



HAL
open science

Spectroscopies X et diffraction anormale de boîtes quantiques GaN et d'hétéro-structure III-N : inter-diffusion et ordre à courte distance

Cédric Leclere

► **To cite this version:**

Cédric Leclere. Spectroscopies X et diffraction anormale de boîtes quantiques GaN et d'hétéro-structure III-N : inter-diffusion et ordre à courte distance. Matériaux. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI092 . tel-01072456

HAL Id: tel-01072456

<https://theses.hal.science/tel-01072456>

Submitted on 8 Oct 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Cédric LECLERE

Thèse dirigée par **Hubert RENEVIER**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique**
et rattaché à l'**Ecole Doctorale IMEP²**

Spectroscopies X et diffraction anomale de boîtes quantiques GaN et d'hétéro-structure III-N : inter- diffusion et ordre à courte distance

Thèse soutenue publiquement le **6 juin 2013**,
devant le jury composé de :

Monsieur Olivier THOMAS

Directeur du département Matériaux et Nanosciences IM2NP, Président

Monsieur Federico BOSCHERINI

Professeur à l'université de Bologne, Rapporteur

Monsieur René GUINEBRETIERE

Professeur à l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, Rapporteur

Madame Gema MARTINEZ CRIADO

Responsable scientifique à l'ESRF, Examineur

Monsieur Bruno DAUDIN

Chercheur à l'Institut Nanoscience et Cryogénie du CEA Grenoble, Examineur

Monsieur Hubert RENEVIER

Professeur à l'Institut Polytechnique de Grenoble, Directeur de thèse

Madame Maria Grazia PROIETTI CECCONI

Professeur à l'université de Saragosse, Invitée



Abstract

The work presented in this manuscript deals with the structural investigation of III-nitrides semiconductor heterostructures with one of the most powerful tools of materials science : the synchrotron radiation. We used high resolution reciprocal space mapping, multi-wavelength anomalous diffraction, x-rays absorption spectroscopy and diffraction anomalous fine structure to characterize the structure at the atomic scale of complex nano-structured systems. First, we show that GaN nanowires on Si(111) are N-polar and we suggest a nucleation mechanism. Then, we highlight a strain assisted inter-diffusion phenomenon in the GaN / AlN quantum dots annealed at high temperature. Finally, we observe the presence of short-range order in InGaN / GaN core-shell nanowires. This atomic organization could be induced by the presence of stress and we have begun a study of the anisotropic ordering to explore this hypothesis.

Key words Anomalous diffraction DAFS MAD, X-rays spectroscopy XANES EXAFS, III-V semi-conductors, strain, short range order InGaN, green gap

Résumé

Le travail illustré par ce manuscrit de thèse présente l'étude structurale d'hétérostructures semi-conductrices à base de nitrides d'éléments III avec l'un des outils les plus puissants de la recherche scientifique : le rayonnement synchrotron. La cartographie haute résolution de l'espace réciproque, la diffraction anormale multi-longueur d'onde, la spectroscopie d'absorption X et la spectroscopie en condition de diffraction nous ont permis de caractériser la structure à l'échelle atomique de différentes régions d'un même système. Dans un premier temps, nous montrons que les nanofils GaN sur Si(111) ont une polarité N et proposons un mécanisme de nucléation. Dans un second temps, nous mettons en évidence un phénomène d'inter-diffusion stimulée par la contrainte dans les boîtes quantiques GaN / AlN recuites à haute température. Enfin, nous observons la présence d'un ordre local à courte distance dans les nanofils coeur-coquille InGaN / GaN. Cette organisation atomique pourrait être induite par la présence de contrainte, nous avons initié une étude de l'anisotropie de l'ordre à courte distance pour explorer cette hypothèse.

Mots clefs diffraction anormale DAFS MAD, spectroscopie X XANES EXAFS, semi-conducteurs III-V, contrainte, ordre local à courte distance InGaN, green gap

Table des matières

Abstract	i
Résumé	i
Introduction Générale	v
1 Contexte	1
1.1 Les alliages III-V	2
1.1.1 Structure des semi-conducteurs	2
1.1.2 La structure wurzite	8
1.1.3 Défauts et déformations	10
1.1.4 Propriétés électroniques et luminescence	13
1.1.5 Conclusion	19
1.2 Enjeux technologiques et sociétaux	20
1.2.1 Les LEDs	20
1.2.2 Intérêt des nano-structures	22
1.2.3 Application pour les STIC	23
1.3 Moyens technologiques et méthodes physiques	25
1.3.1 Les techniques d'élaboration	25
1.3.2 Méthodes de caractérisation	25
1.3.3 La diffraction anormale	31
1.3.4 BM02/D2AM, un <i>apparatus</i> expérimental unique	32
2 Interaction du rayonnement X avec la matière	37
2.1 L'atome et ses électrons	38
2.1.1 De notre conception de la matière	38
2.1.2 Les orbitales atomiques	39
2.1.3 Absorption et diffusion des rayons X	40
2.2 Processus d'interaction d'un électron atomique avec un rayonnement X	43
2.2.1 Hamiltonien d'interaction et probabilité de transition	43
2.2.2 Processus d'absorption et de diffusion	46
2.2.3 Facteurs de diffusion atomique	49
2.2.4 Approximation tensorielle	52
2.3 De la diffusion à la diffraction	53
2.4 Spectroscopie d'absorption X	56
2.4.1 Structures fines d'absorption X	56
2.4.2 Principe de la mesure	58
2.4.3 Chemins de diffusion	58
2.5 Diffraction Anormale	60
2.5.1 Diffraction Anormale Multi-longueur d'onde	61
2.5.2 Spectroscopies X résonantes en condition de diffraction	63

3	Simulation <i>ab initio</i> des structures fines d'absorption et de diffraction anormale.	67
3.1	Simulation des spectroscopies d'absorption	68
3.2	Paramètres de base du calcul FDMNES	71
3.2.1	Utilisation de FDMNES à travers un exemple simple	72
3.2.2	Rayon d'intégration	73
3.2.3	Convolution et niveau de Fermi	77
3.3	Orientation de la polarisation du faisceau incident par rapport au cristal	79
3.3.1	Polarisation et XAFS	79
3.3.2	Polarisation en condition de diffraction	80
3.4	Du cluster d'atomes aux spectres DAFS	82
3.4.1	Construction d'une super-maille élémentaire $4 \times 4 \times 4$	82
3.4.2	Relaxation des positions par minimisation de l'énergie	84
3.4.3	Intégration dans FDMNES	85
4	Polarité des nanofils GaN	87
4.1	Problématique	88
4.1.1	Polarité du GaN	88
4.1.2	Intérêts technologiques et contexte	88
4.1.3	Détermination de la polarité	90
4.2	Principe de la méthode et analyse MAD	92
4.2.1	Différence de Bijvoet et violation de la loi de Friedel	92
4.2.2	Illustration à travers le facteur de structure	94
4.2.3	Formalisme MAD	95
4.3	Détermination de la polarité	98
4.3.1	Description et préparation des échantillons	99
4.3.2	Expériences	99
4.3.3	Affinement des données expérimentales	102
4.4	Comparaison avec l'attaque chimique au KOH	106
4.5	Polarité et mécanismes de croissance des nanofils GaN	107
5	Diffusion induite par la contrainte dans des empilements de boîtes quantiques GaN dans AlN	111
5.1	Contexte	112
5.2	Description des échantillons	113
5.3	Diffraction X haute résolution	124
5.3.1	Cartographie haute résolution de l'espace réciproque	124
5.3.2	Description qualitative des échantillons après croissance	125
5.3.3	Extraction des paramètres structuraux	129
5.4	Diffraction X résonante après recuit à 1300°C	131
5.4.1	Cartographies Anomales de l'espace réciproque	132
5.4.2	Diffraction Anormale	141
5.5	Effet du recuit à 1500°C	150
5.5.1	Diffraction X haute résolution	150

5.5.2	Structures fines de diffraction anormale et environnement local	155
5.5.3	Microscopie électronique en transmission	160
5.5.4	Photoluminescence	160
5.6	Destruction et recristallisation des empilements à 1700°C	163
5.7	Conclusion	166
6	Ordre local à courte distance dans les nanofils coeur-coquille d’In-GaN	169
6.1	Problématique	170
6.2	Description des échantillons	172
6.2.1	Imagerie électronique : une structure auto-assemblée	173
6.2.2	Photoluminescence et centres de localisation	174
6.3	Analyse structurale	177
6.3.1	Cartographies de l’espace réciproque	177
6.3.2	Diffraction X en incidence rasante	178
6.3.3	Composition des régions iso-contraintes	179
6.4	Ordre local à courte distance stimulé par la contrainte	188
6.4.1	XANES au seuil L3 de l’Indium (Elettra, Trieste; IT)	189
6.4.2	XAFS au seuil K de l’Indium (FAME BM30, ESRF)	195
6.4.3	Simulation de l’ordre <i>versus</i> ségrégation et influence sur les spectres EXAFS/DAFS	203
6.4.4	DAFS au seuil K du Gallium (BM02, ESRF)	206
6.5	Conclusion	214
	Conclusion Générale et perspectives	219
	Bibliographie	223

Introduction Générale

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la structure et la mise en oeuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent. Elle est au coeur des grands tournants de l'histoire de l'homme, de l'âge de la pierre du Bronze et du Fer aux nanotechnologies. L'évolution au cours des siècles derniers est vertigineuse, en l'espace de dix générations : la métallurgie, le textile, la vapeur, le chemin de fer et le bateau ont engendré une première révolution industrielle (XVIII^{ème}-XIX^{ème}) ; l'électricité, le pétrole, la chimie, le moteur à combustion, la voiture et l'avion une seconde révolution industrielle (fin XIX^{ème}-début XX^{ème}) ; le nucléaire, le transistor, le microprocesseur, l'ordinateur et internet façonnent le monde d'aujourd'hui. A chaque fois, la recherche a permis la découverte puis la maîtrise de phénomènes physiques nouveaux donnant la possibilité aux scientifiques et aux industriels d'élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances désirées.

L'éclairage via l'état solide De la bougie aux lampes électriques, la lumière artificielle est au coeur des civilisations humaines. Elle est partout présente jours et nuits : éclairage d'une pièce, signaux d'avertissement, écrans d'ordinateurs et de mobiles etc.

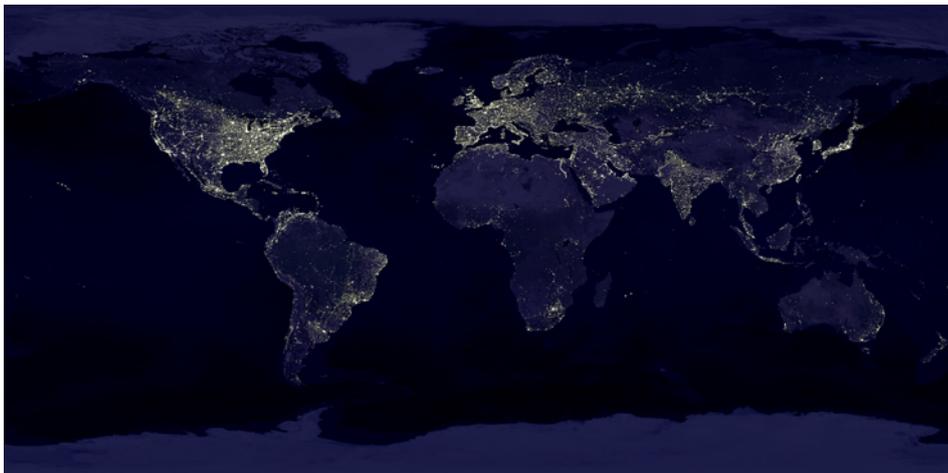


FIGURE 1 – Les lumières du monde la nuit. L'image ci-dessus est en fait une re-composition de centaines de photos prises par les satellites DMSP en orbite dans les années 2000. Crédit : C. Mayhew & R. Simmon (NASA/GSFC), NOAA/ NGDC, DMSP Digital Archive

La part de l'éclairage est de l'ordre de 7% de la consommation totale d'énergie dans le monde [Tsao 2010], et de 20% de la consommation électrique européenne ; elle représente près de 1% du produit intérieur brut mondial. Les émissions de CO_2 liées à l'éclairage représente 70% des émissions de CO_2 liées aux véhicules terrestres à moteur et plus de trois fois les émissions liées à l'aviation [IEA 2006].

Type de source lumineuse	Rendement (%)	Efficacité (lm/W)
Ampoule incandescente	5	15
Tube fluorescent long	25	80
Lampe fluorescente compacte	20	60
LEDs blanches (disponibles)	30	100
Lampe à Sodium haute pression	45	130
LEDs blanches (prévision à 10 ans)	60	200

TABLE 1 – Rendement et efficacité des dispositifs d'éclairage disponibles commercialement en 2007 [Humphreys 2008].

Sans parler des lampes à pétrole encore utilisées par près d'un quart de la population mondiale qui n'a pas accès au réseau électrique, les technologies utilisées pour générer de la lumière sont :

- les lampes incandescentes (ampoules à filament) dont le rendement est de 5% seulement mais représente 80% des ventes et 30% de la consommation électrique liée à l'éclairage résidentiel principalement ;
- les lampes fluorescentes (néons, halogènes) dont le rendement est de 20% et représente 20% des ventes et 45% de la consommation électrique liée à l'éclairage industriel, public et commercial ;
- les lampes à décharge (HID, lampes au mercure, lampes à sodium) dont le rendement est de 45% et représente 1% des ventes et 25% de la consommation électrique liée à l'éclairage essentiellement extérieur.

A titre de comparaison, les moteurs électriques ont un rendement de près de 90%, l'économie d'énergie potentiellement réalisable est donc considérable en ce qui concerne l'éclairage comparé à d'autres secteurs. Dans un tel contexte, de nouvelles lampes constituent l'avenir de l'éclairage et pourraient représenter 75% du marché de l'éclairage d'ici 2025 : les lampes à l'état solide (Solide-State Lightning) ou diodes électroluminescentes (LEDs). Cette technologie a vu le jour en 1962 [Holonyak 1962], elle consiste à utiliser la photoluminescence des cristaux semi-conducteurs pour générer de la lumière.

Le travail illustré par ce manuscrit de thèse a consisté à étudier la structure de cristaux semi-conducteurs émetteurs de lumière visible.

Diffusion et Spectroscopie De toutes les méthodes d'analyse structurale existantes, deux approches ressortent pour sonder la matière : l'une repose sur l'analyse de la diffusion d'une onde par la matière et l'autre repose sur l'analyse spectrale du rayonnement absorbé ou émis par la matière.

La diffusion regroupe tous les phénomènes par lesquels un rayonnement ou une particule voient leur trajectoire déviée par la matière. Il existe autant de méthodes que d'ondes susceptible d'être diffusées : la diffusion des rayons X ou la diffusion de neutrons par exemple. Lorsque la diffusion est cohérente, on parle de méthodes de diffraction : les techniques de microscopie électronique reposent sur la diffraction des électrons, l'interférométrie repose sur la diffraction de la lumière visible.

La spectroscopie ou spectrométrie consiste à étudier le spectre émis lors d'un processus physique. En général, les protocoles expérimentaux consistent à exciter un matériau (avec un rayonnement, un potentiel électrique, de la chaleur) et à collecter le rayonnement émis lors du processus de des-excitation. De nombreuses expériences sont conçues sur ce principe, on parle de *pump and probe* ou de *photon in photon out* dans le jargon scientifique. La spectroscopie de fluorescence, la spectroscopie infra-rouge, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, la spectroscopie d'absorption X, la spectroscopie de masse sont autant d'analyses spectrales associées à des ondes de natures différentes.

Pour des raisons assez évidentes, la spectroscopie et la diffraction se sont d'abord développées autour du rayonnement visible et ont toujours constitué des moyens privilégiés d'investigation de la matière : la description ondulatoire de la lumière (Fresnel, 1815) s'est construite sur la diffraction de la lumière visible ; la mécanique quantique s'est construite à partir du spectre visible de l'hydrogène (série de Balmer, 1885). Cependant, l'utilisation de la lumière visible restreint grandement l'horizon des observables. La diffraction intervenant lorsqu'une onde rencontre un objet dont la taille est comparable ou grande devant la longueur d'onde, la lumière visible ne permet que l'étude de dimension supérieure à $0.1 \mu m$. Le domaine d'énergie concerné est également assez limité puisqu'il va de un à quelques eV et ne concerne donc que des transitions entre niveaux vibrationnels/rotationnels ou des transitions électroniques à partir des couches les plus externes des atomes (électrons de valence).

L'utilisation de rayonnements à hautes énergies (les rayons X, de 1 à 150 keV) est donc indispensable pour analyser la matière à l'échelle atomique et les électrons au coeur des atomes. De la même manière la physique nucléaire repose sur des énergies de l'ordre du *GeV*, la physique subatomique sur des énergies de l'ordre du *TeV*...

Un siècle de rayons X Nous devons à W. Röntgen la découverte en 1895 d'un rayonnement à haute énergie qu'il nomme "rayons X" [Röntgen 1896], il tire alors deux conclusions majeures : les rayons X sont absorbés par la matière et les rayons X sont diffusés par la matière. Nous utilisons dans ce manuscrit les deux méthodes qui découlent directement de ces conclusions : la spectroscopie d'absorption X et la diffraction (diffusion cohérente) des rayons X.

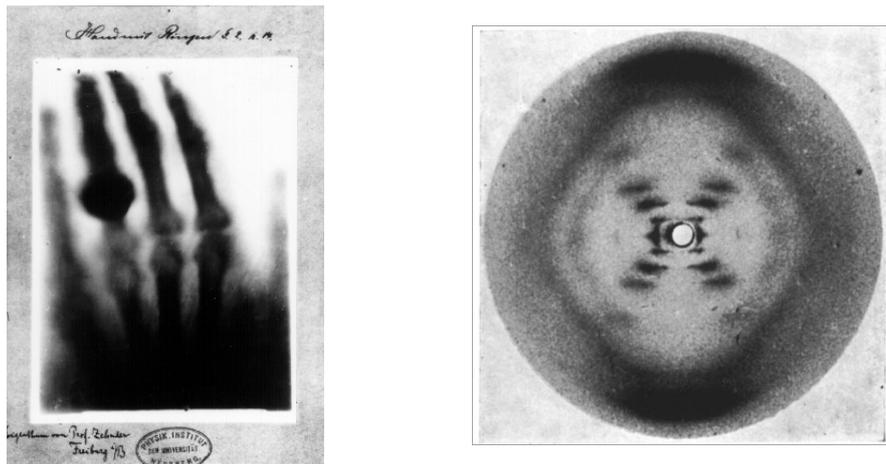


FIGURE 2 – Premier cliché de radiographie X réalisé par Wilhelm Röntgen en 1895. Cliché de diffraction d'un pseudo-cristal d'ADN réalisé par R. Franklin en 1951.

La découverte des rayons X par W. Röntgen a donné lieu au premier prix Nobel de physique en 1901 et a été suivie d'innombrables découvertes qui ont marqué l'histoire des sciences. Quelques faits particulièrement marquants suivent [Hodeau 2007]. Les rayons X ont permis l'essor de la radiographie du corps humain illustré par la photographie prise par W. Röntgen de la main de sa femme (2 a). Peu après W. Friedrich, P. Knipping et M. Laue découvre la diffraction des rayons X par les cristaux et détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde des rayons X [Friedrich 1913]. Il devint alors possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. Cette technique sera mise en oeuvre par W. H. Bragg et W. L. Bragg pour déterminer la position des atomes dans les cristaux en utilisant un rayonnement X monochromatique [Bragg 1912a], ces travaux donnent lieu à deux prix Nobel successifs en 1914 et 1915. K. Siegbahn (Nobel 1924) utilise ce rayonnement pour développer la spectroscopie des rayons X, nous lui devons la notation K , L , M des raies d'émission atomiques et la découverte des constituants chimiques de nombreuses substances [Siegbahn 1924]. R. Franklin réalise en 1951 le cliché par diffraction des rayons X d'un pseudo-cristal fait de fibres d'ADN [Franklin 1953] (voir cliché 2 b), ce travail a permis la découverte de la forme hélicoïdale de cette molécule et permettra l'élucidation de la structure de l'ADN.

De nos jours, la cristallographie des rayons X contribue encore à déterminer la structure des minéraux, des métaux, et des protéines. La force des rayons X réside dans leur longueur d'onde ($0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$) qui correspond à la fois aux distances qui séparent les atomes dans tous les composés que l'on rencontre dans la nature mais également aux énergies des électrons de coeur des atomes. La nature même de ce rayonnement allie donc sensibilité spatiale et sensibilité chimique.

Nous avons utilisé les rayons X pour étudier la structure de cristaux semi-conducteurs.

Organisation du manuscrit

Le premier chapitre de ce manuscrit présente les semi-conducteurs III-V, leurs enjeux technologiques ainsi que les méthodes physiques auxquelles nous avons accès pour étudier leur structure. La structure wurtzite caractéristique des cristaux III-N est définie, les propriétés structurales essentielles ainsi que les mécanismes de base de la luminescence sont rappelés. Les méthodes de caractérisation que nous avons mises à profit dans les chapitres suivants sont introduites.

Le deuxième chapitre est consacré à la description théorique de l'interaction des rayons X avec la matière. Un intérêt particulier est porté aux processus d'absorption et de diffusion élastique. Le principe de la spectroscopie d'absorption X et celui de la diffraction anormale sont détaillés et les équations utiles à nos études sont introduites.

Le troisième chapitre expose une méthodologie pour calculer les spectres d'absorption et les spectres en condition de diffraction proches d'un seuil d'absorption. La construction d'un amas d'atome et l'utilisation de codes performants sont explicités à travers des exemples simples. L'influence des paramètres les plus importants du calcul de la section efficace d'absorption ou de diffusion avec FDMNES est discutée.

Le quatrième chapitre rend compte de la détermination de la polarité de nanofils GaN. La définition de la polarité de la structure cristallographique est donnée. Le principe de la diffraction anormale multi-longueur d'onde est introduit puis appliqué sur nos échantillons. Le résultat de cette étude est mis en perspective avec les mécanismes de croissance des nanofils GaN.

Le cinquième chapitre présente une étude détaillée de la structure d'empilements de boîtes quantiques GaN dans un matériau barrière AlN pour différentes traitements thermiques. L'inter-diffusion des atomes gallium et aluminium est mise en évidence grâce à la cartographie anormale de l'espace réciproque et à la spectroscopie en condition de diffraction. Deux morphologies sont étudiées, les empilements de boîtes corrélées verticalement et les empilements de boîtes réparties aléatoirement

dans le plan. Nous identifions la contrainte comme catalyseur de l'inter-diffusion dans un système où l'équilibre thermodynamique tend à la séparation de phase.

Le sixième et dernier chapitre rapporte l'évidence expérimentale de la présence d'un ordre local à courte distance dans les alliages ternaires InGaN contraints. Les mesures de spectroscopie X sont présentées en détail et nos conclusions sont étayées par le calcul *ab initio* de différents modèles d'amas atomiques prenant en compte l'ordre atomique. Une hypothèse structurale inédite est formulée dans le but d'expliquer la luminescence des InGaN.

Collaborations

Ce manuscrit de thèse a été réalisé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (Grenoble-INP).

Les travaux de recherche présentés ici ont été le fruit d'une collaboration proche avec les groupes Nanostructures et Rayonnement Synchrotron (NRS) et NanoPhysique et Semi-conducteurs (NPSC) du Service de Physique des Matériaux et des Microstructures (SP2M) de l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA).

Presque toutes les expériences ont été conduites sur la ligne de lumière BM02 / Diffraction et Diffusion Anomale Multi-longueurs d'onde (D2AM) au sein de l'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF), sous la direction de Hubert Renevier et avec Maria Grazia Proietti Cecconi du Département de Physique de la Matière Condensée de l'université de Zaragoza. Vincent Favre-Nicolin, Jean-François Bézar, Nathalie Boudet et Stéphane Arnaud (NRS) ont apporté un support précieux.

Les nano-structures que nous avons étudiées ont été synthétisées par Karine Hestroffer, Vincent Fellmann et Gabriel Tourbot sous la direction de Bruno Daudin (NPSC).

Enfin, les conseils de Yves Joly (Département Matière Condensée - Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'Institut Néel) et la contribution de Nebil Ayape Katcho (Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles, CEA) ont été essentiels dans la mise en oeuvre de la méthodologie de calcul que nous avons développée.

CHAPITRE 1

Contexte

Nous présentons quelques propriétés des semi-conducteurs, en particulier les nitrures d'éléments métalliques que sont le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'indium (InN) et leurs alliages ternaires. Nous décrivons la structure wurtzite qui est la phase thermodynamique stable des nitrures. Nous abordons les propriétés électroniques et optiques de cette structure dans le but d'introduire les notions qui nous seront utiles tout au long de ce manuscrit. Nous rappelons les enjeux majeurs de ces matériaux : les LEDs mais également l'intérêt des nano-structures pour les nouvelles technologies. Enfin, nous présentons les techniques de caractérisation structurales que nous avons utilisées, notamment le rayonnement synchrotron et la ligne de lumière BM02/D2AM.

Sommaire

1.1	Les alliages III-V	2
1.1.1	Structure des semi-conducteurs	2
1.1.2	La structure wurzite	8
1.1.3	Défauts et déformations	10
1.1.4	Propriétés électroniques et luminescence	13
1.1.5	Conclusion	19
1.2	Enjeux technologiques et sociétaux	20
1.2.1	Les LEDs	20
1.2.2	Intérêt des nano-structures	22
1.2.3	Application pour les STIC	23
1.3	Moyens technologiques et méthodes physiques	25
1.3.1	Les techniques d'élaboration	25
1.3.2	Méthodes de caractérisation	25
1.3.3	La diffraction anormale	31
1.3.4	BM02/D2AM, un <i>apparatus</i> expérimental unique	32

1.1 Les alliages III-V

1.1.1 Structure des semi-conducteurs

Les matériaux inorganiques solides peuvent se classer en trois grandes familles que sont les isolants, les semi-conducteurs et les métaux. Comme les isolants, les semi-conducteurs présentent une bande d'énergie interdite (gap E_g) entre la bande de valence et la bande de conduction. Par conséquent, les électrons présents dans la bande de valence ne peuvent pas, en principe, rejoindre la bande de conduction et participer au transport. Cependant, lorsque la bande d'énergie interdite est étroite (E_g de l'ordre de 1-6 eV pour les semi-conducteurs contre une dizaine voire plus pour les isolants), un petit apport d'énergie (agitation thermique, absorption d'un photon) est suffisant pour permettre aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Le matériau est alors partiellement conducteur, on parle de *semi-conducteur*.

La présence d'une bande d'énergie interdite dans les semi-conducteurs apporte des propriétés très intéressantes. Lorsqu'un électron passe cette bande interdite et transite vers la bande de conduction, il laisse un état libre dans la bande de valence -un *trou h-* qui participe également à la conduction. Les trous sont considérés comme une quasi-particule de charge $q_h = +e$. Les porteurs de charges -électrons et trous- contribuent à la conduction mais ils peuvent également se lier via l'interaction Coulombienne et former des paires électron-trou -les *excitons*-. Pour revenir dans son état de plus basse énergie, l'électron peut se recombiner avec le trou en émettant un photon dont l'énergie est celle du gap E_g moins l'énergie de liaison Coulombienne [Knox 1963]. Ce processus joue un rôle fondamental dans les propriétés optiques.

Les propriétés de conduction des semi-conducteurs peuvent être contrôlées *via* le dopage : l'incorporation d'impuretés donneurs d'électrons (type n) ou accepteurs d'électrons (type p). La réalisation de jonction $p - n$ entre semi-conducteurs de différents dopages (n & p) permet de concentrer au même endroit un grand nombre d'électrons et de trous en appliquant une tension, on favorise ainsi l'émission de lumière. Cette architecture est à la base des dispositifs opto-électroniques comme les diodes électroluminescentes (LED) ou les diodes laser. Autre application majeure : les transistors, motif de base des microprocesseurs. La jonction de métal/isolant/semi-conducteur permet la réalisation de dispositifs binaires qui laissent passer le courant (1) ou pas (0) en fonction du potentiel électrique appliqué.

Le Silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé. Deuxième élément de la croûte terrestre après l'oxygène (plus de 25% en masse), il est utilisé par l'homme depuis la taille des silex (SiO_2) jusqu'à nos jours où il est le socle de toutes les *puces* électroniques. Les techniques de croissance permettent la réalisation de cristaux de silicium de très bonne qualité, dans sa phase cristalline de type diamant, son gap indirect est de 1.12 eV (1100 nm - infra-rouge lointain). Il existe des dizaines

FIGURE 1.1 – Le Blu-Ray : exemple de technologie développée à partir de diodes laser semi-conductrices à base d'alliage $InGaN$.



d'autres semi-conducteurs : le germanium (Ge), l'arséniure de gallium (GaAs), le nitrure de gallium (GaN) ou le carbure de silicium (SiC). Parmi ces matériaux, on distingue les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite car ils sont susceptibles d'émettre de la lumière visible (du violet $\lambda = 380$ nm, $E_g = 3.25$ eV au rouge $\lambda = 780$ nm, $E_g = 1.59$ eV). Dans cette optique, les semi-conducteurs III-V sont une avancée majeure pour la science des matériaux [Wood 2008]. Ils sont à la base des diodes rouges ($GaAs_{1-x}P_x/GaAs$) et bleues ($In_xGa_{1-x}N/GaN$) déjà présentes dans de nombreux dispositifs commerciaux (lecteurs CD, DVD ou Blu-Ray comme illustré sur la figure 1.1).

Les semi-conducteurs polaires III-V Les semi-conducteurs élémentaires sont composés d'éléments chimiques appartenant à la colonne IV du tableau périodique (C,Si,Ge). Isolés, ces atomes ont une configuration électronique de type ns^2np^2 de sorte qu'ils possèdent chacun 4 électrons dans leur dernière couche électronique n . La structure *diamant* est typique des structures cristallines formées à partir de ces éléments. Les liaisons sont covalentes : les électrons de valence ne sont pas localisés uniquement au voisinage des coeurs ioniques mais également dans la région interstitielle. Entre les atomes, la distribution électronique est localisée dans certaines directions privilégiées, conduisant à ce qui est appelé en chimie des "liaisons covalentes". Dans le Silicium, les électrons de valence forment quatre orbitales orthogonales hybrides de type sp^3 dans la direction des atomes voisins et participent de la cohésion du cristal en formant une liaison à deux électrons. L'ensemble des cristaux semi-conducteurs forment une structure à coordination tétraédrique où chaque atome est entouré de quatre proches voisins avec qui il partage un électron.

Prenons l'exemple du Germanium et du concept de liaison à deux e^- . Si l'on "gèle" le nuage électronique et que l'on retire un proton d'un noyau de Ge , on obtient un noyau de Ga . Au contraire, si on introduit ce proton dans le noyau d'un Ge voisin, on obtient un noyau d' As . Laissons alors le nuage électronique se relaxer, il se déplace vers le noyau d' As à cause de son proton supplémentaire. Cette expérience d'"alchimie théorique" proposée par Walter A. Harrison [Harrison 1999], produit le semi-conducteur $GaAs$ sans changement fondamental de la structure électronique par rapport aux semi-conducteurs élémentaires.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
							H	He	Li		
		Be	B	C	N	O	F	Ne	Na		
		Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K		
Transition Metals	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Ca	
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	f-Shell Metals
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	
	Type B Metals			Nonmetals			Type A Metals				

FIGURE 1.2 – Tableau de la matière condensée selon W.A. Harrison avec les éléments non-métalliques au centre, entre les semi-conducteurs tétraédriques dans la colonne IV et les gaz inertes dans la colonne VIII. D'après [Harrison 1999].

Les cristaux d'éléments III-V en proportion égale sont des semi-conducteurs, ils sont formés à partir des éléments V (azote N, phosphore P, arsenic As, antimoine Sb) et des métaux pauvres (aluminium Al, gallium Ga et indium In). Lorsqu'un élément de la colonne V ($5 e^- ns^2np^3$) se combine avec un métal simple de la colonne III ($3 e^- ns^2np^1$) avec un ratio de un pour un, ils forment des tétraèdres. A nouveau, il y a juste assez d'électrons pour que deux e^- occupent chacune des liaisons, à la différence près que la liaison devient polaire et que les charges sont déplacées vers l'atome non-métallique. Les cristaux III-V sont donc partiellement covalents et partiellement ioniques (cf représentation schématique 1.3). C'est le cas pour *GaAs* qui possède une bande interdite petite, indication que sa nature ionique est faible et que les électrons ne sont pas fortement localisés [Ashcroft 1976].

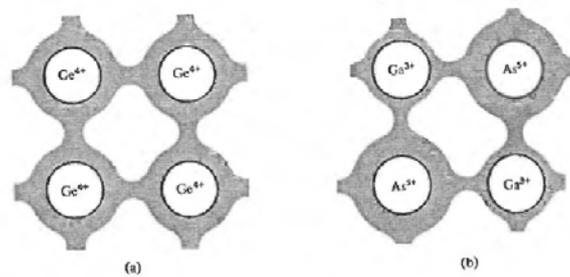


FIGURE 1.3 – Représentation très schématique d'un cristal de Germanium covalent (a) et d'un cristal *GaAs* partiellement covalent et partiellement ionique (b). D'après [Ashcroft 1976].

Au sein des semi-conducteurs III-V, les nitrures (AlN , GaN , InN et leurs alliages) se démarquent par leur large bande interdite. Cette spécificité réside dans la présence de l'azote –un des éléments les plus électro-négatifs– qui accentue le caractère ionique du cristal. C'est une caractéristique des matériaux à grand gap, à titre de comparaison voici quelques composés fortement ioniques : LiF $E_g = 11$ eV, $NaCl$ $E_g = 8.5$ eV ou KBr $E_g = 7.5$ eV.

TABLE 1.1 – Ionicité de Pauling de quelques liaisons dans les semi-conducteurs III-V, $NaCl$ fortement ionique et le diamant covalent.

Liaison	Ionicité	Liaison	Ionicité
GaN	0.387	AlP	0.086
AlN	0.430	AlAs	0.061
InN	0.345	GaP	0.061
InAs	0.022	GaAs	0.039
NaCl	0.668	C (diam.)	0

Le tableau 1.1 rappelle l'ionicité de Pauling pour quelques liaisons, la contribution ionique est prononcée pour les nitrures alors qu'elle est nettement plus faible pour les arséniures et les phosphures. La distribution des charges dans les III-V est illustrée par la figure 1.4 tirée de [Zheng 2001], elle nous montre qu'une partie des charges est transférée des atomes de métal vers les atomes d'azote, de l'ordre de 1.2 à $1.5|e|$. Les liaisons que forme l'azote avec les métaux ont donc un caractère ionique prononcé, ce caractère implique un grand gap mais également une mobilité des porteurs de charges plus faible qui tend à favoriser la localisation des excitons [Pelant 2012]. Nous y reviendrons.

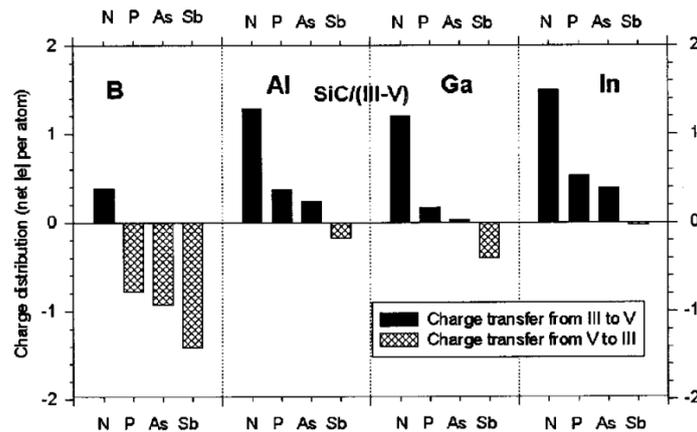


FIGURE 1.4 – Distribution des charges dans les semiconducteurs III-V massifs. Les atomes avec une charge positive (respectivement négative) jouent le rôle de cation (respectivement anion) [Zheng 2001].

La structure des semi-conducteurs est caractérisée par une coordination tétraédrique. Les semi-conducteurs élémentaires (Si,Ge) cristallisent dans une phase diamant et les semi-conducteurs binaires dans une phase zinc-blende caractéristique de la plupart des cristaux covalents. C'est le cas de la majorité des semi-conducteurs III-V : *GaAs*, *GaP*, *InP*.

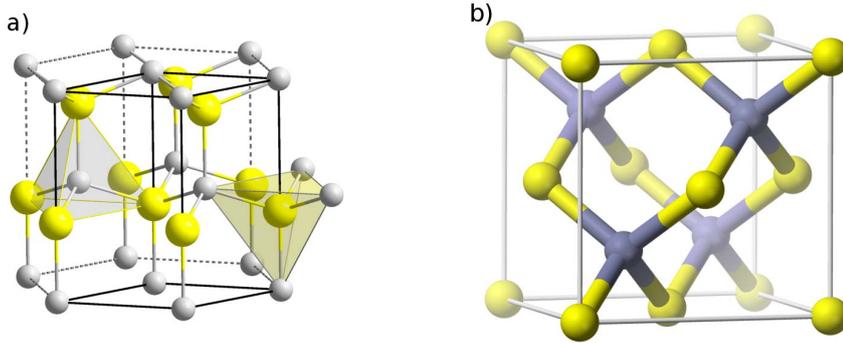


FIGURE 1.5 – Empilements atomiques associés à la structure Wurtzite hexagonale (a) et à la structure Sphalerite cubique à face centré (b) des semi-conducteurs III-V.

La famille des semi-conducteurs III-N (*AlN*, *GaN*, *InN* et leurs alliages ternaires ou quaternaires $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$) cristallise majoritairement sous la forme d'une structure de type Wurtzite (WZ ou phase- α) de manière stable à température ambiante. D'autres phases sont également possibles, c'est le cas de la structure de type Sphalerite (Zinc-Blende ZB ou phase- β) moins courante ou de la phase Halite (NaCl ou phase- γ) que l'on retrouve à très haute pression. Les études que nous présentons dans ce manuscrit concernent exclusivement la phase wurtzite.

1.1.2 La structure wurzite

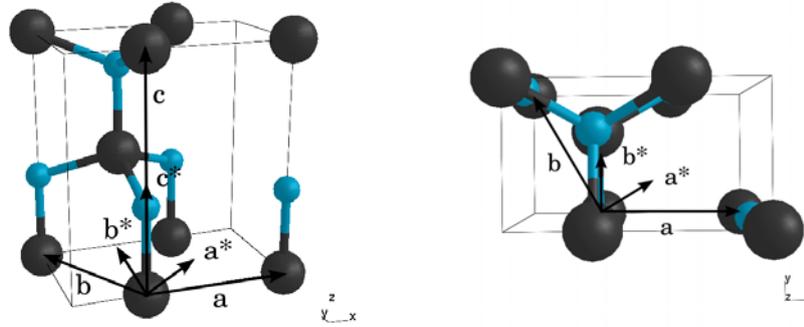


FIGURE 1.6 – Maille élémentaire de la structure wurzite dans la base hexagonale décrivant le réseau direct $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ ou le réseau réciproque $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$, et coordonnées des atomes III-V dans la maille primitive hexagonale.

Symétries de la Wurtzite La structure WZ idéale est hexagonale et comprend deux réseaux hexagonaux formés chacun d'atomes d'azote ou de métal respectivement, décalés d'une distance $u = \frac{3}{8}$ dans la direction $[00.1]$. Cette structure correspond à un empilement de tétraèdres au dessus deux à deux les uns des autres. Comme discuté précédemment, chaque atome est en coordination tétraédrique, chaque atome d'azote est lié à 4 atomes de métal et vice versa. Le groupe d'espace associé à la structure wurzite est $P6_3mc$ référencé sous le numéro 186 dans les tables cristallographiques. Les éléments de symétrie générateurs sont une rotation d'angle $2\pi/6$ autour de $[00.1]$ associée à une translation de $\frac{1}{2}[00.1]$, un miroir m perpendiculaire à $[10.0]$, $[01.0]$, $[\bar{1}\bar{1}.0]$ et des plan de glissement c (miroir perpendiculaire à $[1\bar{1}.0]$, $[12.0]$, $[\bar{2}\bar{1}.0]$ associé à une translation de $\frac{1}{2}\vec{c}$). Le groupe ponctuel du cristal est $\frac{6}{m}mm$. L'absence de centre de symétrie est responsable de la polarité de la structure. Nous étudierons cette spécificité au chapitre 4 dans le cas de nanofils GaN.

Maille élémentaire La maille de la wurzite est définie dans la base hexagonale $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ avec $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Dans cette base, les différents atomes occupent les sites équivalents représentés et explicités sur la figure 1.6. Le réseau réciproque associé est également représenté, il est décrit par le trièdre $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ pour lequel l'angle entre \vec{a}^* et \vec{b}^* est de 60° , entre \vec{a}^* et \vec{c}^* : 90° et entre

\vec{b}^* et \vec{c}^* : 90° . La position des atomes est donnée par :

$$\begin{array}{l} V : 0, 0, 0 \\ III : 0, 0, u \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + u \end{array}$$

La figure 1.7 illustre les plans réticulaires (00.1) perpendiculaire à \vec{c}^* , (01.0) perpendiculaire à \vec{b}^* et (11.0) perpendiculaire à $\vec{a}^* + \vec{b}^*$. En diffraction ils seront associés aux réflexions 00.1, 01.0 et 11.0 respectivement.

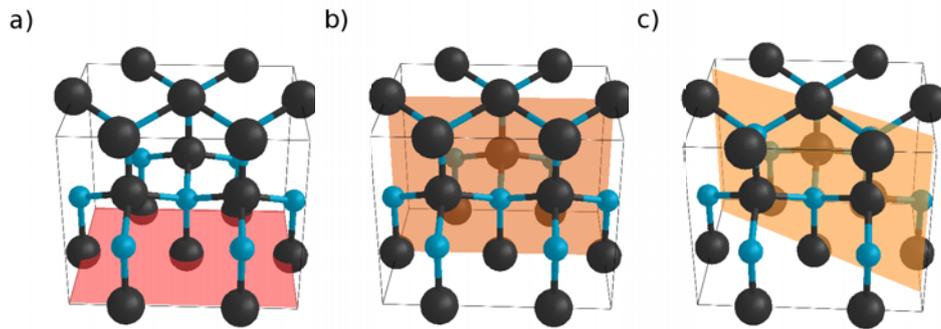


FIGURE 1.7 – Plan réticulaires (00.1) (a), (01.0) (b) et (11.0) (c) dans la structure wurtzite.

Paramètres réels Dans la pratique, les semi-conducteurs III-V ne cristallisent pas dans une structure wurtzite parfaite, leurs paramètres de maille sont tels que le rapport c/a n'est pas égal à $c/a = 1.633$ (cas idéal). Les tétraèdres formés par les atomes sont légèrement déformés dans la direction $[00.1]$, les valeurs mesurées de c/a sont reportées dans le tableau 1.2.

III-N	a (Å)	c (Å)	c/a
AlN	3.112	4.982	1.601
GaN	3.189	5.185	1.626
InN	3.545	5.703	1.609

TABLE 1.2 – Paramètres de maille et rapport c/a des semi-conducteurs III-N. D'après [Vurgaftman 2001].

1.1.3 Défauts et déformations

La capacité des cristaux à se déformer relève de deux régimes : un régime élastique dans lequel les contraintes dilatent ou contractent de façon réversible la maille wurtzite et un régime plastique qui génère des défauts étendus (dislocations) dans la structure cristallographique. Ces propriétés sont fondamentales car la croissance des semi-conducteurs est souvent réalisée en épitaxie sur un substrat différent du matériau épitaxié qui déforme le cristal ; c'est également le cas lors de la réalisation d'hétérostructures composées de matériaux de paramètres de maille différents. La structure de bandes électronique dépend des déformations. Les déformations ont donc des répercussions sur les propriétés optiques. Dans tous les cas, la croissance d'un matériau cristallin sur un autre ou la coexistence de phases cristallines de compositions différentes engendrent l'accumulation de contraintes et une augmentation de l'énergie élastique emmagasinée par le système. Ces contraintes peuvent, en relaxant, entraîner la formation de structures tridimensionnelles ; c'est le mécanisme de croissance des boîtes quantiques GaN sur AlN que nous étudierons au chapitre 5 ou une répartition particulière des atomes dans un alliage, c'est le cas pour les nanofils coeur-coquille que nous étudierons au chapitre 6.

Propriétés élastiques Dans le régime élastique qui correspond à des déformations petites, les contraintes dans le cristal σ_{ij} sont liées aux déformations ε_{kl} via le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} , spécifique du matériau. C'est la loi de Hooke qui s'exprime :

$$\sigma_{ij} = \sum C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.1)$$

Si l'on applique les relations de symétrie inhérentes à un cristal hexagonal, C_{ijkl} qui est un tenseur de rang quatre qui se réduit à une matrice 6×6 dont seul 5 des coefficients sont indépendants ($C_{xxxx} = C_{xyxy}$, $C_{xyxy} = \frac{C_{xxxx} - C_{xxzz}}{2}$, etc) [Kittel 1971]. Les valeurs de ces coefficients sont reportées dans le tableau 1.3.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{xxxx} & C_{xyxy} & C_{xxzz} & 0 & 0 & 0 \\ C_{xyxy} & C_{xxxx} & C_{xxzz} & 0 & 0 & 0 \\ C_{xxzz} & C_{xxzz} & C_{zzzz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{yzyz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{yzyz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{xyxy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Lors de la croissance d'un matériau en épitaxie avec un substrat dont les paramètres de maille sont différents, des contraintes élastiques sont systématiquement présentes.

Prenons l'exemple d'une croissance selon la direction [00.1] d'une couche GaN sur une couche tampon AlN sur Si(111). Le GaN est affecté par une contrainte biaxiale, isotrope dans le plan telle que $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ et $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$. La couche GaN est

III-N	C_{xxxx}	C_{xyxy}	C_{xxzz}	C_{zzzz}	C_{yzyz}	C_{xyxy}
AlN	396	137	108	373	116	130
GaN	367	135	103	405	95	116
InN	223	115	92	224	48	54

TABLE 1.3 – Constantes élastiques théoriques en GPa dans les nitrures d'élément III. D'après [Wright 1997].

libre hors du plan $\sigma_{zz} = 0$ et il n'y a aucune contrainte de cisaillement de sorte que $\sigma_{yz} = \sigma_{zx} = \sigma_{xy} = 0$. La loi de Hooke se simplifie :

$$\sigma_{xx} = C_{xxxx}\varepsilon_{xx} + C_{xyxy}\varepsilon_{yy} + C_{xxzz}\varepsilon_{zz} \quad (1.3)$$

$$0 = C_{xxzz}\varepsilon_{xx} + C_{xxzz}\varepsilon_{yy} + C_{zzzz}\varepsilon_{zz} \quad (1.4)$$

soit

$$\sigma_{xx} = \left[C_{xxxx} + C_{xyxy} - 2\frac{C_{xxzz}^2}{C_{zzzz}} \right] \varepsilon_{xx} \quad (1.5)$$

$$\varepsilon_{zz} = -2\frac{C_{xxzz}}{C_{zzzz}}\varepsilon_{xx} \quad (1.6)$$

Une compression (déformation ε_{xx} positive) dans le plan engendre donc une expansion dans la direction perpendiculaire (déformation ε_{zz} négative). Cet effet peut être important : dans l'exemple que nous venons de prendre les conditions d'épitaxie de GaN sur AlN imposent une déformation isostatique dans le plan $\varepsilon_{xx} = \frac{a_{GaN} - a_{AlN}}{a_{AlN}} = 2.47\%$ qui engendre une extension hors du plan de $\varepsilon_{zz} = -1.26\%$.

Relaxation plastique Lorsque les déformations sont trop importantes, l'énergie élastique emmagasinée par le système est telle le cristal se disloque, c'est la relaxation plastique. On rencontre plusieurs types de défauts permettant de diminuer la contrainte dans un cristal : les dislocations de type coin dont le vecteur Burgers est selon \vec{a} ou \vec{b} , les dislocations de type vis dont le vecteur Burgers est selon \vec{c} et les dislocations mixtes. Les dislocations coin contribuent à la relaxation de la contrainte dans le plan ($[10.0], [01.0]$) et les dislocation vis à la relaxation selon $[00.1]$. La figure 1.8 donne une représentation de dislocations vis (a) et coin (b).

L'absence de substrat ayant un paramètre de maille proche de celui des nitrures relaxées engendre une densité de dislocation élevée, jusqu'à $10^{11}.cm^{-1}$. Les dislocations sont problématiques pour les applications opto-électroniques car elles sont des centres de recombinaisons non radiatives des excitons [Sugahara 1998]. Paradoxalement, les propriétés d'émission de lumière des nitrures sont peu affectées par la présence de ces nombreuses dislocations. Cet état de fait est vraisemblablement dû à une localisation des porteurs de charge autour de centres de localisation qui les empêchent de rejoindre les défauts. L'origine structurale de ces centres de localisation fait encore l'objet de débats.

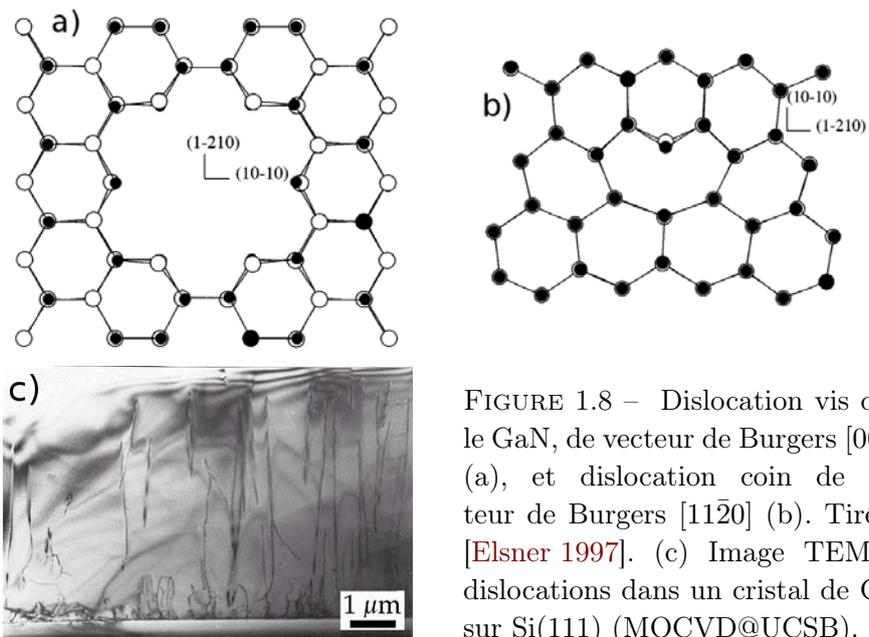


FIGURE 1.8 – Dislocation vis dans le GaN, de vecteur de Burgers $[0001]$ (a), et dislocation coin de vecteur de Burgers $[11\bar{2}0]$ (b). Tiré de [Elsner 1997]. (c) Image TEM de dislocations dans un cristal de GaN sur Si(111) (MOCVD@UCSB).

Gap direct et indirect La famille des matériaux semi-conducteurs peut être divisée en deux groupes : les matériaux à gap direct, comme la plupart des composés III-V, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV).

La notion de gap direct et indirect est mise en évidence par la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur : diagramme $E(k)$ (énergie en fonction du vecteur d'onde) illustré par la figure 1.9 pour le Silicium et le $GaN - WZ$. Ce diagramme permet de visualiser spatialement les *extrema* des bandes de conduction et de valence. On parle de semi-conducteurs à gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coorespondent à la même valeur de k (Γ pour le GaN-WZ voir fig. 1.9) et de semi-conducteur à gap indirect lorsque le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes de k (voir fig. 1.9 pour le silicium).

Tous les composés nitrurés dans leur phase wurtzite ($\alpha - III - N$) sont à gap direct. Dans le cadre des applications comme émetteurs de lumière, cette propriété est très importante car les semi-conducteurs à gap direct ont des efficacités radiatives bien supérieures aux semi-conducteurs à gap indirect. En effet, la recombinaison d'un électron et d'un trou de vecteurs d'ondes différents (e^- en X et h^+ en Γ pour Si) doit nécessairement se faire par l'intermédiaire d'un phonon afin de conserver le moment cristallin. La probabilité de recombinaison radiative des porteurs (rendement quantique interne) d'un tel processus est beaucoup moins probable qu'un processus à des valeurs de \vec{k} égales (e^- en Γ et h^+ en Γ pour GaN-WZ) qui ne fait intervenir qu'un seul photon.

	Si^*	Ge	$GaAs$	$ZnSe$	GaP^*	AlN	GaN
E_g (eV)	1.12	0.89	1.424	2.70	2.35	6.2	3.39
λ (nm)	1110	1400	870	460	550	200	365
couleur	IR	IR	Rouge	Indigo	Vert	UV-B	UV-A

TABLE 1.4 – Largeur de bande interdite pour quelques matériaux semi-conducteurs. Longueurs d'ondes d'émission et gammes spectrales associées. * indique des semi-conducteurs à gap indirect.

Les excitons Dans les semi-conducteurs, les trous dans la bande de valence et les électrons dans la bande de conduction interagissent. Ils peuvent être liés par interaction Coulombienne avec une énergie de liaison plus ou moins forte. La paire électron-trou présente alors, en analogie avec un atome hydrogénoïde, des états liés et se nomme exciton [Knox 1963]. Il existe deux catégories d'excitons : les excitons de Frenkel pour lesquels l'énergie de liaison est forte (100-300 meV) et la séparation entre électron et trou est petite, de l'ordre d'une maille atomique (<1 nm); les excitons de Wannier-Mott pour lesquels l'énergie de liaison est faible (quelques

meV) et la séparation entre électron et trou peut être grande, de l'ordre de dizaines de mailles atomiques (10-100 nm). On trouve des excitons FK dans les composés ioniques comme les halogénures alcalins ou les molécules organiques. Dans les semi-conducteurs qui présentent un caractère covalent marqué, les porteurs de charge ont des masses effectives inférieures à celle de l'électron libre. Les charges sont donc très mobiles et forment des excitons de type WM. C'est le cas pour le *GaAs* par exemple. Pour les nitrures, le caractère partiellement ionique et covalent rend la situation intermédiaire entre excitons FK et WM. Les masses effectives des trous lourds en particulier sont particulièrement élevées, supérieures à celles de l'électron libre. Les trous lourds sont donc très localisés et participent de la localisation des excitons. A titre d'exemple, le rayon de Bohr excitonique dans le GaN est de l'ordre de 3 nm seulement.

La dynamique excitonique est complexe, elle est directement liée aux propriétés électroniques. Revenons sur le diagramme de bande de GaN, schématisé de manière simple sur la figure 1.10 pour les structures ZB et WZ. Dans le GaN, la bande de conduction a un caractère *s* marqué alors que la bande de valence est plutôt de type *p*. Cette description est caricaturale car en réalité les orbitales sont hybrides (liaisons covalentes) et déformées (liaison Ga-N polaire) mais elle permet d'appréhender le comportement des excitons.

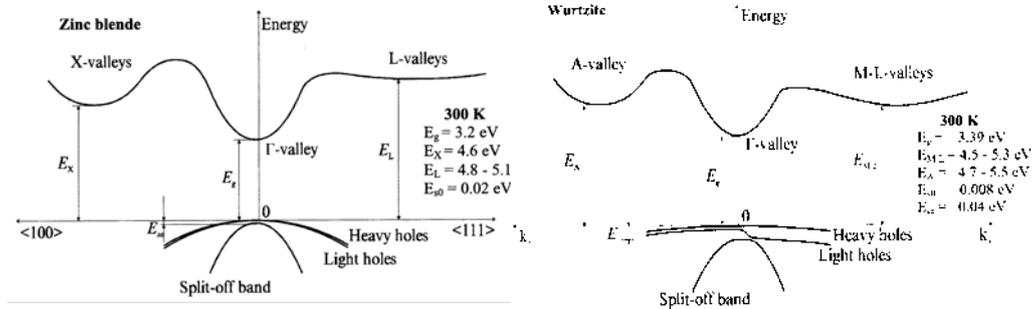


FIGURE 1.10 – Représentations simplifiées des diagrammes de bande électronique du GaN dans la structure ZB (a) et wurtzite (WZ).

Dans la bande de valence, coexistent différentes bandes énergétiques. Pour la structure ZB au point Γ une levée de dégénérescence due à l'interaction spin-orbite distingue deux bandes : une bande dite de "split-off" de moment cinétique total $J^{so} = 1/2$ et une bande de trous lourds et légers de moment cinétique total $J^h = 3/2$. Pour la structure WZ non-centrosymétrique, une dégénérescence entre les trous lourds $J_z^{HH} = 3/2$ et les trous légers $J_z^{LH} = 1/2$ est induite par le champ cristallin. Trois types d'excitons *A*, *B*, *C* sont ainsi associés à chacune des bandes.

Trous lourds : m^* grande, courbure faible. Excitons type A
Trous légers : m^* petite, courbure grande. Excitons type B

Nom	E_g (eV)	m_e^Γ	m_e^\parallel	m_e^\perp	m_{hh}^Γ	m_{hh}^\parallel	m_{hh}^\perp
Si^*	1.12	0.2	0.98	0.19	0.49	0.16	0.49
Ge	0.89	0.041	1.59-1.64	0.082	0.28-0.37	0.04	0.28
GaP^*	2.35	0.09-0.17	1.2	0.19-0.28		0.6	
$GaAs$	1.424	0.067	1.98	0.37	0.34-0.45	0.40	
AlN	6.2		0.28-0.33	0.32-0.35		3.53-3.57	10.42-11.14
GaN	3.39	0.2	0.18-0.20	0.20-0.23		1.96-2.12	2.04-2.27

TABLE 1.5 – Propriétés électroniques de quelques semi-conducteurs. largeur de bande interdite (E_g) et masses effectives. D'après [Vurgaftman 2001] et [Kim 1997]

Il est intéressant de noter ici que les excitons optiquement actifs (moment entier $|\pm 1\rangle$) sont formés avec un trou lourd ayant un spin anti-parallèle au spin de l'électron ($| -1/2, 3/2\rangle$ ou $|1/2, -3/2\rangle$) ou avec un trou léger ayant un spin parallèle au spin de l'électron ($| -1/2, -1/2\rangle$ ou $|1/2, 1/2\rangle$). Des recherches ont montré qu'en utilisant une excitation laser polarisée on peut générer une population d'excitons polarisée en spin [Kuroda 2004, Brimont 2009]. Cette caractéristique est à la base de la spintronique dans le GaN.

Nous venons de voir que dans la structure wurtzite la bande de valence est scindée en plusieurs bandes. La configuration électronique la plus stable est au bas de la bande de conduction pour un électron et en haut de la bande de valence pour un trou. Cet état correspond à un électron de conduction et à un trou lourd (HH) qui peuvent former un exciton A . A travers les trous lourds dont la masse effective est considérable dans les nitrures (de 2 à 10 m_0), la localisation des excitons A est favorisée et par conséquent l'avènement de processus radiatifs est d'autant plus probable. En cela, les nitrures ont des propriétés de photoluminescence exceptionnelles.

Effet de la contrainte L'effet de la contrainte sur les propriétés électroniques est importante. Les contraintes peuvent modifier les structures de bandes jusqu'à rendre un gap pseudo-direct dans un matériau à gap indirect à l'état relaxé. C'est le cas de Ge en extension sur Si [Liu 2005].

Dans le cas des nitrures de structure wurtzite, la contrainte peut également avoir des effets importants sur les propriétés électroniques et donc optiques. Pour le GaN wurtzite en extension biaxiale, la bande associée aux trous léger B devient moins énergétique que celle des trous lourds A [Gil 1996]. Dans ce cas, il devient plus favorable de former des excitons B plutôt que A , ce qui équivaut à former des excitons à partir de trous légers plutôt que lourds. La masse effective des trous légers est alors suffisamment petite pour permettre aux excitons d'avoir plus de mobilité et d'ouvrir la possibilité à des recombinaisons non-radiatives. Ce genre de modification peut donc avoir des conséquences importantes sur les propriétés optiques, comme

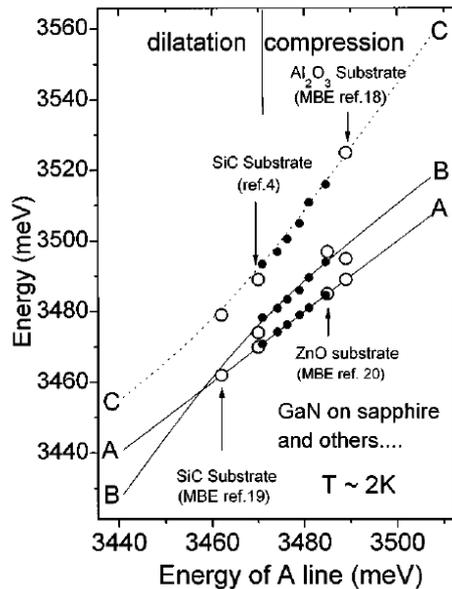


FIGURE 1.11 – Evolution des trois principales contributions excitoniques A, B, C en fonction de la contrainte donnée par la position de la bande A pour des échantillons de GaN sur différents substrats.

l'effondrement du rendement de photo-luminescence.

Dopage L'effet du dopage est fondamental dans la physique des semi-conducteur car il contribue à augmenter le nombre de porteurs de charges au sein du matériau. Un dopage de type n (p) consiste à substituer un élément par une espèce chimique ayant plus (moins) d'électrons; cet atome apporte donc des électrons (trous) supplémentaires dans le matériau. Le dopage permet donc de contrôler la densité de charges dans les semi-conducteurs et par conséquent d'en contrôler les propriétés telles que la conduction ou la luminescence. Le dopage joue également un rôle dans la localisation des porteurs car les atomes dopants sont des centres de localisation.

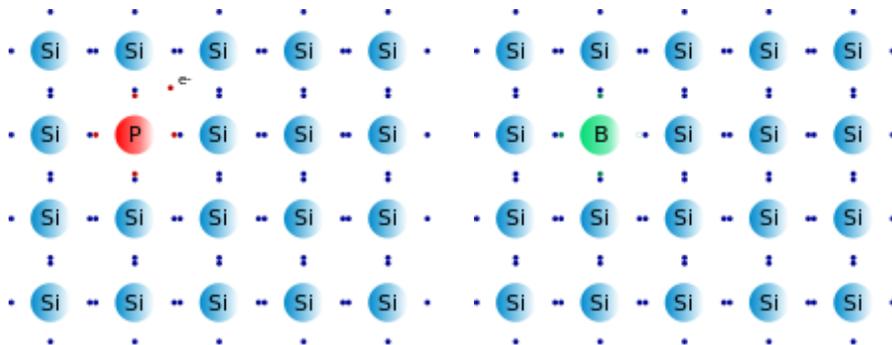


FIGURE 1.12 – Illustration du dopage du silicium : la substitution d'un atome Si par P crée un excès d'électrons (dopage n) alors que la substitution de Si par B crée un déficit d'électrons (dopage p).

Cas des alliages ternaires La synthèse d'alliages ternaires se fait à travers l'introduction d'espèces iso-électroniques, c'est à dire appartenant à la même colonne du tableau périodique. Différents alliages sont réalisables à partir des III-V, à titre d'exemple $InGaN$ ou $AlGaAs$ ont été particulièrement étudiés.

A l'instar du dopage, l'introduction d'espèce iso-électroniques tend à localiser les excitons [Pelant 2012]. C'est le cas pour des atomes N ou Bi substituant As dans $GaAs$ [Francoeur 2004, Francoeur 2008], ou Te substituant Se dans $ZnSe$ [Marcet 2010]. Ces atomes, même s'il sont isovalents, introduisent une différence entre les potentiels électroniques de coeur et une relaxation de la structure qui crée un potentiel local attractif pour les porteurs. N dans $GaAs$ crée un potentiel attractif pour les électrons qui peuvent alors capturer un trou pour former un exciton localisé. On parle alors de pseudo-donneur ou de pseudo-accepteur ($GaAs:N$ pseudo-p, $GaAs:Bi$ pseudo-n).

Considérons maintenant les alliages ternaires de nitrures de type $In_xGa_{1-x}N$, Ga et In sont iso-électroniques s^2p^1 mais In comporte $49 e^-$ et Ga $31 e^-$. Pour des faibles teneur en Indium, les atomes d'In introduisent dans GaN un potentiel local car plus d'électrons de coeur sont présents localement. Les atomes In sont donc susceptibles de constituer des centres de localisation pour les trous, phénomène observé dans les $In_{0.1}Ga_{0.9}N$ [Chichibu 2006] et vraisemblablement à l'origine des rendements exceptionnels des diodes bleues malgré leur grand nombre de défauts.

La situation devient plus complexe pour des alliages avec des teneurs relativement fortes (25-75%). Outre le fait que la substitution d'un atome par un autre n'est plus aléatoire, la structure est contrainte. On ne peut plus parler de potentiel localement déformé et c'est toute la structure de bande qui est profondément modifiée. La figure 1.11 illustre ce propos, elle montre l'évolution des largeurs de bande interdite aux points Γ, L, X en fonction de la concentration en Al pour des échantillons de $Al_xGa_{1-x}As$: l'alliage passe d'un gap direct à un gap indirect en fonction de la teneur en Al.

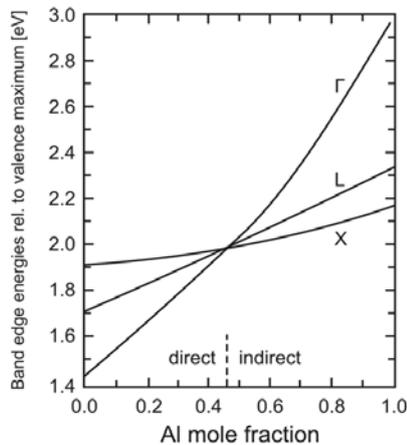


FIGURE 1.13 – Evolution des largeurs de bande interdite aux points Γ, L, X en fonction de la concentration en Al pour des alliages $Al_xGa_{1-x}As$ de structure ZB.

1.1.5 Conclusion

Les relations entre la structure des matériaux à l'échelle atomique et les propriétés physiques ne sont pas directement évidentes.

Nous sommes aujourd'hui capables de synthétiser un grand nombre de matériaux. Parfois, par chance ou à force de ténacité, certaines recettes de *croissance* permettent la fabrication de matériaux dont les propriétés sont particulièrement efficaces pour la réalisation de dispositifs qui trouvent des applications technologiques utiles. D'un autre côté, des techniques de *caractérisation* ultimes nous permettent de connaître en détail la structure de ces matériaux à des échelles jamais atteintes. En parallèle, le développement des moyens de *calcul* permet aux théoriciens de prédire le comportement de telle ou telle structure en vue d'une application particulière. A. Zunger est à la pointe de cette approche qu'il qualifie de *design inverse*.

Dans ce manuscrit, nous allons discuter certaines de ces hypothèses et en proposer d'autres en partant systématiquement de faits tirés de l'expérience.

1.2 Enjeux technologiques et sociétaux

1.2.1 Les LEDs

La naissance des LEDs s'est faite dans le creuset des semi-conducteurs III-V. Peu de temps après la découverte par Fenner et Hall au MIT d'un effet laser infra-rouge dans les semi-conducteurs *GaAs*, N. Holonyak fort de son expérience forgée auprès de J. Bardeen, réalise le premier dispositif électroluminescent à base de *GaAsP* en 1962 [Holonyak 1962]. Ce matériau est toujours utilisé de nos jours. Peu après, l'utilisation de *AlInGaP* par Craford chez HP permet des émissions oranges intenses. Dès 1987, les LEDs *AlGaAs* commencent à remplacer les ampoules des feux arrières des voitures et des feux rouges de signalisation.

L'autre extrême du spectre visible est atteint de l'autre côté du Pacifique, au Japon. Au sein de Nichia, la découverte d'un procédé de dopage *p* de GaN par M. Senoh permet à S. Nakamura de réaliser les premières LEDs émettant dans le bleu-violet [Nakamura 1992, Nakamura 1994]. Les travaux de Y. Noguchi sur les cristaux de *YAG : Ce³⁺* dopé *Gd* ouvrent la porte à la phosphorescence dans le jaune-vert. A partir des diodes bleues et de ces phosphores, K. Sakano réalisera des LEDs vertes.

Aujourd'hui, les LEDs blanches sont toujours réalisées à partir de diodes *InGaN* émettant dans le bleu et de phosphores convertissant le bleu vers des couleurs plus chaudes (*SiAlON* ou *YAG* pour le jaune et *CaAlSiN₃* pour le rouge).

De l'importance des III-V Les lampes à l'état solide utilisent la photoluminescence des cristaux pour générer de la lumière. Ces lampes sont réalisées à partir d'un matériau semi-conducteur actif encapsulé dans la jonction d'un semi-conducteur dopé *n* et d'un semi-conducteur dopé *p*, on parle de diodes électroluminescentes (LED). Les cristaux actifs reportés dans le tableau 1.6 luminescent à des longueurs d'onde caractéristiques. Les semi-conducteur III-V sont clairement les matériaux les plus utilisés pour la fabrication des LEDs.

En voici quelques exemples : *GaAs* est le matériau semi-conducteur le plus étudié et ayant le plus d'impact technologique [Adachi 1994], *GaP* a longtemps été utilisé comme région active dans les LEDs [Sze 2006], *InP* est utilisé comme substrat dans la plupart des dispositifs opto-électroniques opérant à 1.55 μm pour les télécommunications [Schumann 1991], et récemment *InGaN* s'est avéré un candidat de choix pour les LEDs bleues [Nakamura 2000].

Au sein des semi-conducteurs III-V, les nitrures se démarquent par les perspectives technologiques qu'ils ouvrent. Les bandes interdites des nitrures d'éléments III sont directes et couvrent le spectre du visible, de l'infrarouge à l'ultraviolet, de l'InN avec $E_g = 0.65$ eV, $\lambda = 1900$ nm à l'AlN $E_g = 6.2$ eV, $\lambda = 380$ nm.

Couleur	Longueur d'onde (nm)	Semi-conducteur utilisé
InfraRouge	$\lambda > 760$	AlGaAs
Rouge	$610 < \lambda < 760$	AlGaAs, GaAsP
Orange	$590 < \lambda < 610$	GaAsP
Jaune	$570 < \lambda < 590$	GaAsP
Vert	$500 < \lambda < 570$	GaN, GaP
Bleu	$450 < \lambda < 500$	ZnSe, InGaN, SiC
Violet UV	$400 < \lambda < 450$	C, AlN, AlGaN

TABLE 1.6 – Rendement et efficacité des dispositifs d'éclairage disponibles commercialement en 2007 [Humphreys 2008].

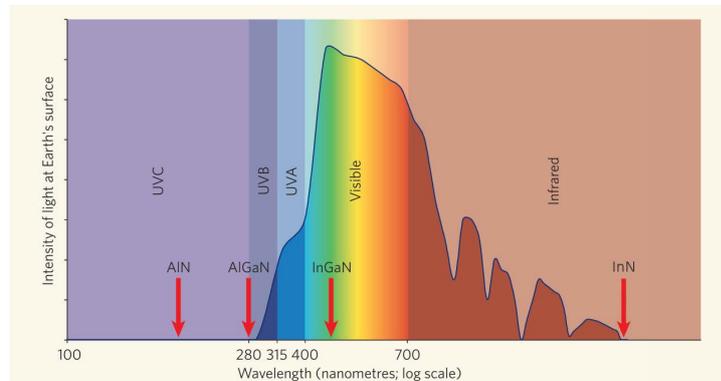


FIGURE 1.14 – Longueur d'onde de luminescence de quelques nitrures comparée à la courbe indicative des intensités lumineuses que l'on retrouve à la surface terrestre sur la même gamme de longueurs d'onde.

Le "green gap" Si les rendements des diodes rouges et bleues sont très bons (plus de 50 %), il n'existe pas de cristal semi-conducteur émettant directement dans le vert avec une telle efficacité. Hors, dans le système de couleur RGB, la couleur verte est indispensable pour la construction des autres couleurs à partir du rouge et du bleu comme l'illustre le schéma 1.15 (a). Les LEDs blanches disponibles dans le commerce ont donc aujourd'hui encore recours à la phosphorescence pour transformer la lumière bleue en lumière verte-jaune, mais ce processus est limité à des rendements relativement faibles (de l'ordre de 10-20 %). Ce problème est connu sous le nom de "green gap" que l'on ne saurait traduire en "espace vert" !

De nombreuses recherches sont donc menées pour trouver une structure cristalline semi-conductrice émettrice de lumière dans le vert avec un bon rendement. Au sein de la famille des III-V, l'alliage *InGaN* à forte teneur en Indium constituent un candidat prometteur mais les rendements chutent dès que l'on atteint des teneurs en Indium élevées comme l'illustre la figure 1.15. Un autre candidat possible est le

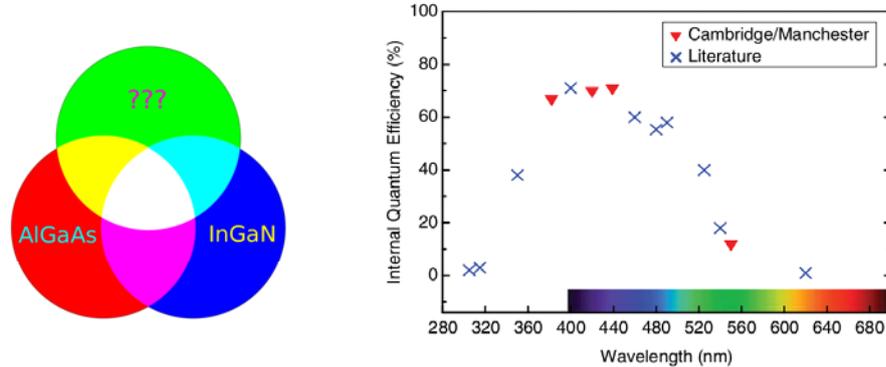


FIGURE 1.15 – . (a) Système de couleur RGB : la synthèse additive des couleurs primaires rouge vert et bleu permettent de reproduire l'ensemble du spectre visible et notamment la lumière blanche. (b) Efficacité quantique interne (IQE) mesurée par photo-luminescence en fonction de la longueur d'onde pour des nitrures d'élément III, d'après [Humphreys 2008].

GaP qui luminesce naturellement dans le vert mais dont la structure ZB rend le gap indirect et le rendement mauvais. La structure WZ serait susceptible d'être à gap direct mais n'est pas stable thermodynamiquement.

1.2.2 Intérêt des nano-structures

La structure électronique des cristaux semi-conducteurs est quantifiée, elle fait apparaître des niveaux d'énergie discrets. Dans les matériaux massifs, l'écart entre ces niveaux est très faible mais si l'on réduit le nombre d'atomes en diminuant la taille du cristal, la séparation entre les niveaux électroniques devient plus grande et il est possible de les distinguer. En utilisant une excitation dont l'énergie est comparable à la séparation énergétique entre niveaux quantiques (un photon par exemple), nous sommes capables de faire transiter le système d'un niveau à un autre ou de placer des pseudo-particules comme les excitons dans un état voulu. Les dimensions et la taille des cristaux [Kan 2003] mais aussi leur composition [Bailey 2003] modifient la structure électronique des matériaux.

Autre effet fondamental, les cristaux de très petite taille confinent les porteurs de charge dans l'espace. Cette propriété est intéressante car la localisation des charges engendre une localisation des pseudo-particules générées à partir de ces charges (paires électron-trou par exemple) dont on souhaite contrôler le comportement. Prenons le cas du GaN, nous avons vu que le rayon de Bohr des excitons formés à partir de trous lourds est de l'ordre de quelques nanomètres. Si l'on crée un cristal dont les dimensions caractéristiques sont du même ordre de grandeur, comme une boîte quantique *GaN* entourée d'un matériau barrière *AlN* (matériau de potentiel plus

grand), on crée un puits de potentiel qui localise l'exciton dans la boîte. L'exciton ne peut pas rejoindre la surface ou les dislocations qui sont autant de centres de recombinaisons non-radiatives, il est confiné et ne peut se recombiner qu'à travers la création d'un photon. Le matériau est ainsi plus efficace pour émettre de la lumière.

Il est possible de réaliser des nano-structures dont une ou plusieurs directions de l'espace sont de taille nanométrique : on parle de puit quantique (QWs) pour une structure 1D, de nanofils (NWs) pour une structure 2D et de boîtes quantiques (QDs) pour une structure 3D. De nombreuses études portent sur ces dispositifs depuis les vingt dernières années.

1.2.3 Application pour les STIC

Outre les applications vouées à l'éclairage, les nano-structures de semi-conducteurs ont de nombreuses applications dans les Sciences des Technologies de l'Information et de la Communication (STIC) : opto-électronique, nano-électronique, spintronique et informatique quantique sont autant de champs d'applications possibles.

Les **puits quantiques** trouvent des applications dans les LEDs, c'est le cas de LEDs réalisées par Nakamura composées d'empilement de puits quantiques *InGaN* [Nakamura 1994]. Les hauts rendements de ces diodes indiquent que les porteurs y sont confinés. Les QWs ont également permis la réalisation de diodes laser dans les III-V [Kondow 1996, Hooper 2004]. Le confinement dans les QWs est également responsable de la génération de gaz bidimensionnels d'électrons qui a permis la réalisation de transistors à électrons de haute mobilité trouvant des applications dans l'électronique micro-onde [Zhang 2000]. Le confinement dans les puits quantiques autorise également des temps de recombinaison très courts [Iizuka 2000] et permet la réalisation de dispositifs de détection ultra-rapides [Hofstetter 2006].

Au sein des **boîtes quantiques**, les porteurs sont confinés dans les trois directions de l'espace et occupent des niveaux d'énergie discret d'énergie et de charges [Alivisatos 1996]. De plus, la maîtrise de la synthèse de ces nano-objets permet la réalisation de QDs exemptes de défauts [Eaglesham 1990, Daudin 1997b] qui autorisent un confinement jusqu'à température ambiante [Huffaker 1998]. L'utilisation de QDs permet la réalisation de LEDs [Andreev 2005] mais ouvre également la porte à des propriétés de transport inédites comme le blocage de Coulomb qui permet la réalisation de transistors à 1 électron [Klein 1997] ou de mémoires rapides non volatiles [Welser 1997]. Les QDs sont également susceptibles d'être une brique élémentaire de l'informatique quantique via la manipulation du spin d'électrons confinés dans plusieurs BQs [Koppens 2005, Petta 2005]. Enfin, les BQs trouvent également des applications en biologie. Associée à des molécules capables de se fixer sur des cibles biologiques, la fluorescence des QDs est utilisée pour la détection d'anticorps voire de cancers [Dubertret 2002, Wu 2003].

Les **nanofils** connaissent un intérêt croissant depuis une dizaine d'années. Ces structures possèdent de très bonnes qualités cristallines et permettent de contourner la présence de défauts dans les couches épaisses. La géométrie filaire est également mise à profit pour diriger l'émission des LEDs en guidant le champ électromagnétique dans la direction des fils [Kikuchi 2004]. S'ils constituent un élément de base du transport des charges en nano-électronique [Duan 2001], les NWs offrent également de nombreuses applications en opto-électronique : photo-détecteurs, guides d'ondes, cellules photo-voltaïques etc [Yan 2009]. Des études ont également montré une exaltation de l'émission stimulée dans des nano-disques insérés dans les nanofils [Gérard 1998]. Un autre bel exemple est la réalisation de dispositifs émetteurs de photons uniques [Tribu 2008, Claudon 2010].

1.3 Moyens technologiques et méthodes physiques

1.3.1 Les techniques d'élaboration

Les cristaux III-N ne sont pas présents dans la nature, ils se préparent de différentes façons. La réalisation de couches cristallines de bonne qualité est faite avec des méthodes de croissance épitaxiales. L'épitaxie consiste à déposer un matériau sur un monocristal de sorte qu'il adopte le même alignement atomique. Principalement deux techniques sont aujourd'hui utilisées pour la croissance des nitrures : le dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD ou MOVPE) et l'épitaxie par jet moléculaire (MBE). Les matériaux que nous étudions dans ce manuscrit ont été réalisés par MBE.

La **MOCVD/MOVPE** consiste à évaporer des précurseurs chimiques et à les déposer sur un substrat par condensation à pression ambiante. L'ammoniac (NH_3) est en général utilisé pour fournir les atomes azote et des composés métaux-organiques triméthyles ou triéthyles pour fournir les éléments V (TMG :Ga, TMI :In TEG :Ga etc). Cette technique est la plus répandue dans l'industrie des semi-conducteurs.

La **MBE** est une technique principalement utilisée en recherche et développement, elle permet la synthèse de matériaux d'une grande qualité cristalline et de façon très contrôlée. Cette technique s'opère sous ultra-vide en utilisant des cellules à effusion de métal ultra-pur qui envoient des atomes balistiques sur le substrat. L'apport en azote est effectué via une vapeur d'ammoniac ou via la dissociation de N_2 en N avec une source radio-fréquence (plasma azote), on parle de MBE assistée par plasma (PA-MBE).

Les processus de croissance sont très complexes, ils dépendent fortement des paramètres thermodynamiques comme la température, la pression mais également de paramètres dynamiques comme les flux des matières en jeu. Les mécanismes d'adsorption, de désorption et de diffusion en surface sont au coeur des processus qui gouvernent la formation des cristaux.

Les échantillons de nitrures que nous étudions ici ont été synthétisés pour la plupart au sein de l'équipe de Bruno Daudin au CEA/INAC/SP2M. Les nanofils GaN par K. Hestroffer [Hestroffer 2012b], les empilements de boîtes GaN/AlN par V. Fellmann [Fellmann 2012] et les nanofils InGaN par G. tourbot [Tourbot 2012]. Nous rappelons avant chaque étude les principaux paramètres de croissance des échantillons ; pour plus de détails le lecteur est invité à consulter les thèses écrites par les auteurs nommés ci-dessus.

1.3.2 Méthodes de caractérisation

Un large éventail de techniques est utilisé aujourd'hui pour caractériser la structure ou les propriétés physiques des nano-structures semi-conductrices. Certaines

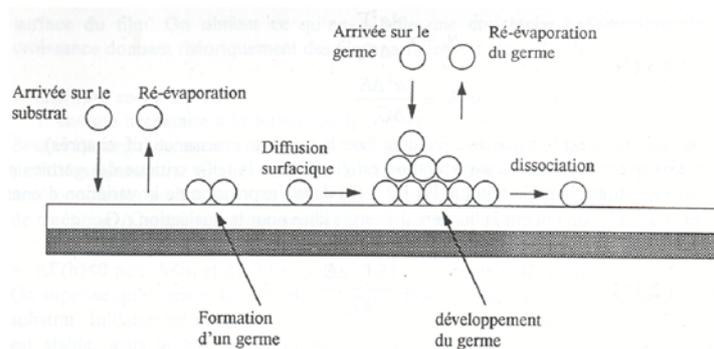


FIGURE 1.16 – Mécanismes rencontrés lors de la nucléation et de la croissance d'un cristal à la surface s'un substrat.

techniques sont maintenant routinières dans les laboratoires, des appareils commerciaux sont disponibles sur le marché. Il existe des *consortia* de moyens technologiques mis en commun comme le CMTC (Grenoble-INP) qui permettent un accès aisé à ces outils.

Une fois les cristaux préparés, les premières investigations se font en général via : la microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie électronique à balayage (SEM) qui permet d'obtenir des informations sur la morphologie des échantillons ; la diffraction des rayons X (XRD) qui permet de connaître la structure cristallographique et l'état de déformation ; la photo-luminescence (PL) qui permet de connaître les propriétés optiques des échantillons. L'utilisation de ces techniques reste indispensable et préliminaire à toute étude plus poussée que l'on envisagera avec des instruments à l'état de l'art et adaptés à une problématique spécifique.

Les techniques que nous venons de citer sont la base de méthodes plus complexes à mettre en oeuvre mais qui donnent accès à des informations plus précises : le TEM offre la possibilité de cartographier les paramètres de maille avec une technique d'analyse géométrique de phase (GPA-STEM) ; la XRD peut être réalisée en incidence rasante (GI-XRD) pour exalter le signal de nano-structures en surface mais peut également être couplée à des balayages en énergie du faisceau incident en utilisant un rayonnement synchrotron, on parle alors de diffraction résonante (RXS, DAFS) ; la PL peut être résolue en temps (TRPL), etc.

Une revue des techniques utilisées pour la caractérisation des hétéro-structures semi-conductrices et des nano-structures a été éditée par C. Lamberti, ce livre offre un panorama très complet des méthodes les plus efficaces [Lamberti 2013]. Parmi ces méthodes, celles utilisant le rayonnement X synchrotron constituent une part importante, la diffusion des rayons X reste aujourd'hui encore un outil puissant pour l'étude structurale des matériaux organiques ou inorganiques, notamment les matériaux nano-structurés et les hétéro-structures.

