

## Etude des nanostructures de semi-conducteurs à large bande interdite par Microscopie électronique en Transmission quantitative

Cette thèse est dédiée à l'étude et à la caractérisation de boîtes quantiques (BQs) GaN réalisées sur une couche épaisse d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Une BQ se comporte comme un puits de potentiel qui confine les porteurs de charges dans les trois dimensions de l'espace. Le spectre d'énergie d'exciton localisé dans une BQ dépend fortement de sa taille, qui est de l'ordre de quelques nanomètres. La compréhension des mécanismes de croissance et des propriétés physiques et structurales des objets nanométriques, telles que des BQs, nécessite l'utilisation d'outils de caractérisation adaptés à leur faible taille. La microscopie électronique en transmission (MET), largement employée dans ce travail, est une des rares techniques qui permettent ce genre d'études. Le premier chapitre est consacré à l'introduction des fondements physiques de la microscopie électronique en transmission et à ses modes de fonctionnement. La technique de microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR) et les facteurs limitant la résolution du microscope sont discutés en détail. Ensuite, les aspects de microscopie quantitative, tels que la simulation des images METHR et les méthodes de mesure de contrainte de la maille atomique à partir d'images METHR sont présentés. Deux techniques complémentaires au METHR, notamment l'imagerie en contraste de Z en mode balayage (STEM-HAADF) et la spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) sont introduites à la fin de ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre les champs d'application des nitrures d'éléments-III et certains problèmes fondamentaux liés à leur croissance épitaxiale sont discutés. Après cela, deux techniques de la croissance de ce type d'hétérostructures - l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) et l'épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques (EPVOM) - sont présentées. Ce chapitre se termine par la description des propriétés structurales des matériaux nitrures, y compris leur structure cristalline et les propriétés élastiques.

Dans le troisième chapitre, l'adaptation de l'imagerie METHR pour l'étude des matériaux à base de GaN est présentée. Tout d'abord, le moyen d'évaluation de la composition chimique dans une hétérostructure par la mesure des contraintes de la maille atomique à partir d'images METHR est décrit. L'effet de la distorsion de la maille atomique d'une couche mince due au désaccord paramétrique est pris en compte de manière analytique. Un rapport numérique entre le paramètre de réseau local et la composition des alliages  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  est déterminé. L'influence des incertitudes des constantes élastiques ainsi que l'effet de la relaxation de surface sur la précision de la détermination de la composition sont discutés. Ensuite, une comparaison de deux techniques de mesure de contrainte, l'analyse des phases géométriques (GPA) et la méthode de projection, est présentée. Pour réaliser le traitement des images HRTEM dans l'espace réel (méthode de projection) un script dédié a été développé. Les deux méthodes ont été appliquées à des images modèles afin d'évaluer leurs performances pour la mesure des variations rapides de contrainte et pour le traitement des images bruitées. Il a été montré que la méthode GPA peut créer des fluctuations artificielles là où la contrainte varie rapidement. La méthode de projection est capable de mesurer les variations rapides de contrainte à l'échelle atomique, mais sa précision diminue considérablement pour les images bruitées.

Les effets des conditions d'imagerie sur les mesures de contrainte ont été mis en évidence dans la dernière partie de ce chapitre. Les images METHR en axe de zone et hors axe de zone ont été simulées par le logiciel Electron Microscopy Software (EMS) en utilisant les paramètres d'imagerie typique pour un microscope JEOL 2010F et un microscope Cs-correcté Titan 80-300. Le rôle critique de l'épaisseur de l'échantillon pour l'imagerie quantitative METHR en axe de zone a été montré. Les gammes de défocalisation appropriées pour une détermination fiable des déplacements atomiques pour certaines épaisseurs d'échantillon ont été déterminées. La même étude a été faite pour des images METHR acquises hors axe de zone. Les conditions d'acquisition METHR adaptées aux mesures de contrainte ont été appliquées pour l'étude des BQs GaN/AlGaIn. Cette étude, présentée dans le quatrième chapitre, a révélé plusieurs phénomènes originaux pour les nitrures d'éléments III. Un changement de forme des BQs de surface de pyramides parfaites à pyramides tronquées avec l'augmentation de l'épaisseur nominale de GaN déposé a été observé. Le recouvrement des BQs par une couche d'AlGaIn mène à une modification de leur forme de pyramide parfaite à pyramide tronquée. Dans le même temps, le volume moyen des BQs augmente. Un comportement similaire a été révélé pour des BQs GaN recouvertes par de l'AlN. Une séparation de phase a été observée dans les barrières AlGaIn recouvrant les BQs avec formation de zones riches en Al au-dessus des BQs et de régions riches en Ga placées autour des zones riches

en Al. La concentration en Al dans les zones riches en Al est d'environ 70% et elle diminue avec la distance à la BQ; la concentration en Ga varie de 55% à 65%. Les facettes latérales des zones riches en Al sont bien définies, leur forme et leur taille sont similaires à celles des BQs au-dessus desquelles elles sont placées. Une séparation de phase a également été observée dans les échantillons avec des boîtes quantiques anisotropes (quantum dashes).

Les observations en microscopie électronique en transmission à balayage en mode Z-contraste (STEM-HAADF) ont fourni une preuve indépendante du phénomène de séparation de phases dans les barrières AlGaN. De plus, l'intensité des images HAADF a été convertie en compositions locales en gallium, à l'aide de simulations du signal HAADF. La concentration moyenne en Al de 70% dans les zones riches en Al obtenue par l'analyse HAADF a été confirmée par spectroscopie de pertes d'énergie électronique. En outre, l'analyse précise du changement de l'énergie de plasmon a révélé une diminution progressive de la composition en Al avec l'augmentation de la distance à la BQ. Pour expliquer les phénomènes observés, différents modèles basés sur les données expérimentales ont été élaborés. Nos explications sont fondées sur le principe de minimisation de l'énergie totale des BQs. La variété des formes des BQs de surface est expliquée par la compétition entre l'énergie de surface et l'énergie élastique accumulée dans les BQs. L'augmentation du volume des BQ pendant leur recouvrement est expliqué par le transport de GaN de la couche de mouillage vers la BQ, qui peut aussi être relié à une baisse de l'énergie élastique. Une séparation de phase dans les barrières AlGaN est aussi expliquée par la relaxation de la contrainte introduite par la présence des BQs. Plusieurs voies, basées sur les résultats de cette étude et en vue de l'amélioration des propriétés des dispositifs optoélectroniques sont proposées. Par exemple, la fabrication de BQs sans couche de mouillage est une approche perspective pour augmenter l'efficacité de photoluminescence.