Etude des modifications induites dans les semiconducteurs AlxGa1-xN par irradiation aux ions lourds de haute énergie

Florent Moisy

▶ **To cite this version:**

Florent Moisy. Etude des modifications induites dans les semiconducteurs AlxGa1-xN par irradiation aux ions lourds de haute énergie. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Caen Normandie, 2016. Français. NNT : . tel-01843596

HAL Id: tel-01843596
https://hal.science/tel-01843596

Submitted on 18 Jul 2018

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

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

Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : **Physique**

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Etude des modifications induites dans les semiconducteurs $Al_xGa_{1-x}N$ par irradiation aux ions lourds de haute énergie

Présentée et soutenue par
Florent MOISY

Thèse soutenue publiquement le : 13 Octobre 2016 devant le jury composé de		
Mme Marie-France Barthe	Directeur de Recherche CNRS, CEMHTI (Orléans)	Rapporteur
M. Ian Vickridge	Directeur de Recherche CNRS, INSP (Paris)	Rapporteur
M. Steve Donnelly	Professeur, University of Huddersfield (Angleterre)	Examinateur
Mme Marzia Carrada	Chargée de Recherche CNRS, CEMES (Toulouse)	Examinateur
M. Jean-Yves Duboz	Directeur de Recherche CNRS, CRHEA (Valbonne)	Président du jury
Mme Nathalie Moncoffre	Directeur de Recherche CNRS, IPNL (Villeurbane)	Examinateur
Mme Clara Grygiel	Ingénieur-Chercheur CEA, CIMAP (Caen)	Examinateur

Thèse dirigée par Isabelle Monnet (et co-encadrée par Clara Grygiel), **laboratoire CIMAP**

ED SIMEM

UNICAEN UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

CIMAP

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire CIMAP (CEA, CNRS, ENSICAEN, Université de Caen). Je tiens donc tout d'abord à remercier les deux directeurs successifs, Serge Bouffard et Amine Cassimi, pour leur accueil.

Je remercie également Marie-France Barthe et Ian Vickridge pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail de thèse, ainsi que Marzia Carrada, Nathalie Moncoffre, Steve Donnelly et Jean-Yves Duboz pour leur participation à ce jury.

Je voudrais remercier énormément ma directrice de thèse Isabelle Monnet, pour toute la confiance qu'elle m'a accordée durant ce travail, mais également ses conseils, sa rigueur scientifique, ses corrections, ainsi que sa gentillesse.

Un grand merci à Clara Grygiel, pour tout ce qu'elle m'a apporté durant ces trois années où elle m'a co-encadré. Son accompagnement et son aide dans les expériences ont très fortement contribué à la réussite de ce travail.

Merci également à Mamour Sall pour sa patience, ainsi que pour ses nombreuses corrections et réponses à mes questions.

Bien entendu, cette thèse est le résultat de trois ans de travail et de collaborations, auxquels ont contribué beaucoup de personnes. Je tiens à les en remercier chaleureusement. Je vais ici tenter d'en dresser une liste exhaustive, même s'il faudrait sans doute un second manuscrit pour citer tout le monde en détail. Je remercie donc :

— Emmanuel Balanzat pour sa précision, sa rigueur et ses connaissances très larges qui ont permis de surmonter bien des obstacles dans l'analyse des données.

— Xavier Portier pour la réalisation des clichés sur l'ARM, ainsi que ses corrections et idées sur le sujet. Sa contribution à ce travail est considérable.

— Michael Boisserie pour les expériences de spectroscopie Raman. Sa bonne humeur fait que c'est toujours un plaisir d'être en sa compagnie.
— Delphine Marie pour la préparation des échantillons pour le MET par FIB, mais également pour m'avoir formé à la méthode de préparation classique. Toujours disponible, son aide a été très précieuse dans la réussite de cette thèse.
— Marie-Pierre Chauvat, d'une rigueur et d'une motivation sans faille dans tout ce qui touche à la préparation d'échantillons pour la microscopie et les mesures AFM.
— Sophie Eve et Rosine Coq-Germanicus pour les expériences de nanoindentation ainsi que leur gentillesse.
— Patrick Simon pour ses incroyables connaissances sur le Raman (et scientifiques en général) et ses nombreuses explications.
— Bertrand Lacroix et Katharina Lorenz concernant les irradiations du GaN à basse énergie, ainsi que leurs remarques.
— Pierre Ruterana pour ses conseils et discussions sur la microscopie et les nitrures.
— Jacques Botsoa, concernant les premières expériences d'identification des défauts ponctuels par PAS.
— Xavier Larose et Richard Retoux, pour leur disponibilité et leur aide concernant le MET.
— Thierry Been et Toiammou Madi (pour le montage du dispositif CASIMIR en ligne), Jean-Marc Ramillion, ainsi que tous les membres de l'équipe technique du CIMAP qui s'assurent toujours du bon déroulement des expériences.
— L'ensemble du personnel technique du GANIL pour la production et le suivi des faisceaux d'ions lourds.

Bien entendu, un grand merci à Linda De Baeremaker, Lucie Bercker, Delphine Hashley ainsi que Christianne Malot pour leur aide dans les tâches administratives, ainsi qu'à Francis Levesque et Cédric Gendreau pour tout ce qui touche à l'informatique.

Je remercie également tous les post-docs, thésards et futurs thésards que j'ai côtoyé durant ces trois années : Basile Augé, Lucas Schwob, Charles Bourrin, Gabriel Muniz-

Vignoli, Mathieu Lalande, Rudy Delaunay, Pierre Salou, Alexis Ribet, Hichem Ben-Ammar, Florian Ehre, David Zanuttini, Clément Dubosc, Wael Iskandar, Arkadiusz Mika, Aditya Agnihotri, Lucile Dumont, Albert Minj, Jennifer Weimmerskirch-Aubatin, Thomas Langlinay, Christian Davesne et Elie Lattouf.

Merci également à tous les membres du CIMAP pour leur contribution, même indirecte, à ce travail, ainsi que leur formidable accueil.

Un petit mot pour remercier mes anciens enseignants, qu'ils soient de l'IUT, de l'Université et de l'ENSCI de Limoges, ainsi que mes anciens directeurs de stage, avec une pensée particulière pour Jacques Noudem, Nicolas Boscher et Jean-René Duclère, qui m'ont accompagné lors de mes premiers pas dans la recherche.

Une petite pensée également pour Martine Rameaux.

Enfin, je remercie énormément tous les membres de ma famille ainsi que Louise. Je leur dédie cette thèse, qui n'aurait jamais pu voir le jour sans leur aide et leur soutien.

Sommaire

Introduction **1**

1 Etat de l'art **5**

1.1 Contexte de l'étude 5

1.1.1 Quelques généralités sur la physique des semiconducteurs 5

1.1.2 Les semiconducteurs III-N 9

1.2 Généralités sur l'interaction ion-matière condensée 15

1.2.1 Pertes d'énergie par chocs nucléaires 17

1.2.2 Pertes d'énergie par excitations électroniques 20

1.3 Endommagement des nitrures sous irradiation 23

1.3.1 Cas de l'AlN 23

1.3.2 Cas du GaN 31

1.3.3 Alliages $Al_xGa_{1-x}N$ 39

1.3.4 Conclusion 43

2 Partie experimentale **45**

2.1 Expériences d'irradiation 45

2.1.1 Conditions d'irradiation 45

2.1.2 Le dispositif CASIMIR en ligne 49

2.2 Techniques de caractérisation 50

2.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible 51

2.2.2 Microscopie à Force Atomique (AFM) 53

2.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman 54

2.2.4 Microscopie Electronique en Transmissin (MET) 56
2.2.5 Diffraction des rayons X (DRX) 60

3 Caractérisation des matériaux non irradiés 61

3.1 AlN 61
3.2 GaN 64
3.3 Alliages $Al_xGa_{1-x}N$ 67
3.4 Conclusion 71

4 Modifications induites par l'irradiation dans le GaN 73

4.1 Spectroscopie d'absorption optique 73
4.2 Analyses microscopiques 77
4.2.1 MET 77
4.2.2 AFM 96
4.3 Spectroscopie Raman 102
4.4 Diffraction des rayons X 109
4.5 Discussion 113

5 Modifications induites par l'irradiation dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ 129

5.1 Etudes MET 130
5.2 Spectroscopie d'absorption optique 134
5.3 Discussion 137
5.4 Conclusion générale sur les alliages 148

Conclusion 151

Production scientifique 155

A Expérience d'irradiation 159

B Préparation des échantillons pour le MET 163

C Influence des traces sur la diffusion Rayleigh 167

D Nanoindentation sur le GaN irradié **169**

E Centres colorés dans le saphir **175**

F Spectres d'absorption dans les alliages **179**

Bibliographie **208**

Liste des acronymes **209**

Introduction

Aujourd'hui, les semiconducteurs occupent une place très importante et sont présents dans beaucoup d'applications de la vie quotidienne (ordinateurs, téléphones mobiles, diodes, panneaux solaires, etc.). Ils peuvent être définis succinctement comme étant des matériaux dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des isolants et celle des métaux. C'est Michael Faraday qui mit en évidence en 1833 que le "pouvoir conducteur" de ce type matériaux augmente avec la température, contrairement aux métaux classiques (dont la conductivité diminue avec la température). S'ensuivirent bon nombre de découvertes comme par exemple l'effet photovoltaïque, observé pour la première fois par Edmond Becquerel en 1839. Ce dernier montra que le "choc" des photons sur des semiconducteurs pouvait aboutir à la génération d'une tension électrique (cet effet est aujourd'hui utilisé, entre autres, pour la création de panneaux photovoltaïques). Cependant, ce n'est qu'au milieu du $20^{\text{ème}}$ siècle, avec les énormes progrès en physique du solide, que ces matériaux vont aboutir à de grandes avancées technologiques. Ainsi, naquît dans les années 1950, le premier transistor à base de silicium qui constitue l'élément de base de toute l'électronique.

Le paramètre clé concernant les semiconducteurs est la valeur de leur bande interdite (gap). Cette grandeur caractérise, en première approximation, l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour passer de la bande de valence (où il ne participe pas à la conduction électrique) à la bande de conduction (où il est délocalisé dans le solide et peut donc participer à la conduction). Lorsque cette transition électronique s'effectue sans (avec) l'intervention d'un phonon, c'est à dire une vibration des atomes du matériau, elle est dite directe (indirecte). Le silicium, qui est actuellement de loin le semiconducteur le

plus utilisé, présente ainsi un gap indirect de 1,1 eV. Cette valeur constitue une référence et permet ainsi de distinguer les semiconducteurs à petit gap (<1 eV) de ceux à grand gap (>1 eV).

Même si le silicium reste aujourd'hui le matériau le plus couramment employé pour la réalisation de dispositifs électroniques du fait de sa grande abondance sur terre (le Si est l'élément chimique le plus présent à la surface de la terre après l'oxygène) et à la possibilité de le doper facilement avec d'autres éléments chimiques (phosphore, bore), de nombreux autres semiconducteurs sont également utilisés : le Ge qui présente un gap indirect de 0,65 eV, ou bien encore le SiC qui possède un grand gap indirect de 3,5 eV. Toutefois, pour des applications optoélectroniques (émission ou absorption lumineuse) nécessitant des taux de recombinaisons radiatives des porteurs suffisamment élevés, les matériaux à gap direct sont privilégiés. Ainsi, les composés III-V, présentant des éléments de la colonne III du tableau périodique liés avec des éléments de la colonne V, constituent des matériaux de choix pour l'optoélectronique puisqu'ils sont généralement à gap direct. L'AsGa (1,4eV) ou bien l'InP (1,35 eV) font partie de cette famille et sont déjà très utilisés. Parmi ces matériaux III-V, les nitrures sont également apparus incontournables. En effet, à partir d'éléments Al, Ga et/ou In (de la colonne III) liés à l'azote N (de la colonne V), il est possible d'obtenir des bandes interdites directes allant de 0.7 eV (InN) à environ 6.2 eV (AlN), ceci permettant de couvrir des domaines de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Par ailleurs, leur très bonne tenue en température (i.e températures de fusion et conductivités thermiques élevées), en font d'excellents candidats pour la réalisation de dispositifs fonctionnant à haute puissance et/ou haute fréquence.

Dès les années 1970, le GaN apparaît comme étant un matériau potentiellement intéressant, particulièrement pour des applications de luminescence dans le bleu. Cependant, de nombreuses difficultés à le synthétiser empêchaient son développement à plus grande échelle, et les recherches se sont longtemps reportées sur l'utilisation du ZnSe pour émettre à ces longueurs d'onde. Il fallut attendre les années 1990, notamment au Japon avec les travaux d'Akasaki, Amano et Nakamura, pour voir le développement

du GaN s'accroitre, débouchant sur l'apparition des LED bleues, permettant de recréer de la lumière blanche, par combinaison avec les autres couleurs déjà maitrisées. Ainsi, l'utilisation de la technologie LED pour l'éclairage basse consommation est devenue possible. Le prix Nobel de physique fut d'ailleurs décerné à ces derniers en 2014 pour leurs travaux accomplis sur le GaN, montrant bien que l'utilisation de ces matériaux constitue une avancée significative.

De nombreux travaux de recherche sont toujours en cours concernant l'amélioration de la qualité des couches, qui peuvent contenir beaucoup de défauts de croissance (dislocations, fautes d'empilements), pouvant être gênants pour la qualité des dispositifs à long terme. Par ailleurs, bon nombre d'applications de ces matériaux nécessitent l'incorporation de dopants (dopage électronique de type n et p pour la réalisation de diodes et transistors) ou bien l'introduction de terres rares (pour des applications lasers par exemple). Une des possibilités pour incorporer ces éléments étrangers est l'implantation. Cette technique consiste à bombarder le matériau avec des ions de quelques dizaines à quelques centaines de keV pour les y intégrer. Des dégâts d'irradiation sont ainsi générés dans les matériaux, c'est pourquoi des caractérisations de ces défauts induits sont nécessaires pour mieux maitriser ces techniques. D'autre part, pour des applications par exemple dans l'espace (ou ils peuvent être soumis aux radiations des rayonnements cosmiques et des vents solaires), il est également important de connaitre leur comportement sous irradiation avec des particules de plus fortes énergies (quelques MeV voire GeV).

Beaucoup d'études ont été effectuées dans la littérature concernant l'endommagement de l'AlN et du GaN avec des ions de basse énergie, où il a entre autres été montré que ces matériaux sont très résistants à l'amorphisation, grâce à un fort recuit dynamique des défauts. Par ailleurs, il a aussi été montré que le GaN présentait un endommagement particulier, avec une zone désordonnée en profondeur, proche du pic d'implantation des ions (comme pour les autres semiconducteurs), mais également un endommagement en surface, résultant de la migration de défauts s'y accumulant. Concernant les irradiations aux ions de fortes énergies cinétiques, peu d'études systé-

matiques avaient été réalisées avant le début de ce travail. Au laboratoire, une étude poussée sur l'AlN, effectuée durant la thèse de Mamour Sall, a permis de mettre en évidence un effet couplé des excitations électroniques et des collisions balistiques sur la création de centres colorés.

L'objectif de cette thèse est de caractériser les modifications structurales ainsi que les défauts induits dans les nitrures, en particulier dans le GaN et les alliages $Al_xGa_{1-x}N$, sous irradiation aux ions lourds de haute énergie. Pour réaliser cela, les lignes IRRSUD et SME du GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) ont été particulièrement utilisées. Des irradiations à de plus basses énergies ont par ailleurs été ponctuellement pratiquées. Ainsi, en contrôlant les paramètres d'irradiation (énergie, nature des ions), les mécanismes responsables de ces modifications ont été recherchés.

Ce manuscrit s'articule de la façon suivante : en première partie, après quelques généralités sur la physique des semiconducteurs, le contexte de l'étude sera exposé, notamment les propriétés et les applications des nitrures. Un état de l'art concernant le comportement de ces matériaux sous irradiation est également détaillé. Dans un second chapitre, la démarche expérimentale sera expliquée, en particulier les conditions d'irradiation ainsi que les techniques de caractérisation employées. Le troisième chapitre traitera des caractérisations préliminaires sur les échantillons non irradiés, tandis que dans les chapitres 4 et 5, les résultats obtenus après irradiation respectivement sur le GaN et sur les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ seront développés et discutés.

Chapitre 1

Etat de l'art

Ce chapitre explique dans un premier temps quelques considérations sur la physique des semiconducteurs et plus particulièrement le cas des nitrures III-N. Dans un second temps, l'étude des intéractions ion-matière sera exposé. Enfin, les principaux résultats obtenus dans la littérature sur les nitrures irradiés sont présentés, ceci permettant de dégager les principaux axes d'investigation de cette étude.

1.1 Contexte de l'étude

1.1.1 Quelques généralités sur la physique des semiconducteurs

Le but ici est simplement de décrire quelques concepts généraux sur les semiconducteurs, ceux-ci étant utiles à la compréhension de cette étude. Les lecteurs intéressés pourront bien entendu se reporter aux nombreux ouvrages de physique du solide présents dans la littérature, par exemple [1, 2].

Le caractère semiconducteur, métallique ou isolant d'un matériau peut s'expliquer par la théorie des bandes. Celle-ci stipule que les électrons dans un solide ne peuvent prendre que certaines valeurs d'énergie. Ces niveaux d'énergie autorisés sont regroupés en bandes permises, séparées par des bandes dites interdites, ces dernières correspondant aux niveaux que les électrons ne peuvent occuper. Parmi les bandes permises, deux bandes particulières peuvent être distinguées : la bande de valence (riche en électrons) qui ne participe pas à la conduction électrique et la bande de conduction, correspondant

aux électrons délocalisés qui peuvent ainsi circuler « librement » dans le solide. Suivant la nature du matériau, plusieurs cas peuvent être distingués, ceux-ci sont représentés en figure 1.1 : (a) lorsque la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent (cas des métaux), les électrons peuvent passer facilement dans la bande de conduction, le matériau est donc conducteur et (c) lorsque la bande de conduction et la bande de valence sont séparées par une bande interdite (gap), il faut fournir de l'énergie aux électrons de valence pour passer dans la bande de conduction, c'est le cas général d'un isolant. Un matériau semiconducteur (b) est un cas particulier des matériaux isolants présentant une largeur de bande interdite « faible ». La frontière entre semiconducteur et isolant est donc bien entendu soumise à interprétation. Néanmoins, le terme isolant ou semiconducteur à très grand gap peut être raisonnablement employé lorsque la valeur de ce dernier excède 3 à 4 eV. En effet, la résistivité électrique restera très élevée pour un isolant, même avec une augmentation de la température, tandis que pour un semiconducteur, une conduction électrique peut-être activée même à température ambiante si le gap est suffisamment faible. Sur cette figure 1.1, la ligne pointillée indique le niveau de Fermi (E_F), qui représente la répartition des électrons en fonction de la température. Il peut être considéré en première approximation à 0K comme une constante, correspondant au plus haut niveau d'énergie occupé par les électrons. Dans le cas des métaux, il est situé dans la bande de valence tandis qu'il est situé dans la bande interdite, entre la bande de conduction et le bande de valence pour les semiconducteurs et les isolants.