Le rayonnement synchrotron Le rayonnement synchrotron est produit lorsqu'une charge se déplace à une vitesse proche de celle de la lumière et suit une trajectoire courbe. Pour l'anecdote, on retrouve ce rayonnement dans la nébuleuse du crabe au sein de laquelle une étoile à neutrons produit un fort champ magnétique qui courbe la trajectoire d'électrons relativistes émettant ainsi des rayons X (voir image 1.17 (a)).

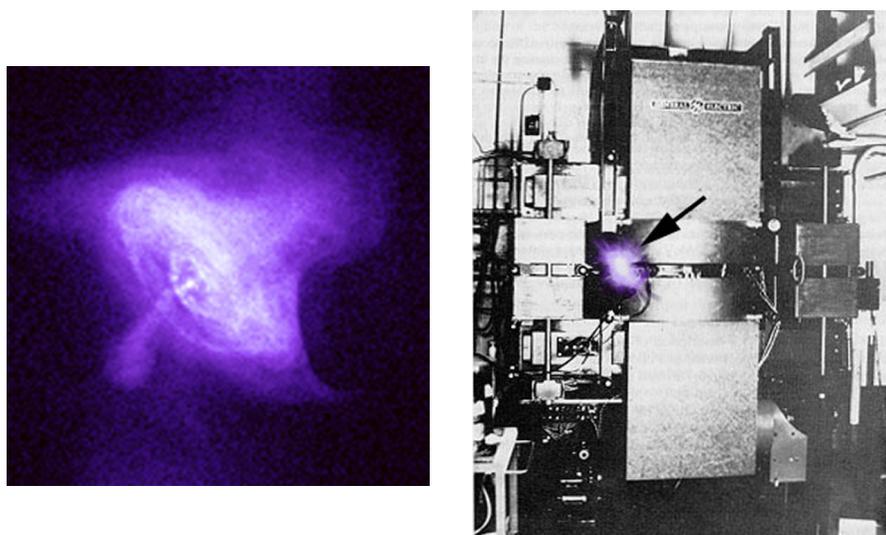


FIGURE 1.17 – (a) Image prise par le télescope spatial à rayon X Chandra du rayonnement synchrotron émis par la nébuleuse du Crabe dans la constellation du Taureau. (b) Photographie colorisée du premier générateur de rayonnement synchrotron construit en 1946 par la General Electric Company [Elder 1947].

La production de rayonnement synchrotron a été rendue possible suite au développement des accélérateurs de particules. En accélérant des électrons à des vitesses relativistes et en courbant leurs trajectoires, on génère des rayons X. Le premier accélérateur dédié à la production de ce type de rayonnement électromagnétique remonte à 1947, la photographie 1.17 b) montre cet instrument, une flèche indique le rayonnement X produit.

Les synchrotrons modernes comme par exemple l'ESRF à Grenoble ou SOLEIL à Saint Aubin se composent des éléments suivants (voir figure 1.18) : un injecteur qui accélère les électrons et un anneau de stockage qui comporte des parties linéaires destinées à maintenir l'énergie des électrons et des éléments magnétiques destinés à courber la trajectoire des électrons. Il existe deux types d'éléments de déviation : les aimants de déviation qui génèrent un champ magnétique intense et constant et les éléments d'insertion (onduleurs et wigglers) qui sont composées d'une suite

d'aimants et génèrent un champ magnétique alternatif imposant une trajectoire oscillatoire aux électrons.

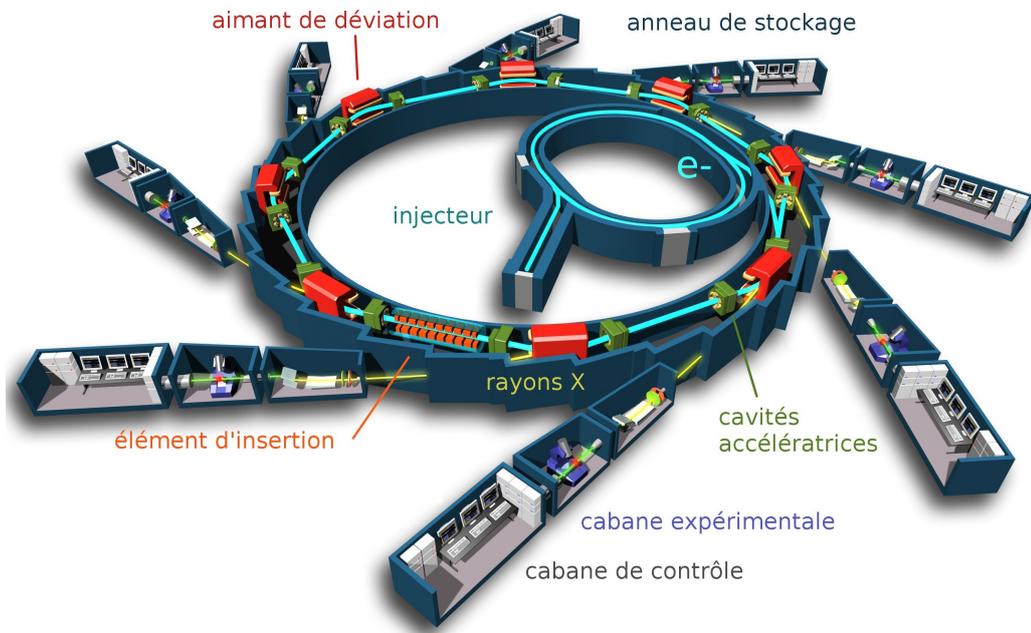


FIGURE 1.18 – Schéma de principe du synchrotron. Des électrons sont accélérés puis injectés dans un anneau de stockage composé de cavités accélératrices et d'aimants de déviation ou éléments d'insertion permettant de courber la trajectoire des e^- afin de produire des rayons X. On retrouve après chaque aimant de courbure ou élément d'insertion une cabane optique dédiée à la mise en forme du faisceau, une cabane expérimentale dans laquelle est disposé le matériau à étudier et une cabane de contrôle qui permet de faire varier les paramètres de l'expérience. Image tirée de EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil.

La figure 1.19 illustre le gain apporté par les sources synchrotrons en comparaison aux tubes à rayons X : un flux de photons 10^{10} fois supérieur. Les synchrotrons constituent ainsi un outils majeur pour l'étude de la matière. Depuis plus de trente ans, le nombre de publications associées à l'utilisation de ce rayonnement est exponentiellement croissant et on compte environ quarante installations dédiées à celui-ci à travers le monde (source : CXRO).

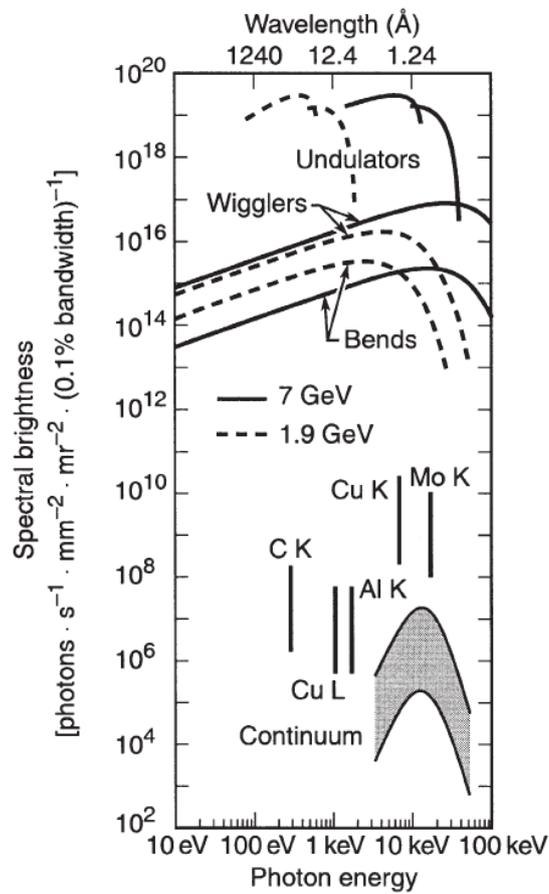


FIGURE 1.19 – Brillance spectrale de différentes sources de rayons X. L'ordre de grandeur de la brillance des tubes à rayons X est représenté par le continuum et les raies de fluorescence de quelques éléments; elle est estimée entre 10^6 et 10^{10} en fonction de la tension de travail et du type de tube (classique, anode tournante). Sont indiqués également les brillances spectrales en fonction de l'énergie pour les synchrotron de troisième génération avec des aimants de courbure (bends), des wiggler ou des onduleurs (undulators). Source CXRO.

1.3.3 La diffraction anormale

Les études que nous avons menées pour étudier différentes hétéro-structures de nitrures d'éléments III sont basées sur la spectroscopie d'absorption X (XAFS, EXAFS et XANES) et la diffraction anormale (RXS, MAD et DAFS).

Quand diffraction et spectrométrie se rencontrent La spectroscopie d'absorption X consiste à mesurer l'absorption d'un faisceau de rayon X par la matière et plus particulièrement les structures fines qui apparaissent proche d'un seuil d'absorption d'une espèce chimique présente dans le matériau [Boscherini 2008]. On distingue plusieurs régions : une partie proche du seuil (XANES) et une partie étendue au delà du seuil (EXAFS). Ces oscillations dépendent de l'environnement atomique local des atomes absorbeurs. Leur analyse permet de quantifier les distances atomiques et la composition locale via la coordinence des atomes qui absorbent.

La diffraction anormale consiste à mesurer les variations d'intensité de la diffraction en fonction de l'énergie du faisceau de rayon X incident (MAD). Ces variations sont fortes au voisinage d'un seuil d'absorption et font apparaître des structures fines semblables à celles mesurées en absorption X [Proietti 1999, Favre-Nicolin 2012]. La spectroscopie en condition de diffraction (DAFS) est donc à la fois une technique de diffusion et une spectroscopie. Elle procure à la fois les avantages de la XRD et ceux de l'absorption X. Ce n'est pas l'addition simple de l'absorption et de la diffraction mais une technique qui permet de sonder la matière avec la résolution spatiale de la diffraction (sites cristallographiques sélectionnées par les conditions de diffraction) et la sensibilité chimique de l'absorption (atomes résonants sélectionnés par leurs seuils d'absorption).

C'est un outil puissant pour l'analyse des hétéro-structures car il permet de distinguer les régions du matériau qui diffractent à des positions distinctes dans l'espace réciproque (régions de paramètres de maille différents). A titre de comparaison, la spectroscopie EXAFS moyenne l'ensemble des atomes de la structure et n'autorise pas cette distinction. Comme les autres méthodes basées sur les rayons X, MAD et DAFS sont des méthodes non destructives. Elles permettent de moyennner l'information sur un très grand nombre d'objets nano-métriques afin d'en extraire une tendance générale ou d'analyser des objets uniques si l'on utilise un micro-faisceau.

L'intérêt de cette technique est donc grand mais son incubation reste lente au regard du développement des techniques comme la XRD ou l'EXAFS. Les deux communautés de chercheurs "cristallographes" et "spectroscopistes" sont très pointues mais évoluent en parallèle et se rencontrent peu, mis à part dans le domaine de la diffraction résonante qui regroupe une centaine de spécialistes dans le monde (REXS2011). Le principal frein au développement de la technique réside cependant dans l'exigence matérielle qu'impose ce type d'expérience : il est en effet difficile techniquement de collecter des données de bonne qualité. Un faisceau intense est nécessaire et doit être associé à un diffractomètre d'une grande précision et un système optique d'une très grande stabilité. En général, les lignes de lumière au sein

des synchrotrons disposent de l'un ou de l'autre suivant qu'elles sont dédiées à des mesures de diffraction ou à des mesures d'absorption. Les lignes de lumière alliant ces deux outils sont rares, c'est le cas de BM02/D2AM sur l'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF) et nous avons eu la chance d'y accéder.

1.3.4 BM02/D2AM, un *apparatus* expérimental unique

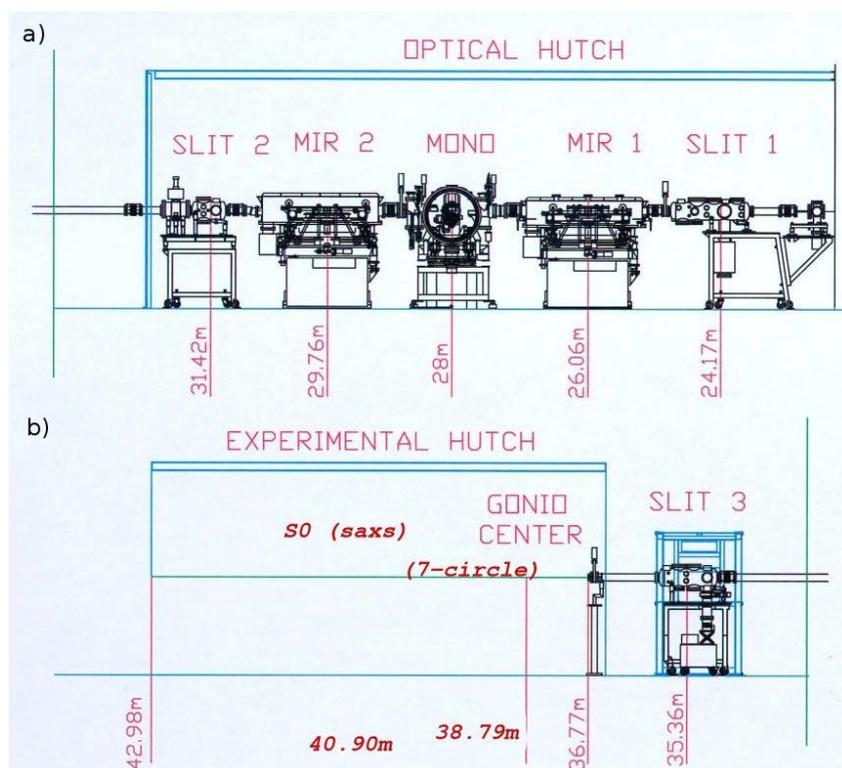


FIGURE 1.20 – Vue d'ensemble de la ligne de lumière BM02/D2AM à l'ESRF. (a) cabane optique dédiée à la mise en forme du faisceau de rayon X ; (b) cabane expérimentale dédiée à la mesure. Les distances indiquées se réfèrent à l'aimant de déviation, source des rayons X.

BM02/D2AM est une ligne de lumière du CRG français dédiée aux analyses structurales utilisant la Diffraction et la Diffusion Anomale Multilongueurs d'onde.

La source de photon est un aimant à déviation de 0.8 T conçue pour délivrer un rayonnement X dans une gamme allant de 5 à 25 keV, soit des longueurs d'onde de 0.5 à 2.5 Å.

La mise en forme du faisceau est assurée par plusieurs jeux de fentes, deux miroirs et un double monochromateur agencés selon le plan présenté sur la figure 1.20. Cette configuration permet de changer l'énergie des photons sur une gamme de 1 keV avec une résolution de l'ordre de $\Delta E/E = 10^{-4}$ et en gardant un point de focalisation fixe.

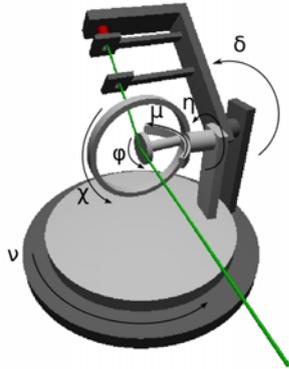


FIGURE 1.21 – Les expériences de diffraction sont réalisées avec un diffractomètre Huber[©] en géométrie d'Euler. Les échantillons sont orientés avec 4 cercles η , μ , χ et ϕ , le système de détection dispose de deux cercles δ et ν . L'ensemble est contrôlé avec le paquet logiciel SPEC[©] et des scripts dédiés en environnement Unix.

Éléments optiques En sortie de l'aimant de déviation qui délivre un faisceau polychromatique, un premier système de fentes (SLIT 1 fig. 1.20) permet de régler la divergence horizontale et verticale du faisceau incident.

Le monochromateur (MONO fig. 1.20) est constitué de deux cristaux de Si et permet de sélectionner une longueur d'onde. Le premier cristal Si(111) permet une résolution en énergie, il filtre une grande partie du faisceau incident et est refroidi par une circulation d'eau. Le second cristal assure un deuxième filtrage et la focalisation sagittale du faisceau. Pour cela il est courbé mécaniquement et taillé de manière à éviter la courbure anticlastique (ailettes dans la masse perpendiculaire à la direction de courbure). La résolution en bout de ligne est de l'ordre de 1 eV

Les miroirs (MIR 1 et MIR 2 fig. 1.20) fonctionnent en réflexion totale et permettent également un filtrage énergétique via l'absorption des harmoniques supérieures. Les deux miroirs sont fabriqués à partir d'un monocristal de silicium recouvert d'une couche de 40 nm de platine dont la rugosité est inférieure à 5 Å RMS. Le premier miroir sert à collimater le faisceau polychromatique avant le monochromateur et le deuxième focalise le faisceau X monochromatique dans le plan vertical.

Le faisceau est maintenu sous ultra-vide jusqu'à la cabane expérimentale où un deuxième système de fentes permet de nettoyer et mettre en forme le faisceau monochromatique.

Diffractomètre Le diffractomètre (Microcontrol[©]) permet l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau de rayon X de manière à fixer les conditions de diffraction. Il permet d'orienter la polarisation rectiligne du faisceau (parallèle à l'orbite des électrons dans l'anneau de stockage) et également de travailler en incidence rasante. Sa géométrie est de type Euler. Il est composé de trois cercles motorisés pour l'échantillon (χ , ϕ , η), un pour l'angle d'incidence (μ) et deux cercles supplémentaires pour la détection (ν , δ). La précision des moteurs est inférieure à 2 μrad . La figure 1.21 illustre ces mouvements. Le faisceau est focalisé au centre de la sphère de confusion du diffractomètre qui est de l'ordre de 50 μm de rayon.

Détection La détection est assurée par un détecteur linéaire à gaz Vantec[©]. Les 1500 canaux de détection répartis sur 4 cm. La mesure de la fluorescence d'une feuille de Titane de 4 μm d'épaisseur avec une photodiode Canberra[©] est réalisée en amont de l'échantillon et permet de normaliser la mesure à l'intensité du faisceau incident.

Un jeu de fente est disposé avec le détecteur de manière à ajuster la résolution souhaitée dans l'espace réciproque. Des atténuateurs sont placés dans le faisceau direct afin de travailler dans une gamme d'intensités pour lesquelles la réponse du détecteur est linéaire (pour ne pas saturer le détecteur au voisinage des pics de diffraction les plus intenses). Ces atténuateurs sont des feuilles d'aluminium de différentes épaisseurs dont l'absorption est calibrée dans le faisceau direct.

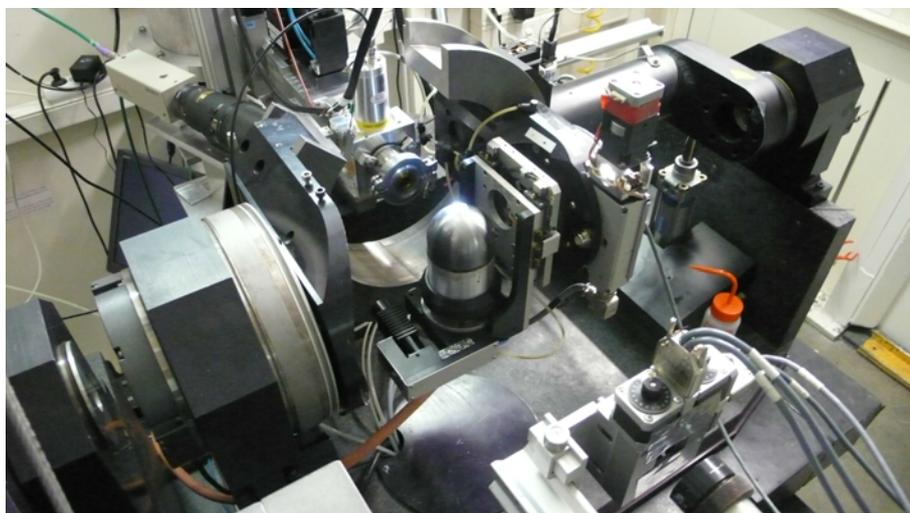


FIGURE 1.22 – Photographie du diffractomètre Microcontrolle[©] avec au centre la sphère de béryllium à l'intérieur de laquelle est placé l'échantillon.

Jouvence de la ligne La ligne de lumière BM02 a fait l'objet d'un renouvellement de ces équipements au cours de la période 2012-2013. Un diffractomètre 6 cercles à géométrie κ (Newport[©] cf photo 1.23) est maintenant installé. Les miroirs et le monochromateur ont également été remplacés début 2013. Le nouveau monochromateur est dédié à la spectroscopie. Cette configuration est identique à la précédente mais permet une stabilité mécanique bien supérieure et participe à la diminution du bruit dans les mesures.

L'intégration d'un détecteur 2D imXpad[©] à pixels hybrides développé en collaboration avec BM02, SOLEIL et le Centre de Physique des Particules de Marseille (CPPM-IN2P3/CNRS) vient également enrichir les possibilités de détection. Il devrait être possible de réaliser des cartographies anomaes haute résolution de l'espace réciproque en un temps record.

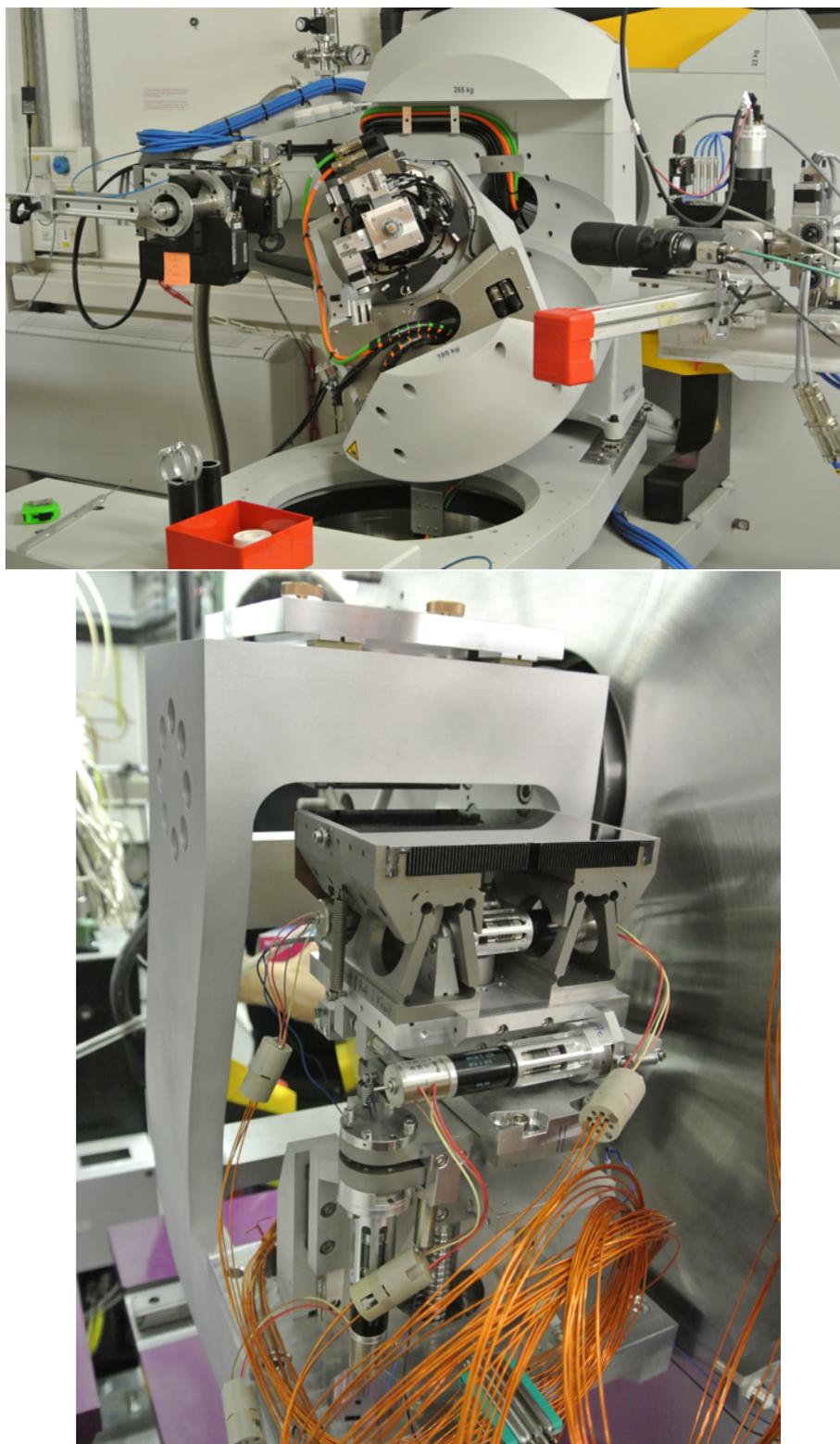


FIGURE 1.23 – Photographie du nouveau diffractomètre Newport[®] et du nouveau monochromateur avec le second cristal à focalisation sagittale au premier plan.

Interaction du rayonnement X avec la matière

Nous présentons la théorie de l'interaction des rayons X avec la matière. Nous commençons par décrire les états électroniques de l'atome pour décrire les processus physiques élémentaires en jeu lors de l'absorption ou de la diffusion élastique d'un photon. Nous développons l'expression des facteurs de diffusion atomique et introduisons les approximations qui permettent de les calculer. Le formalisme de la diffusion multiple est introduit dans le but d'analyser les spectres d'absorption X. Le formalisme de la diffraction anormale multi-longueurs d'onde et celui de la spectroscopie en condition de diffraction est explicité dans le but d'analyser les spectres de diffraction anormale.

Sommaire

2.1	L'atome et ses électrons	38
2.1.1	De notre conception de la matière	38
2.1.2	Les orbitales atomiques	39
2.1.3	Absorption et diffusion des rayons X	40
2.2	Processus d'interaction d'un électron atomique avec un rayonnement X	43
2.2.1	Hamiltonien d'interaction et probabilité de transition	43
2.2.2	Processus d'absorption et de diffusion	46
2.2.3	Facteurs de diffusion atomique	49
2.2.4	Approximation tensorielle	52
2.3	De la diffusion à la diffraction	53
2.4	Spectroscopie d'absorption X	56
2.4.1	Structures fines d'absorption X	56
2.4.2	Principe de la mesure	58
2.4.3	Chemins de diffusion	58
2.5	Diffraction Anormale	60
2.5.1	Diffraction Anormale Multi-longueur d'onde	61
2.5.2	Spectroscopies X résonantes en condition de diffraction	63

2.1 L'atome et ses électrons

2.1.1 De notre conception de la matière

On doit à Maurice de Broglie les premières observations de seuils d'absorption X [de Broglie 1913c, de Broglie 1913b]. Il anticipe dès 1913 la faisabilité de "*spectres d'absorption dont l'importance paraît considérable*" [de Broglie 1913a]. Fort des dernières découvertes de Bragg et Laue sur la diffraction X [Bragg 1912b], il réalise le montage suivant [de Broglie 1913d] : un faisceau X éclaire un mono-cristal de mica placé sur un cylindre de baromètre enregistreur tournant avec une vitesse angulaire de $2^\circ/\text{h}$. Au départ parallèle à la face considérée du cristal, le faisceau X est réfléchi et vient balayer une plaque photographique à mesure que l'angle d'incidence varie avec la rotation du cylindre. Le cristal joue alors le rôle d'analyseur : il sélectionne les énergies du faisceau incident qui respectent les conditions de Bragg. Les énergies sont séparées et inscrites de façon continue sur la plaque photographique. Il obtient ainsi un spectre du Tungstène -anticathode du tube à rayon X- faisant apparaître des bandes, des lignes étroites et marquées, d'autres diffuses, etc. Bragg et Siegbahn remarquent alors que deux des bandes correspondent à la fluorescence de l'argent puis du brome contenus dans le bromure d'argent de l'émulsion photographique [de Broglie 1914]¹.

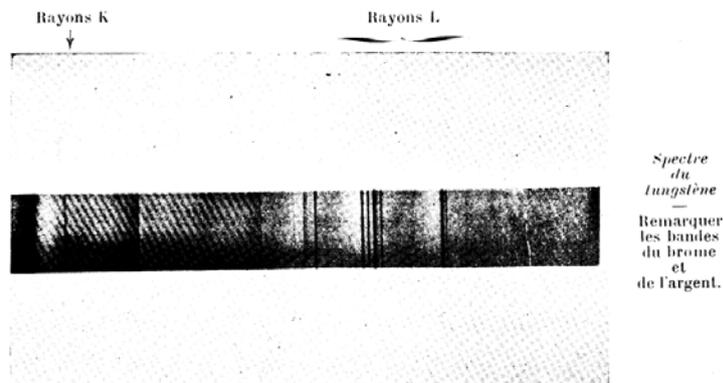


FIGURE 2.1 – Un des premiers spectres d'émission X mesuré par Maurice de Broglie au début du siècle dernier. Tiré de [de Broglie 1914].

La même année 1913, Niels Bohr propose un modèle d'atome d'H constitué d'un noyau massif chargé positivement autour duquel se déplace un électron chargé

1. "*Je dois à MM. Bragg et Siegbahn la remarque que les deux bandes intenses que j'ai décrites comme se présentant dans tous les spectres du côté des courtes longueurs d'onde, pourraient être dues à une réduction particulièrement vigoureuse du bromure d'argent de l'émulsion, dans les domaines spectraux auxquels appartiennent les rayons capables d'exciter la fluorescence du bromure d'argent ; la bande à plus courte longueur d'onde correspondrait à l'argent, l'autre au brome.*" M. De Broglie [de Broglie 1914].

négativement. A la même période, Louis de Broglie débutait ses travaux scientifiques avec son frère Maurice de Broglie sur la spectroscopie d'absorption X. Il formulera dès lors ses idées sur les propriétés ondulatoires des électrons. Notre conception de la matière sera profondément modifiée par sa thèse en 1924 qui propose pour la première fois une dualité entre onde et corpuscule. Il applique alors la relation de Planck-Einstein quantifiant la lumière (énergie du photon $E = h\nu$) à la matière ($\lambda = h/p$) : les atomes sont décrits par des ondes. L'année suivante, Erwin Schrödinger découvre une équation différentielle qui permet de décrire précisément l'évolution dans le temps d'une particule : la mécanique quantique est née. L'expérience de diffraction de Davisson-Germer viendra confirmer en 1927 l'hypothèse de L. De Broglie : les particules se comportent réellement comme des ondes (des électrons lents sont diffractés comme des rayons X par un crystal de nickel). Ces travaux seront récompensés par le prix Nobel de physique de 1929 décerné à L. De Broglie.

Aujourd'hui, l'interprétation de Copenhague de la mécanique quantique fait autorité dans la physique moderne et nous décrivons la matière à l'échelle atomique dans ce paradigme. Nous allons rappeler la formulation des processus d'absorption et de diffusion des rayons X dans le cadre de cette théorie.

2.1.2 Les orbitales atomiques

Les atomes sont composés de neutrons et de protons constituant le noyau atomique et d'électrons en même nombre que les protons. Dans le modèle quantique de l'atome, les électrons sont décrits comme des fonctions d'onde et occupent de manière probabiliste certaines régions de l'espace autour du noyau. Le module au carré de la fonction d'onde d'une orbitale atomique représente la densité de probabilité de présence d'un électron autour du noyau de l'atome.

Les fonctions d'ondes électroniques $\Psi_{n,l,m_l,s}(x, y, z) = \Psi_{n,l,m_l,s}(r, \Theta, \phi)$ sont déterminées par l'équation de Schrodinger $H\psi = E\psi$. Elles décrivent l'état d'un électron et sont fonction de quatre paramètres discrets : les nombres quantiques n, l, m_l, s .

- n est le nombre quantique principal, il quantifie l'énergie.
- l est le nombre quantique secondaire ou azimutal, il détermine la géométrie de l'orbitale.
- m_l est le nombre quantique tertiaire ou magnétique, il détermine l'orientation spatiale de l'orbitale.
- s est le nombre quantique de spin, il quantifie le moment cinétique intrinsèque de l'électron.

Un théorème fondamental de la mécanique quantique interdit aux fermions (particules de spin demi entier) d'occuper le même état, c'est le principe d'exclusion de Pauli. Les électrons sont des fermions, deux électrons du même atome ne peuvent pas avoir le même quadruplet de nombres quantiques. Ils occupent alors chacun un état différent dont l'énergie est quantifiée².

². Les photons eux sont des bosons ($s = \pm 1$) et ils ne satisfont pas le principe d'exclusion de Pauli. Au contraire, ils satisfont à la statistique de Bose-Einstein. Ce comportement est à l'origine

Dans le cas simple de l'atome isolé, la géométrie est sphérique (anisotrope) et le problème est donc invariant par rotation. On peut alors décomposer la fonction d'onde en deux parties distinctes $\Psi_{n,l,m_l,s} = R_{n,l}(r)\Omega_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ où $r_{n,l}$ est la fonction d'onde radiale et $\Omega_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ la fonction d'onde angulaire.

La partie angulaire est solution de l'équation de Schrödinger radiale et s'exprime dans la base orthonormale des harmoniques sphériques normalisées comme :

$$\Omega_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m_l=-l}^{+l} a_{l,m_l} Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \text{ avec } Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!}} P_l^{|m_l|}(\cos\theta) e^{im_l\varphi}$$

où la fonction $P_l^{|m_l|}$ est construite à partir des polynômes de Legendre.

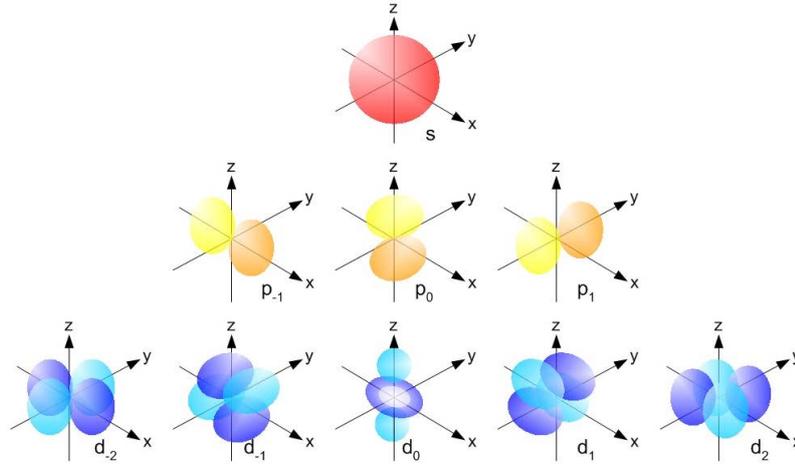


FIGURE 2.2 – Représentation graphique du module fonction d'onde angulaire $Y_l^{m_l}$ de quelques orbitales atomiques.

Les nombres quantiques principal n et secondaires l définissent un état appelé sous-couche électronique. Il est d'usage de noter la valeur de l avec une lettre *spdf...*³, on parle alors d'orbitale $1s$ si $n = 1$ et $l = 0$, d'orbitale $3d$ si $n = 3$ et $l = 2$. La configuration électronique de tous les atomes est ainsi connue, par exemple $1s^2 2s^2 2p^3$ pour l'azote qui comporte 7 électrons ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ ou $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^1$ pour le gallium qui en comporte 31.

2.1.3 Absorption et diffusion des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde λ est comprise entre 0.05 et 10 Å soit une énergie de 1 à 250 keV. Un faisceau X est un ensemble de photons (grain de lumière ou quantum d'énergie électromagnétique) dont l'énergie est :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad E[eV] = \frac{12398,42}{\lambda[\text{Å}]} \quad (2.1)$$

de l'effet laser.

3. *s* pour simple, *p* pour principal, *d* pour diffuse, *f* pour fundamental...

En général, un faisceau de rayon X est atténué par la matière. Les photons qui ne sont pas transmis sont absorbés ou diffusés par la matière. On distingue les rayons X de grandes longueurs d'onde dit "rayons X mous" fortement absorbés par les espèces atomiques les plus courantes (CNO), des rayons de plus courtes longueurs d'ondes dit "rayons X dur" qui traversent plus facilement la matière.

L'Absorption Les rayons X peuvent être absorbés par les atomes : c'est l'effet photoélectrique. Pour que ce processus soit possible, un électron atomique doit transiter vers un état libre de plus haute énergie. Un électron ne peut pas transiter vers un état déjà occupé (principe d'exclusion de Pauli). Au sein de l'atome, tous les états énergétiques de plus basse énergie sont occupés, des électrons de coeur aux électrons de valence qui participent des liaisons. Le processus d'absorption d'un photon X n'est donc probable qu'à partir d'une énergie donnée E_0 , correspondant à la différence entre l'énergie des premiers états non-occupés accessibles et celle de l'électron de coeur. On parle alors de seuil d'ionisation ou d'absorption. Ils correspondent à la transition d'un électron d'un niveau de coeur vers un état inoccupé au dessus du niveau de Fermi (dans la bande de conduction pour un cristal semi-conducteur). Nous devons à K. Siegbahn, prix Nobel de physique en 1924 pour ses recherches dans le domaine de la spectroscopie des rayons X, la notation $K, L, M...$ des différents seuils d'absorption correspondant respectivement à des transitions depuis un électron de coeur dans l'état $n = 1, 2, 3...$ [Siegbahn 1924]. Ces énergies sont typiques des éléments chimiques présents dans le matériau. Par exemple, le seuil K du Gallium à $E_0 = 10367 \text{ eV}$ correspond à l'ionisation d'un niveau $1s$ vers la bande de conduction dans le cas du GaN.

Lors du processus d'absorption, l'énergie du photon incident $\hbar\omega_i$ est intégralement transmise à un électron de coeur de l'atome E_i qui est expulsé de l'atome avec une énergie cinétique $\hbar\omega_i - E_i$. Après absorption, l'atome se trouve dans un état excité. Il peut retrouver son état initial en re-émettant deux types de rayonnement secondaires : des électrons (effet Auger) et des photons X de fluorescence dont les longueurs d'onde sont caractéristiques de l'atome.

La diffusion Les photons X qui ne sont pas transmis peuvent également subir des transformations plus complexes :

Ils peuvent demeurer des photons mais être déviés de leur trajectoire, on parle alors de diffusion. Si le photon ne perd pas d'énergie pendant le processus de diffusion, on parle de diffusion sans changement de longueur d'onde ou diffusion élastique. Le photon X peut également céder de l'énergie à l'atome pendant le processus et être diffusé avec une longueur d'onde plus grande, on parle alors de diffusion avec changement de longueur d'onde ou diffusion inélastique.

Lorsque l'énergie du photon X est loin d'une région d'absorption ($\hbar\omega_i \gg E_0$), les processus les plus probables font intervenir l'absorption et l'émission simultanée d'un photon, on parle alors de diffusion élastique cohérente (diffusion Thomson).

Si le photon X cède de l'énergie à l'atome, la longueur d'onde du photon diffusé est légèrement plus grande que celle du photon X incident, c'est un processus de diffusion inélastique incohérente (diffusion Thomson).

Lorsque l'énergie du photon X est proche de l'énergie d'ionisation ($\hbar\omega_i \approx E_0$), le processus de diffusion est plus complexe et fait intervenir deux interactions : un processus d'absorption qui place le système atome + photon dans un état excité appelé *photoélectron* puis la ré-émission d'un photon, c'est la diffusion élastique anormale. Dans la matière condensée, ce photo-électron dont la durée de vie est très courte peut être rétrodiffusé par les atomes voisins de l'atome absorbeur. D'une certaine manière, il "sonde" l'environnement local de l'absorbeur. Ce phénomène est ainsi particulièrement sensible à la structure atomique locale dans le matériau.

De nombreuses spectroscopies basées sur l'étude de ces processus se sont développées et sont une source d'information importante sur la structure et la nature du matériau sondé []. Suivant l'énergie du photon incident, les spectroscopies ont des sensibilités différentes. La spectroscopie d'absorption proche du seuil (XANES ou NEXAFS) est sensible à la symétrie locale, à l'environnement géométrique et électronique de l'absorbeur. Les structures fines d'absorption dans la partie étendue après seuil (EXAFS) sont sensibles aux distances atomiques avec une très grande précision. En condition de diffraction, la même distinction est faite entre le DANES et le DAFS. Si la sensibilité est la même qu'en spectroscopie d'absorption, l'intérêt de ces techniques réside dans la sensibilité spatiale offerte par les conditions de diffraction. Cette résolution spatiale permet de distinguer et de ne sonder qu'une région particulière de l'échantillon, iso-contrainte ou de même paramètre de maille dans le cas d'un cristal, nous y reviendrons.

2.2 Processus d'interaction d'un électron atomique avec un rayonnement X

2.2.1 Hamiltonien d'interaction et probabilité de transition

Nous venons de le voir précédemment, un électron atomique peut être décrit dans son état initial par une fonction d'onde $|\Psi_i\rangle = |n, l, m_l, s\rangle$. Le rayonnement X est un rayonnement électromagnétique quantifié dont les quanta sont des photons. Les photons ont à la fois une nature ondulatoire et corpusculaire, ils sont décrits par un vecteur d'onde \mathbf{k} , une impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ associée à l'énergie $E = \hbar\omega$ et un état de polarisation $\vec{\epsilon}_\mu$. Le champ électromagnétique transverse est caractérisé par

le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ dans un certain volume V à la position \mathbf{r} :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_{\mathbf{k}}V}} \left[a_{\mathbf{k}, \mu} \vec{\varepsilon}_{\mu} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + a_{\mathbf{k}, \mu}^{\dagger} \vec{\varepsilon}_{\mu}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right] \quad (2.2)$$

$$\mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \mu} i \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_0V}} \left[a_{\mathbf{k}, \mu} \vec{\varepsilon}_{\mu} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} - a_{\mathbf{k}, \mu}^{\dagger} \vec{\varepsilon}_{\mu}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right] \quad (2.3)$$

$$\mathbf{B}_{\perp}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \mu} \frac{i}{c} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_0V}} \left[a_{\mathbf{k}, \mu} \mathbf{k} \wedge \vec{\varepsilon}_{\mu} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} - a_{\mathbf{k}, \mu}^{\dagger} \mathbf{k} \wedge \vec{\varepsilon}_{\mu}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right] \quad (2.4)$$

où $a_{\mathbf{k}, \mu} |n\mathbf{k}, \mu\rangle = \sqrt{n} |(n-1)\mathbf{k}, \mu\rangle$ et $a_{\mathbf{k}, \mu}^{\dagger} |n\mathbf{k}, \mu\rangle = \sqrt{n+1} |(n+1)\mathbf{k}, \mu\rangle$ sont les opérateurs annihilation et création de photon. Dans la jauge de Coulomb, $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A} = 0$, $\mathbf{A} = \mathbf{A}_{\perp}$ est perpendiculaire au vecteur d'onde \mathbf{k} . La polarisation est transverse, on peut définir un trièdre direct $(\vec{\varepsilon}_1, \vec{\varepsilon}_2, \mathbf{k})$ où $\mu = 1, 2$ correspondent à deux directions de polarisation perpendiculaires.

Le système que nous étudions est formé par un ensemble de particules chargées α , de charges q_{α} et de masses m_{α} , interagissant avec le champ électromagnétique défini par $\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t)$. Soit \mathbf{r}_{α} et \mathbf{p}_{α} , la position et l'impulsion de la particule α . En négligeant les corrections relativistes [Joly 2012], l'hamiltonien qui décrit la dynamique de ce système s'écrit, en jauge de Coulomb [Cohen-Tannoudji 1996] :

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} [\mathbf{p}_{\alpha} - q_{\alpha} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t)]^2 - \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha} q_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \mathbf{S}_{\alpha} \mathbf{B}(\mathbf{r}_{\alpha}, t) + V_{Coul} + H_R \quad (2.5)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique des particules, puisque la vitesse $\dot{\mathbf{r}}_{\alpha}$ de la particule α vaut

$$\dot{\mathbf{r}}_{\alpha} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}_{\alpha}, H] = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_{\alpha}} = \frac{1}{m_{\alpha}} [\mathbf{p}_{\alpha} - q_{\alpha} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t)] \quad (2.6)$$

Le second terme de 2.5 représente l'interaction entre les moments magnétiques de spin des particules (\mathbf{S}_{α} est le spin de la particule α et g_{α} son facteur gyromagnétique de Landé) avec le champ magnétique \mathbf{B} du rayonnement évalué aux points où se trouvent les particules. Le troisième terme est l'énergie de Coulomb du système de particules, somme des énergies d'interaction coulombienne entre paires de particules (α, β) et des énergies coulombiennes propres $\varepsilon_{Coul}^{\alpha}$ de chaque particule α

$$V_{Coul} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{8\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|} + \sum_{\alpha} \varepsilon_{Coul}^{\alpha} \quad (2.7)$$

Enfin le dernier terme H_R est l'énergie des champs transverses (électrique \mathbf{E}_{\perp} et magnétique \mathbf{B}) qui s'exprime également simplement en fonction des opérateurs d'annihilation et de création d'un photon

$$H_R = \frac{\varepsilon_0}{2} \int [\mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{r})^2 + \mathbf{B}(\mathbf{r})^2] d^3\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{k}, \mu} \hbar\omega_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}, \mu} a_{\mathbf{k}, \mu}^{\dagger} + \frac{1}{2}) \quad (2.8)$$

En négligeant l'interaction entre les moments magnétiques de spin des particules avec le champ électromagnétique [Blume 1985, Sève 1997]⁴, l'hamiltonien du système atome + champ électromagnétique s'écrit :

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} [\mathbf{p}_{\alpha} - q_{\alpha} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha})]^2 + q_{\alpha} V_{Coul}(\mathbf{r}_{\alpha}) + \hbar\omega \left(a_{\mathbf{k},\mu}^{\dagger} a_{\mathbf{k},\mu} + 1/2 \right) \quad (2.9)$$

Il est alors utile d'introduire un développement vis-à-vis de l'interaction avec le champ transverse. Ce développement consiste à décomposer l'hamiltonien H en regroupant d'un côté les termes qui dépendent des seules variables dynamiques des particules H_0 ou du champ transverse H_R et de l'autre les termes qui contiennent à la fois des opérateurs de particules et des opérateurs de champ transverse H_{int} . De cette manière, H_{int} représente l'interaction entre particules et champ transverse, dont le couplage est effectué à travers les charges q_{α} .

$$H = \sum_{\alpha, \mathbf{k}, \mu} \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + q_{\alpha} V_{Coul}(\mathbf{r}_{\alpha})}_{H_{atomique}} + \underbrace{\hbar\omega \left(a_{\mathbf{k},\mu}^{\dagger} a_{\mathbf{k},\mu} + 1/2 \right)}_{H_{champ}} - \underbrace{\frac{q_{\alpha}}{m} \mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha})}_{H_{I1}} + \underbrace{\frac{q_{\alpha}^2}{2m} [\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha})]^2}_{H_{I2}} \quad (2.10)$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_{H_0} \qquad \underbrace{\hspace{15em}}_{H_{int}}$

L'avantage de cette décomposition est de considérer comme non perturbé l'état du système de particules chargées liées par l'interaction de Coulomb (l'atome). En l'absence d'interactions, le système reste lié et dans un état propre de H_0 . Les états $|\Psi_i\rangle$ sont des états propres de $H_{atomique}$ de telle sorte que $H_0|\Psi_i; \mathbf{k}, \mu\rangle = (E_i + \hbar\omega)|\Psi_i; \mathbf{k}, \mu\rangle$. L'effet des interactions avec le champ transverse (branchement de l'hamiltonien d'interaction H_{int}) est alors traité à partir des états propres de H_0 comme une perturbation dépendante du temps de l'hamiltonien non perturbé ($H_0 + H_{champ}$).

Approche monoélectronique L'interaction d'un atome avec un photon X est un phénomène fondamentalement multi-électronique. Lors d'un processus d'absorption ou de diffusion, si un seul électron passe d'un niveau de coeur à un état intermédiaire, toutes les autres charges réagissent via l'interaction Coulombienne. Le principal effet est l'écrantage du potentiel Coulombien de la paire électron-trou par les électrons appartenant à l'atome absorbeur.

Souvent, ces effets sont secondaires et peuvent être considérés comme passifs : si l'on considère la transition d'un électron d'un niveau de coeur g vers un état n , l'effet des autres électrons n'engendre qu'une énergie supplémentaire ΔE_{multi} de

4. Le rapport entre le terme d'interaction entre les moments magnétiques de spin des particules et le terme linéaire d'interaction avec le champ transverse $\frac{H_{I1}^S}{H_{I1}} \approx \frac{q\hbar B/m}{qAp/m} \approx \frac{\hbar k A}{p} = \frac{\hbar k}{p}$ est de l'ordre du rapport entre l'impulsion du photon et celle de la particule. Pour des photons de faibles énergie et un électron de coeur fortement lié, ce rapport est très petit devant 1.

sorte qu'à la résonance : $\hbar\omega_i = E_n - E_g + \Delta E_{multi}$ où E_g et E_n sont des états propres électroniques de l'atome et $\hbar\omega_i$ l'énergie du photon incident. Dans ce cas, on peut considérer que le processus est monoélectronique et ΔE_{multi} est une simple constante que l'on ajoutera au spectre calculé.

Cette approche n'est pas valable pour les seuils faisant intervenir des états intermédiaires très localisés autour de l'absorbeur. C'est le cas pour les seuils L des éléments de transition $3d$. Par contre, lorsque le seuil d'absorption est abrupt (type fonction Heaviside ou marche), pour la plupart des seuils K de tous les éléments et les seuils L des éléments lourds, l'approche monoélectronique est valable.

Dans cette hypothèse, l'hamiltonien du système peut être considérablement simplifié car il n'est plus nécessaire de considérer l'ensemble des charges de l'atome au sein de la perturbation mais seulement l'électron moteur de l'interaction.

$$H = \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2}{2m} - eV_{Coul}(\mathbf{r}) + H_R}_{H_0} + \underbrace{\frac{e}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})}_{H_{I1}} + \underbrace{\frac{e^2}{2m} [\mathbf{A}(\mathbf{r})]^2}_{H_{I2}} \quad (2.11)$$

Probabilité de transition La probabilité de transition par seconde d'un état initial $|\Psi_i; \mathbf{k}, \mu\rangle$ vers un état final $|\Psi_f; \mathbf{k}', \mu'\rangle$ appartenant au continuum de H_0 s'écrit [Cohen-Tannoudji 1996] :

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f; \mathbf{k}, \mu | H_{int} | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle \right. \quad (2.12)$$

$$\left. + \langle \Psi_f; \mathbf{k}, \mu | H_{int} \frac{1}{E_i + \hbar\omega - H + i\Gamma/2} H_{int} | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i)$$

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\tau_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (2.13)$$

où $\delta(E_f - E_i)$ est la fonction delta traduisant la conservation de l'énergie avec une incertitude \hbar/Γ due à la durée finie Γ de l'interaction. τ_{fi} correspond à l'amplitude de probabilité et $|\tau_{fi}|^2$ à la densité de probabilité associée au processus.

2.2.2 Processus d'absorption et de diffusion

Les processus d'interaction d'un électron atomique avec un photon X sont décrits par le hamiltonien d'interaction qui comporte deux termes \mathbf{H}_{I1} et \mathbf{H}_{I2} . Ces termes peuvent être traités comme une perturbation et développés à l'ordre 1, 2 donnant lieu à différents processus possibles.

Absorption Le premier terme \mathbf{H}_{I1} à l'ordre 1 est linéaire en \mathbf{A} , il correspond à la création d'un photon à travers $a_{\mathbf{k},\mu}^{\dagger}$ ou à l'annihilation d'un photon à travers $a_{\mathbf{k},\mu}$. Ce terme décrit l'émission spontanée ou l'absorption X. L'amplitude de probabilité

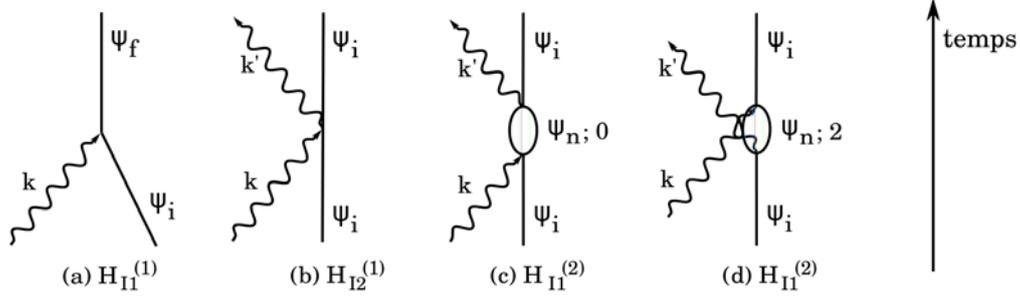


FIGURE 2.3 – Diagrammes de Feynman de quelques processus : (a) absorption d'un photon $|\mathbf{k}, \mu\rangle$, (b) diffusion de Thomson (absorption d'un photon $|\mathbf{k}, \mu\rangle$ et émission simultanée d'un photon $|\mathbf{k}', \mu'\rangle$), (c) diffusion élastique résonante (absorption d'un photon $|\mathbf{k}, \mu\rangle$ vers un état intermédiaire à 0 photon puis émission d'un photon $|\mathbf{k}', \mu'\rangle$), (d) diffusion élastique non-résonante (émission d'un photon $|\mathbf{k}', \mu'\rangle$, l'état intermédiaire contient 2 photons, absorption d'un photon $|\mathbf{k}, \mu\rangle$).

associée au processus d'absorption illustré par la figure 2.3 (a) s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \tau_{fi}^{(a)} &= \langle \Psi_f; 0 | H_{I1} | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle \\
 \tau_{fi}^{(e)} &= \langle \Psi_f; 0 | \frac{e}{m} \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle \\
 \tau_{fi}^{(a)} &= \langle \Psi_f; 0 | \frac{e}{m} \frac{m}{i\hbar} [\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j), H_0] | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle \\
 \tau_{fi}^{(a)} &= \frac{e}{i\hbar} (E_i + \hbar\omega - E_f) \langle \Psi_f; 0 | \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle \\
 \tau_{fi}^{(a)} &= \frac{ie}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega V}} (E_f - E_i - \hbar\omega) \langle \Psi_f | \mathbf{r}_j \cdot \vec{\varepsilon}_\mu e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega t)} | \Psi_i \rangle \quad (2.14)
 \end{aligned}$$

Diffusion Thomson Le deuxième terme \mathbf{H}_{I2} à l'ordre 1 est quadratique en \mathbf{A} , il fait donc intervenir les termes $a_{\mathbf{k},\mu} a_{\mathbf{k},\mu}$, $a_{\mathbf{k}',\mu'}^\dagger a_{\mathbf{k}',\mu'}^\dagger$, $a_{\mathbf{k}',\mu'}^\dagger a_{\mathbf{k},\mu}$ et $a_{\mathbf{k},\mu} a_{\mathbf{k}',\mu'}^\dagger$. Les deux premières composantes diminuent ou augmentent le nombre de photons par deux et sortent donc du cadre de l'interaction avec un seul photon. Les deux derniers termes, eux, correspondent à l'annihilation et à la création simultanée d'un photon, ils décrivent donc un processus de diffusion. On parle alors de diffusion inélastique (IXS) ou diffusion Compton (Raman IR/VIS/UV) si $\Psi_f \neq \Psi_i$ et $\omega_i \neq \omega_f$ et de diffusion Thomson (Rayleigh IR/VIS/UV) si la diffusion est élastique ($\Psi_f = \Psi_i$ et $\omega_f = \omega_i$). Cette dernière est illustrée par la figure 2.3 (b). L'amplitude de probabilité

associée à la diffusion Thomson s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \tau_{fi}^{(b)} &= \langle \Psi_i; 0 | H_{I2} | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle \\
 \tau_{fi}^{(b)} &= \langle \Psi_i; \mathbf{k}', \mu' | \frac{e^2}{2m} [\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)]^2 | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle \\
 \tau_{fi}^{(b)} &= \frac{e^2}{2m} \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V \sqrt{\omega_i \omega_f}} \langle \Psi_i | 2\varepsilon_{\mu}^{\rightarrow} \cdot \varepsilon_{\mu'}^{\rightarrow} e^{-i[(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r} - (\omega_f - \omega_i)t]} | \Psi_i \rangle \\
 \tau_{fi}^{(b)} &= \frac{e^2}{m} \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V \omega} \langle \Psi_i | \varepsilon_{\mu}^{\rightarrow} \cdot \varepsilon_{\mu'}^{\rightarrow} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} | \Psi_i \rangle
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

Diffusion résonante Si l'on développe le second membre de τ_{fi} à l'ordre 2 en terme \mathbf{H}_{I1} , on applique deux fois l'opérateur $\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$. Cela correspond à une absorption suivie d'une émission d'un photon et donc à un processus de diffusion. L'amplitude de probabilité associée à la diffusion résonante s'écrit :

$$\tau_{fi} = \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_f; \mathbf{k}', \mu' | H_{I1} | \Psi_n; 0 \rangle \langle \Psi_n; 0 | H_{I1} | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle}{E_i + \hbar\omega - E_n + i\hbar\frac{\Gamma}{2}} \tag{2.16}$$

Ce processus fait intervenir un état $|\Psi_n; 0\rangle$ qui n'existe que le temps de l'interaction. L'énergie complexe E_n exprime que l'état $|\Psi_n; 0\rangle$ va disparaître avec un taux de dés-excitation $\frac{\Gamma}{\hbar}$. On parle alors de *photo-électron virtuel* car il n'est pas l'état final du processus. Si ce processus est souvent négligeable, ce n'est plus du tout le cas à la résonance lorsque $E_i + \hbar\omega \approx E_n$. Le dénominateur tend vers zéro et l'amplitude de probabilité devient très grande : on parle de diffusion résonante. Si l'état final de l'atome est différent de son état initial, le processus est inélastique $\omega_f \neq \omega_i$ et on parle de diffusion résonante inélastique (RIXS). Si l'état final de l'atome est le même que l'état initial, alors le processus est élastique $\omega_f = \omega_i$ et on parle de diffusion résonante élastique (REXS). Ce processus est représenté figure 2.3 (c).

L'amplitude de probabilité associée à la diffusion résonante élastique s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \tau_{fi}^{(c)} &= \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_i; \mathbf{k}', \mu' | H_{I1} | \Psi_n; 0 \rangle \langle \Psi_n; 0 | H_{I1} | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle}{E_i + \hbar\omega - E_n + i\hbar\frac{\Gamma}{2}} \\
 \tau_{fi}^{(c)} &= \left(\frac{e}{m}\right)^2 \left(\frac{m}{i\hbar}\right)^2 \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_i; \mathbf{k}', \mu' | [\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j), H_0] | \Psi_n; 0 \rangle \langle \Psi_n; 0 | [\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j), H_0] | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle}{E_i + \hbar\omega - E_n + i\hbar\frac{\Gamma}{2}} \\
 \tau_{fi}^{(c)} &= -\left(\frac{e}{m}\right)^2 \left(\frac{m}{i\hbar}\right)^2 (E_i + \hbar\omega - E_n)^2 \times \\
 &\quad \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_i; \mathbf{k}', \mu' | \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) | \Psi_n; 0 \rangle \langle \Psi_n; 0 | \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle}{E_i + \hbar\omega - E_n + i\hbar\frac{\Gamma}{2}} \\
 \tau_{fi}^{(c)} &= -\left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 \omega V} \left(\frac{m}{i\hbar}\right)^2 (E_i + \hbar\omega - E_n)^2 \times \\
 &\quad \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_i | \mathbf{r}_j \cdot \varepsilon_{\mu'}^{\rightarrow} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathbf{r}_j \cdot \varepsilon_{\mu}^{\rightarrow} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \Psi_i \rangle}{E_i + \hbar\omega - E_n + i\hbar\frac{\Gamma}{2}}
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Diffusion non-résonante Un dernier terme contribue au processus de diffusion : il correspond à l'émission suivie de l'absorption d'un photon illustré par la figure 2.3 (d) dans le cas élastique. L'amplitude de probabilité associée à la diffusion non-résonante élastique s'écrit :

$$\begin{aligned}\tau_{fi}^{(d)} &= \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_i; \mathbf{k}', \mu' | H_{I1} | \Psi_n; \mathbf{k}', \mu', \mathbf{k}, \mu \rangle \langle \Psi_n; \mathbf{k}', \mu', \mathbf{k}, \mu | H_{I1} | \Psi_i; \mathbf{k}, \mu \rangle}{E_i + \hbar\omega - (E_n + 2\hbar\omega) + i\hbar\frac{\Gamma}{2}} \\ \tau_{fi}^{(d)} &= -\left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega V} \left(\frac{m}{i\hbar}\right)^2 (E_i - \hbar\omega - E_n)^2 \times \\ &\quad \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_i | \mathbf{r}_j \cdot \vec{\varepsilon}_{\mu'}^* e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathbf{r}_j \cdot \vec{\varepsilon}_{\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \Psi_i \rangle}{E_i - \hbar\omega - E_n + i\hbar\frac{\Gamma}{2}}\end{aligned}\quad (2.18)$$

Dans le cas de la diffusion vers l'avant ($\mathbf{Q} = 0$), l'amplitude de ce processus non-résonant est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle d'un processus Compton ou Thomson.

2.2.3 Facteurs de diffusion atomique

Le nombre total de photons $|\mathbf{k}', \mu' \rangle$ d'énergie $E = \hbar\omega' = \hbar\omega$ diffusés par unité de temps dt qui est mesuré par un détecteur dans l'angle solide $d\Omega'$ s'exprime :

$$dn' = F_i \frac{d\sigma}{d\Omega'} d\Omega' = d\Omega' \int_0^\infty P_{fi} \rho(E') dE' = d\Omega' \frac{2\pi}{\hbar} |\tau_{fi}|^2 \rho(E_f = E_i) \quad (2.19)$$

où $F_i = c/L^3$ ($m^{-2}s^{-1}$) est le flux incident de photons sachant que le volume L^3 ne contient qu'un seul photon, $\rho(E') = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{\omega'^2}{\hbar c^3}$ est la densité de photons dans l'état final. La grandeur $\frac{d\sigma}{d\Omega'} = \frac{1}{F_i} \frac{2\pi}{\hbar} |\tau_{fi}|^2 \rho(E_f = E_i)$ est la *section efficace différentielle*. La relation $\frac{d\sigma}{d\Omega'} = r_0^2 |f|^2$ définit alors l'*amplitude de diffusion atomique* de l'onde électromagnétique associée au photon incident ou *facteur de diffusion* f qui caractérise l'interaction ($r_0 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}$ est le rayon classique de l'électron). Le facteur de diffusion total peut s'écrire comme la somme d'un terme lié à la diffusion Thomson et d'un terme dépendant de l'énergie :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = r_0^2 \left| f^0(\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \vec{\varepsilon}_{\mu}, \vec{\varepsilon}_{\mu'}) + \Delta f(E = \hbar\omega, \mathbf{k}', \mathbf{k}, \vec{\varepsilon}_{\mu}, \vec{\varepsilon}_{\mu'}) \right|^2 \quad (2.20)$$

Le facteur de diffusion Thomson f^0 est obtenu avec l'amplitude de probabilité $\tau_{fi}^{(b)}$. Il ne dépend pas de l'énergie du photon mais seulement du vecteur de diffusion \mathbf{Q} et correspond à la transformée de Fourier de la densité électronique dans l'espace des \mathbf{Q} .

$$f^0 = - \langle \Psi_i | \vec{\varepsilon}_{\mu} \cdot \vec{\varepsilon}_{\mu'} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} | \Psi_i \rangle \quad (2.21)$$

$$f^0 = -\vec{\varepsilon}_{\mu} \cdot \vec{\varepsilon}_{\mu'} \sum_i \int | \langle \mathbf{r} | \Psi_i \rangle |^2 e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (2.22)$$

Le terme Δf est dépendant de l'énergie et correspond à la *diffusion anormale*, il est la somme des facteurs de diffusion résonante et non-résonante calculée à partir des amplitudes de probabilité $\tau_{fi}^{(c)}$ et $\tau_{fi}^{(d)}$.

$$\Delta f = \Delta f_{resonant} + \Delta f_{non-resonant} = f' + if'' \quad (2.23)$$

$$\Delta f_{resonant} = -\frac{1}{m} \left(\frac{m}{i\hbar} \right)^2 (E_i + \hbar\omega - E_n)^2 \times \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_i | \mathbf{r}_j \cdot \vec{\varepsilon}_{\mu'}^* e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathbf{r}_j \cdot \vec{\varepsilon}_{\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \Psi_i \rangle}{E_i + \hbar\omega - E_n + i\hbar \frac{\Gamma}{2}} \quad (2.24)$$

$$\Delta f_{non-resonant} = -\frac{1}{m} \left(\frac{m}{i\hbar} \right)^2 (E_i - \hbar\omega - E_n)^2 \times \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_i | \mathbf{r}_j \cdot \vec{\varepsilon}_{\mu'}^* e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathbf{r}_j \cdot \vec{\varepsilon}_{\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \Psi_i \rangle}{E_i - \hbar\omega - E_n + i\hbar \frac{\Gamma}{2}} \quad (2.25)$$

Il est d'usage d'écrire $f = f^0 + f' + if''$ en séparant la partie réelle et la partie imaginaire de Δf . Les termes f' et f'' sont appelés *facteurs de diffusion anormaux*. Cette distinction est particulièrement intéressante car dans le cas de la diffusion vers l'avant ($\mathbf{Q} = 0$), la partie réelle f' et la partie imaginaire f'' de Δf ne sont pas indépendantes mais liées par les relations de Kramers-Kronig [Als-Nielsen 2001]⁵.

$$Re[\Delta f(\omega)] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' Im[\Delta f(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.26)$$

$$Im[\Delta f(\omega)] = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' Im[\Delta f(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.27)$$

f' et f'' sont transformée de Kramers-Kronig l'une de l'autre, on peut donc calculer f' si l'on connaît f'' et vice-versa. Ceci est particulièrement utile car d'après le théorème optique, la partie imaginaire du facteur de diffusion est directement proportionnelle à la section efficace totale qui englobe les processus d'absorption et de diffusion élastique et inélastique. Or, l'absorption est prédominante pour les rayons X notamment grâce à l'effet photoélectrique. Il est donc possible de mesurer expérimentalement f'' à travers une mesure d'absorption puis de calculer f' par une transformée de Kramers-Kronig.

5. La relation de Kramers-Kronig traduit le principe de causalité d'un processus physique selon lequel aucun effet ne précède la cause. f interprété comme la réponse impulsionnelle. The imaginary part of a response function describes how a system dissipates energy, since it is out of phase with the driving force. The Kramers-Kronig relations imply that observing the dissipative response of a system is sufficient to determine its in-phase (reactive) response, and vice versa.

2.2.4 Approximation tensorielle

Les amplitudes de probabilité associées aux processus d'absorption ou de diffusion font toutes intervenir des fonctions exponentielles de \mathbf{k}' et/ou \mathbf{k} . Pour les calculer, on effectue une expansion multipolaire des exponentielles à travers le développement limité du terme $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 \pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 \dots$; on obtient ainsi un développement tensoriel avec des termes dipolaire, quadripolaire, octupolaire etc. Lorsque le seuil d'absorption se situe à basse énergie, la longueur d'onde du photon est grande devant le rayon de l'orbitale localisée de l'électron et la variation du champ électrique est petite dans la zone d'absorption. Les termes quadripolaires et supérieurs peuvent être négligés. Pour les seuils K des éléments plus lourds, notamment les éléments de transition, la contribution quadripolaire est petite mais pas toujours négligeable. Pour les seuils L, les effets quadripolaires sont négligeables.

A l'ordre 1 :

$$\tau_{fi}^{(a)} = \frac{ie}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega V}} (E_f - E_i - \hbar\omega) e^{-i\omega t} \langle \Psi_f | \vec{\varepsilon}_\mu \cdot \mathbf{r}_j | \Psi_i \rangle \quad (2.28)$$

$$\tau_{fi}^{(b)} = \frac{e^2}{m} \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V \omega} \langle \Psi_i | \vec{\varepsilon}_\mu \vec{\varepsilon}_{\mu'} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} | \Psi_i \rangle \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \tau_{fi}^{(c)} &= -\left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega V} \left(\frac{m}{i\hbar}\right)^2 (E_i + \hbar\omega - E_n)^2 \times \\ &\quad \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_i | \vec{\varepsilon}_{\mu'}^* \cdot \mathbf{r}_j | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \vec{\varepsilon}_\mu \cdot \mathbf{r}_j | \Psi_i \rangle}{E_i + \hbar\omega - E_n + i\hbar\frac{\Gamma}{2}} \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \tau_{fi}^{(d)} &= -\left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega V} \left(\frac{m}{i\hbar}\right)^2 (E_i - \hbar\omega - E_n)^2 \times \\ &\quad \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_i | \vec{\varepsilon}_{\mu'}^* \cdot \mathbf{r}_j | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \vec{\varepsilon}_\mu \cdot \mathbf{r}_j | \Psi_i \rangle}{E_i - \hbar\omega - E_n + i\hbar\frac{\Gamma}{2}} \end{aligned} \quad (2.31)$$

2.3 De la diffusion à la diffraction

Nous venons de voir le cadre théorique décrivant le processus de diffusion d'un photon X par un électron atomique. Lorsque l'on éclaire un échantillon, un grand nombre d'atomes est susceptible de diffuser un ou plusieurs photons. Un photon diffusé peut à son tour être diffusé par un autre électron d'un atome voisin et ainsi de suite. L'amplitude de diffusion totale F correspond alors à l'ensemble de ces processus. F est directement dépendante de la structure atomique du matériau. Dans le cas particulier des rayons X , la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques –de l'ordre de l'Å– et les photons diffusés interfèrent de manière cohérente. Dans le cas d'un cristal, l'organisation des atomes n'est pas aléatoire mais parfaitement ordonnée dans l'espace, ces interférences sont constructives seulement dans certaines directions : on parle alors de *diffraction*.

Diffusion par un ensemble d'atomes Prenons une assemblée N d'atomes j à la position \mathbf{R}_j constituant un échantillon. A chaque atome est associé un facteur de diffusion f_j . L'amplitude de diffusion s'écrit [Als-Nielsen 2001] :

$$F = \sum_{R_j} f_j e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_j} = \sum_{R_j} f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (2.32)$$

L'intensité diffusée est proportionnelle à la section efficace différentielle qui s'exprime comme le carré de l'amplitude de diffusion :

$$I(\mathbf{Q}) \propto \left| \sum_{R_j} f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} \right|^2 \quad (2.33)$$

Diffusion par un cristal : diffraction Un cristal idéal est un arrangement atomique parfaitement ordonné et régulier. La structure d'un cristal est définie par une maille élémentaire dont le motif est répété par des relations de symétrie dans les directions de l'espace. La position de chaque maille est définie par $\mathbf{R}_n = n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}$ avec $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ les vecteurs de la maille. Les atomes qu'elle contient sont décrits par leurs positions \mathbf{r}_j par rapport à l'origine de la maille. Tout les atomes sont donc définis par leur position $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j$. L'amplitude de diffusion peut alors se décomposer en :

$$F^{cristal}(\mathbf{Q}) = \underbrace{\sum_{\mathbf{r}_j} f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}}_{\text{Maille élémentaire}} \underbrace{\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n}}_{\text{Somme sur les mailles}} \quad (2.34)$$

dans cette expression, il est clair que les conditions d'interférences constructives ne sont possibles que lorsque la somme sur les mailles est égale à 1, le vecteur de diffusion doit satisfaire la relation $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \cdot \times \text{entier}$ soit :

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi \cdot \times h \quad (2.35)$$

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{b} = 2\pi \cdot \times k \quad (2.36)$$

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{c} = 2\pi \cdot \times l \quad (2.37)$$

Ces conditions dites *conditions de diffraction* imposent que h, k, l soit entiers et introduisent le concept d'espace réciproque. Cet espace est défini par les vecteurs de l'espace réciproque ($\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$) et il indique les positions ou *noeuds* dans l'espace des \mathbf{Q} où les conditions d'interférence constructives sont remplies : $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$.

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})} \quad (2.38)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})} \quad (2.39)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})} \quad (2.40)$$

Pour un cristal donné, seuls les vecteurs de diffusion $\mathbf{Q}_{\mathbf{hkl}} = 2\pi(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$ correspondent à des directions de diffraction. En introduisant la notion de plans réticulaires (hkl), perpendiculaires au vecteur de diffusion $\mathbf{Q}_{\mathbf{hkl}}$ et en définissant la distance interréticulaire comme [Kittel 1971] :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\mathbf{Q}_{\mathbf{hkl}}\|} = \frac{1}{\sqrt{h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*}} \quad (2.41)$$

En utilisant la définition de $Q = \frac{2\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ où θ est l'angle entre k_i et k_f , on retrouve la *loi de Bragg* qui stipule que :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.42)$$

Facteur de structure Si l'on reprend l'expression de l'amplitude de diffusion 2.34 en ne considérant que les vecteurs de diffusions qui participent de la diffraction, on obtient le *facteur de structure* :

$$F(\mathbf{Q}_{\mathbf{hkl}}) = \sum_{\mathbf{r}_j} f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.43)$$

$$F = \sum_j f_j e^{2i\pi(x_j h + y_j k + z_j l)} \quad (2.44)$$

Nous étudions dans cette thèse des cristaux semi-conducteurs de type III-V comme le GaN. Ces matériaux peuvent cristalliser dans une phase cubique, de structure Sphalérite dite "Zinc Blende" ou dans une phase hexagonale, de structure Wurtzite que nous allons développer dans ce qui suit. Le groupe d'espace associé à la structure wurtzite est $P6_3mc$. En prenant pour origine l'axe $6_3(3m)$ et un atome métallique à $z = 0$, nous pouvons décrire la maille primitive avec 2 atomes métalliques

de type V et deux atomes de type III suivant les positions [Hahn 1984] :

$$\begin{aligned} V &: \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0 \\ V &: \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \\ III &: \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u \\ III &: \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + u \end{aligned}$$

Le facteur de structure 2.43 est alors la somme sur ces quatre atomes de la maille élémentaire et se développe en :

$$\begin{aligned} F(hkl) = & f_V e^{2i\pi(1/3h+2/3k+0l)} + f_V e^{2i\pi(2/3h+1/3k+1/2l)} \\ & + f_{III} e^{2i\pi(1/3h+2/3k+ul)} + f_{III} e^{2i\pi(2/3h+1/3k+(1/2+u)l)} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Soit :

$$F(hkl) = [f_V + f_{III} e^{2i\pi ul}] \cdot e^{2i\pi(1/3h+2/3k)} \cdot [1 + e^{2i\pi(1/3h-1/3k+1/2l)}] \quad (2.46)$$

L'intensité définie comme $I = |FF^*|$ peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} I(hkl) = & [f_V + f_{III} e^{2i\pi ul}] e^{2i\pi(1/3h+2/3k)} [1 + e^{2i\pi(1/3h-1/3k+1/2l)}] \\ & \times [f_V^* + f_{III}^* e^{-2i\pi ul}] e^{-2i\pi(1/3h+2/3k)} [1 + e^{-2i\pi(1/3h-1/3k+1/2l)}] \end{aligned} \quad (2.47)$$

Ou encore :

$$\begin{aligned} I(hkl) = & 2 [f_V f_V^* + f_{III} f_{III}^* + f_{III} f_V^* e^{2i\pi ul} + f_V f_{III}^* e^{-2i\pi ul}] \\ & \times \left[1 + \cos\left(2\pi\left(\frac{1}{3}h - \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l\right)\right) \right] \end{aligned} \quad (2.48)$$

La tableau 2.1 indique les intensités relatives de quelques réflexions calculées à partir de l'expression 2.48.

H	K	L	Intensité relative
1	0	1	100
1	1	2	22
0	0	4	3
1	0	5	6
3	0	2	4

TABLE 2.1 – Intensité relatives de quelques réflexions pour GaN wurzite.

2.4 Spectroscopie d'absorption X

2.4.1 Structures fines d'absorption X

Après les premières expériences de M. De Broglie, la spectroscopie d'absorption X continue à se développer. Les sauts dans l'absorption seront attribués par Walther Kossel à des transitions électroniques vers les premiers états moléculaires libres au-dessus du potentiel chimique [Kossel 1920]. Longtemps appelés *structures de Kossel*, ils correspondent aux seuils d'absorption : à des transitions d'électrons de niveaux de coeur vers des niveaux libres du continuum.

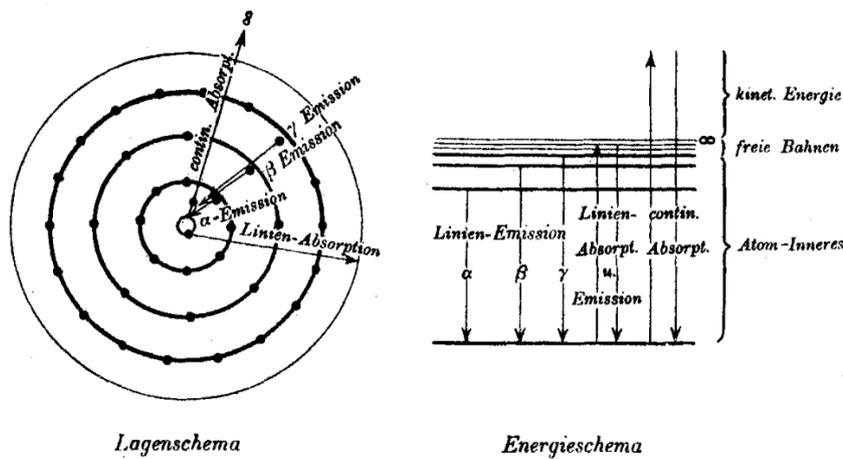


FIGURE 2.4 – Interprétation du processus d'absorption X schématisé par Kossel en 1920. D'après [Kossel 1920]

Les premières observations d'une structure oscillatoire après le seuil d'absorption furent observées par Fricke (1920) au seuil K de composés de Mg, Fe et Cr ainsi que par Hertz (1920) au seuil L du Cs au Nd. Ces expériences montrèrent qu'à ces sauts se superposent des oscillations [Fricke. 1920]. La première tentative d'interprétation est faite par Ralph Kronig en 1931 qui attribue ces oscillations à la diffusion du photo-électron par le réseau d'atomes environnant [Kronig 1931]. On parle alors d'*oscillations de Kronig*, elles correspondent aux structures fines d'absorption X (oscillations EXAFS).

Il faudra attendre plus de 40 ans pour que la technique devienne un outil quantitatif pour la détermination des structures. La théorie développée par Dale Sayers et Edward Stern entre 1969 et 1971 permet de relier ces oscillations à des distances inter-atomiques avec une simple transformée de Fourier [Sayers 1971] : la mesure devint dès lors quantitative. Leurs mesures sont à cette époque réalisées avec les spectromètres de F. Lytle dans les laboratoires de recherche scientifique de la Boeing Company.

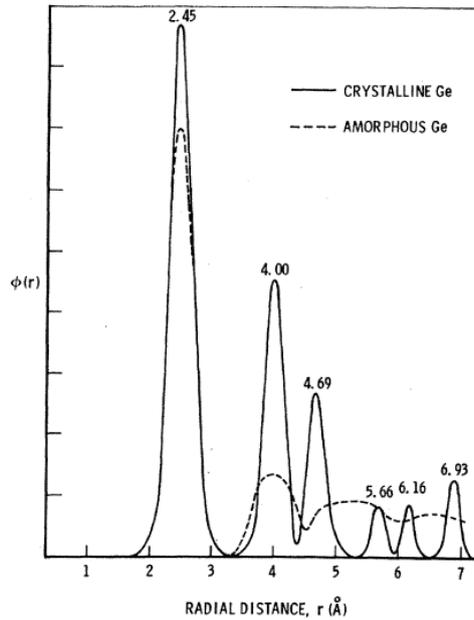


FIGURE 2.5 – Transformée de Fourier des oscillations EXAFS de Ge cristallin et amorphe. $\phi(r)$ est une fonction de distribution radiale et les numéros au-dessus de chaque pic correspondent aux distances mesurées. D'après [Sayers 1971]

En même temps, les accélérateurs de particules se développent et les expériences de collisions sont parasitées par un phénomène : le rayonnement synchrotron. Sous l'impulsion de A. Bienenstock, l'équipe de Stern rejoint Peter Eisenberger pour construire une machine optimisée pour la mesure XAFS avec cette nouvelle source de rayons X. La première ligne de lumière EXAFS naquit au SPEAR⁶. C'est une avancée technique incroyable "en une session au synchrotron, nous avons collecté en trois jours plus de données que ces dix dernières années", Farrel Lytle⁷.

De nos jours, les mesures EXAFS permettent la réalisation de mesures au 100^{ème} d'Å de manière quasi-routinière [Aksenov 2001] et des précisions de l'ordre du femtomètre ont été atteintes [Pettifer 2005]. La focalisation sub-micrométrique des faisceaux X rend possible la réalisation de cartographie EXAFS avec le μ XANES. Le développement récent des moyens de détection rend la mesure réalisable en quelques millisecondes et permet de suivre des réactions *in situ* [Pascarelli 2006].

2.4.2 Principe de la mesure

Les spectres d'absorption classiques sont réalisés directement en mesurant l'intensité I du faisceau transmis à travers l'échantillon par rapport à l'intensité I_0 du faisceau incident.

$$I = I_0 e^{-\mu(E)t}, \quad \mu(E)t = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.49)$$

6. Stanford Positron Electron Asymmetric Ring : un des premiers anneaux de stockage dédié à l'origine à l'étude de la matière/anti-matière et où furent découverts les quarks charm, aujourd'hui connu sous le nom de Stanford Synchrotron Radiation Laboratory SSRL

7. source : www.exafsc.com/techpapers/

Il est également possible et plus commode de réaliser une mesure via la fluorescence X directement proportionnelle à l'absorption :

$$\mu(E) \approx \frac{I_f}{I_0} \quad (2.50)$$

Le coefficient d'absorption est directement relié à la partie imaginaire du facteur de diffusion anomal f''_j des N_j atomes dans l'échantillon.

$$\mu(E) = 2r_0 \frac{hc}{E} \sum_j N_j f''_j(E) \quad (2.51)$$

L'information structurale est contenue dans la partie oscillatoire du signal d'absorption, on définit les signal EXAFS comme :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad (2.52)$$

Elle est extraite à partir du signal d'absorption $\mu(E)$ auquel on soustrait la partie lisse du signal $\mu_0(E)$, divisé par le saut en énergie au seuil $\Delta\mu_0(E_0)$. On obtient alors les oscillations normalisées à un électron, à un processus d'absorption. La transformée de Fourier de $\chi(E)$ donne la fonction de distribution radiale associée.

2.4.3 Chemins de diffusion

Le signal EXAFS est un effet quantique et dépend de la nature ondulatoire du photo-électron. C'est un effet d'interférence du photo-électron lui-même (vu comme une onde sphérique autour de l'absorbeur) avec cette même onde rétro-diffusée par les atomes voisins. Ces interférences peuvent être constructives ou destructives en fonction de la distance des atomes voisins : la période des oscillations dépend directement de cette distance. L'amplitude des oscillations dépend de la nature et du nombre d'atomes voisins.

L'interprétation en terme de *chemin de diffusion* est très efficace pour analyser ces oscillations. Elle consiste à considérer χ comme la somme des contributions de chacune des ondes rétro-diffusées χ_j associées à un chemin j . Ces contributions χ_j sont estimées comme des sinusoïdales amorties. Finalement, la modélisation de l'EXAFS est faite à travers la formule [Boscherini 2008] :

$$\chi^{\text{EXAFS}}(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin(2k R_j + \delta_j(k)) \quad (2.53)$$

où f_j correspond au facteur de diffusion effectif, R_j la distance à l'atome absorbeur, σ_j le désordre quadratique moyen à cette distance et δ_j un facteur de phase qui dépend du type d'atome diffusé.

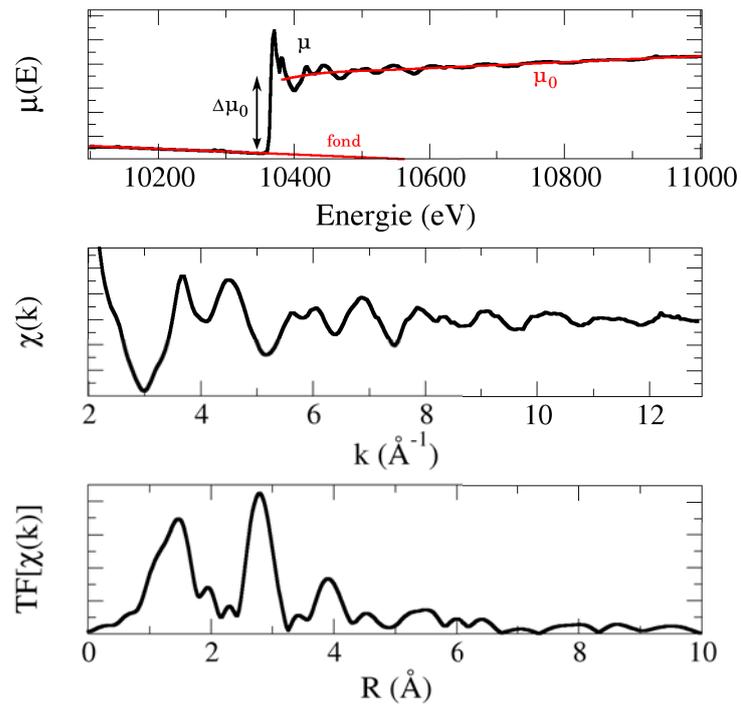


FIGURE 2.6 – Illustration de la mesure EXAFS au seuil K du Gallium pour du GaN de structure Wurtzite. De haut en bas : la mesure de fluorescence normalisée à l'intensité du faisceau incident, la contribution oscillatoire χ et sa transformée de Fourier.

