducting and metallic nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 11, p. 115308, Sep. 2005.
- [150] O. Marquardt, D. Mourad, S. Schulz, T. Hickel, G. Czycholl, and J. Neugebauer, "Comparison of atomistic and continuum theoretical approaches to determine electronic properties of GaN/AlN quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 23, p. 235302, Dec. 2008.
- [151] J. Hernández-Saz, M. Herrera, and S. I. Molina, "A methodology for the fabrication by FIB of needle-shape specimens around sub-surface features at the nanometre scale," *Micron*, vol. 43, no. 5, pp. 643–650, Apr. 2012.
- [152] G. Schmidt et al., "Direct evidence of single quantum dot emission from GaN islands formed at threading dislocations using nanoscale cathodoluminescence: A source of single photons in the ultraviolet," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 252101, Jun. 2015.
- [153] A. Dousse et al., "Controlled Light-Matter Coupling for a Single Quantum Dot Embedded in a Pillar Microcavity Using Far-Field Optical Lithography," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 26, p. 267404, Dec. 2008.
- [154] A. Dousse et al., "Ultrabright source of entangled photon pairs," *Nature*, vol. 466, no. 7303, pp. 217–220, Jul. 2010.
- [155] J. Kobak et al., "Designing quantum dots for solotronics," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 3191, Jan. 2014.
- [156] M. P. Moody et al., "Lattice Rectification in Atom Probe Tomography: Toward True Three-Dimensional Atomic Microscopy," *Microsc. Microanal.*, vol. 17, no. 2, pp. 226–239, Apr. 2011.
- [157] C. Donolato, "An analytical model of SEM and STEM charge collection images of dislocations in thin semiconductor layers: I. Minority carrier generation, diffusion, and collection," *Phys. Status Solidi A*, vol. 65, no. 2, pp. 649–658, Jun. 1981.
- [158] P. Lavenus et al., "Experimental and theoretical analysis of transport properties of core-shell wire light emitting diodes probed by electron beam induced current microscopy," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 25, p. 255201, 2014.
- [159] P. Ebert, L. Ivanova, S. Borisova, H. Eisele, A. Laubsch, and M. Dähne, "Electronic properties of dislocations in GaN investigated by scanning tunneling microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 6, p. 062104, Feb. 2009.
- [160] M. C. Chong et al., "Narrow-Line Single-Molecule Transducer between Electronic Circuits and Surface Plasmons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, no. 3, p. 036802, Jan. 2016.
- [161] P. Polovodov, "Cathodoluminescence in semiconductor structures under local tunneling electron injection," Theses, Ecole Doctorale de l'Ecole Polytechnique, 2015.
- [162] W. Hahn et al., "Experimental evidence of nanometer-scale localized recombination due to random In fluctuations in InGaIn/GaN quantum wells (Conference Presentation)," in *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XXVI*, 2018, vol. 10526, p. 105261N.
- [163] L. Rigutti et al., "Optical Contactless Measurement of Electric Field-Induced Tensile Stress in Diamond Nanoscale Needles," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 12, pp. 7401–7409, Dec. 2017.
- [164] "Field Ion Microscopy of Evaporating GaN T=40K, Imaging Gas = He, Applied Bias = 8.2kV. At t~1:00 a dislocation emerges at [0001] pole (large pole bottom left in the image)," *ResearchGate*. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/324694164\\_Field\\_Ion\\_Microscopy\\_of\\_Evaporating\\_GaN\\_T40K\\_Imaging\\_Gas\\_He\\_Applied\\_Bias\\_82kV\\_At\\_t100\\_a\\_dislocation\\_emerges\\_at\\_0001\\_pole\\_large\\_pole\\_bottom\\_left\\_in\\_the\\_image](https://www.researchgate.net/publication/324694164_Field_Ion_Microscopy_of_Evaporating_GaN_T40K_Imaging_Gas_He_Applied_Bias_82kV_At_t100_a_dislocation_emerges_at_0001_pole_large_pole_bottom_left_in_the_image). [Accessed: 23-Apr-2018].
- [165] D. W. Pashley, "The direct observation of imperfections in crystals," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 28, no. 1, p. 291, 1965.