Parmi les matériaux semiconducteurs, il est également important de distinguer deux cas distincts suivant les applications visées : les semiconducteurs à gap direct et ceux à gap indirect. Pour expliquer cela, il est nécessaire de se reporter au diagramme de dispersion énergétique des électrons dans un semiconducteur. Ce diagramme permet de définir spatialement (dans l'espace réciproque) les extrema des bandes de valence et de conduction. Ainsi, lorsque le maximum de la bande de valence ne se situe pas à la même valeur de k (vecteur d'onde) que le minimum de la bande de conduction (figure 1.2a), chaque transition d'un électron entre ces deux bandes ne peut se faire qu'avec création

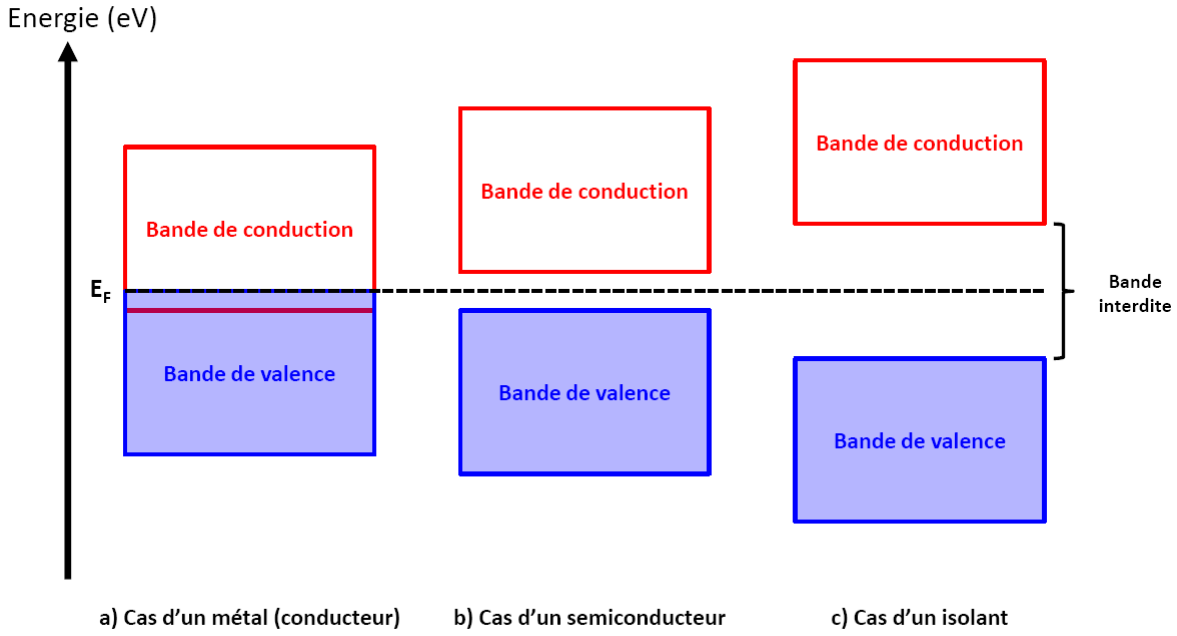

FIGURE 1.1 – Représentation schématique des bandes dans un solide : (a) cas d'un métal, (b) cas d'un semiconducteur et (c) cas d'un isolant.

ou destruction d'un phonon (vibration du réseau) afin de respecter la conservation de la quantité de mouvement. A l'inverse, dans le cas où cette transition s'effectue au même vecteur d'onde k, le gap est dit direct (figure 1.2b). La nécessité de l'intervention d'un phonon rend le processus indirect moins probable que la transition directe. Ainsi, pour des applications optoélectroniques, reposant sur la recombinaison radiative des paires électrons-trous, des semiconducteurs à gap direct sont privilégiés.

Le phénomène de recombinaison radiative peut être expliqué comme suit : tout d'abord, un électron de la bande de valence peut passer dans la bande de conduction grâce à un apport d'énergie (correspondant à la valeur du gap). Cet apport d'énergie peut se faire par une excitation électrique, photonique, ou bien encore par augmentation de la température. Il y a donc création d'une paire électron-trou. La recombinaison de cette paire électron-trou (désexcitation qui peut être spontanée ou bien stimulée dans le cas du laser) permet l'émission d'un rayonnement dont l'énergie correspond à la valeur du gap du matériau.

Les propriétés des semiconducteurs peuvent être modifiées par l'ajout d'impuretés

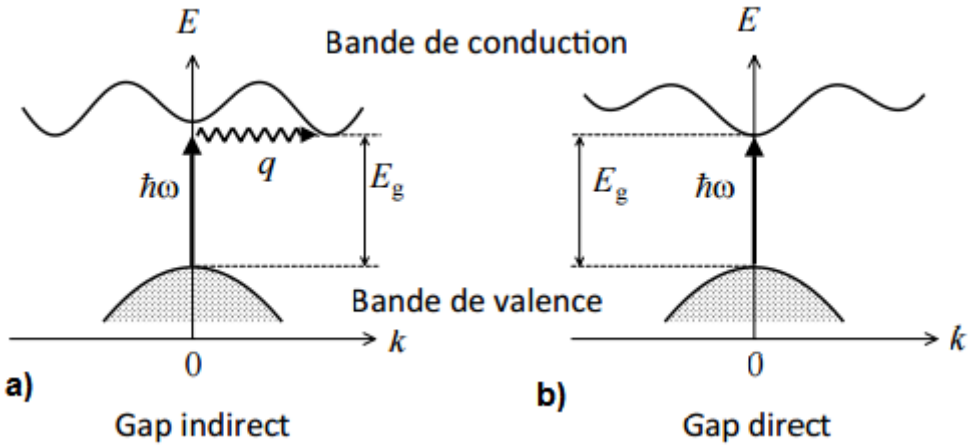

FIGURE 1.2 – Transition électronique dans le cas d'un semiconducteur (a) à gap indirect et (b) à gap direct.

en petites quantités. En effet, les atomes ainsi insérés vont se substituer aux atomes de la matrice et ainsi en modifier la structure de bandes en créant de nouveaux niveaux d'énergie. Par exemple, afin d'améliorer la conductivité électrique de ces matériaux, le dopage de type n consiste à introduire des atomes dit "donneurs" d'électrons (colonne suivante du tableau périodique, par exemple le Phosphore en substitution du Silicium) qui vont induire des niveaux donneurs proches de la bande de conduction : figure 1.3a. Ces niveaux donneurs vont pouvoir être très facilement excités (par l'effet de la température par exemple), et ainsi apporter des électrons supplémentaires dans la bande de conduction. A contrario, le dopage est dit de type p lorsqu'un atome "accepteur" d'élec-

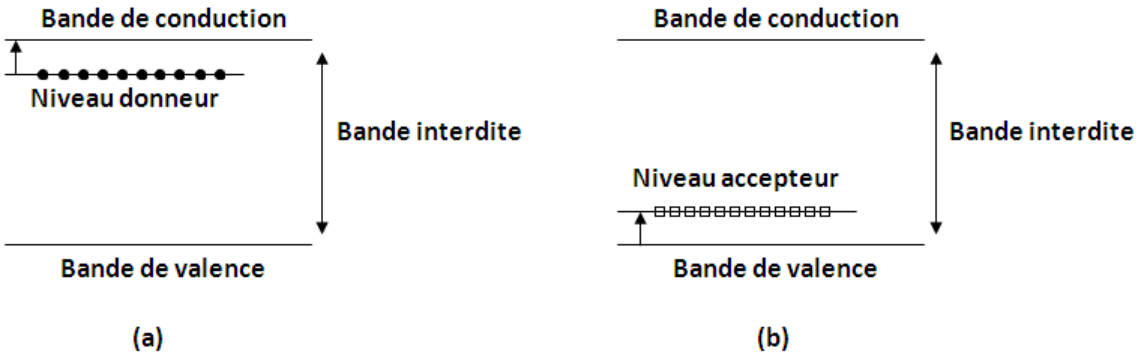

FIGURE 1.3 – Lors du dopage dans les semiconducteurs, de nouveaux niveaux d'énergie sont créés dans la bande interdite. Ces transitions électroniques peuvent être activées. Ici (a) représente le cas d'un dopage de type n et (b) le cas d'un dopage de type p.

trons (colonne précédente du tableau périodique, comme par exemple le Bore dans le cas du Silicium) est inséré, induisant des niveaux accepteurs proches de la bande de valence, engendrant ainsi la création de trous dans cette dernière (voir figure 1.3b). L'assemblage d'un matériau dopé n et d'un autre dopé p en jonction constitue l'élément de base de beaucoup de dispositifs électroniques et optoélectroniques (diode, transistor, panneau photovoltaïque,...). Plusieurs méthodes peuvent être employées pour réaliser le dopage électronique des semiconducteurs, les plus courantes étant le dopage par diffusion, ainsi que l'implantation ionique. Cette dernière méthode consiste à "irradier" le matériau hôte par un faisceau d'ions (généralement de quelques dizaines à quelques centaines de keV) qui seront donc implantés. Il est également possible par ces techniques, d'intégrer des éléments terres rares dans ces semiconducteurs, afin de générer de nouveaux niveaux d'énergie dans le gap du matériau, ceci permettant par exemple, d'obtenir de nouvelles longueurs d'onde d'émission ou d'absorption lumineuses. Des défauts ponctuels (lacunes et/ou intersticiels) peuvent également engendrer la création de nouveaux niveaux d'énergie, puisque ces derniers vont également modifier la structure de bandes.

1.1.2 Les semiconducteurs III-N

Bref historique :

Les semiconducteurs nitrures suscitent un certain engouement depuis maintenant une quinzaine d'années, comme le confirme la part de marché grandissante des diodes électroluminescentes [3]. Toutefois, même si ces matériaux sont bien connus depuis le siècle dernier et que d'intenses recherches furent menées dès les années 1960-1970, leur développement resta longtemps limité, en grande partie à cause de la difficulté d'obtenir des matériaux présentant de bonnes qualités cristallines, ainsi qu'à maitriser le dopage de type p dans le GaN (le dopage de type n peut être facilement maitrisé par l'ajout de Si) [1]. Depuis les années 1980-1990, des progrès ont été accomplis, notamment

1. Pour la fabrication de diodes ou encore de transistors, il est nécessaire de réaliser des jonctions dites p-n, par assemblage d'un matériau dopé p et d'un matériau dopé n.

au Japon grâce à l'amélioration des techniques de croissance sous forme de couche mince par hétéroépitaxie (la fabrication de nitrures sous forme de matériau massif est, encore aujourd'hui, très coûteuse). Ainsi, des couches de GaN présentant de bonnes qualités cristallines ont été obtenues grâce à l'introduction d'une couche tampon d'AlN, permettant l'accommodation de la différence de paramètre de maille avec le substrat de saphir [4]. Mais il fallut attendre les travaux d'Amano et Akasaki en 1989 pour assister à la première synthèse de GaN dopé *p*. Celle-ci fut réalisée par l'introduction de Mg, suivie d'un traitement d'activation par faisceau d'électrons de faible énergie, que ces auteurs ont baptisé LEEBI (Low-Energy Electron Beam Irradiation) [5]. Nakamura et al. [6] obtinrent également cette activation des dopants par un recuit sous azote à 700°C. Ils démontrèrent que sans ces traitements, le Mg réagit avec l'hydrogène (H) lors de la croissance, lui ôtant son caractère *p*, et qu'un recuit sous azote ou sous vide était donc nécessaire pour prévenir cette passivation. Les premières jonctions *p*-*n* à partir de GaN ainsi que d'alliages InGaN et AlGaN ont pu ainsi être synthétisées, favorisant l'essor des diodes électroluminescentes pouvant émettre dans tout le domaine du visible, et donc offrant la possibilité de reconstituer de la lumière blanche par combinaison de plusieurs couleurs. Une revue détaillée sur l'évolution des composés nitrures pour la réalisation de dispositifs émetteurs de lumière peut être trouvée dans la littérature [7]. Aujourd'hui, les nitrures sont également utilisés pour bien d'autres applications que les LED. Celles-ci seront détaillées dans la suite de ce manuscrit.

Propriétés physico-chimiques et applications :

Les semiconducteurs nitrures d'éléments III (AlN, GaN, InN et leurs alliages correspondants) peuvent cristalliser suivant deux structures cristallines : la structure zinc-blende et la structure wurtzite appartenant respectivement aux groupes d'espace $F\bar{4}3m$ et $P6_3mc$. La phase wurtzite est la plus stable thermodynamiquement à température ambiante et est composée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts, l'un occupé par l'azote et l'autre par l'élément III (Ga, Al ou In), décalés de 3/8 selon *c*. Ainsi, chaque atome se situe au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les atomes

de l'autre espèce. Une représentation de cette structure wurtzite et de sa maille élémentaire est visible en figure 1.4. Etant donné qu'il est encore aujourd'hui difficile de

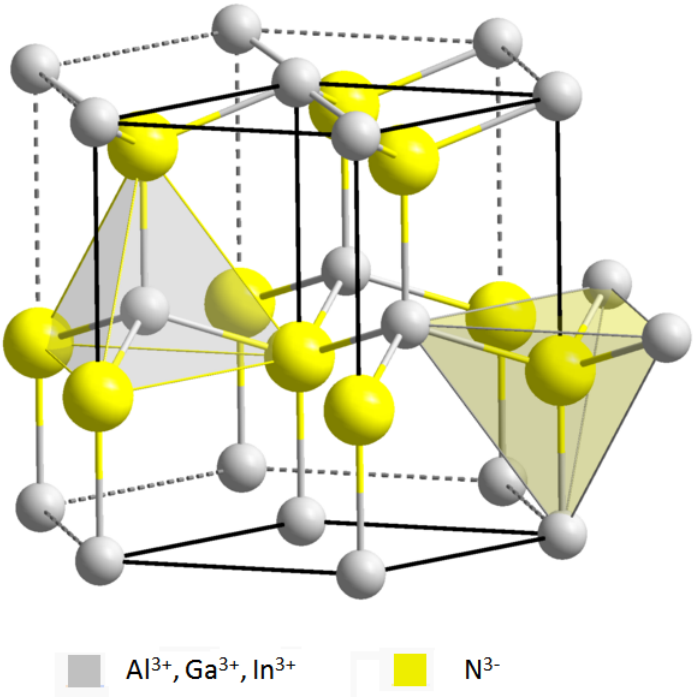

FIGURE 1.4 – Maille élémentaire de la structure wurtzite. Du fait du caractère relativement ionique de la liaison chimique dans ces composés, les cations Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, d'une part et l'anion N^{3-} d'autre part sont considérés.

synthétiser ces matériaux sous forme massive, ils sont souvent élaborés par dépôts en couches minces hétéroépitaxiées sur un substrat. Ce dernier peut être le silicium (Si), le carbure de silicium (SiC) ou bien encore le saphir (α-Al_2O_3) [8, 9]. A titre d'exemple, le tableau 1.1 indique les paramètres de maille ainsi que les coefficients de dilatation thermique pour ces différents matériaux par rapport au GaN.

Les premières avancées concernant les nitrures ont été réalisées sur du saphir, ce

Matériau	**a ; c (Å)**	α **(10^{-6}/K)**	λ **(W.K^{-1}.cm^{-1})**
Al_2O_3	4,758 ; 12,99	7,5 ; 8,5	0,5
SiC	3,08 ; 15,12	4,2 ; 4,68	4,9
Si	5,4301	3,59	1,5
GaN	3,189 ; 5,18	5,59 ; 3,17	1,3

TABLE 1.1 – Propriétés des substrats envisagés pour l'épitaxie de couches minces de GaN [10].

qui explique qu'il soit encore actuellement le substrat le plus utilisé. En effet, outre son "faible" coût en comparaison du SiC, il est vrai que sa transparence en fait un matériau de choix pour les applications optoélectroniques. Néanmoins, sa faible conductivité thermique peut être un obstacle pour des utilisations à fortes puissances (évacuation de la chaleur générée dans le circuit par effet Joule). De plus, le désaccord de paramètre de maille ainsi que la différence de coefficient de dilatation thermique génèrent des contraintes de compression importantes dans la couche dont il faut tenir compte lors de la réalisation des dispositifs (présence de dislocations d'accommodation). Pour des applications en électronique de puissance, le SiC est donc souvent privilégié, même si son coefficient de dilatation thermique, plus faible que celui du GaN, induit une contrainte extensive au refroidissement pouvant créer des fissures dans la couche. Le Si présente aussi de nombreux avantages (faible coût, disponibilité), mais son coefficient de dilatation thermique, également plus faible que celui du GaN, peut entraîner des fissurations lors du refroidissement. Des couches "buffer" peuvent être introduites afin de réduire ces désaccords de maille. Plus de détails sur ces considérations peuvent être trouvés en réf [10]. Les matériaux utilisés ici ont été synthétisés sur un substrat d'α-Al_2O_3 (saphir) selon la direction *c*. Une description des échantillons utilisés pour ces travaux sera donnée en chapitre 3 de ce manuscrit.

Comme il a déjà été évoqué, les semiconducteurs III-N, de part leur gap direct, sont très utilisés pour des applications optoélectroniques, et permettent de couvrir une large gamme de longueur d'onde allant de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge (IR) (ceci peut être observé en figure 1.5). En particulier, l'introduction d'In dans le GaN permet la réalisation de dispositifs émettant dans tout le domaine du visible.