2.5 Diffraction Anomale

La variation brutale de l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'énergie autour d'un seuil d'absorption est connue depuis les années 20. Yvette Cauchois est la première à observer des structures fines en condition de diffraction en réalisant un spectre complet de l'intensité de la réflexion 002 d'un cristal de mica autour du seuil K de l'Al [Cauchois 1956]. L'utilisation du rayonnement synchrotron pour de

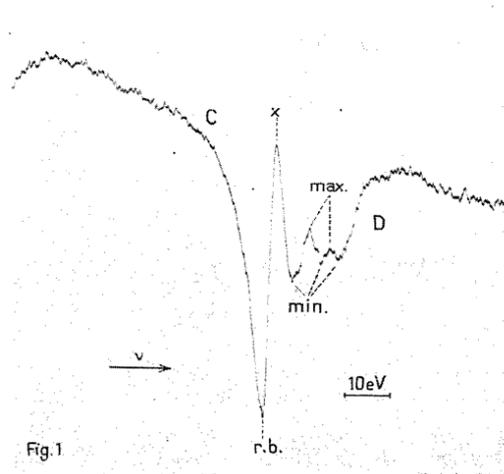


FIGURE 2.7 – Un des premiers spectres de diffusion anormale mesuré par Yvette Cauchois en 1956. D'après [Cauchois 1956].

telles mesures commence en 1977 au SSRL avec les expériences de T. Fukamachi qui étudie différentes réflexions de GaAs au seuil K du Ga [Fukamachi 1977]. David H. Templeton et Lieselotte K. Templeton contribuent grandement au développement de cette technique [Templeton 1982] : si au départ leurs mesures au seuil K du Ce permettent d'extraire les valeurs des facteurs de diffusion f' et f'' du Ce alors utiles pour réaliser des analyses de diffraction anormale multi-longueurs d'onde, ils découvrent la dépendance de la diffusion anormale en fonction de la polarisation du faisceau incident. V. E. Dmitrienko explique l'année suivante cette anisotropie de la susceptibilité électronique en terme d'asphéricité de la densité électronique par des mesures autour de réflexions interdites [Dmitrienko 1983, Dmitrienko 1984].

En 1987, I. Arcon mesure des oscillations DAFS au seuil K du Cu dans $CuSO_4$, il est le premier à proposer une interprétation des oscillations DAFS dérivée des modèles d'analyse EXAFS de Sayers.

La diffraction magnétique résonante est découverte par Gibbs et al. en 1988 au seuil L_{III} de Ho [Gibbs 1988].

Les mesures de K. Finkelstein en 1992 [Finkelstein 1992] mettront en évidence un pré-pic dans l'hématite juste avant le seuil K du Fe autour d'une réflexion interdite pour la diffraction classique mais également pour contribution dipolaire de la diffraction résonante. Cet effet résulte de transitions électroniques quadripolaires vers les états $3d$ inoccupés du Fe et participe de la construction du modèle théorique que M. Blume explicitera l'année suivante [Blume 1994].

La même année, Stragier et al. [Stragier 1992] pose le cadre théorique de l'ana-

lyse des oscillations DAFS et les travaux de Ingrid J. Pickering [Pickering 1993] confirment l'intérêt de cette technique expérimentale : le DAFS est une véritable sonde locale à courte distance comme l'EXAFS mais il combine aussi la sélectivité spatiale à longue distance apportée par les conditions diffraction.

Cette spectroscopie est depuis utilisée pour l'étude de cristaux semi-conducteurs [Proietti 1999]. Les synchrotrons de 3^{eme} génération permettent aujourd'hui l'étude structurale de nano-objets contraints [Metzger 2008, Richard 2009, Katcho 2011], l'étude de l'oxydation de nano-particules [Meneghini 2009] ou encore l'étude de la diffusion dans des nano-objets [Leclere 2013]. Le développement d'une ligne de lumière dédiée à l'ESRF [Renevier 2003] rend possible la mesure en incidence rasante : le GIDAFS a permis récemment de suivre in situ les premiers stades de croissance de nanofils GaN à la surface d'un substrat Si [Coraux 2006b].

2.5.1 Diffraction Anomale Multi-longueur d'onde

Intérêt La diffraction anomale multi-longueur d'onde (MAD) s'est d'abord développée dans les années 1980 pour résoudre la structure de macromolécules biologiques [Karle 1980, Hendrickson 1991]. Le principe est de renforcer le signal diffusé de certains atomes en changeant l'énergie du faisceau incident de manière à entrer en résonance avec ceux-ci, proche de leur seuil d'absorption en pratique. Cette technique permet d'extraire les facteurs de diffusion des atomes résonants et des atomes non-résonants [Hodeau 2001, Favre-Nicolin 2012]. Inversement, si l'on connaît les facteurs de diffusions atomiques, elle permet une mesure absolue de la composition. Cette technique est particulièrement utile pour les nano-structures contraintes pour lesquelles les techniques classiques échouent : c'est le cas de la diffraction X dont la détermination de la composition est basée sur une régression linéaire par rapport aux matériaux purs et relaxés (loi de Vegard).

Formalisme MAD La diffusion par un cristal est définie par le facteur de structure (voir partie 2.3). Si l'on considère la contribution des atomes résonants et des atomes non-résonants au sein d'un cristal, on peut écrire le facteur de diffusion de chaque type d'atome comme :

$$f_A(hkl, E) = f_A^0(hkl) + f'_A(E) + i f''_A(E) \quad (2.54)$$

$$f_N(hkl, E) = f_N^0(hkl) + f'_N(E) + i f''_N(E) \quad (2.55)$$

où $f_A(hkl, E)$ est le facteur de diffusion des atomes anomaux et $f_N(hkl, E)$ le facteur de diffusion des atomes non-anomaux. Sur une gamme d'énergie proche du seuil d'absorption des atomes anomaux, les variations en fonction de l'énergie de f'_A et f''_A sont importantes alors qu'elles sont négligeables pour f'_N et f''_N . Si l'on considère que les valeurs de f' et f'' sont les mêmes pour tous les atomes de même type, on peut écrire les facteurs de structure partiels des atomes résonants et non-résonants

sous la forme :

$$F_A(hkl, E) = \sum_j^A f_A(hkl, E) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{A_j}} \quad (2.56)$$

$$F_N(hkl, E) = \sum_j^N f_N(hkl, E) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{N_j}} \quad (2.57)$$

Le formalisme cinématique de la diffraction anormale multi-longueurs d'onde a été introduit par Karle [Karle 1980]. Il consiste à séparer la contribution du facteur de structure qui ne dépend que des termes de diffusion anormale des atomes résonants (f'_A et f''_A) d'une contribution totale F_T qui dépend peu de l'énergie. $F_T = F_N + F_A^0$ avec :

$$F_A^0(hkl) = \sum_j^A f_A^0(hkl) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{A_j}} = |F_A^0| e^{i\varphi_A} \quad (2.58)$$

Le facteur de structure total du cristal $F(hkl)$ peut donc se réécrire [Hendrickson 1991] :

$$F(hkl, E) = F_T(hkl) + \frac{|F_A^0(hkl)|}{f_A^0} \left[f'_A(E) + i f''_A(E) \right] e^{i\varphi_A} \quad (2.59)$$

ou encore [Hodeau 2001] :

$$F(hkl) = F_T(hkl) + F'_A(hkl, E) + i F''_A(hkl, E) \quad (2.60)$$

où $F_T(hkl)$ inclue la diffusion Thomson de tous les atomes et la contribution anormale des atomes non résonants (i.e. la contribution non résonante de l'ensemble des atomes). $F'_A(hkl) + i F''_A(hkl)$ est le facteur complexe de diffusion anormale et correspond à la contribution anormale des atomes résonants A . $F'_A(hkl)$ et $F''_A(hkl)$ sont relié respectivement à la dispersion et à l'absorption.

La représentation dans le plan complexe des différents facteurs de structure partiels, appelée diagramme d'Argand, est représentée sur la figure 2.8. A chacune des contributions est donc attribuée une amplitude et une phase. Les contributions anormales $F'_A(hkl) = \frac{|F_A^0(hkl)|}{f_A^0} f'_A(E)$ et $F''_A(hkl) = \frac{|F_A^0(hkl)|}{f_A^0} f''_A(E)$ sont déphasées de $\pi/2$.

L'intensité diffractée est proportionnelle au carré du facteur de structure complexe, elle s'exprime :

$$\begin{aligned} I(\mathbf{Q}, E) &\propto |F_T|^2 + (f_A'^2 + f_A''^2) \left| \frac{F_A}{f_A^0} \right|^2 \\ &+ \frac{2|F_T F_A|}{f_A^0} \left[f'_A \cos(\varphi_T - \varphi_A) + f''_A \sin(\varphi_T - \varphi_A) \right] \end{aligned} \quad (2.61)$$

Que l'on peut réécrire en :

$$\begin{aligned} |F(hkl, E)|^2 &\propto \left[|F_T| \cos(\varphi_T - \varphi_A) + \frac{|F_A|}{f_A^0} f'_A \right]^2 \\ &+ \left[|F_T| \sin(\varphi_T - \varphi_A) + \frac{|F_A|}{f_A^0} f''_A \right]^2 \end{aligned} \quad (2.62)$$

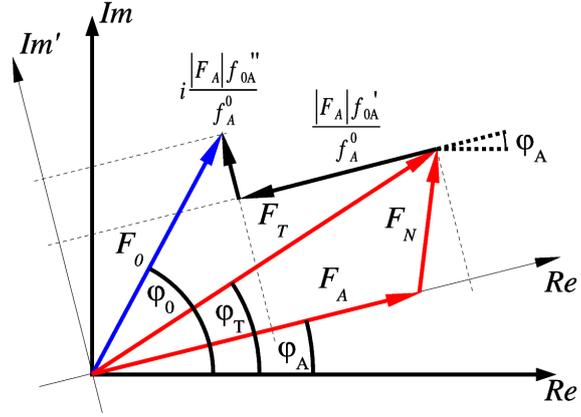


FIGURE 2.8 – Principe de la diffraction anormale multi-longueurs d'onde : représentation dans le plan complexe du facteur de structure F et de ses relations avec les facteurs de structure partiels F_T , F_A et F_N [Favre-Nicolin 2012].

avec φ_T et $\varphi_A = \sum_{j=1}^{N_A} hx_j + ky_j + lz_j$ les phases des facteurs de structure complexes F_T et F_A . f_A^0 correspond au facteur de diffusion Thomson des atomes résonants.

2.5.2 Spectroscopies X résonantes en condition de diffraction

Structures fines de diffraction anormale à l'ordre 1 Dans la partie étendue après le seuil d'absorption, les facteurs de diffusion anormale f_j' et f_j'' peuvent être séparés en une contribution "lisse" et une contribution oscillante :

$$f_j' = f_{0A}' + \Delta f_{0A}'' \chi_j', \quad f_j'' = f_{0A}'' + \Delta f_{0A}'' \chi_j'' \quad (2.63)$$

De telle sorte que $\Delta f_{0A}''$ représente la contribution à la diffusion résonante de f_{0A}'' . Les parties réelles et imaginaires des oscillations EDAFS complexes $\tilde{\chi}_j = \chi_j' + i\chi_j''$ sont transformées de Kramers-Kronig l'un de l'autre. La composante imaginaire χ_j'' est directement reliée aux oscillations EXAFS χ_j^{EXAFS} par la relation :

$$\chi_j^{\text{EXAFS}}(E) = \text{Im}[\tilde{\chi}_j(\mathbf{Q} = 0, E)] \quad (2.64)$$

On peut alors réécrire le facteur de structure 2.59 de la manière suivante :

$$F(\mathbf{Q}, E) = F_T(\mathbf{Q}) + \sum_j \frac{F_j(\mathbf{Q})}{f_A^0} \left[f_{0A}' + i f_{0A}'' + \Delta f_{0A}'' (\chi_j' + i\chi_j'') \right] \quad (2.65)$$

$$F(\mathbf{Q}, E) = F_0(\mathbf{Q}, E) + \frac{\Delta f_{0A}''(E)}{f_A^0(\mathbf{Q})} \sum_j F_j(\mathbf{Q}) \left[\chi_j'(E) + i\chi_j''(E) \right] \quad (2.66)$$

En posant :

$$F_0(\mathbf{Q}, E) = F_T(\mathbf{Q}) + \frac{\Delta f_{0A}''(E)}{f_A^0(\mathbf{Q})} F_A(\mathbf{Q}) \left[f_{0A}' + i f_{0A}'' \right] \quad (2.67)$$

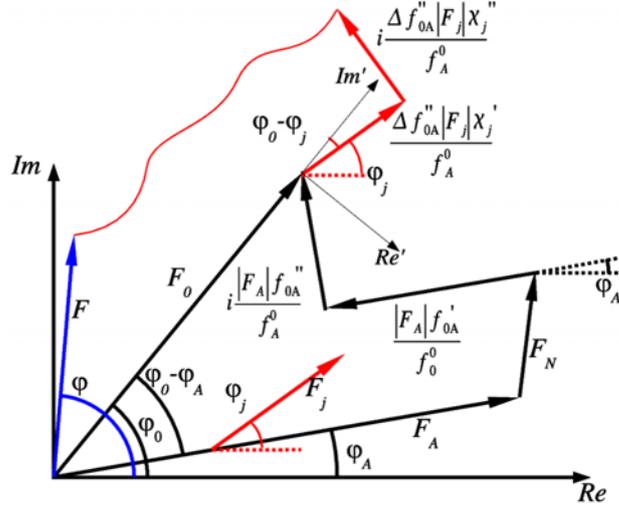


FIGURE 2.9 – Principe de la spectroscopie des structures fines de diffraction anormale : représentation dans le plan complexe du facteur de structure F et de ses relations avec le facteur de structure partiel F_0 et les contributions oscillantes χ'_j et χ''_j .

Au premier ordre, l'intensité $I = FF^*$ est donc égale à [Proietti 1999] :

$$I(\mathbf{Q}, E) \approx |F_0(\mathbf{Q}, E)|^2 + 2 \frac{\Delta f''_{0A}(E)}{f_A^0(\mathbf{Q})} |F_0(\mathbf{Q})| |F_A(\mathbf{Q})| \times \left[\cos(\varphi_0 - \varphi_A) \sum_j w'_j \chi'_j + \sin(\varphi_0 - \varphi_A) \sum_j w''_j \chi''_j \right] \quad (2.68)$$

$$I(\mathbf{Q}, E) \approx |F_0(\mathbf{Q}, E)|^2 + 2 \frac{\Delta f''_{0A}(E)}{f_A^0(\mathbf{Q})} |F_0(\mathbf{Q})| |F_A(\mathbf{Q})| \chi_{\mathbf{Q}}(E) \quad (2.69)$$

où $w'_j = \frac{|F_{A_j}| \cos(\varphi_0 - \varphi_{A_j})}{|F_A| \cos(\varphi_0 - \varphi_A)}$ et $w''_j = \frac{|F_{A_j}| \sin(\varphi_0 - \varphi_{A_j})}{|F_A| \sin(\varphi_0 - \varphi_A)}$ représentent le poids associé à chacun des atomes anormaux A_j . Le terme $\chi_{\mathbf{Q}}$ représente les oscillations EDAFS au premier ordre pour l'ensemble des atomes A_j .

$$\chi_{\mathbf{Q}} = \cos(\varphi_0 - \varphi_A) \sum_j w'_j \chi'_j + \sin(\varphi_0 - \varphi_A) \sum_j w''_j \chi''_j \quad (2.70)$$

Il peut être exprimé à partir des intensités I et I_0 qui sont en pratique l'intensité mesurée expérimentalement et le profil lisse de diffraction anormale.

$$\chi_{\mathbf{Q}} = S_D \frac{I - I_0}{I_0} \quad (2.71)$$

$$S_D = \frac{f_A^0 |F_0|}{2 \Delta f''_{0A} |F_A|}, \quad \tan(\varphi_0 - \varphi_A) = \frac{|F_T| \cos(\varphi_T - \varphi_A) + |F_A| \frac{f'_{0A}}{f_A^0}}{|F_T| \sin(\varphi_T - \varphi_A) + |F_A| \frac{f''_{0A}}{f_A^0}} \quad (2.72)$$

Le facteur de normalisation S_D et la différence de phase $\varphi_0 - \varphi_A$ dépendent des paramètres cristallographiques $\varphi_T - \varphi_A$, $|F_A|$, $|F_T|$ et $|F_0|$ pour un vecteur de diffusion \mathbf{Q} donné qui correspond à un point de l'espace réciproque (h,k,l).

Ces paramètres sont mesurables et peuvent être extraits d'une analyse MAD décrite précédemment (cf. 2.5.1) ou calculés si l'on connaît la structure cristallographique.

Formalisme des chemins de diffusion En utilisant le formalisme des chemins développé pour l'analyse des oscillations EXAFS (cf. 2.4.3), il est possible d'étendre au plan complexe l'expression de χ^{EXAFS} (eq. 2.53) pour exprimer une *structure fine complexe* pour un atome résonant A_j dans un environnement atomique [Stragier 1992] :

$$\tilde{\chi}_j = \chi'_j + i\chi''_j = - \sum_{\gamma=j}^{\Gamma} \frac{N_{\gamma_j} f_{\gamma_j}(k) e^{-2k^2 \sigma_{\gamma_j}^2}}{k R_{\gamma_j}^2} e^{i(2k R_{\gamma_j} + \delta_{\gamma_j}(k))} \quad (2.73)$$

Dans cette expression, k est le nombre d'onde du photo-électron relié à son énergie cinétique exprimée comme la différence entre l'énergie du photon incident E et l'énergie de liaison atomique E_0 par la relation $k = \sqrt{\frac{2m_e(E-E_0)}{\hbar^2}}$. A chaque chemin de diffusion γ_j de multiplicité N_{γ_j} pour un atome absorbeur j est associé une amplitude de rétrodiffusion f_{γ_j} (facteur de diffusion effectif), sa distance effective à l'atome absorbeur R_{γ_j} , le désordre quadratique moyen à cette distance σ_{γ_j} et un facteur de phase δ_{γ_j} qui dépend du type d'atome diffusé.

Ainsi $\chi^{\text{DAFS}} = \tilde{\chi}$ est la généralisation complexe du χ^{EXAFS} standard, ils sont reliés par la relation $\chi^{\text{EXAFS}}(E) = \text{Im}[\chi^{\text{DAFS}}(\mathbf{k} = \mathbf{k}', E)]$. Par conséquent, les oscillations DAFS ont une forme $-\cos[2kR_j + \delta_j(k)] + i\sin[2kR_j + \delta_j(k)]$ alors que les oscillations EXAFS sont de la forme $\sin[2kR_j + \delta_j(k)]$.

Au premier ordre, si l'on reprend l'équation 2.70 et l'expression 2.73, on peut exprimer $\chi_{\mathbf{Q}}$ comme⁸ :

$$\chi_{\mathbf{Q}}(k) = \sum_{j=1}^{N_A} \frac{|F_{A_j}|}{|F_A|} \sum_{\gamma=1}^{\Gamma} \frac{N_{\gamma_j} f_{\gamma_j}(k) e^{-2k^2 \sigma_{\gamma_j}^2}}{k R_{\gamma_j}^2} \sin\left(2k R_{\gamma_j} + \delta_{\gamma_j}(k) + \varphi_0(k) - \varphi_j - \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.74)$$

Dans le cas d'un matériau homogène, le photo-électron sonde un environnement atomique local similaire pour chacun des atomes résonants j , on peut supposer que les chemins de diffusions empruntés sont identiques et donc $\forall j, f_{\gamma_j} = f_{\gamma}, R_{\gamma_j} = R_{\gamma}$ et $\delta_{\gamma_j} = \delta_{\gamma}$. On peut alors simplifier la somme sur tous les atomes anomaux et

8. On utilise la relation $\cos(a+b) = \cos(a)\cos(b) - \sin(a)\sin(b)$ avec $a = \varphi_0 - \varphi_{A_j}$ et $b = 2kR_{\gamma_j} + \delta_{\gamma_j}(k)$ puis $\cos(x) = \sin(x - \pi/2)$ pour exprimer $\chi_{\mathbf{Q}}$ comme une somme de sinusoides

obtenir une expression de $\chi_{\mathbf{Q}}$ très proche de celle de l'EXAFS :

$$\chi_{\mathbf{Q}}(k) = \sum_{\gamma} \frac{N_{\gamma} f_{\gamma}(k) e^{-2k^2 \sigma_{\gamma}^2}}{k R_{\gamma}^2} \sin \left(2k R_{\gamma} + \delta_{\gamma}(k) + \varphi_0(k) - \varphi_A - \frac{\pi}{2} \right) \quad (2.75)$$

Il est alors possible d'utiliser les programmes d'analyse des oscillations EXAFS, la seule différence réside dans l'introduction d'un déphasage cristallographique $\Delta\Phi = \varphi_0(k) - \varphi_A - \frac{\pi}{2}$.

Simulation *ab initio* des structures fines d'absorption et de diffraction anormale.

Nous présentons une méthode pour calculer la section efficace liée aux processus d'absorption ou de diffraction anormale. A partir de structures cristallographiques modèles, nous construisons dans un premier temps des agrégats d'atomes. Dans un second temps, des positions atomiques plus réalistes sont calculées avec une méthode de minimisation de l'énergie. Enfin, nous utilisons le code FDMNES pour calculer les spectres XANES aux seuils d'absorption des atomes résonants de l'agrégat. A ce jour, FDMNES est le seul programme offrant la possibilité de calculer les structures fines en condition de diffraction (DAFS) directement à partir de modèles numériques d'amas atomiques. Nous avons établi une méthode basée sur la construction d'une super-maille élémentaire pour calculer les spectres de différentes configurations atomiques.

Sommaire

3.1	Simulation des spectroscopies d'absorption	68
3.2	Paramètres de base du calcul FDMNES	71
3.2.1	Utilisation de FDMNES à travers un exemple simple	72
3.2.2	Rayon d'intégration	73
3.2.3	Convolution et niveau de Fermi	77
3.3	Orientation de la polarisation du faisceau incident par rapport au cristal	79
3.3.1	Polarisation et XAFS	79
3.3.2	Polarisation en condition de diffraction	80
3.4	Du cluster d'atomes aux spectres DAFS	82
3.4.1	Construction d'une super-maille élémentaire $4 \times 4 \times 4$	82
3.4.2	Relaxation des positions par minimisation de l'énergie	84
3.4.3	Intégration dans FDMNES	85

3.1 Simulation des spectroscopies d'absorption

La simulation des spectroscopies d'absorption X fait l'objet de développements constants depuis de nombreuses années. Nous l'avons vu dans le chapitre 2.4 précédent, le cadre théorique est posé depuis les années 70 [Sayers 1971, Dill 1974]. La plupart des programmes existant sur le marché utilisent la théorie de la diffusion multiple, nous devons à C. R. Natoli son application à l'absorption X [Natoli 1980]. Outre Feff [Ankudinov 1998] qui est le plus utilisé dans la communauté, il existe une myriade de codes permettant de simuler les spectres XAFS. Le tableau 3.1 en donne une liste non exhaustive.

Nom	Auteur	Méthode	Cluster	MT	FP	Fit	Relax
CONTINUUM	Natoli	MST	✓	✓			
MXAN	Benfatto	MST	✓	✓		✓	
FEFF8	Rehr, Ankudinov	MST	✓	✓			
STROBE	Saint-Amant et al.	LCAO	✓		✓		✓
FDMNES	Joly	MST FDM	✓	✓	✓	✓	
PARATEC	Cabaret	Pseudo Pot. + Ondes planes			✓		✓
PY-LMTO	Antonov et al.			✓			✓
WIEN2K	Blaha et al.	LAPW			✓		✓
SPRKKR	Ebert et al.	KKR			✓		

TABLE 3.1 – Logiciels permettant de simuler les spectres d'absorption. MT : Potentiel de type Muffin-tin, FP : Potentiel de forme libre, Cluster : Calculs à partir d'agrégat, Fit : Permet l'optimisation de certains paramètres par comparaison avec l'expérience, Relax : Optimisation des distances atomiques par minimisation de l'énergie. Méthodes de calcul : diffusion multiple (MST), éléments finis (FDM), combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) et méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)

FDMNES est le seul code permettant de calculer les structures fines en condition de diffraction (DAFS), cet atout allié à la remarquable efficacité du code ainsi qu'à la disponibilité de Y. Joly -son auteur- au sein de la communauté scientifique grenobloise ont largement contribué à notre choix d'utiliser ce programme.

La base de la simulation de la section efficace d'absorption ou de diffusion résonante passe par le calcul des amplitudes de diffusion atomique ou facteur de diffusion qui caractérise l'interaction (cf chap. 2.2.3). Pour faire simple, il s'agit de calculer les

éléments de matrice $\langle f|\hat{O}|i\rangle$ permettant de passer d'un état initial $|i\rangle$ à un état final $|f\rangle$ à travers l'opérateur \hat{O} (H_{I1} ou H_{I2} voir partie 2.2.1)[Joly 2001, Joly 2012].

Les états initiaux sont relativement simples à calculer car ils correspondent à des états atomiques de coeur, localisés autour de l'atome absorbeur décrit comme un atome hydrogénoïde : ils seront calculés en résolvant l'équation de Schrödinger dans cette région de petit rayon où le potentiel est supposé de symétrie sphérique. Le développement en harmonique sphérique est particulièrement indiqué. Dans une approche mono-électronique, les opérateurs de transition s'expriment à travers l'hamiltonien d'interaction qui se développe simplement dans l'approximation dipolaire (voir partie 2.2.4). Ce développement est bien souvent suffisant pour les seuils K ou L des éléments lourds ($Z \gtrsim 26$, le gallium et d'indium par exemple). Certaines corrections multi-électroniques seront à prendre en compte pour le calcul des seuils L_{III} ou L_{II} les éléments $3d$ de transition pour lesquels les états d sont étendus. Il est également envisageable de résoudre la structure électronique dans son état excité pour plus de précision, la théorie de la fonction de Green avec équation de Bethe et Salpeter ou la théorie de la fonctionnelle densité dépendant du temps (TDDFT) peuvent être utilisées [Joly 2009].

Le calcul des états finals $|f\rangle$ ou intermédiaires est la partie la plus difficile du travail. En effet, la fonction d'onde de ces états s'étend sur une région plus étendue. Elle est donc sensible à l'environnement relativement lointain de l'atome absorbeur et fait donc intervenir un potentiel non sphérique compliqué à calculer. Deux approches *ab initio* existent pour résoudre l'équation de Schrödinger : les différences finies et la diffusion multiple. Toutes deux reposent sur la théorie de la fonctionnelle densité en utilisant l'approximation de la densité locale. Dans ce formalisme, le potentiel ne dépend que de la densité électronique locale et de l'énergie du photo-électron.

Théorie de la fonctionnelle densité Le calcul de la structure électronique d'un système à plusieurs corps passe par la résolution de l'équation de Schrodinger. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques considérés comme fixes et simplifie déjà grandement le problème. L'équation de Schrodinger multi-électronique est alors de la forme :

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{U}]\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Avec \hat{T} l'opérateur énergie cinétique, \hat{V}_{ext} le potentiel externe et \hat{U} le potentiel d'interaction électron-électron. Il reste alors à calculer la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ qui dépend de la position des N électrons du système ($3N$ variables) mais également des $N \times N$ interactions multi-électronique via \hat{U} . Le temps de calcul est alors rédhibitoire dès que N est grand.

Une alternative est de considérer une nouvelle variable, la densité électronique $n(\mathbf{r})$ définie comme :

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.2)$$

Dans ce formalisme, on remplace ainsi la fonction d'onde multiélectronique à $3N$ variables par une fonctionnelle ne dépendant plus que des 3 coordonnées de l'espace : la densité électronique.

L'opérateur d'interaction électron-électron s'exprime alors comme la somme d'un potentiel Coulombien de répulsion électronique (potentiel de Hartree) et du potentiel d'échange-corrélation qui ne dépendent que de $n(\mathbf{r})$.

$$V(\mathbf{r}, E) = V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(n(\mathbf{r}), E) \quad (3.3)$$

Les différentes approximations sont alors relatives au potentiel d'échange-corrélation que l'on considère, l'approximation de la densité locale (LDA) en prenant en compte le spin (LSDA) et l'approximation des gradients généralisée (GGA) sont les plus courantes.

Méthode des différences finies Si la méthode des différences finies est la plus simple et la plus précise, c'est la plus coûteuse en temps de calcul. Elle consiste à effectuer un maillage dense de l'espace réel et à résoudre l'équation de Schrödinger discrétisée sur chacun des n points du maillage. En pratique, le calcul est réalisé pour tous les points à l'intérieur d'un rayon d'intégration de l'ordre de $R = 5 \text{ \AA}$ autour de l'atome absorbeur. Il faut alors résoudre un système de n équation à n fonctions d'ondes ψ_n inconnues ; on comprend alors que la résolution d'un tel système demande des moyens informatiques considérables.

En pratique et pour limiter le temps de calcul, on distingue trois régions. Dans la zone inter-atomique, le problème est traité en différences finies. Près des noyaux atomiques, là où l'énergie cinétique des électrons varie de manière importante, le nombre de points nécessaires à l'obtention d'un maillage suffisamment dense pour décrire de telles variations est rédhibitoire. FDMNES conserve donc une petite sphère centrée sur chacun des atomes, de rayon R_{mtg} , à l'intérieur de laquelle un développement en harmonique sphérique est employé. Dans la zone inter-atomique, le problème reste traité en différences finies. Hors de la sphère d'intégration de rayon R , le potentiel est supposé constant.

Théorie de la diffusion multiple Dans l'approche de la diffusion multiple, le problème est posé en termes de diffusion du photo-électron. Partout dans l'espace, les solutions de l'équation de Schrödinger s'expriment comme la somme d'une onde incidente et d'une onde diffusée. Les amplitudes de diffusions atomiques sont calculées par continuité entre la solution de l'équation de Schrödinger radiale dans chaque atome supposé de symétrie sphérique et la zone interstitielle où le potentiel est supposé constant. Quant il y a plusieurs atomes, on additionne toutes les ondes diffusées par les atomes voisins. L'onde émise par l'atome que l'on considère s'écrit alors comme une fonction des amplitudes de diffusion multiple.

Hormis le gain en temps de calcul, l'intérêt de cette approche repose sur le développement en chemins de diffusion. Si l'on connaît les amplitudes de diffusion

effectives associées à chaque chemin de diffusion possible, il est possible d'optimiser les paramètres géométriques de ces chemins par affinement aux données expérimentales. Cette méthode est très utile pour l'analyse des spectres EXAFS. Un outil puissant est la combinaison du calcul des facteurs de diffusion effectifs pour chacun des chemins avec le code Feff [Ankudinov 1998, Cross 1998] puis l'affinement avec le code feffit [Newville 2001] développé par M. Newville et intégré dans une suite logicielle conviviale Horae (Athena, Artemis) [Ravel 2005].

3.2 Paramètres de base du calcul FDMNES

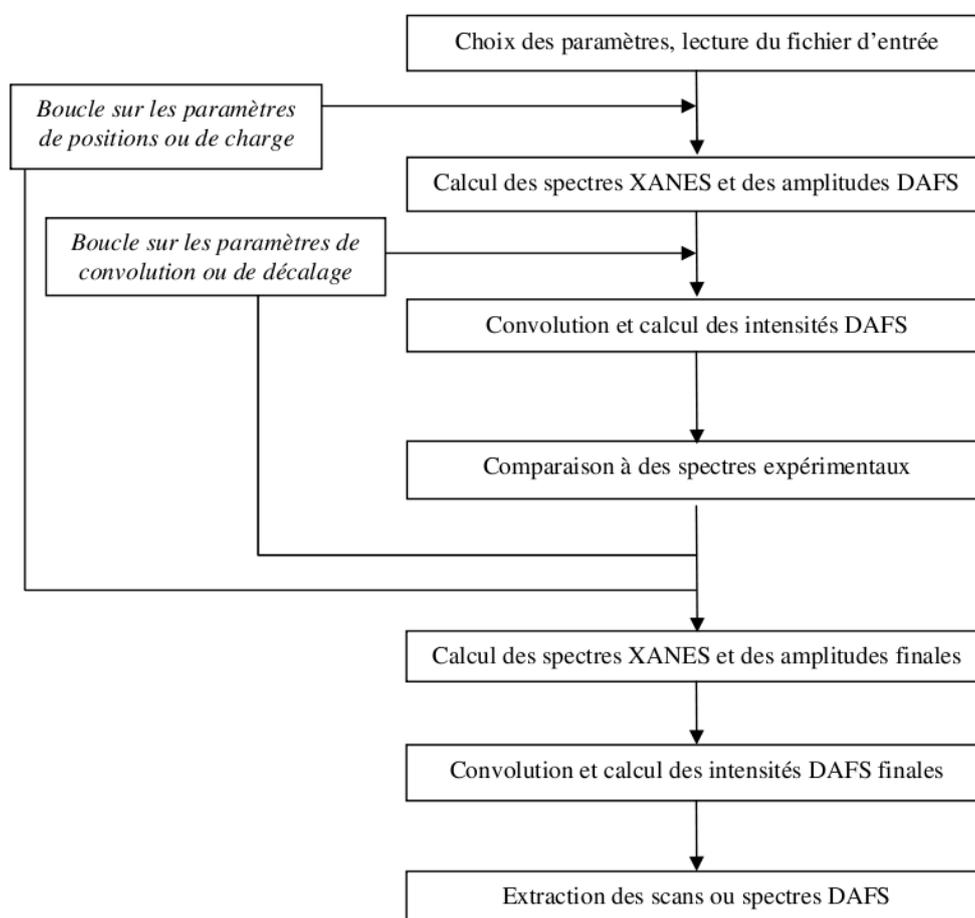


FIGURE 3.1 – Représentation de l'algorithme décrivant les principales étapes du calcul d'un spectre XAFS ou DAFS réalisé avec FDMNES

3.2.1 Utilisation de FDMNES à travers un exemple simple

Fichier d'entrée FDMNES est lancé par un fichier de commande, *fdmfile.txt* par défaut qui effectue une lecture des paramètres inscrits dans un fichier d'entrée (*gan.inp* par exemple) et fait appel à l'exécutable (*fdmnes.exe* sous windows, probablement */bin/fdmnes* sous linux). Voici un exemple simple de simulation au seuil K du Ga pour un cristal parfait de GaN :

```
! Fdmnes indata file
! Calculation of DAFS for the Ga K-edge in hexagonal GaN
! out of plane diffraction 101
! Green method, small cluster

Filout
  InGaN/basic/GaN
Edge
  K
Range
  -20. 1 50. 2. 600.
Radius
  5.0
Green
RXS
  1 0 1 1 1 0.
Crystal
  3.189      3.189      5.186 90. 90. 120.
31 0.0      0.0      0.0
31 0.33333333 0.66666667 0.5
7 0.00     0.00     0.375
7 0.33333333 0.66666667 0.875

Convolution

End
```

Dans ce script, une structure GaN est définie avec le mot clef "Crystal" avec les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) et les positions des atomes dans la maille hexagonale wurtzite (Z, x, y, z , voir partie 1.1.2). Le calcul est réalisé au seuil K (Edge K) du premier atome de la liste, ici $Z=31$ correspond au gallium. La gamme en énergie s'étend de -20 eV à +600 eV par rapport à l'énergie du seuil (10367 eV). Le pas en énergie est variable : on utilise un pas petit proche du seuil (0.5-1 eV) où les variations d'intensité sont importantes et un pas plus grand (2-5 eV) dans la partie étendue où les variations sont moins brutales (à partir de 50-100 eV au delà du seuil). Dans cet exemple, le pas est de 1 eV entre -20 et 50 eV puis de 2 eV entre 50 et 600 eV. Le rayon d'intégration total autour de l'absorbeur est de $R=5 \text{ \AA}$. La méthode de calcul utilisée est la diffusion multiple avec un potentiel de type muffin-tin (mot clef "Green") (R_{mtg} de l'ordre de 0.8-1.1 \AA). La diffraction anormale est calculée avec le mot clef "RXS" suivi de la réflexion et des paramètres décrivant la polarisation du faisceau (direction [101], 1 1 correspond à une polarisation entrante et sortante

perpendiculaire au plan de diffraction ($\sigma \sigma$) et 0 l'azimut (angle entre le plan de diffraction et la polarisation projeté sur le plan réticulaire, 0 en configuration $\sigma \sigma$). Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure 3.2.1. L'accord avec les courbes expérimentales correspondant aux nanofils GaN relaxés de structure wurtzite est très correct. Dans cet exemple, seul un calcul est effectué car tous les atomes de gallium de la maille sont dans des positions équivalentes, ce calcul correspond à la densité électronique autour d'un absorbeur gallium.

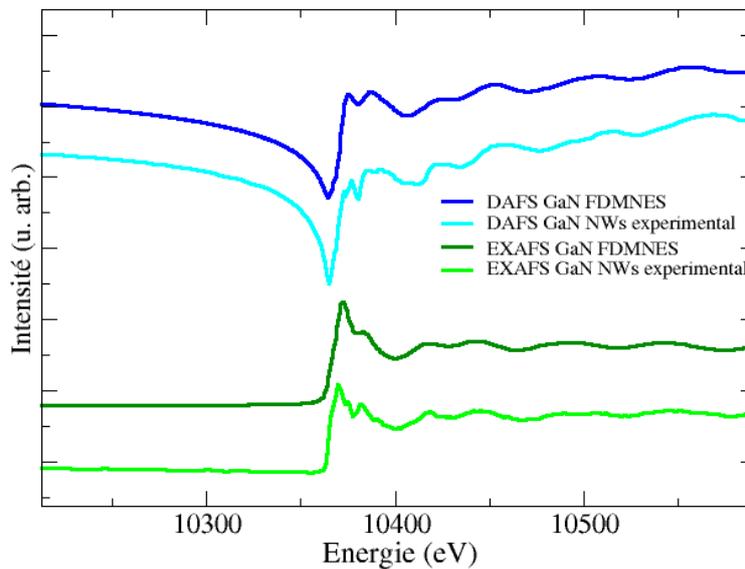


FIGURE 3.2 – Simulation FDMNES et spectres expérimentaux XAFS (fluorescence normalisée à f'') et DAFS mesurés sur la réflexion $(10\bar{1}1)$ de nanofils GaN relaxés, de structure Wurtzite.

3.2.2 Rayon d'intégration

Un paramètre important du calcul est le rayon que l'on considère pour la sphère de calcul, défini sous le mot clef "Radius" (à ne pas confondre avec R_{mtg} qui est le rayon du potentiel de type muffin-tin). Cette valeur définit le volume de l'espace dans lequel le potentiel est calculé (en dehors il est supposé constant). Plus ce rayon est grand, plus le temps de calcul est long. Il s'agit donc de trouver la plus petite valeur qui permette la convergence du calcul.

Reprenons l'exemple précédent : l'amas atomique correspondant au cristal GaN défini précédemment correspond aux positions atomiques suivantes :

Atom positions in order, in the internal R2 bases

Chapitre 3. Simulation *ab initio* des structures fines d'absorption et de
70 diffraction anormale.

Z	posx	posy	posz	!	dista	ia
31	0.000000	0.000000	0.000000	!	0.000000	1
7	0.000000	0.000000	1.944750	!	1.944750	2
7	1.594500	-0.920585	-0.648250	!	1.951957	3
7	-1.594500	-0.920585	-0.648250	!	1.951957	4
7	0.000000	1.841170	-0.648250	!	1.951957	5
31	1.594500	-0.920585	2.593000	!	3.180182	6
31	1.594500	-0.920585	-2.593000	!	3.180182	7
31	-1.594500	-0.920585	2.593000	!	3.180182	8
31	-1.594500	-0.920585	-2.593000	!	3.180182	9
31	0.000000	1.841170	2.593000	!	3.180182	10
31	0.000000	1.841170	-2.593000	!	3.180182	11
31	-1.594500	-2.761755	0.000000	!	3.189000	12
31	-3.189000	0.000000	0.000000	!	3.189000	13
31	1.594500	-2.761755	0.000000	!	3.189000	14
31	-1.594500	2.761755	0.000000	!	3.189000	15
31	3.189000	0.000000	0.000000	!	3.189000	16
31	1.594500	2.761755	0.000000	!	3.189000	17
7	0.000000	0.000000	-3.241250	!	3.241250	18
7	-1.594500	-2.761755	1.944750	!	3.735207	19
7	-1.594500	2.761755	1.944750	!	3.735207	20
7	-3.189000	0.000000	1.944750	!	3.735207	21
7	3.189000	0.000000	1.944750	!	3.735207	22
7	1.594500	-2.761755	1.944750	!	3.735207	23
7	1.594500	2.761755	1.944750	!	3.735207	24
7	0.000000	-3.682340	-0.648250	!	3.738965	25
7	3.189000	1.841170	-0.648250	!	3.738965	26
7	-3.189000	1.841170	-0.648250	!	3.738965	27
31	3.189000	1.841170	2.593000	!	4.503696	28
31	3.189000	1.841170	-2.593000	!	4.503696	29
31	0.000000	-3.682340	2.593000	!	4.503696	30
31	0.000000	-3.682340	-2.593000	!	4.503696	31
31	-3.189000	1.841170	2.593000	!	4.503696	32
31	-3.189000	1.841170	-2.593000	!	4.503696	33
7	-1.594500	-2.761755	-3.241250	!	4.547023	34
7	1.594500	-2.761755	-3.241250	!	4.547023	35
7	-3.189000	0.000000	-3.241250	!	4.547023	36
7	1.594500	2.761755	-3.241250	!	4.547023	37
7	3.189000	0.000000	-3.241250	!	4.547023	38
7	-1.594500	2.761755	-3.241250	!	4.547023	39
7	1.594500	-0.920585	4.537750	!	4.897048	40
7	-1.594500	-0.920585	4.537750	!	4.897048	41
7	0.000000	1.841170	4.537750	!	4.897048	42
7	4.783500	-0.920585	-0.648250	!	4.914222	43
7	3.189000	-3.682340	-0.648250	!	4.914222	44
7	-3.189000	-3.682340	-0.648250	!	4.914222	45
7	1.594500	4.602925	-0.648250	!	4.914222	46
7	-1.594500	4.602925	-0.648250	!	4.914222	47
7	-4.783500	-0.920585	-0.648250	!	4.914222	48

Dans cet exemple, le type d'atome est indiqué à travers son numéro atomique Z , ses coordonnées suivent (position en x y et z) et "*dista*" indique sa distance à l'atome absorbeur placé en $x=0.0$, $y=0.0$ et $z=0.0$. Il est intéressant de remarquer que l'on retrouve une distance $Ga - N$ dans la direction $[00.1]$ légèrement contractée par rapport aux trois autres, caractéristique de la structure hexagonale compacte non parfaite avec $c/a \neq 8/3$.

Les atomes autour de l'absorbeur se répartissent en différentes couronnes :

1. 4 atomes N à 1.95 Å
2. 12 atomes Ga à 3.18 – 3.19 Å
3. 10 atomes N à 3.24 – 3.74 Å
4. 6 atomes Ga à 4.50 Å
5. 6 atomes N à 4.55 Å
6. etc

La figure 3.3 montre l'influence du rayon d'intégration sur la forme des spectres calculés. Le premier spectre pour $R = 1$ Å ne prend en compte que l'atome absorbeur ou résonant de gallium, aucune structure n'apparaît et les spectres correspondent à ceux d'un atome isolé. Pour $R = 2$ Å et $R = 3$ Å, la première et la deuxième couronne sont prises en compte, l'allure des spectres se structure. Des structures plus fines apparaissent dès $R = 4$ Å qui équivaut à prendre en compte les 12 atomes de gallium premiers voisins métalliques et la troisième couronne composée d'atomes N. Le calcul converge enfin pour $R = 5$ Å, les spectres obtenus pour $R = 6$ Å et $R = 7$ Å n'évoluent plus. Retenons ici que l'essentiel du signal provient des premières couronnes d'atomes d'azote et de métal. Par la suite et notamment lorsque l'on relaxe les positions atomiques dans le cas d'un alliage ternaire, les positions relaxées ne sont pas si éloignées du cas du cristal parfait et un rayon d'intégration de 5 Å contribue toujours à inclure les atomes des 5 premières couronnes décrites plus haut.

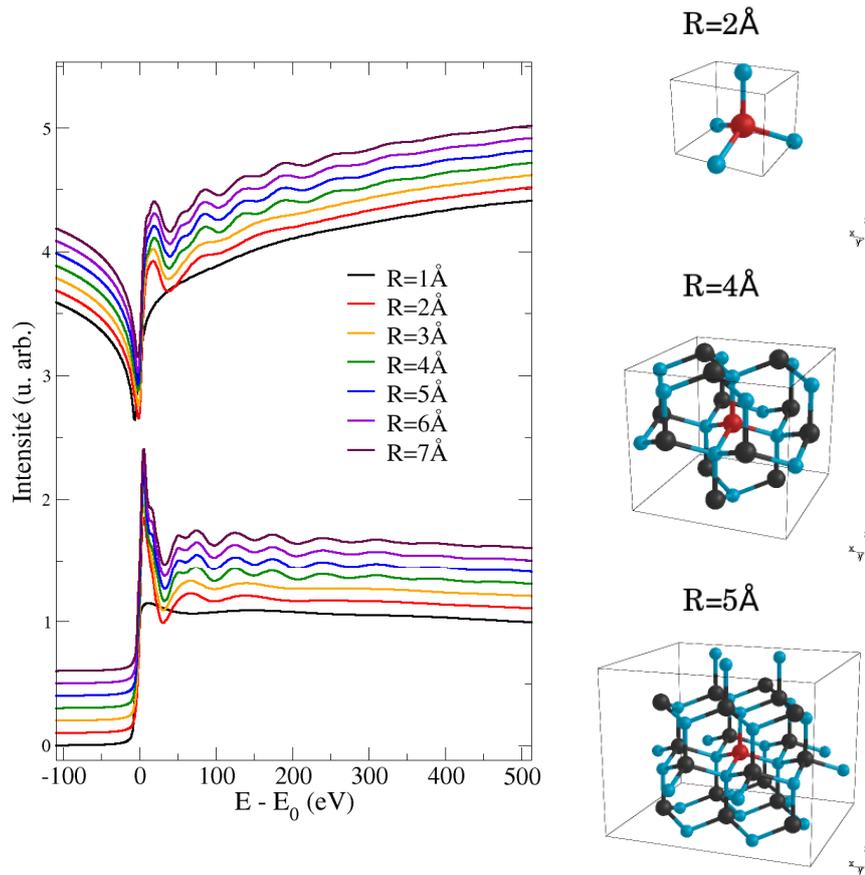


FIGURE 3.3 – Simulation de spectres XAFS et DAFS (réflexion 10.1) d'un cristal parfait de GaN de structure wurtzite pour des sphères d'intégration de rayon R de plus en plus grand : le calcul converge à partir d'un rayon de 5 Å.

3.2.3 Convolution et niveau de Fermi

Pour obtenir une simulation de la section efficace d'absorption ou de diffraction anormale (calcul des spectres XAFS ou DAFS), le programme FDMNES effectue une convolution de la densité d'état électronique projetée sur les niveaux autorisés par la transition (règle de sélection optique : différence de moment entier unitaire) et élimine les états occupés (en dessous du niveau de Fermi) Pour la diffraction anormale, il effectue la sommation sur les états finals inoccupés puis calcule l'intensité de la réflexion. Cette convolution est faite par une lorentzienne et dépend de la largeur du niveau de coeur (Γ_{hole}) et de la largeur des niveaux d'arrivée. La largeur de convolution dépend de l'énergie, elle est décrite par une fonction arctangente du type :

$$\Gamma = \Gamma_{hole} + \Gamma_m \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left[\frac{\pi}{3} \frac{\Gamma_m}{E_{Larg}} \left(e - \frac{1}{e^2} \right) \right] \right) \quad (3.4)$$

avec $e = \frac{E - E_F}{E_{cent}}$ où Γ_m , E_{cent} et E_{Larg} sont respectivement la largeur maximum à haute énergie du niveau d'arrivée, le centre et la largeur de la fonction arctangente. La pente au point d'inflexion de l'arctangente est Γ_m/E_{Larg} .

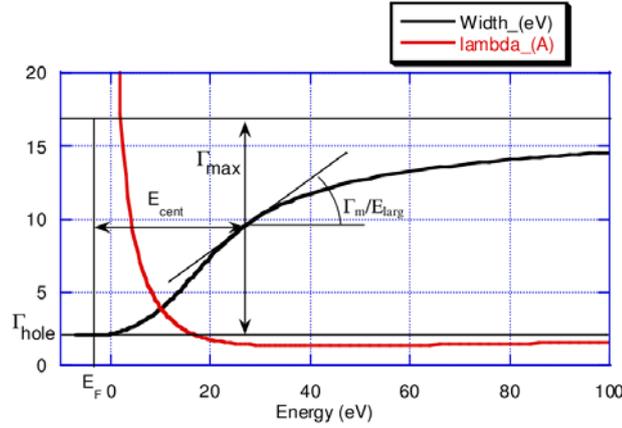


FIGURE 3.4 – Courbe décrivant la convolution appliquée aux spectres d'absorption calculés pour modéliser la largeur du niveau de coeur et des états finaux.

Cette convolution est introduite par le mot clef "*Convolution*", par défaut $E_{cent} = 30$ eV, $E_{Larg} = 30$ eV et $\Gamma_m = 15$ eV. L'influence de E_{cent} et Γ_m est illustrée par la figure 3.5. Les états en-dessous du niveau de Fermi sont occupés. La section efficace est donc mise à zéro, avant la convolution. Par défaut, ce niveau est mis à -5 eV mais il peut être modifié *via* le mot clef "*Efermi*" et permet de simuler le décalage du niveau de coeur. En pratique, nous obtenons un résultat proche de l'expérience au seuil L_3 pour un jeu de valeurs : $E_{cent} = 80$ eV, $E_{Larg} = 30$ eV et $\Gamma_m = 15$ eV et un niveau de Fermi placé à -6 eV. Les seuils à haute énergie sont plus réalistes avec Γ_m plus petit (≈ 10 pour le seuil K du Gallium et ≈ 5 pour le seuil K de l'Indium).

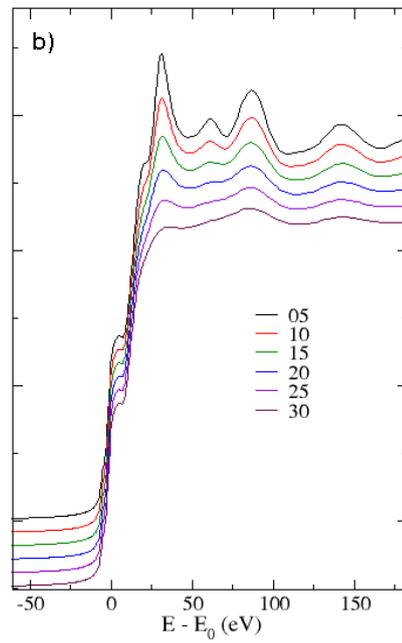
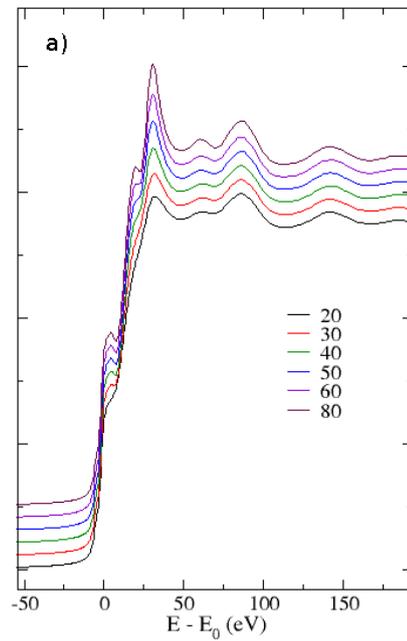


FIGURE 3.5 – Influence des paramètres régissant la convolution sur les spectres calculés pour un alliage InGaN : évolution en fonction de E_{cent} pour $E_{Larg} = 30$ eV et $\Gamma_m = 15$ eV (a) et en fonction de Γ_m pour $E_{cent} = 30$ eV et $E_{Larg} = 30$ eV (b).

3.3 Orientation de la polarisation du faisceau incident par rapport au cristal

La dépendance des spectres d'absorption X avec la polarisation du faisceau a été considérée dès les premières expériences de spectroscopie. Cooksey est le premier à suggérer que les spectres dépendent de la direction de la polarisation par rapport aux axes du cristal [Cooksey 1933]. La dépendance angulaire de l'absorption X est directement reliée aux symétries présentes au sein de la structure cristallographique, elle peut être obtenue à partir de la théorie des groupes [Alexander 1963].

Si l'on revient sur l'expression du facteur de diffusion associé au processus d'absorption établie dans la partie 2.2.2, le développement de l'hamiltonien d'interaction H_{I1} dans l'approximation dipolaire fait intervenir le produit scalaire $\mathbf{r}_j \cdot \vec{\varepsilon}_\mu$ qui traduit cette dépendance. Prenons le cas d'une orbitale p_z , si la polarisation du faisceau X est orientée selon z , la probabilité de transition est maximale.

La situation devient plus complexe encore si l'on considère les transitions magnétiques dipolaires, les transitions électriques quadripolaires et supérieures. Le facteur de diffusion atomique s'écrit alors comme un tenseur et chacune des composantes régit la dépendance angulaire de l'absorption X [Brouder 1990].

Le rayonnement synchrotron a une polarisation linéaire, parallèle à l'orbite planaire de l'électron dans l'anneau de stockage. Il est donc indispensable de prendre en compte cette propriété des rayons X pour la simulation des spectres XANES.

3.3.1 Polarisation et XAFS

Le XANES est sensible à l'environnement local des atomes résonants mais il fait la moyenne sur tous les sites cristallographiques. La dépendance à la polarisation dépend donc des symétries du cristal. Un cristal cubique est anisotrope et l'absorption X ne dépend pas de la polarisation sauf transitions magnétiques ou quadripolaire. Par contre, lorsque l'on s'intéresse à des structures non cubiques comme la wurtzite, il est indispensable de prendre en compte la polarisation du faisceau X incident.

Soit α l'angle entre la direction de polarisation et la direction des voisins, la dépendance est en $\cos^2(\alpha)$ pour un seuil K ou L_I qui fait intervenir des états p . Pour les seuils L_{III} et L_{II} , la dépendance angulaire est plus compliquée car elle fait intervenir des états s et d , elle s'exprime comme la somme d'un terme isotrope et d'un terme angulaire en $(3\cos^2(\alpha) - 1)$ [Brouder 1990].

FDMNES permet de définir la polarisation du faisceau incident en fonction des axes cristallographiques du cristal. On utilise pour cela le mot clef "*Polarize*" comme suit, pour les deux directions $a = [100]$ et $b = [010]$ dans le plan et $c = [001]$ hors du plan :

`Polarize`

1.0 0.0 0.0
 0.0 1.0 0.0
 0.0 0.0 1.0

Dans cet exemple on paramètre trois calcul avec chacun une polarisation des rayons X selon les directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$ du cristal.

La figure 3.6 illustre l'anisotropie de la structure wurtzite pour des échantillons de nanofils GaN. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé cette propriété pour différencier des nanofils de direction de croissance $[1\bar{1}0]$ et $[001]$. Les pics indexés I et III sont liés à des états p_z alors que le pic II fait référence aux états p_{xy} , on retrouve cette signature en orientant la polarisation selon $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}1]$ ou $[001]$.

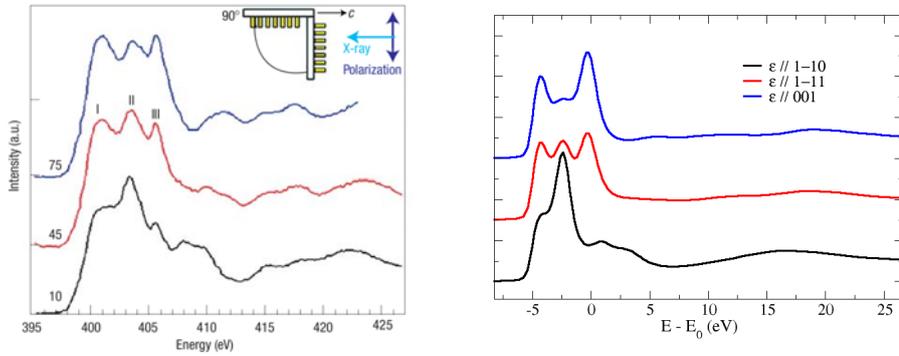


FIGURE 3.6 – Illustration de l'influence de la polarisation du faisceau de rayon X incident. Spectroscopies d'absorption X au seuil K de l'azote de nanofils GaN à différents angles d'incidences d'après [Kuykendall 2004] et simulations FDMNES pour différentes directions de polarisation incidente ($[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}1]$ ou $[001]$).

3.3.2 Polarisation en condition de diffraction

Proches d'un seuil d'absorption, les facteurs de diffusion anormale des atomes résonants f' et f'' s'expriment comme des tenseurs. Par conséquent, le facteur de structure s'exprime également comme un tenseur et la diffraction est dépendante de la polarisation [Dmitrienko 2005]. Il est donc nécessaire de connaître l'orientation de la polarisation du faisceau X incident par rapport aux axes du cristal et pour chacune des réflexions de Bragg que nous étudions.

Les processus que nous étudions ne font pas intervenir de changement de polarisation. La polarisation incidente est perpendiculaire au vecteur d'onde incident et la polarisation de sortie est perpendiculaire au vecteur d'onde sortant. Lors du processus de diffraction, la polarisation est donc perpendiculaire au plan de diffraction défini par le vecteur de diffraction \vec{Q} et le vecteur d'onde incident \vec{k}_i , on parle de configuration $\sigma - \sigma$.

Au cours de nos études, nous avons mesuré des réflexions symétriques et asymétriques, pas forcément spéculaires mais dans une configuration où l'angle du faisceau incident par rapport à la surface de l'échantillon est le même que l'angle du faisceau diffracté par rapport à la surface ($\alpha_i = \alpha_f$). Cette condition impose la condition géométrique suivante : le plan défini par la normale à la surface \vec{n} et le vecteur de diffraction \vec{Q} est perpendiculaire au plan de diffraction. En configuration $\sigma - \sigma$, la polarisation du faisceau est donc orientée selon la direction $\vec{Q} \wedge (\vec{Q} \wedge \vec{n})$.

Le calcul des spectres DAFS avec FDMNES se fait avec le mot clef *RXS* suivi de la réflexion et des paramètres définissant la polarisation. Les conditions $\sigma - \sigma$ et $\alpha_i = \alpha_f$ imposent un angle azimutal nul et se codent 1. 1. 0. (à titre d'exemple, *RXS111110* correspond au calcul de l'intensité de la réflexion 111 avec une polarisation entrante σ , une polarisation sortante σ et un azimut égal à 0).

Les cristaux que nous étudions tout au long de ce manuscrit ont une direction de croissance selon l'axe c de la wurtzite, la normale à la surface du substrat est donc colinéaire à la direction $[00l]$. La direction de la polarisation s'exprime donc dans le réseau réciproque comme $\vec{\varepsilon}' / Q_{hkl} \wedge (Q_{hkl} \wedge \vec{c}^*)$.

On peut calculer cette direction dans l'espace réciproque pour un système hexagonal :

$$\begin{aligned}
 \vec{\varepsilon}' & // (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \wedge [(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \wedge (l'\vec{c}^*)] \\
 \vec{\varepsilon}' & // -h^2(\vec{a}^* \wedge \vec{b}^*) - hk(\vec{b}^* \wedge \vec{b}^*) - hl(\vec{c}^* \wedge \vec{b}^*) + hk(\vec{a}^* \wedge \vec{a}^*) + k^2(\vec{b}^* \wedge \vec{a}^*) + kl(\vec{c}^* \wedge \vec{a}^*) \\
 \vec{\varepsilon}' & // -h^2 \frac{2c}{\sqrt{3}} \vec{c}^* - hk \frac{c}{\sqrt{3}} \vec{c}^* - hl \frac{\sqrt{3}ab}{2c} \vec{a}^* + hk \frac{c}{\sqrt{3}} \vec{c}^* + k^2 \frac{2c}{\sqrt{3}} \vec{c}^* + kl \frac{\sqrt{3}ab}{2c} \vec{b}^* \\
 \vec{\varepsilon}' & // hl \frac{\sqrt{3}ab}{2c} \vec{a}^* + kl \frac{\sqrt{3}ab}{2c} \vec{b}^* - (h^2 + k^2 + hk) \frac{2c}{\sqrt{3}} \vec{c}^* \tag{3.5}
 \end{aligned}$$

L'angle β entre le plan (\vec{a}^*, \vec{b}^*) et \vec{c}^* se déduit de l'expression 3.5 :

$$\beta = \tan^{-1} \sqrt{\frac{(h^2 + k^2 + hk) 4c^2}{l^2 3ab}} \tag{3.6}$$

Dans l'espace réel (xyz) du synchrotron centré sur l'échantillon, avec x pointant vers la source et z perpendiculaire au plan de rotation des électrons, et en notant que :

$$\vec{a}^* = \frac{2}{\sqrt{3}a} (\cos(30)\vec{x} + \sin(30)\vec{y}), \vec{b}^* = \frac{2}{\sqrt{3}a} \vec{y}, \vec{c}^* = \frac{1}{c} \vec{z} \tag{3.7}$$

il vient :

$$\vec{\varepsilon}' // hl \frac{\sqrt{3}b}{2c} \vec{x} + \left(\frac{hl}{2} + kl\right) \frac{b}{c} \vec{y} - (h^2 + k^2 + hk) \frac{2}{\sqrt{3}} \vec{c}^* \tag{3.8}$$

Cas du GaN L'application numérique donne pour les paramètres de maille du GaN les valeurs reportées dans le tableau suivant :

Reflexion	ε_h (u.r.r.)	ε_k (u.r.r.)	ε_l (u.r.r.)	Direction \approx
112	1.065	2.46	-3.465	25 $\bar{7}$
101	0.5326	0.615	-1.155	11 $\bar{2}$
105	2.663	3.075	-1.155	56 $\bar{2}$
302	3.196	3.69	-10.395	11 $\bar{4}$

TABLE 3.2 – Direction de la polarisation dans l'espace réel pour un cristal GaN avec une direction de croissance selon c perpendiculaire au substrat et pour des conditions de diffraction telles que $\alpha_i = \alpha_f$ et une interaction de type $\sigma - \sigma$.

3.4 Du cluster d'atomes aux spectres DAFS

Nous venons de voir comment calculer les sections efficaces d'absorption et de diffraction anormale pour un cristal parfait. Ces simulations sont indispensables pour fixer les paramètres de simulation comme la convolution ou le rayon de la sphère d'intégration en les comparant à des spectres d'échantillons simples de référence. L'étude de matériaux nano-structurés nécessite cependant une approche prenant en compte les écarts au cas du cristal parfait. En effet, la recherche de nouveaux matériaux dans le but d'atteindre une longueur d'onde précise (cf "green gap") passe par la synthèse d'alliages ternaires, quaternaires de nitrides, d'arséniures etc[Vurgafman 2001]. Les structures les plus efficaces, comme les empilements de puits quantiques ou les nanofils coeur-coquille, sont souvent dans un état de déformation loin du cristal parfait, les contraintes jouent alors un rôle important. Nous étudions dans ce manuscrit des échantillons d'alliages ternaires de nitrides soumis à des contraintes comme les In-GaN ou les AlGaN, il a donc été nécessaire de construire les agrégats atomiques correspondants pour calculer les spectres XAFS et DAFS associés afin d'interpréter les mesures d'absorption ou de diffraction anormale.

3.4.1 Construction d'une super-maille élémentaire $4 \times 4 \times 4$

La maille élémentaire associée aux nitrides de structure wurtzite comporte 2 atomes d'azote et 2 atomes de type III ($AouB$). La modélisation d'une structure ternaire ABN avec une maille élémentaire est impossible car seules deux positions atomiques sont associées à des atomes métalliques et les seules configurations accessibles sont A_2N_2 , B_2N_2 ou $A_1B_1N_2$.

Il est donc nécessaire de recourir à un échantillon numérique comportant un plus grand nombre d'atomes. Plusieurs approches sont possibles ; la première consiste à construire un amas d'une centaine d'atomes, positionner les atomes en respectant la stoechiométrie $x_A = 1 - x_B$ et calculer les sections efficaces comme s'il s'agissait d'une molécule. FDMNES permet ce type de calcul pour l'absorption mais il n'est pas possible de calculer la diffraction si l'on ne définit pas un cristal.

Une autre solution plus intéressante consiste à considérer une super-maille élé-

mentaire : une maille élémentaire répliquée n fois dans les trois directions cristallographiques a , b et c . Cette méthode présente l'avantage de décrire un amas d'atomes avec les paramètres cristallographiques classiques $(na, nb, nc, \alpha, \beta, \gamma)$ et il est possible de calculer avec FDMNES les sections efficaces de diffraction. A titre d'exemple, l'intensité d'une réflexion 111 pourra être calculée en considérant la réflexion nnn de la super-maille.

Nous avons fait le choix de travailler avec une super-maille $4 \times 4 \times 4$: maille wurtzite répliquée 4 fois dans les trois directions de l'espace. Cette super-maille comporte 64 mailles élémentaires et 256 atomes dont 128 atomes N et 128 atomes A/B. La modélisation d'un alliage ternaire aléatoire de composition x est faite en deux étapes : on construit tout d'abord la super-maille avec des paramètres $4a, 4b, 4c$ où a, b, c sont les paramètres de maille estimés avec la loi de Vegard pour la composition x_A ou mesurés par XRD. Ensuite, dans le cas d'une distribution aléatoire, les sites cristallographiques associés aux atomes métalliques sont remplis par des atomes A ou B par un tirage aléatoire en respectant la stoechiométrie.

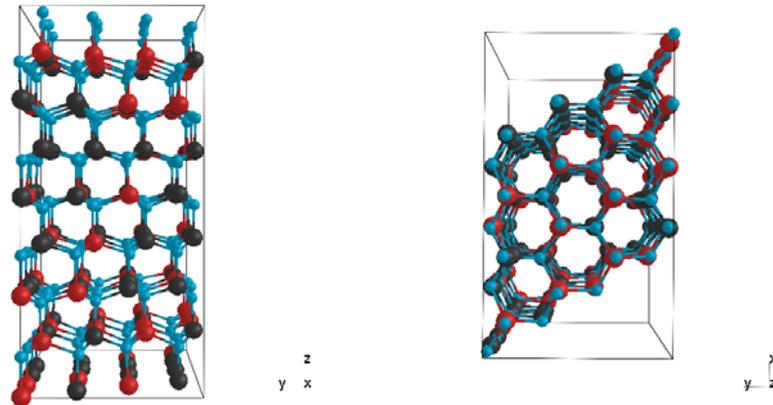


FIGURE 3.7 – Représentation d'une super-maille $4 \times 4 \times 4$ d'un alliage ternaire aléatoire d' InGaN avec $x_{\text{In}} = 0.4$. Les atomes indium sont représentés par des sphères rouges, ceux de gallium grises et ceux d'azotes bleues.

3.4.2 Relaxation des positions par minimisation de l'énergie

Au sein de la super-maille décrite au-dessus, les positions atomiques sont celles de la structure wurtzite parfaite dilatée ou comprimée en accord avec la loi de Vegard ou autre selon l'état de déformation. Pour tous les alliages dont les nitrures, cette conception est trop simpliste. Prenons le cas de l'alliage InGaN , la construction telle que décrite précédemment implique une seule et même distribution de distances atomiques, les liaisons $\text{Ga} - \text{N}$ et $\text{In} - \text{N}$ sont de même longueur par

exemple. Or, nous savons que ce n'est pas le cas, les études structurales que l'on retrouve dans la littérature montrent que les liaisons $Ga - N$ et $In - N$ dans un alliage $InGaN$ sont peu affectées par la composition [Piskorska-Hommel 2009] et restent proches de celles que l'on trouve dans GaN pur ou InN pur respectivement [Kachkanov 2006]. Des études théoriques menées avec la méthode de calcul du champ de force de valence prédisent cette distribution bimodale des distances aux premiers voisins [Mattila 1999, Takayama 2000]. Il est donc nécessaire d'ajuster les distances atomiques et donc la position de chacun des atomes pour obtenir un échantillon numérique plus réaliste. On parle alors de "relaxation du cluster" d'atome.

La relaxation des positions atomiques dans la super-maille est réalisée avec une procédure *ab initio* de minimisation de l'énergie, réalisée à volume constant et avec des conditions aux limites périodiques. Ces calculs ont été réalisés par N. A. Katcho (CEA/LITEN) avec le code VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package) [Kresse 1993, Kresse 1996].

VASP utilise la méthode du gradient conjugué pré-conditionnée, une méthode itérative pour trouver la configuration d'énergie minimale. L'énergie de l'échantillon est directement fonction des positions atomiques dans la super-maille que l'on veut optimiser. Le théorème de Hellmann-Feynman permet de relier le gradient de cette énergie à une force entre atomes : c'est cette force qui est utilisée comme critère de minimisation. Dans la configuration d'énergie minimale, les forces de Hellmann-Feynman doivent être nulles. A chaque itération, on calcule cette force en résolvant l'équation de Schrödinger dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité avec l'approximation du gradient généralisé (DFT-GGA). Le potentiel d'échange-corrélation est de type Perdew-Wang (PW91), un maillage de $2 \times 2 \times 2$ dans l'espace des k et une énergie de coupure de 350 eV sont utilisés. Les positions atomiques sont modifiées jusqu'à ce que l'on atteigne une valeur de force très petite ($\varepsilon < 0.01 eV/\text{\AA}$ pour chaque atome), signe que la configuration d'énergie minimale est atteinte.

La configuration initiale des positions atomiques correspond aux positions atomiques du cristal parfait. Ce préconditionnement présente un grand intérêt en terme de temps de calcul car il permet d'aboutir à une solution très proche de la solution exacte en seulement quelques itérations.

La figure 3.8 représente la distribution des longueurs de liaisons pour une super-maille $4 \times 4 \times 4$ d'un alliage ternaire aléatoire d' $InGaN$ avec $x_{In} = 0.4$. Après relaxation, les distances sont plus réalistes : 1.96 Å pour $Ga - N$, 2.13 Å pour $In - N$ et des distances de l'ordre de 3.20–3.40 Å pour les distances $Ga - Ga$, $In - Ga$ ou $In - In$.

3.4.3 Intégration dans FDMNES

Une fois relaxé, l'échantillon numérique est introduit dans FDMNES en définissant un cristal dont les paramètres sont $4a, 4b, 4c, \alpha, \beta, \gamma$. Les coordonnées des atomes de la super-maille, initialement en coordonnées cartésiennes pour le calcul avec VASP sont

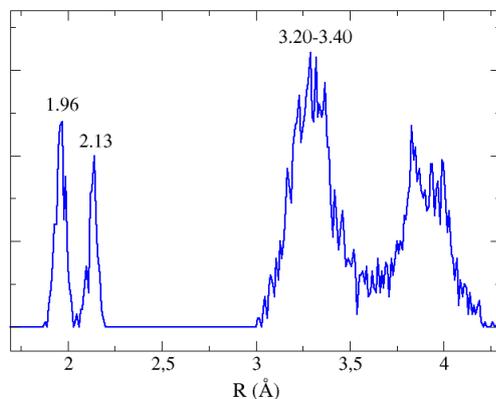


FIGURE 3.8 – Fonction de distribution de paire pour une super-maille d'un alliage InGaN avec $x_{In} = 0.4$ et une distribution aléatoire des atomes métalliques.

transformées en coordonnées hexagonales relatives au cristal défini dans FDMNES.

Le principe du calcul des sections efficaces avec FDMNES est le même que celui présenté dans la partie 3.1. Voici un exemple de fichier d'entrée :

```
! Main indata file for fdmnes
! Calculation on Nebil Dyn. Mol. InGaN clusters
! multiple scattering approach
! with convolution

Filout
  InGaN/444supercell/CALCULS/GaInN.xIn_0.40.Ga-In_random/444_GaInN_40pc_Ga-In_random_302
Edge
  K
Range
-20. 0.5 20 1 50. 2. 200. 5 600.
Radius
  5.
Green
RXS
  4 4 8 1 1 0. ! 112 in 444supercell reference
Crystal
  13.3064 13.3064 21.5360 90. 90. 120. = a, b, c, alpha, beta, gamma
31 0.0909675151349 0.165178131334 -0.00278050705795
7 0.0932492254064 0.16284276633 0.0872146638187
7 0.162508549327 0.0921045152353 0.21540026003
7 0.101301031241 0.171743828851 0.345285289747
[...]
31 0.163838542114 0.0823760260904 0.124470978826
31 0.0905922945784 0.172555809021 0.254116641902
31 0.168648388674 0.0831049598759 0.380792904903
[...]
49 0.0865886881447 0.16351390608 0.744148263373
49 0.0841023815967 0.417522685396 -0.00159774331352
```

Chapitre 3. Simulation *ab initio* des structures fines d'absorption et de diffraction anormale.

49 0.168326724719 0.331375988967 0.12735679792

```
! keywords for the convolution
Convolution
 30. 30. 10. ! E_cent E_larg Gamma_max
Estart
-100
Efermi
-6.
End
```

Les principaux paramètres sont ceux que l'on a optimisés précédemment avec des spectres de référence. Dans cet exemple, le calcul est réalisé au seuil K du premier atome de la liste (ici Gallium, $Z=31$) avec la méthode de diffusion multiple "Green" pour une sphère d'intégration de rayon $R = 5 \text{ \AA}$. L'ensemble des atomes (256) et de leurs positions apparaissent sous le mot clef "Crystal", seuls quelques uns sont montrés ici par souci de concision. Le calcul des spectres DAFS est paramétré avec le mot clef "RXS" pour la réflexion 40.4 de la super-maille qui correspond à la réflexion 10.1 de la maille hexagonale élémentaire.

Pour chacun des atomes absorbeurs présents dans la super-maille (77 gallium dans cet exemple), les sections efficaces d'absorption et de diffraction anormale sont calculées individuellement puis moyennées avant d'être convoluées. Les spectres XANES ou DAFS ainsi obtenus correspondent donc à la signature de l'environnement local moyen au sein de cet amas d'atomes.

Polarité des nanofils GaN

Nous déterminons dans ce chapitre la polarité de nanofils GaN de structure Wurtzite dont la croissance a été réalisée par épitaxie par jets moléculaires assistée plasma sur un substrat de Si(111). Nous utilisons pour cela la diffraction anormale dont la signature lève toute ambiguïté. Dans un premier temps, nous commençons par définir ce qu'est la polarité de la structure cristalline de GaN dans sa phase wurtzite. Nous illustrons à travers le calcul du facteur de structure qu'il est possible d'utiliser les contributions anormales du facteur de diffusion des atomes de gallium pour déterminer la polarité. Nous présentons dans un deuxième temps les mesures expérimentales que nous avons réalisées et leur analyse dans le formalisme de la diffraction anormale multi-longueurs d'ondes. Nous prêtons une attention particulière à la simulation des données expérimentales dans le cas où l'absorption est significative : nous discutons des influences concomitantes de la polarité, de la fluorescence et de l'absorption du matériau sur le signal mesuré. Enfin, nous proposons une explication des premiers stades de la croissance des nanofils GaN menant à une polarité azote.

Sommaire

4.1	Problématique	88
4.1.1	Polarité du GaN	88
4.1.2	Intérêts technologiques et contexte	88
4.1.3	Détermination de la polarité	90
4.2	Principe de la méthode et analyse MAD	92
4.2.1	Différence de Bijvoet et violation de la loi de Friedel	92
4.2.2	Illustration à travers le facteur de structure	94
4.2.3	Formalisme MAD	95
4.3	Détermination de la polarité	98
4.3.1	Description et préparation des échantillons	99
4.3.2	Expériences	99
4.3.3	Affinement des données expérimentales	102
4.4	Comparaison avec l'attaque chimique au KOH	106
4.5	Polarité et mécanismes de croissance des nanofils GaN	107

4.1 Problématique

Les nanostructures, dont les nanofils GaN, font depuis les années 2000 l'objet de nombreuses études. Ces études s'inscrivent dans une tendance générale à la miniaturisation de la micro-électronique mais font également apparaître des phénomènes nouveaux dus à la taille nanométrique des objets : effet Stark confiné quantique, confinement de porteurs dans les boîtes quantiques, émission de photon unique etc. La croissance de ces nano-objets s'accompagne de nouvelles stratégies de synthèse fondées sur une approche ascendante ("bottom-up"). De telles méthodes (auto-organisation, croissance spontanée, voies chimiques) nécessitent une connaissance des mécanismes en jeu dès les premiers stades de la synthèse (adhésion, désorption, diffusion, nucléation). Dans le contexte de la croissance de nanofils GaN, nous nous intéressons à la polarité qui est initiée dès la nucléation du nanofil et conservée en l'absence de domaines d'inversion. Sa détermination est donc fondamentale si l'on veut comprendre les mécanismes de nucléation de telles nano-structures.

4.1.1 Polarité du GaN

La polarité est une propriété intrinsèque des structure non-centrosymétriques. L'absence de centre de symétrie dans la structure Wurtzite (cf 1) rend les deux directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ non équivalentes. Lorsque l'on parle de polarité, on se réfère à la liaison $Ga - N$ colinéaire à la direction $[0001]$ de la maille Wurtzite. Par convention, le vecteur directeur de la direction $[0001]$ est défini par le vecteur ayant pour origine l'atome métallique (Ga) et pointant sur le premier azote voisin dans la direction de l'axe c ($[000\bar{1}]$ correspond à la direction opposée).

La figure 4.1 illustre la structure de GaN dans sa phase Wurtzite. Imaginons une coupe de ce cristal perpendiculaire à la direction $[0001]$ que nous venons de définir. La coupe selon le plan rouge est la plus favorable énergétiquement : elle laisse trois fois moins de liaisons pendantes qu'une coupe effectuée selon le plan représenté en vert. Il existe par conséquent deux types de terminaisons possibles pour un cristal de GaN selon l'axe c : un plan dense d'atomes de gallium si sa direction de croissance est $[0001]$, la structure est dite de *polarité gallium* ou un plan dense d'atomes d'azote si sa direction de croissance est $[000\bar{1}]$, la structure est dite de *polarité N*.

4.1.2 Intérêts technologiques et contexte

Influence sur la croissance L'impact de la polarité sur la croissance et les propriétés structurales des nitrures est considérable. Dans le cas de couches bidimensionnelles de nitrures d'éléments III, les différences les plus frappantes entre matériaux de polarité N et de polarité métal sont relatives à la structure. Les couches massives de GaN de polarité Ga dont la croissance est gouvernée par les conditions thermodynamiques présentent une morphologie de surface beaucoup plus lisse

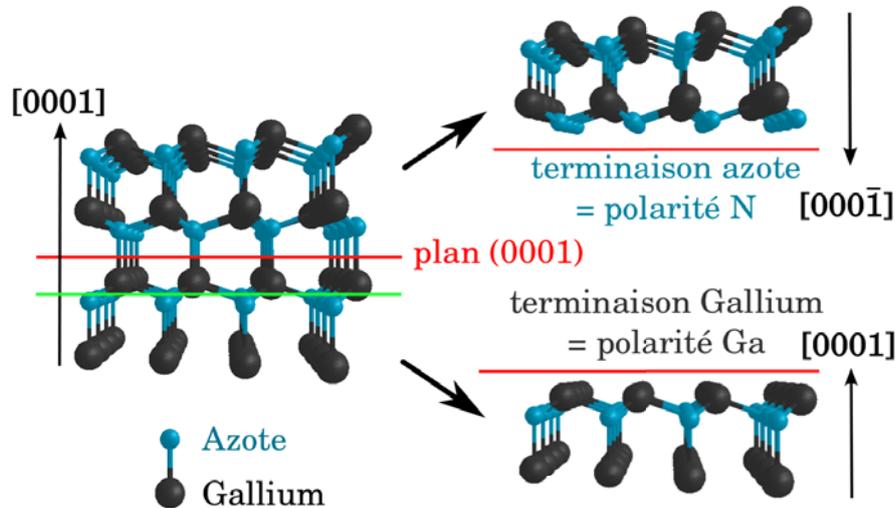


FIGURE 4.1 – Illustration de la définition de la polarité du GaN.

que les couches de polarité N qui présentent des in-homogénéités de surface importantes [Seelmann-Eggebert 1997, Li 2000]. Du point de vue de la microstructure, le GaN de polarité Ga est de qualité cristalline supérieure et présente beaucoup moins de dislocations que le GaN de polarité N [Daudin 1996, Ponce 1996, Georgakilas 2001]. Une étude en diffraction des rayons X relate une largeur à mi-hauteur des pics de diffraction jusqu'à 5 fois plus petite pour les nitrures de polarité Ga [Daudin 1997a]. Concernant les défauts ponctuels, une polarité N favorise l'incorporation d'impuretés et la présence de lacunes lors de la croissance [Sumiya 2000, Northrup 2000, Hu 2012]. Ces effets affectent de manière critique les propriétés optiques [Chichibu 2001].

Effet Stark confiné quantique (QCSE) L'absence de centre de symétrie implique une polarisation spontanée dans la maille, induisant la présence d'un champ électrique interne. Dans le cas de structures hétérogènes comme les jonctions ou les empilements de deux types de matériaux, une polarisation piézoélectrique additionnelle est créée sous l'effet des contraintes biaxiales et contribue au champ électrique total. Les différences de polarisation entre les matériaux entraînent des discontinuités du champ électrique aux interfaces (jonctions).

Cet effet entraîne une séparation des porteurs de charges (électrons et trous) susceptibles de former des gaz d'électrons bidimensionnels aux interfaces. La polarité du matériau est alors déterminante car elle fixe la direction du vecteur de polarisation et donc la nature des porteurs confinés à chaque interface [Ambacher 2000].

C'est un outil intéressant si l'on souhaite décaler l'émission d'un dispositif vers les grandes longueurs d'onde (red-shift). Malheureusement, cet effet a pour conséquence une superposition plus faible des fonctions d'onde et donc une réduction de l'efficacité radiative des dispositifs : c'est l'effet Stark confiné quantique (QCSE). La connaissance de la polarité du matériau est donc importante pour étudier cet effet dans les hétéro-structures semi-conductrices III-V.

4.1.3 Détermination de la polarité

Etat de l'art Une grande variété de méthodes expérimentales peut être utilisée pour déterminer la polarité de couches bidimensionnelles ou d'objet de grande taille : la microscopie électronique à transmission haute résolution (TEM), l'attaque chimique au KOH [Rouviere 1998, Palacios 2000, Li 2000, Li 2001], la diffraction électronique (Convergent Beam Electron Diffraction) [Ponce 1996, Rouviere 1998], la canalisation d'ions (ion channeling) [Daudin 1996], la diffraction de photoélectrons (Hemispherically Scanned x-ray Photoelectron Diffraction) [Seelmann-Eggebert 1997, Rouviere 1998], les ondes stationnaires de rayons X (X-ray Standing Wave) [Kazimirov 1998], la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) [Smith 1997, Smith 1998], la microscopie à force atomique (KPFM) [Wei 2011] ou la spectrométrie par faisceau d'ions (Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy) [Yoshikawa 2002]. La polarité du GaN massif a été largement étudiée [Georgakilas 2001, Seelmann-Eggebert 1997, Daudin 1996, Smith 1998, Kazimirov 1998] et semble dépendre de la technique de croissance, dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD) ou épitaxie par jet moléculaire (MBE). Les conditions de croissance, le type de substrat utilisé (saphir, Si(111), SiC(0001)) ainsi que l'utilisation ou non d'une couche tampon mènent à une grande disparité des résultats expérimentaux -parfois contradictoires- dans la littérature [Sumiya 2004].

Concernant les couches bidimensionnelles de GaN dont la croissance est réalisée par PA-MBE sur saphir, la polarité est déterminée par la nitruration de la surface précédant la croissance [Georgakilas 2001]. Elle peut également être contrôlée en changeant la polarité d'une couche tampon d'AlN, elle-même déterminée par le ratio Al/N au cours du dépôt [Wang 2005]. Il est intéressant de noter que des couches GaN de polarité N peuvent être réalisées sur $Si_3N_4/Si(111)$ [Gangopadhyay 2006]. Plus récemment, des études ont été réalisées sur des piliers GaN de 1 à 5 μm de diamètre, synthétisés par MOCVD ou MBE sous ammoniac. Ces piliers synthétisés sur substrat de saphir nitruré montrent un mélange de polarité N et Ga. La tendance est plutôt à la polarité N alors que les piliers synthétisés directement sur Si(111) sont essentiellement de polarité Ga [Chen 2010, Alloing 2011].