- [166] S. Ranganathan, "Field Ion Microscopic Observations of Dislocation Structures at Grain Boundaries," *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 12, pp. 4346–4350, Nov. 1966.
- [167] D. J. Larson, T. J. Prosa, R. M. Ulfig, B. P. Geiser, and T. F. Kelly, "Data Collection," in *Local Electrode Atom Probe Tomography*, Springer, New York, NY, 2013, pp. 79–108.
- [168] A. S. Orekhov, F. T. Tuyakova, E. A. Obraztsova, A. B. Loginov, A. L. Chuvilin, and A. N. Obraztsov, "Structural peculiarities of single crystal diamond needles of nanometer thickness," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 45, p. 455707, 2016.
- [169] S. Mukherjee, H. Watanabe, D. Isheim, D. N. Seidman, and O. Moutanabbir, "Laser-Assisted Field Evaporation and Three-Dimensional Atom-by-Atom Mapping of Diamond Isotopic Homojunctions," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 2, pp. 1335–1344, Feb. 2016.
- [170] A. M. Zaitsev, "Optical properties of diamond: a data handbook," *CERN Document Server*, 2001. [Online]. Available: <http://cds.cern.ch/record/1624906>. [Accessed: 10-Jul-2017].
- [171] G. Davies, "Dynamic Jahn-Teller distortions at trigonal optical centres in diamond," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 12, no. 13, p. 2551, 1979.
- [172] Y. Mita, "Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 17, pp. 11360–11364, May 1996.
- [173] B. J. Shields, Q. P. Unterreithmeier, N. P. de Leon, H. Park, and M. D. Lukin, "Efficient Readout of a Single Spin State in Diamond via Spin-to-Charge Conversion," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 13, p. 136402, Mar. 2015.
- [174] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and L. C. L. Hollenberg, "The nitrogen-vacancy colour centre in diamond," *Phys. Rep.*, vol. 528, no. 1, pp. 1–45, Jul. 2013.
- [175] O. Arcizet, V. Jacques, A. Siria, P. Poncharal, P. Vincent, and S. Seidelin, "A single nitrogen-vacancy defect coupled to a nanomechanical oscillator," *Nat. Phys.*, vol. 7, no. 11, pp. 879–883, Nov. 2011.
- [176] M. E. Trusheim and D. Englund, "Wide-field strain imaging with preferentially aligned nitrogen-vacancy centers in polycrystalline diamond," *New J. Phys.*, vol. 18, no. 12, p. 123023, 2016.
- [177] S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, and D. J. Twitchen, "Electron paramagnetic resonance studies of the neutral nitrogen vacancy in diamond," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 8, p. 081201, Feb. 2008.
- [178] L. Rigutti *et al.*, "Optical Contactless Measurement of Electric Field-Induced Tensile Stress in Diamond Nanoscale Needles," *Nano Lett.*, Nov. 2017.
- [179] F. Grazioso, B. R. Patton, P. Delaney, M. L. Markham, D. J. Twitchen, and J. M. Smith, "Measurement of the full stress tensor in a crystal using photoluminescence from point defects: The example of nitrogen vacancy centers in diamond," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 10, p. 101905, Sep. 2013.
- [180] J. N. Wang, "Prediction of Peierls stresses for different crystals," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 206, no. 2, pp. 259–269, Feb. 1996.
- [181] L. Proville, D. Rodney, and M.-C. Marinica, "Quantum effect on thermally activated glide of dislocations," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 10, pp. 845–849, Oct. 2012.
- [182] L. Pizzagalli, "Stability and mobility of screw dislocations in 4H, 2H and 3C silicon carbide," *Acta Mater.*, vol. 78, pp. 236–244, Oct. 2014.
- [183] H. Alexander and P. Haasen, "Dislocations and Plastic Flow in the Diamond Structure," in *Solid State Physics*, vol. 22, F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich, Eds. Academic Press, 1969, pp. 27–158.
- [184] J. E. Field and C. S. J. Pickles, "Strength, fracture and friction properties of diamond," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 5, no. 6, pp. 625–634, May 1996.
- [185] D. Roundy and M. L. Cohen, "Ideal strength of diamond, Si, and Ge," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 21, p. 212103, Nov. 2001.