Dans le cadre de cette thèse, les alliages $Al_xGa_{1-x}N$, présentant des valeurs de gap s'étendant de 3.4 eV (GaN) à 6.2 eV (AlN) seront étudiés, ces derniers permettant d'explorer une gamme de longueur d'onde allant du bleu à l'ultraviolet. D'autres applications notables de ces matériaux peuvent être évoquées. Certaines diodes lasers [11] fabriquées à partir de GaN sont à la base de la technologie blu-ray. En effet l'utilisation d'un laser bleu-violet (en substitution à des lasers émettant dans l'infrarouge et dans

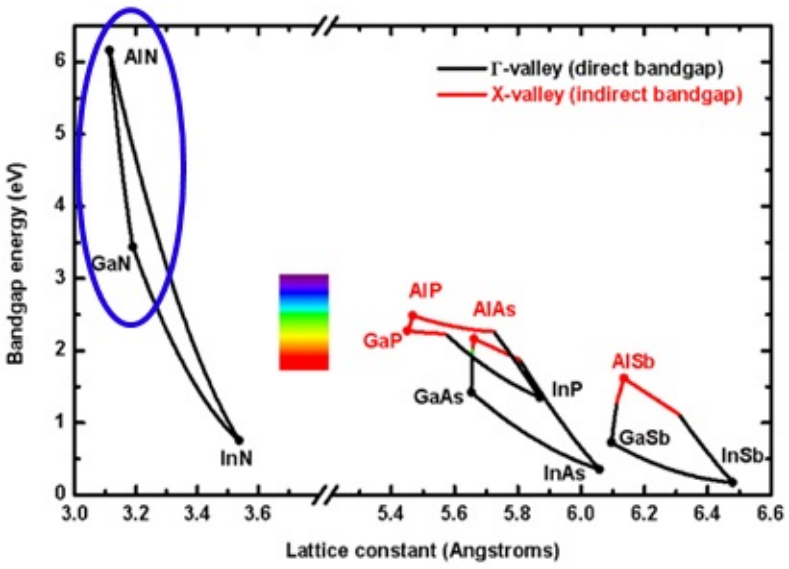

FIGURE 1.5 – Largeur de la bande interdite en fonction du paramètre de maille c pour les semiconducteurs nitrures. Ces valeurs sont valables à température ambiante.

le rouge pour le CD-ROM et le DVD respectivement) permet une meilleure résolution dans la lecture des données, offrant ainsi la possibilité de stocker plus d'informations sur une même taille de disque. Par ailleurs, de nombreuses recherches portent actuellement sur l'utilisation de ces alliages pour la fabrication de transistors, en particulier à haute mobilité d'électrons (HEMT) [12] ou bien encore pour la réalisation de détecteurs dans le domaine de l'ultraviolet [13]. Signe de l'importance de ce type de matériaux et de l'ampleur des applications possibles, un laboratoire d'excellence a été créé en France afin de concentrer et fédérer les efforts de recherches sur les nitrures selon six axes principaux : (i) DELs et éclairage, (ii) Lasers et sources cohérentes, (iii) Electronique de puissance, (iv) Electronique avancée et haute fréquence, (v) Capteurs, MEMS et (vi) Photovoltaïque et convertisseurs d'énergie. Pour de plus amples détails concernant les propriétés et applications relatives à cette famille de matériaux, le lecteur peut se reporter aux revues [14, 15].

Le tableau 1.2 expose quelques propriétés de ces nitrures. Par rapport à d'autres semiconducteurs très utilisés (Si, GaAs ou bien encore le ZnS), ces matériaux présentent (sauf pour le cas de l'InN), des liaisons chimiques "fortes". Ceci leur confère globalement des températures de fusion ainsi que des valeurs de conductivité thermique bien

plus élevées, ce qui en font des candidats de choix pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant à hautes températures, hautes puissances et/ou sous illumination intense.

	AlN	**GaN**	**InN**	**Si**	**GaAs**	**ZnS**
Valeur de gap à 300K (eV)	6.2	3.39	0.65	1.12	1.42	3.62
Température de fusion (K)	3490	2790	1373	1412	1240	1850
Conductivité thermique (W/cm.K)	2	1.3	0.45	1.3	0.55	0.3
Energie de cohésion (eV/at)	11.5	8.9	7.7	4.6	6.7	6.4
Désaccord avec le saphir selon [0001] (%)	12.5	14.8	25.4	-	-	-

TABLE 1.2 – Quelques propriétés des semiconducteurs nitrures. Les valeurs pour d'autres semiconducteurs sont indiquées à titre de comparaison.

De plus, cette bonne stabilité thermique et chimique rend ces matériaux très intéressants pour fonctionner en environnements hostiles comme par exemple l'espace, où ils peuvent être soumis à l'action des ions lourds de hautes énergies. En effet, les rayonnements issus des vents solaires et du milieu interstellaire (rayonnements cosmiques) sont constitués, entre autres, d'ions chargés, en majorité de l'H et de l'He, mais comportent également une fraction d'éléments plus lourds, qui bien que minoritaire peut avoir une importance primordiale dans les processus d'endommagement de ces matériaux. Ces ions chargés présentent des gammes d'énergie très larges pouvant aller jusqu'a plusieurs GeV/u [16, 17]. Même si les cellules solaires actuellement utilisées, par exemple dans le cadre de la mission JUICE/Laplace (JUpiter ICy moon Explorer) qui sera lancée en 2022 pour l'exploration de Jupiter et de ses lunes, sont des triples jonctions GaInP/GaIn/Ge, de nombreux travaux portent sur l'étude de détecteurs [18], de transistors [19], ou bien encore de systèmes photovoltaïques [20] à base de semiconducteurs III-N amenés à fonctionner dans ce type de milieux extrêmes. Par ailleurs, comme il a déjà été évoqué, les propriétés des semiconducteurs peuvent être modifiées par l'ajout de dopants par implantation ionique [21]. Cette technique consiste à irradier les matériaux avec des ions présentant des énergies de quelques dizaines à quelques centaines de keV. Ainsi, que ce soit lors de leur élaboration, ou bien durant leur fonctionnement, ces matériaux peuvent être soumis à l'action des ions lourds. Il est donc

nécessaire de caractériser leur comportement vis à vis de ces projectiles dans une large gamme d'énergie. Des expériences d'irradiation, principalement avec les faisceaux du Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL), ainsi que des caractérisations par différentes techniques d'analyses [2] ont été réalisées afin d'identifier les défauts et modifications structurales induites. Le partie suivante consiste donc à décrire les phénomènes génériques relatifs à l'interaction ion-matière condensée.

1.2 Généralités sur l'interaction ion-matière condensée

Lors d'une irradiation aux ions lourds, les projectiles pénétrant dans la matière vont perdre de l'énergie suivant différents mécanismes [3] . Ces derniers vont donc ralentir progressivement jusqu'à leur arrêt total dans la cible (le terme "implantation" est alors employé). Dans le cadre d'une irradiation aux ions lourds du GANIL, seuls deux régimes de pertes d'énergie sont considérés : les collisions inélastiques avec les électrons de la cible (excitations électroniques), et les collisions élastiques (interactions nucléaires). Les autres processus d'interaction comme les réactions nucléaires seront négligées dans cette étude car présentant des sections efficaces extrêmement faibles pour les gammes d'énergie utilisées.

La figure 1.6 représente, à travers un exemple, les domaines de prépondérance de chacun de ces régimes de pertes d'énergie en fonction de la vitesse du projectile (exprimée ici en MeV/u où u est le nombre de nucléons de l'ion). Il est clairement mis en évidence ici que les pertes nucléaires sont prépondérantes à "basse vitesse" (10^{-5} à 10^{-2} MeV/u), tandis que les pertes d'énergie électroniques le sont à "haute vitesse" (1 à 10 MeV/u). Les lignes d'irradiation du GANIL, majoritairement utilisées dans le cadre de cette thèse sont les lignes IRRSUD et SME, permettant d'obtenir des faisceaux d'ions dans les gammes 0,3-1 MeV/u et 4-13 MeV/u, respectivement. Ainsi, les irradiations avec la ligne SME permettent d'étudier spécifiquement l'endommagement dans le ré-

2. Ces techniques sont présentées en chapitre 2 de ce manuscrit.

3. Pour plus de détails, le lecteur peut s'orienter vers les nombreux ouvrages présents dans la littérature [22, 23].

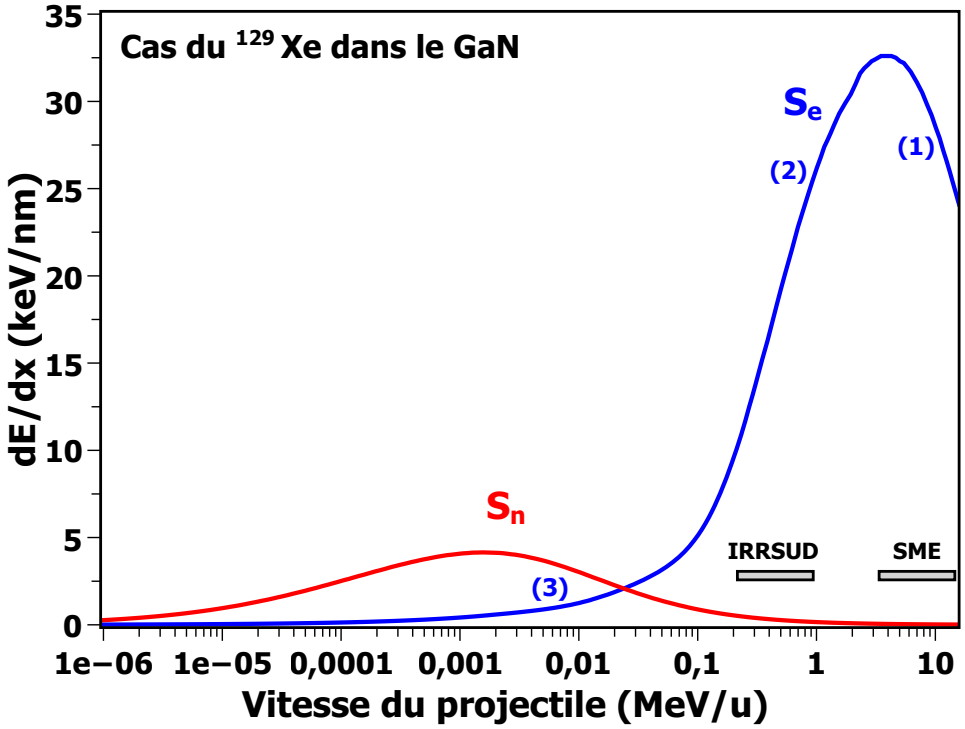

FIGURE 1.6 – Pertes d'énergie nucléaire (S_n) et électronique (S_e) en fonction de la vitesse du projectile. Ici le cas de l'ion ^{129}Xe dans le GaN. Les domaines couverts par les lignes d'irradiation IRRSUD et SME sont également indiqués. Les chiffres entre parenthèses font références aux différents régimes de vitesse des projectiles.

gime des excitations électroniques fortes avec peu de contribution des pertes nucléaires. Les irradiations avec la ligne IRRSUD permettent, quant à elles, d'explorer une gamme d'énergie où, même si les effets des excitations électroniques restent prépondérants, la contribution des collisions nucléaires n'est plus négligeable. Par ailleurs, certaines irradiations ont été réalisées ponctuellement à l'^{4}He de 1.1 MeV/u sur la ligne JANNUS (Saclay, France), ainsi qu'a l'^{152}Eu de 1.97 keV/u à LATR (Instituto Superior Técnico, Portugal) pour n'avoir que des défauts créés par chocs balistiques. La comparaison des irradiations effectuées dans ces conditions est particulièrement intéressante pour mettre en évidence d'éventuels effets couplés entre les deux processus de pertes d'énergie.

Les notions de pouvoirs d'arrêts, respectivement électroniques (S_e) et nucléaires (S_n), sont introduits dans les paragraphes suivants. Par ailleurs, les formules qui y sont présentées ne sont pas valables pour des irradiations aux électrons. En effet, pour ce cas précis, il faut tenir compte des effets relativistes. Etant donné qu'aucun résultat issu

d'irradiations aux électrons n'est montré dans ce manuscrit, ce cas ne sera pas détaillé ici.

1.2.1 Pertes d'énergie par chocs nucléaires

Les interactions d'un projectile avec les noyaux des atomes du matériau cible sont des collisions élastiques, ce qui signifie que l'énergie cinétique totale du système est conservée lors du choc. La perte d'énergie nucléaire correspondante (pouvoir d'arrêt nucléaire) est notée $S_n = -(dE/dx)_n$ où x représente la distance parcourue par le projectile dans la matière et E l'énergie du projectile.

A partir des lois de conservation de l'impulsion et de l'énergie de la mécanique classique, il est possible de déterminer l'énergie T transmise par un projectile aux atomes de la cible et son énergie maximale T_{max} :

$$\begin{cases} T = T_{max} sin^2(\theta/2) \\ T_{max} = \dfrac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} E_1 \end{cases} \tag{1.1}$$

avec θ est l'angle de diffusion du projectile et M_1 et M_2, respectivement les masses du projectile et de l'atome correspondant dans le matériau cible.

Cependant, afin de décrire précisément les collisions élastiques, un potentiel d'interaction doit être défini. Il prend la forme d'un potentiel coulombien, écranté par les électrons des particules mises en jeu. Son expression générale est la suivante :

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \varphi(\frac{r}{a}) \tag{1.2}$$

avec r qui est la distance entre les deux noyaux, $\varphi(\frac{r}{a})$ la fonction d'écran, et a le rayon d'écran.

Cette fonction d'écran peut ainsi prendre plusieurs valeurs suivant la vitesse du projectile. Le terme de "grande" vitesse est employé lorsque la vitesse du projectile (notée v_1) est grande devant la vitesse des électrons de la cible définit par le modèle de Bohr

par $V_e = V_b Z_2^{2/3}$ avec V_b la vitesse orbitale de l'électron dans l'atome d'hydrogène ($V_b = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar$) et Z_2 le numéro atomique d'un atome de la cible. Dans ce cas, le potentiel peut-être considéré comme purement coulombien et la fonction d'écran sera égale à 1.

Pour les faibles vitesses, où l'écrantage est important, un potentiel de sphères dures peut être appliqué :

$$\begin{cases} U(r) = \infty \quad \text{pour} \quad r < R_0 \\ U(r) = 0 \quad \text{pour} \quad r > R_0 \end{cases} \tag{1.3}$$

avec R_0, la somme des rayons du projectile et de la cible.

Dans le cas des projectiles de vitesses intermédiaires, plusieurs expressions peuvent être employées pour décrire la fonction d'écran, comme par exemple celle de Lindhard [24] :

$$\varphi(x) = 1 - \frac{x}{\sqrt{x^2+3}} \quad \text{avec } x = r/a \tag{1.4}$$

De même, plusieurs expressions sont proposées pour le rayon d'écrantage. Elles ne seront pas exposées ici (elles peuvent être trouvées en ref [23]). La probabilité qu'un projectile transfert une énergie T à un noyau s'exprime par la section efficace de collision $\sigma(T)$. Les expressions de ces sections efficaces en fonction du potentiel d'interaction peuvent également être trouvées en ref [23]. Finalement, il est important de noter que le pouvoir d'arrêt nucléaire S_n est fonction à la fois de l'énergie moyenne transmise aux atomes, ainsi que de la section efficace :

$$S_n = -(\frac{dE}{dx})_n = n_2 \int_0^{T_m} T\sigma(T)dT \tag{1.5}$$

avec n_2 la densité atomique de la cible.

Le premier atome frappé par le projectile est nommé "atome primaire" ou PKA (Primary Knock-on Atom). Lorsque l'énergie transmise T au PKA est supérieure à l'énergie de seuil de déplacement d'un atome T_s, ce dernier est éjecté de son site et peut alors

aller se positionner en intersticiel (formation d'une paire de Frenkel). Toutefois, si cette énergie est nettement supérieure à T_s, le PKA peut déplacer d'autres atomes de la cible, conduisant à des cascades de déplacements. En revanche, lorsque l'énergie transmise $T<T_s$, l'atome retourne à sa position initiale, et l'énergie est dissipée sous forme de chaleur (vibration du réseau d'atomes). Le formalisme de Kinchin et Pease [25], modifié par Norgett et al. [26] permet de décrire de manière simplifiée le nombre de déplacements moyen $\overline{n}(T)$ induit par un primaire d'énergie T :

$$\overline{n}(T) = \begin{cases} 0 \quad \text{si} \quad T < T_s \\ 1 \quad \text{si} \quad T_s < T < 2,5T_s \\ 0,8\dfrac{\hat{\text{E}}}{2T_s} \quad \text{si} \quad 2,5T_s < T \end{cases} \tag{1.6}$$

avec $\hat{\text{E}}$ l'énergie disponible pour la création de défauts.
La section efficace de déplacement totale pour un projectile d'énergie E est donc obtenue en intégrant le produit de $\overline{n}(T)$ par $\sigma(T)$ sur toutes les énergies existantes (jusqu'a T_m) :

$$\sigma_d(E) = \int_0^{T_m} \overline{n}(T)\sigma(T)dT \tag{1.7}$$

Tout au long de ce manuscrit, la grandeur utilisée pour caractériser l'endommagement par chocs nucléaires est le nombre de déplacements par atome (dpa) [4] :

$$\text{dpa} = \sigma_d\phi \tag{1.8}$$

avec ϕ la fluence du projectile sur la surface irradiée (exprimée en ions/cm^2).
Ce calcul du nombre de déplacements peut être réalisé via le code SRIM [27] en utilisant ce formalisme de Kinchin et Pease. La méthode dite "Full cascade" peut également être utilisée et permet de suivre individuellement chaque atome déplacé (ceci bien entendu

4. Ainsi, pour 1 dpa, cela signifie que tous les atomes de la cible ont été déplacés une fois de leur site en moyenne.

au détriment du temps de calcul) [5]. Même si selon une étude récente de Stoller et al. [28], la méthode de Kichin et Pease semble plus correspondre au taux de dpa réellement induit dans le matériau, la méthode utilisée ici est la méthode dite de full cascade, ceci afin de comparer les nouveaux résultats obtenus avec les précédentes études réalisées précédemment au laboratoire.