Cas des nanofils GaN Le GaN a tendance à croître en formant des cristaux collonnaires coalescés [Hiramatsu 1991]. Face aux difficultés rencontrées pour synthé-

tiser des couches III-V de grande qualité cristalline -exemptes de défauts- et devant l'absence de substrats appropriés, des chercheurs ont trouvé une alternative à ce problème en exacerbant cette tendance : ils synthétisent des colonnes bien séparées et de dimensions nanométriques [Sanchez-Garcia 1998, Yoshizawa 1997]. La croissance de ces nanofils GaN a pu être réalisée par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma (PA-MBE) directement sur saphir ou silicium. La croissance sur SiO_2 sans aucune condition d'épitaxie est également reportée [Limbach 2011].

Récemment, les nanofils de GaN ont été utilisés comme une brique de base prometteuse pour la réalisation d'hétérostructures auto-assemblées telles que des nanofils coeur-coquille InGaN/GaN [Tourbot 2011, Limbach 2011] (cf chapitre 6), Al-GaN/GaN [Xu 2006], GaN/AlN [Hestroffer 2010] ou des inclusions de boîtes quantiques GaN/AlN [Renard 2009]. Dans le cas de boîtes quantiques GaN incluses dans des nanofils AlN, il a été démontré que l'effet QCSE associé à un décalage des longueurs d'onde d'émission vers le rouge demeure important alors même que la géométrie filaire réduit la composante piézoélectrique en autorisant une relaxation efficace des contraintes. Les auteurs ont montré, avec une méthode de liaisons fortes, qu'un tel champ électrique est écranté dans une large mesure par les charges piégées au sommet des hétérostructures filaires [Camacho Mojica 2010]. Ce mécanisme, crucial pour la prédiction des propriétés optiques, est à nouveau dépendant de la polarité.

Toutefois, en ce qui concerne la détermination de la polarité de nanofils GaN réalisés par PA-MBE, la littérature est relativement pauvre et ne conduit pas à des conclusions claires [Cherns 2008, Furtmayr 2008, Armitage 2010, Chèze 2010]. Les méthodes les plus utilisées pour les couches bidimensionnelles ou les objets de grande taille échouent pour les objets de taille nanométrique. Les analyses de surface (KOH, CBED par exemple) se heurtent à la morphologie déjà complexe des nano-structures. Dans un contexte aussi ouvert, l'objet de ce chapitre est de présenter une méthode fiable et absolue, nous permettant de déterminer la polarité de nanostructures. La méthode que nous employons est basée sur la diffusion résonante des rayons X. Les effets de dispersion anormale ont été observés pour la première fois par Nishikawa [Nishikawa 1928] puis Coster [Coster 1930] dès 1930 pour le sulfure de zinc ou minéral de wurtzite ZnS ¹. Plus récemment, la polarité de couches bidimensionnelles de semiconducteurs II-VI [Stevenson 1989], III-V [Horning 1989] ou ZnO [Tampo 2005] a été mis en lumière avec cette technique en utilisant le rayonnement de tubes à rayon X. Meyer et al. [Meyer 1999] utilisent pour la première fois le rayonnement synchrotron pour déterminer la polarité de couches de phosphures (Ga,In)P.

L'étude qui est présentée ici montre qu'il est possible d'utiliser la diffraction résonante pour déterminer la polarité de structures de taille nanométrique. Les nanofils

1. Le nom de "wurtzite" est d'ailleurs aujourd'hui utilisé pour qualifier les cristaux semi-conducteurs de même structure

GaN synthétisés par PA-MBE sur Si(111) ont une polarité azote, en accord avec les résultats suggérés par la diffraction d'électrons (Convergent-Beam Electron Diffraction) [Hestroffer 2011]. Nous nous sommes également appuyés sur nos mesures pour montrer que le KOH attaque préférentiellement les facettes des nanofils de polarité N alors qu'il laisse les nanofils de polarité Ga intact. Cette étude rend donc possible une vérification de la polarité des nanofils de GaN dans de nombreuses conditions et à bas coût.

4.2 Principe de la méthode et analyse MAD

La méthode que nous avons mise en oeuvre tire parti de la contribution anormale du facteur de diffusion atomique au signal de diffraction. Cette contribution est significative lorsque l'on travaille près d'un seuil d'absorption, en résonance avec un type d'atome présent au sein du matériau. La cristallographie repose sur l'étude des symétries présentes dans les cristaux. Un cristal est caractérisé par un groupe d'espace (un groupe de symétrie) qui traduit la symétrie de l'arrangement atomique. La loi de Friedel permet de déduire de ces symétries les intensités de diffraction égales. Dans le cas d'une structure non-centrosymétrique, les dispersions anormales brisent cette équivalence, c'est ce que nous illustrons avec le développement direct de l'expression de l'intensité établie à partir du facteur de structure (cf chapitre 2.3).

Pour effectuer l'analyse des données, il est plus pratique de se placer dans le formalisme de la diffraction anormale multi-longueurs d'ondes qui consiste à séparer la contribution anormale des atomes résonants de la contribution non résonante de l'ensemble des atomes. A partir des équations établies au chapitre 2.5.1, nous utiliserons ce formalisme avec le gallium comme espèce résonante pour étudier les nanofils GaN.

4.2.1 Différence de Bijvoet et violation de la loi de Friedel

Nous utilisons la diffraction résonante des rayons X afin de déterminer sans ambiguïté et à une échelle macroscopique (i.e. pour une large assemblée de nanostructures) la polarité de nanofils GaN. Cette approche est basée sur la différence entre les intensités des réflexions $\{hkl\}$ et $\{h\bar{k}\bar{l}\}$, appelée "différence de Bijvoet" ou "violation de la loi de Friedel"².

Lorsque l'on qualifie des raies de diffraction X, une paire de Friedel fait référence à deux réflexions dont les indices de Miller sont anti-symétriques, hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$. Les réflexions d'une paire de Friedel sont reliées entre elles par une opération d'inversion

2. 1913 : La loi de Friedel dit que les intensités des réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ sont égales si f_j (facteur de diffusion de l'atome j) est réel, le cliché de diffraction est centrosymétrique même si le groupe d'espace du cristal n'est pas centrosymétrique. En effet, $F(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}) = \sum_j f_j e^{2i\pi[(-h)x_j + (-k)y_j + (-l)z_j]} = \sum_j f_j e^{-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = F^*(hkl)$ donc $I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}) \times F^*(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}) = F^*(hkl) \times F(hkl) = I(h, k, l)$

Dans le cas d'une structure non-centrosymétrique et lorsque le facteur de diffusion atomique est complexe, les effets de diffusion anormale ne sont pas négligeables [Als-Nielsen 2001], l'équivalence entre $I(hkl)$ et $I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ n'est plus valable, autrement dit la loi de Friedel ne s'applique plus.

Cette disparité dans l'intensité diffractée de paires de Bijvoet existe pour le GaN de symétrie hexagonale, les réflexions $\{11.l\}$ et $\{11.\bar{l}\}$ ne sont pas équivalentes, en particulier lorsque le facteur de diffusion est complexe (proche d'un seuil d'absorption).

Le choix de la réflexion à étudier a été motivé par deux aspects : la nécessité de réaliser la mesure sur une réflexion de forte intensité pour minimiser la contribution de la fluorescence de l'échantillon au signal de diffraction ; la maximisation de la contribution selon L pour maximiser la différence de Bijvoet. Nous avons choisi de travailler sur la différence entre les réflexions paires de Bijvoet $\{11.2\}$ et $\{11.\bar{2}\}$ pour lesquelles les intensités $I(112)$ et $I(11\bar{2})$ doivent être différentes.

4.2.2 Illustration à travers le facteur de structure

Les nanofils GaN cristallisent dans une phase de type wurtzite (cf chapitre 1.1.2). Le facteur de structure s'écrit :

$$F(hkl) = f_N e^{2i\pi(1/3h+2/3k+0l)} + f_N e^{2i\pi(2/3h+1/3k+1/2l)} + f_{Ga} e^{2i\pi(1/3h+2/3k+ul)} + f_{Ga} e^{2i\pi(2/3h+1/3k+(1/2+u)l)} \quad (4.1)$$

Si l'on reprend l'expression de l'intensité $I(hkl)$ (cf 2.48) déterminée pour une structure wurtzite, on obtient pour le GaN :

$$I(hkl) = \left[f_{Ga} f_{Ga}^* + f_N f_N^* + f_N f_{Ga}^* e^{2i\pi(ul)} + f_{Ga} f_N^* e^{-2i\pi(ul)} \right] \times 2 \left[1 + \cos\left(2\pi\left(\frac{1}{3}h - \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l\right)\right) \right] \quad (4.2)$$

Appliquée à la famille de réflexion $\{11\bar{2}l\}$ soit les réflexions $11\bar{2}l, 2\bar{1}\bar{1}l, 1\bar{2}1l, \bar{1}\bar{1}2l, \bar{2}11l, \bar{1}2\bar{1}l$ obtenues en faisant agir les éléments de symétrie du groupe ponctuel $6mm$ (1 axe 6 et 1 miroir m contenant l'axe 6), on remarque que le terme en cosinus de l'équation 4.2 est le même quelque soit l (cf tableau 4.2.2 ci-dessous).

On remarque également que I ne dépend pas du signe de l si f_N et f_{Ga} sont réels, cela revient à négliger l'effet anormal : on retrouve la loi de Friedel. Par contre, si l'on prend en compte les corrections anormales et que l'on décompose les facteurs de diffusion atomique f_j en $f_j = f_j^0 + f_j' + i f_j''$, nous pouvons exprimer l'intensité

Réflexion	$(1/3h-1/3k+1/2l)$	$\cos(2\pi(1/3h - 1/3k + 1/2l))$
$11\bar{2}l$	$0 + 1/2$	$\cos(\pi l)$
$2\bar{1}\bar{1}l$	$1 + 1/2$	$\cos(\pi l)$
$1\bar{2}1l$	$1 + 1/2$	$\cos(\pi l)$
$\bar{1}\bar{1}2l$	$0 + 1/2$	$\cos(\pi l)$
$\bar{2}11l$	$-1 + 1/2$	$\cos(\pi l)$
$\bar{1}2\bar{1}l$	$-1 + 1/2$	$\cos(\pi l)$

pour une réflexion $\{11.l\}$ sous la forme :

$$\begin{aligned}
I(hkl) = & 2 \left[1 + \cos\left(2\pi\left(\frac{1}{3}h - \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l\right)\right) \right] \times \\
& \left[(f_{Ga}^0 + f'_{Ga})^2 + (f_N^0 + f'_N)^2 + (f''_{Ga})^2 + (f''_N)^2 \right. \\
& + 2[(f_{Ga}^0 + f'_{Ga})(f_N^0 + f'_N) + f''_{Ga}f''_N]\cos(2\pi ul) \\
& \left. + 2[(f_N^0 + f'_N)f''_{Ga} - (f_{Ga}^0 + f'_{Ga})f''_N]\sin(2\pi ul) \right] \quad (4.3)
\end{aligned}$$

On retrouve à nouveau dans cette expression l'équivalence des réflexions associées à $h = k$ pour une valeur de l , la symétrie d'ordre 6 + miroir m reste valable. Le terme en $\cos(2\pi ul)$ n'a aucune influence si l'on change le signe de l car $\cos(x) = \cos(-x)$. Par contre, le terme en $\sin(2\pi ul)$ dépend du signe de l .

On peut exprimer la différence d'intensité entre les réflexions paires de Bijvoet $\{11.l\}$ et $\{11.\bar{l}\}$:

$$I(11l) - I(11\bar{l}) = 8[1 + \cos(\pi l)][(f_N^0 + f'_N)f''_{Ga} - (f_{Ga}^0 + f'_{Ga})f''_N]\sin(2\pi ul) \quad (4.4)$$

En négligeant les contributions anormales des atomes d'azote, il vient :

$$I(11l) - I(11\bar{l}) = 8[1 + \cos(\pi l)]f_N^0 f''_{Ga} \sin(2\pi ul) \quad (4.5)$$

On peut donc voir à travers cette expression la violation de la loi de Friedel : c'est la différence de Bijvoet.

4.2.3 Formalisme MAD

Pour effectuer l'analyse de l'intensité de diffraction anormale en fonction de l'énergie autour d'un seuil d'absorption, il est commode de séparer les contributions anormales des atomes résonants de celles des atomes non résonants. Le formalisme de la diffraction anormale multi-longueurs d'ondes a été développé dans ce sens par Karle puis Hendrickson pour étudier la structure de macromolécules [Karle 1980, Hendrickson 1991], Hodeau et al ont publiés une revue de cette méthode appliquée à l'étude des cristaux [Hodeau 2001]. C'est cette méthode que nous

utilisons.

Reprenons les expressions établies dans la partie 2.5.1 et considérons maintenant la diffraction d'un cristal de GaN wurtzite proche d'un seuil d'absorption du Gallium. On suppose que les facteurs de diffusion des atomes de même type sont les mêmes quelque soit leur site cristallographique. Le facteur de structure $F(hkl)$ peut alors s'écrire :

$$F(hkl, E) = F_T(hkl) + \frac{F_{Ga}^0(hkl)}{f_{Ga}^0} \left[f'_{Ga}(E) + i f''_{Ga}(E) \right] \quad (4.6)$$

ou encore

$$F(hkl) = F_T(hkl) + F'_{Ga}(hkl) + i F''_{Ga}(hkl) \quad (4.7)$$

où $F_T(hkl)$ inclut la diffusion Thomson de tous les atomes et la contribution anormale des atomes non résonants (i.e. la contribution non résonante de l'ensemble des atomes). $F'_{Ga}(hkl) + i F''_{Ga}(hkl)$ est le facteur complexe de diffusion anormale et correspond à la contribution anormale des atomes résonants, les atomes de Gallium. f_{Ga}^0 est le facteur de diffusion atomique de Thomson des atomes résonants, f'_{Ga} et f''_{Ga} sont les facteurs de diffusion anormaux des atomes de Gallium.

La représentation du facteur de structure dans le plan complexe, sous la forme d'un diagramme d'Argand (cf figure 4.3) illustre la différence entre les facteurs de structure des deux réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$. Si l'on néglige la contribution anormale du facteur de diffusion des atomes non résonants, l'amplitude de F_T est la même pour chacune des réflexions et $\varphi_T(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = -\varphi_T(hkl)$. Si l'on néglige la partie imaginaire du facteur de diffusion des atomes résonants, les amplitudes sont identiques et l'on retrouve la loi de Friedel. Le terme réel $F'_{Ga}(hkl)$ contribue de la même manière avec $\varphi_A(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = -\varphi_A(hkl)$ et n'a pas plus d'influence.

Par contre, la partie imaginaire du facteur de structure anormal $F''_{Ga}(hkl)$ s'écrit $i f''_{Ga} e^{i\varphi_{Ga}} = f''_{Ga} e^{i(\pi/2 + \varphi_{Ga})}$ et introduit un déphasage de $\pi/2$. La phase du terme F''_{Ga} est $-\varphi_A + \pi/2$ pour la réflexion hkl alors que la phase de ce même terme pour la réflexion $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ est $\varphi_A + \pi/2$. Ce déphasage induit donc une différence entre les amplitudes des deux facteurs de structure totaux $F(hkl)$ et $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ comme illustré dans le plan complexe. Par conséquent, les deux réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ diffractent avec des intensités distinctes, autorisant leur discrimination et donc la détermination de la polarité.

Si l'on exprime l'intensité diffractée comme étant proportionnelle au carré du facteur de structure :

$$I(hkl, E) \propto |F_T|^2 + (f'_{Ga}{}^2 + f''_{Ga}{}^2) \left| \frac{F_{Ga}^0}{f_{Ga}^0} \right|^2 + \frac{2|F_T||F_{Ga}^0|}{f_{Ga}^0} \left[f'_{Ga} \cos(\varphi_T - \varphi_{Ga}) + f''_{Ga} \sin(\varphi_T - \varphi_{Ga}) \right] \quad (4.8)$$

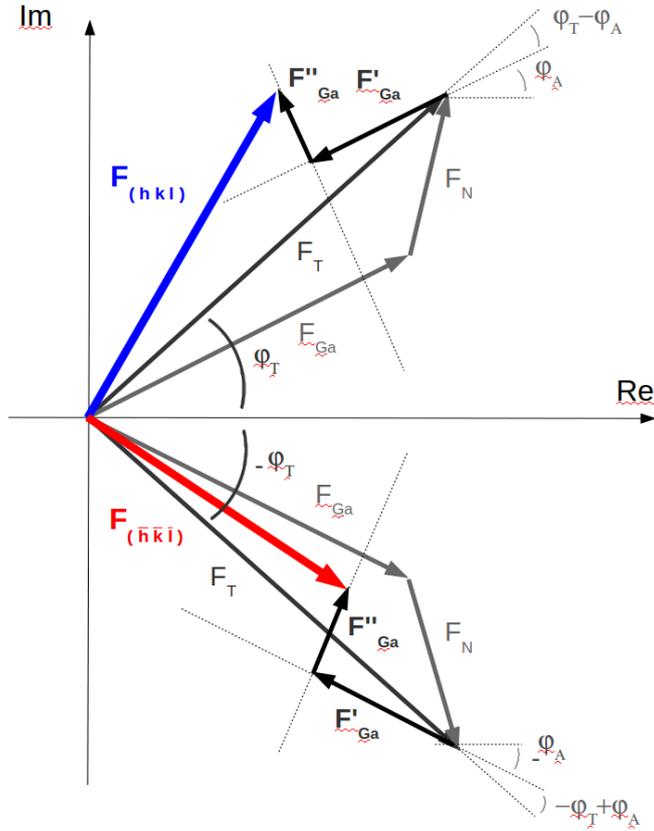


FIGURE 4.3 – Illustration de la violation de la loi de Friedel avec un diagramme d’Argand : les normes des facteurs de structure $F(hkl)$ et $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ne sont pas identiques (l’intensité diffractée est donc différente).

Évaluons la différence d’intensité entre $I(112, E)$ et $I(\bar{1}\bar{1}\bar{2}, E)$. Nous venons de voir que les modules des facteurs de structure ne dépendent pas du fait que $h, k, l = 1, 1, 2$ ou $\bar{1}, \bar{1}, \bar{2}$. En revanche, les différences de phase $\varphi_T - \varphi_{Ga}$ pour les réflexions $11\bar{2}$ et $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ sont de signes opposés ($\varphi_T - \varphi_{Ga}$ et $-\varphi_T + \varphi_{Ga}$ respectivement). L’équation 4.8 nous montre que la différence d’intensité réside dans le sinus impair ($\sin(-x) = -\sin(x)$), les termes en cosinus s’éliminent et on retrouve la différence de Bijvoet qui vaut :

$$I(112, E) - I(\bar{1}\bar{1}\bar{2}, E) \propto \frac{4|F_T||F_{Ga}^0|}{f_{Ga}^0} f_{Ga}'' \sin(\varphi_T - \varphi_{Ga}) \quad (4.9)$$

Le calcul de l’intensité pour les deux réflexions 11.2 et $\bar{1}\bar{1}.\bar{2}$ avec l’équation 4.8 et une maille élémentaire de GaN wurtzite parfaite est présenté sur la figure 4.2.3. Les

facteurs de diffusion Thomson ont été calculés selon la formule de D. Waasmaier et A. Kirfel [Waasmaier 1995], et les facteurs de diffusion anomaux selon la méthode de Cromer et Liberman [Sasaki 1989].

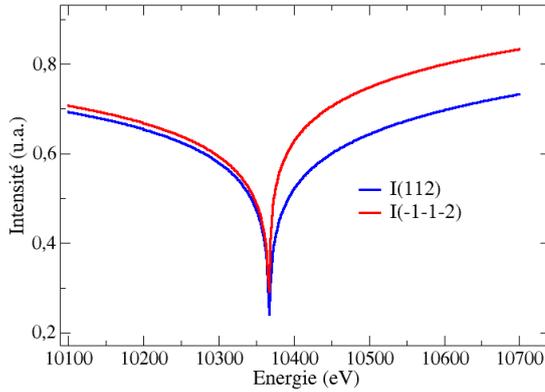


FIGURE 4.4 – Calcul de l'intensité diffractée pour les réflexions 11.2 et $\bar{1}\bar{1}.2$ pour un cristal de GaN wurtzite parfait.

En nous fiant aux calculs présentés figure 4.2.3, la différence d'intensité entre les paires de Friedel 11.2 et $\bar{1}\bar{1}.2$ ($11\bar{2}2$ et $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ en notation hexagonale) est de l'ordre de 10% et donc suffisamment significative pour envisager l'expérience.

4.3 Détermination de la polarité

Nous venons de voir que lorsque le facteur de diffusion de Ga est complexe, les réflexions $\{11.2\}$ et $\{11.\bar{2}\}$ de GaN ne sont pas équivalentes et contribuent à une différence d'intensité. La contribution anormale du facteur de structure est d'autant plus grande que l'on est proche d'un seuil d'absorption du gallium, sa variation est forte au passage du seuil. L'identification de la polarité est donc possible par la mesure de l'intensité de ces deux réflexions paires de Bijvoet autour du seuil K du Gallium à 10367 eV. Cette mesure ne pose aucun problème sur un monocristal, il suffit d'orienter le cristal avec un diffractomètre pour atteindre les deux réflexions. Dans notre cas, les nanofils ont une direction de croissance selon l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. S'il est facile d'atteindre une réflexion $\{11.2\}$ ou $\{11.\bar{2}\}$ (à ce stade nous ne connaissons pas le signe de l), la mesure de l'intensité de la réflexion anti-symétrique associée $\{11.\bar{2}\}$ ou $\{11.2\}$ respectivement pose un problème car elle nécessite de traverser le substrat. L'épaisseur du substrat $Si(111)$ est de $250\mu m$, une telle épaisseur rend la mesure impossible à cause de l'absorption. La longueur d'absorption (atténuation de $1/e$) dans le silicium à 10367 eV est de $140\mu m$. Deux solutions permettent de contourner ce problème : l'emploi d'un substrat beaucoup plus fin ou l'emploi d'un procédé de retournement des fils. La résine de pin nous a fait pencher pour la seconde solution, nous allons le voir.

4.3.1 Description et préparation des échantillons

La préparation des échantillons de nanofils GaN a été réalisée par Karine Hestroffer, au sein du groupe de Bruno Daudin, Nanophysique et Semi-conducteur du SP2M/INAC/CEA. Un échantillon de référence a été synthétisé par PA-MBE sur une galette de Si(111) de 2 pouces préalablement désoxydée sous HF (5%) et dégazée jusqu'à apparition de la reconstruction de surface 7×7 du silicium. Les nanofils de GaN ont été formés directement sur le silicium ainsi préparé, à la température de 800°C , dans des conditions riche azote usuelles et avec un flux d'élément III/V de ratio 0,4. Il est important de noter que la croissance a été initiée en ouvrant simultanément les caches des cellules de Ga et N. Après un temps de croissance de 3h30, l'échantillon de référence présente des nanofils de 30nm de diamètre et 730nm de long en moyenne et une densité d'environ $200\mu\text{m}^{-2}$.

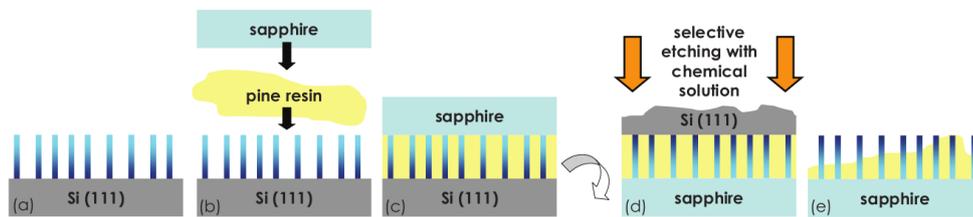


FIGURE 4.5 – Schématisation du procédé de préparation d'un échantillon de nanofils retournés. L'échantillon de nanofils GaN est collé sur un substrat de saphir avec de la résine de pin puis plongé dans un mélange d'acide afin de dissoudre le silicium. A l'issue de ce traitement, on obtient un échantillon de nanofils retournés sur saphir. Procédé mis au point par Karine Hestroffer, CEA INAC.

La préparation de l'échantillon avec les nanofils retournés est illustrée par la figure 4.5. Un morceau de 5mm^2 de l'échantillon de référence a été clivé au niveau du centre de la galette de silicium puis collé retourné sur un morceau de saphir avec de la résine de pin chauffée. Une fois refroidie, la résine de pin durcie permet la formation d'un empilement résistant de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NWsGaN}/\text{Si}$. Ensuite, cet assemblage a été plongé pendant plusieurs heures dans une solution de 10 mL d'acide fluorhydrique à 49%, 10 mL d'acide nitrique à 65% et 30 mL d'acide acétique à 99,9%. Cette solution chimique acide attaque de manière sélective le silicium, laissant les nanofils renversés pris dans la résine de pin à la surface du saphir intact.

En utilisant l'échantillon de référence, nous sommes en mesure de déterminer la direction de croissance et donc la polarité des nanofils GaN. De manière complémentaire, l'échantillon de nanofils retournés a été utilisé pour déterminer la polarité dans la direction opposée.

En mesurant l'intensité diffractée pour l'échantillon de référence et l'échantillon de nanofils retournés, nous pouvons donc mesurer la différence de Bijvoet et déterminer la polarité des nanofils pour les deux échantillons.

4.3.2 Expériences

Les expériences de diffraction X résonante sous rayonnement synchrotron monochromatique ont été conduites sur la ligne de lumière BM02/D2AM à l'ESRF. L'intensité des réflexions de Bragg a été mesurée avec un diffractomètre en géométrie d'Euler associé à un détecteur linéaire à gaz (Vantec[©]) tel que présenté dans la partie 1.3.4. La focalisation du faisceau au niveau de l'échantillon au centre du diffractomètre est d'environ $0.3 \times 0.15 \text{ mm}^2$ et permet d'illuminer un très grand nombre de nanofils.

Afin de bien souligner les différences d'intensités expérimentales, nos mesures consistent en des balayages en énergie précis (1 eV) et étendus (1 keV) autour du seuil K du Gallium ($E_0 = 10367 \text{ eV}$). Deux mesures sont systématiquement réalisées, l'une au sommet du pic de diffraction et l'autre à côté pour collecter l'intensité de fluorescence de l'échantillon. L'intensité de fluorescence est ensuite soustraite de l'intensité mesurée en condition de diffraction afin d'obtenir uniquement l'intensité diffractée. Pour chacune des réflexions d'une paire de Bijvoet, nous mesurons et moyennons quatre spectres avec un temps d'acquisition de 5 secondes par point.

Les spectres expérimentaux sont présentés figure 4.6. En rouge les spectres correspondant à l'échantillon de référence qui correspond à une orientation du cristal telle qu'elle se produit lors de la croissance. En bleu le même échantillon retourné. La différence d'intensité est flagrante proche du seuil d'absorption du Gallium et surtout au-delà. On retrouve bien une différence d'intensité de l'ordre de 10% comme nous l'avons calculé. Le spectre correspondant à l'échantillon de référence présente une intensité diffractée supérieure au spectre des nanofils retournés, nous pouvons d'ores et déjà faire l'hypothèse d'une réflexion de type $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ pour les nanofils de référence et donc une polarité azote au sortir de la croissance.

4.3.3 Affinement des données expérimentales

Nous observons une différence d'intensité entre les deux orientations des nanofils. Nous avons attribué chacune de ces réflexions en simulant la diffraction anormale et en comparant ces résultats aux spectres expérimentaux. Nous utilisons pour cela un code développé pendant cette thèse. Ce code, nommé DAfit (pour affinement "fit" de la Diffraction Anormale), est écrit en langage Python et reprend les bases du programme DPU traduit en 2006 par J. Coraux [Coraux 2006c]. Ce code est basé sur le formalisme MAD et utilise l'équation 4.8 exprimée sous la forme :

$$|F(hkl, E)|^2 \propto \left[|F_T| \cos(\varphi_T - \varphi_{Ga}) + \frac{|F_{Ga}|}{f_{Ga}^0} f'_{Ga} \right]^2 + \left[|F_T| \sin(\varphi_T - \varphi_{Ga}) + \frac{|F_{Ga}|}{f_{Ga}^0} f''_{Ga} \right]^2 \quad (4.10)$$

ou encore :

$$|F(hkl, E)|^2 \propto \left[\cos(\varphi_T - \varphi_{Ga}) + \beta f'_{Ga} \right]^2 + \left[\sin(\varphi_T - \varphi_{Ga}) + \beta f''_{Ga} \right]^2 \quad (4.11)$$

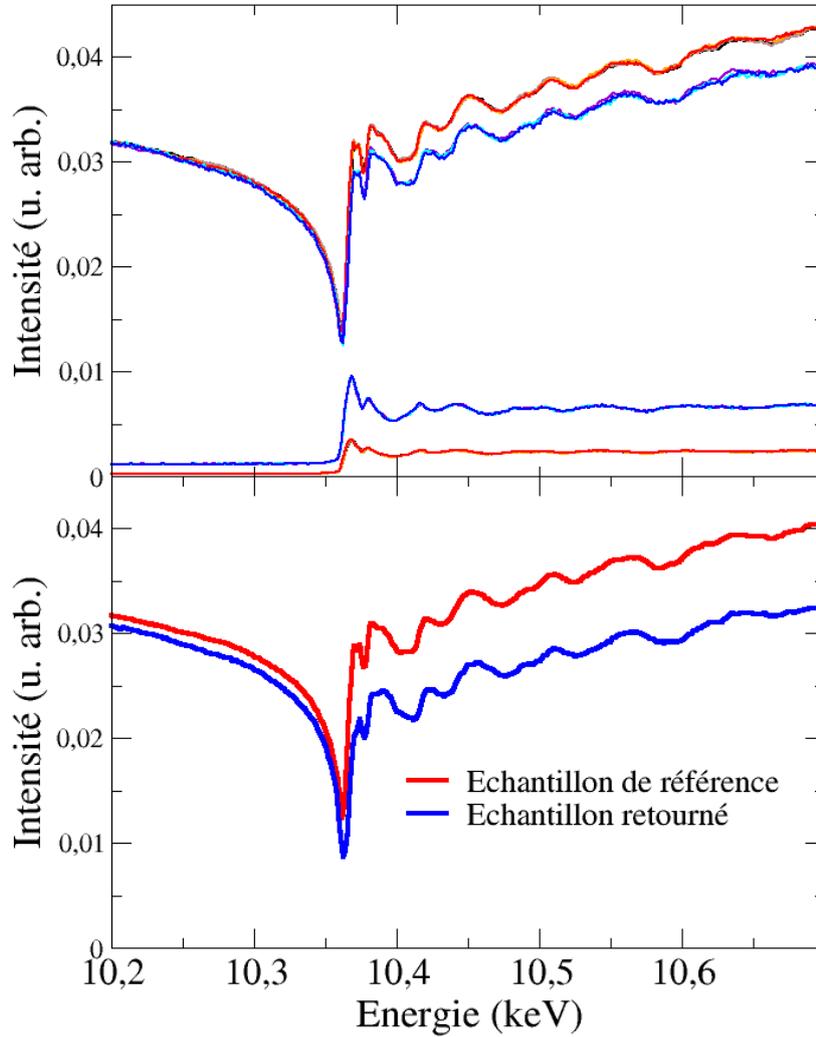


FIGURE 4.6 – Mesures expérimentales des spectres de diffraction anormale de nanofils GaN après croissance et retournés. Mesures au seuil K du Gallium pour la réflexion 11.2. Les spectres (a) sont tels que collectés en condition de diffraction et en mesure de fluorescence. Les spectres (b) correspondent à la moyenne corrigée du signal de fluorescence.

avec $\beta = \frac{|F_{Ga}|}{|F_T|f_{Ga}^0}$. Seul deux paramètres sont donc nécessaires à l'affinement de l'intensité diffractée, la différence de phase $\Delta\varphi = \varphi_T - \varphi_{Ga}$ et le paramètre β .

En pratique cependant, l'intensité diffractée mesurée fait intervenir d'autres

termes correctifs, elle peut s'écrire comme :

$$I(hkl, E) = KD(E)I_0\lambda^3LPA|F(hkl, E)|^2 \quad (4.12)$$

avec K un facteur d'échelle, $D(E)$ l'efficacité du détecteur en fonction de l'énergie, I_0 l'intensité du faisceau incident, λ la longueur d'onde des rayons X, L et P les facteurs de Lorentz et de polarisation respectivement, et A un facteur d'absorption. En géométrie $\sigma - \sigma$, $P=1$. $L = \lambda^3/\sin(2\theta)$ [Als-Nielsen 2001] et varie peu avec l'énergie. Nous supposons que ce facteur L est le même pour chacune des réflexions d'une paire de Bijvoet et ne contribue pas à la différence de Bijvoet.

4.3.3.1 Calcul des facteurs de diffusion

Les facteurs de diffusion Thomson sont calculés pour chaque type d'atome avec la formule paramétrisée de D. Waasmaier et A. Kirfel [Waasmaier 1995]. Les facteurs de diffusion anormale f' et f'' sont obtenus de différentes manières selon les atomes. Pour les atomes d'azote, nous utilisons les valeurs théoriques calculées selon la méthode de Cromer et Liberman et tabulées par S. Sasaki [Sasaki 1989]. Pour les atomes résonants, f''_A est obtenu en ajustant le signal de fluorescence de l'échantillon aux valeurs théoriques. f'_A est alors calculé en utilisant une transformée de Kramers-Kronig [Als-Nielsen 2001] de f''_A . Pour ce faire, nous utilisons une méthode de Kramers-Kronig différentielle implémentée dans le logiciel Diffkk (voir [Cross 1998] pour plus de détails).

Nous connaissons grâce à la diffraction de rayon X, la structure cristallographique et les paramètres de maille des nanofils GaN. Les valeurs des positions atomiques $[x_j, y_j, z_j]$ sont donc connues et il est aisé d'en déduire les facteurs de structure partiels et les phases avec une simple somme sur les différents atomes de la maille affectés de leur facteur de diffusion respectif.

4.3.3.2 Correction de l'absorption

Le terme relatif à l'absorption A dépend de l'énergie, il est calculé à partir de la formule suivante, donnée pour un film mince d'épaisseur τ dans des conditions de Bragg symétriques ($\alpha_i = \alpha_f$) [Renevier 2003],

$$A(hkl, E) = \frac{1}{\sin \alpha} \int_0^\tau e^{-2\mu z / \sin \alpha} dz = \frac{1 - \exp(-2\mu\tau / \sin \alpha)}{2\mu} \quad (4.13)$$

où α est l'angle d'incidence et μ le coefficient d'absorption linéaire du matériau. La correction d'absorption tient compte de l'empreinte du faisceau de rayon X incident sur l'échantillon à travers sa dépendance en α . Pour les réflexions $11\bar{2}2$ et $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ mesurées en condition de Bragg symétrique, les angles d'incidence et d'émergence sont de l'ordre de $\alpha_i = \alpha_f = 14^\circ$ pour la gamme d'énergie 10150-10650 eV. La figure 4.7 indique la correction d'absorption pour différentes valeurs d'épaisseur de film GaN dans les conditions que nous venons de décrire. Elle est de l'ordre de 5 à 10 % pour une épaisseur de 100 nm. Le terme relatif à l'auto-absorption A est donc

important dès que l'on passe le seuil, du même ordre de grandeur que la contribution anormale.

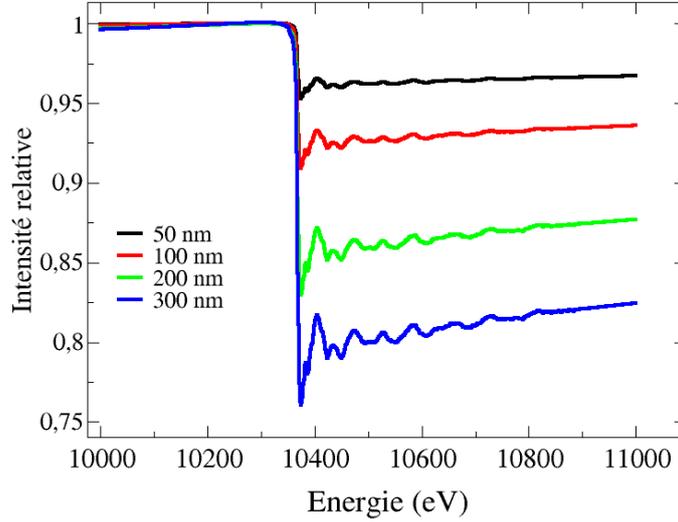


FIGURE 4.7 – Calcul de l'absorption à partir du facteur de diffusion f'' expérimental pour quelques valeurs de τ_{eq} et $\alpha = 14^\circ$. L'influence sur le signal est de l'ordre de 10% pour $\tau_{eq} = 100nm$.

Afin d'appliquer cette correction aux nanofils, nous appliquons cette correction en introduisant une épaisseur équivalente τ_{eq} définie comme $\tau_{eq} = l \times \pi(d/2)^2 \times S$ où l , d et S sont la longueur, le diamètre et la densité de surface des nanofils respectivement. Ces paramètres sont déterminés par imagerie électronique à balayage, $l = 730nm$, $d = 30nm$ et $S = 200\mu m^{-2}$ et donc $\tau_{eq} \approx 100nm$ pour nos échantillons.

4.3.3.3 Résultats

Les équations 4.11 et 4.12 sont utilisées pour affiner les spectres expérimentaux corrigés de la fluorescence. Nous utilisons pour cela un algorithme de Levenberg-Marquandt fourni par le paquet `SciPy.optimize` (version 0.7.0). Seuls les paramètres géométriques sont considérés comme variables : un facteur d'échelle K , un décalage ΔE en énergie et une pente m traduisant l'efficacité du détecteur considérée comme linéaire $D(E) = m(E - E_0) + 1$. Nous introduisons également la défocalisation du faisceau comme une fonction parabolique $Q(E - E_{align})^2$ centrée autour de l'énergie choisie pour l'alignement du faisceau ($E_{align} = 10600 eV$).

Dans un premier temps, on affine à la fois les paramètres cristallographiques $\varphi_T - \varphi_A$, F_T et F_A^0 et les paramètres géométriques $K, \Delta E$, m et Q sur toute la gamme énergétique (10100 – 10800eV). Cette première étape permet de fixer les paramètres géométriques. Dans un deuxième temps, les paramètres cristallographiques

$\varphi_T - \varphi_A$, F_T et F_A^0 sont calculés avec les positions atomiques associées à la structure de GaN wurtzite. Tous les paramètres sont donc fixés et on teste parmi les réflexions 11.2 et $11.\bar{2}$ laquelle permet le meilleur affinement à l'expérience en n'utilisant que les données avant seuil. Enfin, on ajuste la correction d'absorption à travers la valeur de τ_{eq} pour que la valeur après seuil soit au même niveau que les mesures expérimentales.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.8 et les paramètres principaux dans le tableau 4.1.

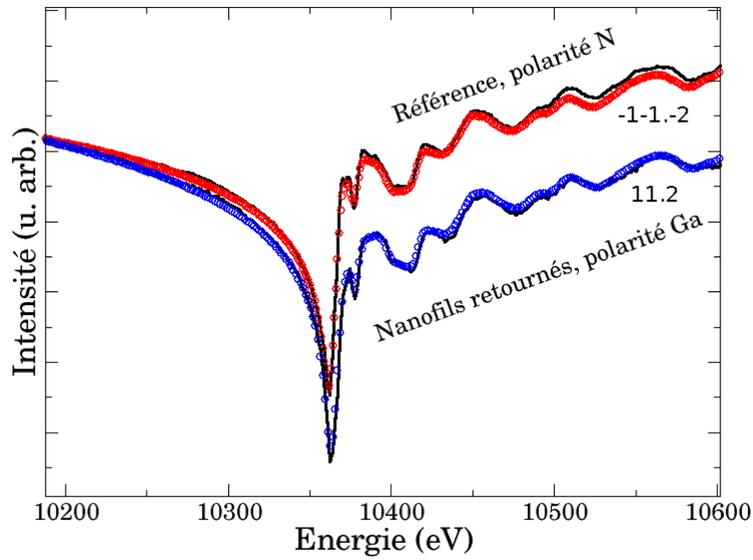


FIGURE 4.8 – Spectres de diffraction anormale expérimentaux pour la réflexion 11.2 et $11.\bar{2}$ de nanofils GaN. Les courbes pleines correspondent à l'affinement de la théorie MAD aux spectres expérimentaux représentés par des puces rouges pour l'échantillon de référence et des puces bleues pour l'échantillon de nanofils retournés.

Echantillon	Réflexion	τ_{eq} nm	$\varphi_T - \varphi_A$ (°)	β
Référence	$11.\bar{2}$	120	8.2	0.0593
NWs Retournés	11.2	120	-8.1	0.0588

TABLE 4.1 – Paramètres du formalisme MAD des affinements aux spectres expérimentaux représentés sur la figure 4.8. τ_{eq} est relatif à la correction d'absorption et $\varphi_T - \varphi_A$ et β sont les paramètres cristallographiques liés à la structure wurtzite.

L'accord entre l'expérience et la simulation est très bon et nous permet d'identifier sans aucun doute la polarité des nanofils GaN. L'échantillon de référence correspond à la réflexion $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ et l'échantillon retourné à la réflexion 11.2. La correction d'absorption est optimale pour $\tau_{eq} = 120$ nm, proche de notre estimation à 100 nm. On retrouve bien $\Delta\varphi_{11\bar{2}} = -\Delta\varphi_{11.2}$.

Au sortir de la croissance (échantillon de référence), les nanofils sont donc de polarité N (azote) et les nanofils retournés de polarité Ga [Hestroffer 2011]. Au regard de l'excellent accord de la théorie avec l'expérience et en tenant compte du fait que le faisceau incident, de par sa taille, éclaire un très grand nombre de nanofils, nous pouvons également exclure l'hypothèse d'un mélange de polarité. Nos résultats permettent d'estimer que plus de 95 % des nanofils ont une polarité identique.

4.3.3.4 Discussion autour de l'analyse des données expérimentales

L'analyse critique des données issues d'une expérience de diffraction résonnante nécessite d'avoir à l'esprit les différents phénomènes physiques qui contribuent à l'intensité du signal de diffraction. Si des critères que l'on pourrait qualifier "de bon sens" permettent d'exclure des spectres suspects (signal qui tombe brutalement, oscillations non reproductibles à titre d'exemple), il convient de prêter particulièrement attention aux influences concomitantes des effets suivants [Favre-Nicolin 2012] :

- fluorescence (augmentation du signal après seuil)
- auto-absorption (diminution du signal après seuil)
- polarité (augmentation ou diminution du signal après seuil)

Pour illustrer ce propos, arrêtons-nous un instant sur la figure 4.6. La principale différence entre les deux polarités réside dans le niveau de l'intensité après le seuil d'absorption. Si, dans une première hypothèse de travail, nous avons négligé l'influence de l'auto-absorption A , nous aurions pu conclure que l'intensité des spectres rouges après seuil correspond parfaitement à une polarité Ga. Or, nous avons montré que ce résultat est faux. En réalité, la contribution anormale après seuil liée à une polarité N (+ 10%) est entièrement contrebalancée par l'atténuation liée à l'absorption (-10 %) et peut donc induire en erreur.

La mesure de l'échantillon de nanofils retournés s'est donc avérée indispensable pour conclure car il est impossible d'affiner correctement l'échantillon de fils retournés avec une polarité azote. En raisonnant par l'absurde l'échantillon de référence ne pouvait donc pas correspondre à la polarité Ga.

Dans notre cas, l'échantillon de référence apparaît au dessus de l'échantillon de nanofils retournés. Lorsque l'on applique la correction d'absorption, avec un τ_{eq} identique pour les deux signaux, l'affinement devient correct pour l'échantillon de fils retournés avec une polarité Ga et tout aussi bon pour l'échantillon de référence avec une polarité N, c'est ce qui nous a permis de conclure.

En conclusion, les effets de l'auto-absorption et de la polarité sur le signal de diffraction résonante peuvent être comparables si l'on étudie un matériau riche en atomes résonants. Dans certains cas, l'intensité de fluorescence est également du

même ordre de grandeur. Ceci étant valable même pour une réflexion forte que l'on aura judicieusement choisie pour minimiser l'influence de la fluorescence.

4.4 Comparaison avec l'attaque chimique au KOH

L'attaque chimique au KOH est la méthode la plus répandue pour déterminer la polarité de couches bidimensionnelles de GaN. En effet, le KOH creuse des pyramides à la surface de couches bidimensionnelles de polarité N mais laisse intacte la surface d'un cristal de polarité Ga [Rouviere 1998, Palacios 2000, Li 2000].

Une explication de cette sélectivité chimique a été proposée par Li et al. [Li 2001]. Les auteurs de cette étude stipulent que la polarité Ga laisse trois liaisons Ga-N pendantes dont l'électronégativité rend difficile l'attaque par le groupement OH^- . Précisons qu'une surface de polarité Ga est composée d'atomes Ga avec une seule liaison laissée pendante (cf partie 4.1.1). Par contre, une fois la première couche d'atome de Gallium attaquée par le KOH (formation de Ga_2O_3), la surface devient très électronégative car composée d'atomes d'azote avec chacun trois liaisons pendantes : l'attaque est stoppée [Ng 2003].

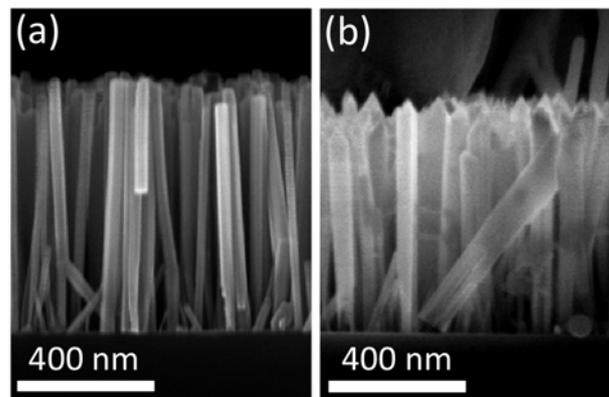


FIGURE 4.9 – Image par microscopie électronique à balayage des nanofils de polarité N de GaN/Si(111) avant (a) et après (b) attaque chimique au KOH.

Si l'on plonge les nanofils GaN au sortir de la croissance dans une solution de KOH, on remarque que le résultat de l'attaque chimique provoque une attaque du sommet des nanofils qui prennent alors la forme de crayons. Nous avons déterminé que la polarité des nanofils est N, l'observation de nanofils en forme de crayon après attaque au KOH peut donc être considérée comme une méthode rapide et peu coûteuse pour évaluer la polarité des nanofils GaN.

4.5 Polarité et mécanismes de croissance des nanofils GaN

La croissance des nanofils GaN n'est toujours pas complètement comprise et les discussions sont vives. Dans ce contexte la détermination de la polarité apporte une contribution importante au débat.

Nous avons déterminé que les nanofils GaN dont la croissance est réalisée directement sur Si(111) par PA-MBE ont une polarité N [Hestroffer 2011]. C'est également le cas pour les nanofils dont la croissance est réalisée par PA-MBE sur une couche tampon d'AlN très fine (2-3 nm) [Hestroffer 2012b].

Landré et al. [Landré 2009] ont étudié par des expériences de diffraction de rayons X en incidence rasante (GI-XRD) les mécanismes de croissance de nanofils GaN sur AlN/Si(111) à plus basses températures : une couche GaN subit une transformation de type Stranski-Krastanov et forme des précurseurs GaN de type boîtes quantiques. Ensuite, ces précurseurs grossissent jusqu'à relaxer plastiquement via la formation de dislocations à l'interface avec la couche tampon d'AlN. Enfin la croissance des nanofils s'effectue selon c exclusivement. Or, les couches AlN sur Si(111) sont de polarité Al [Radtke 2010], il est donc peu probable que ces nanofils GaN soient de polarité N. Nos dernières études montrent une polarité Ga marquée. Les études réalisées par Consonni [Consonni 2010, Consonni 2011] font état du même type de nucléation en MOCVD mais ne précisent pas la polarité.

D'un autre côté, nous avons réalisé avec la même technique une étude *in situ* des premiers stades de la nucléation de nanofils GaN directement sur Si(111) [Hestroffer 2012a]. Cette étude est développée dans la thèse de K. Hestroffer, elle montre qu'une couche $\beta - Si_3N_4$ est d'abord formée. Puis, l'amorphisation de cette couche semble être le préalable à la croissance des nanofils GaN (libres de contraintes sur l'amorphe). Dans cette hypothèse, la polarité N s'expliquerait par la formation d'une première liaison Ga-N entre un atome de Gallium à la surface et un atome d'azote dans la couche $\beta - Si_3N_4$ [Kong 2011]. Cette hypothèse de nucléation n'explique cependant pas l'orientation préférentielle des nanofils avec le silicium dans le plan [Geelhaar 2011].

Une étude récente rapporte la formation spontanée par MBE de nanofils denses de polarité N sur $AlN/SiC(000\bar{1})$ et la formation d'une couche GaN informée de polarité Ga agrémentée de quelques nanofils GaN également de polarité N sur $AlN/SiC(0001)$ [Fernández-Garrido 2012]. La croissance de nanofils de polarité N sur une couche AlN vraisemblablement de polarité N est susceptible de suivre le mécanisme de nucléation décrit par Landré [Landré 2009]. Par contre, la croissance sporadique de nanofils de polarité N sur une couche AlN de polarité Al ne semble être possible qu'entre les grains AlN, vraisemblablement sur un amorphe Si_xN_y [Fernández-Garrido 2012].

Pour des croissances de nanofils GaN sur $AlN/Si(111)$ effectuées toujours par

MBE mais à plus basses température, Largeau et al. avancent l'hypothèse suivante : le dépôt d'aluminium sur Si(111) entraîne la formation de gouttes d'eutectiques $AlSi$. Exposées à une température plus élevée et à la nitruration sous plasma d'azote, il se formerait à la périphérie des gouttes des nanocristaux d'AlN de polarité N, précurseurs des nanofils GaN de polarité N alors qu'autour se forme une couche de GaN de polarité Ga [Largeau 2012]. La faible densité de nanofils au sein de leur échantillon ressemble cependant au cas des nanofils GaN de polarité N sur $AlN/SiC(0001)$ pour lesquels la croissance est sporadique (entre les grains d'AlN sur un amorphe Si_xN_y). Si les gouttes d'eutectiques $AlSi$ laissent place à des nanocristaux d'AlN de polarité N, la présence de ces nanocristaux pourrait expliquer la formation de joint de grain et donc la morphologie de la couche AlN granuleuse (essentiellement de polarité Al) socle de la couche grossière de GaN de polarité Ga.

L'étude menée *in situ* avec K. Hestroffer concerne également la croissance de nanofils GaN sur Si(111) recouvert d'une couche d'Al d'environ 3 monocouches. Lorsque l'on expose cette préparation à l'azote, nous observons la même signature $\beta - Si_3N_4$ que dans le cas de la croissance à partir de Si(111) sans Al. L'hypothèse de Largeau est alors intéressante dans le sens où elle explique que l'Al ne couvre pas la totalité de la surface de Si mais forme des gouttelettes $AlSi$. L'exposition au plasma d'azote est alors susceptible de former la couche AlN granuleuse de polarité Al mais aussi l'amorphe $\beta - Si_3N_4$ sur lequel pourraient croître les nanofils GaN de polarité N. La présence de nanocristaux AlN issus des gouttes $AlSi$ à côté de l'amorphe Si_xN pourrait alors expliquer pourquoi les nanofils ont la même orientation dans le plan.

Diffusion induite par la contrainte dans des empilements de boîtes quantiques GaN dans AlN

Nous étudions l'effet d'un recuit à très haute température dans les empilements de boîtes quantiques GaN encapsulées dans une barrière AlN. Nous analysons finement la structure grâce à la cartographie haute résolution de l'espace réciproque, à la diffraction anormale multi-longueurs d'onde et à l'analyse des oscillations de spectroscopie en condition de diffraction. Nous montrons qu'un phénomène d'inter-diffusion survient essentiellement au sommet des boîtes, où GaN et AlN sont mutuellement contraints. L'imagerie électronique vient confirmer ces résultats et montre une organisation sous forme d'amas GaN cohérents dans une matrice AlN lorsque l'on détruit le super-réseau au delà d'une certaine température. L'évolution de la photoluminescence avec les recuits fait également l'objet d'une interprétation au regard des changements structuraux.

Sommaire

5.1	Contexte	112
5.2	Description des échantillons	113
5.3	Diffraction X haute résolution	124
5.3.1	Cartographie haute résolution de l'espace réciproque	124
5.3.2	Description qualitative des échantillons après croissance	125
5.3.3	Extraction des paramètres structuraux	129
5.4	Diffraction X résonante après recuit à 1300°C	131
5.4.1	Cartographies Anomales de l'espace réciproque	132
5.4.2	Diffraction Anormale	141
5.5	Effet du recuit à 1500°C	150
5.5.1	Diffraction X haute résolution	150
5.5.2	Structures fines de diffraction anormale et environnement local	155
5.5.3	Microscopie électronique en transmission	160
5.5.4	Photoluminescence	160
5.6	Destruction et recristallisation des empilements à 1700°C	163
5.7	Conclusion	166

5.1 Contexte

Les boîtes quantiques (QDs) semi-conductrices font l'objet d'un intérêt continu depuis plusieurs décennies de part leur propriétés structurales et optiques remarquables. Les QDs - puits de potentiel à 3 dimensions - permettent de localiser les porteurs de charges (électrons et trous) ; cette localisation peut alors engendrer une augmentation du taux de recombinaisons radiatives à travers un recouvrement des fonctions d'onde plus important et le blocage de la diffusion des porteurs vers des centres non radiatifs tels que les défauts du cristal (dislocations, surface...).

De tels nano-objets sont généralement synthétisés soit par épitaxie par jets moléculaires (MBE) soit par dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD), suivant un mode de croissance de type Stranski-Krastanow : dépôt pseudomorphique d'un matériau sur un substrat dont le paramètre de maille est différent suivi de la formation d'îlots tri-dimensionnels au delà d'une épaisseur critique de quelques couches atomiques. Ce mode de croissance a été largement utilisé pour synthétiser de manière auto-assemblées ou ascendante (bottom-up) des QDs InAs [Goldstein 1985], InGaAs [Mukai 1999], SiGe [Snyder 1992], GaN [Daudin 1997a] ou InGaN [Adelmann 2000]. Dans le cas de InAs, InGaAs ou SiGe, une inter-diffusion avec le matériau barrière recouvrant les QDs est communément observée et contribue au processus de minimisation de l'énergie élastique [Brunner 2002, Wan 2001, Brault 2000]. Ce n'est pas le cas pour les QDs de nitrures d'éléments III pour lesquelles l'inter-diffusion ne joue qu'un rôle négligeable [Daudin 1997a, Gogneau 2004]. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de QDs GaN encapsulées dans un matériau barrière AlN. L'étude d'empilements de QDs GaN dans AlN par microscopie électronique haute-résolution en transmission (HRTEM) n'a révélé aucun signe d'inter-diffusion. Toutefois, une étude structurale détaillée établie que les QDs encapsulées sont légèrement plus petites que les non-recouvertes. Ceci est attribué à la conversion d'une couche atomique GaN en AlN, due à un mécanisme d'échange Ga/Al rendu favorable par la formation de liaison Al-N énergétiquement plus favorable [Coraux 2006a].

Le recuit à haute température est un outil de l'ingénierie de bande et peut être appliqué aux hétéro-structures semi-conductrices. Pour les QDs à base d'arséniures et SiGe, il est couramment utilisé pour renforcer l'inter-diffusion entre les boîtes et le matériau barrière [Ilahi 2006, Tong 2004, Zhang 2009]. En nous intéressant aux nitrures, l'inter-diffusion stimulée thermiquement est un outil potentiel pour la mise au point de diodes électro-luminescentes émettant de l'ultra-violet à l'infra-rouge. Plus spécifiquement, l'inter-diffusion de QDs GaN encapsulées dans un matériau barrière AlN ou AlGaN pourrait être une solution pour accorder finement les diodes électro-luminescentes à des émissions dans le domaine ultra-violet. En effet, la réalisation de QDs GaN dans AlN ne permet pas d'atteindre des longueurs d'ondes d'émission inférieures à 295nm (4,2 eV pour des QDs de 1 nm) ; une piste pour abaisser la longueur d'onde d'émission serait d'incorporer des atomes Al au sein des QDs. Dans le même ordre d'idée, nous étudions la possibilité de créer des nanofils

AlGa_N dans une matrice AlN à partir de recuits haute température d'empilements de QDs corrélés verticalement.

Pour répondre à cette problématique, nous étudions des empilements de QDs Ga_N encapsulées dans AlN recuits jusqu'à 1700°C dans le but de stimuler l'interdiffusion Al/Ga. Nous utilisons pour cela la cartographie haute résolution de l'espace réciproque (HRXRD), la diffraction X résonante (MAD et DAFS), l'imagerie électronique et la spectroscopie de photoluminescence (PL).

Nous verrons dans la partie 5 qu'une évolution des paramètres structuraux avec le recuit est mesurable dès 1300°C en utilisant la Diffraction Anomale Multi-longueur d'onde (MAD). Il faudra cependant atteindre les 1500°C pour observer une évolution franche sur les Structures Fines de Diffraction Anomale (DAFS) traduisant un important changement dans l'environnement local des atomes de Gallium - changement attribué à l'inter-diffusion des atomes de gallium et d'aluminium dans les zones où la contrainte mutuelle est forte.

5.2 Description des échantillons

Croissance et morphologie

Les échantillons étudiés dans ce chapitre ont été synthétisés par Vincent Fellmann, au sein de l'équipe mixte Nanophysique et Semi-conducteur (CEA/INAC et CNRS/Institut Néel). La méthode de croissance utilisée est l'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma (PA-MBE) [Fellmann 2012].

Après une procédure de dégraissage standard, un substrat commercial AlN de 1 μm (orienté selon l'axe c) sur saphir, fixé à l'indium sur un porte échantillon en molybdène, est introduit dans le bâti de croissance puis recuit à 350°C pendant 30 minutes pour dégazer les résidus de nettoyage. La température est ensuite élevée à 750°C. Dans un premier temps, une couche tampon d'AlN de 10 nm est déposée par une injection alternative d'Al et N pendant 5 minutes. Dans un deuxième temps, la croissance des empilements Ga_N/AlN est réalisée. Les boîtes quantiques Ga_N sont synthétisées dans des conditions riches N alors qu'une atmosphère en excès d'Al est utilisée pour assurer la croissance d'une interface plane du matériau barrière AlN. Après dépôt du matériau barrière, la surface est exposée au flux d'azote afin de consommer l'excès d'Al. La formation des QDs obéit à un mode de croissance dit de Stranski-Krastanov modifiée : une couche de mouillage Ga_N est initialement déposée couche après couche, jusqu'à une épaisseur critique d'environ 2,4 mono-couches ; au delà, le dépôt transite brutalement de régime et forme des îlots facettés à trois dimensions : les boîtes quantiques [Daudin 1997a]. Ces différentes étapes sont alors répétées (50-200 fois) afin d'obtenir un empilement de QDs. Typiquement, les densités d'îlots sont de l'ordre de $10^9 - 10^{10}$ boîtes par cm^2 . La hauteur des QDs est de

l'ordre du nanomètre et peut atteindre des hauteurs supérieures à 5 nm.

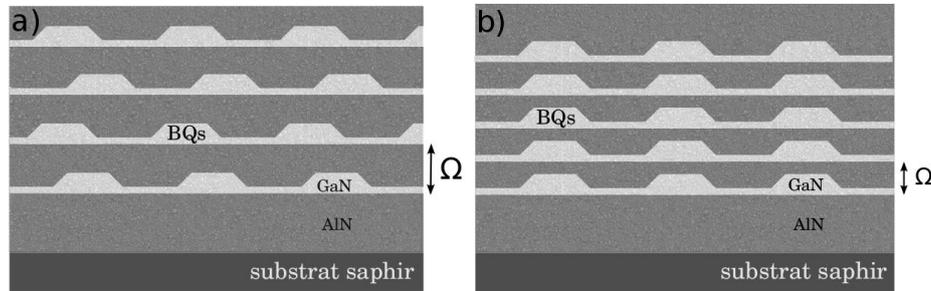


FIGURE 5.1 – Représentation schématique des deux types d'empilements de QDs GaN/AlN. La distribution verticale est aléatoire (a) ou corrélée (b) en fonction de la période Ω des empilements, et notamment de l'épaisseur de la barrière AlN.

Il est possible, en fonction de la quantité de GaN déposée et de l'épaisseur du matériau barrière AlN, d'obtenir des plans de QDs distribuées aléatoirement ou des QDs corrélées verticalement [Gogneau 2004, Chamard 2001]. La figure 5.1 illustre ces deux types d'empilements : si la barrière d'AlN entre chaque plan de QDs est suffisamment fine, on observe une auto-corrélation des boîtes. Ces dernières sont alors alignées verticalement au sein de l'empilement. Cette corrélation verticale est due au champ de déformation élastique de la barrière AlN généré par la présence des îlots dans la couche. Ce champ de déformation décroît avec l'épaisseur d'AlN déposée. Lorsque la barrière AlN est fine, le champ de déformation n'est pas totalement homogène lors de la croissance du plan de boîtes suivant et agit comme centre de nucléation préférentiel pour les boîtes [Tersoff 1996, Coraux 2006a]. En effet, le paramètre de maille est plus grand dans les régions d'AlN au dessus des boîtes et la croissance de GaN est plus favorable. Si l'empilement est totalement corrélé, il est possible de considérer l'existence de deux empilements possédant la même périodicité le long de l'axe c : l'un constitué par les QDs séparées par une barrière AlN partiellement relaxée, et le second constitué par la couche de mouillage GaN contrainte surmontée d'AlN quasi-relaxé. La figure 5.2 est une image de microscopie électronique à balayage d'un super-réseau de QDs GaN/AlN corrélées. Le tableau 5.1 résume les caractéristiques nominales des échantillons que nous avons sélectionnés pour cette étude, il est clair que l'épaisseur de la barrière AlN détermine l'existence de la corrélation verticale : N1368 est un empilement de petites QDs (hauteur 2,5 nm) avec une barrière épaisse (13 nm), les QDs ne sont pas corrélés. La corrélation verticale est obtenue pour des QDs plus hautes (7 nm) avec une hauteur de barrière similaire (N1303) ou pour des QDs petites (2-3 nm) avec une barrière fine : 4,5 nm pour N1431 et 7 nm pour N1473.

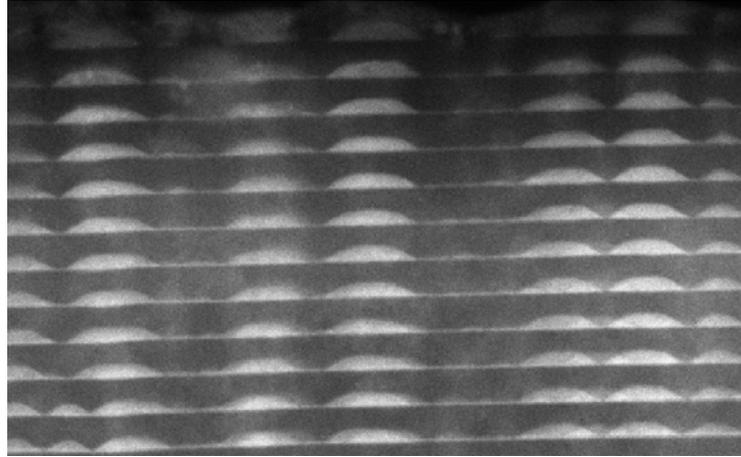


FIGURE 5.2 – Image de microscopie électronique à balayage d’un empilement de boîtes quantiques GaN corrélées verticalement (gris clair) encapsulées dans un matériau barrière AlN (gris foncé). La couche de mouillage GaN, typique du mode de croissance de Stranski-Krastanov modifié est également visible.

Echantillon Réf.	Type abr.	GaN déposé (MC)	Hauteur nominale (nm)	Barrière AlN (nm)	Nombre de période
N1303	QDs	7	5.2	13.5	120
N1368	QDs	4	2.5	13	100
N1388	Puits	8.4	2.1	3.4	50
N1431	QDs	3.5-4	2	4.5	37
N1442	Puits	2	0.5	4	50
N1473	QDs	5	3	7	172

TABLE 5.1 – Tableau récapitulatif des paramètres géométriques des empilements étudiés. N1388 et N1442 sont des empilements de puits quantiques bidimensionnels, N1368 est un empilement de QDs non-corrélées verticalement et N1303, N1431 et N1473 sont des empilements de QDs corrélées verticalement.

Premiers recuits

Plusieurs gammes de température ont été explorées au cours de cette étude. Il est établi qu’à la température de croissance (750°C), aucune inter-diffusion n’est observée au sein du système GaN/AlN [Coraux 2006a] contrairement à des systèmes arséniures [Xu 1998, Babiński 2001, Sanguinetti 2008] ou QDs InGaN/GaN [Wang 2008] pour lesquels des recuits à des températures de l’ordre de 700-800°C déclenchent des processus de diffusion atomique. Une étude plus récente suggère une possible inter-diffusion pour le système QDs GaN/AlN dans la gamme de température 1000°C-1200°C mais ne permet pas de conclure [Magalhães 2010].

Nous avons réalisé une série de recuits à 1150°C avec un four tubulaire horizontal sous atmosphère contrôlée de N_2 au LMGP. Les premières caractérisations structurales ont été réalisées par M. Neuschitzer par XRD et l'étude de PL par B. Gayral (CEA/INAC).

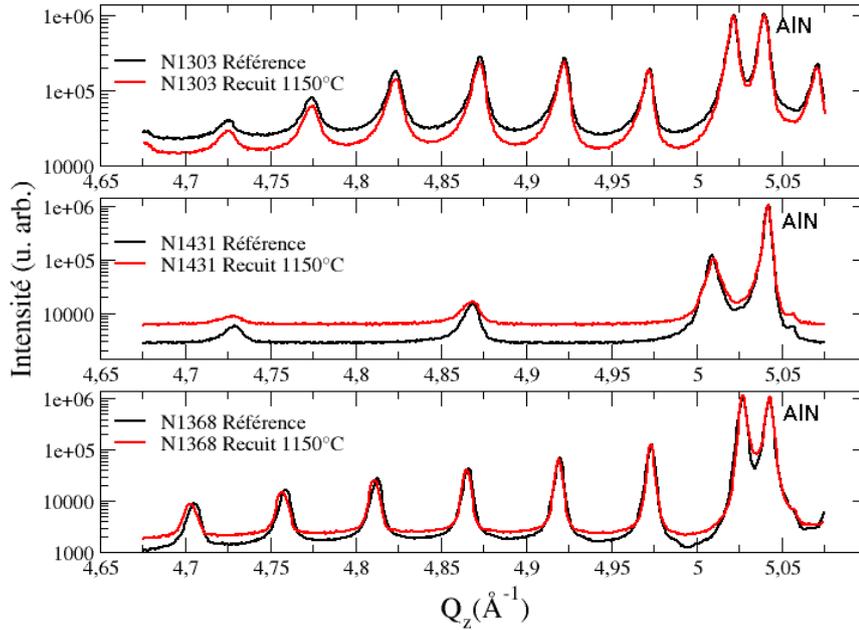


FIGURE 5.3 – Balayages $2\theta - \omega$ autour de la réflexion 00.4 de l'AlN pour quelques empilement de boîtes avant recuit (traits pleins noirs) et après recuit à 1150° C (traits pleins rouges). Les intensités ont été normalisées à la valeur de AlN.

La figure 5.3 résume ces études préliminaires. Les diagrammes de diffraction spéculaire ($2\theta - \omega$) en géométrie de Bragg-Brentano ont été enregistrés avec un diffractomètre de poudres Bruker[©] D8 Advance (CMTc) autour de la réflexion symétrique 00.4 de l'AlN. La raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a été utilisée, les diagrammes sont fonction de $Q_z = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$, $Q_z = 2\pi/d_{hkl}$ dans les conditions de Bragg. Ces diagrammes montrent un pic AlN à $Q_z = 5.04 \text{ \AA}^{-1}$ soit $d_{004} = 1.246 \text{ \AA}$ et finalement $c = 4,986 \text{ \AA}$. On retrouve bien une valeur d'AlN relaxé ($c_0 = 4,982 \text{ \AA}$ [Gian 1996]) qui correspond essentiellement au substrat. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est relativement faible ($\sim 0.05^\circ$), elle traduit la bonne qualité cristalline des échantillons; La diffraction des empilements fait apparaître des pics de sur-structure espacés régulièrement selon Q_z , on parle de *super-réseau* dans l'espace réciproque. La période du super-réseau ΔQ_z est une mesure de la périodicité de l'empilement à travers la relation $\Omega = 2\pi/\Delta Q_z$. Nos mesures confirment les

épaisseurs estimées lors de la croissance (cf tableau 5.1), on trouve $\Omega_{N1303} = 12.6$ nm, $\Omega_{N1431} = 4.4$ nm et $\Omega_{N1368} = 11.7$ nm. La diffraction des rayons X par les empilements de QDs N1303, N1431 et N1368 montre peu de différence entre avant et après recuit à 1150°C : les périodes ΔQ_z , les intensités relatives des pics des super-réseaux sont les mêmes avant et après recuit. Notons tout de même une évolution de la diffusion diffuse pour l'échantillon N1303.

Les études de PL menées par V. Fellman [Fellmann 2012] font état d'un léger décalage de l'émission associé à une réduction systématique de la largeur à mi-hauteur des pics de PL. Cette réduction associée à une réduction de la diffusion diffuse en XRD pour l'échantillon N1303 peut s'expliquer par une diminution des défauts ponctuels (lacunes, atomes interstitiels). Le décalage énergétique de l'émission n'est pas constant et ne permet pas de conclure : on observe un décalage vers les grandes longueurs d'onde pour les grosses boîtes et un décalage vers les petites longueurs d'onde pour les petites boîtes. Plusieurs pistes sont possibles pour expliquer un tel décalage : une meilleure localisation des porteurs de charges ($\lambda \searrow$), une inter-diffusion entre Al et Ga ($\lambda \searrow$) ou une augmentation de l'effet Stark confiné quantique ($\lambda \nearrow$).

De fait, nous n'avons observé aucun changement structural important par diffraction spéculaire des rayons X selon l'axe c pour un recuit à 1150°C . Il a donc été nécessaire d'avoir recours à des recuits à plus haute température afin d'étudier l'hypothèse d'une possible inter-diffusion de Ga et Al.

Recuits à haute température

Un recuit à 1150°C n'est pas suffisant pour permettre une inter-diffusion significative des atomes de gallium et d'aluminium qui puisse être observé par diffraction X. Nous pouvons trouver dans la littérature un argument pour réaliser des recuits à très haute température : il a été montré qu'une fine couche d'AlN (10-100 nm) est suffisante pour protéger des couches GaN (amorphisation, désorption de l'azote) jusqu'à 1400°C [Cao 1998, Fellows 2002, Lorenz 2004, Nogales 2006, Zolper 1998]. Il est donc raisonnable d'envisager des recuits dans la gamme de température 1500-1700°C. Au delà de ces températures, une dégradation de l'AlN est possible (décomposition de l'AlN à 1800°C) et l'empilement peut être détruit.

L'accès à des températures supérieures à 1200°C n'est pas possible avec les fours tubulaires à résistances électriques du LMGP. Ce type de four, même conçu pour travailler autour de 1700°C n'autorise pas une montée en température rapide ($\sim 600^\circ\text{C}/\text{h}$ au delà de 1000°C). Pour atteindre des températures supérieures, nous avons utilisé un bâti de croissance à induction, grâce à la collaboration de D. Chausse au LMGP. Ces fours autorisent une rampe de température de 1500°C en 10 minutes et nous ont permis d'effectuer des recuits à très haute température.

Recuits HT par induction Les échantillons sont disposés dans un porte échantillon en tungstène, recouverts face contre face d'un morceau de saphir pour protéger la surface de toute contamination. L'ensemble est placé dans un creuset en graphite chauffé par les courants induits par le champ magnétique variable produit par un solénoïde. Les recuits sont effectués sous atmosphère d'azote à 800 mbar afin d'éviter l'oxydation et l'incorporation d'impuretés. Les températures au dessus et au dessous du creuset sont contrôlées avec des pyromètres infrarouge. Des recuits de 30 minutes à 1500°C et 1700°C ont été effectués sur différents morceaux du même échantillon et systématiquement un morceau non-recuit était gardé comme référence.

Première évidence d'un changement structural à 1500°C Les diagrammes de diffraction spéculaire ($2\theta - \omega$) en géométrie de Bragg-Brentano ont été enregistrés autour de la réflexion symétrique 00.4 de l'AlN.

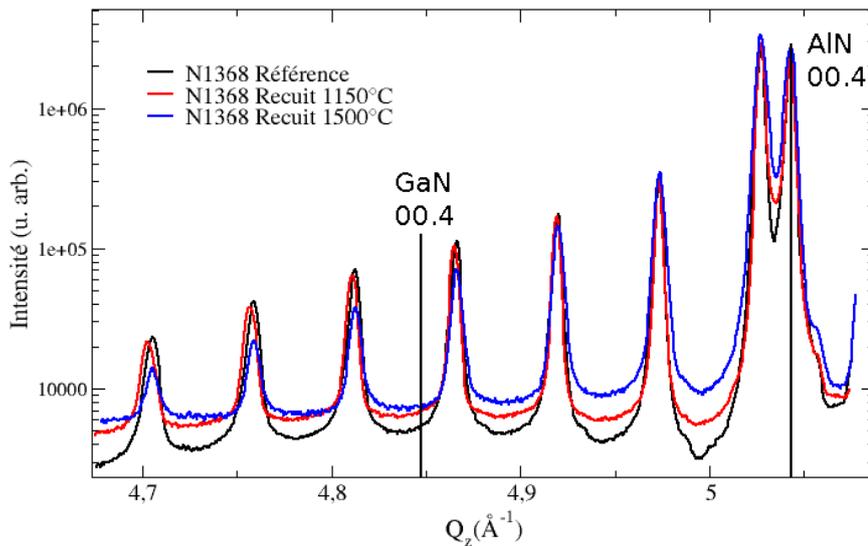


FIGURE 5.4 – Balayages $2\theta - \omega$ autour de la réflexion 00.4 de AlN pour l'échantillon N1368 et des températures de recuits de 1150°C et 1500°C. Le signal de l'enveloppe du super-réseau à 1500°C est renforcé vers les valeurs proche de AlN relaxé (5.04 \AA^{-1}) et plus faible vers les valeurs du GaN relaxé (4.85 \AA^{-1}).

Comme pour les premiers recuits à 1150°C, nous avons mesuré les diagrammes de diffraction spéculaire ($2\theta - \omega$) autour de la réflexion 00.4 de l'échantillon N1368 avant et après recuit à 1500°C. La figure 5.4 montre une diminution de l'intensité des pics de diffraction autour de la valeur de GaN relaxé à $Q_z \approx 4.85 \text{ \AA}^{-1}$ et une légère augmentation de l'intensité pour les valeurs proche de AlN relaxé. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse d'une inter-diffusion entre Ga et Al qui aurait pour effet de décaler la contribution des QDs vers AlN (paramètre de maille plus petit).

Analyse structurale préliminaire en laboratoire

L'analyse de réflexions spéculaires symétriques n'est pas suffisante pour caractériser les changements structuraux des empilements. Les balayages $2\theta - \omega$ autour de la réflexion 00.4 de l'AlN ne sont sensibles qu'aux paramètres de maille c selon l'axe de croissance [00.1].

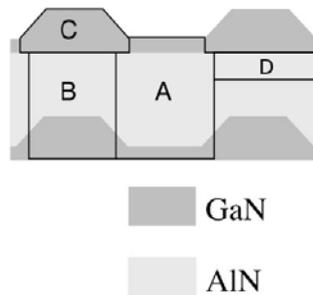


FIGURE 5.5 – Représentation schématisée des régions de même paramètre de maille dans le plan pour des QDs GaN/AlN. La couche de mouillage GaN et la barrière AlN (A) sont au paramètre de maille AlN relaxé; les QDs encapsulées dans AlN et la barrière AlN entre les boîtes (B) adoptent un paramètre de maille commun entre GaN et AlN relaxé dans le cas des QDs corrélées verticalement; si la hauteur de barrière est importante une partie de AlN se relaxe (D); les boîtes GaN libres sur AlN sont partiellement relaxées (C). Adapté de [Chamard 2001].

Considérons la distribution des paramètres de maille a dans le plan pour les empilements de QDs GaN encapsulées dans une barrière AlN. Les études structurales des empilements de QDs corrélées verticalement réalisées par Chamard et *al.* [Chamard 2001] nous indiquent que deux régions se distinguent. Comme indiqué sur le schéma 5.5, la région composée par la couche de mouillage GaN et la barrière AlN adopte un paramètre de maille très proche de celui de AlN relaxé (région A). La région B formée par les QDs GaN surmontées d'AlN adopte un paramètre de maille entre GaN et AlN relaxé signe que les deux matériaux sont mutuellement contraints. Si la hauteur de barrière est important, une partie de AlN se relaxe et adopte un paramètre de maille plus proche de AlN relaxé (D). Les boîtes GaN libres sont partiellement relaxées (C)

Les deux régions A et B sont distinctes dans l'espace réciproque pour des réflexions résolues dans le plan [Chamard 2004]. Si les balayages $2\theta - \omega$ selon la réflexion 00.4 montrent une évolution avec le recuit à 1500°C (cf. fig. 5.4), ces mesures ne permettent pas de distinguer les régions A et B. L'étude de réflexions asymétriques comme les réflexions 10.1, 11.2, 10.5 ou 30.2 va nous permettre de distinguer chacune des contributions dans l'espace réciproque.

Nous avons effectué dans un premier temps des cartographies de l'espace réciproque en utilisant le diffractomètre 4-cercles Siemens Kristalloflex[©] du CMTC. Les figures 5.6 et 5.7 sont des cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN pris comme référence. Chaque cartographie est une série de balayages $\{2\theta / \omega - \Delta\omega \dots 2\theta / \omega \dots 2\theta / \omega + \Delta\omega\}$ au format .raw du constructeur extrait vers un format .UXD puis reconstruit sous la forme de cartographie bidimensionnelles "HL" avec un script écrit en langage Python. Les unités du réseau réciproque (u.r.r.) selon H ou L se réfèrent aux paramètres de maille de AlN relaxé [Gian 1996] : $a = 3.112$ Å et $c = 4.982$ Å respectivement. Dans l'espace réciproque, des valeurs de H ou L plus petites correspondent à des paramètres de maille plus grand et inversement.

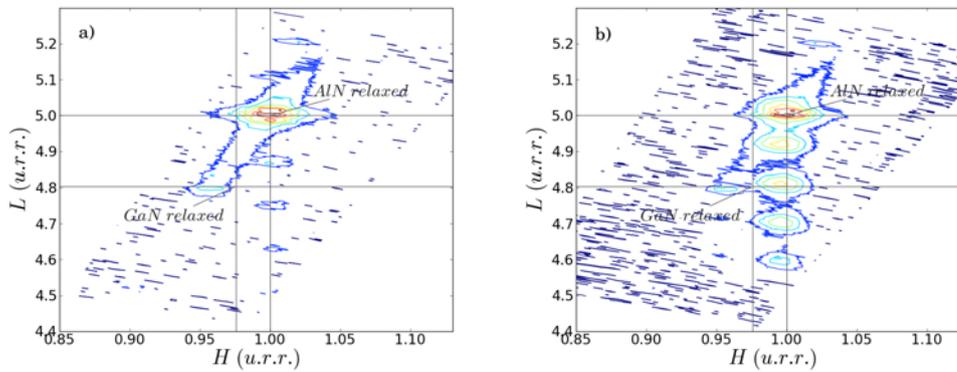


FIGURE 5.6 – Cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN pour des échantillons de puits quantiques bidimensionnels N1442 (a) et N1388 (b), réalisées avec le diffractomètre Siemens Kristalloflex[©] (CMTC).

Les figures 5.6 a) et b) montrent les cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN pour les échantillons de puits quantiques bidimensionnels N1388 et N1442 respectivement. Pour l'échantillon N1442 dont la hauteur des puits GaN est de 0.5 nm, la cartographie montre un super-réseau à la position $H=1.0$ qui correspond au paramètre de maille de AlN relaxé. Dans ce cas de figure, les puits GaN sont parfaitement contraints au matériau barrière AlN et la diffraction confirme une croissance pseudomorphe. Cet échantillon est représentatif de la diffraction d'un empilement de couche de mouillage GaN sans la présence de boîtes quantiques (région A).

Pour une épaisseur de puits GaN plus importante (2.1 nm) – échantillon N1388 – et une barrière de hauteur 3.4 nm comparable à l'échantillon précédent, la cartographie 5.6 b) montre un super-réseau à une valeur $H=0.995$ légèrement plus petite que AlN relaxé. L'état de déformation d'un tel système est élastique et l'ensemble {puits+barrière} adopte un paramètre de maille entre AlN relaxé et GaN relaxé. Cet échantillon est représentatif de la diffraction d'un empilement de petites boîtes

quantiques corrélées verticalement sans la contribution de la couche de mouillage (région B).

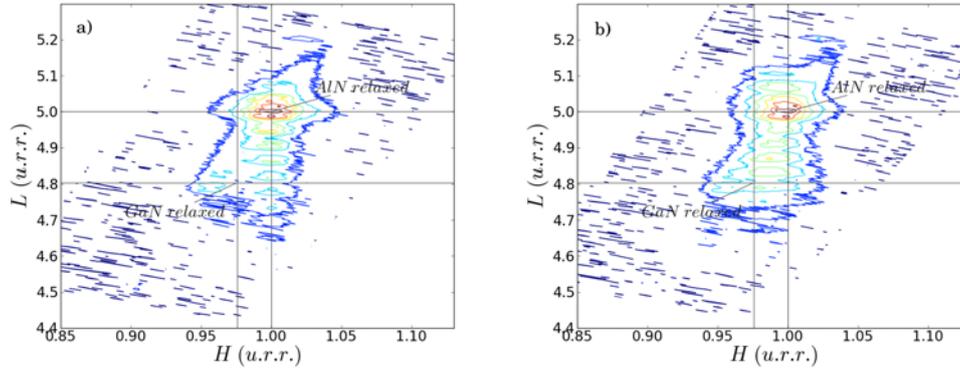


FIGURE 5.7 – Cartographies de l’espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN pour des échantillons de boîtes quantiques non corrélées N1368 (a) et corrélées verticalement N1303 (b), réalisées avec le diffractomètre Siemens Kristalloflex[©].

Les figures 5.7 a) et b) montrent les cartographies de l’espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN pour les échantillons de boîtes quantiques non corrélées N1368 et corrélées verticalement N1303, respectivement. Cette fois, la diffraction selon H est plus étendue dans l’espace réciproque signe d’une distribution de taille des paramètres a dans le plan des échantillons. Cependant, l’intensité est très diffuse et ne nous permet pas de distinguer les deux régions A, B et C pour l’échantillon N1368. La situation est plus favorable pour l’échantillon de boîtes corrélées N1303 : contrairement à l’échantillon de boîtes non corrélées N1368, la corrélation verticale des boîtes GaN structure la diffraction selon L et il est plus facile d’observer le signal des boîtes quantiques. On distingue sur la cartographie 5.7 b) un super-réseau dont les valeurs en H vont de GaN relaxé à AlN relaxé. Sachant que la couche de mouillage est fine et quasiment contrainte à AlN relaxé alors que les boîtes quantiques adoptent un paramètre de maille plus grand dans le plan, nous attribuons le super-réseau qui apparaît sur cette cartographie à des valeurs H inférieures à 1 à l’empilement de boîtes GaN surmonté d’AlN (région B). La figure de diffraction, à titre de comparaison peut-être imaginée comme la superposition de la cartographie 5.6 a) et 5.6 b).

Facteurs limitants des sources de laboratoire A ce stade, les cartographies ne sont pas suffisamment résolues pour en extraire des informations précises sur les QDs. Hormis le temps nécessaire à la réalisation de telles cartographies (de l’ordre de 24 heures), le facteur le plus limitant tient à la qualité de la source de rayon X du Siemens. En effet, avec une source à filament de tungstène et cible cuivre, l’analy-

seur vieillissant (graphite (0002)) ne permet pas de distinguer les raies d'émissions Cu- K_{α_1} , Cu- K_{α_2} et W- L_{α_1} . la polychromaticité du faisceau engendre plusieurs pics de diffractions : la coexistence de Cu- K_{α_1} et Cu- K_{α_2} induit la présence de deux pics rapprochés (cf AlN relaxé dédoublé à titre d'exemple) et la W- L_{α_1} conduit à une tâche parasite (coordonnées $H \sim 0.96, L \sim 4.8$ u.r.r.) proche de GaN relaxé qui est gênante pour l'analyse du signal de diffraction provenant des boîtes.