- [186] "Home." [Online]. Available: <http://www.zoterac.eu/>. [Accessed: 05-Mar-2018].
- [187] L. M. de Lépinay, B. Pigeau, B. Besga, P. Vincent, P. Poncharal, and O. Arcizet, "A universal and ultrasensitive vectorial nanomechanical sensor for imaging 2D force fields," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 2, pp. 156–162, Feb. 2017.
- [188] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu, and Y. J. Yan, "Size Dependence of Young's Modulus in ZnO Nanowires," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 7, p. 075505, Feb. 2006.
- [189] M. Merano *et al.*, "Probing carrier dynamics in nanostructures by picosecond cathodoluminescence," *Nature*, vol. 438, no. 7067, pp. 479–482, Nov. 2005.

## Liste des acronymes et définitions

Acronyme	English	Français
μPL	<i>micro-PL</i>	micro-PL
aDLD	<i>advanced DLD</i>	DLD avancé
APT	<i>atom probe tomography</i>	sonde atomique tomographique
BQ	<i>quantum dot</i>	boite quantique
CIMAP		Centre de recherche sur les Ions, les MATériaux et la Photonique
CL	<i>Cathodoluminescence</i>	Cathodoluminescence
CMOS	<i>complementary metal-oxide-semiconductor</i>	(technologie) métal-oxyde-semiconducteur complémentaires
CSR	<i>charge state ratio</i>	ratio des états de charge
DFT	<i>density functional theory</i>	theorie de la fonctionnelle de densité
DLD	<i>delay line detector</i>	détecteur à ligne de retard
EBIC	<i>electron beam-induced current</i>	courant induit pas faisceau électronique
EPFL		Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
ET	<i>electron tomography</i>	tomographie électronique
FIB	<i>focused ion beam</i>	faisceau d'ions focalisés
FIM	<i>field ion microscopy</i>	microscopie ionique (par effet de champ)
FINFET	<i>fin field-effect transistor</i>	(type de transistor par effet de champ)
GPM		Groupe de Physique des Matériaux
HAADF	<i>high-angle annular dark field</i>	champ sombre annulaire à grand angle
HEMT	<i>high electron mobility transistor</i>	transistor à haute mobilité électronique
IEF		Institut d'Electronique Fondamentale
INAC		Institut Nanosciences et Cryogénie
I-V	<i>current-voltage</i>	courant-tension
LED	<i>light-emitting diode</i>	diode électroluminescente
LPN		Laboratoire de photonique et Nanostructures
LPS		Laboratoire de Physique des Solides
MBE	<i>molecular beam epitaxy</i>	épitaxie à jets moléculaires
MCP	<i>multi-channel plate</i>	galette de microcanaux
MEB	<i>scanning electron microscopy</i>	microscopie électronique à balayage
MET	<i>transmission electron microscopy</i>	microscopie électronique à transmission
ML	<i>Monolayer</i>	monocouche atomique
MOCVD	<i>metalorganic chemical vapor deposition</i>	dépôt organo-métallique en phase vapeur
NV	<i>nitrogen-vacancy (complex)</i>	(complexe) azote-lacune
PL	<i>Photoluminescence</i>	Photoluminescence
QCSE	<i>quantum confined Stark effect</i>	effet Stark quantique confiné
QD	<i>quantum dot</i>	boite quantique
Qdisc	<i>quantum disc</i>	disque quantique
QW	<i>quantum well</i>	puits quantique

ROI	<i>region of interest</i>	région d'intérêt
SAT	<i>atom probe tomography</i>	sonde atomique tomographique
SEM	<i>scanning electron microscopy</i>	microscopie électronique à balayage
SF	<i>stacking fault</i>	faute d'empilement
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscope</i>	Microscope électronique à transmission en mode balayage
STM	<i>scanning tunnelling microscopy</i>	microscopie à balayage par effet tunnel
VFF	<i>valence force field</i>	
WZ	<i>Wurtzite</i>	wurtzite
XRD	<i>X-ray diffraction</i>	diffraction aux rayons X
ZB	<i>Zincblende</i>	blende de zinc
ZPL	<i>zero-phonon line</i>	raie à zéro phonons