Il convient toutefois de noter que quelle que soit la méthode utilisée, ce nombre de dpa ne correspond pas nécessairement au nombre de défauts créés par irradiation, mais au nombre d'atomes qui ont été déplacés. En effet, d'autres mécanismes peuvent avoir lieu au sein des cascades où la concentration de défauts est très grande (recombinaison ou agglomération de défauts) ou lorsque les défauts sont mobiles ou très nombreux. Ces cascades de déplacements sont d'autant plus denses que la masse des ions incidents est grande.

1.2.2 Pertes d'énergie par excitations électroniques

Les pertes d'énergie d'une particule dans la matière par excitations électroniques s'expriment par le pouvoir d'arrêt correspondant : $S_e = -(dE/dx)_e$. Cependant l'énergie du projectile est ici transmise aux électrons des atomes de la cible. Ces atomes vont alors se retrouver dans un état excité voire ionisé (dans ce dernier cas, un ou plusieurs électrons sont éjectés de leur atome). C'est donc un processus de collisions inélastiques puisque l'énergie cinétique totale du système projectile-atome cible n'est pas conservée après la collision. Les pertes d'énergie par ce processus vont être fortement dépendantes de la vitesse du projectile, c'est pourquoi trois cas distincts sont envisagés :

Cas des projectiles de grandes vitesses :

Dans ce cas, le projectile (ion) est dit "épluché" et sa charge est égale à $Z_1 e$. Un modèle coulombien est adopté entre le projectile et l'électron de la cible. La perte

5. Le code SRIM 2008 permet d'obtenir le taux de création de défauts η (exprimé en nombre de lacunes par unité de longueur et par ion. σ_d peut être obtenus via la formule suivante : $\sigma_d = \eta/n_2$ avec n_2, la densité atomique du matériau.

d'énergie s'exprime donc par la formule de Bethe :

$$S_e = 4\pi n_2 Z_2 \left(\frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{m_e v_1^2}\left[Ln(\frac{2m_e v_1^2}{< I >}) - Ln(1-\beta^2) - \beta\right] \tag{1.9}$$

avec n_2 la densité atomique de la cible, Z_1 et Z_2, respectivement les numéros atomiques du projectile et des atomes de la cible, m_e la masse de l'électron, <I> le potentiel moyen d'ionisation, β la vitesse relative du projectile ($=v_1/c$) et ϵ_0, la permittivité diélectrique du vide. Ce régime de "grandes vitesses" correspond à la partie numérotée (1) en figure 1.6.

Cas des projectiles de vitesses intermédiaires :

Pour des vitesses de projectile du même ordre de grandeur que la vitesse des électrons, Z_1 de la formule de Bethe 1.9 est remplacé par une charge effective Z_1^* qui est donnée par la formule de Northcliffe :

$$\frac{Z_1^*}{Z_1} = 1 - exp\left(-\left(\frac{v_1}{v_b Z_1^{2/3}}\right)\right) \tag{1.10}$$

Ce régime de vitesse correspond à la partie de la courbe numérotée (2) en figure 1.6. Le pouvoir d'arrêt électronique augmente avec la vitesse dans cette zone et passe par un maximum (pic de Bragg).

Cas des projectiles de faibles vitesses :

Dans le cas des faibles vitesses, le potentiel d'interaction est fortement écranté par les électrons de valence des atomes de la cible. La formule du pouvoir d'arrêt s'écrit donc ainsi :

$$S_e = Z_1^{1/6} 8\pi e^2 a_0 \frac{Z_1 Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{3/2}} \frac{v_1}{v_b} \tag{1.11}$$

avec $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$ le rayon de Bohr. Dans ce domaine, indiqué en (3) sur la figure 1.6, la perte d'énergie est proportionnelle à la vitesse des ions incidents.

Contrairement au cas des collisions nucléaires, la quantification de l'endommagement

par excitations électroniques de la matière est moins bien comprise. Plusieurs modèles ont ainsi été développés pour expliquer la formation de traces d'ions sous fortes excitations électroniques, comme ceux de l'explosion coulombienne, ou bien encore de la pointe thermique. Le premier [29], stipule que les ionisations provoquées par les excitations électroniques lors du passage de l'ion vont engendrer une forte concentration de charges positives. C'est la répulsion coulombienne entre ces charges positives, qui est de plus en plus forte lorsque le nombre d'ionisation augmente, qui va engendrer la formation de traces désordonnées au niveau de la trajectoire des ions. Le second peut être décrit brièvement par les phénomènes successifs suivants : dans un premier temps, la perte d'énergie de l'ion se fait sur les électrons de la cible, puis cette énergie est transférée au réseau d'atomes via un couplage électron-phonon. Cette énergie est ensuite diffusée dans le réseau. Cette diffusion peut-être modélisée par des équations de transfert de chaleur, faisant apparaître un coefficient de couplage électron-phonon qui est relié au libre parcours moyen des électrons chauds (λ). Ainsi, lors du passage d'un projectile, la température augmente très fortement localement et peut ainsi dépasser la température de fusion ou de vaporisation du matériau. Cette zone connait ensuite un refroidissement très rapide entrainant la formation d'une trace qui peut être amorphe ou partiellement cristallisée.

L'application de ce modèle aux métaux peut-être trouvé dans la littérature [30] et permet d'expliquer la formation de traces à de très forts pouvoirs d'arrêt électroniques [6]. Par ailleurs, ce modèle décrit de manière qualitative et quantitative la formation des traces dans les oxydes [31]. En effet, dans ces matériaux, une corrélation entre λ et la valeur du gap du matériau considéré a été observée. En ce qui concerne les nitrures (en particulier l'AlN), ainsi que d'autres semiconducteurs comme le Ge ou bien l'AsGa, la description de la formation des traces d'ions par ce modèle est moins évidente que dans le cas des oxydes, et le couplage électron-phonon, ne peut se corréler simplement avec la valeur du gap [32].

6. En effet, pour ce type de matériau, les électrons étant "quasi-libres" (gaz d'électrons), le couplage électron-phonon est très faible, ce qui explique qu'ils soient moins sensibles à la formation de traces que les isolants ou les semiconducteurs.

1.3 Endommagement des nitrures sous irradiation

1.3.1 Cas de l'AlN

Sous irradiation aux ions lourds de basses énergies (régime des collisions élastiques seules, c'est à dire pour des ions de quelques keV/u), le nitrure d'Aluminium monocristallin s'amorphise en profondeur par accumulation des défauts ponctuels produits par collisions élastiques autour de R_p (parcours projeté des ions implantés). Toutefois, Kucheyev et al. [33] ont montré par RBS-c et MET, après irradiation à l'Au 300 keV, qu'un fort recuit dynamique des défauts induits par irradiation même à basse température (-196 °C) se produisait, conférant à l'AlN une très haute résistance à l'amorphisation. D'autre part, Lorenz et al. [34] ont confirmé cette résistance de l'AlN à l'amorphisation après bombardement à l'Eu 300 keV. Ces derniers ont également montré un fort effet de canalisation : en effet, la production de défauts est plus faible pour une irradiation en géométrie de canalisation et l'activation optique des ions Eu est plus efficace. Par ailleurs, Williams et al. [35] ont comparé les fluences seuil d'amorphisation pour différents semiconducteurs après bombardement au Si 100 keV à température ambiante, et ils ont montré que ces dernières étaient de trois ordres de grandeur supérieures pour l'AlN ($>10^{17}$ ions/cm^2) par rapport au Si, SiC ou bien encore au Ge, dont le seuil se situe plutôt autour de 10^{14} ions/cm^2 (figure 1.7). Cet effet a été également attribué au fort recuit dynamique des défauts dans le cas de l'AlN.

Enfin, Wendler et al. [36] ont montré par RBS après irradiation à l'Ar 200 keV à 15 K jusqu'a des fluences de 10^{15} ions/cm^2 dans plusieurs semiconducteurs, que la force de la liaison chimique est un paramètre déterminant dans la résistance à l'amorphisation comme montré en figure 1.8.

Plusieurs travaux ont été réalisés au CIMAP concernant l'AlN sous irradiation aux ions lourds de haute énergie [37]. Les études par spectroscopie d'absorption optique ont montré la formation de bandes d'absorption (celles-ci sont visibles après irradiation à la fois à basse énergie et à haute énergie). La figure 1.9 représente le spectre de l'AlN obtenu après l'irradiation avec des ions Pb 116 MeV à une fluence de 7x10^{12} ions/cm^2

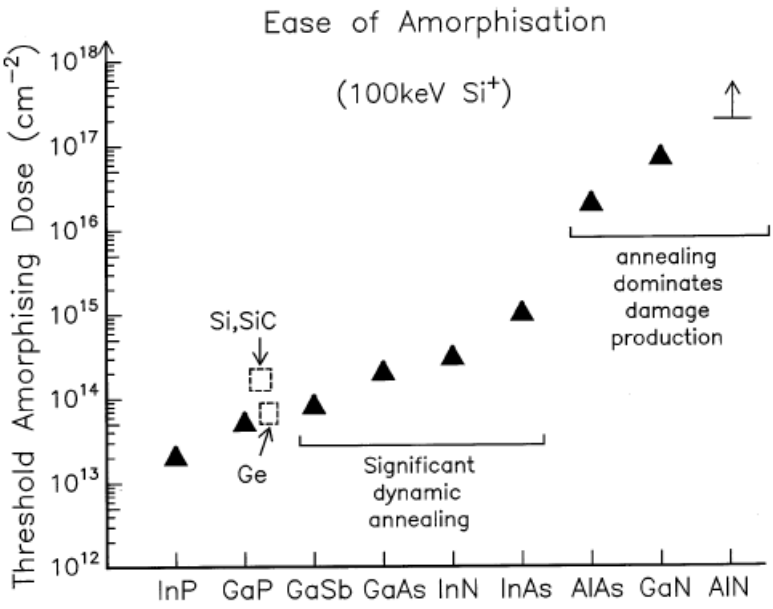

FIGURE 1.7 – Fluence seuil d'amorphisation de différents semiconducteurs après bombardement au Si 100 keV [35]. Les nitrures, et particulièrement l'AlN, présentent un fort recuit dynamique indiquant une très grande résistance à l'amorphisation induite par les collisions élastiques.

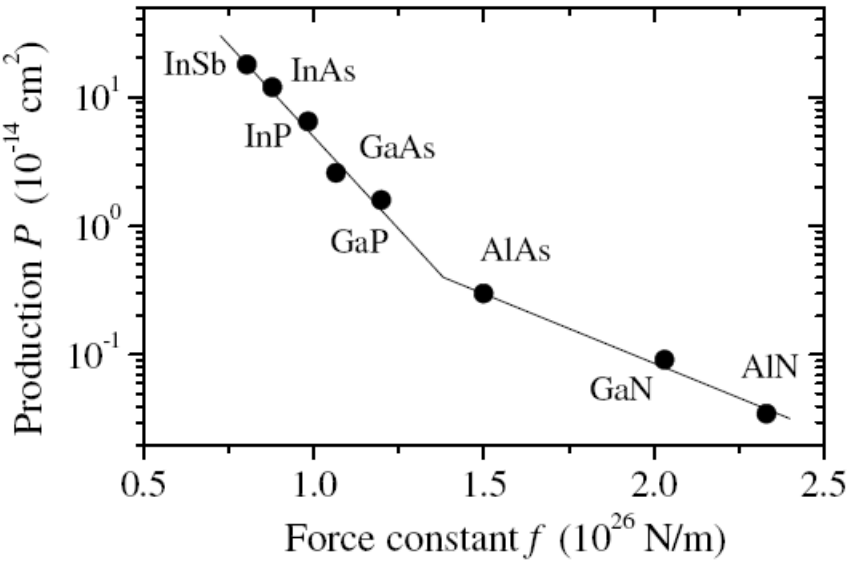

FIGURE 1.8 – Section efficace d'endommagement P en fonction de la constante de force de la liaison f, lors de l'implantation d'ions Ar 200 keV pour différents semiconducteurs à 15K [36].

effectuée au GANIL. Les contributions du saphir ayant été soustraites, deux bandes d'absorption ont été mises en évidence pour l'AlN. La première située à 3,4 eV (de très faible intensité) et une autre à 4,7 eV.

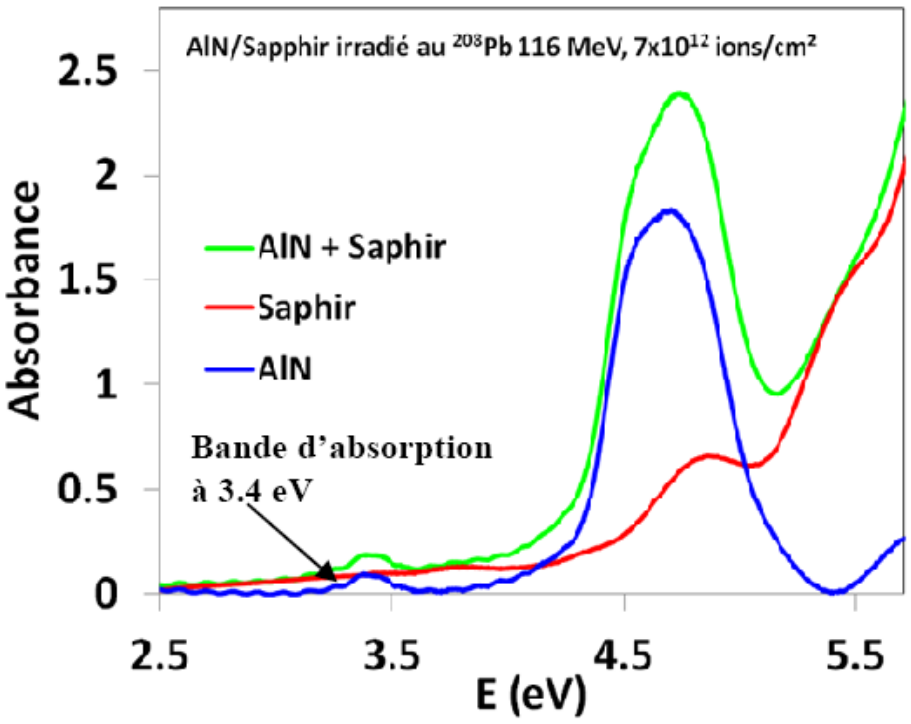

FIGURE 1.9 – Spectre d'absorption optique de l'AlN/saphir obtenu après irradiation au Pb 116 MeV à 7x10^{12} ions/cm^2.

La bande à 3,4 eV a également été observée par Atobe et al. [38] et Meki et al. [39], après irradiation aux neutrons et aux protons respectivement. En se basant sur des études de recuit de défauts détectés par résonnance de spin électronique, les premiers auteurs ont attribué ces défauts à des lacunes d'azote. Les seconds, quant à eux, ont établi, en combinant des études en Spectroscopie d'Annihilation de Positron (PAS) et des calculs de dynamique moléculaire, que des lacunes d'aluminium créées par irradiation sont impliquées dans l'apparition de cette bande d'absorption, qui pourrait venir précisément d'une transition entre deux états localisés V_{Al} et V_N. Plus récemment, Yan et al. [40], ont obtenus par calcul hybride fonctionnel, que cette bande d'absorption viendrait de lacunes d'Al.

Plusieurs types de défauts sont également proposés dans la littérature concernant la bande d'absorption à 4,7 eV : des lacunes d'azote [41] ou bien la substitution de carbone à l'azote [42]. Comme il a été montré dans la thèse de M.Sall [37], une pollution de carbone en de telles quantités est fortement improbable, excluant l'hypothèse de ces derniers dans le cas des irradiations effectuées au GANIL. De plus, en comparant les

profils de recuit obtenus par Zhou et al. [41] sur l'$Al_{0,6}Ga0,4N$ avec les recuits isochrones effectués au CIMAP dans l'AlN (figure 1.10), il est clairement mis en évidence que, au moins dans le cas de l'AlN irradié au GANIL, la bande d'absorption ne recuit pas totalement. Ceci laisse penser que la nature du défaut est plus complexe que de simples lacunes d'azote. La nature des centres colorés dans l'AlN, observés après irradiation sur les spectres d'absorption optique, n'est donc toujours pas clairement établie.

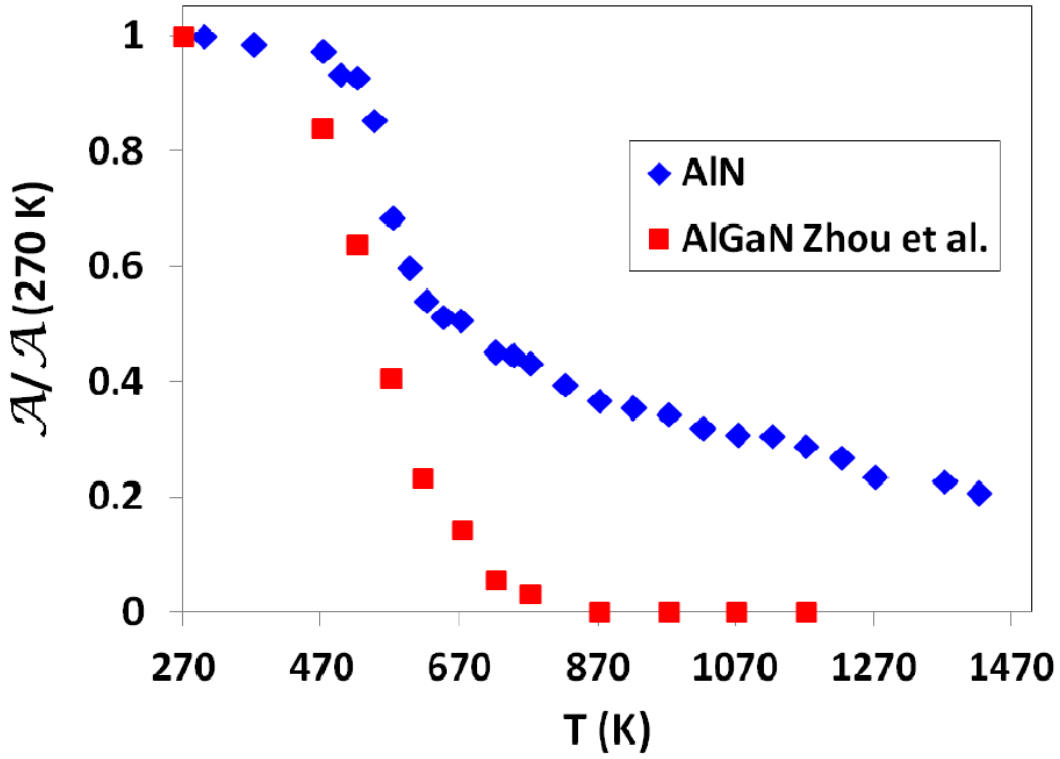

FIGURE 1.10 – Profil de recuit de la bande d'absorption dans l'AlN irradié au GANIL ainsi que dans les alliages $Al_{0,6}Ga0,4$ irradiés aux protons.