Evidemment, il existe des diffractomètre 4-cercles permettant de travailler avec une meilleure chromaticité et avec des cristaux analyseurs plus performants : c'est la diffraction haute résolution¹. L'utilisation du rayonnement synchrotron permet également de gagner un facteur 100 sur le temps d'acquisition.

La réalisation de cartographies en laboratoire permet de se faire une idée de la qualité cristalline, des dimensions caractéristiques de nos empilements et de la morphologie des échantillons. Cette étape reste indispensable car elle permet de faire le tri parmi les échantillons tout juste sorti de la croissance. C'est une étape préalable à toute expérience synchrotron dont le temps de faisceau disponible est limité.

1. Le CMTC a fait l'acquisition en 2012 d'un diffractomètre SmartLab Elexience Rigaku[©] qui permet la réalisation de mesures de diffraction X haute résolution.

5.3 Diffraction X haute résolution

Nous avons analysé les cartographies de l'espace réciproque pour les échantillons que nous avons sélectionnés. La diffraction des rayons X nous a permis de mesurer les dimensions des nano-structures ainsi que leurs paramètres de maille.

5.3.1 Cartographie haute résolution de l'espace réciproque

Les cartographies de l'espace réciproque haute résolution ont été réalisées sur la ligne de lumière BM02/D2AM située au sein de l'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF) à Grenoble (description dans la partie 1.3.4).

Les échantillons ont été placés au centre du diffractomètre, sur une tête goniométrique qui permet un premier alignement manuel de l'axe c du cristal colinéaire à l'axe ϕ . Une cloche en Béryllium recouvre les échantillons et un vide primaire est assuré par une pompe primaire. Cette protection est nécessaire car les rayons X en ionisant l'air, produisent de l'ozone susceptible d'oxyder l'échantillon. Nous avons utilisé un détecteur linéaire à gaz Vantec[®]. Les 1500 canaux de détection répartis sur 4 cm permettent de couvrir 1/10 u.r.r. à une distance de 1 m du centre du goniomètre. Nous n'avons pas utilisé de cristal analyseur. Des fentes horizontales ouvertes à 1 mm sont placées devant le détecteur, à 40 cm de l'échantillon. La normalisation à l'intensité du faisceau incident est effectuée en mesurant la fluorescence d'une feuille de Titane placée en amont de l'échantillon avec une photodiode. Une cartographie typique de l'espace réciproque : 0.1×0.1 u.r.r. échantillonnées sur 200×200 points est réalisée par un balayage $2\theta - \omega$ comprenant 200 mesures de 5 secondes et un regroupement (rebin) par 6 des 1200 canaux efficaces du détecteur. Une cartographie haute résolution est ainsi réalisée en 15 minutes (20 heures pour une cartographie 200×20 en laboratoire).

Les représentations 3D de la figure 5.8 illustrent la qualité des mesures et la résolution que nous pouvons obtenir avec cette configuration expérimentale. La cartographie 5.8 (a) est effectuée autour de la réflexion 10.5 pour l'échantillon N1368 de boîtes distribuées aléatoirement, la diffraction fait apparaître des pics de sur-structure à $H = 1$ (région B) et un signal diffus correspondant aux boîtes (région A). La cartographie 5.8 (b) est effectuée autour de la réflexion 10.1 pour l'échantillon N1473 de boîtes corrélées verticalement, elle fait apparaître des pics de sur-structure (satellites du super-réseau) pour deux valeurs de H . Le super-réseau à $H = 1$ correspond à la région A -couche de mouillage GaN et barrière AlN. Le super-réseau à H inférieur correspond à la région B des QDs surmontées d'AlN.

La figure 5.9 (a) rappelle à partir de la schématisation montré en introduction (section 5.1) les deux régions que nous distinguons dans les boîtes corrélées verticalement (région A et B selon la figure 5.5). La figure 5.9 (b) schématise la diffraction de ces deux régions distinctes : chacune contribue à un super-réseau différent dans

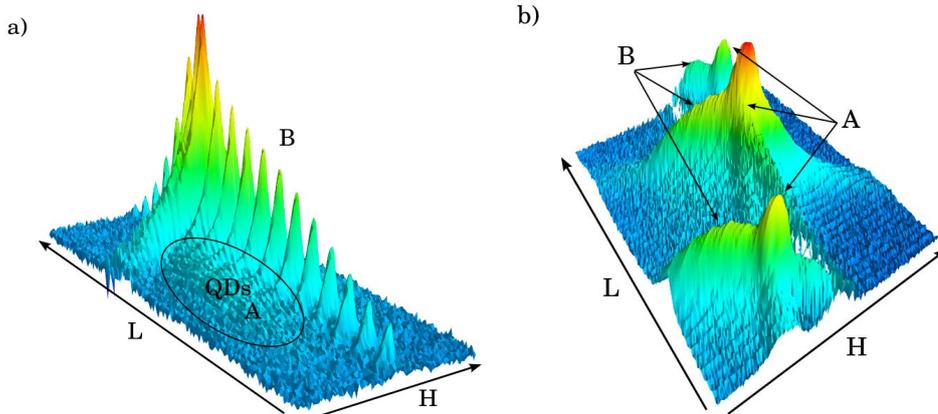


FIGURE 5.8 – Exemple de cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN pour l'échantillon N1368 et 10.1 pour l'échantillon N1473, réalisées sur BM2/D2AM. Représentation en 3 dimensions avec une échelle des intensité logarithmique.

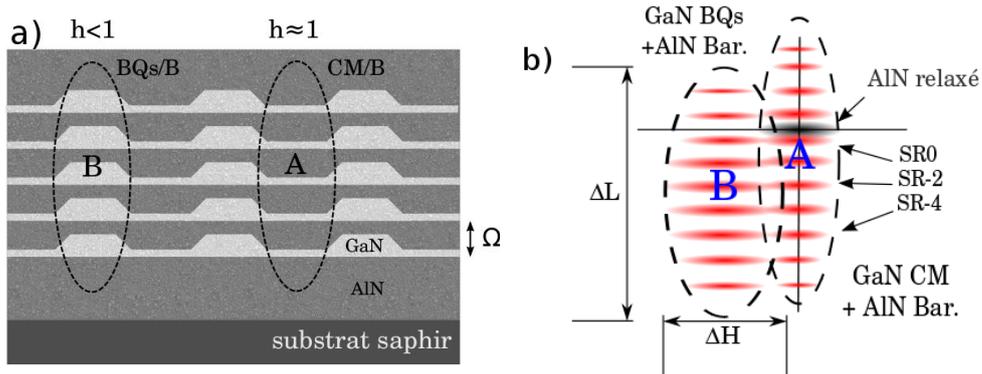


FIGURE 5.9 – (a) Représentation schématique d'un empilement de boîtes quantiques GaN encapsulées dans AlN. Dans le cas de boîtes corrélées verticalement, deux zones signalées par les ellipses pointillées sont à distinguer : les boîtes quantiques et la barrière AlN contrainte susjacent (QDs/B, région B) dont la valeur du paramètre de maille dans le plan est comprise entre celle du GaN relaxé et celle de AlN relaxé ($0.976 < h < 1.00$) ; la couche de mouillage et la barrière AlN (CM/B, région A) dont le paramètre de maille est celui de AlN relaxé ($h = 1.0$). (b) Représentation schématique de la diffraction de boîtes quantiques corrélées verticalement : les deux région A et B contribuent chacune à un super-réseau dans l'espace réciproque dont les valeurs en H diffèrent.

l'espace réciproque -à une valeur de H traduisant son paramètre de maille dans le plan.

Un super-réseau est défini par une période et une enveloppe représentée par une ellipse sur le schéma 5.9 (b). La modulation de l'intensité selon L (période du super-réseau ΔL dans l'espace réciproque) est directement liée à la période Ω de l'empilement dans l'espace réel. La position du sommet de l'enveloppe du super-réseau dans l'espace réciproque (PEAK en coordonnées H, L) indique les paramètres de maille de la région considérée. Enfin, La largeur à mi-hauteur (FWHM) de cette enveloppe nous informe sur la taille des structures lorsque celle-ci sont de l'ordre du nanomètre. On est donc capable de distinguer chacune de ces régions et d'en extraire les paramètres structuraux si on analyse une réflexion à grand angle suffisamment résolue.

5.3.2 Description qualitative des échantillons après croissance

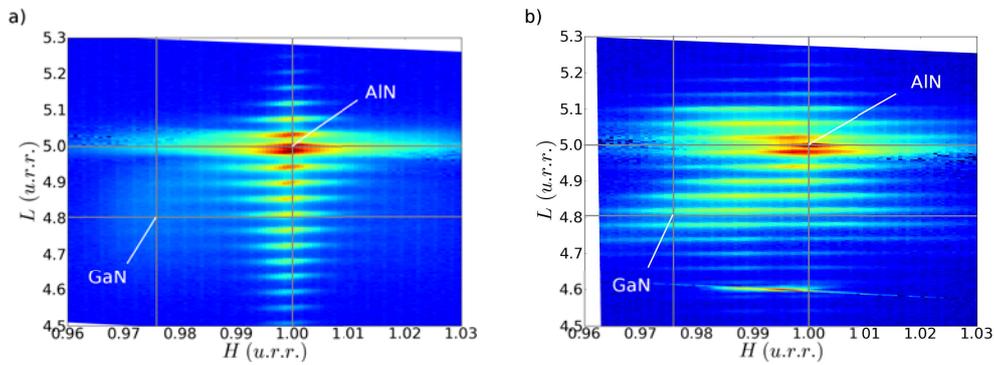


FIGURE 5.10 – Cartographies haute résolution de l'espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN pour des échantillons de boîtes quantiques non corrélées N1368 et corrélées verticalement N1303. Les coordonnées sont relatives à AlN relaxé.

Les figures 5.10 a) et b) montrent les cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de l'AlN pour les échantillons de boîtes quantiques non corrélées N1368 et corrélées verticalement N1303, respectivement. Elles sont à comparer à celles réalisées en laboratoire, présentées précédemment figure 5.7 a) et b). La période des empilements de ces échantillons est grande (≈ 13 nm), nous observons donc un grand nombre de satellites du super-réseau.

Sur la cartographie 5.10 a) de l'échantillon N1368 (équivalent à 2D de 5.8 (a)), le super-réseau selon L centré en $H = 1$ est bien visible. Nous l'attribuons à la couche de mouillage GaN + barrière AlN relaxée (région A-D). L'apport des cartographie réalisées au synchrotron est visible dans la région de l'espace réciproque située entre AlN et GaN relaxé. Nous pouvons distinguer un halo dont l'intensité est très faible (contour blanc sur la figure 5.10 a)), ce sont les boîtes quantiques dont la diffraction prend l'aspect d'une tache diffuse dont la largeur selon H est liée au diamètre des boîtes et la largeur selon L est liée à la hauteur des boîtes.

Sur la cartographie 5.10 b) de l'échantillon N1303, on distingue deux super-réseaux : le premier, proche de $H = 1$ est à nouveau attribué à la couche de mouillage + barrière AlN relaxée (région A) ; le deuxième apparaît en $H = 0.985$ et correspond aux boîtes quantiques corrélées + barrière AlN contrainte (région B).

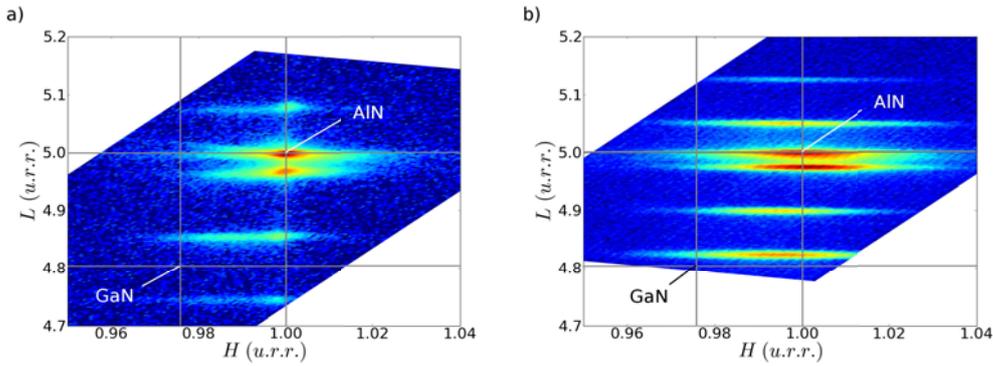


FIGURE 5.11 – Cartographies haute résolution de l'espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN pour des échantillons de petites boîtes quantiques N1431 et N1473. Les coordonnées sont relatives à AlN relaxé.

Les figures 5.11 a) et b) montrent des cartographies de même type pour les échantillons de petites boîtes quantiques corrélées verticalement N1431 et N1473 respectivement. Ces empilements ont une petite période ($\approx 5 - 7$ nm), nous observons donc un nombre restreint de satellites. Sur ces cartographie, nous observons également deux super-réseaux distincts. La diffraction de ces échantillons est en tout point comparable à celle de l'échantillons N1303 : super-réseau de la couche de mouillage GaN + barrière AlN relaxée en $H = 1$ (région A) et super-réseau de boîtes GaN + barrière contrainte en $H = 0.985$ (région B).

Choix de la réflexion La période Ω des empilements que nous étudions est de l'ordre de 5 à 13 nm, cela implique une modulation de l'intensité selon L dont la période ΔL est de l'ordre de 0.1 à 0.04 ($\Omega = c_{AlN}/\Delta L$). La différence de paramètre de maille entre AlN et GaN selon c est de $\Delta c = 0.193 \text{ \AA}$ soit un écart dans l'espace réciproque de $\Delta L = L_{AlN}(\Delta c/c_{AlN}) = 0.039 * L_{AlN}$. Pour une réflexion d'ordre 1 en L (10.1 par exemple), l'écart entre AlN et GaN relaxé est du même ordre que la modulation du super-réseau : on ne dispose que d'un satellite entre ces deux valeurs dans le cas le plus favorable des empilements à grande période. Pour une réflexion d'ordre 5 en L (10.5 par exemple), l'écart entre AlN et GaN relaxé est 5 fois supérieur à la modulation du super-réseau : on dispose de 5 satellites entre ces deux valeurs toujours dans le cas le plus favorable des empilements à grande période. Illustration avec l'échantillon N1303, la figure 5.12 montre que pour la réflexion 30.2 nous avons accès à 5 satellites sur l'ensemble de la cartographie contre 14 satellites

pour la réflexion 10.5.

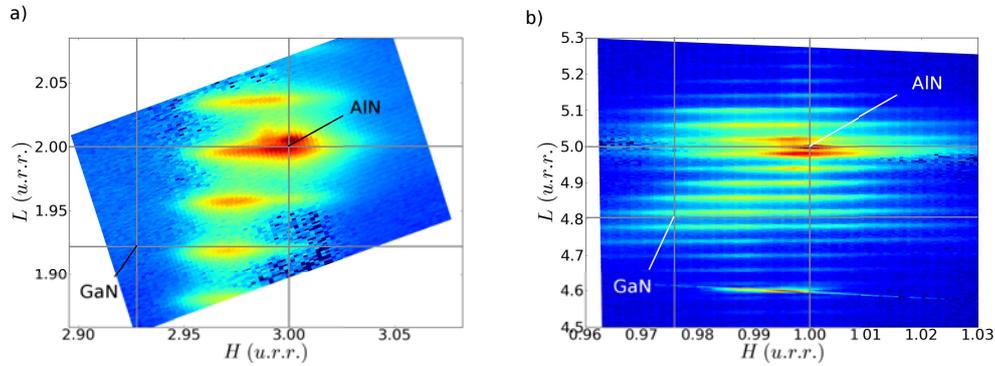


FIGURE 5.12 – Cartographies haute résolution de l'espace réciproque autour de la réflexion 30.2 et 10.5 de l'AlN pour l'échantillon N1303. Les coordonnées sont relatives à AlN relaxé.

Nous avons donc intérêt à travailler avec la réflexion 10.5 (la mieux résolue selon L accessible à 10-11 keV sur BM02) pour mesurer l'enveloppe du super-réseau selon L dans le but de déterminer le paramètre de maille c des QDs. Selon H , il n'y a pas de sur-structure et nous pouvons mesurer directement la position du pic de diffraction pour déterminer le paramètre de maille a . La réflexion 30.2 sera utilisée pour effectuer des mesures de diffraction anormale afin de bien séparer le signal de chacune des deux régions A et B pour les empilements de QDs corrélés. La réflexion 11.2 sera utilisée pour les mesures de diffraction anormale de l'échantillon de boîtes non-corrélés car le signal est si faible que nous sommes contraint à utiliser une réflexion plus intense même si elle est moins résolue.

5.3.3 Extraction des paramètres structuraux

Les cartographies que nous venons de voir offrent au premier regard une idée de la morphologie de nos échantillons. Nous déduisons maintenant de la diffraction quelques paramètres structuraux des empilements de boîtes quantiques. Pour ce faire, nous extrayons des coupes linéaires à partir des cartographies bi-dimensionnelles et nous affinons les diagrammes de diffraction ainsi obtenus. Deux approches simples sont utilisées : selon H , toutes les intensités mesurées ont été considérées ; selon L nous ne considérons que les intensités maximales de chacun des satellites du super-réseau pour évaluer l'enveloppe du signal diffracté. En ce sens, nous n'effectuons pas un affinement complet du diagramme de diffraction selon L mais avons recouru à une méthode plus simple, suffisante pour obtenir un ordre de grandeur des distances en vue de réaliser des expériences de diffraction anormale par la suite.

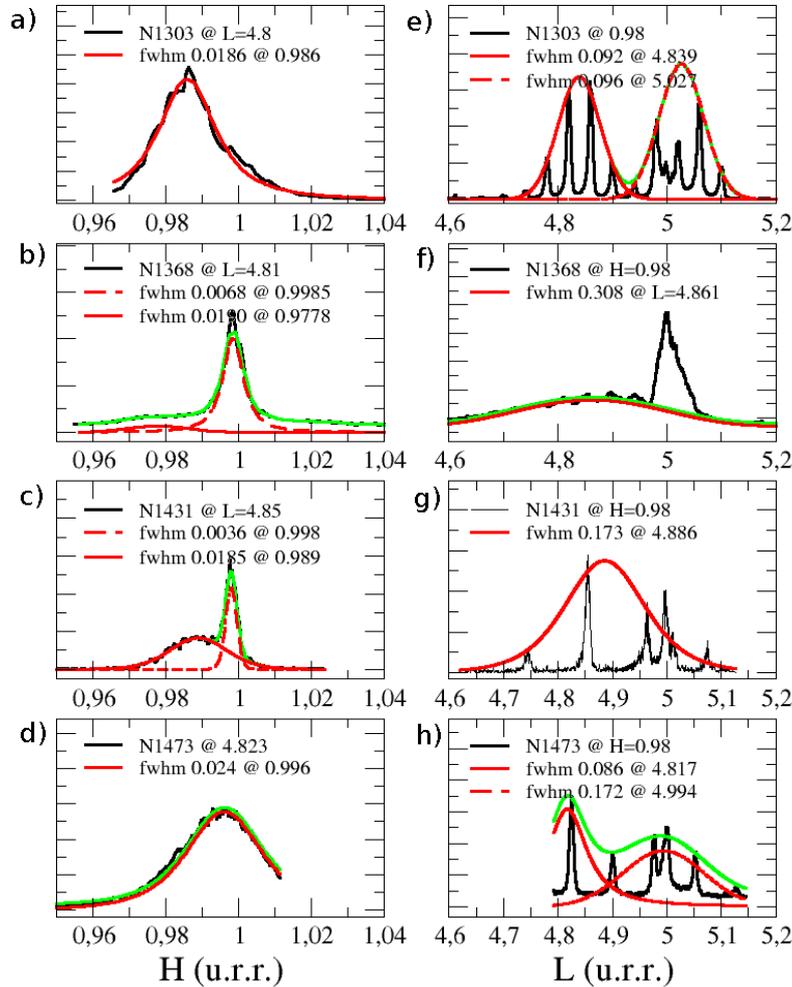


FIGURE 5.13 – Coupes linéaires extraites des cartographies de l’espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN.(a,b,c,d) balayages selon H à $L = 4.8$. (e,f,g,h) coupes selon L à $H = 0.98$.

Pour chacun des échantillons, la figure 5.13 montre des coupes linéaires extraites des cartographies de l’espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN. Les coupes ont été réalisées dans la région B de manière à extraire les paramètres des boîtes GaN.

Les diagrammes 5.13 (a,d,c,d) sont des coupes selon H pour lesquelles la valeur de L a été fixée à ≈ 4.8 . Une valeur de L différente (4.8 ± 0.02) a été utilisée pour chacun des échantillons de manière à optimiser l’intensité de la région qui nous intéresse : en se plaçant sur un satellite du super réseau pour les boîtes corrélées ou entre deux satellites pour les boîtes non-corrélées. Ces coupes contiennent trois informations : la

période Ω des empilements donnée par la période ΔL du super-réseau avec la relation $\Omega = c_{AlN}/\Delta L$; la hauteur des boîtes donnée par la largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'enveloppe du super-réseau avec la relation $Hauteur = c_{AlN}/FWHM_L$. Nous déduisons également le paramètre de maille moyen des boîtes c_{QD} de la position du maximum (PEAK) de cette enveloppe $\bar{c}_{QD} = \frac{c_{AlN}}{1+(PEAK_L - L_{AlN})/L_{AlN}}$.

Les diagrammes 5.13 (e,f,g,h) sont des balayages selon L et la valeur de H a été fixée à 0.98, proche de GaN relaxé. Cette valeur est volontairement inférieure à la valeur H moyenne de la région B de manière à s'affranchir au maximum du signal de la région A. De même, nous extrayons les informations dans le plan : le diamètre des boîtes à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction avec la relation $D = \frac{\alpha_{AlN}\sqrt{3}}{2FWHM_H}$; le paramètre de maille moyen des boîtes de la position de ce pic de diffraction avec la relation $\bar{a}_{QD} = \frac{\alpha_{AlN}}{1+(PEAK_H - H_{AlN})/H_{AlN}}$.

Les diagrammes linéaires sont affinés avec une ou plusieurs fonctions de type Pearson 7 avec le logiciel fityk [Wojdyr 2010]. Ces fonctions sont une très bonne approximation pour la modélisation des pics de diffraction X [Hall Jnr 1977].

Selon L , cette méthode donne de bons résultats pour les empilements de grande période (12 nm) et à condition que la résolution soit suffisante pour que l'enveloppe des boîtes se détache de celle de la barrière. En revanche, elle n'est pas fiable pour les échantillons de plus courte période (5-6 nm) car l'affinement ne se fait plus que sur quelques points (ces valeurs sont donc en italique). Les tableaux 5.2 et 5.3 résument les valeurs extraites des paramètres structuraux pour chaque échantillon. Ces valeurs confirment les valeurs nominales attendues de la croissance (cf tableau 5.1) et sont cohérentes avec les images obtenus par microscopie électronique.

Label	$FWHM_H$ (u.r.r)	$FWHM_L$ (u.r.r)	ΔL (u.r.r)	Diamètre QD (nm)	Hauteur QD (nm)	Barrière (nm)
N1303	0.0186	0.092	0.040	14.5	5.4	12.46
N1368	0.0190	0.308	0.043	14.2	1.6	11.59
N1431	0.0185	<i>0.173</i>	0.109	14.6	<i>2.9</i>	4.57
N1473	<i>0.0240</i>	<i>0.086</i>	0.076	<i>11.2</i>	<i>5.8</i>	6.56

TABLE 5.2 – Récapitulatif des paramètres structuraux et géométriques obtenus par affinement des diagrammes linéaires extraits des cartographies de l'espace réciproque pour les différents empilements de boîtes quantiques.

La croissance de type Stranski-Krastanov conduit à des boîtes dont la largeur est constante de l'ordre de 14 nm, seule la hauteur diffère en fonction de la quantité de GaN déposé. Lorsque la hauteur des boîtes est petite devant la hauteur de barrière, cas de l'échantillon N1368, il n'y a pas de corrélation verticale. Dès que la hauteur des boîtes est comparable à celle de la barrière (hauteur des boîtes égale à la moitié de la hauteur de l'empilement), cas des échan-

Chapitre 5. Diffusion induite par la contrainte dans des empilements de boîtes quantiques GaN dans AlN

tillons N1303, N1431 et N1473, nous observons la corrélation verticale. Ceci est valable aussi bien pour des petites boîtes (N1431 $h_{QDs}=2.9$ nm et $\Omega=4.6$ nm) que pour des boîtes plus grosses (N1303 $h_{QDs}=5.4$ nm et $\Omega=12.5$ nm). Nos mesures sont donc en accord avec les études précédentes menées sur ces systèmes [Chamard 2001, Chamard 2004, Coraux 2006a, Coraux 2006b].

Label	$PEAK_H$ (u.r.r)	$PEAK_L$ (u.r.r)	\bar{a} QD (Å)	\bar{c} QD (Å)
N1303	0.986	4.839	3.156	5.148
N1368	0.978	4.861	3.182	5.124
N1431	<i>0.989</i>	<i>4.886</i>	<i>3.146</i>	<i>5.098</i>
N1473	<i>0.996</i>	<i>4.817</i>	<i>3.124</i>	<i>5.171</i>

TABLE 5.3 – Récapitulatif des positions des pics de diffraction et des paramètres de maille moyens des boîtes quantiques.

Concernant les paramètres de maille qu’adoptent les boîtes GaN dans AlN, ils sont en règle générale plus petits que ceux de GaN relaxé aussi bien dans le plan que hors du plan. Il est intéressant de remarquer que les boîtes non corrélées sont plus relaxées dans le plan que celles corrélées verticalement. Hors du plan, nos mesures tendent à montrer que la situation est inverse : les boîtes non corrélées étant plus contraintes que les boîtes corrélées verticalement.

5.4 Diffraction X résonante après recuit à 1300°C

Nous avons réalisé un premier recuit à 1300°C sur l’empilement N1303. Les cartographies avant et après recuit sont quasiment identiques. Seul un décalage sensible de la position de l’enveloppe du super-réseau de boîtes quantiques + barrière contrainte AlN est visible selon L . Dans le but de distinguer les contributions des atomes de Gallium de celle des atomes d’Aluminium, nous avons utilisé la diffraction résonante. L’idée est de réaliser des cartographies de l’espace réciproque en balayant l’énergie des rayons X incident autour du seuil d’absorption K du Gallium (10367 eV). Les effets de diffusion anormale contribuent à la diffraction de façon significative et apportent une sensibilité chimique que nous allons exploiter. C’est le principe de base de la diffraction anormale que nous avons présenté dans la partie 2.5.

Grâce aux sources de rayonnement synchrotron de troisième génération, deux méthodes complémentaires ont vu le jour, basées sur le principe de la diffusion résonante des rayons X. La première est la Diffraction Anormale Multi-longueur d’onde (MAD), elle va nous permettre d’extraire les amplitudes de diffusion des atomes résonants et de réaliser des cartographies chimiques de l’espace réciproque. La deuxième est la spectroscopie en condition de diffraction (DAFS) qui va nous permettre d’analyser l’environnement local des atomes résonant au sein d’une région iso-contrainte (de même paramètre de maille) sélectionné par la diffraction.

5.4.1 Cartographies Anomales de l'espace réciproque

La technique MAD consiste à mesurer des profils de diffraction ou des cartographies de l'espace réciproque à différentes énergies proches du seuil d'absorption [Favre-Nicolin 2012]. Nous suivons le formalisme de Karle [Karle 1980] introduit dans la partie 2.5.1. Il consiste à séparer la contribution du facteur de structure qui ne dépend que des termes de diffusion anormale des atomes résonants (f'_A et f''_A) d'une contribution totale F_T qui dépend peu de l'énergie.

La principale variation en fonction de l'énergie provient du facteur de diffusion de l'espèce résonante (A=Ga) :

$$f_A(\mathbf{Q}, E) = f_A^0(hkl) + f'_A(E) + if''_A(E) \quad (5.1)$$

où \mathbf{Q} est le vecteur de diffusion, E l'énergie des photons incidents, f^0 le facteur de diffusion Thomson et f' et f'' sont les facteurs de diffusion anormaux. En changeant l'énergie autour du seuil K du Gallium, seul le facteur de diffusion du Gallium est modifié à travers les termes f'_A et f''_A .

Le formalisme MAD consiste à séparer la contribution du facteur de structure qui ne dépend que des termes de diffusion anormale des atomes résonants (f'_A et f''_A) d'une contribution totale F_T qui dépend peu de l'énergie. L'intensité diffractée, proportionnelle au carré du module du facteur de structure, peut alors s'écrire en séparant les termes dépendants de l'énergie (cf équation 2.61) :

$$\begin{aligned} I(\mathbf{Q}, E) &\propto |F_T|^2 + (f'_A{}^2 + f''_A{}^2) \left| \frac{F_A^0}{f_A^0} \right|^2 \\ &+ \frac{2|F_T||F_A^0|}{f_A^0} [f'_A \cos(\varphi_T - \varphi_A) + f''_A \sin(\varphi_T - \varphi_A)] \end{aligned} \quad (5.2)$$

avec :

$$F_A^0(hkl) = \sum_j^A f_A^0(hkl) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{A_j}} = |F_A^0| e^{i\varphi_A} \quad (5.3)$$

$$F_N(hkl) = \sum_j^N f_N(hkl, E) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{N_j}} = |F_N| e^{i\varphi_N} \quad (5.4)$$

$$F_T(hkl) = F_A^0(hkl) + F_N(hkl) = |F_T| e^{i\varphi_T} \quad (5.5)$$

F_A^0 est la contribution non-anormale du facteur de structure des atomes résonants, F_N est le facteur de structure des atomes non-résonants et $F_T = F_N + F_A^0$ regroupe la contribution non-résonante de l'ensemble des atomes du cristal. A chaque facteur de structure partiel est associé une phase : φ_A , φ_N et φ_T respectivement.

Il est commode de réécrire l'intensité sous la forme :

$$\begin{aligned} |F(hkl, E)|^2 &\propto [\cos(\varphi_T - \varphi_{Ga}) + \beta f'_{Ga}]^2 \\ &+ [\sin(\varphi_T - \varphi_{Ga}) + \beta f''_{Ga}]^2 \end{aligned} \quad (5.6)$$

avec $\beta = \frac{|F_A^0|}{|F_T|f_{Ga}^0}$.

Les trois inconnues dans l'équation 5.2 ou 5.6 sont $|F_T|$, $|F_A|$ et $\varphi_T - \varphi_A$. En théorie, la mesure de l'intensité diffractée à trois énergies différentes est suffisante pour déterminer ces valeurs. En pratique, pour obtenir une plus grande précision, nous utilisons une douzaine d'énergies autour du seuil d'absorption : quelques-unes bien avant ($E_0 - 150$ eV) et bien après le seuil ($E_0 + 500$ eV), la plupart dans le seuil où les variations sont les plus fortes de manière à maximiser les différences d'intensité.

Les valeurs des modules $|F_T|$, $|F_A|$ et de la différence de phase $\varphi_T - \varphi_A$ sont calculées pour chaque point de l'espace réciproque en minimisant l'équation 5.6 avec un algorithme de moindre carrés. Le module de l'amplitude diffusée par les atomes non-résonants $|F_N|$ est déduite à partir de $|F_T|$, $|F_A|$ et $\varphi_T - \varphi_A$ (cf diagramme complexe 2.8). Nous utilisons le programme NanoMAD [Favre-Nicolin 2011] écrit par V. Favre-Nicolin pour réaliser cette procédure sur l'ensemble des points d'une cartographie de l'espace réciproque (indépendamment les uns des autres).

Cartographies résolues chimiquement Les cartographies 5.14 (a,b), (c,d) et (e,f) montrent les résultats de l'extraction MAD : modules de F_T , F_A^0 (atomes résonants Ga) et F_N (atomes non-résonants N + Al) respectivement.

Le premier résultat remarquable est la localisation du signal des atomes résonants entre les valeurs de AlN et GaN relaxé. La contribution $|F_A|$ est étendue selon H : on devine une contribution en $H \approx 0.985$ et en $H \approx 1$. Elle est centrée en $L \approx 4.85$, proche de GaN relaxé. Ce signal correspond aux boîtes quantiques GaN et à la couche de mouillage GaN respectivement.

La contribution $|F_N|$ est également intéressante : on retrouve à nouveau un signal étendu selon H entre les valeurs de AlN et GaN relaxé. Selon L cette fois, on distingue deux contributions : l'une au même niveau que $|F_A|$ ($L \approx 4.85$) et l'autre à $L \approx 5.02$. Pour les valeurs de $H \approx 0.985$ (région B), nous attribuons cette première contribution aux atomes N dans les QDs et la deuxième à l'AlN barrière.

La description que nous avons faite dans la partie 5.3 de deux régions A et B qui contribuent chacune à un super-réseau distinct dans l'espace réciproque est confirmée par ces cartographie résolues chimiquement.

Les différences avant 5.14 (a,c,e) et après 5.14 (b,d,f) recuit sont peu visibles sur les cartographies bidimensionnelles, il est nécessaire d'extraire des profils de diffraction linéaires pour analyser quantitativement l'effet du recuit à 1300°C.

Les diagrammes de la figure 5.15 sont des coupes linéaires selon L extraites des cartographies anomales 5.14 pour $H = 0.985$. Sont donc représenté les modules de F_T , F_A^0 et F_N pour le super-réseau de la région des QDs et de la barrière AIN contrainte (région B). L'enveloppe du super-réseau pour la contribution de l'ensemble des atomes F_T passe bien par un maximum à $L \approx 4.85$ et à $L \approx 5.02$ et confirme ce que nous avons vu en représentation 2D. F_A^0 est essentiellement centré sur $L \approx 4.85$: il correspond aux QDs GaN. F_N fait également apparaître deux dis-

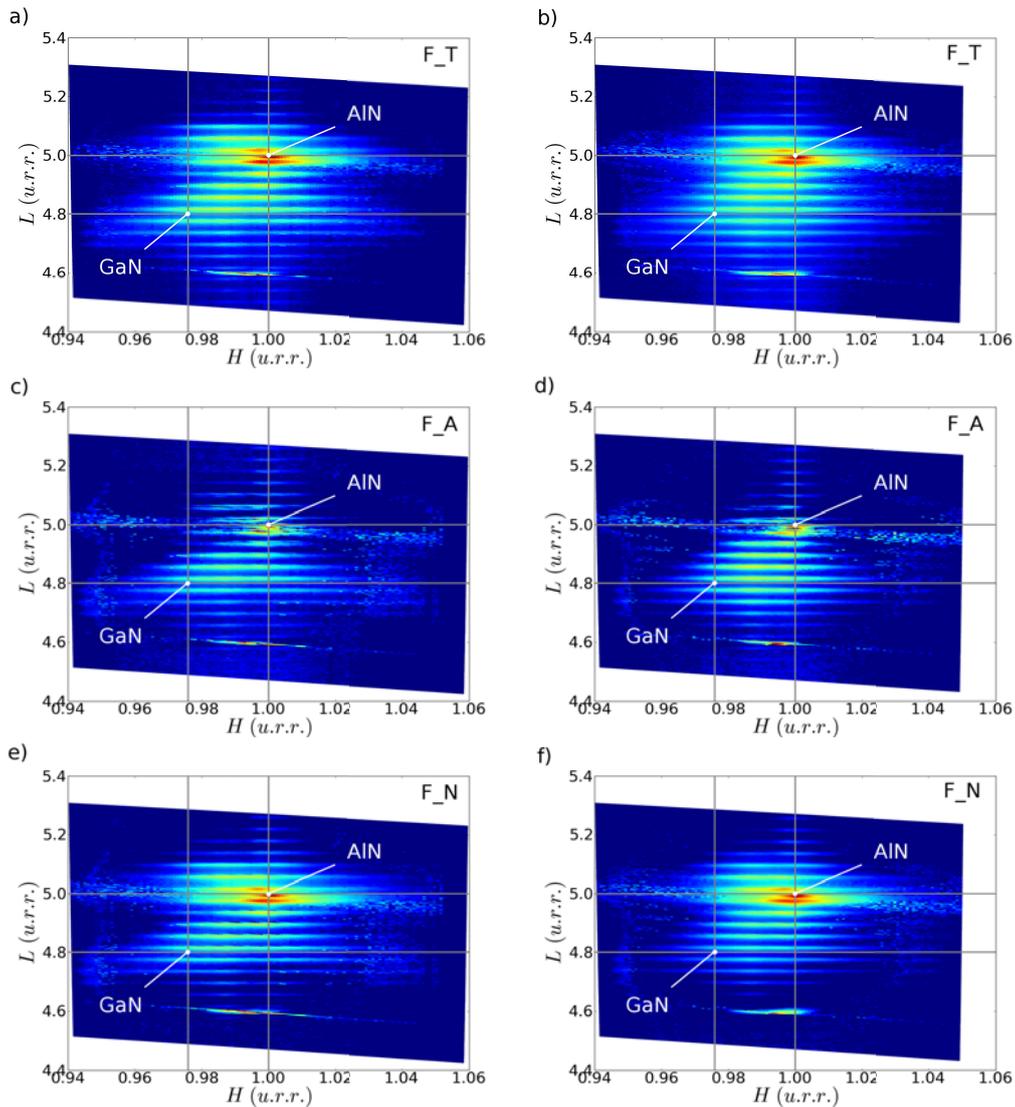


FIGURE 5.14 – Cartographies chimiques de l'espace réciproque pour l'échantillon N1303 avant (a,c,e) et après recuit à 1300°C (b,d,f) selon la réflexion 10.5 de AIN. (a,b) module de F_T (ensemble des atomes), (c,d) module de F_A^0 (atomes résonants) et (e,f) module de F_N (atomes non résonants). L'échelle en intensité est logarithmique.

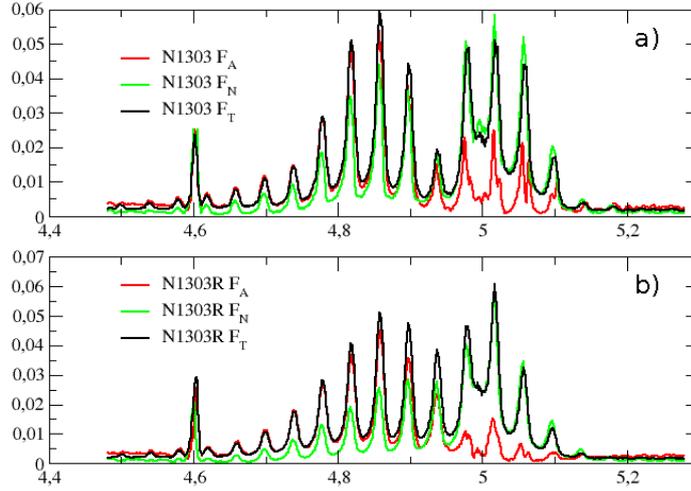


FIGURE 5.15 – Diagrammes de diffraction linéaires selon L pour $H = 0.985$ (région B) extraits des cartographies anormales 5.14. Module de F_T en noir (ensemble des atomes), module de F_A^0 en rouge (atomes résonants) et module de F_N en vert (atomes non résonants). L'échelle en intensité est linéaire.

tributions de paramètre de maille : les atomes N dans les QDs et les atomes Al et N dans la barrière AlN contrainte. En effet, la barrière AlN entre les QDs est en relation d'épitaxie avec les QDs, contrainte au paramètre a_{QD} des boîtes. Cet étirement selon a engendre une déformation élastique : une compression du paramètre c (cf partie déformations 1.1.3) et explique la contribution F_N à $L > 5$ dans l'espace réciproque.

Le traitement thermique à 1300°C a deux conséquences visibles : d'un part un élargissement du signal F_A signifiant une réduction de la hauteur des QDs ; d'autre part un décalage selon L , vers des valeurs plus grandes pour le signal des QDs et vers des valeurs plus petites pour le signal de la barrière AlN. Enfin, les deux composantes à $L = 4.85$ et $L = 5$ de l'enveloppe de F_N tendent à se recouvrir après recuit de sorte qu'il est plus difficile de les distinguer. Ces observations vont dans le sens d'une relaxation de la contrainte entre les QDs et la barrière AlN entre les boîtes, nous extrayons par la suite les paramètres structuraux afin d'évaluer quantitativement cette évolution.

Évolution perpendiculaire au plan Nous venons de le voir, $|F_A|$ à $L = 4.85$ est relatif aux QDs GaN alors que $|F_N|$ à $L \approx 5$ est relatif à la barrière AlN contrainte entre les QDs. Nous appliquons la méthode d'affinement développée au paragraphe

5.3.3 pour affiner la position et la largeur des enveloppes de $|F_A|$ et $|F_N|$ afin d'en extraire les paramètres structuraux avant et après recuit à 1300°C. Rappelons ici que seuls les maximums des satellites sont considérés mais également que les satellites proches de $L = 1$ ne sont pas pris en compte car l'extraction MAD est perturbée par le passage des atténuateurs lors de la mesure du pic très intense du substrat AlN.

La figure 5.16 résume cette analyse et les résultats sont récapitulés dans le tableau 5.4.

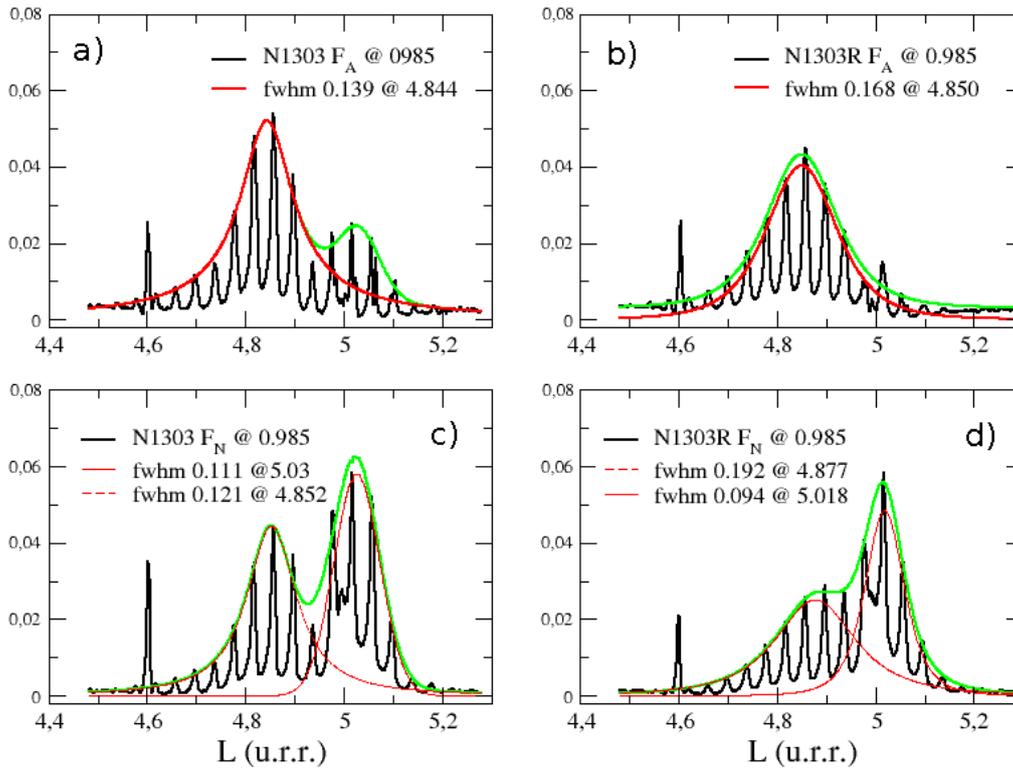


FIGURE 5.16 – Affinement des enveloppes de $|F_A|$ (a,b) et de $|F_N|$ (c,d) extraites des cartographies MAD pour $H = 0.985$. (a,c) échantillon N1303 de boîtes corrélées avant recuit et (b,d) après recuit à 1300°C.

Du point de vue des paramètres de maille, les différences sont subtiles. Les QDs adoptent un paramètre de maille hors du plan c légèrement plus grand après le traitement thermique (5.14 Å contre 5.10 Å). C'est également le cas pour la barrière AlN dont le paramètre c passe de 4.95 à 4.96 Å. Le recuit tend à relaxer la contrainte mutuelle entre les QDs et la barrière, chacune des régions est dans un état de déformation plus relaxé après recuit à 1300°C.

Chapitre 5. Diffusion induite par la contrainte dans des empilements de boîtes quantiques GaN dans AlN

Label	$PEAK_A$ à H=4.85 (u.r.r)	\bar{c} QD (nm)	$PEAK_N$ à H=5 (u.r.r)	\bar{c} Bar. (nm)
N1303 QD	4.884	5.100	-	-
N1303R QD	4.850	5.136	-	-
N1303 Bar.	-	-	5.03	4.952
N1303R Bar.	-	-	5.018	4.964
Label	$FWHM_A$ à H=4.85 (u.r.r)	Hauteur QDs (nm)	$FWHM_N$ à H=5 à H=5 (u.r.r)	Hauteur Bar. (nm)
N1303 QD	0.139	3.6	-	-
N1303R QD	0.168	2.9	-	-
N1303 Bar.	-	-	0.111	4.5
N1303R Bar.	-	-	0.094	5.3

TABLE 5.4 – Tableau récapitulatif des paramètres de maille et géométriques dans la direction [00.1] estimés à partir du profil (FWHM) et de la position (PEAK) des enveloppes des super-réseaux extraits des cartographies anomaes pour l'échantillon N1303 de QDs corrélées et de la barrière AlN contrainte avant et après recuit à 1300°C.

Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont très instructives concernant les dimensions des nano-structures. Le recuit entraine une diminution de la hauteur des boîtes de 3.6 nm à 2.9 nm et une augmentation de la hauteur de barrière de 4.5 nm à 5.3 nm. Ce changement est du même ordre de grandeur pour chacune des régions (0.7 versus 0.8 nm).

Nous pouvons faire l'hypothèse d'une inter-diffusion des atomes de Gallium et d'Aluminium à l'interface entre les QDs et la barrière AlN, nous estimons que la région concernée est inférieure au nanomètre. Cette inter-diffusion entraine une diminution de la taille des boîtes et une relaxation de la contrainte emmagasinée par le système.

Cette hypothèse donne une interprétation structurale aux mesures de photoluminescence qui montrent un décalage vers les petites longueurs d'ondes (cf discussion 5.2 et [Fellmann 2012]), en accord avec une diminution de la taille des boîtes et un confinement plus fort des porteurs de charge.

Évolution dans le plan L'évolution des paramètres a dans le plan est plus difficile à caractériser. Nous avons réalisé l'extraction des profils de diffraction selon H pour différents satellites du super-réseau selon L . Ces résultats sont présentés sur la figure 5.17. La qualité de ces mesures n'est pas suffisamment bonne pour effectuer une analyse correcte. La résolution de la réflexion 10.5 est insuffisante selon H , le recouvrement des pics de diffraction des boîtes de ceux de la couche de mouillage ne permet pas l'extraction des paramètres a des boîtes avec une bonne précision.

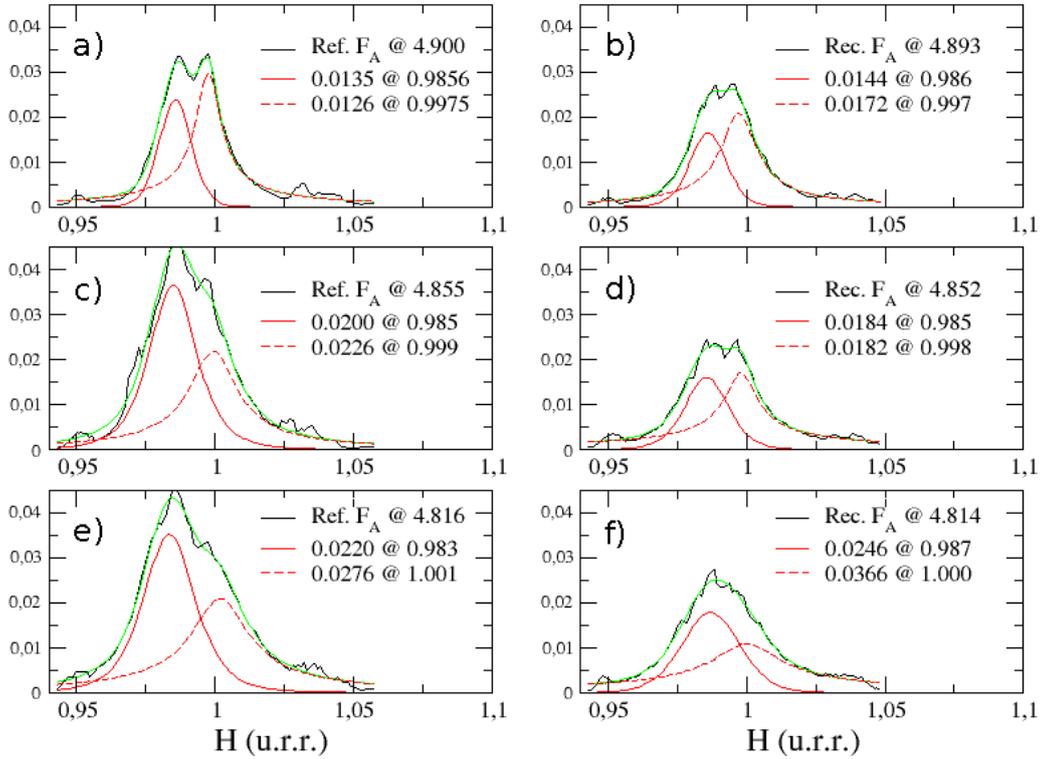


FIGURE 5.17 – Diagrammes linéaires de $|F_A|$ extraits des cartographies MAD de l'échantillon N1303 de boîtes corrélées avant recuit (a,c,e) et après recuit (b,d,f) à 1300°C. Affinement de $|F_A|$ selon H pour quelques satellites du super-réseau à $L = 4.90$ (a,b), $L = 4.85$ (c,d) et $L = 4.81$ (e,f).

Nous pouvons cependant constater que le paramètre moyen des boîtes à $L = 4.85$ n'évolue pas, le coeur des boîtes ne semble donc pas être affecté par le recuit. Plus haut dans l'espace réciproque, à $L = 4.90$, la position du pic de diffraction passe de $H = 0.985$ à $H = 0.956$ ce qui signifierait une diminution du paramètre de maille du sommet des QDs en accord avec l'effet que l'on pourrait attendre avec une interdiffusion d'Al et Ga.

5.4.2 Diffraction Anomale

Le recuit à 1300°C entraîne des changements structuraux : diminution de la taille des QDs de l'ordre de 0.7 – 0.8 nm et relaxation des contraintes dans les empilements. Nous faisons l'hypothèse d'une inter-diffusion des atomes de Gallium et d'Aluminium, c'est à dire à l'interface GaN/AlN dans les régions où les déformations à la fois de GaN et AlN sont les plus fortes –au sommet des QDs. Nous utilisons la diffraction anomale (MAD et DAFS) afin de confirmer cette hypothèse. Cette méthode allie sensibilité chimique via le phénomène de diffusion résonante et sélectivité spatiale de la diffraction [Renevier 1997]. La spectroscopie DAFS va nous permettre d'analyser l'environnement local –au sens de l'absorption X– des atomes de Gallium dans les différentes régions iso-contraintes. Par environnement local, nous entendons les atomes premiers et seconds voisins qui entourent les atomes résonants. On pourra en déduire la nature des atomes et les distances des liaisons. Dans la structure wurtzite parfaite, les atomes de Gallium sont situés au centre de tétraèdres d'azote, les premiers voisins forment une première couronne de 4 N (1.95 Å), les seconds voisins forment une deuxième couronne de 12 Ga (3.18 Å), etc. Si une inter-diffusion de Ga et Al a lieu, nous nous attendons à observer une modification de la deuxième couronne qui pourra contenir des Al.

Choix de la réflexion L'extraction des paramètres de maille et géométriques a été effectuée avec une réflexion 10.5 pour disposer d'un maximum de satellites du super-réseau selon la direction [00.1]. Nous avons vu que selon H , la diffraction des deux régions A et B n'est pas résolue : le signal des QDs se recouvre avec celui de la couche de mouillage GaN dans l'espace réciproque. Le but de l'expérience décrite ci-dessous est d'analyser le signal de la région B exclusivement pour confirmer notre hypothèse d'inter-diffusion entre les QDs et la barrière AlN entre les QDs, il est donc impératif de s'affranchir du signal provenant de la barrière AlN relaxée et de la couche de mouillage GaN (région A).

Nous avons choisi de travailler avec la réflexion 30.2 de l'AlN afin d'avoir une meilleure résolution selon H . La figure 5.18 (a) représente l'intensité de diffraction de l'échantillon N1303 avant recuit et selon cette réflexion. On distingue bien la région B de la région A comme indiqué sur le balayage linéaire selon H (fig. 5.18 (b)) (région A au paramètre de AlN relaxé indiqué en bleu). Selon L (fig. 5.18 (c)), nous ne disposons pas de suffisamment de satellites pour distinguer la contribution des boîtes de la contribution de la barrière AlN contrainte (la résolution n'est pas suffisante à $L = 2$ en comparaison à $L = 5$). Cependant, nous disposons du satellite $S1$ à $L \approx 2.04$ dont le signal provient de la barrière AlN contrainte aux QDs, $S0$ à $L \approx 2$ dont le signal provient à la fois des QDs et de la barrière AlN, du satellite $S\bar{1}$ à $L \approx 1.96$ dont le signal provient essentiellement des QDs, du satellite $S\bar{2}$ à $L \approx 1.88$ (= GaN relaxé) au coeur des QDs. Il est donc envisageable de réaliser des spectres de diffraction anomale sur ces satellites pour analyser la composition

et l'environnement local de chacune de ces régions.

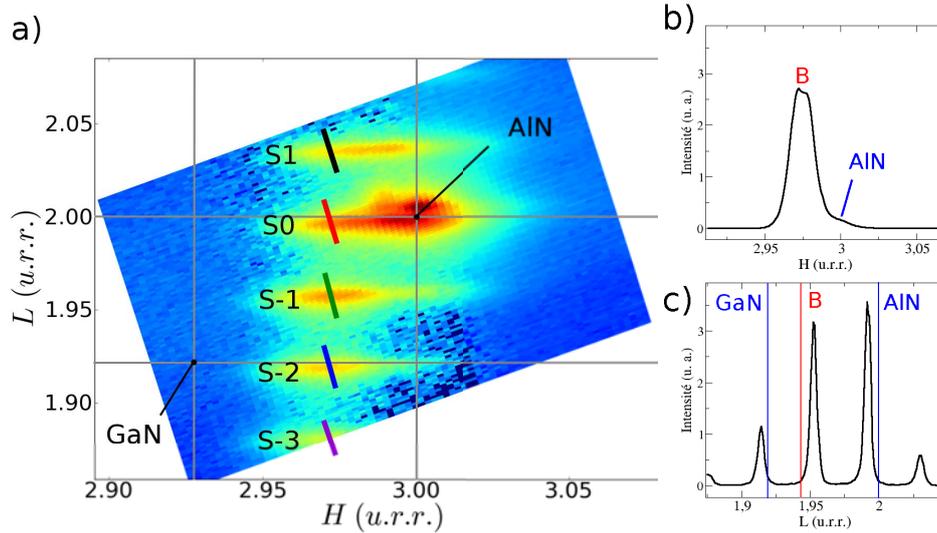


FIGURE 5.18 – (a) Cartographie de l'espace réciproque pour l'échantillon N1303 autour de la réflexion 30.2 de AIN. Les traits colorés indiquent les positions auxquelles les spectres DAFS ont été mesurés. (b) balayage linéaire selon H à $L = 1.96$. (c) balayage linéaire selon L à $H = 2.97$

Mesures Dans ce but, nous avons effectué des balayages en énergie autour du seuil d'absorption K du gallium autour de la réflexion 30.2 de l'AIN. Ces spectres sont réalisés dans des conditions de diffraction fixées (H, K, L donnés) correspondant aux différents satellites du super-réseau B ($S1, S0, S\bar{1}$ etc. indiqué sur la cartographie 5.18 (a)). Le signal est mesuré avec le détecteur linéaire Vantec[®] et normalisé à l'intensité du faisceau incident mesuré avec une photodiode (cf partie 1.3.4). L'intensité de fluorescence est également mesurée et soustraite du signal de diffraction. L'orientation du détecteur est perpendiculaire à la direction $[30.2]$, l'intensité n'est collectée que sur une partie du détecteur : une région d'intérêt de 200 pixels sur les 1500 est sélectionnée (illustrée pour chaque satellite par un trait coloré sur la cartographie 5.18 (a)). Cette restriction permet de collecter environ 90% de l'intensité d'un seul satellite du super-réseau tout en éliminant l'intensité des autres satellites.

La figure 5.19 montre les spectres de diffraction anormale pour 6 satellites du super-réseau B (le code couleur correspond à la représentation 5.18 (a) sauf $S\bar{4}$ qui n'apparaît pas sur la cartographie). Les spectres ont été mesurés aux valeurs suivantes : $H = 2.96$ et $L = \{2.04 - 2.00 - 1.96 - 1.92 - 1.88 - 1.84\}$ soit $\{S1 - S0 - S\bar{1} - S\bar{2} - S\bar{3} - S\bar{4}\}$ respectivement. Les spectres en traits plein correspondent à

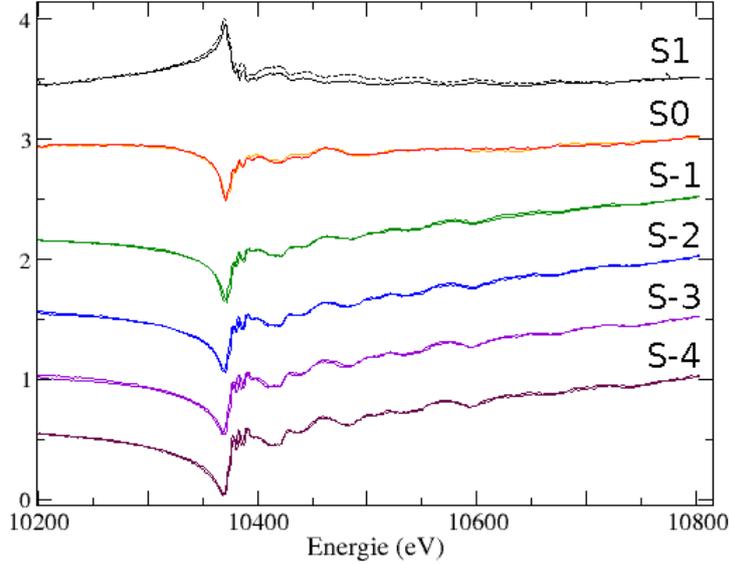


FIGURE 5.19 – Spectres de diffraction anormale pour les satellites $S1, S0, S\bar{1}, S\bar{2}, S\bar{3}$ et $S\bar{4}$ du super-réseau de QDs + barrière AlN contrainte. Spectres de l'échantillon 1303 avant (traits pleins) et après recuit à 1300°C (traits pointillés). Les intensités ont été normalisées à 10800 eV puis décalées d'une constante par soucis de lisibilité.

l'échantillon N1303 de QDs corrélés avant recuit et ceux en traits pointillés à N1303 après recuit à 1300°C . Les données sont corrigées du signal de fluorescence et normalisées à 1 à haute énergie (10800 eV).

Affinement MAD des spectres DAFS Nous pouvons utiliser le formalisme MAD pour affiner l'inflexion des spectres DAFS avant seuil dans le but d'en extraire la composition dans la région iso-contrainte sélectionnée par les conditions de diffraction.

Nous utilisons à nouveau l'équation 5.6 et 4.12 pour affiner les spectres expérimentaux corrigés de la fluorescence (voir méthode décrite dans la partie 4.2.3 et 4.3.3).

$$I(hkl, E) = KD(E) \left[\left[\cos(\varphi_T - \varphi_A) + \beta f'_{Ga} \right]^2 + \left[\sin(\varphi_T - \varphi_A) + \beta f''_{Ga} \right]^2 \right] \quad (5.7)$$

avec $\beta = \frac{|F_{Ga}|}{|F_T|f_{Ga}^0}$ et $D(E) = 1 + m(E - E_0) + Q(E - E_{align})^2$, $E_0 = 10367 \text{ eV}$ et $E_{align} = 10600 \text{ eV}$.

Dans un premier temps, nous avons affiné à la fois les paramètres cristallographiques β et $\varphi_T - \varphi_A$ ainsi que les paramètres géométriques K , m et Q sur toute la gamme d'énergie (10100 – 10800eV). Cette première étape permet de fixer les paramètres géométriques. Cette procédure nous permet également de déduire les paramètres S_D et $\varphi_0 - \varphi_A$ nécessaires à l'analyse des oscillations EDAFS.

Pour un alliage homogène, il est possible d'exprimer $\beta = |F_A|/(|F_T|f_A^0)$ et $\varphi_T - \varphi_A$ en fonction des positions atomiques de la maille wurtzite GaN ($P6_3mc$). La composition peut être introduite sous la forme d'un facteur d'occupation de site [Favre-Nicolin 2012, Lamberti 2013]. Le paramètre x_{Ga} est un facteur d'occupation des sites associés aux positions des atomes de Gallium. Les atomes Al sont positionnés sur les mêmes sites cristallographiques avec un facteur $(1 - x_{Ga})$. Les deux sites métalliques de la maille élémentaire contribuent donc à la diffusion avec un facteur de diffusion effectif $f_{Ga}x_{Ga} + f_{Al}(1 - x_{Ga})$. Un nouvel affinement peut alors être réalisé avant seuil avec les paramètres géométriques déterminés lors de la première étape et en ne laissant que le paramètre x_{Ga} libre. Cette méthode permet d'évaluer la composition d'une région homogène de structure wurtzite.

Ici, la situation est plus compliquée car on considère un empilement GaN/AlN et pas un alliage homogène. Même si la structure reste wurtzite pour GaN et AlN, les atomes Ga et Al ne sont pas en phase et la diffraction est sur-structurée (super-réseau). La diffraction ne peut donc pas être décrite par une maille élémentaire comme nous allons le faire mais doit tenir compte de la phase des atomes au sein des empilements. Le paramètre x_{Ga} est tout de même introduit, il indique ici la contribution relative de Ga et nous permet par exemple de nous assurer que la région sondée présente globalement les mêmes proportions de Ga et Al en vue d'analyser les oscillations EDAFS. Pour ne pas faire l'amalgame avec une composition nous le notons ξ_{Ga} .

Le tableau 5.5 résume les résultats de cette procédure : nous n'observons pas de changement significatif avec le recuit. Nous observons bien une diminution du paramètre $\beta = |F_A|/(|F_T|f_A^0)$ du satellite $S\bar{4}$ vers $S0$, conforme à une teneur en atomes absorbeurs de plus en plus faible quant on passe de c_{GaN} à c_{AlN} . Seul les résultats des satellites compris entre AlN et GaN relaxé, $S0$ et $S\bar{1}$ permettent d'évaluer la composition en Ga à travers ξ_{Ga} . Pour le satellite $S\bar{1}$ dont la position correspond au sommet de l'enveloppe des QDs, on trouve essentiellement du Gallium mais ce pic voit une contribution non négligeable de Al. Pour le satellite $S0$ dont la position selon L correspond à une valeur entre les QDs et la barrière AlN contrainte, on trouve une faible teneur en Ga, signe que l'on sonde une région contenant l'interface entre QDs et barrière.

L'affinement pour le satellite $S1$ donne une valeur de ξ_{Ga} négative et les satellites $S\bar{2} - S\bar{3} - S\bar{4}$ une valeur supérieure à 1. Le modèle n'est pas correct pour extraire une composition et la seule information à retenir ici est que cette valeur n'évolue pas avec le recuit. Par conséquent, la même région de même paramètre de maille est

L@H=2.976 N1303	$\varphi_T - \varphi_A$ (rad)	β	$\varphi_0 - \varphi_A - \pi/2$ (rad)	S_D	ξ_{Ga} (%)
S1	-3.08 (-3.62)	0.05(0.05)	-2.66	3.09	-0.18
S1 R	-3.14 (-3.62)	0.05(0.05)	-2.66	2.94	-0.19
S0	-0.34 (-0.25)	0.04 (0.03)	-0.25	4.54	0.23
S0 R	-0.40 (-0.25)	0.04 (0.03)	-0.25	4.56	0.23
S1̄	-0.23 (-0.15)	0.07 (0.06)	-0.15	2.22	0.78
S1̄ R	-0.24 (-0.15)	0.07 (0.06)	-0.15	2.28	0.73
S2̄	-0.16 (-0.10)	0.08 (0.08)	-0.21	1.77	1.45
S2̄ R	-0.15 (-0.10)	0.08 (0.08)	-0.21	1.80	1.39
S3̄	-0.11 (-0.08)	0.09 (0.09)	-0.28	1.63	2.01
S3̄ R	-0.10 (0.09)	0.09 (0.09)	-0.28	1.64	1.97
S4̄	-0.09 (-0.07)	0.09 (0.09)	-0.30	1.58	2.26
S4̄ R	-0.09(-0.06)	0.09 (0.09)	-0.34	1.54	2.71

TABLE 5.5 – Récapitulatif des paramètres MAD extraits de l’affinement des spectres de diffraction anormale associés aux satellites du super-réseau de QDs et barrière AlN contrainte. $\varphi_T - \varphi_A$ et β obtenus avec un affinement ne prenant pas en compte la structure et avec une structure wurtzite (entre parenthèse). ξ_{Ga} indique la contribution relative de Ga.

sondée avant et après recuit.

Analyse qualitative des oscillations L’extraction des structures fines de diffraction anormale dans la partie étendue après le seuil (EDAFS) est présentée sur la figure 5.20. Ces oscillations sont obtenues selon la méthode présentée dans la partie 2.5.2.

Les différences avant et après recuit sont subtiles et ténues mais significatives. Nous observons des oscillations typique de GaN wurtzite pour les spectres des satellites $S2̄ - S3̄ - S4̄$ à $L = \{1.92 - 1.88 - 1.84\}$ (paramètre GaN relaxé à $L \sim 1.88$) : ces spectres sondent le coeur GaN des QDs qui n’évolue pas. Le satellite $S1̄$ à $L = \{1.96\}$ voit l’amplitude de ses oscillations atténuées : la région sondée à cette position est plus désordonnée. Le satellite $S0$ à $L = \{2.00\}$ est particulièrement chahuté : le désordre est très important. Ce satellite se situe à la frontière entre les deux enveloppes QDs et barrière AlN et donc forcément très sensible à l’interface. Malheureusement la résolution selon L n’est pas suffisante pour séparer les deux enveloppes. C’est dans cette région que l’effet du recuit est le plus visible : les oscillations sont différentes avant (trait plein orange) et après recuit (trait plein rouge). Les premières oscillations vers $4 - 6 \text{ \AA}^{-1}$ sont semblables entre les deux spectres. Elles sont caractéristiques de la première couronne N. Les oscillations entre 6 et 10

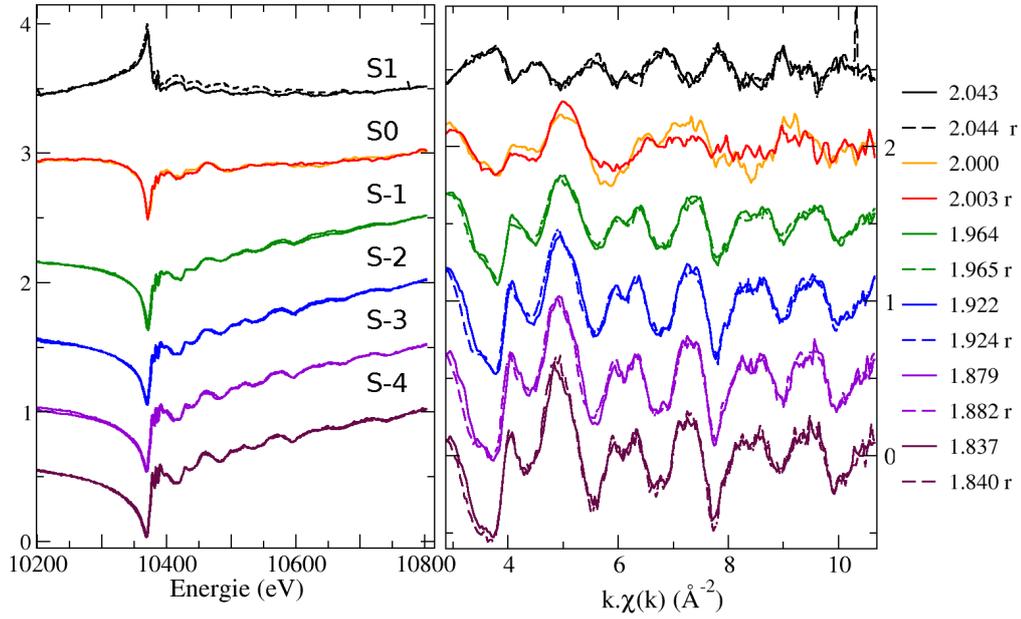


FIGURE 5.20 – Structures Fines de Diffraction Anomale pour quelques satellites du super-réseau au paramètre de maille dans le plan correspondant aux QDs ($H = 2.96$). La figure montre les $\chi(k)$ pour l'échantillon 1303 avant et après recuit à 1300°C.

\AA^{-1} sont très affectées par le recuit.

Nous ne sommes pas en mesure d'analyser quantitativement ces mesures car le rapport signal sur bruit est bien trop faible. Nous n'avons donc pas fait d'affinement mais nous allons montrer quel peut être l'effet de la substitution du Ga par Al sur les oscillations EDAFS.

Nous utilisons le formalisme de la théorie de la diffusion multiple pour interpréter nos mesures. Le programme `FEFFv8.2` nous permet de calculer les amplitudes de diffusions associées aux différents chemins possibles de rétro-diffusion du photo-électron afin de simuler les spectres d'absorption EXAFS. Les oscillations en condition de diffraction (EDAFS) sont de même nature et nous pouvons utiliser ce programme pour interpréter nos mesures (cf éq. 2.75, chap. 2.5.2 et [Proietti 1999]) :

$$\chi_{\mathbf{Q}}^{\text{EDAFS}}(k) = \sum_{\gamma} \frac{N_{\gamma} f_{\gamma}(k) e^{-2k^2 \sigma_{\gamma}^2}}{k R_{\gamma}^2} \sin \left(2k R_{\gamma} + \delta_{\gamma}(k) + \varphi_0(k) - \varphi_A - \frac{\pi}{2} \right) \quad (5.8)$$

Dans le cas de la structure wurtzite GaN ou AlN parfaite, les principaux chemins de diffusion sont Ga-N, Ga-Ga ou Ga-Al respectivement liés aux premiers voisins N ou aux deuxièmes voisins Ga ou Al. La figure 5.21 illustre les amplitudes de diffusions de ces chemins dans l'espace des $k(\text{\AA}^{-1})$ ou dans l'espace réel en fonction de la

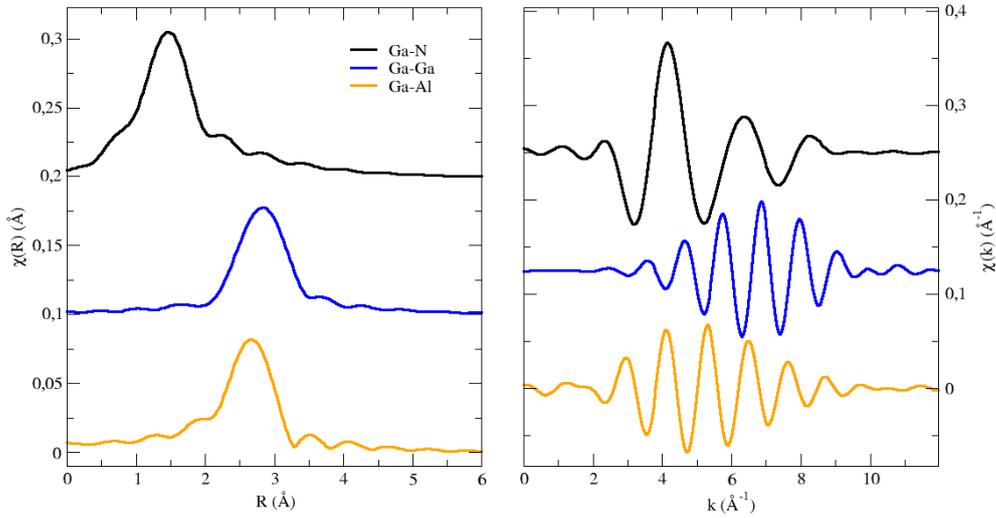


FIGURE 5.21 – Amplitudes de diffusions calculées avec FEFFv8.2 pour une structure wurtzite GaN (Ga-N et Ga-Ga) et pour une structure AlN où un atome d'aluminium a été remplacé par un absorbeur Ga (Ga-Al).

distribution radiale $R(\text{Å})$. Ces deux représentations sont reliées par une transformée de Fourier (TF). En représentation R , l'amplitude de diffusion des atomes d'azote de la première couronne passe par un maximum à $R \approx 1.5 \text{ Å}$. Cette contribution correspond à la distance $Ga - N \approx 1.96 \text{ Å}$ affectée d'un terme de phase δ_{Ga-N} (cf 5.8). Dans l'espace des k , la période des oscillations correspondante est grande (petite distance). Pour les atomes métalliques de la deuxième couronne, l'amplitude passe par un maximum autour de 3 Å et la période des oscillations correspondante dans l'espace des k est plus courte.

Concernant la signature liée au type d'atome, l'enveloppe des oscillations dans l'espace des k est à une position d'autant plus grande que l'atome concerné est lourd. Elle passe par un maximum à bas k pour des atomes légers –N visible autour de 4 Å^{-1} . Elle est maximale à plus haut k pour des atomes plus lourds : Al autour de 5 Å^{-1} et Ga autour de 7 Å^{-1} .

La figure 5.22(a) montre les oscillations mesurées pour les satellites $S1, S0$ et $S\bar{1}$ de l'échantillon N1303. La figure 5.22(b) représente la TF de 5.22(a) sur un intervalle de $2.4 - 9.5 \text{ Å}^{-1}$. La figure 5.22(c) représente la TF inverse de 5.22(b) sur la première couronne $0.5 - 2.5 \text{ Å}$ et la figure 5.22(d) la TF inverse de 5.22(b) sur la deuxième couronne $2.5 - 3.5 \text{ Å}$. Les oscillations mesurées pour $S\bar{1}$ à $L = 1.96$ (en vert) sont proches de celles de GaN relaxé : la première couronne est typique de l'azote et la deuxième typique du Gallium.

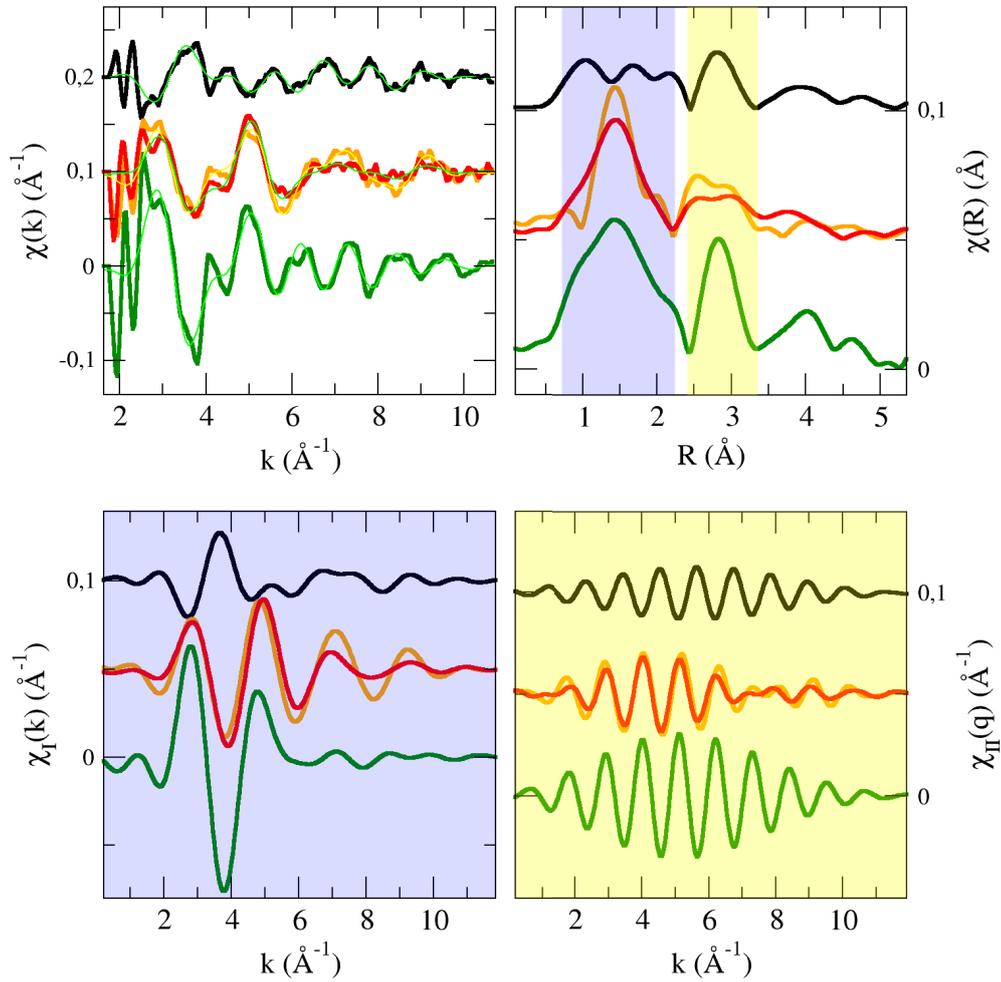


FIGURE 5.22 – (a) Oscillations en condition de diffraction pour les satellites $S1$ (noir), $S0$ (orange) et $S\bar{1}$ (vert) de l'échantillon N1303 avant recuit et après recuit pour $S0$ (rouge). (b) Distribution radiale. Transformée de Fourier inverse sur la première couronne (c) et sur la deuxième couronne (d).

Intéressons-nous enfin à l'effet du recuit sur les oscillations de $S0$ avant (en orange sur la figure 5.22) et après recuit (en rouge sur la figure 5.22) : le principal effet est une diminution de l'amplitude des oscillations entre 6 et 9 Å. Cette région correspond aux atomes métalliques, seule la coexistence d'Al et Ga dans la deuxième couronne est susceptible d'expliquer cette mesure. La TF inverse de la deuxième couronne n'est plus caractéristique d'une fréquence unique mais d'un battement de plusieurs fréquences, signature de la coexistence d'Al et Ga. La diminution des oscillations est due à une interférence négative entre les atomes de Ga et Al et vient confirmer qualitativement le phénomène d'inter-diffusion que nous observons.

5.5 Effet du recuit à 1500°C

Nous étudions à présent l'effet d'un recuit à 1500°C sur les empilements de boîtes quantiques GaN dans AlN. Dans la partie précédente, nous venons de voir que l'effet d'un recuit à 1300°C stimule l'inter-diffusion des atomes d'Al et Ga au sein des régions les plus contraintes dans les empilements des QDs corrélées verticalement. Cette inter-diffusion est localisée au sommet des QDs, à l'interface avec le matériau barrière AlN contraint. Morphologiquement, le recuit à 1300°C engendre une diminution de la taille des QDs GaN de l'ordre de 0.7-0.8 nm associé à la formation d'un alliage AlGaN dans cette épaisseur.

Dès lors, nous supposons qu'un recuit à plus haute température devrait entraîner une inter-diffusion plus forte encore, s'étendant sur plusieurs nanomètres. Dans le cas des QDs corrélées verticalement, un recuit très haute température pourrait permettre de synthétiser à partir d'empilements de QDs GaN dans AlN, des structures filaires AlGaN dans une matrice cristalline AlN. La maîtrise de la taille initiale des QDs associé à celle du recuit à très haute température est donc susceptible d'ouvrir la voie à la synthèse de nanofils AlGaN dans AlN, éliminant de fait les effets de bord des nanofils classiques comme la recombinaison non radiative sur des défauts de surface ou des problèmes liés à la fragilité de telles nano-structures.

5.5.1 Diffraction X haute résolution

Nous avons réalisé des cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN pour les échantillons N1368 et N1473 avant et après recuit à 1500°C. Le recuit a été réalisé avec un four à induction (cf part. 5.2). Pour le N1368, la répartition verticale des QDs est aléatoire tandis que pour le N1473 elles sont corrélées verticalement.

Les figures 5.23 montrent l'influence du recuit à 1500°C sur ces deux échantillons. Pour l'échantillon N1368, le super-réseau A associé à la {couche de mouillage GaN + barrière AlN relaxée} est peu affecté. Les QDs n'étant pas corrélées, nous n'observons pas de super-réseau B sur les cartographies 5.23 (a) et (c). Le signal des QDs est diffus, centré autour de la position de GaN relaxé avant recuit et à une position plus proche des paramètres AlN relaxé après recuit. Sur la cartographie 5.23 (c), la largeur à mi-hauteur est plus petite selon L indiquant une hauteur des QDs plus importante après recuit. Pour l'échantillon N1473 de QDs corrélées, l'effet du recuit est radical, nous distinguons à peine les deux super-réseaux A et B sur la cartographie 5.23 (d). Ils sont toutefois encore visibles à $H = 0.99$ et à $H = 1$. L'enveloppe des super-réseaux est proche de la valeur L de AlN relaxé.

Nous avons employé une méthode d'affinement des diagrammes linéaires extraits des cartographies bidimensionnelles (décrite chap. 5.3) dans le but d'extraire les pa-

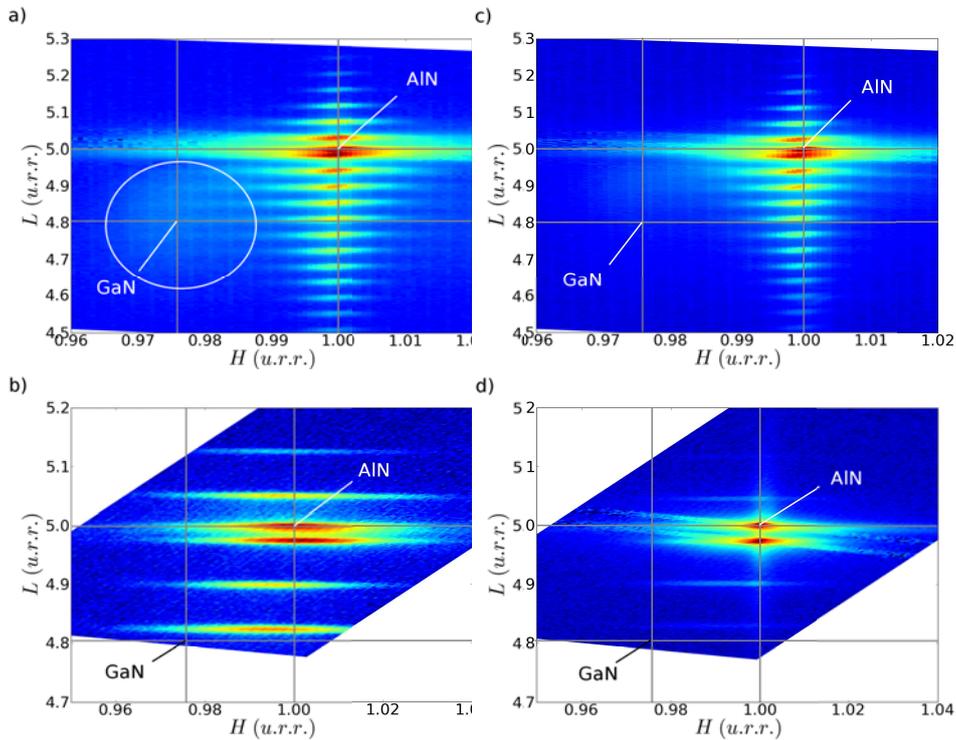


FIGURE 5.23 – Cartographies de l’espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN pour les échantillons N1368 et N1473 avant recuit (a,b), après recuit à 1500°C (c,b).

ramètres de maille et géométriques des QDs. La figure 5.5.1 montre les diagrammes linéaires extraits des cartographies 5.23 (a-d), le signal correspondant aux QDs est indiqué en traits rouges pleins. Le tableau 5.6 récapitule les valeurs extraites des affinements.

Les valeurs extraites confirment les observations que nous avons faites sur les cartographies 5.23. Avec le recuit à 1500°C, le paramètre de maille des QDs dans le plan évolue peu pour les QDs corrélées ($3.14 \rightarrow 3.15 \text{ \AA}$ pour N1473) et tend à diminuer pour les QDs non-corrélées ($3.18 \rightarrow 3.16 \text{ \AA}$ pour N1368). Hors du plan, la diminution du paramètre de maille c est forte : $5.12 \rightarrow 5.07 \text{ \AA}$ pour N1368 et $5.17 \rightarrow 5.01 \text{ \AA}$ pour N1473. Ces résultats sont cohérents avec une inter-diffusion Al/Ga.