Les travaux antérieurs réalisés au CIMAP ont par ailleurs été axés sur la recherche des mécanismes de formation des défauts responsables de la bande d'absorption à 4,7 eV. [7]. Ainsi, plusieurs conditions d'irradiation ont été testées, permettant d'explorer une large gamme de S_e et de taux de dpa induits, en faisant varier le rapport S_e/S_n.

Dans les matériaux insensibles à la radiolyse, ce qui est le cas des semiconducteurs et des isolants, les centres colorés sont liés aux défauts ponctuels créés par chocs élastiques,

7. La bande à 3,4 eV étant très faible, celle ci n'a pas été étudiée, et les investigations se sont concentrées sur la bande à 4,7 eV.

comme c'est le cas par exemple du saphir [43]. La figure 1.11a représente l'évolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,7 eV tracée en fonction du taux de dpa, et donc du nombre de défauts créés par chocs élastiques, pour différents projectiles. Contrairement à ce qui était attendu, les évolutions ne se superposent pas. Il est donc clair que les

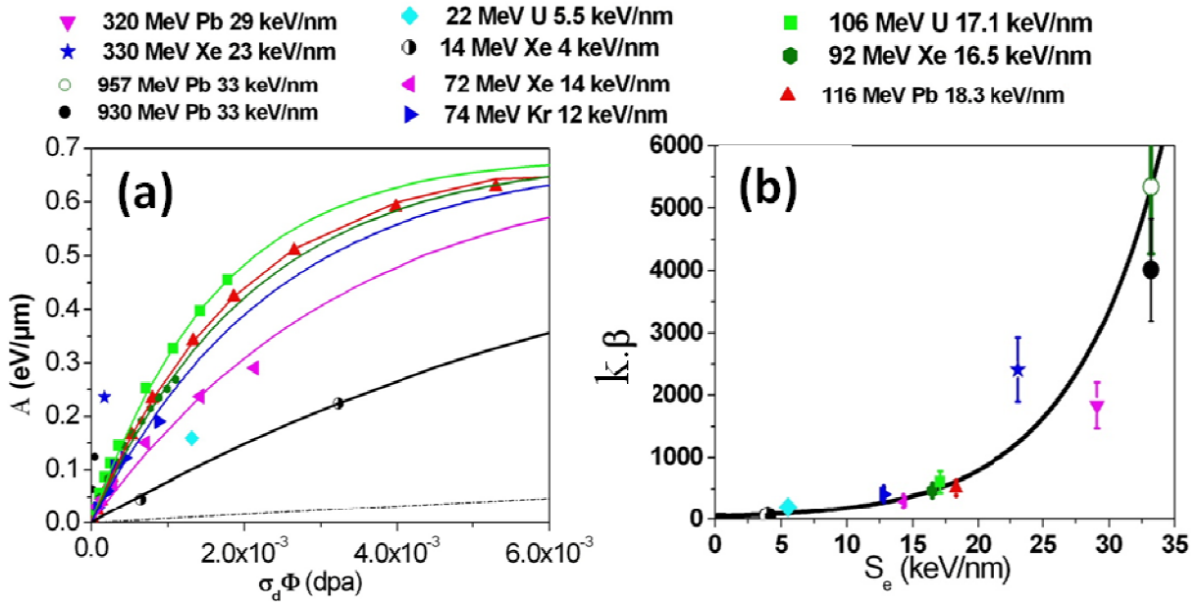

FIGURE 1.11 – (a) Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,7 eV dans l'AlN pour différents projectiles en fonction du taux de dpa induit. (b) Evolution du paramètre de synergie β en fonction du S_e des ions incidents (k est considéré comme une constante ne dépendant pas du type d'irradiation).

collisions élastiques seules ne peuvent pas expliquer l'apparition de cette bande d'absorption. En effet, pour un taux de dpa donné, les aires des bandes d'absorption varient énormément suivant le S_e de l'ion utilisé. Toutefois, il est possible d'observer que pour des ions avec des pouvoirs d'arrêt électroniques similaires (Xe 92 MeV, U 106 MeV, Pb 116 MeV) les courbes se superposent, montrant qu'à pouvoir d'arrêt électronique constant, la création de défauts semble uniquement liée aux chocs balistiques. Il a également été montré que la création de ces défauts ne peut être due uniquement à un effet des excitations électroniques ou à une simple additivité des deux processus. Un modèle de synergie a alors été élaboré [44]. Dans ce cas, les différentes évolutions peuvent être modélisées par une cinétique de création d'ordre zéro et de destruction d'ordre un qui

s'exprime sous la forme :

$$A = A_{\infty}(1 - exp(-k\beta\sigma_d\phi)) \tag{1.12}$$

Dans cette équation, plusieurs paramètres ont été introduits : le paramètre k caractérisant l'efficacité de création de défauts par chocs nucléaires, et β un paramètre de synergie entre les excitations électroniques et les chocs nucléaires. Ici, k est considéré comme constant, ce qui signifie qu'il ne varie pas avec la taille des cascades et seul le paramètre β est considéré comme variable suivant les conditions d'irradiations. La variation de kβ en fonction du S_e du projectile est représentée en figure 1.11b. Clairement, le paramètre β augmente de manière exponentielle avec le pouvoir d'arrêt électronique. Il a par ailleurs été montré qu'une simultanéité spatiale et temporelle de ces deux processus est nécessaire pour que le couplage ait lieu. Plusieurs explications ont été avancées pour décrire cette synergie : un affaiblissement transitoire des liaisons atomiques (affaiblissant l'énergie du seuil de déplacement atomique, puisque de l'énergie est transmise au réseau par excitations électroniques), ou bien encore une diminution du nombre de recombinaisons des défauts, engendrée par les excitations électroniques (répulsion coulombienne), qui pourrait permettre d'augmenter le taux de défauts produits par collisions élastiques.

D'autres effets couplés entre excitations électroniques et collisions balistiques ont déjà été reportés dans plusieurs matériaux comme certains métaux [45]. Il a en outre été observé un recuit des défauts, voire une recristallisation due aux excitations électroniques dans le SiC [46], ainsi que dans le Ge et l'AsGa [47], tandis qu'une création de traces d'ions a été rapportée dans le $SrTiO_3$, même pour des S_e sous le seuil de formation de traces, due aux défauts préexistants créés par le S_n [48]. Toutefois, un phénomène de synergie concernant la création de centres colorés dans des matériaux iono-covalents était complètement nouveau (dans d'autres matériaux iono-covalents comme le saphir, la création de défauts ponctuels est liée aux collisions élastiques [43]).

Dans le régime des basses fluences (sans recouvrement des impacts d'ions), les ana-

lyses par MET des échantillons d'AlN irradiés aux ions lourds monoatomiques du GANIL présentant de forts pouvoirs d'arrêt électroniques (Pb 930 MeV avec un S_e=33 keV/nm) n'ont pas révélé de traces d'ions (figure 1.12), indiquant une forte résistance de l'AlN à la formation de ces dernières et confirmant la forte résistance de ce matériau à l'irradiation [8].

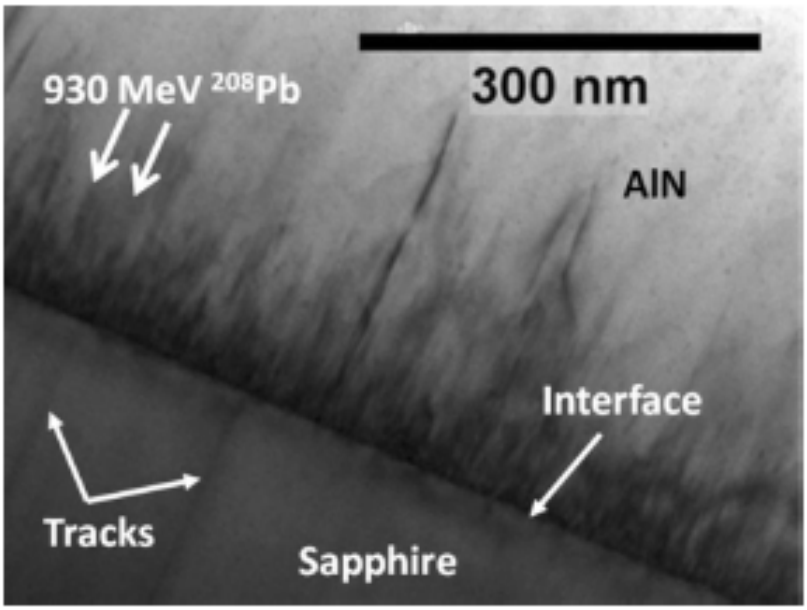

FIGURE 1.12 – Cliché MET (section transverse) de l'AlN irradié au Pb 930 MeV ($2x10^{11}$ions/cm^2). Les traces d'ions sont visibles dans le substrat de saphir, mais aucune n'est observée dans l'AlN. Les "lignes" sombres observables sur la partie AlN sont des dislocations natives.

Des irradiations complémentaires aux fullerènes (C_{60}, C_{20} de 40 et 12 MeV respectivement), permettant d'obtenir des pouvoirs d'arrêt électroniques plus élevés (S_e=62 et 20 keV/nm) ont montré cependant l'apparition de traces (figure 1.13).
L'observation de traces pour les C_{20} de 12 MeV, alors que le S_e (20 keV/nm) est bien inférieur aux 33 keV/nm pour des irradiations au Pb 930 MeV (4,5 MeV/u) a été attribué à un effet de vitesse du projectile. En effet, pour le cas des fullerènes C_{20} de 12 MeV (correspondant à des vitesses de 0,05 MeV/u), l'énergie est cédée sur un volume plus faible, ce qui implique que la densité d'énergie est plus grande que pour des projectiles plus rapides présentant un S_e identique. Il y a donc plus d'énergie déposée par volume

8. Il sera parfois employé dans ce manuscrit le terme de "traces latentes", qui est un terme historique pour désigner ce type de défaut étendu. En effet, leur étude dans les isolants, notamment le mica, se faisait après révélation par attaque chimique, d'où le terme "latentes"

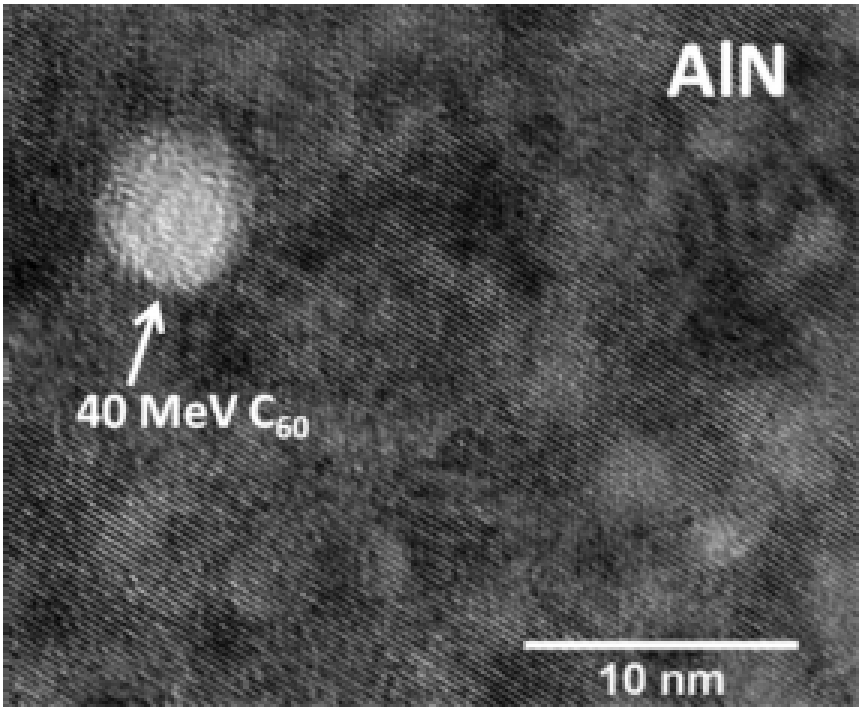

FIGURE 1.13 – Cliché MET à haute résolution (image en section plane) de l'AlN irradié avec des fullerènes C_{60} de 40 MeV avec une fluence de 10^{11}ions/cm^2

de matière, ce qui peut induire la formation de traces.

Enfin, des observations MET effectuées sur certains échantillons irradiés avec des ions monoatomiques du GANIL à hautes fluences (dans ce cas, il y a recouvrement des impacts d'ions) ont montrées une modification des dislocations de type *c* natives qui passent d'une structure linéaire à une structure hélicoïdale (figure 1.14), ce qui est le signe d'une montée des dislocations. Ce phénomène, a été attribué à une probable élimination de défauts ou d'amas de défauts mobiles sur les dislocations.

Par comparaison avec un échantillon irradié au Kr 29 MeV à 8x10^{14}ions/cm^2 (figure 1.15), induisant des taux de collisions élastiques comparables aux irradiations au Pb 104 MeV à 4x10^{14}ions/cm^2, aucun signe de montée des dislocations n'est observé. Ceci montre bien que les excitations électroniques (S_e=11 keV/nm pour le Kr 29 MeV, tandis que S_e=24 keV/nm pour le Pb 104 MeV) jouent un rôle majeur dans l'apparition de ce phénomène. Ceci semble par ailleurs cohérent avec l'augmentation exponentielle des défauts ponctuels par l'effet du S_e, décrit dans le paragraphe précédent.

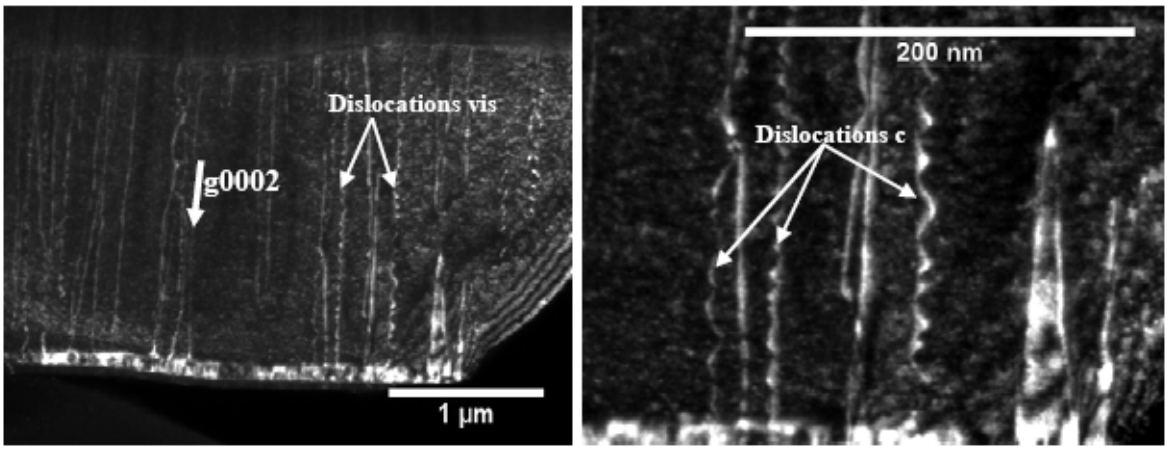

FIGURE 1.14 – Cliché MET (section transverse) d'un échantillon d'AlN irradié au Pb 104 MeV à une fluence de $4x10^{14}$ions/cm^2. Mise en évidence de la montée des dislocations de type c.

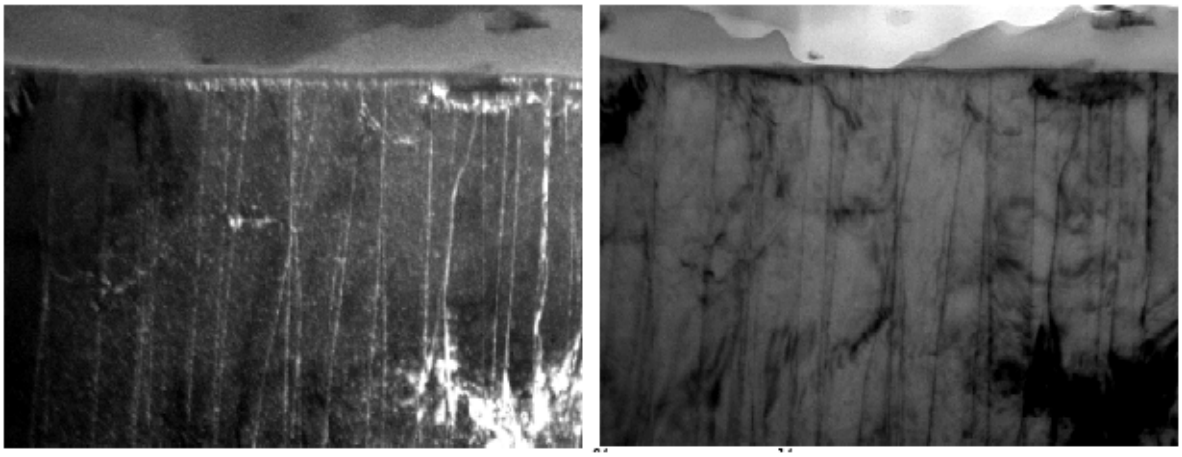

FIGURE 1.15 – Cliché MET en champ sombre/clair (gauche/droite) d'un échantillon d'AlN irradié au Kr 24 MeV à une fluence de $8x10^{14}$ions/cm^2.

1.3.2 Cas du GaN

Encore récemment, de nombreuses études traitent de l'endommagement du GaN dans le régime d'implantation ionique [49, 50, 51]. Ces études ne seront pas détaillées ici, mais une revue assez complète a été réalisée auparavant par Kucheyev et al. [21] concernant les principales modifications induites. Il est important de noter que le GaN s'endommage de manière assez particulière. En effet, outre l'endommagement en volume observé autour du pic d'implantation des ions (comme dans l'AlN), un endommagement à la surface du GaN a été reporté. Les spectres RBS-c réalisés après bombardement à l'Au 300 keV montrent bien la présence de ces deux régions en surface et autour de R_p

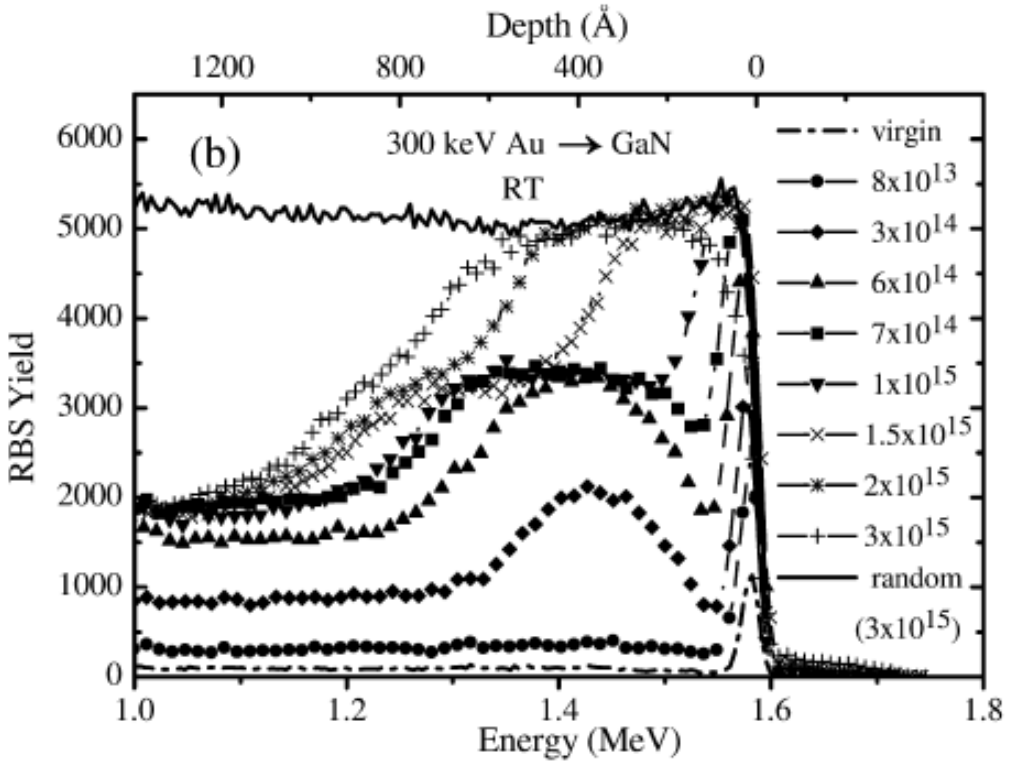

FIGURE 1.16 – Spectres RBS-c du GaN implanté à l'Au 300 keV à température ambiante. Les fluences sont indiquées pour chaque spectre, sur la figure, en ions/cm^2 [21].

(figure 1.16).

La région endommagée en profondeur est constituée d'agrégats de défauts ponctuels, de boucles de dislocation, ainsi que de défauts plans. Il a été observé une saturation de l'endommagement dans cette zone avant l'amorphisation. Ainsi, les défauts produits dans cette zone, qui présentent une grande mobilité, migrent vers la surface où ils s'accumulent. L'endommagement du GaN s'effectue ensuite à partir de la surface, ce qui est différent des autres semiconducteurs connus où le pic d'endommagement correspond au niveau du pic de création de défauts, c'est à dire proche du R_p. Toutefois, certains auteurs ont indiqué que cette couche fortement endommagée en surface serait en réalité partiellement cristallisée [52]. Par ailleurs, comme pour l'AlN, il a été montré que le phénomène de recuit dynamique dans le GaN était plus important, en comparaison du Si, Ge ou GaAs par exemple (figure 1.7), conduisant à une meilleure élimination des défauts ponctuels. Cependant, pour des ions induisant des cascades de déplacements plus denses, le GaN s'endommage plus rapidement. Ceci peut s'expliquer par le fait que

dans ce cas, les défauts ponctuels ont tendance à migrer plus difficilement, ce qui limite leur recombinaison.

La formation de bulles de N_2 a également été observée par ces mêmes auteurs après irradiation à l'Au 2 MeV (figure 1.17) [53].

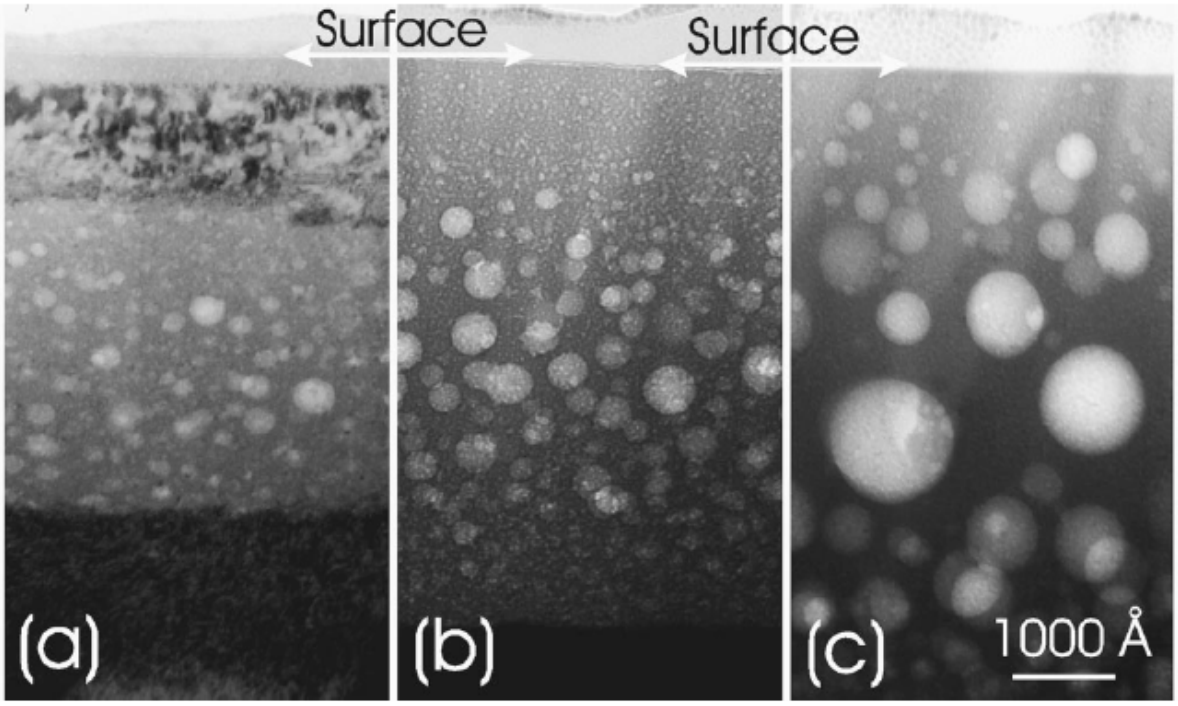

FIGURE 1.17 – Clichés MET du GaN après irradiation à l'Au 2 MeV à des fluences de (a) $5x10^{15}$ions/cm^2 (b) $1x10^{16}$ions/cm^2 (c) $3x10^{16}$ions/cm^2 [53].

L'apparition de ces dernières a été attribuée à un déséquilibre stœchimoétrique lorsque le matériau présente une structure amorphe avec formation d'une zone riche en azote et d'une zone riche en Ga engendrées par les collisions élastiques. Cet effet est d'autant plus marqué que la différence de masse entre les éléments chimiques composant le matériau est grande (M_N=14 g/mol et M_{Ga}=70 g/mol). Ces bulles sont, entre autres, responsables d'un gonflement macroscopique du matériau mesuré par AFM.

Concernant l'effet des excitations électroniques dans le régime des impacts uniques, des études par MET ont montré l'apparition de traces discontinues pour des ions présentant des pouvoirs d'arrêt électroniques autour de 15-18 keV/nm [32]. Ce seuil a été établi en calculant le pouvoir d'arrêt à la profondeur à laquelle il n'y avait plus présence de traces d'ions dans le GaN irradié à l'U 106 MeV (figure 1.18). En effet, sur ce

cliché MET en section transverse, aucune trace n'est observée après 2-2,5 μm, ce qui correspond bien à un pouvoir d'arrêt des ions d'environ 15-18 keV/nm. Par ailleurs, ces traces sont de plus en plus continues pour des ions présentant des S_e supérieurs.

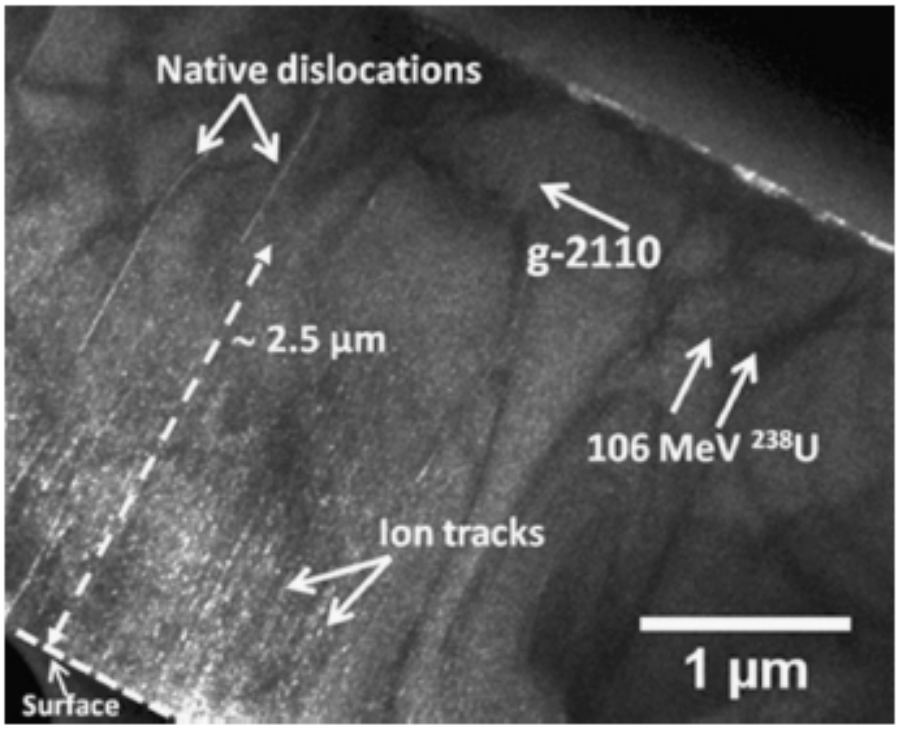

FIGURE 1.18 – Cliché MET en faisceau faible (g=-2110) d'un échantillon de GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de 5x10^{11}ions/cm^2. Les traces apparaissent uniquement sur les permiers 2-2,5 microns. Le S_e à cette profondeur est autour de 15-18 keV/nm.

Kucheyev et al. [54] ont également observé la formation de ces traces après irradiation à l'Au 200 MeV. Ces auteurs ont par ailleurs remarqué que celles-ci sont plus visibles en g=0002 qu'en g=1-100 [9], comme montré en figure 1.19 et ils ont attribué ces observations à la présence de contraintes induites dans le plan de base (plan c).

La présence de ce type de contrainte a depuis été confirmée, entre autres, par Hu et al. [55] par spectroscopie Raman, via le déplacement vers les plus hautes fréquences du mode de vibration E_2 sur les spectres. Toutefois, des études systématiques, en comparant plusieurs ions présentant des pouvoirs d'arrêt différents, sont nécessaires pour conclure que l'apparition de cette contrainte provient bien essentiellement de la création de traces dans le régime des fortes excitations électroniques.

9. Ces grandeurs correspondant au vecteur de diffraction sélectionné pour la réalisation de l'image. Ces considérations sont détaillées plus précisément dans la partie 2.2.4

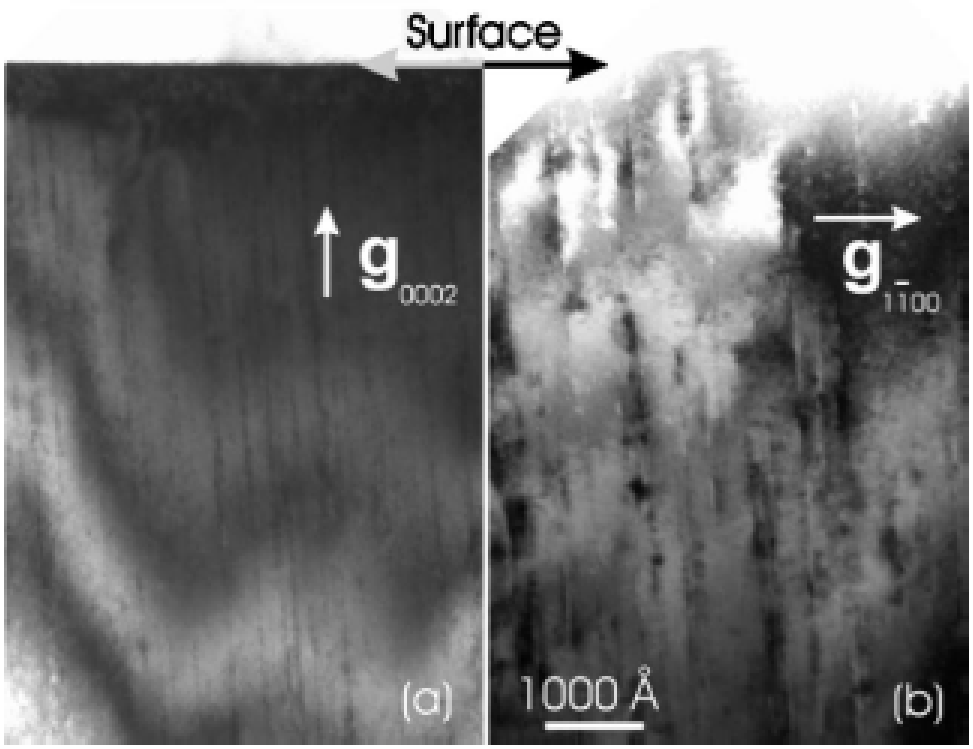

FIGURE 1.19 – Cliché MET en champ clair avec (a) g=0002 et (b) g=1-100, du GaN irradié à l'Au 200 MeV à une fluence de $2x10^{11}$ions/cm^2 [54].

Concernant l'effet des excitations électroniques dans le régime des recouvrements de traces, il est possible de voir sur les clichés MET (figure 1.20) que le matériau conserve son caractère cristallin.

Kucheyev et al. ont donc conclu que les traces formées n'étaient pas amorphes, mais en réalité simplement fortement désordonnées. Les mesures RBS-c, également effectuées par ces auteurs confirment qu'à forte fluence il y a saturation du dommage dans le GaN sans conduire à l'amorphisation. Cependant, il a été indiqué par Sall et al. [32], que les traces d'ions étaient partiellement amorphes (constituées de petites poches amorphes). Ils ont par ailleurs expliqué que le fait que le matériau conserve son caractère cristallin après irradiation à l'U 106 MeV à forte fluence viendrait plutôt d'une recristallisation des zones amorphes, induites par les excitations électroniques lors du recouvrement d'une trace par des nouveaux ions (chaque nouvelle trace contenant des zones amorphes, mais en même proportion qu'une trace dans le matériau vierge).

Ainsi, des expériences complémentaires sont nécessaires à faibles et à fortes fluences,

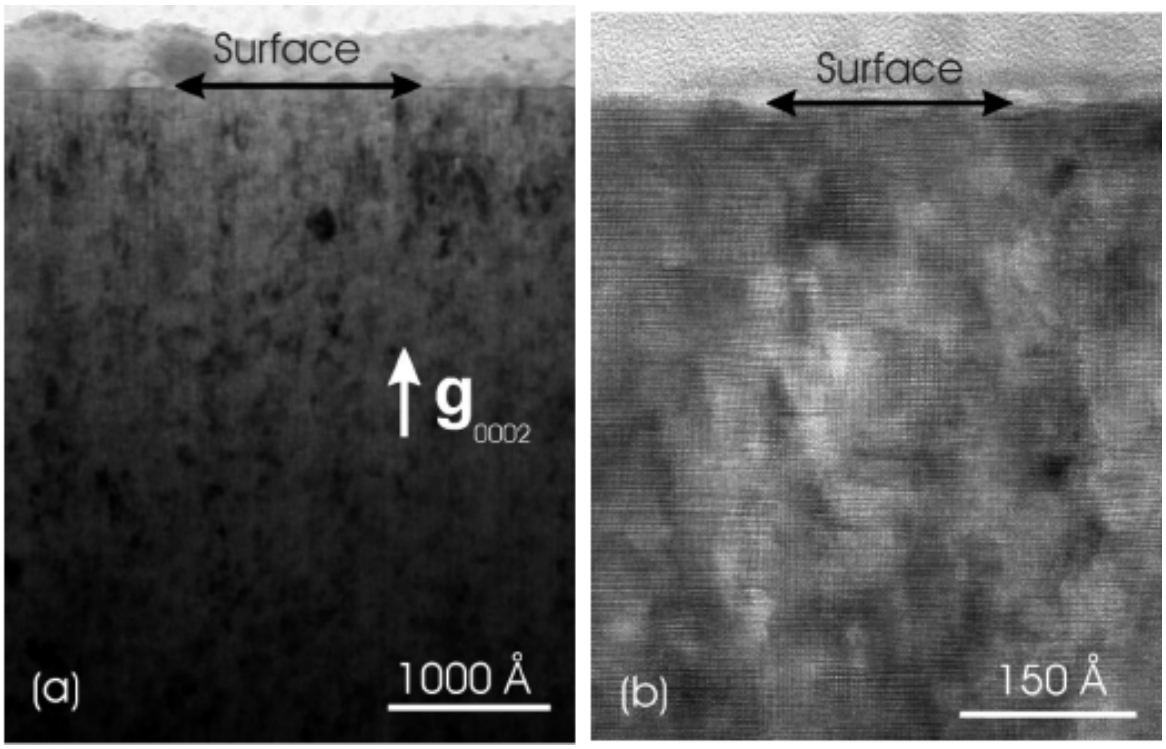

FIGURE 1.20 – (a) Image MET en champ clair (g=0002) du GaN irradié à l'Au 200 MeV à une fluence de $1x10^{13}$ions/cm^2 et (b) cliché HR de la zone proche de la surface [54].

pour identifier la nature exacte de ces traces (amorphes et/ou partiellement cristallines) et également voir quelles variations au niveau macroscopique sont observées après l'apparition de celles-ci. De plus, d'autres caractérisations sont nécessaires pour déterminer plus précisément la valeur du seuil de création de traces. En effet, des expériences AFM [56] d'irradiation en incidence rasante (1,5°) ont montré la formation de traces pour des ions avec des pouvoirs d'arrêt compris entre 17 et 23 keV/nm (figure 1.21), ce qui est légèrement plus élevé que dans le bulk, avec un seuil estimé entre 15 et 18 keV/nm. Plus récemment, il est important de noter que certains auteurs ont reporté une perte d'azote pour du GaN irradié à l'I 23 MeV (S_e=7,8 keV/nm) sous incidence rasante (1°), tandis qu'aucune trace n'est observée pour cette même irradiation à 20° d'angle d'incidence [57], confirmant bien que l'angle d'incidence des ions lors de l'irradiation influence le seuil de formation de traces d'ions.