Plus surprenant, la taille des boîtes semble évoluer de manière contraire au recuit à 1300°C : elle augmente. Le tableau 5.6 nous indique que la hauteur des QDs passe de 1.6 à 2.8 nm pour l’échantillon N1368 et de 5.9 à 7.5 nm pour l’échantillon N1473 soit une augmentation de la hauteur des QDs de 1.2 à 1.6 nm. L’estimation pour l’échantillon N1473 est cependant peu fiable car nous avons accès à seulement 3 satellites du super-réseau pour réaliser l’affinement. Si la valeur de la hauteur des

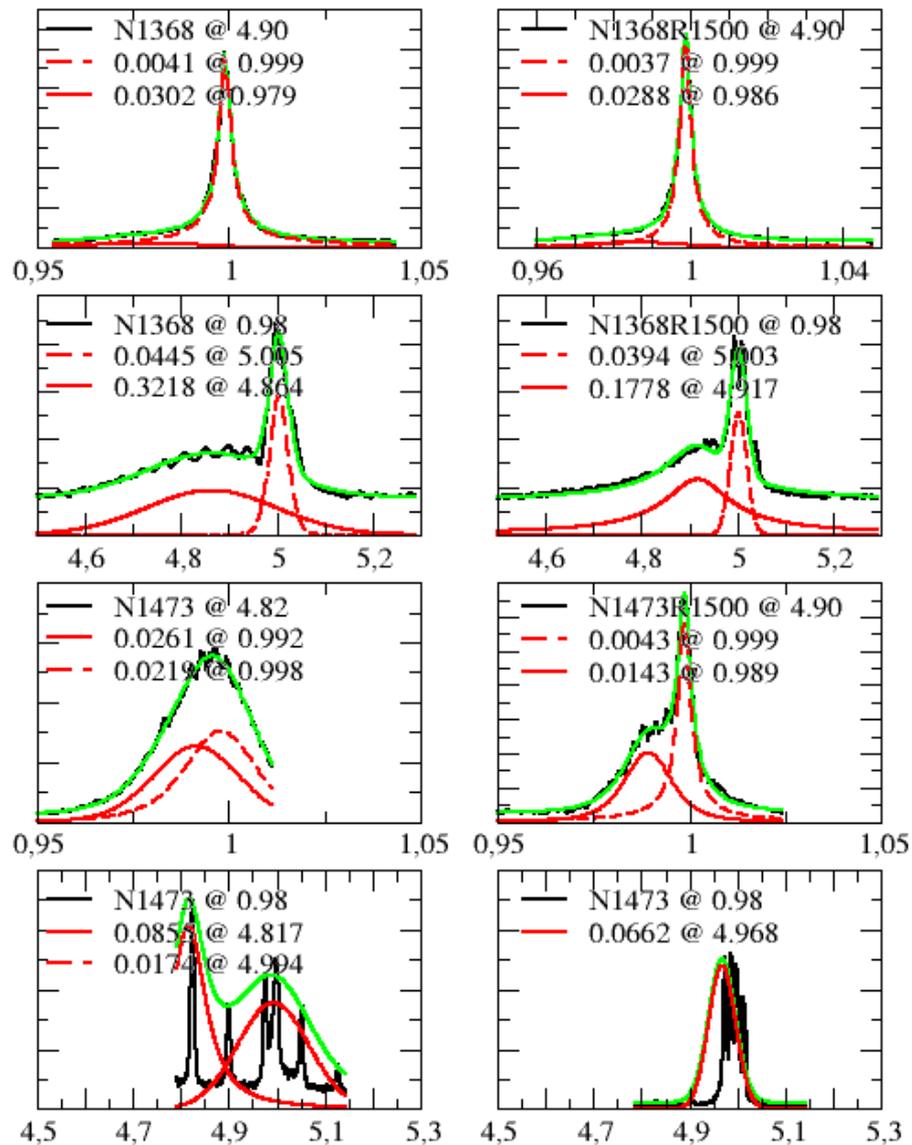


FIGURE 5.24 – Balayages linéaires au paramètres de QDs pour les échantillons N1368 et N1473

QDs qui résulte de l'affinement (7.5 nm) est surestimée car supérieure à la période Ω de l'empilement (7 nm), nous pouvons penser que les QDs occupent tout l'espace selon la direction de croissance [00.1].

Notre interprétation est la suivante : si un recuit à 1300°C engendre une dimi-

QDs	<i>PEAK</i> <i>H</i> (u.r.r)	\bar{a} (nm)	<i>PEAK</i> <i>H</i> (u.r.r)	\bar{c} (nm)
N1368	0.979	3.18	4.864	5.12
N1368R1500	0.986	3.16	4.917	5.07
N1473	0.992	3.14	4.817	5.17
N1473R1500	0.989	3.15	4.968	5.01
QDs	<i>FWHM</i> ΔH (u.r.r)	Diamètre (nm)	<i>FWHM</i> ΔL (u.r.r)	Hauteur (nm)
N1368	0.030	8.9	0.322	1.6
N1368R1500	0.029	9.4	0.178	2.8
N1473	0.026	10.3	0.085	5.9
N1473R1500	0.014	18.8	0.066	7.5

TABLE 5.6 – Récapitulatif des paramètres structuraux et géométriques des boîtes quantiques pour les échantillon N1368 et N1473 avant et après recuit à 1500°C (#R1500). A titre indicatif, $a_{GaN} = 3.189 \text{ \AA}$, $a_{AlN} = 3.112 \text{ \AA}$, $c_{GaN} = 5.185 \text{ \AA}$, $c_{AlN} = 4.982 \text{ \AA}$.

nution de la taille des QDs GaN à travers la formation d'un alliage AlGaN à leur sommet, un recuit plus fort à 1500°C engendre une inter-diffusion plus forte encore et il en résulte une quasi-disparition des boîtes GaN à travers la formation de QDs AlGaN. La couche de mouillage GaN ne semble pas affectée par le recuit.

L'effet du recuit est toutefois différent si l'on compare les deux morphologies de QDs (non corrélées et corrélées verticalement). Les modifications structurales visibles en diffraction sont plus importantes dans le cas de QDs corrélées. Cette observation vient confirmer l'influence de l'état de contrainte sur l'inter-diffusion. Dans le cas des QDs corrélées, les champs de déformation sont forts dans les QDs mais également dans l'AlN barrière contraint situé au-dessus des QDs. C'est d'ailleurs ce champ de déformation qui explique la nucléation préférentielle des QDs au-dessus les unes des autres, mécanisme responsable de la formation des empilements de QDs corrélées [Chamard 2001]. Toutes les régions contraintes : les QDs et la barrière, sont dans ce cas sujettes à une inter-diffusion forte avec le recuit.

Dans le cas des QDs non-corrélées, le champ de déformation ne s'étend pas autant dans l'AlN barrière de sorte qu'une grande partie de l'AlN est totalement relaxé. Le super-réseau A en H=1 associé à la {couche de mouillage + barrière} est essentiellement de l'AlN relaxé, il n'est pas modifié par le recuit –même à 1500°C. L'inter-diffusion n'est possible que dans les QDs et la partie contrainte de l'AlN barrière au dessus des QDs, précisément là où les contraintes emmagasinées sont importantes.

5.5.2 Structures fines de diffraction anormale et environnement local

L'étude de l'inter-diffusion à travers l'environnement local des atomes de Gallium est plus compliquée après recuit à 1500°C. Les empilements corrélés sont très affectés et l'intensité du super-réseau B est drastiquement diminuée avec le recuit (voir fig.5.23). La mesure des spectres DAFS n'est pas réalisable avec les réflexions faibles 10.5 et 30.2. La mesure des spectres DAFS sur les réflexions fortes 10.1 ou 11.2 n'est pas pertinente car la petite période de l'empilement engendre une séparation trop importante des satellites (en pratique, aucun satellite n'apparaît dans la région de l'espace réciproque entre GaN relaxé et AlN relaxé. Pour les échantillons de QDs réparties aléatoirement, l'intensité n'est pas exacerbée par la sur-structure et l'intensité reste faible dans la région des QDs. Les spectres DAFS ne sont pas mesurables sur les réflexions résolues dans le plan 30.2 ou hors du plan 10.5, la fluorescence est 10 fois plus importante que le signal à mesurer pour ces réflexions. Nous avons donc recours à la réflexion 11.2 qui est beaucoup plus intense (cf tab. 2.1).

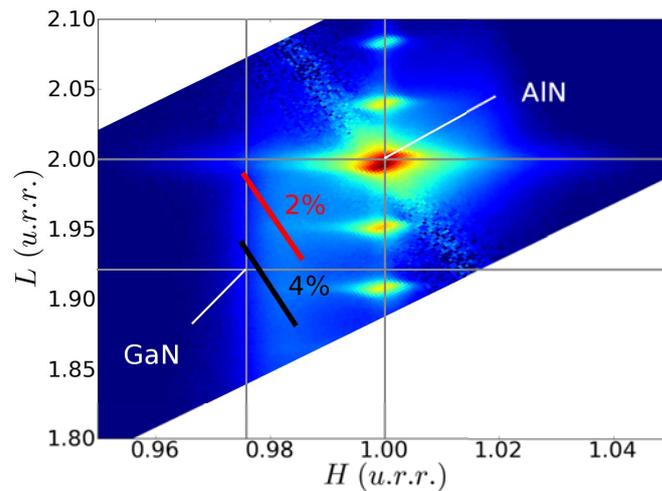


FIGURE 5.25 – Cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de AlN pour l'échantillons N1368 avant recuit. Les régions iso-contraintes ($\varepsilon_{zz} = 2\%$ et $\varepsilon_{zz} = 4\%$) sélectionnées pour la mesure des spectres DAFS sont indiquées par des traits épais.

La cartographie 5.5.2 est réalisée selon la réflexion 11.2 de l'AlN et indexée par rapport aux paramètres de maille de AlN relaxé. on distingue le signal attribué aux QDs $H = 0.985$ et diffus selon L . Le super-réseau A de la couche de mouillage et de l'AlN relaxé est bien défini et distant du signal des QDs dans l'espace réciproque. Deux conditions de diffractions sont retenues, elles correspondent à deux-régions iso-contraintes que nous appelons "coeur" et "interface". Ces régions ont le même

paramètre de maille dans le plan (\bar{a} moyen des QDs) et des valeurs différentes hors du plan $L = 1.92$ et $L = 1.96$. Ces régions de l'espace réciproque correspondent à une contrainte selon l'axe c de $\varepsilon_{zz} = 4\%$ (GaN relaxé) et de $\varepsilon_{zz} = 2\%$ (intermédiaire) par rapport à AlN relaxé.

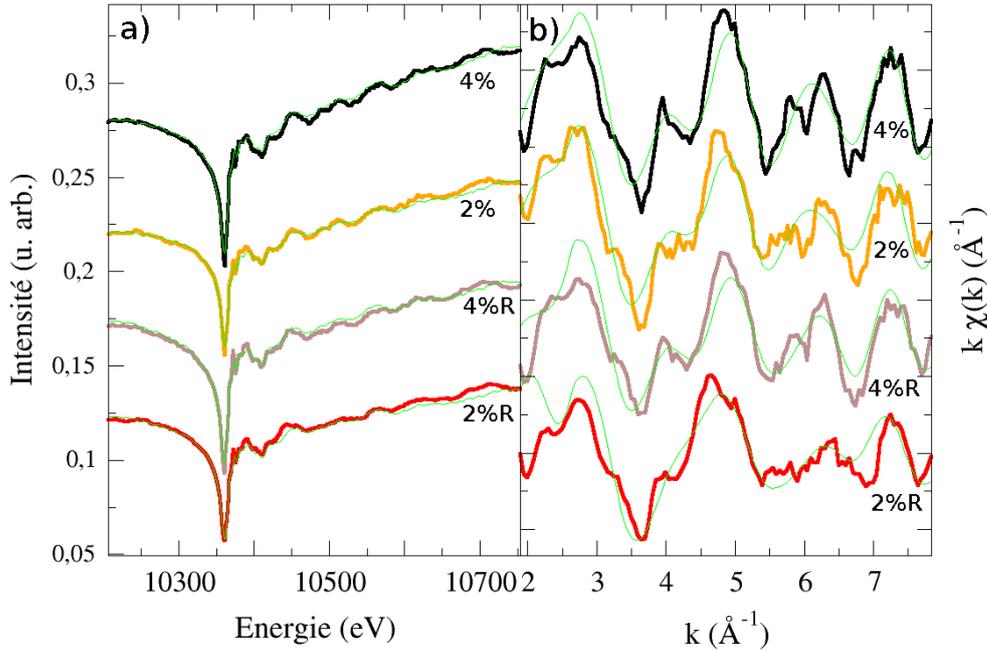


FIGURE 5.26 – (a) Spectres de diffraction anormale au seuil K de Ga (10367 eV) pour l'échantillon N1368 de QDs non corrélées avant et après recuit à 1500°C (#R).(b) Spectres EDAFS extraits des spectres (a) dans la partie étendue après seuil. Les deux régions sondées sont le coeur des QDs (4% orange avant et rouge après recuit) et l'interface avec la barrière AlN contrainte au dessus des QDs (2% noir avant et gris après recuit). Pour chacun des spectres DAFS et EDAFS, les affinements MAD et MS respectivement sont indiqués par une courbe verte en trait fin.

La figure 5.26 montre les spectres DAFS mesurés pour le coeur des QDs (4%) et l'interface (2%) des QDs avec la barrière AlN contrainte, avant et après recuit à 1500°C (#R). Les spectres mesurés présentent l'allure caractéristique de GaN. La structure du coeur des boîtes n'est pas affectée par le recuit : les oscillations avant recuit (en noir) et après recuit (en gris) sont identiques. Concernant l'interface (2%), on retrouve une situation comparable au cas des QDs corrélées recuites à 1300°C. Les oscillations avant recuit (en orange) sont atténuées avec le recuit (en rouge) dans la gamme 5-7 \AA^{-1} qui correspond aux atomes métalliques de la deuxième couronne. Ces interférences destructives traduisent la coexistence d'atomes Ga et Al.

Suivant la même méthodologie qu’au paragraphe 5.4, nous combinons l’étude de la variation de l’intensité de la Diffraction Anomale avant seuil (MAD, fig. 5.26 (a)) à celle des Structures Fines de Diffraction Anomale dans la partie étendue après seuil (EDAFS, fig. 5.26 (b)). L’étude des spectres de diffraction anomale permet d’extraire la composition macroscopique de la région de même paramètre de maille sélectionnée par les conditions de diffraction (coeur à 4% ou interface à 2%). L’étude des oscillations EDAFS donne une information sur l’environnement atomique local des atomes de Gallium. La confrontation des résultats permet de distinguer une jonction GaN/AlN isomorphe d’un alliage AlGaN formé par inter-diffusion de Al et Ga.

Analyse MAD Nous appliquons la méthode explicitée au paragraphe 5.4.1 pour extraire la composition macroscopique des deux régions de même paramètre de maille : le coeur des QDs et l’interface supérieure avec la barrière AlN. Les spectres DAFS sont affinés pour extraire les paramètres $\varphi_0 - \varphi_A - \pi/2$, S_D et x_{Ga} avec la procédure d’analyse MAD décrite dans la partie 5.4.2. Le tableau 5.7 résume les valeurs obtenues pour les paramètres structuraux et les courbes sont indiquées en vert sur la figure 5.26 (a).

$L @ H, K = 0.98$ (u.r.r.)	$\varphi_T - \varphi_A$ (°)	β	$\varphi_0 - \varphi_A - \pi/2$ (°)	S_D	x_{Ga} (%)
1.92	-7.4	0.0526	-93.9	2.79	106.0±2
1.96	-9.1	0.0427	-94.0	3.44	65.2±2
1.92 R	-7.6	0.0519	-93.9	2.83	102.0±2
1.96 R	-9.9	0.0419	-94.0	3.50	62.7±2

TABLE 5.7 – Résumé des paramètres d’affinement MAD des spectres de diffraction anomale correspondant au coeur des QDs et à l’interface supérieure avec la barrière AlN, avant et après recuit à 1500°C (R). La différence de phase cristallographique $\varphi_0 - \varphi_A$, S_D et la teneur en Gallium x_{Ga} sont obtenus en faisant l’hypothèse d’une structure wurtzite GaN parfaite.

Pour chacune des deux régions, la composition macroscopique est la même avant et après recuit (100% GaN pour le coeur et $\approx 65\%$ pour l’interface). Seules les oscillations EDAFS à $\varepsilon_{zz} = 2\%$ sont affectées, signe d’un réarrangement local des atomes Al et Ga à l’interface entre les QDs et la barrière AlN au dessus des QDs.

Analyse quantitative des oscillations EDAFS Pour aller plus loin dans l’analyse de la structure à une échelle atomique, nous avons analysé quantitativement les

structures fines de diffraction anormale. Cette analyse est en principe compliquée car elle fait intervenir à la fois la partie réelle et la partie imaginaire des facteurs de diffusion atomique dans le calcul de l'intensité diffractée. Comme nous l'avons montré dans la partie 2.5.2, les oscillations EDAFS sont analysées comme les oscillations EXAFS [Proietti 1999] en utilisant l'équation 5.8.

Les contributions oscillatoires des spectres DAFS expérimentaux ont été affinées en utilisant la théorie de la diffusion multiple. Nous avons utilisé le code FEFFv8.2 [Cross 1998] pour générer les phases et amplitudes théoriques des atomes au sein d'un amas atomique de GaN wurtzite de rayon $R=6 \text{ \AA}$ autour de l'atome absorbeur et en prenant en compte la direction de la polarisation du faisceau incident (direction $[11\bar{6}]$ de l'espace réciproque associé à GaN wurtzite, voir partie 3.3.2). Les conditions de diffraction sont prises en compte en introduisant la correction de phase $\varphi_0 - \varphi_A - \pi/2$ et en appliquant un facteur d'amplitude S_D à la partie oscillatoire des spectres DAFS $(I - I_0)/I_0$. Ces paramètres ont été obtenus avec l'analyse MAD des spectres de diffraction anormale (cf tableau 5.7).

Afin de quantifier l'inter-diffusion d'Al et Ga dans les QDs, les chemins Ga-Al sont introduits en calculant les phases et amplitudes du même amas atomique où l'on a remplacé les atomes Ga par des atomes Al autour de l'absorbeur central. La contribution des chemins Ga-Ga et Ga-Al est une combinaison linéaire avec un poids x_{Ga} qui correspond à la teneur en Ga.

Nous avons utilisé le paquet logiciel IFEFFIT [Newville 2001] avec l'interface graphique ARTEMIS pour affiner les calculs théoriques aux spectres expérimentaux. Dans ce programme, $\varphi_0 - \varphi_A - \pi/2$ est introduit en activant les paramètres étendus (Paths/Extended path parameters, paramètre `dphase=del_phase` par défaut) Les affinements sont réalisés dans l'espace des k sur un intervalle $2-8 \text{ \AA}^{-1}$. Les paramètres sont les distances atomiques des premiers voisins $Ga - N$, les distances atomiques des second voisins $Ga - Ga$ et $Ga - Al$, les facteurs de Debye-Waller des atomes N, Al et Ga et l'énergie du photo-électron ainsi que la teneur en Ga x_{Ga} affectée aux chemins faisant intervenir les atomes Ga de la deuxième couronne ($(1 - x_{Ga})$ pour Al). x_{Ga} est le paramètre le plus important car il permet d'estimer la composition à l'échelle locale. Nous n'avons pas pris en compte les chemins de diffusion multiples complexes (triangulaires etc.) car ils affectent très peu le résultat.

Les spectres affinés sont présentés en trait plein vert sur la figure 5.26 (b) et les paramètres sont résumés dans le tableau 5.8.

Si l'on regarde les distances inter-atomiques, elles correspondent aux valeurs de GaN massif. Ce résultat est en accord avec ce que nous attendons pour des semi-conducteurs III-V pour lesquels une distribution bimodale des longueurs de liaisons atomiques $Ga - Ga$ et $Ga - Al$ est connue.

Le principal résultat répondant à la problématique de l'inter-diffusion est la valeur de la teneur en Ga x_{Ga} . Pour le coeur des QDs (4%), aucune évolution n'est

$L @ H, K = 0.98$ (u.r.r.)	d_{Ga-N} (Å) ± 0.02 (Å)	a (Å) ± 0.03 (Å)	x_{Ga} (%)
1.96	1.92	3.12 (Ga-Ga)	100
1.92	1.93	3.13 (Ga-Ga)	90
1.96 R	1.94	3.11 (Ga-Ga) 3.11 (Ga-Al)	60
1.92 R	1.92	3.13 (Ga-Ga)	90

TABLE 5.8 – Affinement des structures fines de diffraction anormale pour l'échantillon N1368 avant et après recuit à 1500°C. Résultats de l'affinement des distances inter-atomiques correspondantes à la première couronne (Ga-N), la deuxième couronne (Ga-Ga et Ga-Al) et la teneur en Gallium. Les facteurs de Debye-Waller (σ^2), qui ne sont pas reportés ici, sont de l'ordre de $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$ pour la première couronne et $8 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$ pour la deuxième, avec une erreur relative de 20%.

engendrée par le recuit, on trouve une composition locale de $90 \pm 10\%$ en accord avec la composition macroscopique de $100 \pm 5\%$. Pour l'interface entre les QDs et la barrière AlN (2%), on trouve une composition locale 100% GaN avant recuit et 60% après recuit à 1500°C. Nous savons par ailleurs que la composition macroscopique de cette région est de 65%. Avant recuit, on observe une jonction GaN/AlN et les atomes de Ga sont tous localisés dans les QDs GaN (ils "voient" localement 100% de GaN). Après recuit, l'inter-diffusion entre Ga et Al forme un alliage AlGaN dont la teneur en Ga est de 65% (les Ga "voient" localement la même composition). L'atténuation des oscillations est bien reproduite avec l'introduction d'une fraction d'Al vue par les absorbeurs Ga. C'est une preuve directe de l'inter-diffusion des atomes de Al et Ga à l'interface entre les QDs et la barrière contrainte d'AlN.

5.5.3 Microscopie électronique en transmission

Les techniques de diffraction des rayons X présentées jusqu'ici, fournissent des informations structurales détaillées quant à l'effet du recuit à haute température des empilements de QDs GaN dans AlN. De part la nature de cette sonde, les informations sont obtenues à travers l'analyse de l'espace réciproque et moyennent un très grand nombre de QDs.

Afin de confirmer dans l'espace direct l'inter-diffusion au sommet des QDs, nous avons utilisé une technique d'analyse locale de l'espace réel : l'imagerie électronique haute résolution en transmission (HR-TEM). Ces images ont été réalisées par Catherine Bougerol et David Cooper au CEA Grenoble (INAC/LETI) sur un microscope FEI – Titan Ultimate (tension de travail 200kV, système de correction des aberrations avancé). Pour ce faire, des coupes transversales des échantillons N1368 et N1473 de référence et recuit à 1500°C, ont été préparées par polissage mécanique suivi d'un

usinage ionique à l'argon avec le système Gatan.

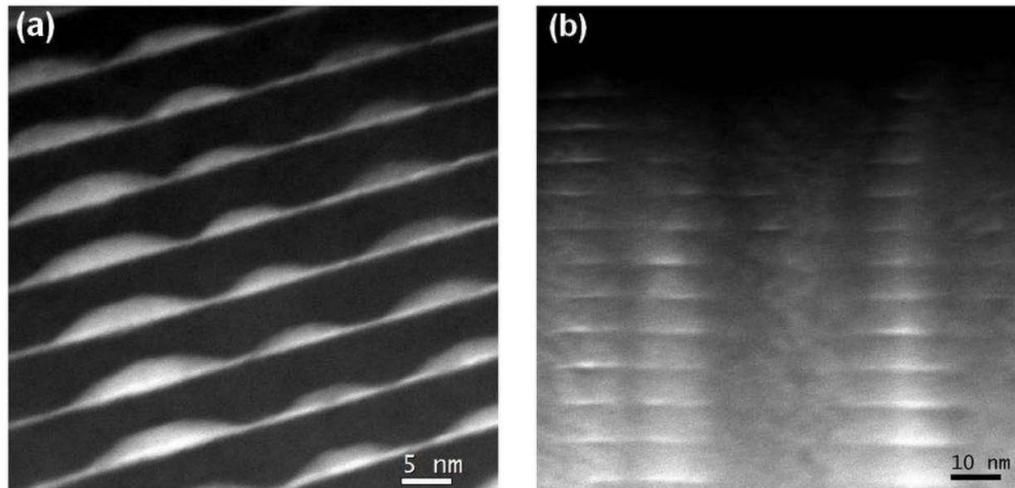


FIGURE 5.27 – Image TEM haute résolution de l'échantillon N1473, empilement de QDs GaN corrélées verticalement et encapsulées dans AlN. Image avant (a) et après (b) recuit à 1500°C. Les boîtes GaN sont en gris et l'AlN en noir.

La figure 5.27 montre l'effet du recuit sur les empilements de QDs corrélées verticalement. C'est une image HR-TEM obtenue en utilisant un détecteur annulaire à grand angle en champ sombre (HAADF). Le contraste est relatif au nombre atomique Z . L'image 5.27 (a) correspond à l'échantillon de référence, on distingue bien les boîtes GaN en gris dans AlN en noir. Nous pouvons voir que les empilements successifs sont bien définis, les boîtes quantiques ont une hauteur de l'ordre de 3 nm et sont séparées d'environ 6 nm d'AlN, en accord avec les mesures précédentes. La corrélation verticale est clairement observée. Après recuit à 1500°C, l'image 5.27 (b) vient confirmer notre caractérisation dans l'espace réciproque. L'organisation colonnaire est préservée. Cette image nous montre à travers un contraste plus faible que l'inter-diffusion est très importante. L'inter-diffusion a principalement lieu sur le dessus des QDs et forme un alliage AlGa_N sur la quasi-totalité de la période de l'empilement.

L'image 5.28 illustre le cas des empilements de QDs non-corrélées avec l'échantillon N1368 après recuit à 1500°C. La séparation entre les couches successives de QDs GaN est plus grande que dans le cas de l'échantillon N1473. Les QDs ne sont pas corrélées verticalement. Cependant, le phénomène d'inter-diffusion est visible : il concerne à nouveau essentiellement le dessus des QDs et ne s'étend que faiblement dans la barrière AlN. La couche de mouillage est très bien définie, elle ne semble pas sujette aux déplacements atomiques même avec un recuit à 1500°C.

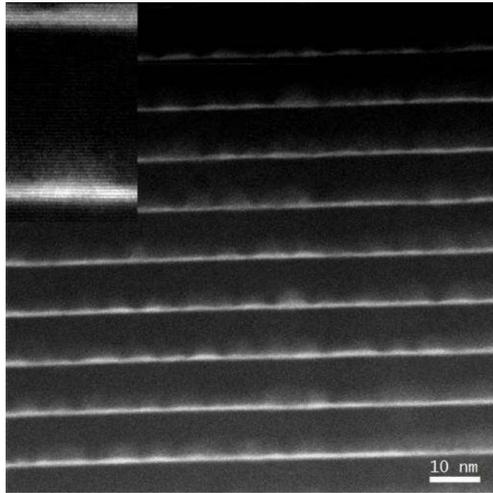


FIGURE 5.28 – Image TEM haute résolution de l'échantillon N1368 après recuit à 1500°C : empilements de QDs GaN réparties aléatoirement encapsulées dans une barrière AlN. Les boîtes GaN sont en gris et l'AlN en noir.

5.5.4 Photoluminescence

Les effets du recuit sur les propriétés optiques des empilements de QDs sont examinés à travers la mesure de la photoluminescence (PL) de l'échantillon N1368 de QDs non-corrélées. Ces mesures ont été réalisées par Bruno Gayral au CEA INAC : la source d'excitation est un laser argon continu doublé en fréquence, émettant à 244 nm ; pour chacune des mesures, la puissance lumineuse est fixée à $\sim 1W.cm^{-2}$; les échantillons sont placés dans un cryostat à la température de 4 K. Le signal de PL est analysé avec un spectromètre de distance focale 46 cm, équipé d'un réseau de 600 *fentes.cm*⁻¹, la détection est assurée par un capteur à dispositif de transfert de charge (caméra CCD) refroidi par azote liquide.

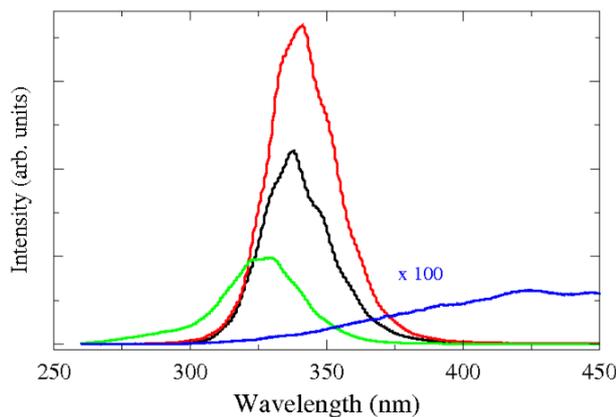


FIGURE 5.29 – Spectres de Photoluminescence à 4 K de l'échantillon N1368 référence (en noir) et après différents recuits à 1100°C (rouge), 1500°C (vert) et 1700°C (bleu).

La figure 5.29 montre les spectres de PL de l'échantillon N1368 recuit à différentes températures. L'allure des spectres de l'échantillon non-recuit et de l'échantillon recuit à 1100°C est très similaire, en accord avec l'absence de modifications structurales des QDs après traitement thermique à cette température. Notons tout de même une légère évolution de la largeur de l'émission après recuit à 1100°C, elle

pourrait correspondre à une réduction des défauts ponctuels. L'échantillon recuit à 1500°C montre une PL clairement décalée vers des longueurs d'onde plus courtes (blue-shift) en comparaison avec l'échantillon non-recuit. Les caractérisations structurales présentées dans ce travail mettent en évidence une inter-diffusion des QDs avec la barrière AlN. Cette inter-diffusion prend place essentiellement au sommet des boîtes, il en résulte une diminution de la hauteur des QDs et la création de QDs d'alliage AlGaN. Ceci est cohérent avec le décalage vers les hautes énergies de la PL.

5.6 Destruction et recristallisation des empilements à 1700°C

Dans cette dernière partie, nous observons l'effet d'un recuit à très haute température, juste en dessous de la température de fusion de l'AlN.

Diffraction X La cartographie de l'espace réciproque 5.30 montre la diffraction de l'échantillon N1473 après recuit à 1700°C. Le super-réseau a disparu, signe que les empilements ont été détruits. La diffraction apparaît sous la forme de deux pics à la même valeur de $H = 1$: l'un à $L = 5$ correspond à AlN relaxé, vraisemblablement le substrat ; le deuxième pic à $L = 97$ peut être interprété comme la signature d'un alliage AlGaN avec une teneur en Gallium de l'ordre de 10%. Nous allons voir grâce à la microscopie électronique que ce n'est pas le cas.

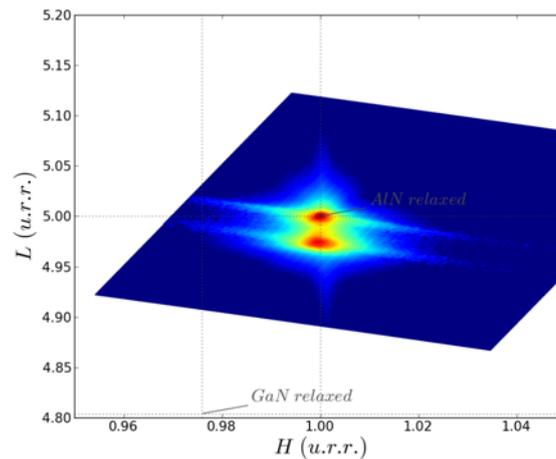


FIGURE 5.30 – Cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion 10.5 de l'AlN pour l'échantillon N1473 de boîtes quantiques corrélées verticalement après recuit à 1700°C.

Microscopie électronique en transmission L'imagerie électronique de l'échantillon N1473 est présentée figure 5.31, elle est surprenante. Le recuit à 1700°C engendre une réorganisation du matériau en une structure AlN (ou $Al_{1-\varepsilon}Ga_{\varepsilon}N$) dans laquelle des clusters riches en Gallium sont dispersés. Les analyses géométriques de phase sur les images de microscopie (GPA-STEM) selon la direction dans le plan (11.0) et la direction de croissance (00.1) montrent que ces clusters GaN sont en relation d'épitaxie parfaite et donc totalement contraints à la matrice AlN. Ces cristaux GaN sont facettés et aucune dislocation ou faute d'empilement n'a été observé à l'interface avec la matrice.

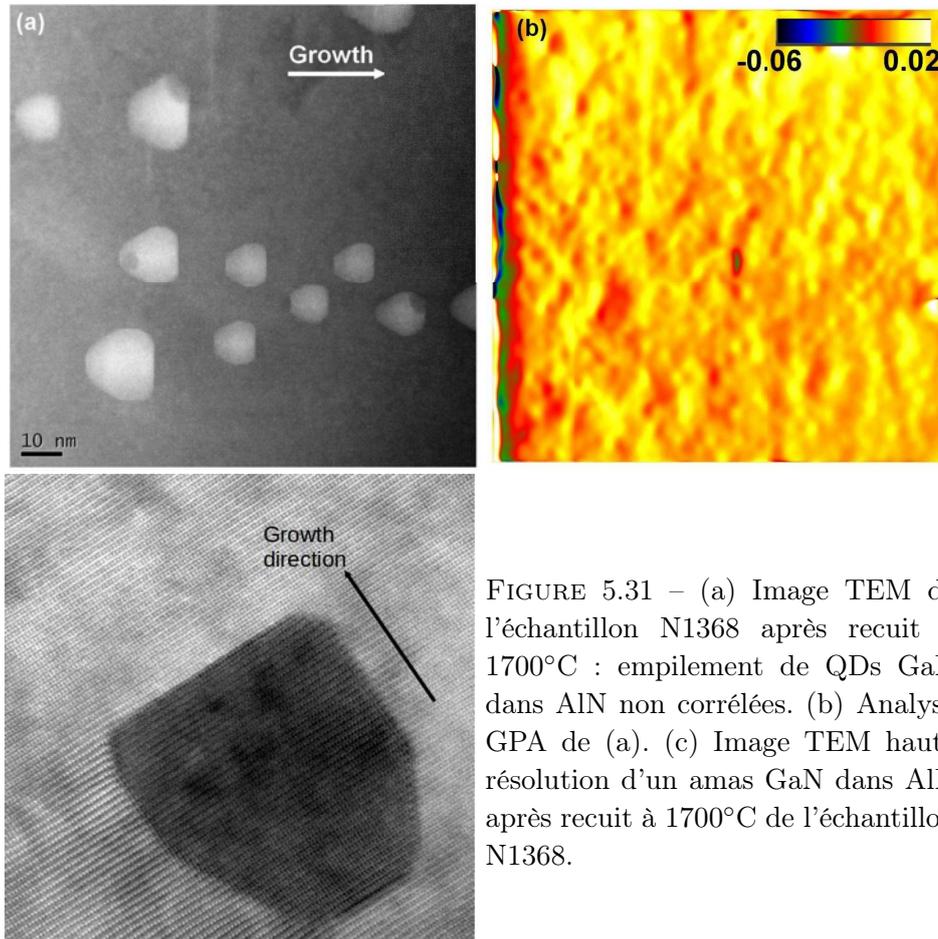


FIGURE 5.31 – (a) Image TEM de l'échantillon N1368 après recuit à 1700°C : empilement de QDs GaN dans AlN non corrélés. (b) Analyse GPA de (a). (c) Image TEM haute résolution d'un amas GaN dans AlN après recuit à 1700°C de l'échantillon N1368.

Cette recristallisation montre que l'alliage AlGa_xN n'est pas stable thermodynamiquement, la tendance naturelle est la démixion de Ga au sein de la matrice AlN. Cela conforte notre hypothèse d'inter-diffusion induite uniquement par la présence de contraintes emmagasinées lors de croissance hors-équilibre comme en MBE. Contrairement aux systèmes arséniures, l'inter-diffusion dans les nitrures n'est pas mue par la thermodynamique.

5.7 Conclusion

Les données expérimentales rapportées dans ce chapitre mettent en évidence un phénomène d'inter-diffusion activé par le recuit à haute température et induit par la contrainte dans un système de boîtes quantiques GaN dans AlN.

A 1150°C, aucun signe d'inter-diffusion entre les atomes métalliques n'est observé. On note tout de même une diminution de la largeur des pics de diffraction et une diminution de l'intensité de diffusion diffuse associées à une augmentation des rendement de photo-luminescence. Nous attribuons ces observations à une diminution du nombre de défauts ponctuels. A 1300°C, nous avons mis en évidence l'inter-diffusion de Al et Ga au sein d'empilements de QDs GaN corrélées verticalement. Cette inter-diffusion prend place à l'interface entre les QDs et la barrière AlN contrainte située entre les QDs et engendre une diminution de la taille des QDs à travers la formation d'un alliage AlGaN sur une épaisseur inférieure au nanomètre. A 1500°C, l'inter-diffusion est plus forte. Elle est observée pour des empilements de QDs GaN dans AlN répartis aléatoirement et prend place au sommet des boîtes uniquement. La couche de mouillage GaN, contrainte à la barrière AlN relaxée tout comme la base des QDs n'est pas affectée. L'inter-diffusion entre Al et Ga dans les empilements de QDs GaN corrélés verticalement est forte, on observe la formation de QDs AlGaN dont la hauteur est de l'ordre de la période des empilements. Ce processus permet la réalisation de structures AlGaN filaires dans AlN.

Nous avons montré que l'inter-diffusion de Ga et Al est effective pour des températures bien au delà des températures utilisées lors de la croissance des empilements de QDs GaN/AlN par épitaxie par jets moléculaires -typiquement 750°C. Ce résultat est cohérent avec l'absence de mélange entre AlN et GaN dans les conditions de croissance usuelles [Arlery 1999, Gogneau 2004, Sarigiannidou 2005]. Dans ces conditions, l'encapsulation de QDs GaN par AlN engendre la conversion d'une monocouche GaN en AlN au sommet des QDs [Coraux 2006a]. Nous montrons indirectement ici que le processus moteur de ce phénomène n'est pas l'inter-diffusion. Dans ces conditions de croissances, la différence de force entre les liaisons Al-N et Ga-N est plus probable pour expliquer cette conversion.

L'état de déformation des QDs GaN verticalement corrélées et encapsulées dans AlN a été étudié d'un point de vue théorique [Jalabert 2005, Sarigiannidou 2005]. Ces études montrent que les QDs sont pseudomorphes à AlN dans le plan alors qu'un gradient de déformation a été prédit et mesuré selon c . L'étendue de la diffraction hors du plan conforte cette hypothèse d'autant que dans le plan le paramètre des QDs évolue peu. De manière remarquable, nous observons que l'inter-diffusion entre Ga et Al prend place au sommet des QDs et pas ailleurs. La base des QDs et la couche de mouillage se sont pas affectées alors même que la déformation compressive de GaN est forte dans ces régions en épitaxie avec AlN. La diffusion semble donc plutôt stimulée par la présence de AlN étirée que de GaN compressé. Une in-

terprétation possible est de considérer que l'inter-diffusion ne prend place que dans les régions où la contrainte élastique mutuelle entre QDs et barrière est très forte afin de permettre une relaxation de la contrainte de part et d'autre.

Enfin, les résultats du recuit à 1700°C prouvent que l'alliage AlGa_{0.3}N n'est pas un état stable de la matière. La stabilité en température d'alliages AlGa_{0.3}N à haute teneur en Al ($\approx 70\%$) a été étudiée par Kuball et al. [Kuball 1999]. Les auteurs ont montré que l'alliage se décompose au delà de 1150°C en une phase riche Al et une phase pauvre Al. Ces investigations sont en accord avec nos observations d'îlots riches Ga dans une matrice AlN après recuit très haute température du système QDs GaN/AlN. De plus, la morphologie de ces inclusions montre des facettes faites de plans *c* et *m* et correspond en tout point à la morphologie des cristaux massifs de GaN [Mori 2012]. Si l'on interprète la recristallisation sous la forme d'îlots GaN compressés dans une matrice AlN comme l'état d'équilibre thermodynamique alors l'observation d'un phénomène d'inter-diffusion à plus basse température n'est que l'évolution vers un état d'équilibre local. Nos résultats montrent donc que le comportement en température du système GaN/AlN résulte d'une compétition entre des effets cinétiques qui contribuent à réduire la déformation –l'inter-diffusion par exemple– et des effets thermodynamiques qui tendent à dé-mixer l'alliage AlGa_{0.3}N.

Ordre local à courte distance dans les nanofils coeur-coquille d'InGaN

Nous étudions la structure atomique d'alliages ternaires de nitrure à base d'indium et de gallium. Nous considérons pour cela des nanofils InGaN dont l'alliage est cohérent et exempt de défauts, de telles nano-structures constituent un matériau modèle pour l'étude de l'influence des contraintes sur la structure à l'échelle locale. Dans un premier temps, nous déterminons les paramètres structuraux macroscopiques à l'aide de la cartographie de l'espace réciproque et de la diffraction anormale multi-longueurs d'onde. Nous nous focalisons dans un deuxième temps sur l'organisation à l'échelle atomique de ces alliages InGaN en analysant les structures fines des spectres d'absorption au regard de simulations ab initio de différents modèles atomiques. Nous mettons en évidence la présence d'un ordre local à courte distance dans les nanofils InGaN contraints élastiquement et une couche mince bidimensionnelle. Nous proposons un modèle structural pour expliquer la photoluminescence des alliages InGaN.

Sommaire

6.1	Problématique	170
6.2	Description des échantillons	172
6.2.1	Imagerie électronique : une structure auto-assemblée	173
6.2.2	Photoluminescence et centres de localisation	174
6.3	Analyse structurale	177
6.3.1	Cartographies de l'espace réciproque	177
6.3.2	Diffraction X en incidence rasante	178
6.3.3	Composition des régions iso-contraintes	179
6.4	Ordre local à courte distance stimulé par la contrainte	188
6.4.1	XANES au seuil L3 de l'Indium (Elettra, Trieste; IT)	189
6.4.2	XAFS au seuil K de l'Indium (FAME BM30, ESRF)	195
6.4.3	Simulation de l'ordre <i>versus</i> ségrégation et influence sur les spectres EXAFS/DAFS	203
6.4.4	DAFS au seuil K du Gallium (BM02, ESRF)	206
6.5	Conclusion	214

6.1 Problématique

L'alliage ternaire *InGaN* est un matériau photo-luminescent hors norme : il est à la base des dispositifs à diode bleue (Blu-Ray) et un constituant essentiel à la réalisation des LEDs pour l'éclairage. Historiquement, les recherches sur ce matériau ont été guidées par les applications potentielles, la société nipponne Nichia Chemical Corporation est la première en 1999 à commercialiser des diodes à base de multi-couches InGaN/GaN dont les rendements radiatifs sont *a posteriori* exceptionnels. Cependant, même si de nombreux progrès ont été réalisés ces dernières années dans notre compréhension des relations entre les propriétés structurales et optiques dans les *InGaN*, le sujet fait encore débat dans la communauté scientifique. Deux questions majeures sont encore ouvertes et restent à élucider. La première est connue sous le nom de "green gap", on n'explique pas pourquoi l'efficacité radiative des alliages InGaN s'effondre pour des teneurs en In au delà de 20%. La deuxième réside dans l'explication des mécanismes responsables des hauts rendements radiatifs des puits quantiques InGaN ($x_{In} < 20\%$) malgré le très grand nombre de défauts présents au sein de ces matériaux.

De tels rendements radiatifs sont généralement attribués à une forte localisation des excitons. La localisation empêche le déplacement des porteurs de charges, leur évitant ainsi de rejoindre les centres de recombinaisons non-radiatives tels que les états de surface ou les défauts structuraux comme les dislocations. Les *InGaN* ayant une tendance à la séparation de phase[Doppalapudi 1998], la localisation fut d'abord attribuée à la localisation des électrons dans des puits de potentiel locaux comme peuvent l'être des agrégats d'Indium métalliques ou InN dans une matrice GaN[O'Donnell 1999a]. Des agrégats riches indium furent alors observés grâce à la microscopie électronique [Gerthsen 2000] et les premières études EXAFS vinrent confirmer cette hypothèse [O'Donnell 1999b, Bayliss 1999].

Cependant, de tels agrégats -de dimension caractéristique de 2 à 5 nm- ne sont pas systématiquement observés voire même créés par les techniques de microscopies utilisant des électrons trop énergétiques [Humphreys 2007]. Les expériences de sonde atomique de Galtrey et al. ne montrent aucune évidence d'amas d'indium, au contraire les auteurs concluent que l'alliage est aléatoire et qu'il faut chercher ailleurs la cause de luminescence des *InGaN*. Ils proposent alors une localisation des porteurs à l'interface entre région active et barrière[Galtrey 2007, Galtrey 2008].

L'expérience de Chichibu et al. en 2006 [Chichibu 2006] marque un tournant dans l'interprétation de la localisation des excitons dans les InGaN. Dans ce papier, les auteurs proposent un processus de localisation des trous associé à des condensats atomiques In-N au sein d'une structure cristalline GaN. Contrairement à l'hypothèse d'amas nanométriques liés à une séparation de phase, les condensats atomiques au sens de Chichibu sont naturellement présents dans le cas d'un alliage InGaN parfaitement aléatoire dans lequel la formation de chaînes In-N-In ou d'agrégats In-N de

quelques atomes d'Indium seulement est statistiquement possible. Certaines études théoriques accréditent cette hypothèse : les calculs de la structure électronique des InGaN montrent que quelques atomes In à proximité les uns des autres suffisent à localiser les trous [Bellaïche 1999, Kent 2001, Wang 2001].

L'existence de ce genre de fluctuation de composition a été récemment discutée d'un point de vue théorique par Zunger et al. [Chan 2010]. En combinant une approche statistique et thermodynamique, ces auteurs calculent la structure atomique d'alliages cohérents et incohérents d'InGaN et proposent un pont entre structure locale et propriétés électroniques. Ils prédisent la présence d'agrégats d'Indium lorsque dislocations et joints de grains sont présent (cas de l'alliage incohérent). Lorsque le matériau est exempt de défauts étendus (cas de l'alliage cohérent), la contrainte élastique serait susceptible d'engendrer un ordre atomique entre In et Ga.

Plus généralement, ce qui ressort de la littérature est que des variations structurales minuscules -dont la nature reste encore à établir- peuvent engendrer des effets très forts sur les propriétés optiques. Ces fluctuations rendent alors le matériau InGaN insensible à la présence de défauts étendus comme les dislocations.

Toutefois, une observation directe de ces fluctuations structurales à l'échelle atomique manque aujourd'hui encore pour confirmer les modèles théoriques. Bien qu'un grand nombre de papiers ont été publiés sur des fluctuations de composition dans les InGaN à l'échelle macroscopique, la structure locale des InGaN à l'échelle atomique n'a que très rarement été étudiée et seuls deux observations expérimentales font état d'une faible séparation de phase ou d'agrégat d'Indium. L'une a été menée par Kachkanov et al [Kachkanov 2006, Kachkanov 2007] et l'autre par Miyanaga et al [Miyanaga 2007]. Les auteurs y rapportent des études de spectroscopies d'absorption X (XAFS) sur des couches et puits quantiques InGaN/GaN, réalisées au seuil K de l'Indium et du Gallium. L'absorption X est l'outil idéal pour étudier un ordre local structurel, cette technique permet de faire la différence entre différents environnements locaux à travers la sélection de seuils d'absorption appropriés [Boscherini 2008].

Dans le travail de Kachkanov [Kachkanov 2007], l'hypothèse d'une séparation de phase subtile est argumentée par la différence entre les distances atomiques In-Ga (mesurées au seuil In-K) et Ga-In (mesurées au seuil Ga-K). Ces distances atomiques sont sensées être égales dans le cas d'une distribution aléatoire, mais peuvent être différentes si des fluctuations de composition sont présentes, comme par exemple de microscopiques agrégats In-N. Miyanaga et al. [Miyanaga 2007] relatent de leur côté une anisotropie dans les nombres de coordinations selon les directions parallèles et perpendiculaires au plan de croissance d'un puits quantique InGaN, suggérant une agrégation d'In ou la présence de chaînes In-N-In le long de cette direction. Dans tout les cas, les données XAFS étendues n'ont pas permis aux auteurs de distinguer un modèle parmi les autres.

6.2 Description des échantillons

Nous venons de le voir, la problématique autour des InGaN concerne la structure locale à l'échelle atomique. La réalisation d'une analyse à cette échelle ne fait pas l'économie d'une caractérisation rigoureuse de la structure à l'échelle supérieure. Étude d'autant plus utile que -nous allons le voir ici- la morphologie des InGaN est très dépendante des conditions de croissance initiales et peu aboutir à la formation spontanée d'hétéro-structures de type coeur-coquille.

Croissance et morphologies

Les échantillons étudiés dans ce chapitre ont été synthétisés par Gabriel Tourbot au sein du groupe de Bruno Daudin, Nanophysique et Semi-conducteur du SP2M/INAC/CEA. La méthode de croissance utilisée est l'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma (PA-MBE). Les résultats décrits dans les paragraphes suivants ont fait l'objet d'une publication [Tourbot 2011].

Les structures étudiées dans ce chapitre sont des nanofils GaN d'environ 400 nm de longueur (cf 4), surmontés de plusieurs dizaines de nanomètres d'InGaN. Les nanofils GaN sont dans un premier temps réalisés sur une couche tampon d'AlN de 2-3 nm environ, avec un rapport III/V égal à 0,4 à la température de 800°C. La croissance de l'InGaN est faite dans un second temps avec un rapport III/V égal à 1/6 et à une température de substrat fixée à 590°C.

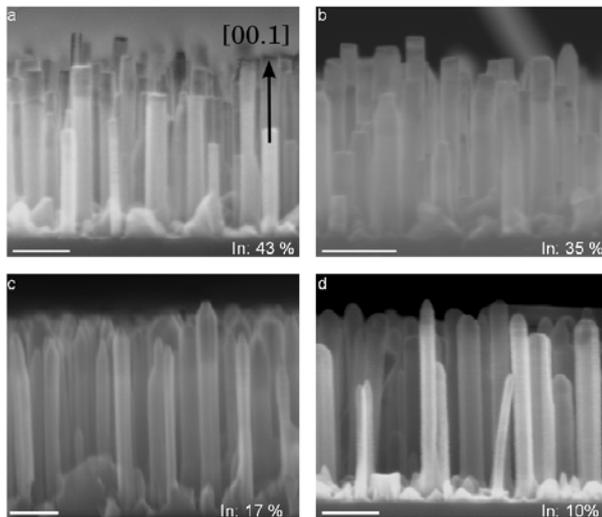


FIGURE 6.1 – Images MEB de nanofils In-GaN/GaN réalisés avec différents taux nominaux d'Indium (rapport In/Ga indiqués en blanc). L'échelle des images est indiquée avec le trait blanc qui correspond à 100 nm.

Les images 6.1, réalisées avec un microscope électronique à balayage (SEM) nous montrent le résultat de quelques croissances. On distingue la structure des nanofils : la base en GaN apparaît en gris clair alors que l'InGaN à l'extrémité est légèrement plus foncé et de même diamètre que la base. Le flux nominal d'indium à température de croissance constante influence la morphologie des nanofils. Un flux élevé - a) de

l'ordre de 40 % - donne des nanofils dont le sommet est plat, terminé par une facette [00.1] (échantillon N1424). Les nanofils réalisés avec un faible flux d'In - c) et d) de l'ordre de 10-20 % - ont un sommet effilé (échantillon N1354). Des flux intermédiaires, illustrés par l'image b) 35% donnent lieu à une coexistence de ces deux types de morphologies (échantillons N1353).

6.2.1 Imagerie électronique : une structure auto-assemblée

Les premières analyses structurales de ces nano-structures ont été réalisées par microscopie électronique en transmission haute résolution. Ces analyses réalisées par Catherine Bougerol (CEA INAC et Institut Néel, CNRS) ont permis la découverte d'une morphologie spontanée dépendant des conditions initiales de croissance : si les nanofils dont le sommet est plat semblent homogènes, les nanofils dont le sommet est effilé sont en réalité des hétéro-structures de type coeur-coquille.

La technique d'analyse géométrique de phase par microscopie électronique à balayage en transmission (GPA-STEM) a été mise en oeuvre sur les échantillons N1354 et N1424. Cette technique permet de mesurer les variations des paramètres de maille du matériau. La figure 6.2 montre pour l'échantillon N1424 un paramètre de maille a dans le plan homogène et la présence de dislocations à l'interface avec la base GaN. La situation est différente pour les nanofils effilés N1354 pour lesquels un contraste est visible entre le coeur du fil et la coquille extérieure (cf fig.6.3 a). Le coeur adopte un paramètre de maille a dans le plan plus grand que la coquille. De plus, la figure 6.3 b) nous apprend que le paramètre c hors du plan est le même pour le coeur et la coquille, ces deux régions sont donc en relation d'épitaxie selon c . Nous pouvons donc faire l'hypothèse d'une structure coeur-coquille dans un état de contrainte élastique.

Les mesures réalisées par imagerie électronique haute résolution nous donnent des informations sur les paramètres de maille des structures synthétisées. Cependant, le paramètre de maille dépend à la fois de la composition de l'alliage InGaN et de la déformation. Une technique d'analyse chimique est donc nécessaire pour lever cette ambiguïté : nous avons utilisé pour cela la tomographie électronique. Cette méthode consiste à reconstruire une cartographie tri-dimensionnelle à partir d'images STEM. Le signal STEM-HAADF est sensible à la composition chimique de chacune des régions de l'échantillon : le contraste dépend de l'épaisseur de l'échantillon et du numéro atomique des atomes. L'algorithme de reconstruction permet de décorrélérer ces paramètres pour obtenir une représentation 3D. Ces analyses ont été réalisées par A. Grenier au CEA-LETI et viennent confirmer les différentes morphologies. La figure 6.4 a) montrent une structure coeur-coquille plus riche en indium au centre pour l'échantillon N1354. Ce n'est pas le cas pour l'échantillon N1424 (fig. 6.4 b)) pour lequel la teneur en indium est quasiment la même sur toute la largeur du fil, l'alliage InGaN est quasi homogène dans ce cas de figure.

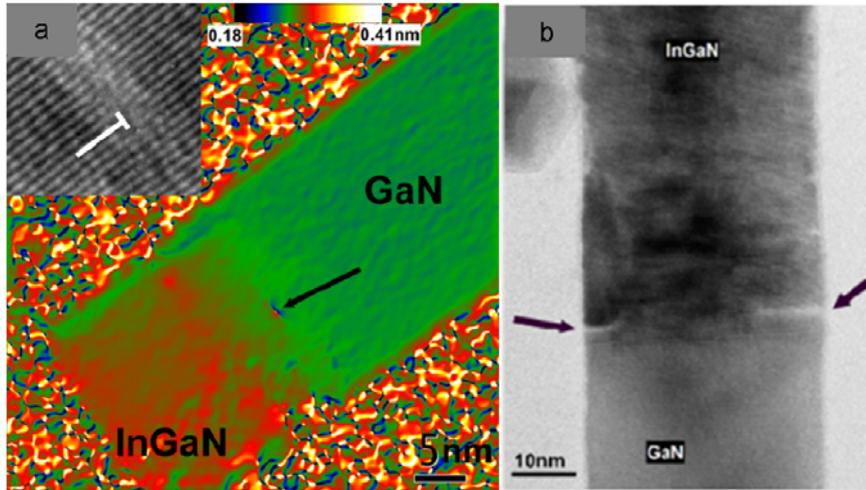


FIGURE 6.2 – a) Cartographie GPA-STEM du paramètre de maille a dans le plan d'un nanofil InGaN/GaN. Cas de l'échantillon N1424, flux d'indium $\sim 40\%$. Une dislocation est pointée à l'interface. b) Image MEB d'un nanofil du même échantillon, les flèches indiquent des fissures latérales. D'après [Tourbot 2011]

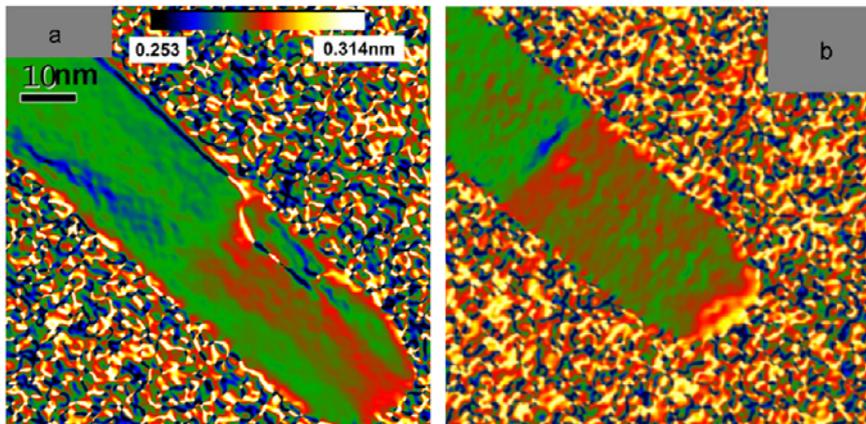


FIGURE 6.3 – Cartographie GPA-STEM du paramètre de maille a dans le plan a) et c hors du plan b) d'un nanofil InGaN/GaN. Cas de l'échantillon N1354, flux d'indium $\sim 20\%$. Aucune dislocation n'est visible. La structure coeur/coquille est mise en évidence. D'après [Tourbot 2011]

6.2.2 Photoluminescence et centres de localisation

Intéressons nous maintenant aux propriétés de photoluminescence (PL) de ces nano-structures. La largeur des bandes interdites du GaN est de l'ordre de 3.4 eV et celle de l'InN est de 0.7 eV. Les mesures de PL réalisées par Bruno Gayral au CEA INAC font état d'émissions dont l'énergie est de l'ordre de 2.1 – 2.3 eV quelque soit la

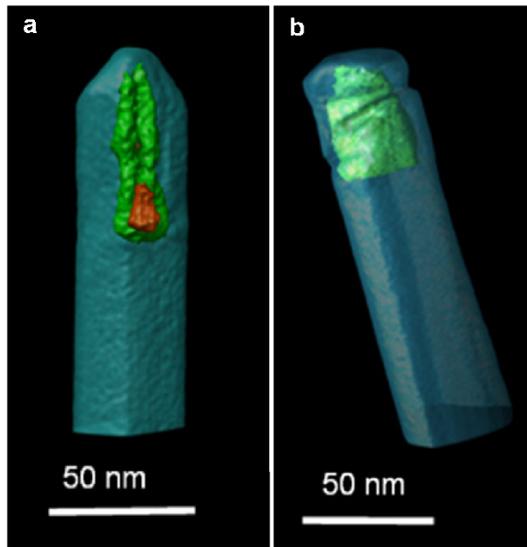


FIGURE 6.4 – Reconstruction 3D de nanofils effilés a) et à sommet plat b) obtenus par tomographie électronique. Le tracé de surface iso-composition met ici en évidence l’organisation coeur-coquille spontanée. D’après [Tourbot 2011]

morphologie de nos échantillons. Ces valeurs correspondent à des concentrations en In de l’ordre de 35% (N1354) et 40% (N1424) dans l’hypothèse d’un alliage InGaN homogène. Si cet ordre de grandeur correspond au flux initial d’In pour l’échantillon de nanofils à sommet plat N1424, ce n’est pas le cas pour les nanofils effilés N1354 dont le flux initial d’In est de 20%.

Au regard des premières caractérisations structurales présentées au paragraphes 6.2.1, deux cas de figure sont à distinguer. Le premier cas –échantillon N1424– est celui d’une croissance à forte teneur en In ($\sim 40\%$) : ces conditions permettent la synthèse de nanofils à sommet plat dont l’alliage InGaN est relativement homogène et dont la photo-émission correspond à la teneur en indium du matériau. Le deuxième cas –échantillon N1354– est celui d’une croissance à faible teneur en In ($\sim 20\%$) : ces conditions mènent à la formation spontanée de nanofils coeur-coquille dont le coeur est beaucoup plus riche en In que la coquille. La PL nous indique une concentration en In du coeur de $\sim 35\%$.

Plus intéressant encore, la figure 6.5 nous montre l’évolution du signal de photoluminescence en fonction de la température pour les deux échantillons. Seule la figure associée à l’échantillon coeur-coquille N1354 exhibe une évolution en S de l’énergie de PL avec la température, la deuxième correspond à l’échantillon N1424 et n’évolue pas avec la température. Or cette évolution en S est le signe d’une localisation des excitons dans le matériau [Eliseev 1997, Cho 1998, Hong 2009]. Cette observation est surprenante car au sein des deux types de nanofils, la région luminescente correspond, d’après la PL, à un alliage InGaN dont la teneur en In est proche, de l’ordre de $\sim 35\%$ pour l’échantillon coeur-coquille N1354 et $\sim 40\%$ pour l’échantillon homogène N1424. Seul l’état de déformation est différent : l’InGaN homogène des nanofils à sommet plat est totalement relaxé alors que l’InGaN du coeur des nanofils effilés est contraint par la base GaN et la coquille pauvre en Indium.

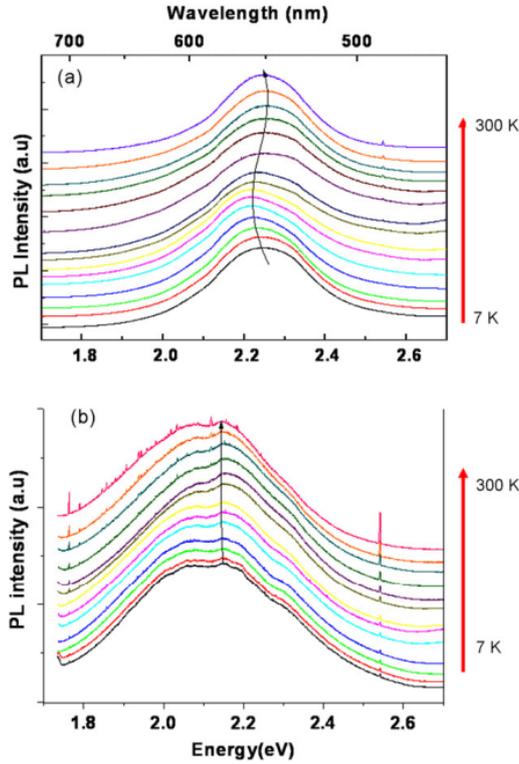


FIGURE 6.5 – Evolution du signal de photoluminescence avec la température pour les échantillons N 1354 (a) de nanofils effilés et N1424 de nanofils au sommet plat(b). Seul les nanofils effilés exhibent un évolution en forme de S comme illustré en (a), significative de la localisation des porteurs de charges.

L'état de déformation est fixé par les conditions de croissances initiales. Ces conditions engendrent : soit une relaxation immédiate du matériau par la création de dislocations à l'interface avec le substrat, suivie de la croissance d'un matériau relaxé : c'est la cas de l'échantillon homogène N1424 ; soit une croissance contrainte, en relation d'épitaxie avec le substrat : c'est la cas de l'échantillon N1354. Ces deux modes de croissance entraînent la présence ou non de centres de localisation pour les porteurs de charges. Nous faisons donc l'hypothèse d'un arrangement atomique différent pour ces deux alliages, fonction des conditions de croissance et susceptible de localiser les porteurs de charges.

6.3 Analyse structurale

Nous venons de le voir, la microscopie électronique associée à la PL nous donne de précieuses indications sur les nanofils InGaN que nous étudions : morphologie de l'alliage, structure coeur-coquille, cohérence structurale à l'interface entre base GaN et fil InGaN etc. Nous avons réalisé une étude quantitative plus détaillée de la structure, afin de définir précisément les paramètres de maille et la composition des différentes régions des nanofils. Ceci en préalable aux analyses de la structure locale à l'échelle atomique. Nous avons utilisé pour cela la diffraction des rayons X

haute-résolution et la diffraction anormale multi-longueurs d'onde (MAD).

6.3.1 Cartographies de l'espace réciproque

Les cartographies haute résolution de l'espace réciproque ont été réalisées sur la ligne de lumière collaborative BM02/D2AM située au sein de l'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF) à Grenoble (voir la description au chapitre 1.3.4).

La configuration expérimentale suivante a été utilisée : les échantillons sont placés sur une tête goniométrique au centre du diffractomètre, recouverts d'une cloche en Béryllium et placé sous un vide primaire. Un premier alignement manuel des berceau est réalisé pour aligner la direction de croissance [00.1] (perpendiculaire à la surface de l'échantillon) avec l'axe de rotation ϕ du diffractomètre. Un deuxième alignement est réalisé sous faisceau X : on recherche et optimise deux réflexions de la base GaN relaxé, en pratique une réflexion spéculaire symétrique 00.4 et une réflexion asymétrique (10.5, 11.2 ou 30.2 typiquement). Cette procédure permet d'établir la matrice d'orientation de l'échantillon, elle permettra d'orienter le cristal selon les coordonnées de l'espace réciproque h, k, l . La détection est effectuée avec un détecteur linéaire à gaz Vantec[©] et la normalisation à l'intensité du faisceau incident est effectuée avec une photodiode placée en amont de l'échantillon. Une cartographie typique de l'espace réciproque : 0.1×0.1 u.r.r. échantillonnées sur 200×200 points est réalisée avec un balayage radial (*hklscan* avec $\Delta h/h = \Delta k/k = \Delta l/l$) de 200 mesures de 5 secondes et un regroupement (rebin) par 6 des 1200 canaux efficaces du détecteur. Les intensités associées aux coordonnées h, k, l balayées sont enregistrées, on choisit ensuite la représentation graphique la plus appropriée pour analyser la morphologie (cartographies 2D HL) ou extraire les paramètres de maille (balayage linéaire selon H ou L).

La figure 6.6 montre les cartographies de l'espace réciproque des échantillons N1424 et N1354. Elles ont été réalisées autour de la réflexion forte 10.1 de GaN. Le GaN relaxé correspond à la base GaN, il est utilisé comme référence dans cette représentation. La base GaN des fils apparaît donc sur ces cartographie à la position $H=1$ et $L=1$. Les paramètres de maille de InGaN sont plus grand que ceux du GaN, la diffraction des régions InGaN apparaît donc à des valeurs H, K, L plus petites. La position dans le réseau réciproque de InN relaxé est indiquée à $H = 0.8913$ et $L = 0.9021$.

La cartographie 6.6 (a) correspond à l'échantillon N1424 dont l'alliage InGaN est homogène. La diffraction associée à la région InGaN apparaît bien détachée du signal de la base GaN, à la position $H = 0.95$ et $L = 0.95$ à mi-chemin sur le segment joignant les réflexions 10.1 de GaN et InN. La position de ce pic confirme que l'état de l'alliage InGaN homogène est relaxé, la région InGaN n'est pas déformée par la base GaN. Nous pouvons estimer avec une simple règle de trois (loi de Vegard) la

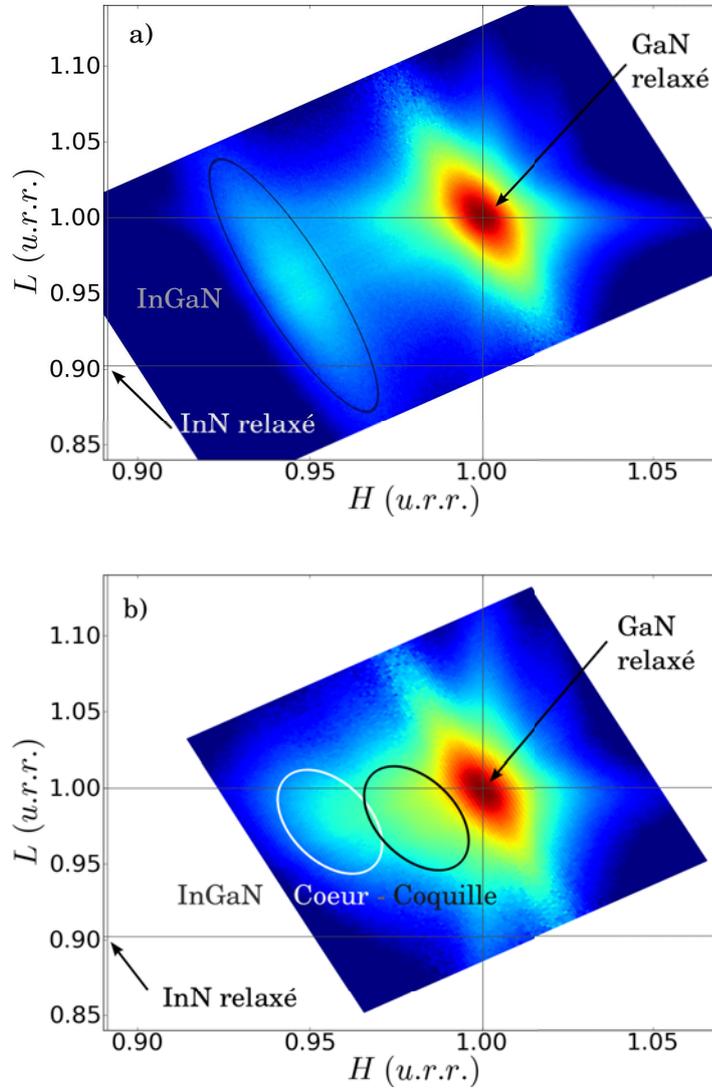


FIGURE 6.6 – Cartographies de l’espace réciproque autour de la réflexion 10.1 de GaN pour les échantillons N1424 (a) et N1354 (b) correspondant à des flux d’indium nominaux de $\sim 40\%$ et $\sim 20\%$ respectivement. Le pic de diffraction associé à l’alliage InGaN apparaît détaché de la base GaN et selon la direction radiale $[10.1]$ pour l’échantillon N1424 (a). Pour l’échantillon N1354 (b), l’alliage InGaN apparaît comme un épaulement du pic GaN selon la direction $[00.\bar{1}]$.

teneur en Indium de cet alliage. Nous obtenons ainsi une composition de 45%, en accord avec le flux initial de métaux (rapport In/Ga 43%) et légèrement supérieure à la composition estimée avec la photoluminescence (40%).

La situation est différente pour l'échantillon coeur-coquille N1354 dont la diffraction est représentée sur la cartographie 6.6 (b). Dans ce cas, la diffraction des nanofils n'est pas séparée du signal de la base GaN mais au contraire très proche. La coquille et le coeur apparaissent sous la forme d'un épaulement du pic GaN dans la direction des valeurs de H plus petites que 1 et à une valeur de $L = 0.98$ constante. Cet alignement à la même valeur de L indique l'état de déformation de l'hétéro-structure : le coeur et la coquille sont mutuellement contraints et en relation d'épitaxie selon c . Cet état de déformation ne nous permet pas de déduire la composition en utilisant simplement la loi de Vegard.

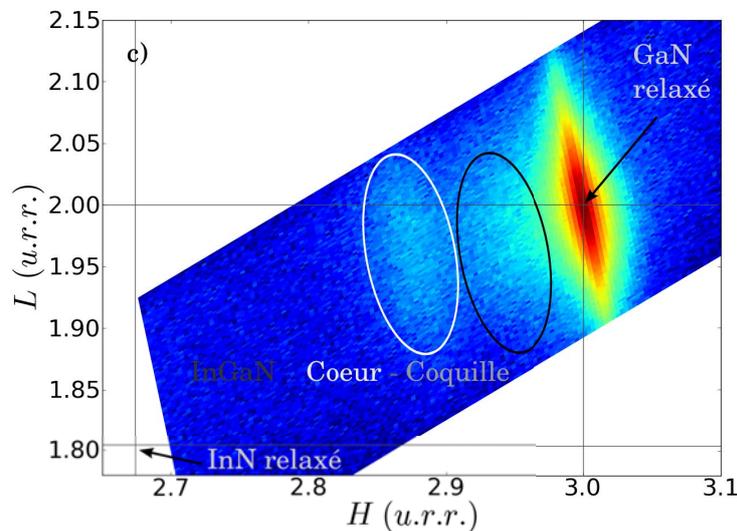


FIGURE 6.7 – Cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion 30.2 de GaN pour l'échantillon N1354. Les contributions du coeur et de la coquille des nanofils sont distinctes selon H .

La cartographie 6.7 a été réalisée selon la réflexion 30.2 de GaN. La résolution selon H permet de séparer la contribution du coeur riche In de celle de la coquille. Le coeur est visible à $H = 2.88$ et $L = 1.95$ et le signal de la coquille apparaît toujours comme un épaulement du pic de la base GaN.

6.3.2 Diffraction X en incidence rasante

La cartographie que nous venons d'étudier (fig. 6.7) ne permet pas de distinguer clairement la contribution de la coquille des nanofils InGaW du signal de diffraction intense de la base GaN. Afin de lever cette ambiguïté et de s'affranchir partiellement du signal de la base GaN, nous avons réalisé une étude de diffraction en incidence rasante. Cette technique consiste à utiliser un faisceau de rayon X avec un angle d'incidence proche de l'angle critique de GaN. La profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon est alors réduite de manière exponentielle et la diffraction

est essentiellement relative à la surface de l'échantillon [Als-Nielsen 2001], ici le sommet des nanofils.

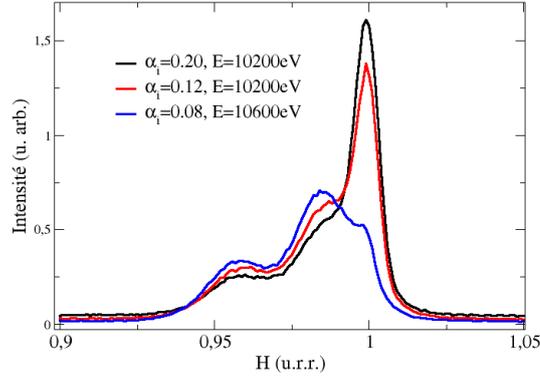


FIGURE 6.8 – Profils de diffraction X à différents angles d'incidence pour l'échantillon coeur-coquille N1354 selon la direction 11.0 de GaN. Balayages réalisés $\alpha_i = 0.2$ et $E = 10200$ eV (en noir), $\alpha_i = 0.12$ et $E = 10200$ eV (en rouge) et $\alpha_i = 0.08$ et $E = 10600$ eV (en bleu).

La figure 6.8 illustre l'efficacité de l'incidence rasante pour la caractérisation de nano-objets en surface. Les balayages ont été effectués selon la direction [11.0] de GaN (courbes noire et bleue) et [20.0] pour le diagramme rouge. L'intensité diffractée est collectée avec le détecteur linéaire Vantec[©] orienté selon la direction [00.1]. Les mesures ont été réalisées en dessous de l'angle critique de GaN, autour de l'angle critique du Si(111) à 10 keV soit 0.16° .

Nous distinguons trois contributions sur la figure 6.8. Le spectre à $H=1.0$ (u.r.r.) correspond à la base GaN des nanofils, parfaitement relaxée. Son intensité est réduite en se plaçant à plus petit angle comme l'illustre le pic rouge mesuré à $\alpha_i = 0.12^\circ$. La contribution de la base GaN peut être quasiment éliminée si l'on utilise l'absorption du Gallium en travaillant à une énergie au dessus du seuil K du Ga et un angle encore plus petit (diagramme bleu mesuré à 10600 eV et $\alpha_i = 0.08^\circ$). Reste alors deux contributions distinctes : le coeur riche Indium à $H = 0.96$ et la coquille à $H = 0.98$. Ces mesures nous permettent d'extraire les paramètres de maille a , 3.32 \AA pour le coeur et 3.25 \AA pour la coquille. Le paramètre de maille du coeur dans le plan est plus grand, ce résultat est cohérent avec une forte teneur en In ($a_{GaN} = 3.189 \text{ \AA}$ et $a_{InN} = 3.533 \text{ \AA}$).

6.3.3 Composition des régions iso-contraintes

S'il est possible d'estimer la composition d'un alliage relaxé à travers ses paramètres de maille (loi de Vegard nous a permis de déterminer la composition de l'échantillon homogène N1424 estimée à 45 %), ce n'est plus le cas lorsque cet alliage est déformé. Nous avons utilisé la diffraction anormale multi-longueurs d'onde pour extraire la composition réelle de chacune des régions de l'échantillon de nanofils InGaN coeur-coquille N1354. Nous avons également mesuré la composition de l'échantillon N1424 homogène à titre comparatif.

Les cartographies réalisées précédemment indiquent la position dans l'espace réciproque de chacune des régions des nanofils. Le principe de l'analyse MAD a été présenté dans la partie 2.5.1. Il consiste à effectuer un balayage en énergie autour du seuil d'absorption d'une espèce atomique présente dans l'échantillon en conservant les conditions de diffraction qui correspondent à une région de même paramètre de maille. Les directions de diffraction varient en fonction de l'énergie, la réalisation de cette mesure nécessite donc de modifier l'orientation de l'échantillon et la position du détecteur à chaque pas en énergie afin de rester dans les mêmes conditions de diffraction.

La ligne de lumière BM02/D2AM est optimisée pour réaliser ce type de mesures 1.3.4. Nous travaillons au seuil K du Gallium accessible à 10.367 keV. Les conditions de diffraction nous permettent de séparer chacune des régions coeur et coquille du signal de la base GaN pour l'échantillon N1354. Nous avons utilisé des réflexions fortes 10.1 et 11.2 pour lesquelles la contribution de la fluorescence est inférieure à 10% du signal diffracté. La réflexion 10.1 est la plus intense mais elle est moins résolue (recouvrement des pics de diffraction). Pour l'échantillon N1354, nous avons également mesuré la diffraction anormale selon la réflexion 11.2 qui est un meilleur compromis entre résolution et intensité diffracté.

La cartographie 6.9 correspond à la diffraction de l'échantillon coeur-coquille N1354 autour de la réflexion 11.2 de GaN. Le recouvrement des pics de diffraction du coeur et de la coquille est faible et permet de mieux résoudre les deux régions. Les régions d'intérêt (ROI) sélectionnées pour l'acquisition des spectres de diffraction anormale sont indiquées sous la forme de trait rouge sur la cartographie 6.9. En pratique, nous avons utilisé 300 canaux sur les 1200 du détecteur linéaire ; cette ROI correspond à l'intégration d'environ 95% du pic de diffraction. Les deux ROI affichées correspondent au coeur (0.958 0.0 1.956) ou à la coquille (0.982 0.0 1.987).

La figure 6.10 montre les spectres DAFS corrigée de la fluorescence pour les deux échantillons mesurés selon la réflexion 10.1 de GaN. On observe une contribution anormale plus importante pour la coquille que pour le coeur, cet effet est cohérent avec une teneur en atomes résonants (Ga) plus forte.

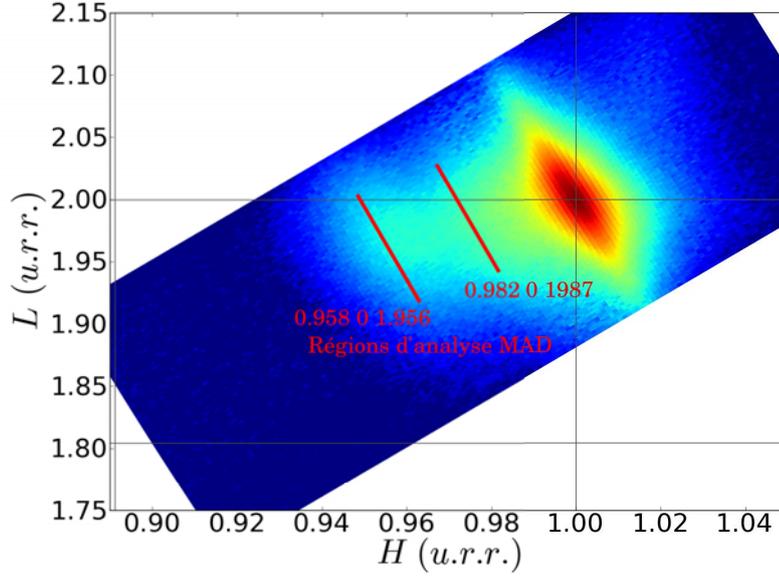


FIGURE 6.9 – Cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion 11.2 du GaN pour l'échantillon N1354. Les lignes rouges représentent les régions d'intérêt relatives au coeur (0.958 0.0 1.956) et à la coquille (0.982 0.0 1.987) sélectionnées pour la réalisation des balayages en énergie (analyse MAD).

Analyse MAD Afin d'extraire la composition, nous avons utilisé le formalisme MAD développé dans la partie 2.5.1 et 4.2.3.

Le formalisme MAD consiste à séparer la contribution du facteur de structure qui ne dépend que des termes de diffusion anormale des atomes résonants (f'_A et f''_A) d'une contribution totale F_T qui dépend peu de l'énergie. $F_T = F_N + F_A^0$ avec :

$$F_N(hkl, E) = \sum_j^N f_N(hkl, E) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{Nj}} \quad (6.1)$$

$$F_A^0(hkl) = \sum_j^A f_A^0(hkl) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{Aj}} = |F_A^0| e^{i\varphi_A} \quad (6.2)$$

Le facteur de structure total du cristal $F(hkl)$ peut donc s'écrire :

$$|F(hkl, E)|^2 \propto \left[|F_T| \cos(\varphi_T - \varphi_A) + \frac{|F_A^0|}{f_A^0} f'_A \right]^2 + \left[|F_T| \sin(\varphi_T - \varphi_A) + \frac{|F_A^0|}{f_A^0} f''_A \right]^2 \quad (6.3)$$

avec φ_T et $\varphi_A = \sum_{j=1}^{N_A} hx_j + ky_j + lz_j$ les phases des facteurs de structure complexes

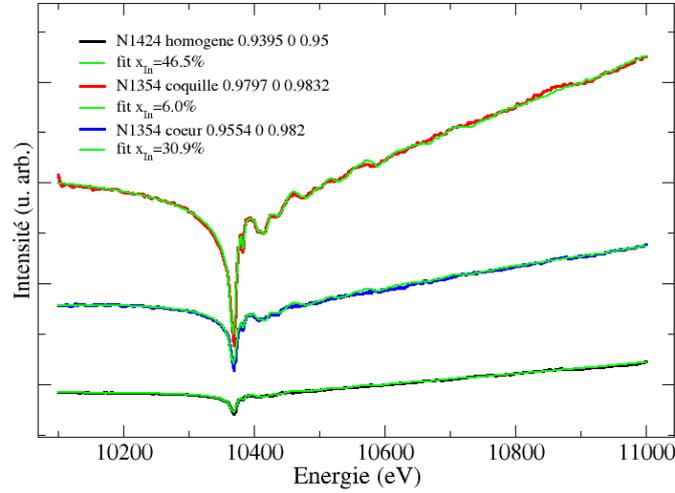


FIGURE 6.10 – Spectres de diffraction résonante au seuil K du Gallium pour l'échantillon coeur-coquille N1354 et l'échantillon homogène N1424 pour la réflexion 10.1. En vert, affinement de la composition avec une hypothèse de structure wurtzite parfaite.

F_T et F_A^0 . f_A^0 correspond au facteur de diffusion Thomson des atomes résonants.

L'intensité de diffraction anormale s'exprime comme :

$$I(hkl, E) = KD(E) \left[[\cos(\varphi_T - \varphi_A) + \beta f'_{Ga}]^2 + [\sin(\varphi_T - \varphi_A) + \beta f''_{Ga}]^2 \right] \quad (6.4)$$

avec $\beta = \frac{|F_A^0|}{|F_T|f_A^0}$ et $D(E) = 1 + m(E - E_0) + Q(E - E_{align})^2$, $E_0 = 10367 \text{ eV}$ et $E_{align} = 10600 \text{ eV}$ (voir description dans la partie 4.3.3).

Une procédure d'affinement basée sur une méthode des moindres carrés est utilisée pour analyser les courbes expérimentales. Dans un premier temps, nous avons affiné à la fois les paramètres cristallographiques β et $\varphi_T - \varphi_A$ ainsi que les paramètres géométriques K , m et Q sur toute la gamme d'énergie (10100 – 10800eV). Cette première étape permet de fixer les paramètres géométriques et nous permet de déduire les paramètres S_D et $\varphi_0 - \varphi_A$ nécessaires à l'analyse des oscillations EDAFS.

La méthode de détermination de la composition pour un alliage homogène a été introduite au paragraphe 5.4.2) pour un alliage AlGa_N, nous l'appliquons ici pour l'alliage InGa_N. La structure cristallographique est prise en compte et l'on exprime $\varphi_T - \varphi_A$ ainsi que F_A , F_T pour calculer β en fonction des positions atomiques de la

maille wurtzite GaN $P6_3mc$. Le paramètre x_{Ga} est introduit sous la forme d'un facteur d'occupation de site associé aux positions des atomes de Gallium. Sur les même sites cristallographiques, des atomes In sont également positionnés avec facteur d'occupation $(1 - x_{Ga})$. Les deux sites métalliques de la maille élémentaire contribuent donc à la diffusion avec un facteur de diffusion effectif $f_{Ga} \cdot x_{Ga} + f_N(1 - x_{Ga})$. Un nouvel affinement est réalisé avant seuil avec les paramètres géométriques déterminé lors de la première étape et en ne laissant que le paramètre x_{Ga} libre. Cette méthode permet d'évaluer la composition en Indium d'une région iso-contrainte [Lamberti 2013].