De nombreux articles dans la littérature traitent des effets de l'irradiation aux ions lourds de haute énergie et de leurs conséquences sur les propriétés optiques, structurales

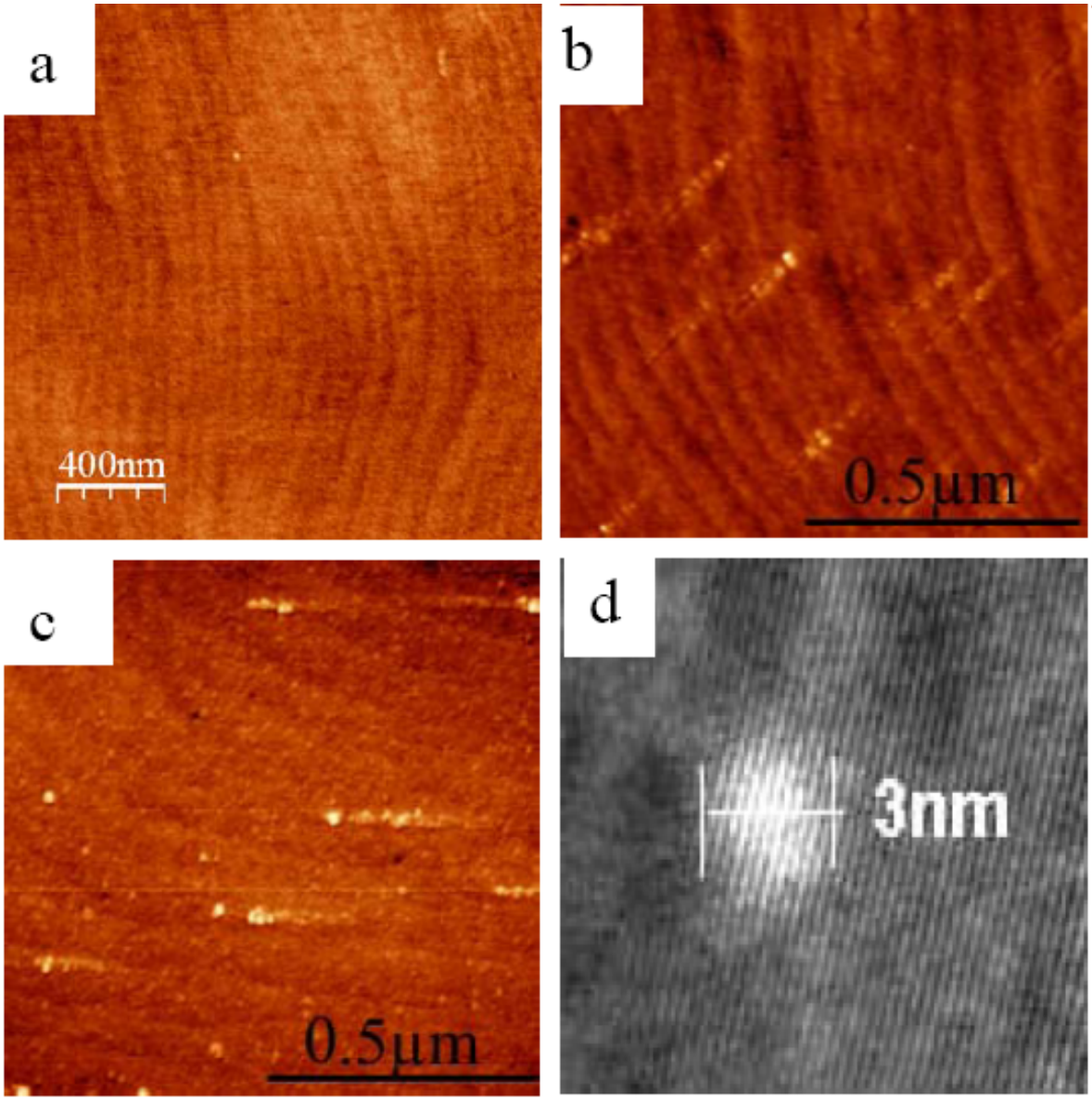

FIGURE 1.21 – Images AFM obtenues après irradiation du GaN en incidence rasante par des ions (a) Kr 74 MeV (S_e= 17keV/nm), (b) Xe 92 MeV (S_e=22,5 keV/nm), (c) Pb 104 MeV (S_e=24 keV/nm), et image TEM (section plane) après irradiation en incidence normale au (d) Pb 132 MeV (S_e=28,3 keV/nm) [56].

ou bien encore électriques [58, 59, 60, 61, 62, 63]. Certains de ces auteurs ont par exemple observé une diminution du gap optique du GaN lors de l'irradiation, qui a été attribué à la formation de niveaux d'énergie dans le gap, sans donner d'explications sur leur nature et leur origine. Des études systématiques sur des ions présentant différents pouvoirs d'arrêt, afin de comprendre l'origine exacte de ce phénomène sont nécessaires. Par ailleurs, Perumal et al. [64] ont mis en évidence une bande d'absorption autour de

2,8 eV après irradiation au Sn à 75 MeV [10]. L'identification de la nature de ces défauts, ainsi que de leurs mécanismes de formation n'a pas encore été effectuée.

10. Cette bande d'absorption est visible sur les spectres d'absorption, mais cette dernière n'a pas été rapportée par les auteurs.

1.3.3 Alliages $Al_xGa_{1-x}N$

Les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ sont, entre autres, utilisés pour la réalisation de transistors HEMT. Ainsi, de nombreuses études traitent des variations des caractéristiques de ces transistors sous irradiation, notamment aux protons 3 MeV [65]. Ces auteurs ont montré une dégradation significative des propriétés électriques de ces composants soumis à des doses de $1x10^{15}$ions/cm^2, ceci étant attribué à la création de lacunes de Ga.

Une étude réalisée par Kucheyev et al. [66], après bombardement à l'Au 300 keV a confirmé par RBS-c qu'une augmentation du taux d'Al dans les alliages augmente le processus de recuit dynamique et ainsi rend plus résistant le matériau à la production de défauts stables (figure 1.22). [11]

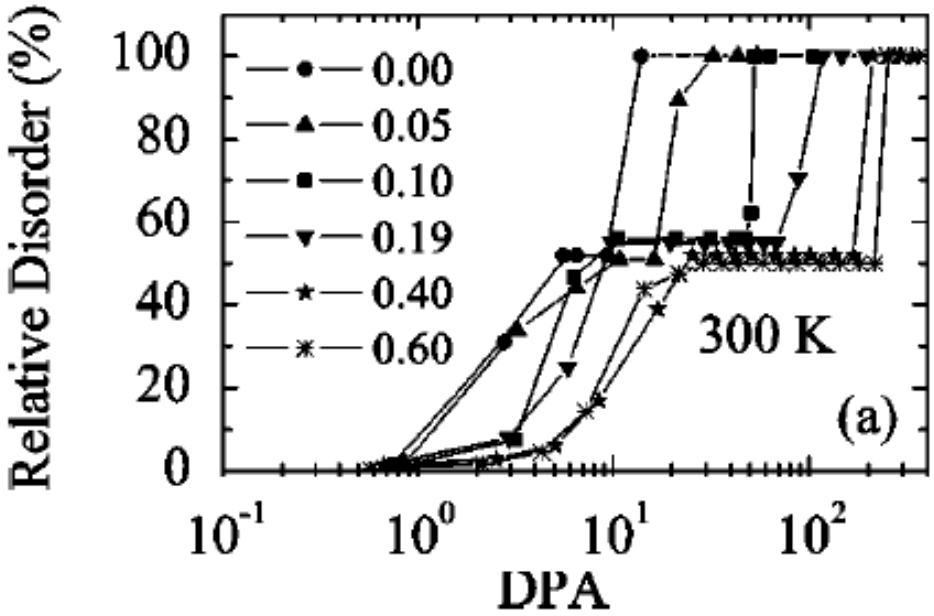

FIGURE 1.22 – Désodre relatif en fonction de la dose pour différents alliages irradiés à l'Au 300 keV à 300K [66].

Très récemment, Faye et al. [67] ont étudié l'endommagement dans plusieurs alliages $Al_xGa_{1-x}N$ avec x=0-0,13-0,28-0,53-0,70-1 irradiés à l'Ar 200 keV avec des fluences allant de $1x10^{13}$ à $2x10^{16}$ ions/cm^2. L'analyse par RBS-c a montré un endommagement bimodal avec, comme pour le cas du GaN, un pic de surface, et un pic plus en pro-

11. L'introduction d'In à la place de Ga produit l'effet inverse. Ceci étant attribué, ici aussi, à la force de la liaison chimique.

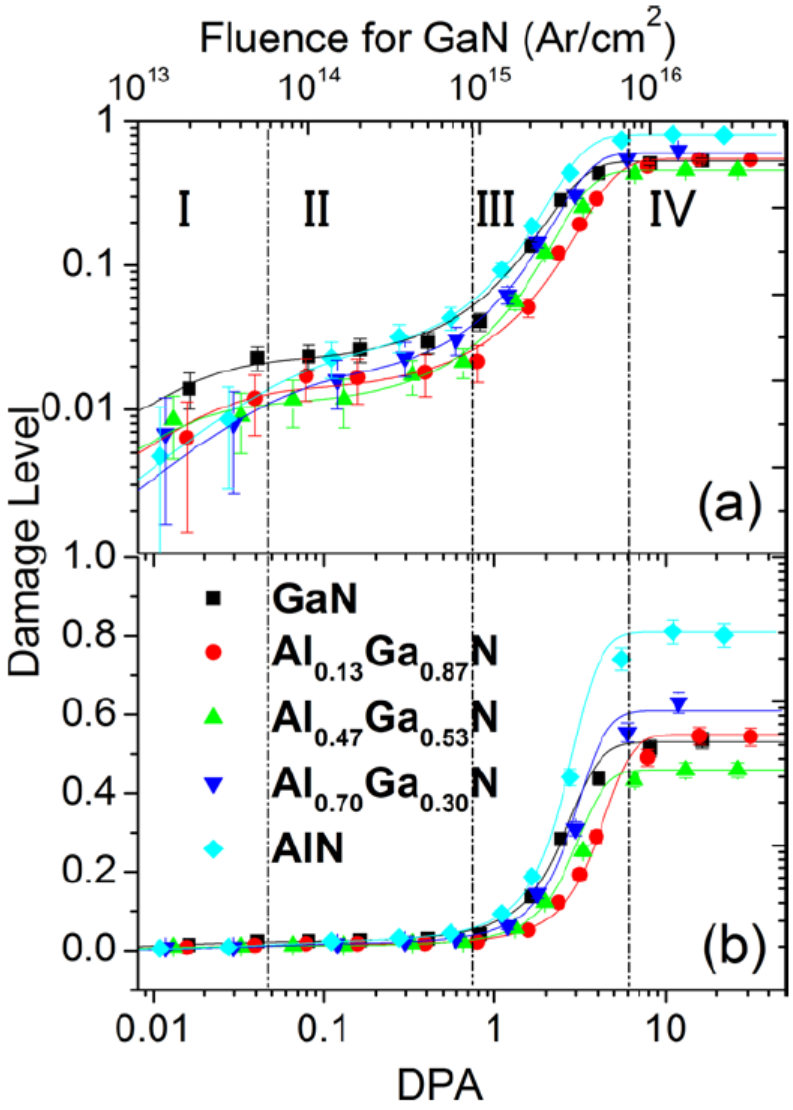

FIGURE 1.23 – Endommagement relatif pour le pic en profondeur pour différents alliages, implantés aux ions Ar 200 keV en (a) échelle logarithmique et (b) en échelle linéaire [67].

fondeur, proche du pic d'implantation des ions. Le pic d'endommagement en surface est moins prononcé lorsque la fraction molaire d'Al augmente, ce qui est cohérent avec les études réalisées sur les composés binaires AlN et GaN. Comme pour le GaN, ce pic a été attribué à la migration vers la surface des défauts produits plus en profondeur, conduisant à la formation d'une couche très endommagée (nanocristalline ou amorphe). Concernant la cinétique d'endommagement du pic en profondeur, celle-ci est identique quelle que soit la composition, avec quatre phases, conduisant à une saturation à haute fluence (figure 1.23).

Toutefois, ces auteurs ont remarqué plusieurs différences avec les irradiations à l'Au 300 keV de Kucheyev. Tout d'abord, il n'y a pas d'amorphisation totale des matériaux (le niveau d'endommagement n'atteint pas la valeur de 1), de plus, une saturation du désordre est observée à un niveau supérieur pour les composés avec une fraction molaire d'Al supérieure. L'évolution du taux de dpa nécessaire pour produire un désordre relative de 30% en fonction du taux d'Al va également dans ce sens (figure 1.24), avec tout d'abord une augmentation de la résistance à l'endommagement avec la fraction molaire d'Al, puis une décroissance. Pour expliquer ces différences avec les travaux de

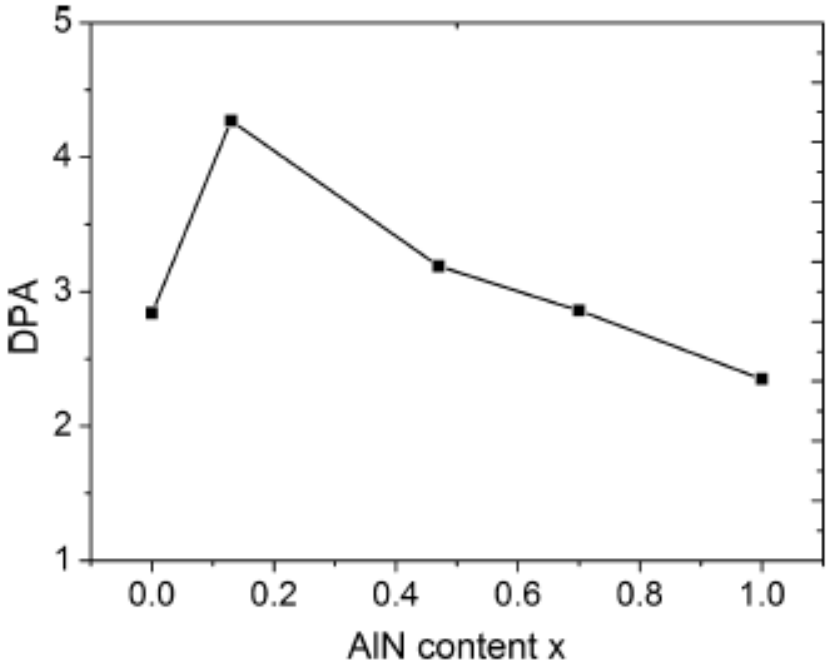

FIGURE 1.24 – Taux de dpa nécessaire pour produire, après irradiation à l'Ar 300keV, un endommagement relatif de 30% en fonction de la fraction molaire d'Al [67].

Kucheyev, ces auteurs ont conclu que la densité des cascades de déplacements (masse de l'ion incident) influence les mécanismes d'endommagement.