Les courbes en traits pleins verts sur la figure 6.10 correspondent aux affinements des spectres DAFS. Le tableau 6.1 résume les paramètres extraits de cet analyse et notamment la composition en Indium x_{In} .

Echantillon	$\varphi_T - \varphi_A$ (°)	β	$\varphi_0 - \varphi_A - \pi/2$	S_D	x_{In} (%)
N1354 Coquille 101	-79.2	0.041	-73.5	3.55	6.1±2
N1354 Coeur 101	-68.3	0.026	-42.4	5.59	30.9±2
N1424 101	-62.8	0.012	-28.3	7.85	46.5±2
N1354 Coquille 112	74.1	0.048	115.3	3.08	4.6±2
N1354 Coeur 112	63.9	0.029	112.5	5.06	32.8±2

TABLE 6.1 – Paramètres DAFS

L'analyse de l'échantillon N1424 a été réalisée avec la réflexion 10.1. Dans ce cas, la diffraction de l'InGaN homogène est bien détaché de la base GaN (cf cartographie 6.6 (a)). La composition que nous trouvons est la même que celle que nous avons estimée avec la loi de Vegard, nous trouvons 47 % pour cet alliage homogène (position dans l'espace réciproque $H = 0.94$ $L = 0.95$).

Afin de mieux distinguer le coeur de la coquille, nous avons aussi travaillé avec la réflexion 11.2 pour l'échantillon N1354. Les analyses ont été réalisées à $H=0.958$ u.r.r. et $L=1.956$ u.r.r. pour le coeur et $H=0.982$ u.r.r. et $L=1.987$ u.r.r. pour la coquille. Dans ce cas, nous trouvons une teneur en Indium de 33% et 5% respectivement. Si l'on utilise la réflexion 10.1 aux valeurs $H = 0.955$, $L = 0.982$ pour le coeur, nous trouvons une composition de 31%. Cette valeur est légèrement inférieure mais ceci s'explique par un recouvrement des pics de diffraction plus important avec la diffraction de la base GaN et de la coquille et contribue à une surestimation de la teneur en Gallium dans le coeur.

Résumé

L'analyse de la diffraction X nous a permis d'extraire les paramètres de maille des nanofils InGaN homogènes de l'échantillon N1424 et ceux du coeur et de la coquille

de l'échantillon N1354. L'analyse MAD nous a permis d'extraire la composition de chacune de ces régions. Ces paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau 6.2.

Echantillon	H (u.r.r.)	a Å	L (u.r.r.)	c Å	x_{In} (%)
N1354 Coquille	0.98	3.25	0.98	5.26	5
N1354 Coeur	0.96	3.32	0.98	5.26	33
N1424	0.95	3.36	0.95	5.43	46

TABLE 6.2 – Paramètres structuraux des nanofils InGaN

Ces résultats viennent donc clarifier l'émission de photo-luminescence de l'échantillon N1354 : la formation spontanée d'une structure riche indium au centre des nanofils explique pourquoi la composition vue par la PL (35%) est bien supérieure au flux initial d'In lors de la croissance (20%), le coeur est donc la région optiquement active.

6.4 Ordre local à courte distance stimulé par la contrainte

Si la morphologie des nanofils InGaN explique l'énergie de photo-émission des nanofils InGaN, notamment à travers l'organisation spontanée en structure coeur-coquille pour l'échantillon dont la croissance est réalisée avec un faible flux Indium (N1354), aucun élément ne nous permet à ce stade d'expliquer pourquoi nous observons un phénomène de localisation dans cet échantillon et pas dans le N1424.

Il existe peu d'études sur la structure locale des alliages InGaN à l'échelle atomique. D'un côté, Kachkanov, O'Donnell et *al.* [Kachkanov 2006, Kachkanov 2007] ont réalisé des études de spectroscopies d'absorption X (XAFS) sur des couches et puits quantiques InGaN/GaN (MBE et MOCVD), réalisées au seuil K de l'indium et du gallium. Les auteurs font état d'une faible séparation de phase ou d'agrégation d'Indium argumentée par une légère différence entre les distances Ga-In et In-Ga pour des alliages InGaN à $20 < x_{In} < 40\%$ [Kachkanov 2007]. De l'autre, Katsikini et *al.* [Katsikini 2003] pour des très fortes teneur en indium ($x_{In} > 70\%$) ainsi que Sasaki et *al.* [Sasaki 2007] pour $x_{In} \approx 20\%$ font état d'un arrangement atomique parfaitement aléatoire. Enfin, Miyanaga et *al.* [Miyanaga 2007] rapportent une anisotropie dans le nombre de coordination des atomes In dans les directions parallèles et perpendiculaire à la direction de croissance et concluent à une distribution aléatoire dans le plan et une agrégation hors du plan pour des empilements de puits quantiques InGaN à $x_{In} \approx 20\%$ (mais pas pour $x_{In} \approx 15\%$ et $x_{In} \approx 30\%$).

D'un point de vue théorique, les études sur les alliages ternaires de nitrures réalisées par Zunger et *al.* [Chan 2010] stipulent que l'organisation structurale à l'échelle locale peut être influencée par l'état de déformation du matériau : la contrainte est susceptible d'engendrer un ordre local à courte distance afin de minimiser l'énergie de l'alliage.

Nous considérons donc les deux types de nanofils N1354 et N1424 comme des structures modèles pour l'étude d'alliages InGaN homogènes contraints d'un côté (N1354) et d'alliage InGaN homogène relaxés de l'autre (N1424) et dont la composition est de l'ordre de 30-50 %. Nous étudions la structure locale à l'échelle atomique de ces échantillons avec des techniques de spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS) et en condition de diffraction (DAFS). Ces études vont nous permettre de sonder l'arrangement atomique local d'alliages InGaN dont l'état de déformation est différent. Nous avons cherché à déterminer si l'alliage est aléatoire, présente une agrégation d'indium ou au contraire un ordre local à courte distance. Dans le cas de la structure contrainte coeur-coquille, nous recherchons une organisation atomique susceptible d'expliquer la localisation des porteurs de charges.

Les mesures de spectroscopie d'absorption X pour l'analyse d'alliage InGaN sont en principe réalisables au seuils d'absorption de In, Ga et N. Les nano-structures que nous étudions sont des nanofils InGaN sur une base GaN. Dans nos deux échan-

tillons, l'indium est bien localisé : soit au sein de l'alliage homogène pour l'échantillon N1424, soit à 90% dans le coeur pour l'échantillon N1354. Il est donc possible d'effectuer des mesures d'absorption X aux seuils de l'Indium pour analyser l'environnement des atomes d'Indium dans ces régions. Plusieurs seuils sont accessibles : les seuils L (L_{III} , L_{II} et L_I) autour de 4 keV et le seuil K à 27.94 keV.

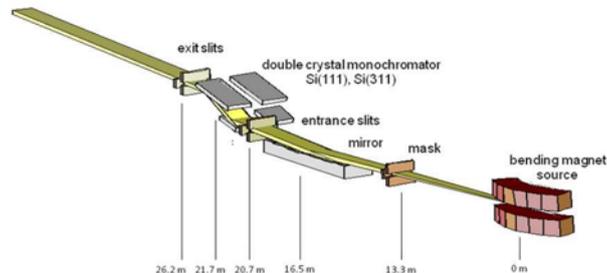
De telles mesures d'absorption (XAFS, XANES, EXAFS) ne sont pas pertinentes aux seuils du Gallium et de l'azote car il serait impossible de distinguer la contribution d'une région InGaN de celle de la base GaN. En effet, ces deux régions contiennent toutes deux des absorbeurs de même type (Ga ou N). Seul la diffraction peut nous permettre de discriminer chacune des régions, cela implique l'utilisation de spectroscopie X en condition de diffraction (DAFS DANES). Nous avons réalisé ces mesures au seuil K du Gallium pour analyser l'environnement local des atomes de Gallium mais ces mesures sont trop bruitées pour pouvoir conclure.

6.4.1 XANES au seuil L3 de l'Indium (Elettra, Trieste ; IT)

Nous avons réalisé l'analyse des structures fines d'absorption X (XAFS) au seuil L de l'Indium. Cette campagne de mesures a été conduite au synchrotron Elettra (Trieste, IT), sur la ligne de lumière 11.1 dédiée à cette technique et avec l'assistance de G. Aquilanti.

La ligne de lumière 11.1 est dédiée aux mesures d'absorption. C'est une ligne à aimant de déviation sur laquelle un miroir associé à un double monochromateur permettent de balayer l'énergie du faisceau incident [Cicco 2009]. Les échantillons sont placés dans une enceinte sous vide primaire et orienté à 45° du faisceau incident. La polarisation du faisceau incident est linéaire dans le plan de l'orbite des électrons, à 45° de l'axe c de nos échantillons. La mesure est réalisée avec un détecteur de fluorescence Ketek[®] à diode SDD placé à 90° du faisceau incident dans le plan horizontal, la résolution en énergie est de l'ordre de 160 eV.

FIGURE 6.11 – Croquis de l'instrumentation optique de la ligne de lumière XAFS 11.1 au synchrotron Elettra, Trieste, IT.



L'absorption aux seuils L de l'Indium fait intervenir la transition d'un électron de coeur de nombre quantique principal $n = 2$ (niveau $2s$, $2p$) vers les premiers états libres du continuum. Ensuite, l'atome retrouve son état initial par l'émission

d'un photon de fluorescence et c'est en pratique ce que nous mesurons. L'intensité de fluorescence est proportionnelle à l'absorption pour des matériaux très dilués ou dans les couches minces [Boscherini 2008], c'est le cas pour nos échantillons de nanofils InGaN/GaN. Nous avons donc réalisé l'acquisition des spectres XAFS en collectant l'intensité de fluorescence (FY-XAFS) [Jaklevic 1977].

Emission de fluorescence Si l'on examine attentivement l'émission de fluorescence théorique de l'atome d'Indium, différents canaux de dés-excitation sont possibles. Le tableau 6.3 indique les principales transitions de dés-excitation possibles pour un atome d'Indium.

Seuil d'absorption	Transition abr.	Energie (eV)	Probabilité
L_{III}	L_{α_1}	3286.1	0.78
	L_{α_2}	3278.6	0.09
	L_{β_2}	3712.3	0.12
L_{II}	L_{β_1}	3486.6	0.87
	L_{γ_1}	3920.3	0.10
L_I	L_{β_3}	3572.7	0.50
	L_{β_4}	3534.8	0.31
	L_{γ_2}	4164.5	0.08
	L_{γ_3}	4164.5	0.11

TABLE 6.3 – Principales transitions électroniques et probabilités associées pour la fluorescence d'un atome d'Indium pour chaque seuils L.

Intéressons nous maintenant au signal collecté pour un échantillon de référence (W423), une couche bidimensionnelle d'InGaN dont la teneur en Indium est donnée pour 36%. La figure 6.12 montre les spectres mesurés par le détecteur pour des énergies allant de 3.6 keV à 4.6 keV par pas de 100 eV. A chaque franchissement d'un seuil L ($L_{III} = 3730$, $L_{II} = 3938$ et $L_I = 4238$ eV), la couleur a été modifiée et un décalage constant en ordonnée est appliqué par souci de lisibilité. L'énergie incidente est ici directement lisible par le pic de diffusion élastique qui évolue linéairement avec l'énergie des photons. Cette figure illustre le tableau 6.3 : avant seuil aucune transition n'est activée (cas des spectres noirs); au passage du seuil L_{III} , un pic apparaît vers 3.3 keV, il correspond aux transitions L_{α} (spectres violets); au passage du seuil L_2 , un pic apparaît vers 3.5 keV, il correspond à la transition L_{β_1} (premier spectre bleu). Ensuite, la situation se complique car le signal de fluorescence est fortement pollué par un pic à 3.7 keV et les transitions supérieures (L_{β} et L_{γ}) sont difficilement distinguables. Ce signal parasite est dû à la pollution au Calcium présente sur la ligne de lumière. Au delà du seuil $K_{Ca} = 4038.5$ eV, les transitions associées $L_{\alpha_1} = 3692.3$ eV $L_{\alpha_2} = 3688.8$ eV sont visibles. Cette pollution

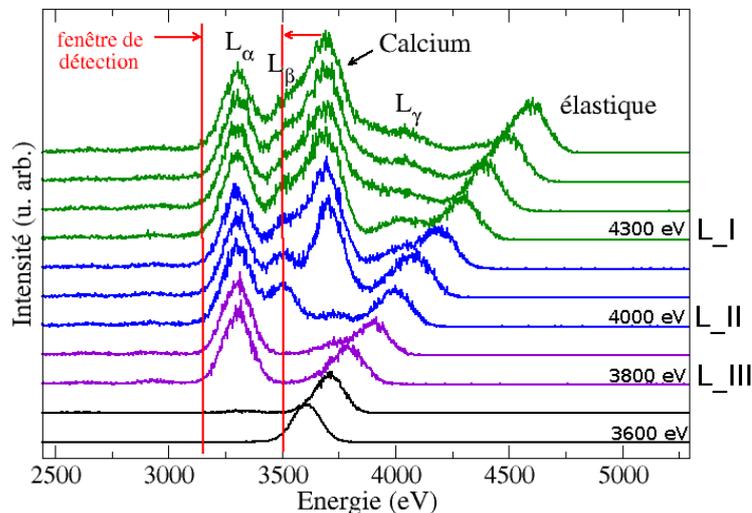
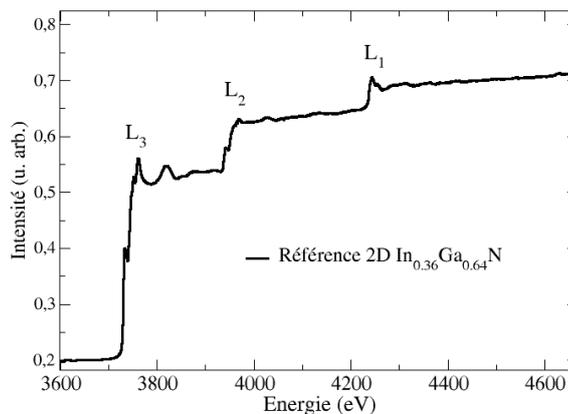


FIGURE 6.12 – Emissions de fluorescence de l'échantillon W423 $In_{0.36}Ga_{0.64}N$ pour différentes énergies par pas de 0.1 keV. L'énergie d'excitation est donnée par le pic de diffusion élastique qui varie linéairement de 3.6 à 4.6 keV. Un signal parasite est identifiable en milieu de gamme.

compromet sérieusement l'analyse du seuil L_{II} . L'intensité du canal L_{γ} est trop faible pour collecter correctement les oscillations associées au seuil L_I et effectuer une analyse EXAFS.

FIGURE 6.13 – Signal d'absorption de l'échantillon W423 $In_{0.36}Ga_{0.64}N$ mesuré sur la ligne de lumière 11.1 à Elettra avec une fenêtre de détection du champ de fluorescence de 3.1 à 3.5 keV. Les trois seuil L successifs de l'indium sont clairement identifiables.



Nous avons défini une fenêtre de détection limitée de 3.1 à 3.5 keV et concentrons

notre analyse sur le seuil L_{III} de l'indium. Le signal collectée est alors essentiellement liée aux transitions L_{α_1} et L_{α_2} et constitue près de 90% du signal de fluorescence lié au seuil L_{III} . Le seuil L_{II} étant très proche du seuil L_{III} , il n'est pas possible de collecter les oscillations au delà de 7 \AA^{-1} ce qui rend impossible une analyse EXAFS correcte. Par contre, la partie proche du seuil (XANES) est accessible à la mesure et d'autant plus intéressante qu'elle est sensible à l'environnement et à la coordination des atomes d'Indium.

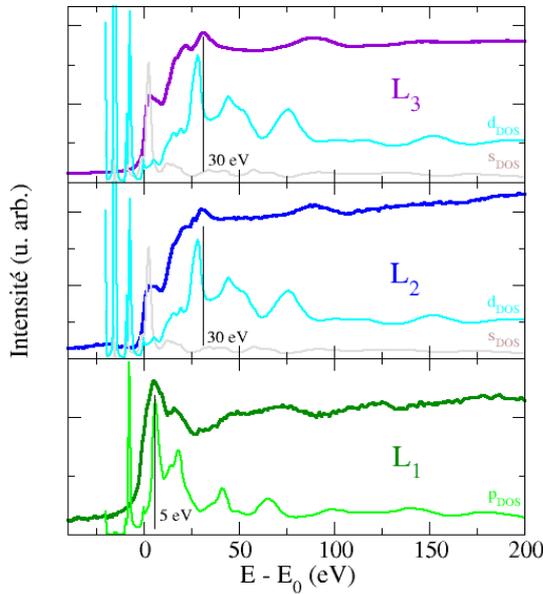


FIGURE 6.14 – Détails des seuils L_3 , L_2 et L_1 de l'échantillon $In_{0.36}Ga_{0.64}N$ 2D (W423). L'énergie est relative à l'énergie E_0 du seuil. L'allure du seuil dépend de l'état final qui est sondé (transition $2p_{1/2} \mapsto 5d$ pour le seuil L_3 , $2p_{3/2} \mapsto 5d$ pour le seuil L_2 et $2s \mapsto 5p$ pour le seuil L_1)

La figure 6.13 est un exemple de spectre XAFS réalisé pour un échantillon test, alliage bi-dimensionnel d'InGaN à 36 % d'In. On distingue sur ce graphe les trois seuil d'absorption L de l'Indium. Chaque seuil est représenté séparément sur la figure 6.14 pour lesquels l'énergie est relative à la position théorique du seuil ($E - E_0$). Les seuils L_{III} et L_{II} sont mis en perspective avec la densité d'états électroniques de InN projetée sur les harmoniques sphériques s et d (calcul réalisé avec FDMNES) ; le seuil L_1 est comparé à la densité d'états électroniques projetée sur les états p .¹

1. On retrouve la règle de sélection optique (conservation du moment cinétique, transition à 1 photon, une unité de moment l), c'est pourquoi les seuils L_{III} et L_{II} sondent des états s et d alors que le seuil L_1 sonde des états p comme le seuil K

Mesures Nous avons réalisé une série de mesures dans la configuration décrite ci-dessus : pour les deux échantillons de nanofils N1354 et N1424, pour un échantillon bidimensionnel de référence (W423) dont la composition est proche de celle du coeur et pour un échantillon (N3786) de LEDs commerciales à nanofils GaN recouverts d'un puits InGaN dont la teneur en In est de l'ordre de 15% (MAD).

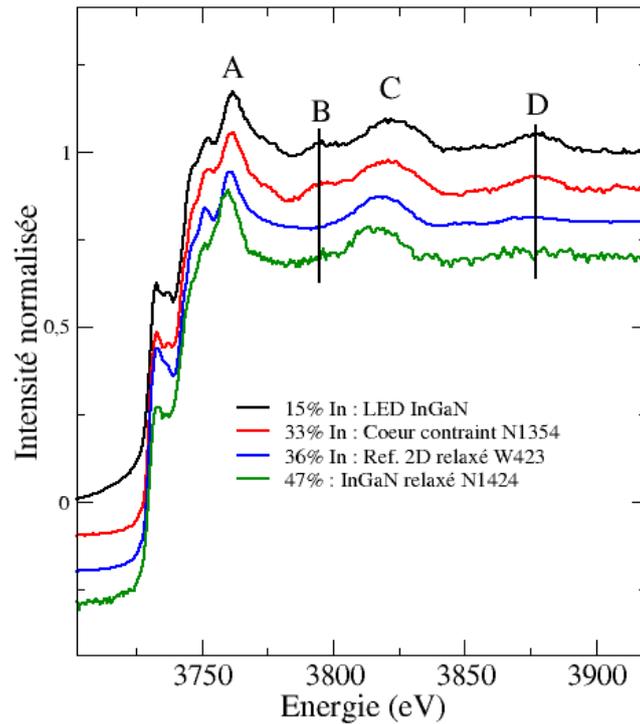


FIGURE 6.15 – Spectres d'absorption X autour du seuil L_{III} de l'indium à 3730 eV (FY-EXAFS) pour l'échantillon de nanofils coeur-coquille (rouge), l'échantillon de nanofils homogènes (vert), une couche $In_{0.36}Ga_{0.64}N$ bidimensionnelle relaxée W423 (bleu), et l'échantillon de LEDs commerciales à nanofils GaN recouverts d'un puits $In_{0.15}Ga_{0.85}N$ (N3786).

La figure 6.15 illustre ces mesures. L'allure de ces spectres d'absorption X est typique d'états d d'élément lourd : saut franc type Heaviside, pré-pic dans le seuil et sommet A marqué à 30 eV au delà du seuil (3760 eV). Notre attention s'est toutefois arrêtée sur les différences entre le spectre de la couche bidimensionnelle relaxée (W423 en bleu) et celui de l'alliage au coeur des NWs contraint élastiquement à la coquille (N1354 en rouge). Le spectre associé à l'alliage contraint est plus structuré (en rouge) : deux oscillations B et D sont marquées à 3800 eV et 3875 eV. Ces oscillations supplémentaires sont le signe d'un arrangement atomique local différent

entre le coeur des NWs de l'échantillon N1354 et la couche bidimensionnelle de référence (W423) alors que tous deux ont une composition microscopique très proche (33% et 36%).

Paradoxalement, le spectre du puits InGaN de l'échantillon commercial N3786 dont la composition est de l'ordre de 15% est très ressemblant à celui du coeur des nanofils InGaN. Les oscillations ne sont pas tout à fait à la même position car les distances atomiques sont plus courtes pour $In_{0.15}Ga_{0.85}N$ (N3786) que pour $In_{0.33}Ga_{0.67}N$ (N1354), mais l'allure est identique. Pour un alliage InGaN homogène à faible teneur en indium (15%), les atomes In sont en moyenne essentiellement entourés d'atomes Ga, les pics B et D sont donc vraisemblablement liés à un environnement gallium. Pour un alliage InGaN plus riche In, l'environnement des atomes d'Indium est donné par la composition moyenne si l'alliage est aléatoire (environ 4 In pour 8 Ga pour $x_{In} = 33\%$). Cette coexistence d'atomes de nature différente tend à lisser ces oscillations B et D : c'est le cas pour la couche bidimensionnelle à $x_{In} = 36\%$ ou pour les nanofils homogènes à $x_{In} = 47\%$. Le coeur des nanofils de l'échantillon N1354 est riche Indium mais les structures fines de l'absorption sont le signe d'un environnement Ga autour des In. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'un ordre local à très courte distance entre les atomes In et Ga. Cette hypothèse est mise en avant par les études théoriques de Chan, Liu et Zunger [Chan 2010] dans le cas d'alliage homogène soumis à une contrainte élastique, c'est le cas pour le coeur $In_{0.33}Ga_{0.67}N$ qui est contraint par la coquille $In_{0.06}Ga_{0.94}N$.

6.4.2 XAFS au seuil K de l'Indium (FAME BM30, ESRF)

Les signes d'un ordre local à courte distance dans le coeur InGaN des nanofils N1354 sont visibles au seuil L_{III} (cf fig. 6.15). Nous avons mesurés les structures fines d'absorption X au seuil K de In (27.94 keV) dans le but de confirmer les résultats du seuil L mais également pour pouvoir analyser les oscillations dans la partie étendue (EXAFS)². Ces expériences seront également l'occasion de mesurer les spectres XAFS pour deux polarisation du faisceau incident différentes : dans le plan ou perpendiculaire au plan de l'échantillon.

Ces expériences ont été menées avec I. Kieffer sur la ligne de lumière BM30/FAME à l'ESRF, ligne dédiée à la spectroscopie d'absorption X. Cette ligne de lumière dispose de deux miroirs déformables associés à un double monochromateur dont le deuxième cristal peut être courbé pour assurer la focalisation horizontale. Cependant pour travailler à haute énergie –le seuil K de Indium est à 27,94 keV–, les miroirs sont retirés et seul le monochromateur est utilisé. La détection est assurée par un détecteur de fluorescence Canberra[©] à 30 éléments (Ge), placé perpendiculaire au faisceau incident dans le plan horizontal. La normalisation à l'intensité du

2. Ce qui n'était pas possible au seuil L_{III} du fait de la présence du seuil L_{II} et L_I et de l'impossibilité de mesurer des spectres au seuil L_I de bonne qualité sur la ligne de lumière 11.1 polluée par le calcium

faisceau incident est faite par une chambre à ionisation placée avant l'échantillon. L'échantillon est placé sur une platine de rotation qui permet d'orienter l'angle d'incidence de manière à contrôler l'orientation de la polarisation du faisceau incident par rapport à l'orientation des nanofils. La surface de l'échantillon est soumise à un flux d'azote continu et tourne autour de la direction perpendiculaire à la surface (spinner).

Si le seuil L_3 nous a permis de sonder les états d , le seuil K fait intervenir un électron de coeur de niveau $1s$ et sonde les états libres $5p$ de l'Indium. La fluorescence fait essentiellement intervenir les émissions K_{α_1} et K_{α_2} , une fenêtre de détection limitée à ces énergies de fluorescence est utilisée. La fluorescence parasite du Gallium est atténuée par une feuille de Cuivre de $100 \mu m$ dont le seuil K à 8979 eV permet de diminuer drastiquement les émissions K_{α_1} et K_{α_2} du Gallium à 9250 et 9224 eV , respectivement.

Deux configurations de mesures ont été utilisées :

- $\varepsilon_{//}$: la polarisation est parallèle à la surface de l'échantillon : angle de 5° entre la normale à la surface de l'échantillon et la direction du faisceau incident. Cette configuration permet de sonder l'environnement de In préférentiellement dans le plan de croissance ($[10.0]$, $[11.0]$ pour les nanofils).
- ε_{\perp} : la polarisation est perpendiculaire à la surface de l'échantillon : angle de 85° entre la normale à la surface de l'échantillon et la direction du faisceau incident. Cette configuration permet de sonder l'environnement de In préférentiellement hors du plan de croissance ($[00.1]$ pour les nanofils).

Les deux polarisations $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} nous ont permis de sonder l'anisotropie de la structure cristallographique grâce à la dépendance en $3\cos^2(\theta)$ au seuil K . Il n'y a pas d'anisotropie dans le plan.

Spectres XANES Les spectres mesurés pour les deux polarisations perpendiculaires et parallèles sont représentés sur la figure 6.16. Les échantillons mesurés sont à nouveau les deux types de nanofils : alliage homogène N1424 et coeur-coquille N1354 ; un échantillon de LED commerciales N3786 à nanofils GaN recouverts d'un puits InGaN à $x_{In} \approx 15\%$ et une couche InGaN bidimensionnelles de référence à $x_{In} = 36\%$ W423. Nous avons également mesuré les spectres XAFS de deux échantillons de couches minces non totalement relaxées dans le plan synthétisées par E. Monroy (CEA/INAC) : E2221 où $x_{In} \approx 25\%$ et E2890 où $x_{In} \approx 35\%$ (valeurs de composition estimé avec la PL) .

L'allure des spectres XANES est typique d'états finals p pour chaque échantillon : saut abrupt et pic intense à 5 eV au delà du seuil. Nous nous intéressons aux structures après seuil labellisées A et B dont on peut voir l'évolution en fonction de la concentration en indium sur la figure 6.16 et sur les mesures réalisées par Kachkanov [Kachkanov 2007] reproduites sur la figure 6.17.

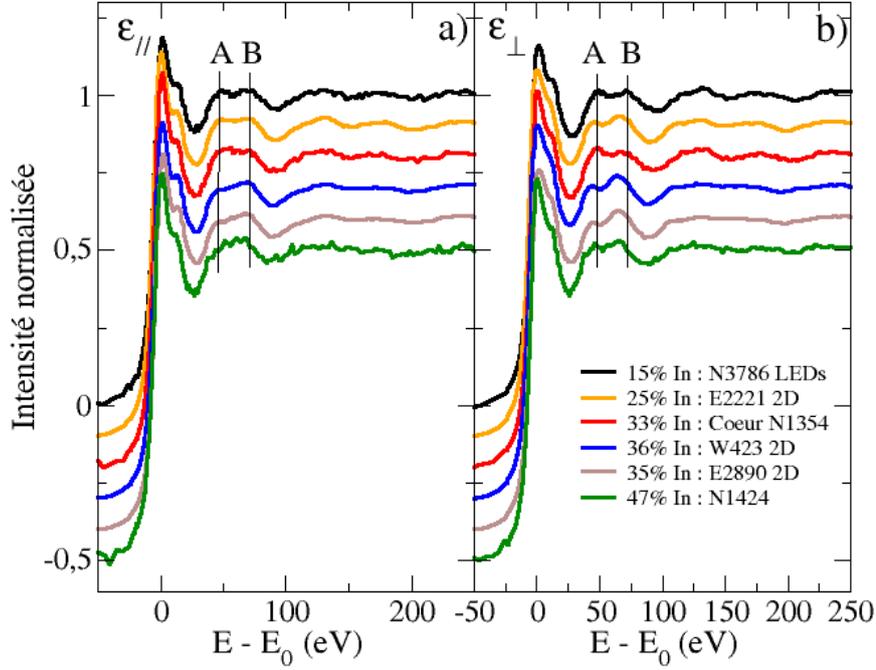


FIGURE 6.16 – Spectres d'absorption X autour du seuil K de l'indium pour des échantillon d'InGaN bidimensionnel, l'échantillon de nanofils cœur-coquille (en rouge) et l'échantillon de nanofils homogènes (en vert).

Pour l'échantillon dont la concentration en Indium est la plus faible (15%), A est de même intensité que B pour la polarisation parallèle $\varepsilon_{//}$ (fig. 6.16 (a)) et A est plus haut que B pour la polarisation perpendiculaire ε_{\perp} (fig. 6.16 (b)). Pour les échantillons dont la teneur en Indium est importante (35% 2D (W423 et E2890) et 45% NWs), on remarque que B est plus haut que A pour les deux polarisations. A nouveau, le spectre de l'échantillon N1354 (en rouge) est paradoxal. Nous savons que la teneur en Indium dans le cœur des nanofils est de l'ordre de 33% (comme l'échantillon W423 en bleu ou E2890 en gris) cependant A reste plus haut que B pour les deux polarisations. Ces observations vont dans le même sens que les mesures au seuil L_{III} (oscillations B et D supplémentaires typiques de la présence de Ga dans la couronne des second voisins, cf 6.4.1); l'environnement local à l'échelle atomique des atomes In dans le cœur InGaN contraint à la coquille est proche de celui que l'on retrouve dans un alliage à faible teneur en Indium. Nous observons à nouveau la signature d'un ordre local à courte distance à travers la hauteur relative des pic A et B .

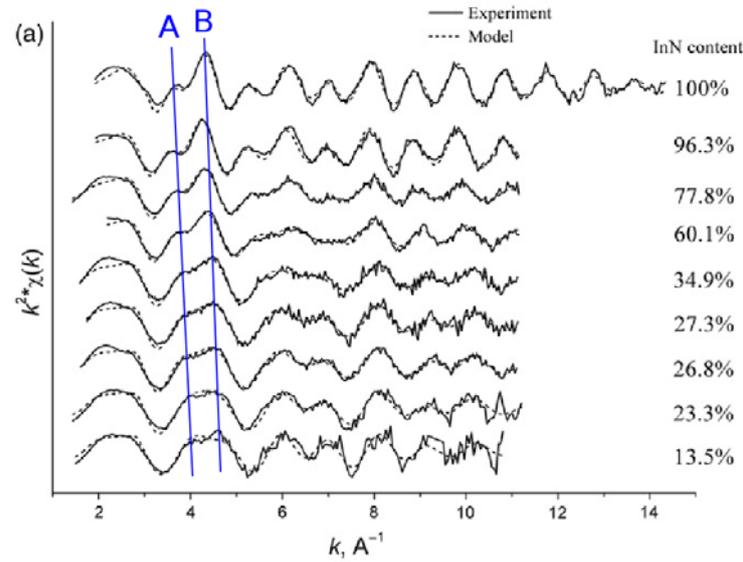


FIGURE 6.17 – Spectres FY-EXAFS au seuil K de In pour une série de couches InGaN bidimensionnelles dont la teneur en In est indiquée à droite (InN content). La hauteur relative des pics A et B dépend de la concentration en In. Tirés de [Kachkanov 2007]. La direction de la polarisation n'est pas indiquée par les auteurs.

Comparons maintenant plus précisément cet effet suivant la direction de la polarisation en se focalisant sur les spectres du coeur N1354 et des couches W423/E2890 à $x_{In} \approx 35\%$ (spectres rouge et bleu/gris, respectivement). On remarque que les différences sont plus marquées selon la polarisation perpendiculaire, l'effet semble plus important selon l'axe \vec{c} que dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . Nous savons par ailleurs que l'état de déformation des nanofils coeur-coquille implique une déformation élastique forte selon c et quasi-nulle dans le plan (cf section 6.3). Nous observons donc une corrélation entre la direction de la déformation et la mise en ordre des In et Ga dans le coeur de l'échantillon N1354.

L'échantillon E2221 est une couche InGaN/GaN contrainte dans le plan et libre hors du plan. Les spectres des échantillon W423/E2890 et E2221 sont très proches lorsque la polarisation du faisceau X est perpendiculaire à la surface (cf spectres bleu/gris *versus* orange sur la figure 6.16 (a)). En revanche, lorsque la polarisation est dans le plan (6.16 (b)), les hauteurs relatives des pics A et B ne sont pas les mêmes : A est plus bas que B pour W423 et E2890 alors que A et B ont la même intensité pour E2221 comme pour N3786. Les spectres de la couche E2221 à $x_{In} \approx 25\%$ semblent voir une concentration moins élevée dans le plan ($x_{In} \approx 15\%$) et plus élevée perpendiculairement ($x_{In} \approx 35\%$). A nouveau, l'environnement des atomes In dans la direction contrainte n'est pas la même que dans la direction libre de

contrainte.

Une question se pose alors : cette anisotropie du XANES est-elle le signe d'un ordre local à courte distance dans la direction selon laquelle s'exerce la contrainte ?

Analyse des oscillations EXAFS L'analyse qualitative aux seuils d'absorption L_{III} et K de In montre un environnement local dont la contribution de Ga est plus importante que dans le cas d'un alliage relaxé. Nous faisons l'hypothèse d'un ordre local à courte distance pour les échantillons élastiquement contraints. L'analyse des oscillations polarisées (ε_{\perp} et $\varepsilon_{//}$) dans la partie étendue après seuil va nous permettre d'extraire les distances inter-atomiques ainsi que la composition dans le plan et perpendiculaire au plan de croissance.

Les spectres EXAFS, $k\chi(k)$ sont présentés sur la figure 6.19 (a). Il ont été analysés par M. G. Proietti (ICMA, CSIC-Universidad de Zaragoza) dans le cadre de la théorie de la diffusion multiple du photo-électron (voir chap. 2.4) selon laquelle :

$$\chi^{\text{EXAFS}}(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin(2k R_j + \delta_j(k)) \quad (6.5)$$

où f_j correspond au facteur de diffusion effectif, R_j la distance effective du chemin, σ_j l'écart quadratique moyen de cette distance et δ_j un facteur de phase qui dépend des atomes diffuseurs.

L'extraction et l'analyse des oscillations ont été réalisées avec le code AUTOBK [Newville 1993] et le code IFEFFIT implémentés dans la suite logicielle HORAE (ATHENA et ARTEMIS respectivement) [Ravel 2005]. Nous avons utilisé le code FEFF8 pour calculer les amplitudes de diffusion effectives et les déphasages associés à chacun des chemins de diffusion [Ankudinov 1998].

Le calcul a été effectué pour deux amas atomiques InN et GaN afin d'obtenir les chemins de diffusion rencontrés dans l'alliage InGaN. Le premier amas InN est construit à partir de la maille élémentaire wurtzite, un rayon de 5.70 Å autour de l'absorbeur central In est considéré. Nous obtenons ainsi un amas de 50 atomes extraits de la structure InN wurtzite. Le deuxième amas est obtenu en substituant tout les atomes In de l'amas InN par des atomes Ga, en ne conservant que l'atome In central. Nous obtenons ainsi un amas GaN avec un atome In au centre.

Théoriquement, le signal EXAFS résulte de la contribution d'un nombre très grand de chemins de diffusion simple (SS) ou de diffusion multiple (MS). Dans la procédure d'affinement, nous avons pris en compte un nombre limité de chemins. Nous avons gardé les principales contribution au signal EXAFS jusqu'à 4.5 Å soit les chemins suivants : SS In-N (couronne I), SS In-In (couronne II), SS In-Ga (couronne II), SS In-N (couronne III), SS In-N (couronne IV), MS In-N-N (triangulaire), MS In-N-In (triangulaire) et MS In-N-Ga (triangulaire). La contribution des chemins

de diffusion multiple est faible mais elle contribue à l'amélioration de la qualité des affinements et la détermination des distances de la deuxième couronne.

Les calculs avec FEFF8 ont été réalisés avec une polarisation selon les directions [11.0] et [00.1] de la maille wurtzite afin de modéliser les deux configurations de mesures que nous avons utilisées : polarisation perpendiculaire ($\vec{\varepsilon}_{\perp}$) et polarisation parallèle ($\vec{\varepsilon}_{\parallel}$) en référence à la surface de croissance des échantillons.

La polarisation permet de sonder l'anisotropie de la structure cristallographique grâce à la dépendance en $3\cos^2(\theta_j)$ au seuil K de l'amplitude de diffusion effective des chemins j (θ_j est l'angle entre la polarisation du faisceau X et la direction du chemin de diffusion j). Les chemins de diffusion appartenant à la même couronne ont des poids différents en fonction de l'orientation de $\vec{\varepsilon}$. Cette dépendance permet de sonder la présence de déformations ou de disparité dans la composition selon le plan (\vec{a}, \vec{b}) du cristal ou hors du plan (\vec{c}) .

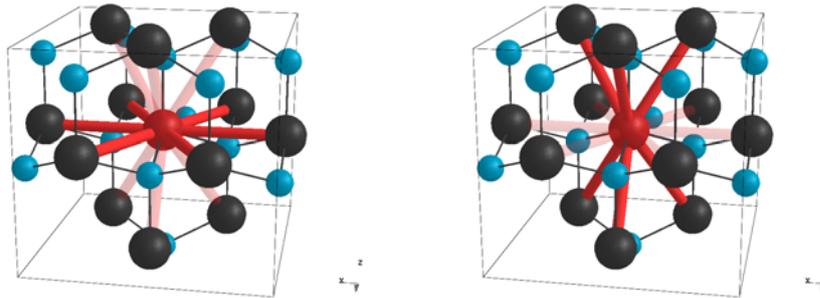


FIGURE 6.18 – Représentation des chemins de diffusion (en rouge) associés aux atomes métalliques (gris) de la deuxième couronne atomique dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) (a) et hors du plan (b).

Dans le cas de la maille hexagonale wurtzite (cf 1.1.2, la deuxième couronne atomique est composée de 12 atomes métalliques (M) : 6 M dans le plan ("in") et 6 M hors du plan ("out") comme illustré sur la représentation 6.18 (a) et (b), respectivement. La distance inter-atomique entre l'atome In central et les 6 atomes dans le plan correspond au paramètre de maille $d_{in} = a$ dans le plan. La distance avec les 6 M hors du plan est une combinaison de a et c : $d_{out} = \sqrt{(a/\sqrt{3})^2 + (c/2)^2}$. Ces deux distances contribuent avec un poids différent en fonction de l'orientation de la polarisation du faisceau X par rapport à l'axe c du cristal. Pour $\vec{\varepsilon}_{\perp}$, les 6 M dans le plan (6.18 (a)) ne contribuent pas à l'EXAFS et on ne sonde que les chemins hors du plan (6.18 (b)). Pour $\vec{\varepsilon}_{\parallel}$, l'ensemble des atomes M de la deuxième couronne contribuent avec un rapport des amplitudes de diffusion des atomes dans le plan et hors du plan est d'environ 3 pour 1 : la contribution des atomes dans le plan est dominante. Les affinements que nous avons réalisés combinent $\vec{\varepsilon}_{\perp}$ et $\vec{\varepsilon}_{\parallel}$ pour déter-

miner a et c .

Les paramètres affinés sont : l'énergie du seuil E_0 , l'amplitude S_0^2 , les facteurs de Debye-Waller σ_j pour chaque chemin, les distances $d(In - N)_I$, $d(In - In)_{II}$ et $d(In - Ga)_{II}$, la distance $d(In - N)_{III}$ proportionnelle à c , et les concentration en In x dans le plan et y hors du plan. Les autres distances ont été définis à partir d'une combinaison des paramètres a et c relativement à la maille wurtzite. S_0^2 a été affiné une première fois avec le spectre le moins bruité correspondant à l'échantillon E2890 puis fixé à cette valeur pour l'affinement des autres spectres.

Les distances au premiers voisins $d(In - N)$ sont considérées égales quelque soit la polarisation. En réalité, une légère déformation du tétraèdre d'azote est présente dans la structure réelle et engendre une différence entre les distances hors du plan et selon la direction $[00.1]$ de l'ordre de 0.007 \AA (cf amas atomique GaN dans le chapitre 3.1, $d(In - N)_{out} = 1.952 \text{ \AA}$ et $d(In - N)_{[00.1]} = 1.945 \text{ \AA}$). Cet effet a été négligé [d'Acapito 2002].

Les affinements ont été réalisés en représentation R sur un intervalle de 1 à 4.5 \AA , nous avons procédé de la façon suivante :

- affinement des oscillations pour ε_{\parallel} (meilleur rapport signal/bruit) et détermination de d_{in} et x_{In}
- d_{in} et x sont fixés pour les affinements des oscillations mesurées avec ε_{\perp} et détermination de d_{out} et y_{In}
- différenciation de d_{in} et d_{out} pour les chemins In ou Ga afin de prendre en compte les différences entre $d_{in}(In - In)$, $d_{out}(In - In)$ et $d_{in}(In - Ga)$, $d_{out}(In - Ga)$ communément observées dans les alliages ternaires III-V.
- répétition de la procédure jusqu'à convergence

Les résultats des affinements sont résumés dans le tableau 6.4, et les courbes correspondantes sont en traits pleins verts sur les figures 6.19 (b). Les transformées de Fourier inverses ont été calculées sur un intervalle de 1.4 à 11.5 \AA^{-1} avec une fenêtre de Hann et représentées en traits pleins verts en $k\chi(k)$ sur la figure 6.19 (a).

Les résultats des affinements sont en accord avec notre analyse des spectres XANES au seuil L_{III} et K . Pour l'échantillon de nanofils coeur-coquille N1354, nous trouvons une composition dans le plan similaire à celle que nous avons déterminé avec l'analyse de la diffraction anormale (33%). Hors du plan, on trouve une composition plus faible, de l'ordre de 20%. Cette anisotropie de la composition semblent montrer que l'ordre se manifeste plus selon c qui est la direction de la contrainte. On retrouve la situation inverse pour la couche bidimensionnelle N2221 pour laquelle la composition dans le plan est plus faible que la composition hors le plan. Ce constat accredité à nouveau l'hypothèse d'un ordre local dans la direction c où la contrainte s'exerce au cours de la croissance.

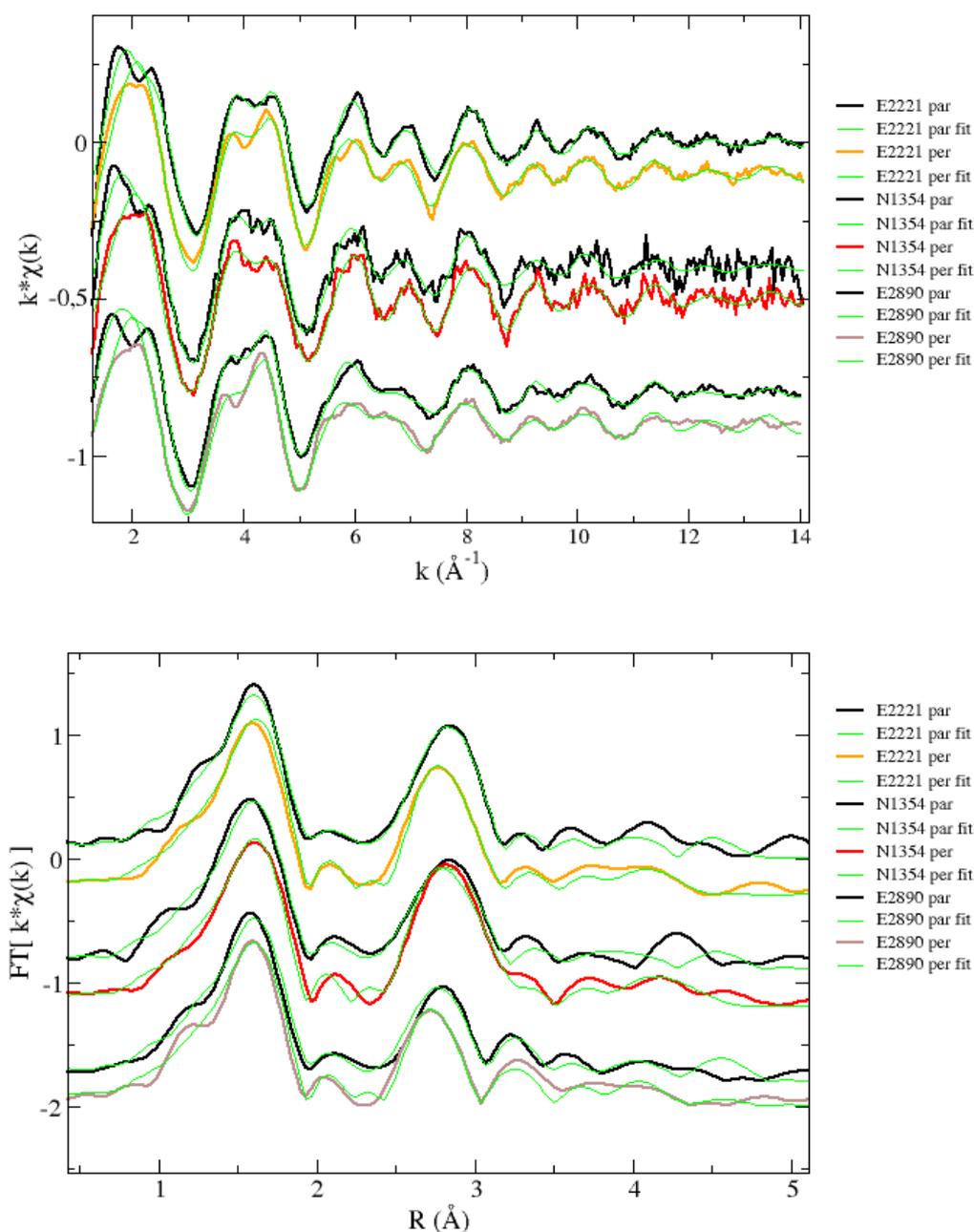


FIGURE 6.19 – (a) Oscillations EXAFS extraites des spectres XAFS mesurés au seuil K de In avec une polarisation du faisceau X incident dans le plan (par) et perpendiculaire au plan (per) des échantillons. (b) Représentation radiale, transformée de Fourier des oscillations (a) sur un intervalle de 1.4 à 11.5 \AA^{-1} . Les courbes vertes représentent le résultat des affinements réalisés avec la théorie de la diffusion multiple.

Ref.	$d_{(In-N)}$ (Å)	$d_{in}(In - In)$ $d_{in}(In - Ga)$ (Å)	x_{In} (%)	$d_{out}(In - In)$ $d_{out}(In - Ga)$ (Å)	y_{In} (%)	c (Å)	a/c (Vegard) (Å)
E2221	2.11	3.28 3.26	29±4	3.28 3.27	37±3	5.37	3.29/5.36
E2890	2.12	3.32 3.27	42±3	3.32 3.31	47±4	5.37	3.34/5.42
N1354	2.11	3.30 3.25	34±4	3.25 3.24	19±3	5.27	3.30/5.36
N1424 (bruité)	2.12	3.41 3.33	52±10	3.32 3.30	40±6	5.37	3.34/5.42
InN	2.15	3.545	100	3.545	100	5.703	
GaN	1.95	3.185	0	3.185	0	5.189	

TABLE 6.4 – Tableau récapitulatif des paramètres structuraux d'échantillons InGaN résultats de l'analyse des oscillations EXAFS au seuil K de In.

Les paramètres de maille $a = d_{in}$ et c sont cohérents avec les mesures HRXRD que nous avons réalisées (cf sec 6.3). La composition affinée avec les oscillations EXAFS donne des valeurs de a et c calculé avec la loi de Vegard proches des paramètres de maille affinés. Les distances inter-atomiques $d(In - Ga)$ et $d(In - In)$ sont cohérentes avec les distances mesurées dans le travail de Kachkanov [Kachkanov 2007]. La réalisation de mesures polarisées nous permet de montrer que les distances dans le plan sont plus petites que les distances hors le plan pour la deuxième couronne d'atome métallique, en accord avec les conclusions de Miyanaga [Miyanaga 2007]. Retenons les ordres de grandeurs suivant : $d(Ga - N) \approx 1.96$, $d(In - N) \approx 2.11$, $d(In - Ga) \approx 3.21 - 3.27$ et $d(In - In) \approx 3.28 - 3.40$ pour des alliages InGaN avec $x_{In} < 0.5$. Ces valeurs nous servirons de critère dans la partie suivante pour vérifier la cohérence des distances inter-atomiques calculées lors de la relaxation d'amas atomique modèles.

6.4.3 Simulation de l'ordre *versus* ségrégation et influence sur les spectres EXAFS/DAFS

L'ensemble des mesures d'absorption X réalisées au seuils L_{III} à Elettra et K à l'ESRF convergent et tendent à montrer une différence d'organisation atomique entre un alliage contraint et un alliage relaxé de compositions similaires. Ces expériences nous ont emmené à faire l'hypothèse d'un ordre local à courte distance stimulé par la contrainte dans les nanofils coeur-coquille N1354 et la couche bidimensionnelle E2221. Notre interprétation des spectres XANES est restée qualitative jusqu'ici. Nous avons utilisé la méthodologie de calcul *ab initio* introduite au chapitre 3 afin de quantifier l'effet d'un ordre local à courte distance sur les spectres XANES.

Si l'on fixe la composition d'un alliage ternaire, les configurations possibles de l'organisation atomiques sont restreintes. Au sein d'une structure cristallographique de type wurtzite, les éléments chimiques de même nature peuvent avoir tendance à se regrouper, on parle alors d'agrégation atomique ; ils peuvent avoir tendance à se répartir de manière ordonnée, on parle alors d'ordre local à courte distance. Le cas intermédiaire est également possible et correspond à une répartition totalement aléatoire.

Pour tester ces différentes configurations, nous avons construit différents modèles de groupement atomiques et simulé les spectres XANES associés à chacun de ces modèles. L'idée étant de rapprocher ces simulations des spectres expérimentaux afin de confirmer ou non notre hypothèse d'ordre local à courte distance pour l'échantillon coeur-coquille N1354.

Construction des modèles L'amas d'atome initial est une super-maille élémentaire $4 \times 4 \times 4$ de structure GaN wurtzite parfaite soit un amas de 256 atomes dont 128 N et 128 atomes de type III. Dans un premier temps, les 128 positions métalliques sont remplies avec un tirage aléatoire par des atomes de Gallium et d'Indium en respectant une composition fixée à $x_{In} = 35\%$ (82 Ga et 46 In dans ce cas).

Dans un second temps, nous construisons trois modèles : 1) ordre local à courte distance 2) distribution atomique aléatoire 3) agrégation d'atomes de même nature. Nous construisons ces différents amas à l'aide du paramètre d'ordre à courte distance (SRO) développé par Warren et Cowley et défini comme $\alpha_j = 1 - P_j^{B|A}/x_B$ où $P_j^{B|A}$ est la probabilité conditionnelle de trouver un atome B sur la j-ième couronne atomique d'un atome A et x_B la concentration en atomes B. $\alpha_j = 0$ si la distribution atomique est aléatoire. $\alpha > 0$ indique que les atomes B de la j-ième couronne sont de même nature de l'atome central A. $\alpha < 0$ indique que les atomes B de la j-ième couronne sont de nature différente de l'atome central A.

Appliqué au cas de l'alliage InGaN, $\alpha_{II} = 1 - P_{II}^{Ga|In}/x_{Ga}$ indique si l'alliage présente des agrégats d'Indium ($\alpha_{II} > 0$) ou s'il est ordonné ($\alpha_{II} < 0$). Du point de vue des atomes d'Indium, $\alpha_{II} > 0$ correspond à un environnement In et $\alpha_{II} < 0$ à un environnement Ga. En pratique, pour construire un amas présentant un ordre local à courte distance, les positions atomiques d'un atome In et d'un atome Ga sont échangées et ce changement est conservé s'il tend à diminuer α_{II} . Cette procédure est appliquée jusqu'à convergence de la boucle conditionnelle. L'amas ordonné ainsi construit converge pour une valeur de $\alpha_{II}^{SRO} = -0.25$. La procédure inverse est appliquée pour construire l'amas présentant des agrégats d'Indium à la différence près que le programme est stoppé dès que $\alpha_{II} = +|\alpha_{II}^{SRO}|$ soit $\alpha_{II}^{clust.} = 0.25$. Cette limite permet d'éviter le cas irréaliste de deux phases InN pur et GaN pur juxtaposées. Le cas de l'alliage aléatoire correspond à l'amas initial et à une valeur de $\alpha_{II}^{rdm} = 0$.

La figure 6.20 montre les trois amas : le cas correspondant à l'agrégation d'In-

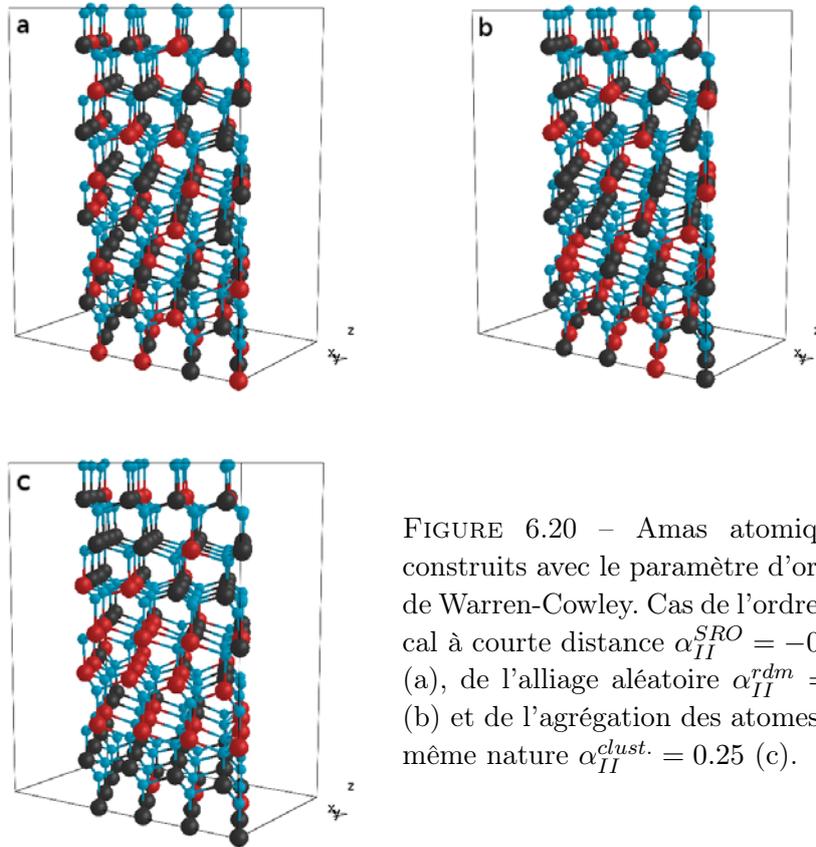


FIGURE 6.20 – Amas atomiques construits avec le paramètre d'ordre de Warren-Cowley. Cas de l'ordre local à courte distance $\alpha_{II}^{SRO} = -0.25$ (a), de l'alliage aléatoire $\alpha_{II}^{rdm} = 0$ (b) et de l'agrégation des atomes de même nature $\alpha_{II}^{clust.} = 0.25$ (c).

dium est clairement visible à travers la figure (c). Les différences entre les modèles (a) et (b) sont plus difficiles à distinguer à l'oeil nu mais chaque atome tend à être entouré d'atomes différents dans le cas de la mise en ordre.

Relaxation des distances atomiques Nous avons ensuite relaxé les distances inter-atomiques à volume constant. Pour cela, Nous avons minimisé l'énergie totale de l'amas en appliquant une procédure de calcul *ab initio* fournie par le paquet de simulation de l'université de Vienne VASP [Kresse 1993, Kresse 1996]. Ces calculs sont réalisés dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT). La distribution des distances atomiques ainsi obtenue est représentée par le graphique 6.21, les distances atomiques sont pertinentes avec nos mesures (cf 6.4) et correspondent à celles que nous connaissons de la littérature [Kachkanov 2007, Miyayaga 2007]. En réalité elles sont très légèrement surestimées, nous y reviendrons.

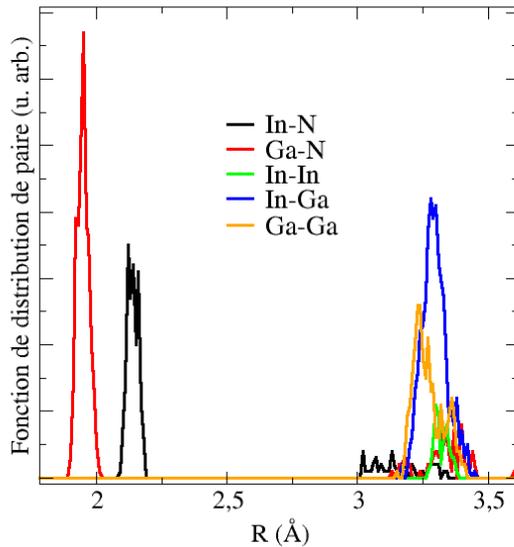


FIGURE 6.21 – Fonction de distribution de paire après relaxation d'un arrangement atomique modèle. Les distances atomiques ne sont plus identiques mais suivent une distribution proche de la réalité.

Simulation de l'absorption X (FDMNES) Les simulations des spectres XANES au seuil L_3 et K de l'Indium ont été effectuées avec le programme FDMNES à partir des trois clusters que nous venons de construire (voir chapitre 3). Ce programme a été développé par Yves Joly de l'Institut Néel (CNRS, Grenoble) [Joly 2001, Joly 2012]. Les calculs de la densité d'état électronique sont menés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA-DFT). Nous avons utilisé la théorie de la diffusion multiple pour minimiser le temps de calcul, cette approche utilise des fonctions de Green et un potentiel de type "muffin-tin" (potentiel inter-atomique constant et potentiel atomique à symétrie sphérique). Le calcul de l'absorption est réalisé en intégrant sur une sphère de rayon 5 \AA , nous prenons ainsi en compte jusqu'à la septième couronne atomique. En pratique, l'essentiel du signal provient de la seconde couronne (premier voisins métalliques les plus proches au nombre de 12) et de la quatrième couronne avec ses 6 atomes métalliques (les couronnes intermédiaires 1, 3 et 5 sont constituées d'azote). Le calcul est effectué pour chaque 46 atomes absorbeur In de la maille $4 \times 4 \times 4$ puis moyenné afin d'obtenir le spectre d'absorption total de l'amas. Le désordre thermique est pris en compte en appliquant une convolution par une gaussienne (facteurs de Debye Waller équivalent à 0.025 \AA^{-2}).

La figure 6.22 montre les résultats du calcul au seuil L_3 pour les trois modèles : 1) ordre local à courte distance 2) distribution atomique aléatoire 3) agrégation des atomes de même nature et rappelle les mesures réalisées pour les échantillons N3786 nanofils GaN avec puits InGaN (noir), N1354 nanofils coeur-coquille (rouge), W423 couche bidimensionnelle (bleue) et N1424 nanofils homogènes (vert). L'allure générale des spectres XANES est très bien reproduite par la méthode de calcul *ab initio* présentée au chapitre 3. Les spectres expérimentaux sont tout de même

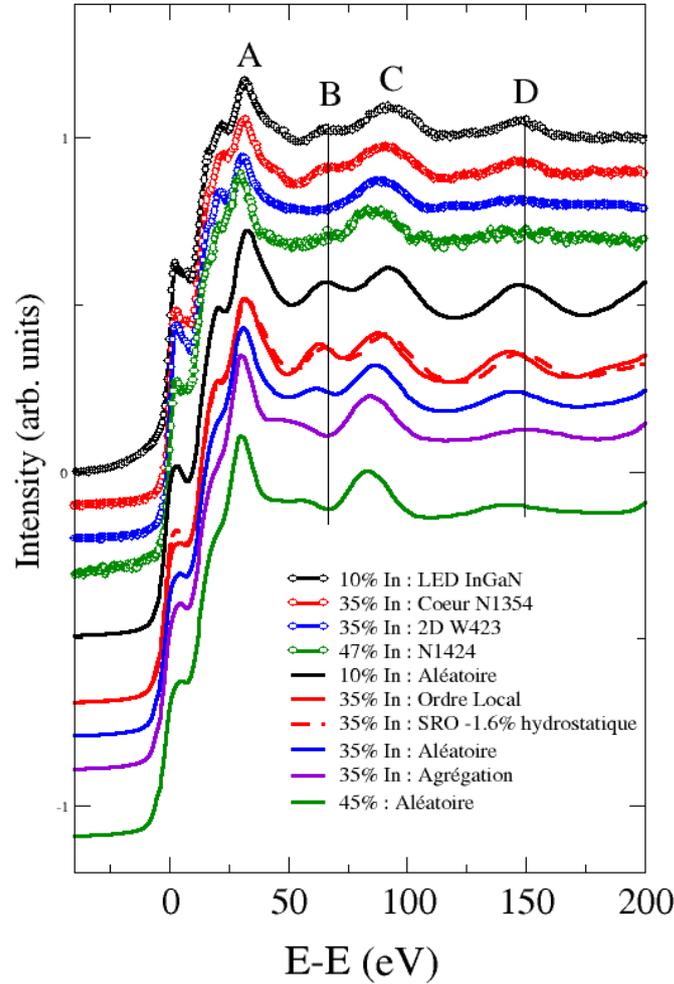


FIGURE 6.22 – Simulation des spectres XANES au seuil L_3 de l'Indium pour un amas InGaN aléatoire avec $x_{In} = 10\%$ (noir), ordonné avec $x_{In} = 35\%$ (rouge), aléatoire avec $x_{In} = 35\%$ (bleu), agrégé avec $x_{In} = 35\%$ (violet) et aléatoire avec $x_{In} = 45\%$ (bleu).

légèrement moins structurés, nous avons volontairement considéré une convolution légèrement plus faible afin de bien distinguer les effets des différents arrangements atomiques.

On observe des différences importantes pour les amas de même composition ($x_{In} = 35\%$) mais dont l'arrangement atomique n'est pas le même. Les oscillations A et C sont présentes quelque soit l'arrangement atomique local. Les oscillations B et D sont marquées pour l'alliage à $x_{In} = 35\%$ présentant un ordre local à courte distance (trait plein rouge, $\alpha_{II}^{SRO} = -0.25$), elles le sont moins pour l'amas aléa-

toire à $x_{In} = 35\%$ (trait plein bleu, $\alpha_{II}^{rdm} = 0$). Ces mêmes oscillations ne sont pas présentes dans le cas d'une agrégation des atomes de même type (trait plein violet, $\alpha_{II}^{clust.} = 0.25$), nous pouvons d'ores et déjà exclure cette hypothèse. Les spectres expérimentaux des LEDs InGaN à $x_{In} = 15\%$ (cercles noir) et du coeur des nanofils N1354 (cercles rouges) sont très similaires, et c'est également le cas pour les calculs de l'amas InGaN à $x_{In} = 10\%$ aléatoire et de l'amas InGaN à $x_{In} = 35\%$ ordonné. Le coeur InGaN des nanofils N1354 montre donc une signature spectrale au seuil L_{III} correspondant à un ordre local à courte distance.

On note sur la figure 6.22 un léger décalage de la position en énergie des oscillations B , C et D calculée par rapport aux spectres expérimentaux. Cette surestimation est une limitation de l'approximation que nous utilisons pour la minimisation de l'énergie en DFT. La relaxation des positions atomique, calculée avec VASP, surestime les longueurs de liaisons (par exemple $d_{vasp}(In - N) = 2.14 \text{ \AA}$ contre $d_{exafs}(In - N) = 2.11 \text{ \AA}$ soit une erreur de 1.4%. Stampfl et Van de Walle ont démontré que l'approximation de la densité locale (LDA) entraîne une sous-estimation des distances inter-atomiques alors que l'approximation des gradients généralisée (GGA) entraîne une sur-estimation des distances inter-atomiques [Stampfl 1999]. Cette erreur est estimée par les auteurs à 1.6-2.1% dans le cas des semi-conducteurs III-V wurtzite. La courbe en pointillés rouges sur la figure 6.22 correspond à l'amas InGaN ordonné auquel nous avons appliqué une compression isostatique de 1.6%. Les positions des oscillations B , C et D pour ce calcul correspondent parfaitement aux spectres expérimentaux.

La figure 6.23 montre les résultats du calcul au seuil K de In et les mets en perspectives avec les mesures déjà présentées sur la figure 6.16. L'évolution de la hauteur relative des oscillations A et B en fonction de la concentration en In est très bien reproduite par le calcul. Le calcul associé à l'amas InGaN aléatoire à $x_{In} = 35\%$ (trait plein bleu) reproduit très bien les spectres XANES polarisés $\varepsilon_{\parallel}^{\vec{\gamma}}$ (a) et $\varepsilon_{\perp}^{\vec{\gamma}}$ (b) de l'échantillon W423 (cercles bleus) et E2890 (cercles gris).

Concernant la couche InGaN 2D à $x_{In} = 25\%$ E2221 (cercles oranges), le spectre XANES polarisé hors du plan $\varepsilon_{\perp}^{\vec{\gamma}}$ est bien reproduit par l'amas InGaN aléatoire à $x_{In} = 35\%$ alors que le spectre XANES polarisé dans le plan $\varepsilon_{\parallel}^{\vec{\gamma}}$ est bien reproduit par l'amas InGaN à $x_{In} = 35\%$ présentant un ordre local à courte distance.

Le calcul associé à l'amas InGaN à $x_{In} = 35\%$ présentant un ordre local à courte distance (trait plein rouge) correspond en tout point aux spectres XANES polarisés $\varepsilon_{\parallel}^{\vec{\gamma}}$ (fig. 6.23 (a)) et $\varepsilon_{\perp}^{\vec{\gamma}}$ (fig. 6.23 (b)) (cercles rouges) correspondant au coeur des nanofils N1354. Les différences avec l'alliage aléatoire sont claires mais ne nous permettent pas de distinguer une éventuelle anisotropie de l'ordre à courte distance pour les nanofils N1354.

La méthode de calcul *ab initio* en trois étapes (α , VASP, FDMNES) nous a permis de confirmer l'interprétation qualitative d'un environnement local Ga autour

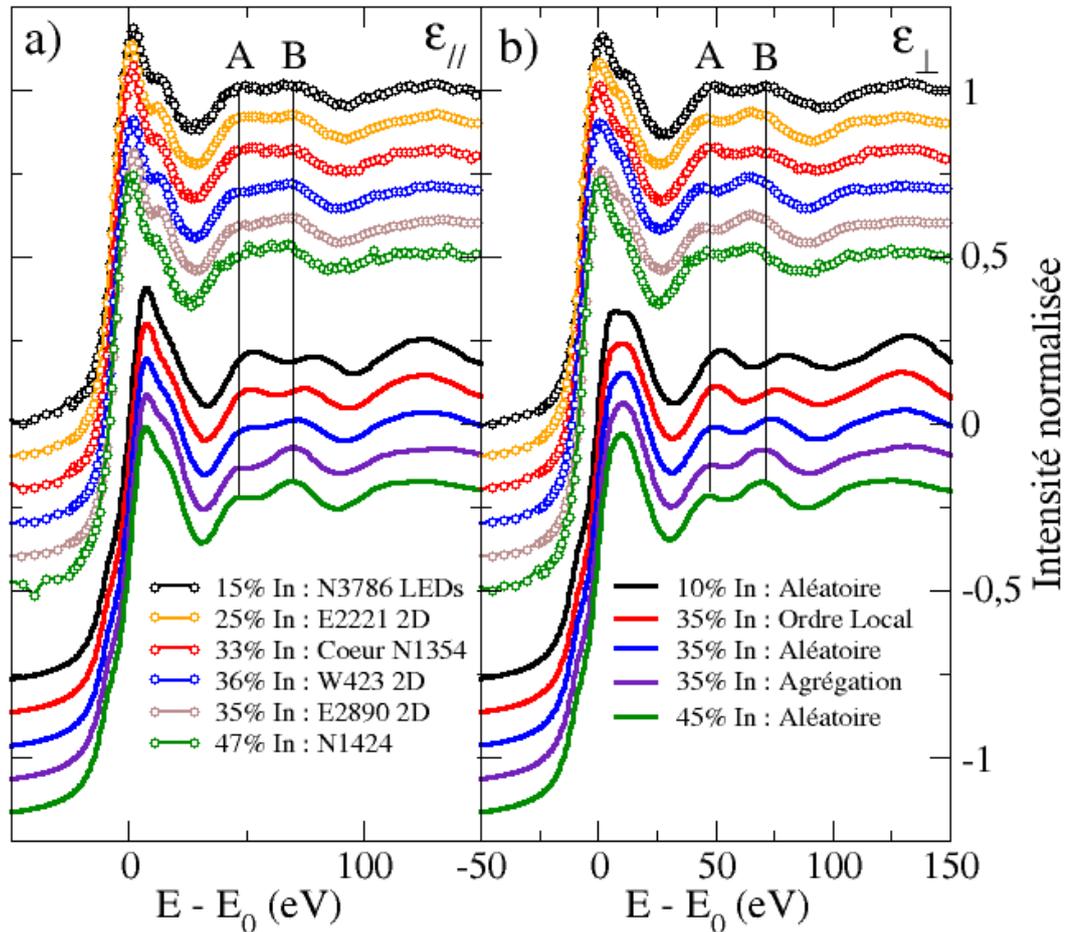


FIGURE 6.23 – Simulation des spectres XANES au seuil K de l'Indium pour un amas InGaN aléatoire avec $x_{In} = 10\%$ (noir), ordonné avec $x_{In} = 35\%$ (rouge), aléatoire avec $x_{In} = 35\%$ (bleu), agrégé avec $x_{In} = 35\%$ (violet) et aléatoire avec $x_{In} = 45\%$ (bleu).

des atomes absorbeurs In dans le coeur des nanofils N1354 et dans le plan pour la couche InGaN E2221. C'est une preuve de la présence d'un ordre local à courte distance. Nous avons des indications claires d'un ordre selon la direction de contrainte pour la couche 2D E2221 mais nous ne pouvons pas l'affirmer pour le coeur des nanofils N1354.

6.4.4 DAFS au seuil K du Gallium (BM02, ESRF)

Nous avons mis en évidence la présence d'un ordre local à courte distance dans les alliages InGaN contraints selon c (coeur des nanofils N1354) ou selon a (couche

2D E2221). Ces effets vus aux seuils L_{III} et K de l'indium doivent se voir au seuil K du gallium. Les oscillations XAFS moyennent par nature le signal de tous les atomes résonants présents dans l'échantillon. Nous avons pu analyser le coeur InGaN des nanofils N1354 aux seuils de l'indium car les atomes In sont localisés dans le coeur. Ainsi, la contribution de la coquille ($x_{In} = 6\%$) a été négligée devant la contribution des In du coeur ($x_{In} = 33\%$). Au seuil du Gallium, la situation est différente car cet élément est présent en grande quantité dans chacune des régions des nanofils (base GaN, coeur et coquille), ou de la couche bidimensionnelle (couche tampon GaN et couche InGaN). La spectroscopie en condition de diffraction (DAFS) est la solution car elle permet la discrimination de chacune de ces régions grâce à la sélectivité de la diffraction. Les oscillations DAFS permettent ainsi d'analyser l'environnement des atomes Ga dans chacune des régions qui ont le même paramètre de maille.

Nous avons réalisé au paragraphe 6.3.3 des mesures de diffraction anormale au seuil K de Ga pour l'échantillon coeur-coquille N1354. Les conditions de diffraction nous ont permis de séparer ces deux contributions et nous avons extrait la composition x_{In} de la coquille et du coeur à partir de l'allure des spectres DAFS (analyse MAD).

Les oscillations extraites de ces spectres DAFS (non présentées ici) présentent des distorsions importantes qui ne permettent pas d'envisager une analyse correcte. Nous avons donc réitéré ces mesures avec un détecteur à pixel 2D (Xpad[©]). Une série de spectres DAFS a été mesurée selon la réflexion 10.1 la plus intense de GaN. Les conditions de diffraction ont été fixées au paramètre de maille c du coeur et de la coquille ($L = 0.98$) et pour une série de paramètres de maille a dans le plan. Plusieurs valeurs de H ont ainsi été retenues de manière à sonder la base, la coquille et le coeur mais également des régions intermédiaires entre coeur et coquille (interface coeur-coquille). La figure 6.24 illustre cette série de mesures.

On retrouve des oscillations typiques de GaN wurtzite proche de la base (courbe noire à $H = 0.99$). Ces oscillations sont drastiquement atténuées lorsque l'on sonde le coeur à $H = 0.95$. La présence d'atomes Ga et In entraîne des interférences destructives et conduisent à une quasi disparition des oscillations après seuil. On aurait pu affiner et trouver une composition en In mais l'allure des oscillations autour de 8 \AA^{-1} a retenu notre attention. L'oscillation que nous pouvons voir sur les spectres à $H \leq 0.972$ est clairement une distorsion. Cette distorsion n'est pas reproductible, elle apparaît à des valeurs de k différentes (7 et 8 \AA^{-1}) selon les expériences et a été attribuée entre autre à l'instabilité causée par le vieillissement du diffractomètre (fatigue mécanique d'un système de 20 ans). Encore une fois, ces oscillations ne sont pas exploitables.

Après changement du diffractomètre lors de la jouvence de la ligne de lumière BM2, des mesures beaucoup plus prometteuses ont été réalisées dans les mêmes conditions, elles ne montrent pas de distorsions autour de 7 et 8 \AA^{-1} . Les oscillations de la figure 6.25 ont été réalisées avec un diffractomètre Newport[©], de géométrie κ .

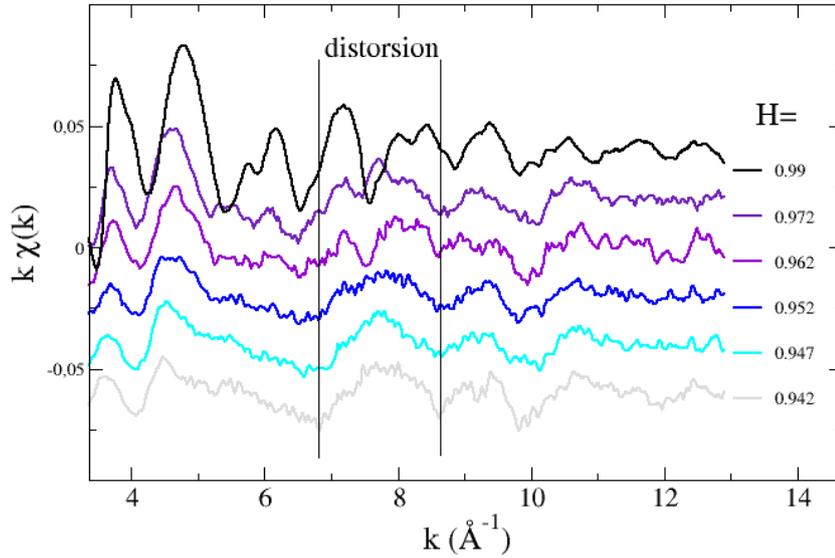


FIGURE 6.24 – Oscillations en condition de diffraction pour l'échantillon N1354. Spectres mesurés à $L = 0.98$ pour quelques valeurs de H correspondantes à la coquille (indigo et violet) et au coeur (bleu et cyan).

La détection n'a pu être réalisée qu'avec un détecteur ponctuel mais d'ores et déjà il est possible de distinguer des oscillations non distordues au coeur des nanofils (bleu et cyan). Il est intéressant de noter que les oscillations de la coquille (indigo et violet) restent typiques de GaN et la présence de 6% d'indium dans la structure contribue à leur atténuation. A l'avenir, l'utilisation du nouveau diffractomètre avec le détecteur 2D Xpad[©] associé à la jouvence de l'optique (nouveau monochromateur et nouveaux miroirs installés début 2013) laisse entrevoir la possibilité de mesurer des spectres DAFS au seuil K de Ga de bonne qualité. Les calculs sont déjà faits et présentés sur la figure 6.25 !

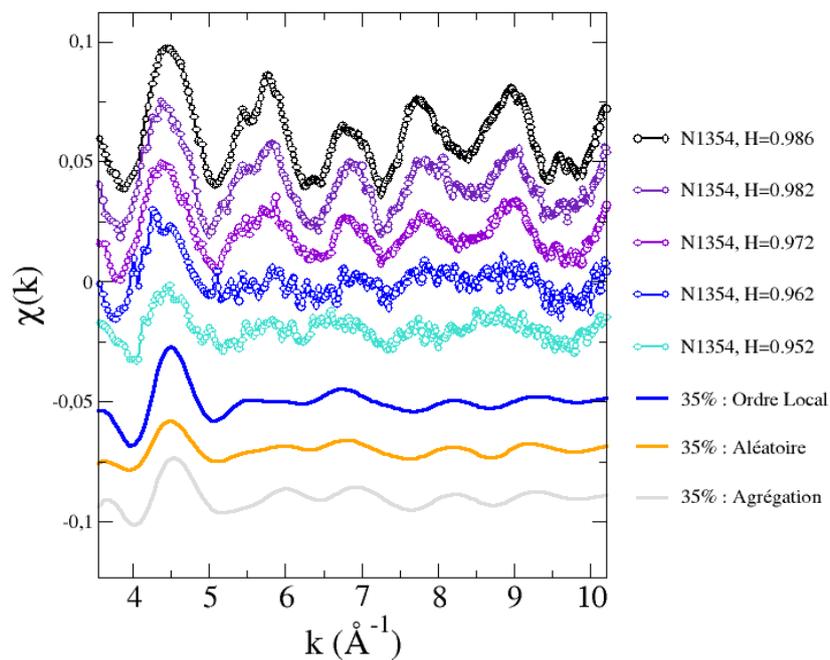


FIGURE 6.25 – Oscillations d’absorption en condition de diffraction pour l’échantillon N1354. Oscillation mesurées à $L=0.98$ pour quelques valeurs de H pour la coquille (cercles indigo et violet) et le coeur (cercles bleu et cyan). Mesures réalisées dans la nouvelle configuration expérimentale de BM2/D2AM. Simulation des spectres XANES au seuil K de Ga pour InGaN à $x_{In} = 35\%$ et les trois configuration atomiques : ordre local (bleu), aléatoire (orange) et agrégation (gris).

6.5 Conclusion

Formation spontanée de nanofils coeur-coquille Nous avons montré qu'il est possible de synthétiser des nanofils InGaN relaxés à forte teneur en indium ($x_{In} \approx 45\%$) homogènes. Ces nanofils présentent une composition proche du taux nominal d'indium imposé pendant la croissance. Dans les mêmes conditions de croissance mais avec un flux nominal de l'ordre de 20%, des études TEM et XRD nous ont permis mettre en évidence la formation spontanée de nanofils hétéro-structurés présentant un coeur riche indium et une coquille essentiellement GaN.

La cartographie haute résolution de l'espace réciproque nous a indiqué l'état de déformation des nano-structures. Pour N1354, le coeur et la coquille sont mutuellement contraints et l'état de déformation est élastique. Pour N1424, les nanofils homogènes riche In sont relaxés. Le TEM a permis l'observation de dislocations à l'interface avec la base GaN, responsables de la relaxation des contraintes pour N1424. Nous avons déterminé les paramètres de maille de chacune des régions des nanofils coeur-coquille et des nanofils relaxés en analysant la diffraction des rayons X haute résolution. Pour N1354, le recours à la diffraction en incidence rasante a permis de distinguer le coeur et la coquille. L'analyse de la diffraction anormale dans le formalisme MAD a permis de mesurer la concentration du coeur et de la coquille : $x_{In} = 33\%$ et $x_{In} = 6\%$, respectivement. Cette analyse a permis d'expliquer la longueur d'onde d'émission des nanofils coeur-coquille [Tourbot 2011].

La formation spontanée de structures coeur-coquille via une croissance de type vapeur-liquide-solide (VLS) a été étudiée d'un point de vue thermodynamique par Niu et Stringfellow [Niu 2012]. Avec une méthode Monte Carlo de minimisation de l'enthalpie libre prenant en compte la contrainte atomique entre les premiers voisins dans l'alliage InGaN, les auteurs ont démontré qu'il est favorable de former un coeur riche In et une coquille riche Ga dans le cas d'une croissance en épitaxie sur GaN avec un mécanisme de croissance en facettes. Dans notre cas, les nanofils ont été réalisés par MBE à des températures moins élevées et loin de l'équilibre thermodynamique, la croissance est gouvernée par la cinétique. Tourbot et *al.* ont proposé un mécanisme de croissance initié par la formation d'une boîte riche In *via* un mécanisme de type Volmer-Weber [Tourbot 2011].

Ordre local à courte distance et localisation L'intérêt technologique des alliages semi-conducteur InGaN est immense dans la mesure où ce matériau permet la réalisation de LEDs dont les rendements sont exceptionnels [Nakamura 1994] malgré la présence de nombreux défauts cristallins. L'origine de tels rendements est attribuée à une forte localisation des porteurs de charge.

L'origine structurale de cette localisation a longtemps été attribuée à la présence d'agrégats ou QDs InN dans GaN contribuant à la localisation des électrons [O'Donnell 1999a]. Toutefois, les expériences de sonde atomique tomographique de

Galtrey et *al.* [Galtrey 2008] ont établi définitivement qu’aucune agrégation d’indium de ce type n’est présente dans les InGaN. Humphreys et *al.* émettent l’hypothèse d’une localisation sur des fluctuations de composition aux interfaces InGaN/barrière.

Une autre hypothèse refait alors surface : la localisation des trous. Bellaïche et *al.* [Bellaïche 1999] ont calculés avec des pseudo-potentiels empiriques que la localisation des excitons est possible dans un alliage aléatoire très dilué *via* la localisation des trous sur les atomes In dans GaN sans qu’aucune agrégation InN ne soit nécessaire. A partir de la même méthode, Kent [Kent 2001] et Wang [Wang 2001] mettent en avant la présence de chaînes $N - In - N - In - N$ formées aléatoirement et particulièrement favorables à la localisation des trous. Chichibu et *al.* ont observé la localisation des trous grâce à des mesures d’annihilation de positron [Chichibu 2006] au sein d’alliage InGaN à $x_{In} = 15\%$. Ils attribuent cette localisation à la présence aléatoire d’atomes In proches voisins susceptibles de former des chaînes $In - N$.

Les études structurales des alliages InGaN à l’échelle atomique étant peu nombreuses, aucune explication structurale n’a été avancée pour expliquer la présence de ces chaînes $In - N$ mis à part le hasard au sein d’un alliage aléatoire. Kachkanov et *al.* rapportent des analyses EXAFS sur des couches InGaN/GaN. Ils montrent une tendance à l’agrégation InN argumenté par une différence entre les liaisons In-Ga (au seuil K de In) et Ga-In (au seuil K de Ga) pour $20 < x_{In} < 35\%$ [Kachkanov 2007]. Les autres études concluent que la distribution est parfaitement aléatoire [Katsikini 2003, Sasaki 2007]. Seul Miyanaga et *al.* ont réalisé des expériences d’EXAFS polarisées sur des couches minces InGaN [Miyanaga 2007]. Ils observent une différence de coordination des atomes In dans le plan et hors du plan de croissance. Les auteurs suggèrent que la distribution des atomes est aléatoire dans le plan mais pas hors du plan : une agrégation verticale serait responsable de la luminescence des InGaN.

Nous avons étudié la structure atomique locale d’alliages InGaN. Nous avons considéré deux échantillons comme des modèles d’alliages InGaN riches In et de structure homogène : le coeur contraint des nanofils N1354 à $x_{In} = 33\%$ et les nanofils relaxés N1424 à $x_{In} = 45\%$. Les études de PL ont montrées une localisation des excitons dans la structure contrainte N1354. Ce phénomène est *a priori* moins apparent dans la structure relaxée N1424 [Tourbot 2011].

Les mesures que nous avons réalisées au seuil L_{III} de In, associées aux calculs *ab initio* des spectres XANES d’amas atomiques aléatoires, ordonnés ou agrégés nous ont permis de mettre en évidence la présence d’un ordre local à courte distance dans le coeur contraint des nanofils InGaN N1354. Ce n’est pas le cas pour les nanofils InGaN relaxés.

Les mesures XAFS polarisées au seuil K de In ont confirmé la présence d’un ordre local à courte distance dans le coeur des nanofils mais également pour une couche 2D E2221 contrainte dans le plan. L’analyse des oscillations EXAFS semble

indiquer une anisotropie dans l'environnement local des atomes In : la composition locale est plus faible dans la direction de la contrainte (selon c pour le coeur des nanofils et selon a pour la couche InGaN). Les calculs *ab initio* des spectres XANES polarisés ont confirmé la présence d'ordre local dans les deux systèmes. Ces résultats sont cohérents avec les études théoriques de Zunger et *al.* qui montrent un ordre local à courte distance (anti-clustering) dans les alliages InGaN homogènes [Chan 2010].

Nous faisons l'hypothèse suivante : la présence de contrainte engendre la mise en ordre des alliages InGaN dont la croissance est réalisée à basse température (MBE ou MOCVD). Cet ordre local à courte distance est susceptible d'être orienté préférentiellement dans la direction de la contrainte.

Pour les couches minces contraintes dont E2221 est un exemple tout à fait remarquable, nous pensons que l'ordre local à courte distance dans le plan tend à agréger les atomes de même type hors du plan (comme c'est le cas dans l'étude de Miyanaga [Miyanaga 2007]). La mise en ordre par la contrainte favorise ainsi la formation de chaînes $In - N$ au sens de Chichibu et *al.* [Chichibu 2006] dans la direction perpendiculaire. Nous suggérons que les rendements exceptionnels des LEDs bleues faites d'empilements de puits quantiques $In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN$ est dû à la présence d'un ordre local induit par la contrainte dans le plan des puits. Cet ordre rend la présence d'atomes In voisins hors du plan d'autant plus probable, ces "chaînes $In - N$ " localisent alors les trous et donc les excitons, empêchant ces derniers de rejoindre les centres de recombinaison non radiatifs (nombreux défauts).

Percolation dans les InGaN Kim et *al.* ont mesuré une énergie d'activation de niveaux profonds dans InGaN égale à 0.7 eV par spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS). Cette valeur considérable est attribuée à des pièges à trous par les auteurs [Kim 2006]. L'extension de la fonction d'onde des trous localisés sur des niveaux aussi profonds est faible, de l'ordre d'une maille élémentaire. Nous savons que les atomes In sont responsables de la localisation des trous dans InGaN. La localisation des paires électron-trou dans les InGaN à $x_{In} < 20\%$ est très forte, elle est engendrée par la localisation des trous sur les atomes In qui agissent comme des pseudo-donneurs dans GaN. Ce type de paire électron-trou peut s'apparenter à des excitons de Frenkel si l'interaction Coulombienne est forte entre l'électron et le trou ; à des paires donneur-accepteur dans un cristal ionique ; ou à des polarons excitoniques si l'électron est couplé avec un champ de polarisation dans le cristal.³

Le mouvement de ce type de paires électron-trou dans le cristal est limité à des mécanismes de saut d'un site à l'autre (hopping) [Pelant 2012]. Il existe deux régimes de hopping : le hopping au premier voisin (NNH) et le hopping à distance variable (VRH). Le hopping est un mécanisme de transport de charge par effet tunnel assisté thermiquement [Mott 1956]. La probabilité de saut tunnel s'écrit $P = exp(-R/\xi)$

3. Dans les semi-conducteurs covalent on rencontre plutôt des excitons de type Wannier-Mott dont la fonction d'onde est étendue sur plusieurs mailles du cristal. Ces pseudo-particules sont également appelés *free excitons* car ils sont libres de mouvement dans le cristal contrairement aux exciton de Frenkel.

avec R la distance séparant deux états localisés et $\xi = \hbar/\sqrt{2m^*E_b}$ la longueur de localisation (m^* est la masse effective de la particule et E_b la hauteur de barrière). Pour un trou dans GaN ($0.2 < m_h^* < 3.5m_0$) piégé dans une barrière de 0.7 eV, la longueur de localisation est de l'ordre de $1.2 < \xi < 4.2 \text{ \AA}$. ξ est donc du même ordre de grandeur que la distance entre deux sites métalliques dans GaN (3.2 \AA). Seul le mécanisme de hopping au premier voisin est donc probable. Une telle localisation explique pourquoi les paires électron-trou ne rejoignent pas les centres de recombinaison non radiatifs.

Si ce raisonnement est juste, une possibilité pour qu'une paire électron-trou rejoigne un centre de recombinaison non radiatif est qu'il saute d'In en In voisins. Si x_{In} est petit et que les In sont répartis de manière aléatoire, il y a peu de chance de trouver des In proches voisins. Par contre lorsque x_{In} augmente, la probabilité de trouver des In voisins augmente et des chemins de percolation sont d'autant plus probables. Le transport par percolation dans les systèmes désordonnés a été traité par Kirkpatrick [Kirkpatrick 1973], il est probable à partir d'un seuil de percolation p . Pour une structure hexagonale, le seuil de percolation de sites est égal à 0.199 [Lorenz 2000].

Face à cette problématique, la présence d'un ordre local à courte distance (premiers voisins Ga plutôt que In) est susceptible de limiter le transport par percolation - hopping au premier voisin. Une conséquence serait l'amélioration du rendement radiatif des InGaN présentant un ordre local par rapport à des alliages aléatoires.

Dernière remarque : on constate que l'efficacité des InGaN chute brutalement pour des teneurs en In $x_{In} > 20\%$ (cf figure 1.15). En sus de l'effet Stark confiné quantique QCSE ou des recombinaisons Auger, nous soumettons l'hypothèse que pour des valeurs de $x_{In} > p$, des chemins de percolation par hopping premier voisins sont ouverts dans les InGaN et responsables du "green gap". Cette hypothèse montre l'intérêt de caractériser l'ordre local à courte distance en fonction de la composition et des déformations.

Conclusion Générale et perspectives

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit a été de développer et d'appliquer la diffraction et les spectroscopies X à l'étude de nano-objets et d'hétérostructures de nitrures d'éléments III.

Pendant ces trois ans, nous nous sommes particulièrement attachés à combiner la diffraction anormale multi-longueurs d'onde (MAD) et la spectroscopie X en condition de diffraction (DAFS). Ces techniques ne peuvent être opérées que sur les installations de rayonnement synchrotron modernes, qui fournissent une brillance élevée et un spectre continu en énergie. Si les exigences expérimentales rendent ces techniques peu courantes, elles apportent des informations inaccessibles par d'autres méthodes. La sélectivité spatiale offerte par les conditions de diffraction associée à la sensibilité chimique de la spectroscopie X est particulièrement indiquée pour l'étude des objets nano-structurés car elle permet de distinguer des régions de paramètres de maille différents. Dans un contexte où les matériaux ont une architecture de plus en plus complexe (multi-couches, hétéro-structures radiales etc.), le recours à ces méthodes permet l'étude de l'environnement atomique local dans chacune des régions. Nous sommes ainsi en mesure de surmonter une limitation de la spectroscopie d'absorption X, qui par nature moyenne les contributions de chacune des régions qui composent l'échantillon.

Nous avons présenté les nitrures d'éléments III et les perspectives technologiques que ces matériaux laissent entrevoir. Nous avons appliqué les méthodes MAD et DAFS à trois problématiques actuelles : la croissance des nanofils GaN, l'interdiffusion dans le système boîtes quantiques GaN/AlN et la structure atomique des alliages InGaN. L'analyse des expériences a apporté des éléments de réponse à chacune de ces problématiques.

Nanofils GaN Dans le chapitre 4, nous avons utilisé la diffraction anormale pour déterminer la polarité de nanofils GaN dont la croissance a été réalisée par épitaxie par jets moléculaires. Ces nano-objets font l'objet d'un effort de recherche important depuis quelques années. Si les conditions de croissance sont maintenant bien maîtrisées, la compréhension de la nucléation fait encore l'objet de débats. Dans ce contexte, nous avons montré que les nanofils GaN dont la croissance est réalisée directement sur Si(111) ont une polarité N dans les conditions de croissances exposée par K. Hestroffer (cf. [Hestroffer 2011]); cette caractéristique nous informe

sur l'arrangement atomique dès les premiers stades de la croissance. L'étude *in situ* de la nucléation nous a également permis de mettre en évidence l'amorphisation de $\beta - Si_3N_4$ en Si_xN_y préalable à la formation des précurseurs GaN. La polarité est vraisemblablement initiée par la formation de liaisons $Si - N$ avec cet amorphe.

La croissance de nanofils GaN sur une couche tampon AlN donne des résultats différents : la nucléation semble suivre un mécanisme de type Stranki-Krastanov et nous avons mesuré une polarité métal dans les conditions exposées par O. Landré (cf. [Landré 2009]). Cependant, ce n'est pas toujours le cas et nous avons également observé des nanofils de polarité N sur une couche tampon AlN dans les conditions exposées par K. Hestroffer (cf. [Hestroffer 2012b]). L'étude de la nucléation des nanofils GaN sur une couche tampon AlN devrait être approfondie à l'avenir.

Boîtes quantiques GaN/AlN Le chapitre 5 illustre la complémentarité des méthodes MAD et DAFS. Le MAD nous a permis de déterminer la teneur en Ga de région iso-paramètres de maille. Au sein d'une région iso-déformée comprenant l'interface GaN/AlN, la composition macroscopique n'évolue pas avec le recuit. Les oscillations en condition de diffraction (DAFS) nous ont permis de mettre en évidence la présence d'atomes Al dans l'environnement local des atomes Ga après traitement thermique. Deux morphologies d'empilements de boîtes quantiques GaN/AlN ont été étudiées : les BQs réparties aléatoirement pour lesquelles l'inter-diffusion est observable dès $1500^\circ C$ et les BQs corrélées verticalement pour lesquelles l'inter-diffusion est observable dès $1300^\circ C$. De manière remarquable, l'inter-diffusion n'a lieu qu'au sommet des BQs où la contrainte mutuelle entre GaN et AlN barrière est la plus forte. A $1700^\circ C$, les empilements sont détruits et le système thermodynamiquement stable est composé de cristallites GaN dans AlN. Dans ce système largement étudié et pour lequel il n'y a pas d'inter-diffusion dans les conditions de croissance usuelles ($< 800^\circ C$), nous avons montré que l'inter-diffusion est possible à haute température et stimulée par la présence de contrainte. Ce phénomène contribue à réduire la déformation et place le système dans un état d'équilibre local, il résulte d'une compétition entre des effets cinétiques et des effets thermodynamiques.

Alliages InGaN Dans le chapitre 6, nous avons mis en évidence la formation spontanée de nanofils coeur-coquille InGaN/GaN et utilisé la technique MAD pour déterminer la composition des régions riches Indium contraintes. L'analyse des spectres d'absorption X au regard de simulations *ab initio* a mis en évidence la présence d'un ordre local à courte distance dans le coeur riche In des nanofils InGaN. Les premières études de spectroscopie d'absorption X polarisée montrent une anisotropie dans l'environnement local des atomes In. Nous soumettons l'hypothèse d'un ordre local induit par la contrainte et susceptible de former des chaînes In-N dans la direction perpendiculaire à la direction selon laquelle la contrainte est exercée.

L'analyse des oscillations en condition de diffraction, au seuil K du gallium devrait permettre de confirmer cette hypothèse à travers l'analyse de l'environnement local des atomes de gallium.

Bibliographie

- [Adachi 1994] Sadao Adachi. GaAs and related materials. WORLD SCIENTIFIC, Octobre 1994. (Cité en page 20.)
- [Adelmann 2000] C. Adelmann, J. Simon, G. Feuillet, N. T. Pelekanos, B. Daudin et G. Fishman. *Self-assembled InGaN quantum dots grown by molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters, vol. 76, page 1570, 2000. (Cité en page 112.)
- [Aksenov 2001] V. L. Aksenov et A. Y. Kuzmin. *EXAFS spectroscopy at synchrotron-radiation beams*. Physics of Particles and Nuclei, vol. 32, no. 6, page 1, 2001. (Cité en page 57.)
- [Alexander 1963] E. Alexander, B. S. Fraenkel, J. Perel et K. Rabinovitch. *Orientation Dependence of K-Absorption Extended Fine Structure of a Single Crystal of Germanium*. Physical Review, vol. 132, no. 4, pages 1554–1559, Novembre 1963. (Cité en page 79.)
- [Alivisatos 1996] A. P. Alivisatos. *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*. Science, vol. 271, no. 5251, pages 933–937, Février 1996. (Cité en page 24.)
- [Alloing 2011] B. Alloing, S. Ve?zian, O. Tottereau, P. Venne?gue?s, E. Beraudo et J. Zuniga-Pe?rez. *On the polarity of GaN micro- and nanowires epitaxially grown on sapphire (0001) and Si(111) substrates by metal organic vapor phase epitaxy and ammonia-molecular beam epitaxy*. Applied Physics Letters, vol. 98, page 011914, 2011. (Cité en page 91.)
- [Als-Nielsen 2001] Jens Als-Nielsen et Des McMorrow. Elements of modern x-ray physics. John Wiley & Sons, 1st édition, Janvier 2001. (Cité en pages 50, 53, 93, 102 et 179.)
- [Ambacher 2000] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell et M. Stutzmann. *Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGaIn/GaN heterostructures*. Journal of Applied Physics, vol. 87, no. 1, pages 334–344, Janvier 2000. (Cité en page 90.)
- [Andreev 2005] T. Andreev, Y. Hori, X. Biquard, E. Monroy, D. Jalabert, A. Farchi, M. Tanaka, O. Oda, Le Si Dang et B. Daudin. *Optical and morphological properties of GaN quantum dots doped with Tm*. Physical Review B, vol. 71, no. 11, page 115310, Mars 2005. (Cité en page 24.)
- [Ankudinov 1998] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr et S. D. Conradson. *Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure*. Physical Review B, vol. 58, no. 12, pages 7565–7576, Septembre 1998. (Cité en pages 68, 71 et 199.)

- [Arlery 1999] M. Arlery, J. L. Rouvière, F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet et H. Mariette. *Quantitative characterization of GaN quantum-dot structures in AlN by high-resolution transmission electron microscopy*. Applied Physics Letters, vol. 74, no. 22, page 3287, 1999. (Cité en page 166.)
- [Armitage 2010] R Armitage et K Tsubaki. *Multicolour luminescence from InGaN quantum wells grown over GaN nanowire arrays by molecular-beam epitaxy*. Nanotechnology, vol. 21, page 195202, Mai 2010. (Cité en page 91.)
- [Ashcroft 1976] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin. Solid state physics. Saunders College, 1976. (Cité en pages 4 et 5.)
- [Babiński 2001] Adam Babiński, J. Jasiński, R. Bożek, A. Szepielow et J. M. Baranowski. *Rapid thermal annealing of InAs/GaAs quantum dots under a GaAs proximity cap*. Applied Physics Letters, vol. 79, page 2576, 2001. (Cité en page 116.)
- [Bailey 2003] Robert E. Bailey et Shuming Nie. *Alloyed Semiconductor Quantum Dots : Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size*. Journal of the American Chemical Society, vol. 125, no. 23, pages 7100–7106, Juin 2003. (Cité en page 23.)
- [Bayliss 1999] S.C Bayliss, P Demeester, I Fletcher, R.W Martin, P.G Middleton, I Moerman, K.P O'Donnell, A Sapelkin, C Trager-Cowan, W Van Der Stricht et C Young. *The optical and structural properties of InGaN epilayers with very high indium content*. Materials Science and Engineering : B, vol. 59, no. 1-3, pages 292–297, Mai 1999. (Cité en page 170.)
- [Bellaïche 1999] L. Bellaïche, T. Mattila, L.-W. Wang, S.-H. Wei et A. Zunger. *Resonant hole localization and anomalous optical bowing in InGaN alloys*. Applied Physics Letters, vol. 74, no. 13, pages 1842–1844, Mars 1999. (Cité en pages 171 et 215.)
- [Blume 1985] M. Blume. *Magnetic scattering of x rays (invited)*. Journal of Applied Physics, vol. 57, no. 8, pages 3615–3618, Avril 1985. (Cité en page 44.)
- [Blume 1994] M. Blume. Resonant anomalous x-ray scattering : Theory and applications. G. Materlik, CJ Sparks, and K. Fischer., north-holland, amsterdam, 1994. édition, 1994. (Cité en page 60.)
- [Boscherini 2008] F. Boscherini. *Chapter 9 : EXAFS*. In Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures. Elsevier, Amsterdam ; Oxford, 1st ed. édition, 2008. (Cité en pages 31, 58, 171 et 189.)
- [Bragg 1912a] W. H. Bragg. *X-rays and Crystals*. Nature, vol. 90, page 219, 1912. (Cité en page ix.)
- [Bragg 1912b] W. L. Bragg. *The Specular Reflection of X-rays*. Nature, vol. 90, no. 2250, pages 410–410, Décembre 1912. (Cité en page 38.)
- [Brault 2000] J. Brault, M. Gendry, O. Marty, M. Pitaval, J. Olivares, G. Grenet et G. Hollinger. *Staggered vertical self-organization of stacked InAs/InAlAs quantum wires on InP(001)*. Applied Surface Science, vol. 162–163, no. 0, pages 584–589, Août 2000. (Cité en page 112.)

- [Brimont 2009] C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, B. Hönerlage, P. Gilliot, D. Lagarde, A. Balocchi, T. Amand, X. Marie, S. Founta et H. Mariette. *Optical and spin coherence of excitons in zinc-blende GaN*. Journal of Applied Physics, vol. 106, no. 5, pages 053514–053514–4, Septembre 2009. (Cité en page 16.)
- [Brouder 1990] C. Brouder. *Angular dependence of X-ray absorption spectra*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 2, no. 3, page 701, Janvier 1990. (Cité en page 79.)
- [Brunner 2002] Karl Brunner. *Si/Ge nanostructures*. Reports on Progress in Physics, vol. 65, no. 1, pages 27–72, Janvier 2002. (Cité en page 112.)
- [Camacho Mojica 2010] D. Camacho Mojica et Yann-Michel Niquet. *Stark effect in GaN/AlN nanowire heterostructures : Influence of strain relaxation and surface states*. Physical Review B, vol. 81, no. 19, page 195313, Mai 2010. (Cité en page 91.)
- [Cao 1998] X.A. Cao, C.R. Abernathy, R.K. Singh, S.J. Pearton, M. Fu, V. Sarvepalli, J. A. Sekhar, J.C. Zolper, D. J. Rieger, J. Han, T.J. Drummond, R.J. Shul et R.G. Wilson. *Ultrahigh Si+ implant activation efficiency in GaN using a high-temperature rapid thermal process system*. Applied Physics Letters, vol. 73, no. 2, pages 229–231, 1998. (Cité en page 118.)
- [Cauchois 1956] Yvette Cauchois. *Distribution spectrale dans les régions d'absorption propre de divers cristaux*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, vol. 242, page 100, 1956. (Cité en page 60.)
- [Chamard 2001] V. Chamard, T. H Metzger, E. Bellet-Amalric, B. Daudin, C. Adelman, H. Mariette et G. Mula. *Structure and ordering of GaN quantum dot multilayers*. Applied Physics Letters, vol. 79, no. 13, pages 1971–1973, Septembre 2001. (Cité en pages 114, 119, 120, 131 et 153.)
- [Chamard 2004] V. Chamard, T Sch ulli, M. Sztucki, T. H. Metzger, E. Sarigiannidou, J.-L. Rouvière, M. Tolan, C. Adelman et B. Daudin. *Strain distribution in nitride quantum dot multilayers*. Physical Review B, vol. 69, no. 12, page 125327, Mars 2004. (Cité en pages 120 et 131.)
- [Chan 2010] J. A. Chan, J. Z. Liu et Alex Zunger. *Bridging the gap between atomic microstructure and electronic properties of alloys : The case of (In,Ga)N*. Physical Review B, vol. 82, no. 4, page 045112, Juillet 2010. (Cité en pages 171, 188, 195 et 216.)
- [Chen 2010] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand et J. Eymer. *Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates*. Applied Physics Letters, vol. 97, page 151909, 2010. (Cité en page 91.)
- [Cherns 2008] D. Cherns, L. Meshi, I. Griffiths, S. Khongphetsak, S. V. Novikov, N. Farley, R. P. Champion et C. T. Foxon. *Defect reduction in GaN/(0001)sapphire films grown by molecular beam epitaxy using nanocolumn intermediate layers*. Applied Physics Letters, vol. 92, page 121902, 2008. (Cité en page 91.)

- [Chèze 2010] Caroline Chèze, Lutz Geelhaar, Oliver Brandt, Walter M. Weber, Henning Riechert, Steffen Münch, Ralph Rothmund, Stephan Reitzenstein, Alfred Forchel, Thomas Kehagias, Philomela Komninou, George P. Dimitrakopoulos et Theodoros Karakostas. *Direct comparison of catalyst-free and catalyst-induced GaN nanowires*. Nano Research, vol. 3, pages 528–536, Juillet 2010. (Cité en page 91.)
- [Chichibu 2001] S. F. Chichibu, A. Setoguchi, A. Uedono, K. Yoshimura et M. Sumiya. *Impact of growth polar direction on the optical properties of GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy*. Applied Physics Letters, vol. 78, page 28, 2001. (Cité en page 89.)
- [Chichibu 2006] Shigefusa F. Chichibu, Akira Uedono, Takeyoshi Onuma, Benjamin A. Haskell, Arpan Chakraborty, Takahiro Koyama, Paul T. Fini, Stacia Keller, Steven P. DenBaars, James S. Speck, Umesh K. Mishra, Shuji Nakamura, Shigeo Yamaguchi, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, Isamu Akasaki, Jung Han et Takayuki Sota. *Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al,In,Ga)N alloy semiconductors*. Nature Materials, vol. 5, no. 10, pages 810–816, 2006. (Cité en pages 18, 170, 215 et 216.)
- [Cho 1998] Yong-Hoon Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra et S. P. DenBaars. *“S-shaped” temperature-dependent emission shift and carrier dynamics in InGaN/GaN multiple quantum wells*. Applied Physics Letters, vol. 73, no. 10, pages 1370–1372, Septembre 1998. (Cité en page 176.)
- [Cicco 2009] Andrea Di Cicco, Giuliana Aquilanti, Marco Minicucci, Emiliano Principi, Nicola Novello, Andrea Cognigni et Luca Olivi. *Novel XAFS capabilities at ELETTRA synchrotron light source*. Journal of Physics : Conference Series, vol. 190, no. 1, page 012043, Novembre 2009. (Cité en page 189.)
- [Claudon 2010] Julien Claudon, Joël Bleuse, Nitin Singh Malik, Maela Bazin, Péroline Jaffrennou, Niels Gregersen, Christophe Sauvan, Philippe Lalanne et Jean-Michel Gérard. *A highly efficient single-photon source based on a quantum dot in a photonic nanowire*. Nature Photonics, vol. 4, no. 3, pages 174–177, Mars 2010. (Cité en page 24.)
- [Cohen-Tannoudji 1996] Claude Cohen-Tannoudji et Jacques Dupont-Roc. *Processus d’interaction entre photons et atomes*. Edp Sciences, [S.l.], 1996. (Cité en pages 44 et 46.)
- [Consonni 2010] V. Consonni, M. Knellen, L. Geelhaar, A. Trampert et H. Riechert. *Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires : Origin of their self-induced formation and initial radius*. Physical Review B, vol. 81, no. 8, page 085310, Février 2010. (Cité en page 108.)
- [Consonni 2011] V. Consonni, M. Hanke, M. Knellen, L. Geelhaar, A. Trampert et H. Riechert. *Nucleation mechanisms of self-induced GaN nanowires grown*

- on an amorphous interlayer*. Physical Review B, vol. 83, no. 3, page 035310, Janvier 2011. (Cité en page 108.)
- [Cooksey 1933] C. D. Cooksey et S. T. Stephenson. *Secondary Absorption and Fine Structure of X-Rays as Observed with a Double Crystal Spectrometer*. Physical Review, vol. 43, no. 8, pages 670–671, Avril 1933. (Cité en page 79.)
- [Coraux 2006a] J. Coraux, M. G. Proietti, V. Favre-Nicolin, H. Renevier et B. Daudin. *Step-by-step capping and strain state of GaN/AlN quantum dots studied by grazing-incidence diffraction anomalous fine structure*. Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics, vol. 73, no. 20, pages 205343–8, Mai 2006. (Cité en pages 112, 114, 116, 131 et 166.)
- [Coraux 2006b] J. Coraux, H. Renevier, V. Favre-Nicolin, G. Renaud et B. Daudin. *In situ resonant x-ray study of vertical correlation and capping effects during GaN/AlN quantum dot growth*. Applied Physics Letters, vol. 88, no. 15, pages 153125–3, Avril 2006. (Cité en pages 61 et 131.)
- [Coraux 2006c] Johann Coraux. *Etude par spectroscopie X en condition de diffraction de la croissance et de l'encapsulation de boites quantiques GaN/AlN*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Octobre 2006. (Cité en page 102.)
- [Coster 1930] D. Coster, K. S. Knol et J. A. Prins. *Unterschiede in der Intensität der Röntgenstrahlen-reflexion an den beiden 111-Flächen der Zinkblende*. Zeitschrift für Physik, vol. 63, pages 345–369, Mai 1930. (Cité en page 91.)
- [Cross 1998] J. O. Cross, M. Newville, J. J. Rehr, L. B. Sorensen, C. E. Bouldin, G. Watson, T. Gouder, G. H. Lander et M. I. Bell. *Inclusion of local structure effects in theoretical x-ray resonant scattering amplitudes using ab initio x-ray-absorption spectra calculations*. Physical Review B, vol. 58, no. 17, page 11215, Novembre 1998. (Cité en pages 71, 103 et 158.)
- [Daudin 1996] B. Daudin, J. L. Rouvière et M. Arlery. *Polarity determination of GaN films by ion channeling and convergent beam electron diffraction*. Applied Physics Letters, vol. 69, page 2480, 1996. (Cité en pages 89 et 90.)
- [Daudin 1997a] B. Daudin, J.L. Rouvière et M. Arlery. *The key role of polarity in the growth process of (0001) nitrides*. Materials Science and Engineering : B, vol. 43, no. 1–3, pages 157–160, Janvier 1997. (Cité en pages 89, 112 et 113.)
- [Daudin 1997b] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery et J. L. Rouvière. *Stranski-Krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN*. Physical Review B, vol. 56, no. 12, pages R7069–R7072, 1997. (Cité en page 24.)
- [de Broglie 1913a] M. de Broglie. *Enregistrement photographique continu des spectres des rayons de Röntgen ; spectre du tungstène. Influence de l'agitation thermique*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, vol. 157, page 1413, Décembre 1913. (Cité en page 38.)
- [de Broglie 1913b] M. de Broglie. *Recherches sur la diffraction des rayons de Röntgen par les milieux cristallins*. Le Radium, vol. 10, no. 6, pages 186–195, 1913. (Cité en page 38.)

- [de Broglie 1913c] M. de Broglie. *Reflection of X-Rays and X-Ray Fringes*. Nature, vol. 91, pages 161–162, Avril 1913. (Cité en page 38.)
- [de Broglie 1913d] M. de Broglie. *Sur un nouveau procédé permettant d'obtenir la photographie des spectres de raies des rayons Röntgen*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, vol. 157, page 924, Décembre 1913. (Cité en page 38.)
- [de Broglie 1914] M. de Broglie. *Sur la spectroscopie des rayons secondaires émis hors des tubes à rayons de Röntgen, et les spectres d'absorption*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, vol. 158, no. 1, page 1494, 1914. (Cité en pages 38 et 39.)
- [Dill 1974] Dan Dill et J. L. Dehmer. *Electron-molecule scattering and molecular photoionization using the multiple-scattering method*. The Journal of Chemical Physics, vol. 61, no. 2, pages 692–699, Juillet 1974. (Cité en page 68.)
- [Dmitrienko 1983] V. E. Dmitrienko. *Forbidden reflections due to anisotropic X-ray susceptibility of crystals*. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, vol. 39, no. 1, pages 29–35, Janvier 1983. (Cité en page 60.)
- [Dmitrienko 1984] V. E. Dmitrienko. *Anisotropy of X-ray susceptibility and Bragg reflections in cubic crystals*. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, vol. 40, no. 2, pages 89–95, Mars 1984. (Cité en page 60.)
- [Dmitrienko 2005] Vladimir E. Dmitrienko, Kohtaro Ishida, Armin Kirfel et Elena N. Ovchinnikova. *Polarization anisotropy of X-ray atomic factors and 'forbidden' resonant reflections*. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, vol. 61, no. 5, pages 481–493, Août 2005. (Cité en page 80.)
- [Doppalapudi 1998] D. Doppalapudi, S. N. Basu, K. F. Ludwig et T. D. Moustakas. *Phase separation and ordering in InGaN alloys grown by molecular beam epitaxy*. Journal of Applied Physics, vol. 84, no. 3, pages 1389–1395, Août 1998. (Cité en page 170.)
- [d'Acapito 2002] F. d'Acapito, F. Boscherini, S. Mobilio, A. Rizzi et R. Lantier. *Epitaxy and strain in the growth of GaN on AlN : A polarized x-ray absorption spectroscopy study*. Physical Review B, vol. 66, no. 20, page 205411, Novembre 2002. (Cité en page 201.)
- [Duan 2001] Xiangfeng Duan, Yu Huang, Yi Cui, Jianfang Wang et Charles M. Lieber. *Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices*. Nature, vol. 409, no. 6816, pages 66–69, Janvier 2001. (Cité en page 24.)
- [Dubertret 2002] Benoit Dubertret, Paris Skourides, David J. Norris, Vincent Noireaux, Ali H. Brivanlou et Albert Libchaber. *In Vivo Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles*. Science, vol. 298, no. 5599, pages 1759–1762, Novembre 2002. (Cité en page 24.)

- [Eaglesham 1990] D. J. Eaglesham et M. Cerullo. *Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)*. Physical Review Letters, vol. 64, no. 16, pages 1943–1946, Avril 1990. (Cité en page 24.)
- [Elder 1947] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir et H. C. Pollock. *Radiation from Electrons in a Synchrotron*. Physical Review, vol. 71, no. 11, pages 829–830, Juin 1947. (Cité en page 27.)
- [Eliseev 1997] Petr G. Eliseev, Piotr Perlin, Jinhyun Lee et Marek Osiński. *“Blue” temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources*. Applied Physics Letters, vol. 71, no. 5, pages 569–571, Août 1997. (Cité en page 176.)
- [Elsner 1997] J. Elsner, R. Jones, P. K. Sitch, V. D. Porezag, M. Elstner, Th. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Öberg et P. R. Briddon. *Theory of Threading Edge and Screw Dislocations in GaN*. Physical Review Letters, vol. 79, no. 19, pages 3672–3675, Novembre 1997. (Cité en page 12.)
- [Favre-Nicolin 2011] Vincent Favre-Nicolin. *NanoMAD*, 2011. (Cité en page 133.)
- [Favre-Nicolin 2012] V. Favre-Nicolin, M. Proietti, C. Leclere, N. Katcho, M. Richard et H. Renevier. *Multiwavelength anomalous diffraction and diffraction anomalous fine structure to study composition and strain of semiconductor nanostructures*. The European Physical Journal - Special Topics, vol. 208, no. 1, pages 189–216, 2012. (Cité en pages 31, 61, 63, 106, 132 et 144.)
- [Fellmann 2012] V. Fellmann. *Croissance et caractérisations structurales et optiques d’hétérostructures de nitrures d’ l ments III  mettant dans l’UV*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, Janvier 2012. (Cité en pages 25, 113, 116 et 136.)
- [Fellows 2002] James A. Fellows, Y. K. Yeo, R. L. Hengehold et D. K. Johnstone. *Electrical activation studies of GaN implanted with Si from low to high dose*. Applied Physics Letters, vol. 80, no. 11, pages 1930–1932, Mars 2002. (Cité en page 118.)
- [Fernández-Garrido 2012] Sergio Fernández-Garrido, Xiang Kong, Tobias Gotschke, Raffaella Calarco, Lutz Geelhaar, Achim Trampert et Oliver Brandt. *Spontaneous Nucleation and Growth of GaN Nanowires : The Fundamental Role of Crystal Polarity*. Nano Letters, vol. 12, no. 12, pages 6119–6125, Décembre 2012. (Cité en page 108.)
- [Finkelstein 1992] K. D. Finkelstein, Qun Shen et S. Shastri. *Resonant x-ray diffraction near the iron K edge in hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)*. Physical Review Letters, vol. 69, no. 10, pages 1612–1615, Septembre 1992. (Cité en page 60.)
- [Francoeur 2004] S. Francoeur, J. F. Klem et A. Mascarenhas. *Optical Spectroscopy of Single Impurity Centers in Semiconductors*. Physical Review Letters, vol. 93, no. 6, page 067403, Août 2004. (Cité en page 18.)
- [Francoeur 2008] S. Francoeur, S. Tixier, E. Young, T. Tiedje et A. Mascarenhas. *Bi isoelectronic impurities in GaAs*. Physical Review B, vol. 77, no. 8, page 085209, Février 2008. (Cité en page 18.)

- [Franklin 1953] Rosalind E. Franklin et R. G. Gosling. *Molecular Configuration in Sodium Thymonucleate*. Nature, vol. 171, no. 4356, pages 740–741, Avril 1953. (Cité en page ix.)
- [Fricke. 1920] Hugo Fricke. *The K-Characteristic Absorption Frequencies for the Chemical Elements Magnesium to Chromium*. Physical Review, vol. 16, no. 3, pages 202–215, Septembre 1920. (Cité en page 56.)
- [Friedrich 1913] W. Friedrich, P. Knipping et M. Laue. *Ph nom nes d'interférence des rayons de Röntgen*. Le Radium, vol. 10, no. 2, pages 47–57, 1913. (Cité en page ix.)
- [Fukamachi 1977] T. Fukamachi, S. Hosoya, T. Kawamura et J. Hastings. *Measurements of integrated intensity near the absorption edge with synchrotron radiation*. Journal of Applied Crystallography, vol. 10, no. 4, pages 321–324, Ao t 1977. (Cité en page 60.)
- [Furtmayr 2008] Florian Furtmayr, Martin Vielemeyer, Martin Stutzmann, Jordi Arbiol, So ?nia Estrade ?, Francesca Peiro ?, Joan Ramon Morante et Martin Eickhoff. *Nucleation and growth of GaN nanorods on Si (111) surfaces by plasma-assisted molecular beam epitaxy - The influence of Si- and Mg-doping*. Journal of Applied Physics, vol. 104, page 034309, 2008. (Cité en page 91.)
- [Galtrey 2007] Mark J Galtrey, Rachel A Oliver, Menno J Kappers, Colin J Humphreys, Debbie J Stokes, Peter H Clifton et Alfred Cerezo. *Three-dimensional atom probe studies of an In_xGa_{1-x}N/GaN multiple quantum well structure : Assessment of possible indium clustering*. Applied Physics Letters, vol. 90, no. 6, page 061903, Février 2007. (Cité en page 170.)
- [Galtrey 2008] M. J. Galtrey, R. A. Oliver, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, P. H. Clifton, D. Larson, D. W. Saxey et A. Cerezo. *Three-dimensional atom probe analysis of green- and blue-emitting In_xGa_{1-x}N/GaN multiple quantum well structures*. Journal of Applied Physics, vol. 104, no. 1, pages 013524–013524–7, Juillet 2008. (Cité en pages 170 et 215.)
- [Gangopadhyay 2006] Subhashis Gangopadhyay, Thomas Schmidt et Jens Falta. *N-plasma assisted MBE grown GaN films on Si(111)*. physica status solidi (b), vol. 243, no. 7, pages 1416–1420, Juin 2006. (Cité en page 90.)
- [Geelhaar 2011] L. Geelhaar, C. Che ?ze, B. Jenichen, Oliver Brandt, C. Pfu ?ller, S. Mu ?nch, R. Rothemund, S. Reitzenstein, A. Forchel, T. Kehagias, P. Komninou, G.P. Dimitrakopoulos, T. Karakostas, L. Lari, P.R. Chalker, M.H. Gass et H. Riechert. *Properties of GaN Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy*. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, vol. 17, no. 4, pages 878–888, 2011. (Cité en page 108.)
- [Georgakilas 2001] A. Georgakilas, S. Mikroulis, V. Cimalla, M. Zervos, A. Kostopoulos, Ph Komninou, Th Kehagias et Th Karakostas. *Effects of the Sapphire Nitridation on the Polarity and Structural Properties of GaN Layers Grown by Plasma-Assisted MBE*. physica status solidi (a), vol. 188, no. 2, pages 567–570, Décembre 2001. (Cité en pages 89 et 90.)

- [Gérard 1998] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard et V. Thierry-Mieg. *Enhanced Spontaneous Emission by Quantum Boxes in a Monolithic Optical Microcavity*. Physical Review Letters, vol. 81, no. 5, pages 1110–1113, Août 1998. (Cité en page 24.)
- [Gerthsen 2000] D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, A. Rosenauer, O. Schön, M. Heuken et A. Rizzi. *Composition Fluctuations in InGaN Analyzed by Transmission Electron Microscopy*. physica status solidi (a), vol. 177, no. 1, pages 145–155, Janvier 2000. (Cité en page 170.)
- [Gian 1996] Weida Gian, Marek Skowronski et Greg S. Rohrer. *Structural Defects and Their Relationship to Nucleation of Gan Thin Films*. MRS Online Proceedings Library, vol. 423, pages null–null, 1996. (Cité en pages 116 et 120.)
- [Gibbs 1988] Doon Gibbs, D. R. Harshman, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills et C. Vettier. *Polarization and Resonance Properties of Magnetic X-Ray Scattering in Holmium*. Physical Review Letters, vol. 61, no. 10, pages 1241–1244, Septembre 1988. (Cité en page 60.)
- [Gil 1996] Bernard Gil, Fayçal Hamdani et Hadis Morkoç. *Oscillator strengths for optical band-to-band processes in GaN epilayers*. Physical Review B, vol. 54, no. 11, pages 7678–7681, Septembre 1996. (Cité en page 17.)
- [Gogneau 2004] N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, T. Shibata, M. Tanaka, J. M. Gerard et B. Daudin. *Influence of AlN overgrowth on structural properties of GaN quantum wells and quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Journal of Applied Physics, vol. 96, page 1104, 2004. (Cité en pages 112, 114 et 166.)
- [Goldstein 1985] L. Goldstein, F. Glas, J. Y Marzin, M. N Charasse et G. Le Roux. *Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices*. Applied Physics Letters, vol. 47, no. 10, pages 1099–1101, Novembre 1985. (Cité en page 112.)
- [Hahn 1984] Theo Hahn, U Shmueli, A. J. C Wilson et International Union of Crystallography. International tables for crystallography. D. Reidel Pub. Co.; Sold and distributed in the U.S.A. and Canada by Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, Holland; Boston, U.S.A.; Hingham, MA, 1984. (Cité en page 55.)
- [Hall Jnr 1977] M. M. Hall Jnr, V. G. Veeraraghavan, H. Rubin et P. G. Winchell. *The approximation of symmetric X-ray peaks by Pearson type VII distributions*. Journal of Applied Crystallography, vol. 10, no. 1, pages 66–68, Février 1977. (Cité en page 130.)
- [Harrison 1999] Walter Ashley Harrison. Elementary electronic structure. World Scientific, 1999. (Cité en page 4.)
- [Hendrickson 1991] WA Hendrickson. *Determination of macromolecular structures from anomalous diffraction of synchrotron radiation*. Science, vol. 254, no. 5028, pages 51–58, Octobre 1991. (Cité en pages 61, 62 et 96.)

- [Hestroffer 2010] K Hestroffer, R Mata, D Camacho, C Leclere, G Tourbot, Y M Niquet, A Cros, C Bougerol, H Renevier et B Daudin. *The structural properties of GaN/AlN core-shell nanocolumn heterostructures*. Nanotechnology, vol. 21, no. 41, page 415702, Octobre 2010. (Cité en page 91.)
- [Hestroffer 2011] Karine Hestroffer, Cédric Leclere, Catherine Bougerol, Hubert Renevier et Bruno Daudin. *Polarity of GaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on Si(111)*. Physical Review B, vol. 84, no. 24, page 245302, Décembre 2011. (Cité en pages 92, 104, 107 et 219.)
- [Hestroffer 2012a] K. Hestroffer, C. Leclere, V. Cantelli, C. Bougerol, H. Renevier et B. Daudin. *In situ study of self-assembled GaN nanowires nucleation on Si(111) by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Applied Physics Letters, vol. 100, no. 21, pages 212107–212107–5, Mai 2012. (Cité en page 108.)
- [Hestroffer 2012b] Karine Hestroffer. *Croissance et caractérisation de nanofils de GaN et d’hétérostructures filaires de GaN/AlN*. PhD thesis, Université Grenoble I, Octobre 2012. (Cité en pages 25, 108 et 220.)
- [Hiramatsu 1991] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi et K. Oki. *Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE*. Journal of Crystal Growth, vol. 115, no. 1–4, pages 628–633, Décembre 1991. (Cité en page 91.)
- [Hodeau 2001] Jean-Louis Hodeau, Vincent Favre-Nicolin, Sandra Bos, Hubert Renevier, Emilio Lorenzo et Jean-Francois Berar. *Resonant Diffraction*. Chemical Reviews, vol. 101, no. 6, pages 1843–1868, Juin 2001. (Cité en pages 61, 62 et 96.)
- [Hodeau 2007] J.-L. Hodeau et R. Guinebretiere. *Crystallography : past and present*. Applied Physics A, vol. 89, no. 4, pages 813–823, 2007. (Cité en page ix.)
- [Hofstetter 2006] Daniel Hofstetter, Esther Baumann, Fabrizio R. Giorgetta, Marcel Graf, Manfred Maier, Fabien Guillot, Edith Bellet-Amalric et Eva Monroy. *High-quality AlN/GaN-superlattice structures for the fabrication of narrow-band 1.4 μm photovoltaic intersubband detectors*. Applied Physics Letters, vol. 88, no. 12, pages 121112–121112–3, Mars 2006. (Cité en page 23.)
- [Holonyak 1962] Nick Holonyak et S. F. Bevacqua. *COHERENT (VISIBLE) LIGHT EMISSION FROM Ga(As_{1-x}P_x) JUNCTIONS*. Applied Physics Letters, vol. 1, no. 4, pages 82–83, Décembre 1962. (Cité en pages vii et 20.)
- [Hong 2009] Chi-Chang Hong, Hyeyoung Ahn, Chen-Ying Wu et Shangjr Gwo. *Strong green photoluminescence from In_xGa_{1-x}N/GaN nanorod arrays*. Optics Express, vol. 17, no. 20, pages 17227–17233, Septembre 2009. (Cité en page 176.)
- [Hooper 2004] S.E. Hooper, M. Kauer, V. Bousquet, K. Johnson, J.M. Barnes et J. Heffernan. *InGaN multiple quantum well laser diodes grown by molecular beam epitaxy*. Electronics Letters, vol. 40, no. 1, page 33, 2004. (Cité en page 23.)

- [Horning 1989] R. D. Horning et B. L. Goldenberg. *Al_xGa_{1-x}N polarity determination by x-ray diffraction*. Applied Physics Letters, vol. 55, no. 17, pages 1721–1723, Octobre 1989. (Cité en page 92.)
- [Hu 2012] Qiang Hu, Tongbo Wei, Ruifei Duan, Jiankun Yang, Ziqiang Huo, Yiping Zeng et Shu Xu. *Polarity dependent structure and optical properties of freestanding GaN layers grown by hydride vapor phase epitaxy*. Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 15, no. 1, pages 15–19, Février 2012. (Cité en page 89.)
- [Huffaker 1998] D. L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O. B. Shchekin et D. G. Deppe. *1.3 μm room-temperature GaAs-based quantum-dot laser*. Applied Physics Letters, vol. 73, no. 18, pages 2564–2566, Novembre 1998. (Cité en page 24.)
- [Humphreys 2007] C. J. Humphreys. *Does In form In-rich clusters in InGaN quantum wells?* Philosophical Magazine, vol. 87, no. 13, pages 1971–1982, 2007. (Cité en page 170.)
- [Humphreys 2008] Colin J. Humphreys. *Solid-state lighting*. Mrs Bulletin, vol. 33, no. 4, pages 459–470, Avril 2008. WOS :000254373000039. (Cité en pages v, 21 et 22.)
- [IEA 2006] IEA. *Light’s labour’s lost*. International Energy Agency, 2006. (Cité en page v.)
- [Iizuka 2000] Norio Iizuka, Kei Kaneko, Nobuo Suzuki, Takashi Asano, Susumu Noda et Osamu Wada. *Ultrafast intersubband relaxation (?150 fs) in Al-GaN/GaN multiple quantum wells*. Applied Physics Letters, vol. 77, no. 5, pages 648–650, Juillet 2000. (Cité en page 23.)
- [Ilahi 2006] B Ilahi, B Salem, V Aimez, L Sfaxi, H Maaref et D Morris. *Post-growth engineering of InAs/GaAs quantum dots’ band-gap using proton implantation and annealing*. Nanotechnology, vol. 17, no. 15, pages 3707–3709, Août 2006. (Cité en page 112.)
- [Jaklevic 1977] J. Jaklevic, J.A. Kirby, M.P. Klein, A.S. Robertson, G.S. Brown et P. Eisenberger. *Fluorescence detection of exafs : Sensitivity enhancement for dilute species and thin films*. Solid State Communications, vol. 23, no. 9, pages 679–682, Septembre 1977. (Cité en page 189.)
- [Jalabert 2005] D. Jalabert, J. Coraux, H. Renevier, B. Daudin, M.-H. Cho, K. B. Chung, D. W. Moon, J. M. Llorens, N. Garro, A. Cros et A. García-Cristóbal. *Deformation profile in GaN quantum dots : Medium-energy ion scattering experiments and theoretical calculations*. Physical Review B, vol. 72, no. 11, page 115301, 2005. (Cité en page 166.)
- [Joly 2001] Y. Joly. *X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation*. Physical Review B, vol. 63, no. 12, page 125120, Mars 2001. (Cité en pages 69 et 204.)
- [Joly 2009] Y Joly, O Bunău, J E Lorenzo, R M Galéra, S Grenier et B Thompson. *Self-consistency, spin-orbit and other advances in the FDMNES code*

- to simulate XANES and RXD experiments.* Journal of Physics : Conference Series, vol. 190, page 012007, Novembre 2009. (Cité en page 69.)
- [Joly 2012] Y. Joly, S. Matteo et O. Bun au. *Resonant X-ray diffraction : Basic theoretical principles.* The European Physical Journal - Special Topics, vol. 208, no. 1, pages 21–38, 2012. (Cité en pages 44, 69 et 204.)
- [Kachkanov 2006] V. Kachkanov, K. P. O’Donnell, R. W. Martin, J. F. W. Mosselmanns et S. Pereira. *Local structure of luminescent InGaN alloys.* Applied Physics Letters, vol. 89, no. 10, page 101908, 2006. (Cité en pages 84, 171 et 188.)
- [Kachkanov 2007] V. Kachkanov, K. P. O’Donnell, S. Pereira et R. W. Martin. *Localization of excitation in InGaN epilayers.* Philosophical Magazine, vol. 87, no. 13, pages 1999–2017, 2007. (Cité en pages 171, 188, 196, 198, 202, 204 et 215.)
- [Kan 2003] Shihai Kan, Taleb Mokari, Eli Rothenberg et Uri Banin. *Synthesis and size-dependent properties of zinc-blende semiconductor quantum rods.* Nature Materials, vol. 2, no. 3, pages 155–158, Mars 2003. (Cité en page 23.)
- [Karle 1980] Jerome Karle. *Some developments in anomalous dispersion for the structural investigation of macromolecular systems in biology.* International Journal of Quantum Chemistry, vol. 18, no. S7, page 357–367, 1980. (Cité en pages 61, 62, 96 et 132.)
- [Katcho 2011] N. A. Katcho, M.-I. Richard, M. G. Proietti, H. Renevier, C. Leclere, V. Favre-Nicolin, J. J. Zhang et G. Bauer. *Composition and strain of Ge domes on Si(001) close to the dome/substrate interface.* Europhysics Letters, vol. 93, no. 6, page 66004, Mars 2011. (Cité en page 61.)
- [Katsikini 2003] M. Katsikini, E.C. Paloura, F. Boscherini, F. D’Acapito, C.B. Liouatas et D. Doppalapudi. *Microstructural characterization of In_xGa_{1-x}N MBE samples.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 200, no. 0, pages 114–119, Janvier 2003. (Cité en pages 188 et 215.)
- [Kazimirov 1998] A. Kazimirov, G. Scherb, J. Zegenhagen, T.-L. Lee, M. J. Bedzyk, M. K. Kelly, H. Angerer et O. Ambacher. *Polarity determination of a GaN thin film on sapphire (0001) with x-ray standing waves.* Journal of Applied Physics, vol. 84, page 1703, 1998. (Cité en page 90.)
- [Kent 2001] P. R. C. Kent et Alex Zunger. *Carrier localization and the origin of luminescence in cubic InGaN alloys.* Applied Physics Letters, vol. 79, no. 13, pages 1977–1979, Septembre 2001. (Cité en pages 171 et 215.)
- [Kikuchi 2004] Akihiko Kikuchi, Mizue Kawai, Makoto Tada et Katsumi Kishino. *InGaN/GaN Multiple Quantum Disk Nanocolumn Light-Emitting Diodes Grown on (111) Si Substrate.* Japanese Journal of Applied Physics, vol. 43, no. 12A, pages L1524–L1526, 2004. (Cité en page 24.)
- [Kim 1997] Kwiseon Kim, Walter R. L. Lambrecht, Benjamin Segall et Mark van Schilfgaarde. *Effective masses and valence-band splittings in GaN and AlN.*

- Physical Review B, vol. 56, no. 12, pages 7363–7375, Septembre 1997. (Cité en page 15.)
- [Kim 2006] Jae Wook Kim, G. Hugh Song et Jhang W. Lee. *Observation of minority-carrier traps in InGaN/GaN multiple-quantum-well light-emitting diodes during deep-level transient spectroscopy measurements*. Applied Physics Letters, vol. 88, no. 18, pages 182103–182103–3, Mai 2006. (Cité en page 216.)
- [Kirkpatrick 1973] Scott Kirkpatrick. *Percolation and Conduction*. Reviews of Modern Physics, vol. 45, no. 4, pages 574–588, Octobre 1973. (Cité en page 217.)
- [Kittel 1971] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 1971. (Cité en pages 10 et 54.)
- [Klein 1997] David L. Klein, Richard Roth, Andrew K. L. Lim, A. Paul Alivisatos et Paul L. McEuen. *A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal*. Nature, vol. 389, no. 6652, pages 699–701, Octobre 1997. (Cité en page 24.)
- [Knox 1963] Robert S Knox. *Theory of excitons*. Academic Press, New York, 1963. (Cité en pages 2 et 15.)
- [Kondow 1996] Masahiko Kondow, Kazuhisa Uomi, Atsuko Niwa, Takeshi Kitatani, Seiji Watahiki et Yoshiaki Yazawa. *GaInNAs : A Novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 35, no. Part 1, No. 2B, pages 1273–1275, 1996. (Cité en page 23.)
- [Kong 2011] X. Kong, J. Ristić, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja et A. Trampert. *Polarity determination by electron energy-loss spectroscopy : application to ultra-small III-nitride semiconductor nanocolumns*. Nanotechnology, vol. 22, no. 41, page 415701, Octobre 2011. (Cité en page 108.)
- [Koppens 2005] F. H. L. Koppens, J. A. Folk, J. M. Elzerman, R. Hanson, L. H. Willems van Beveren, I. T. Vink, H. P. Tranitz, W. Wegscheider, L. P. Kouwenhoven et L. M. K. Vandersypen. *Control and Detection of Singlet-Triplet Mixing in a Random Nuclear Field*. Science, vol. 309, no. 5739, pages 1346–1350, Août 2005. (Cité en page 24.)
- [Kossel 1920] W. Kossel. *Zum Bau der Röntgenspektren*. Zeitschrift für Physik, vol. 1, no. 1, pages 119–134, Février 1920. (Cité en page 56.)
- [Kresse 1993] G. Kresse et J. Hafner. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Physical Review B, vol. 47, no. 1, pages 558–561, Janvier 1993. (Cité en pages 84 et 204.)
- [Kresse 1996] G. Kresse et J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, vol. 54, no. 16, pages 11169–11186, Octobre 1996. (Cité en pages 84 et 204.)
- [Kronig 1931] R. de L. Kronig. *Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren*. Zeitschrift für Physik, vol. 70, no. 5-6, pages 317–323, Mai 1931. (Cité en page 56.)

- [Kuball 1999] M. Kuball, F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, H. Sands, D. N. Batchelder, S. Clur et O. Briot. *Degradation of AlGa_N during high-temperature annealing monitored by ultraviolet Raman scattering*. Applied Physics Letters, vol. 74, no. 4, pages 549–551, Janvier 1999. (Cité en page 167.)
- [Kuroda 2004] T. Kuroda, T. Yabushita, T. Kosuge, A. Tackeuchi, K. Taniguchi, T. Chinone et N. Horio. *Subpicosecond exciton spin relaxation in GaN*. Applied Physics Letters, vol. 85, no. 15, pages 3116–3118, Octobre 2004. (Cité en page 16.)
- [Kuykendall 2004] Tevye Kuykendall, Peter J. Pauzaskie, Yanfeng Zhang, Joshua Goldberger, Donald Sirbuly, Jonathan Denlinger et Peidong Yang. *Crystallographic alignment of high-density gallium nitride nanowire arrays*. Nat Mater, vol. 3, no. 8, pages 524–528, 2004. (Cité en page 80.)
- [Lamberti 2013] Carlo Lamberti et Giovanni Agostini. Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures. Elsevier, Amsterdam ; Oxford, 2nd ed.  dition, 2013. (Cité en pages 27, 144 et 181.)
- [Landr  2009] O Landr , C Bougerol, H Renevier et B Daudin. *Nucleation mechanism of GaN nanowires grown on (111) Si by molecular beam epitaxy*. Nanotechnology, vol. 20, page 415602, Octobre 2009. (Cité en pages 108 et 220.)
- [Largeau 2012] Ludovic Largeau, Elisabeth Galopin, Noelle Gogneau, Laurent Travers, Frank Glas et Jean-Christophe Harmand. *N-Polar GaN Nanowires Seeded by Al Droplets on Si(111)*. Crystal Growth & Design, vol. 12, no. 6, pages 2724–2729, Juin 2012. (Cité en page 108.)
- [Leclere 2013] C. Leclere, V. Fellmann, C. Bougerol, D. Cooper, B. Gayral, M. G. Proietti, H. Renevier et B. Daudin. *Strain assisted inter-diffusion in GaN/AlN quantum dots*. Journal of Applied Physics, vol. 113, no. 3, pages 034311–034311–10, Janvier 2013. (Cité en page 61.)
- [Li 2000] Dongsheng Li, M. Sumiya, K. Yoshimura, Y. Suzuki, Y. Fukuda et S. Fuke. *Characteristics of the GaN Polar Surface during an Etching Process in KOH Solution*. physica status solidi (a), vol. 180, no. 1, pages 357–362, Juillet 2000. (Cité en pages 89, 90 et 106.)
- [Li 2001] Dongsheng Li, M. Sumiya, S. Fuke, Deren Yang, Duanlin Que, Y. Suzuki et Y. Fukuda. *Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by x-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Applied Physics, vol. 90, no. 8, pages 4219–4223, Octobre 2001. (Cité en pages 90 et 106.)
- [Limbach 2011] F. Limbach, T. Gotschke, T. Stoica, R. Calarco, E. Sutter, J. Ciston, R. Cusco, L. Artus, S. Kremling, S. Hoffling, L. Worschech et D. Grunzacher. *Structural and optical properties of InGa_N-Ga_N nanowire heterostructures grown by molecular beam epitaxy*. Journal of Applied Physics, vol. 109, page 014309, 2011. (Cité en page 91.)

- [Liu 2005] Jifeng Liu, Jurgen Michel, Wojciech Giziewicz, Dong Pan, Kazumi Wada, Douglas D. Cannon, Samerkhay Jongthammanurak, David T. Danielson, Lionel C. Kimerling, Jian Chen, F. Ömer Ilday, Franz X. Kärtner et John Yasaïtis. *High-performance, tensile-strained Ge p-i-n photodetectors on a Si platform*. Applied Physics Letters, vol. 87, no. 10, pages 103501–103501–3, Août 2005. (Cité en page 17.)
- [Lorenz 2000] Christian D. Lorenz, Raechelle May et Robert M. Ziff. *Similarity of Percolation Thresholds on the HCP and FCC Lattices*. Journal of Statistical Physics, vol. 98, no. 3-4, pages 961–970, Février 2000. (Cité en page 217.)
- [Lorenz 2004] K. Lorenz, U. Wahl, E. Alves, S. Dalmaso, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, S. Ruffenach et O. Briot. *High-temperature annealing and optical activation of Eu-implanted GaN*. Applied Physics Letters, vol. 85, no. 14, pages 2712–2714, Octobre 2004. (Cité en page 118.)
- [Magalhães 2010] S. Magalhães, K. Lorenz, N. Franco, N. P Barradas, E. Alves, T. Monteiro, B. Amstatt, V. Fellmann et B. Daudin. *Effect of annealing on AlN/GaN quantum dot heterostructures : advanced ion beam characterization and X-ray study of low-dimensional structures*. Surface and Interface Analysis, vol. 42, no. 10-11, pages 1552–1555, Octobre 2010. (Cité en page 116.)
- [Marcet 2010] S. Marcet, C. Ouellet-Plamondon, G. Éthier-Majcher, P. Saint-Jean, R. André, J. F. Klem et S. Francoeur. *Charged excitons and biexcitons bound to isoelectronic centers*. Physical Review B, vol. 82, no. 23, page 235311, Décembre 2010. (Cité en page 18.)
- [Mattila 1999] T. Mattila et Alex Zunger. *Predicted bond length variation in wurtzite and zinc-blende InGaN and AlGaN alloys*. Journal of Applied Physics, vol. 85, no. 1, page 160, 1999. (Cité en page 84.)
- [Meneghini 2009] Carlo Meneghini, Federico Boscherini, Luca Pasquini et Hubert Renevier. *Diffraction anomalous fine structure study of iron/iron oxide nanoparticles*. Journal of Applied Crystallography, vol. 42, pages 642–648, Juillet 2009. (Cité en page 61.)
- [Metzger 2008] Till Hartmut Metzger, Vincent Favre-Nicolin, Gilles Renaud, Hubert Renevier et T.U. Schulli. *Chapter 10 : Nanostructures in the light of synchrotron radiation : surface-sensitive X-ray techniques and anomalous scattering*. In Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures. Elsevier, Amsterdam ; ;Oxford, 1st ed. édition, 2008. (Cité en page 61.)
- [Meyer 1999] Dirk C. Meyer, Kurt Richter, Hans Georg Krane, Wolfgang Morgenroth et Peter Paufler. *Determination of polarity in noncentrosymmetric layer/substrate systems*. Journal of Applied Crystallography, vol. 32, pages 854–858, Octobre 1999. (Cité en page 92.)
- [Miyanaga 2007] Takafumi Miyanaga, Takashi Azuhata, Shigenobu Matsuda, Yoshikazu Ishikawa, Shinya Sasaki, Tomoya Uruga, Hajime Tanida, Shigefusa F. Chichibu et Takayuki Sota. *Atomic distribution in In_xGa_{1-x}N single*

- quantum wells studied by extended x-ray absorption fine structure*. Physical Review B, vol. 76, no. 3, page 035314, Juillet 2007. (Cité en pages 171, 188, 202, 204, 215 et 216.)
- [Mori 2012] Y. Mori, M. Imade, K. Murakami, H. Takazawa, H. Imabayashi, Y. Todoroki, K. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Kitaoka et T. Sasaki. *Growth of bulk GaN crystal by Na flux method under various conditions*. Journal of Crystal Growth, vol. 350, no. 1, pages 72–74, Juillet 2012. (Cité en page 167.)
- [Mott 1956] N. F. Mott. *ON THE TRANSITION TO METALLIC CONDUCTION IN SEMICONDUCTORS*. Canadian Journal of Physics, vol. 34, no. 12A, pages 1356–1368, Décembre 1956. (Cité en page 216.)
- [Mukai 1999] Kohki Mukai, Mitsuru Sugawara, R.K. Willardson et Eicke R. Weber. *Chapter 5 The Photon Bottleneck Effect in Quantum Dots*. In Self-Assembled InGaAs/GaAs Quantum Dots, volume Volume 60, pages 209–239. Elsevier, 1999. (Cité en page 112.)
- [Nakamura 1992] Shuji Nakamura, Naruhito Iwasa, Masayuki Senoh et Takashi Mukai. *Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 31, no. Part 1, No. 5A, pages 1258–1266, 1992. (Cité en page 20.)
- [Nakamura 1994] S. Nakamura, T. Mukai et M. Senoh. *Candela-Class High-Brightness Ingan/Algan Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes*. Applied Physics Letters, vol. 64, no. 13, pages 1687–1689, Mars 1994. WOS :A1994ND58300031. (Cité en pages 20, 23 et 214.)
- [Nakamura 2000] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Shin-ichi Nagahama, Naruhito Iwasa, Toshio Matsushita et Takashi Mukai. *Blue InGaN-based laser diodes with an emission wavelength of 450 nm*. Applied Physics Letters, vol. 76, no. 1, pages 22–24, Janvier 2000. (Cité en page 20.)
- [Natoli 1980] C. R. Natoli, D. K. Misemer, S. Doniach et F. W. Kutzler. *First-principles calculation of x-ray absorption-edge structure in molecular clusters*. Physical Review A, vol. 22, no. 3, pages 1104–1108, Septembre 1980. (Cité en page 68.)
- [Newville 1993] M. Newville, P. Liviņš, Y. Yacoby, J. J. Rehr et E. A. Stern. *Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb : A comparison of theory and experiment*. Physical Review B, vol. 47, no. 21, pages 14126–14131, Juin 1993. (Cité en page 199.)
- [Newville 2001] Matthew Newville. *IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting*. Journal of Synchrotron Radiation, vol. 8, no. 2, pages 322–324, Mars 2001. (Cité en pages 71 et 158.)
- [Ng 2003] Hock M. Ng, Wolfgang Parz, Nils G. Weimann et Aref Chowdhury. *Patterning GaN Microstructures by Polarity-Selective Chemical Etching*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 42, no. Part 2, No. 12A, pages L1405–L1407, 2003. (Cité en page 107.)

- [Nishikawa 1928] Shoji Nishikawa et Kyûzi Matukawa. *Hemihedry of Zincblende and X-Ray Reflexion*. Proceedings of the Imperial Academy, vol. 4, no. 3, pages 96–97, Juin 1928. (Cité en page 91.)
- [Niu 2012] Xiaobin Niu, Gerald B. Stringfellow, Young-Ju Lee et Feng Liu. *Simulation of self-assembled compositional core-shell structures in $In_xGa_{1-x}N$ nanowires*. Physical Review B, vol. 85, no. 16, page 165316, Avril 2012. (Cité en page 214.)
- [Nogales 2006] E. Nogales, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, K. Lorenz, E. Alves, S. Ruffenach et O. Briot. *Failure mechanism of AlN nanocaps used to protect rare earth-implanted GaN during high temperature annealing*. Applied Physics Letters, vol. 88, no. 3, pages 031902–031902–3, Janvier 2006. (Cité en page 118.)
- [Northrup 2000] John E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra et A. R. Smith. *Structure of GaN(0001) : The laterally contracted Ga bilayer model*. Physical Review B, vol. 61, no. 15, pages 9932–9935, Avril 2000. (Cité en page 89.)
- [O'Donnell 1999a] K. P. O'Donnell, R. W. Martin et P. G. Middleton. *Origin of Luminescence from InGaN Diodes*. Physical Review Letters, vol. 82, no. 1, pages 237–240, Janvier 1999. (Cité en pages 170 et 214.)
- [O'Donnell 1999b] K. P. O'Donnell, R. W. Martin, M. E. White, J. F. W. Mosselmanns et Qixin Guo. *Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) of InN and InGaN*. physica status solidi (b), vol. 216, no. 1, pages 151–156, Novembre 1999. (Cité en page 170.)
- [Palacios 2000] T. Palacios, F. Calle, M. Varela, C. Ballesteros, E. Monroy, F. B. Naranjo, M. A. Sánchez-García, E. Calleja et E. Muñoz. *Wet etching of GaN grown by molecular beam epitaxy on Si(111)*. Semiconductor Science and Technology, vol. 15, no. 10, page 996, Octobre 2000. (Cité en pages 90 et 106.)
- [Pascarelli 2006] S. Pascarelli, O. Mathon, M. Muñoz, T. Mairs et J. Susini. *Energy-dispersive absorption spectroscopy for hard-X-ray micro-XAS applications*. Journal of Synchrotron Radiation, vol. 13, no. 5, pages 351–358, Août 2006. (Cité en page 57.)
- [Pelant 2012] Ivan Pelant et Jan Valenta. *Chapter 7 - Luminescence of excitons*. In Luminescence Spectroscopy of Semiconductors. Oxford University Press, Février 2012. (Cité en pages 6, 18 et 216.)
- [Petta 2005] J. R. Petta, A. C. Johnson, J. M. Taylor, E. A. Laird, A. Yacoby, M. D. Lukin, C. M. Marcus, M. P. Hanson et A. C. Gossard. *Coherent Manipulation of Coupled Electron Spins in Semiconductor Quantum Dots*. Science, vol. 309, no. 5744, pages 2180–2184, Septembre 2005. (Cité en page 24.)
- [Pettifer 2005] Robert F. Pettifer, Olivier Mathon, Sakura Pascarelli, Michael D. Croke et Michael R. J. Gibbs. *Measurement of femtometre-scale atomic displacements by X-ray absorption spectroscopy*. Nature, vol. 435, no. 7038, pages 78–81, Mai 2005. PMID : 15875018. (Cité en page 57.)

- [Pickering 1993] Ingrid J. Pickering, Michael Sansone, James Marsch et Graham N. George. *Diffraction anomalous fine structure : a new technique for probing local atomic environment*. Journal of the American Chemical Society, vol. 115, no. 14, pages 6302–6311, Juillet 1993. (Cité en page 61.)
- [Piskorska-Hommel 2009] E. Piskorska-Hommel, Th Schmidt, M. Siebert, T. Yamaguchi, D. Hommel, J. Falta et J. O Cross. *Local structure of uncapped and capped InGaN/GaN quantum dots*. Journal of Synchrotron Radiation, vol. 16, no. 4, pages 494–497, Juillet 2009. (Cité en page 84.)
- [Ponce 1996] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders et J. W. Steeds. *Determination of lattice polarity for growth of GaN bulk single crystals and epitaxial layers*. Applied Physics Letters, vol. 69, no. 3, pages 337–339, Juillet 1996. (Cité en pages 89 et 90.)
- [Proietti 1999] M. G. Proietti, H. Renevier, J. L. Hodeau, J. García, J. F. B erar et P. Wolfers. *Diffraction-anomalous-fine-structure spectroscopy applied to the study of III-V strained semiconductors*. Physical Review B, vol. 59, no. 8, page 5479, Février 1999. (Cité en pages 31, 61, 64, 148 et 158.)
- [Radtke 2010] G. Radtke, M. Couillard, G. A. Botton, D. Zhu et C. J. Humphreys. *Scanning transmission electron microscopy investigation of the Si(111)/AlN interface grown by metalorganic vapor phase epitaxy*. Applied Physics Letters, vol. 97, page 251901, 2010. (Cité en page 108.)
- [Ravel 2005] B. Ravel et M. Newville. *ATHENA , ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*. Journal of Synchrotron Radiation, vol. 12, no. 4, pages 537–541, Juin 2005. (Cité en pages 71 et 199.)
- [Renard 2009] J. Renard, R. Songmuang, G. Tourbot, C. Bougerol, B. Daudin et B. Gayral. *Evidence for quantum-confined Stark effect in GaN/AlN quantum dots in nanowires*. Physical Review B, vol. 80, no. 12, page 121305, 2009. (Cité en page 91.)
- [Renevier 1997] H. Renevier, J. L. Hodeau, P. Wolfers, S. Andrieu, J. Weigelt et R. Frahm. *Selective Study of Fe Atoms at the Interfaces of an Fe/Ir(100) Superlattice by means of Diffraction Anomalous Fine Structure*. Physical Review Letters, vol. 78, no. 14, page 2775, Avril 1997. (Cité en page 141.)
- [Renevier 2003] H. Renevier, S. Grenier, S. Arnaud, J. F. B erar, B. Caillot, J. L. Hodeau, A. Letoublon, M. G. Proietti et B. Ravel. *Diffraction anomalous fine-structure spectroscopy at beamline BM2 at the European Synchrotron Radiation Facility*. Journal of Synchrotron Radiation, vol. 10, no. 6, pages 435–444, Octobre 2003. (Cité en pages 61 et 103.)
- [Richard 2009] M.-I. Richard, N. A. Katcho, M. G. Proietti, H. Renevier, V. Favre-Nicolin, Z. Zhong, G. Chen, M. Stoffel, O. Schmidt, G. Renaud, T. U. Sch ulli et G. Bauer. *Structural properties of Ge/Si(001) nano-islands by diffraction anomalous fine structure and multiwavelength anomalous diffraction*. The

- European Physical Journal - Special Topics, vol. 167, no. 1, pages 3–10, Février 2009. (Cité en page 61.)
- [Röntgen 1896] W. C. Röntgen. *On a new kind of rays*. Nature, vol. 53, page 274, 1896. (Cité en page ix.)
- [Rouviere 1998] J. L. Rouviere, J. L. Weyher, M. Seelmann-Eggebert et S. Porowski. *Polarity determination for GaN films grown on (0001) sapphire and high-pressure-grown GaN single crystals*. Applied Physics Letters, vol. 73, no. 5, pages 668–670, Août 1998. (Cité en pages 90 et 106.)
- [Sanchez-Garcia 1998] M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F.J. Sanchez, F. Calle, E. Muñoz et R. Beresford. *The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN- and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si(1 1 1)*. Journal of Crystal Growth, vol. 183, no. 1-2, pages 23–30, Janvier 1998. (Cité en page 91.)
- [Sanguinetti 2008] S. Sanguinetti, T. Mano, A. Gerosa, C. Somaschini, S. Bietti, N. Koguchi, E. Grilli, M. Guzzi, M. Gurioli et M. Abbarchi. *Rapid thermal annealing effects on self-assembled quantum dot and quantum ring structures*. Journal of Applied Physics, vol. 104, no. 11, pages 113519–113519–5, 2008. (Cité en page 116.)
- [Sarigiannidou 2005] E. Sarigiannidou, E. Monroy, B. Daudin, J. L. Rouvière et A. D. Andreev. *Strain distribution in GaN/AlN quantum-dot superlattices*. Applied Physics Letters, vol. 87, page 203112, 2005. (Cité en page 166.)
- [Sasaki 1989] Satoshi Sasaki. Numerical tables of anomalous scattering factors calculated by the Cromer and Liberman's method. National Laboratory for High Energy Physics, *kō-enerugī butsurigaku kenkyūjo* édition, 1989. (Cité en pages 98 et 102.)
- [Sasaki 2007] Shinya Sasaki, Takafumi Miyanaga, Takashi Azuhata, Tomoya Uruga, Hajime Tanida, Shigefusa F. Chichibu et Takayuki Sota. *Local Structure around In Atoms in In_xGa_{1-x}N Multi-Quantum-Wells Studied by XAFS*. AIP Conference Proceedings, vol. 882, no. 1, pages 499–501, Février 2007. (Cité en pages 188 et 215.)
- [Sayers 1971] Dale E. Sayers, Edward A. Stern et Farrel W. Lytle. *New Technique for Investigating Noncrystalline Structures : Fourier Analysis of the Extended X-Ray—Absorption Fine Structure*. Physical Review Letters, vol. 27, no. 18, pages 1204–1207, Novembre 1971. (Cité en pages 57 et 68.)
- [Schumann 1991] B. Schumann. *Properties of indium phosphide. EMIS Datareviews Series no. 6, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London and New York 1991, 496 + XVIII Seiten, zahlreiche Tabellen und Literaturangaben, Sachwortverzeichnis, Preis £ 140, -, ISBN 0-85296-491-9*. Crystal Research and Technology, vol. 26, no. 8, page 1108–1108, 1991. (Cité en page 20.)
- [Seelmann-Eggebert 1997] M. Seelmann-Eggebert, J. L. Weyher, H. Obloh, H. Zimmermann, A. Rar et S. Porowski. *Polarity of (00.1) GaN epilayers grown on*

- a (00.1) sapphire*. Applied Physics Letters, vol. 71, page 2635, 1997. (Cité en pages 89 et 90.)
- [Sève 1997] L. Sève. *Diffraction magnétique résonante des rayons X. Applications aux multicouches et film minces*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 1997. (Cité en page 44.)
- [Siegbahn 1924] Manne Siegbahn. *Spektroskopie der röntgenstrahlen : Mit 119 abb.* J. Springer, 1924. (Cité en pages ix et 42.)
- [Smith 1997] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer et J. E. Northrup. *Reconstructions of the GaN(000-1) Surface*. Physical Review Letters, vol. 79, no. 20, pages 3934–3937, Novembre 1997. (Cité en page 90.)
- [Smith 1998] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer et J. E. Northrup. *Determination of wurtzite GaN lattice polarity based on surface reconstruction*. Applied Physics Letters, vol. 72, page 2114, 1998. (Cité en page 90.)
- [Snyder 1992] C. W. Snyder, J. F. Mansfield et B. G. Orr. *Kinetically controlled critical thickness for coherent islanding and thick highly strained pseudomorphic films of In_xGa_{1-x}As on GaAs(100)*. Physical Review B, vol. 46, no. 15, pages 9551–9554, Octobre 1992. (Cité en page 112.)
- [Stampfl 1999] C. Stampfl et C. G. Van de Walle. *Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation*. Physical Review B, vol. 59, no. 8, pages 5521–5535, Février 1999. (Cité en page 205.)
- [Stevenson 1989] Andrew W. Stevenson, Stephen W. Wilkins, Mark S. Kwietniak et Geoff N. Pain. *Polarity determination of single-crystal epitaxial layers by x-ray diffraction*. Journal of Applied Physics, vol. 66, page 4198, 1989. (Cité en page 92.)
- [Stragier 1992] H. Stragier, J. O. Cross, J. J. Rehr, Larry B. Sorensen, C. E. Bouldin et J. C. Woicik. *Diffraction anomalous fine structure : A new x-ray structural technique*. Physical Review Letters, vol. 69, no. 21, pages 3064–3067, Novembre 1992. (Cité en pages 61 et 65.)
- [Sugahara 1998] Tomoya Sugahara, Hisao Sato, Maosheng Hao, Yoshiki Naoi, Satoshi Kurai, Satoru Tottori, Kenji Yamashita, Katsushi Nishino, Linda T. Romano et Shiro Sakai. *Direct Evidence that Dislocations are Non-Radiative Recombination Centers in GaN*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 37, no. Part 2, No. 4A, pages L398–L400, 1998. (Cité en page 11.)
- [Sumiya 2000] M. Sumiya, K. Yoshimura, K. Ohtsuka et S. Fuke. *Dependence of impurity incorporation on the polar direction of GaN film growth*. Applied Physics Letters, vol. 76, no. 15, pages 2098–2100, Avril 2000. (Cité en page 89.)
- [Sumiya 2004] Sumiya et S. Fuke. *Review of polarity determination and control of GaN*. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, vol. 9, page 1, 2004. (Cité en page 90.)

- [Sze 2006] Simon M. Sze et Kwok K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, Novembre 2006. (Cité en page 20.)
- [Takayama 2000] Toru Takayama, Masaaki Yuri, Kunio Itoh, Takaaki Baba et James S Harris. *Theoretical analysis of unstable two-phase region and microscopic structure in wurtzite and zinc-blende InGaN using modified valence force field model*. *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 2, pages 1104–1110, Juillet 2000. (Cité en page 84.)
- [Tampo 2005] H. Tampo, P. Fons, A. Yamada, K.-K. Kim, H. Shibata, K. Matsu- bara, S. Niki, H. Yoshikawa et H. Kanie. *Determination of crystallographic polarity of ZnO layers*. *Applied Physics Letters*, vol. 87, page 141904, 2005. (Cité en page 92.)
- [Templeton 1982] D. H. Templeton et L. K. Templeton. *X-ray dichroism and polarized anomalous scattering of the uranyl ion*. *Acta Crystallographica Section A*, vol. 38, no. 1, pages 62–67, Janvier 1982. (Cité en page 60.)
- [Tersoff 1996] J. Tersoff, C. Teichert et M. G. Lagally. *Self-Organization in Growth of Quantum Dot Superlattices*. *Physical Review Letters*, vol. 76, no. 10, pages 1675–1678, Mars 1996. (Cité en page 114.)
- [Tong 2004] Song Tong, Fei Liu, A. Khitun, K. L Wang et J. L Liu. *Tunable normal incidence Ge quantum dot midinfrared detectors*. *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 1, pages 773–776, Juillet 2004. (Cité en page 112.)
- [Tourbot 2011] G Tourbot, C Bougerol, A Grenier, M Den Hertog, D Sam-Giao, D Cooper, P Gilet, B Gayral et B Daudin. *Structural and optical properties of InGaN/GaN nanowire heterostructures grown by PA-MBE*. *Nanotechnology*, vol. 22, page 075601, Février 2011. (Cité en pages 91, 172, 174, 175, 176, 214 et 215.)
- [Tourbot 2012] Gabriel Tourbot. *Croissance par épitaxie par jets moléculaires, et détermination des propriétés structurales et optiques de nanofils InGaN/GaN*. PhD thesis, Université de Grenoble, Juin 2012. (Cité en page 25.)
- [Tribu 2008] Adrien Tribu, Gregory Sallen, Thomas Aichele, Re ?gis Andre ?, Jean-Philippe Poizat, Catherine Bougerol, Serge Tatarenko et Kuntheak Kheng. *A High-Temperature Single-Photon Source from Nanowire Quantum Dots*. *Nano Letters*, vol. 8, no. 12, pages 4326–4329, Décembre 2008. (Cité en page 24.)
- [Tsao 2010] J. Y. Tsao, H. D. Saunders, J. R. Creighton, M. E. Coltrin et J. A. Simmons. *Solid-state lighting : an energy-economics perspective*. *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, no. 35, page 354001, Septembre 2010. (Cité en page v.)
- [Vurgaftman 2001] I. Vurgaftman, J. R Meyer et L. R Ram-Mohan. *Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys*. *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, pages 5815–5875, Juin 2001. (Cité en pages 9, 15 et 82.)

- [Waasmaier 1995] D. Waasmaier et A. Kirfel. *New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions*. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, vol. 51, pages 416–431, Mai 1995. (Cité en pages 98 et 102.)
- [Wan 2001] J. Wan, Y. H Luo, Z. M Jiang, G. Jin, J. L Liu, Kang L Wang, X. Z Liao et J. Zou. *Ge/Si interdiffusion in the GeSi dots and wetting layers*. Journal of Applied Physics, vol. 90, no. 8, pages 4290–4292, Octobre 2001. (Cité en page 112.)
- [Wang 2001] Lin-Wang Wang. *Calculations of carrier localization in $In_xGa_{1-x}N$* . Physical Review B, vol. 63, no. 24, page 245107, Juin 2001. (Cité en pages 171 et 215.)
- [Wang 2005] Z. T. Wang, Y. Yamada-Takamura, Y. Fujikawa, T. Sakurai et Q. K. Xue. *Atomistic study of GaN surface grown on Si(111)*. Applied Physics Letters, vol. 87, page 032110, 2005. (Cité en page 90.)
- [Wang 2008] Q. Wang, T. Wang, J. Bai, A. G. Cullis, P. J. Parbrook et F. Ranalli. *Influence of annealing temperature on optical properties of InGaN quantum dot based light emitting diodes*. Applied Physics Letters, vol. 93, no. 8, pages 081915–081915–3, Ao t 2008. (Cité en page 116.)
- [Wei 2011] Jiandong Wei, Richard Neumann, Xue Wang, Shunfeng Li, S nke F ndling, Stephan Merzsch, Mohamed A. M. Al-Suleiman,  nsal S kmen, Hergo H. Wehmann et Andreas Waag. *Polarity analysis of GaN nanorods by photo-assisted Kelvin probe force microscopy*. physica status solidi (c), vol. 8, no. 7–8, page 2157–2159, 2011. (Cité en page 90.)
- [Welser 1997] J.J. Welser, S. Tiwari, S. Rishton, K.Y. Lee et Y. Lee. *Room temperature operation of a quantum-dot flash memory*. IEEE Electron Device Letters, vol. 18, no. 6, pages 278–280, 1997. (Cité en page 24.)
- [Wojdyr 2010] Marcin Wojdyr. *Fityk : a general-purpose peak fitting program*. Journal of Applied Crystallography, vol. 43, no. 5, pages 1126–1128, Septembre 2010. (Cité en page 130.)
- [Wood 2008] Jonathan Wood. *The top ten advances in materials science*. Materials Today, vol. 11, no. 1–2, pages 40–45, Janvier 2008. (Cité en page 3.)
- [Wright 1997] A. F. Wright. *Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN*. Journal of Applied Physics, vol. 82, no. 6, pages 2833–2839, Septembre 1997. WOS :A1997XX99600016. (Cité en page 11.)
- [Wu 2003] Xingyong Wu, Hongjian Liu, Jianquan Liu, Kari N Haley, Joseph A Treadway, J Peter Larson, Nianfeng Ge, Frank Peale et Marcel P Bruchez. *Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots*. Nature biotechnology, vol. 21, no. 1, pages 41–46, Janvier 2003. PMID : 12459735. (Cité en page 24.)
- [Xu 1998] S. J. Xu, X. C. Wang, S. J. Chua, C. H. Wang, W. J. Fan, J. Jiang et X. G. Xie. *Effects of rapid thermal annealing on structure and luminescence*

- of self-assembled InAs/GaAs quantum dots*. Applied Physics Letters, vol. 72, no. 25, pages 3335–3337, Juin 1998. (Cité en page 116.)
- [Xu 2006] Bing-She Xu, Lei-Ying Zhai, Jian Liang, Shu-Fang Ma, Hu-Sheng Jia et Xu-Guang Liu. *Synthesis and characterization of high purity GaN nanowires*. Journal of Crystal Growth, vol. 291, no. 1, pages 34–39, Mai 2006. (Cité en page 91.)
- [Yan 2009] Ruoxue Yan, Daniel Gargas et Peidong Yang. *Nanowire photonics*. Nature Photonics, vol. 3, no. 10, pages 569–576, Octobre 2009. (Cité en page 24.)
- [Yoshikawa 2002] A Yoshikawa et K Xu. *Polarity selection process and polarity manipulation of GaN in MOVPE and RF-MBE growth*. Thin Solid Films, vol. 412, no. 1-2, pages 38–43, Juin 2002. (Cité en page 90.)
- [Yoshizawa 1997] Masaki Yoshizawa, Akihiko Kikuchi, Masashi Mori, Nobuhiko Fujita et Katsumi Kishino. *Growth of Self-Organized GaN Nanostructures on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ by RF-Radical Source Molecular Beam Epitaxy*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 36, pages L459–L462, Avril 1997. (Cité en page 91.)
- [Zhang 2000] Yifei Zhang, I. P. Smorchkova, C. R. Elsass, Stacia Keller, James P. Ibbetson, Steven Denbaars, Umesh K. Mishra et Jasprit Singh. *Charge control and mobility in AlGaIn/GaN transistors : Experimental and theoretical studies*. Journal of Applied Physics, vol. 87, no. 11, pages 7981–7987, Juin 2000. (Cité en page 23.)
- [Zhang 2009] J. J Zhang, A. Rastelli, H. Groiss, J. Tersoff, F. Schäffler, O. G Schmidt et G. Bauer. *Shaping site-controlled uniform arrays of SiGe/Si(001) islands by in situ annealing*. Applied Physics Letters, vol. 95, no. 18, pages 183102–183102–3, Novembre 2009. (Cité en page 112.)
- [Zheng 2001] Jin-Cheng Zheng, Hui-Qiong Wang, A. T. S. Wee et C. H. A. Huan. *Trends in bonding configuration at SiC/III–V semiconductor interfaces*. Applied Physics Letters, vol. 79, no. 11, pages 1643–1645, Septembre 2001. (Cité en pages 6 et 7.)
- [Zolper 1998] J. C. Zolper, J. Han, R. M. Biefeld, S. B. van Deusen, W. R. Wampler, D. J. Reiger, S. J. Pearton, J. S. Williams, H. H. Tan, R. F. Karlicek Jr et R. A. Stall. *Si-implantation activation annealing of GaN up to 1400°C*. Journal of Electronic Materials, vol. 27, no. 4, pages 179–184, Avril 1998. (Cité en page 118.)