Des études par spectroscopie d'absorption optique dans ces alliages ont également été réalisées après irradiation aux protons à différentes énergies allant de 10 à 100 keV [41]. Ces auteurs ont reporté la création de bandes d'absorption (figure 1.25), dont la position était uniquement dépendante de la composition chimique de l'alliage considéré (la vitesse de l'ion ainsi que la fluence ne modifient pas la position de ces bandes

d'absorption). Pour le cas particulier de x=1 (AlN), celle-ci est positionnée à 4,7 eV, ce qui est cohérent avec les travaux réalisés au CIMAP sur l'AlN (cf partie 1.3.1). Zhou et

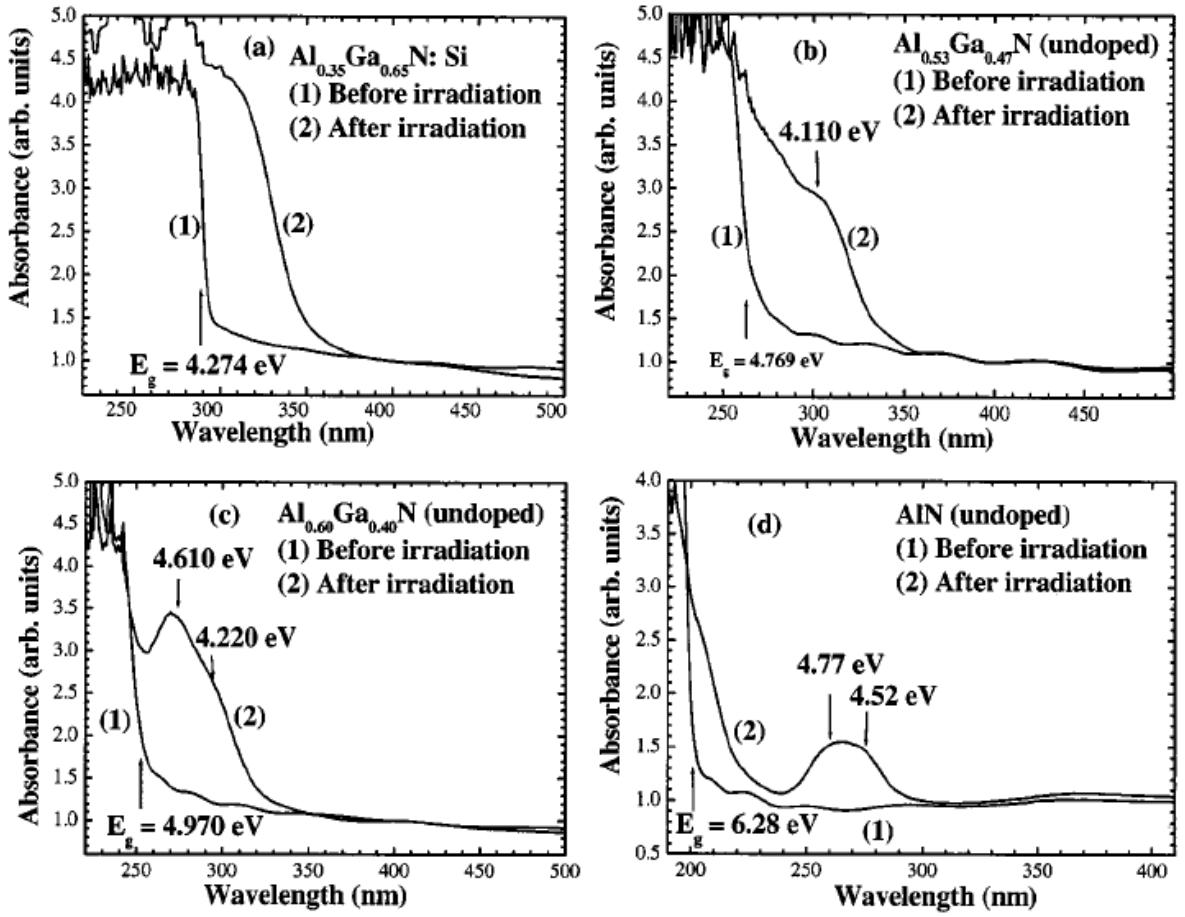

FIGURE 1.25 – Spectre d'absorption optique à 10K pour différents alliages $Al_xGa_{1-x}N$ irradiés aux protons [41].

al. [41] ont attribué ces centres colorés au même type de défaut, c'est à dire des lacunes d'azote, même si, comme évoqué précédemment, la nature de ces derniers est sans doute en réalité plus complexe. Cette étude suggère également que l'augmentation du taux d'Al dans la composition tend à rendre plus résistant le matériau à la formation de ces défauts ponctuels. Enfin, aucune bande d'absorption pour x<0,45 n'a pu être mise en évidence puisque, comme montré par extrapolation (figure 1.26), ces niveaux sont situés dans la bande de conduction.

Des expériences complémentaires par spectroscopie d'absorption optique sous irradiation aux ions lourds sont nécessaires afin tout d'abord de mieux identifier la nature des défauts induits dans ces alliages $Al_xGa_{1-x}N$, mais également d'étudier les mécanismes

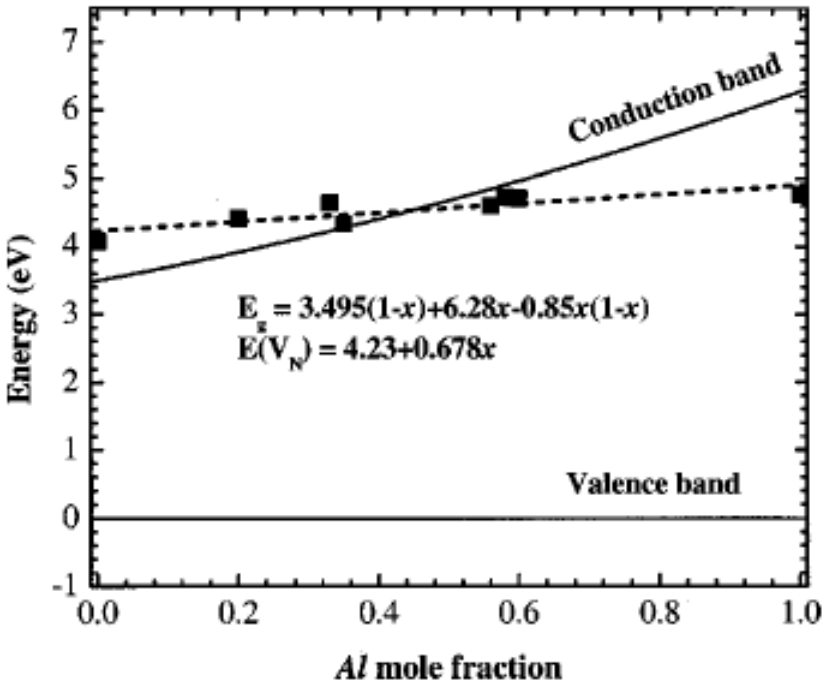

FIGURE 1.26 – Position de la bande d'absorption présente dans les différents alliages après irradiation E(V_N). L'évolution du gap (E_g) est également reportée [41].

de formation de ces derniers, en particulier si la synergie observée dans l'AlN pour la formation de ces centres colorés est également observée pour les autres compositions.

A l'heure actuelle, il existe encore peu d'études relatives à l'irradiation avec des ions de grandes énergies dans les alliages, même si Zhang et al. [68] ont montré récemment que pour des irradiations au Bi 8,9 MeV, l'endommagement mesuré par RBS-c et par spectroscopie Raman, était plus faible pour AlGaN que pour l'InGaN. Il n'existe pas, à priori, de travaux relatifs à la formation de traces d'ions dans ces alliages, ceci constitue donc également un des axes d'investigation de cette thèse, et il est intéressant de mesurer réellement l'influence de la composition sur la formation de ces dernières, puisqu'il a été vu à priori que des traces sont produites dans le GaN, mais pas dans l'AlN.

1.3.4 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de rassembler et de décrire l'endommagement dans les semiconducteurs nitures AlN, GaN et $Al_xGa_{1-x}N$ à basse et haute énergie. Il a été vu, concernant l'AlN et le GaN, que beaucoup de points restent à éclaircir, en particulier

sur l'identification des centres colorés absorbants. De plus dans le cas du GaN, des études systématiques en faisant varier la nature de l'ion ainsi que son énergie manquent clairement pour conclure sur les mécanismes responsables de l'apparition des centres colorés absorbants à 2,8 eV, mais aussi sur la fermeture du gap optique. Des caractérisations structurales concernant notamment la nature des traces, mais également leur influence sur la matrice environnante sont également nécessaires. Enfin, il existe très peu de travaux concernant l'irradiation à haute énergie des alliages $Al_xGa_{1-x}N$. Cette thèse constitue donc les premières études systématiques concernant la formation de défauts ponctuels et étendus sur ce type de matériaux.

Chapitre 2

Partie experimentale

Cette partie décrit dans un premier temps les lignes d'irradiation utilisées, ainsi que les conditions sélectionnées. Dans un second temps, les différentes techniques de caractérisation employées sont présentées.

2.1 Expériences d'irradiation

2.1.1 Conditions d'irradiation

Dans le cadre de cette thèse, les irradiations ont principalement été effectuées sur les lignes d'irradiation du GANIL. Cet accélérateur, dont le schéma est représenté en figure 2.1, est constitué de deux cyclotrons injecteurs (C01 et C02), équipés de sources ECR, fournissant des ions multichargés à partir de précurseurs solides ou gazeux (du C à l'U), et de deux cyclotrons à secteur séparé (CSS1 et CSS2), permettant l'accélération de ces ions.

Les ions multichargés sont produits dans des sources ECR (Electron Cyclotron Resonance) et sont ensuite pré-accélérés par les cyclotrons injecteurs (C01 ou C02). Puis, ils sont injectés dans le CSS1. Les ions sortant de ce cyclotron possèdent des énergies comprises entre 4 MeV/u et 13 MeV/u. Ils passent ensuite à travers une feuille d'épluchage, qui leur arrache des électrons et ressortent avec une distribution de plusieurs états de charge. Ceci permet d'envoyer un premier état de charge dans le CSS2 tandis qu'un second, plus faible, est conduit vers la salle D1 (SME - Sortie Moyenne Energie).

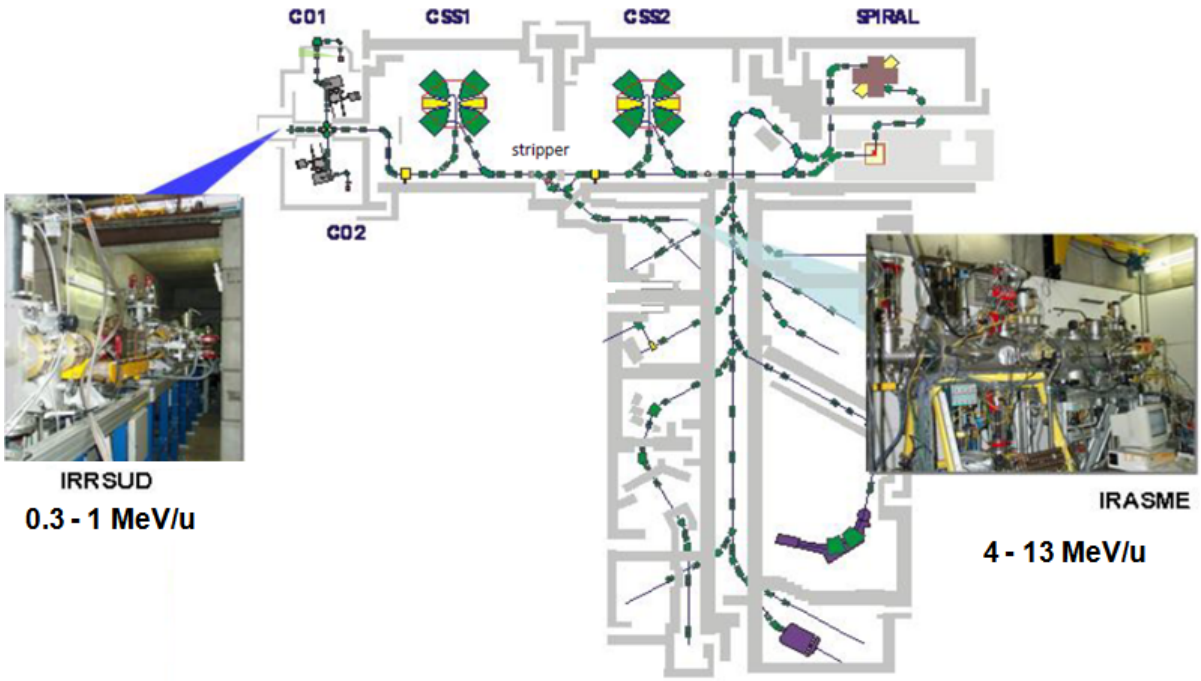

FIGURE 2.1 – Schéma de l'installation du GANIL. Les lignes IRRSUD et SME (utilisées durant ces travaux), sont indiquées ici).

Dans cette thèse, la ligne IRRSUD, délivrant des faisceaux de basse énergie (0,3 MeV/u à 1 MeV/u) issus des injecteurs et la ligne SME (4 à 13 MeV/u) ont été utilisées [1]. La ligne Haute Energie (HE), après accélération dans le second CSS, permettant d'obtenir des faisceaux accélérés jusqu'a des vitesses de 95 MeV/u, n'a pas été utilisée.
En complément, certains échantillons irradiés à l'Eu (1,97 keV/u) ou bien encore à l'He (1 MeV/u) ont également été caractérisés. Comme évoqué précédemment, ces derniers ont été irradiés au Laboratório de Aceleradores e Tecnologias da Radiação (LATR) de l'Instituto Superior Técnico (Savacém, Portugal) et sur la ligne Jannus (Orsay, France), respectivement.

Pour chacune des conditions d'irradiation utilisées dans les diverses compositions, les sections efficaces de collisions élastiques σ_d, les pouvoirs d'arrêt électroniques (S_e), ainsi que les épaisseurs parcourues par les ions, calculés à partir du logiciel SRIM 2008, sont reportés dans les tableaux 2.1 à 2.6.

La méthode dite "full cascade" a été utilisée et les énergies de seuil de déplacement sont

1. L'annexe A explique succinctement les différentes étapes de réglage du faisceau lors d'une expérience d'irradiation sur ces lignes.

Ion	**Energie (MeV)**	σ_d**(10^{-16}cm^2/ion)**	**S$_e$(keV/nm)**	**Parcours (μm)**
^{238}**U**	1119	1,1	56,4	31,0
^{208}**Pb**	850	1,1	46	27,5
^{129}**Xe**	330	0,9	31,9	16,5
^{208}**Pb**	116	7,5	26,1	8,3
^{238}**U**	106	10,2	23,8	7,9
^{129}**Xe**	92	3,4	23	7,6
^{86}**Kr**	74*	1,5	17,2	7,7
^{129}**Xe**	58*	5,4	18	6,2
^{84}**Kr**	46*	2,6	14,7	6,2
^{39}**Ar**	35	0,5	9	5,9
^{129}**Xe**	30*	10,8	10,7	4,5
^{39}**Ar**	25*	0,8	8,6	5,0
^{20}**Ne**	20	0,1	4,3	5,8
^{12}**C**	8	0,1	2,3	4,4
^{4}**He**	4,5	$4{,}5\times10^{-3}$	0,3	9,3
^{152}**Eu**	0,3	22	0,7	0,14

TABLE 2.1 – Conditions expérimentales dans le GaN. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S$_e$ indiqué correspond à la valeur à l'entrée. Les énergies indiquées avec une * ont été obtenues en insérant un dégradeur (feuille d'aluminium d'épaisseur choisie) à la surface des échantillons

Ion	**Energie (MeV)**	σ_d**(10^{-16}cm^2/ion)**	**S$_e$(keV/nm)**	**Parcours (μm)**
^{208}**Pb**	100	5,6	23,6	7,7
^{129}**Xe**	92	2,1	22,2	7,7

TABLE 2.2 – Conditions expérimentales dans l'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S$_e$ indiqué correspond à la valeur à l'entrée.

Ion	**Energie (MeV)**	σ_d**(10^{-16}cm^2/ion)**	**S$_e$(keV/nm)**	Parcours (μm)
^{208}**Pb**	850	0,6	44	28,1
^{208}**Pb**	100	4,8	23,6	7,60
^{129}**Xe**	92	1,7	22,3	7,70

TABLE 2.3 – Conditions expérimentales dans l'$Al_{0,3}Ga_{0,7}N$. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S$_e$ indiqué correspond à la valeur à l'entrée.

Ion	**Energie (MeV)**	σ_d**(10^{-16}cm^2/ion)**	**S$_e$(keV/nm)**	**Parcours (μm)**
^{238}**U**	1119	0,7	48	31,9
^{208}**Pb**	850	0,6	40	28,1
^{78}**Kr**	350	0,2	16	24,2
^{208}**Pb**	100	4,1	21	7,5
^{129}**Xe**	92	1,6	20	7,7
^{238}**U**	78*	6,8	16,5	6,6
^{40}**Ar**	46*	0,05	5,5	7,4

TABLE 2.4 – Conditions expérimentales dans l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S$_e$ indiqué correspond à la valeur à l'entrée.

Ion	Energie (MeV)	$\sigma_d(10^{-16}cm^2/ion)$	S_e(keV/nm)	Parcours (μm)
^{208}Pb	820	0,5	38	27,3
^{129}Xe	92	1,2	19	7,7

TABLE 2.5 – Conditions expérimentales dans l'$Al_{0,65}Ga_{0,35}N$. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S_e indiqué correspond à la valeur à l'entrée.

Ion	Energie (MeV)	$\sigma_d(10^{-16}cm^2/ion)$	S_e(keV/nm)	Parcours (μm)
^{238}U	1119	0,6	43	31,9
^{208}Pb	820	0,5	35	27,3
^{136}Xe	96	1,2	18,5	8,0
^{238}U	78	5,5	15,5	6,7

TABLE 2.6 – Conditions expérimentales dans l'$Al_{0,80}Ga_{0,20}N$. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S_e indiqué correspond à la valeur à l'entrée.

de 25 eV et 28 eV pour l'Al/Ga et l'azote respectivement. Pour chaque composition, il a été considéré que les masses volumiques suivent la loi des mélanges (interpolation linéaire) entre l'AlN (3,26 g·cm^{-3}) et le GaN (6,15 g·cm^{-3}). Les conditions d'irradiation testées explorent une large gamme de pouvoirs d'arrêt, ceci permettant d'identifier les mécanismes responsables des modifications induites dans ces matériaux (défauts ponctuels, amorphisation,...).

A titre d'exemple, une représentation de la variation des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique en fonction de la profondeur dans le GaN/saphir irradié au Pb 104 MeV est donné en figure 2.2.
Ceci montre, entre autre, que le S_e est inhomogène au sein de la couche de 3,5 μm de GaN. Par conséquent, pour présenter les résultats sur le GaN et sur l'AlN, une valeur moyenne de cette grandeur sur la couche sera quelques fois prise (ceci sera précisé pour chaque cas particulier), mais ce sera souvent la valeur à l'entrée qui sera retenue. En revanche, les valeurs des taux de dpa données seront toujours moyennées sur toute l'épaisseur de la couche. Pour les alliages, étant donné que les couches ont une épaisseur comprise entre 800 nm et 1 μm, les grandeurs peuvent être raisonnablement considérées comme homogènes (figures non montrées ici), et seulement le S_e à l'entrée de la couche sera pris en compte.

Pour irradier les échantillons, plusieurs méthodes ont été utilisées. La première

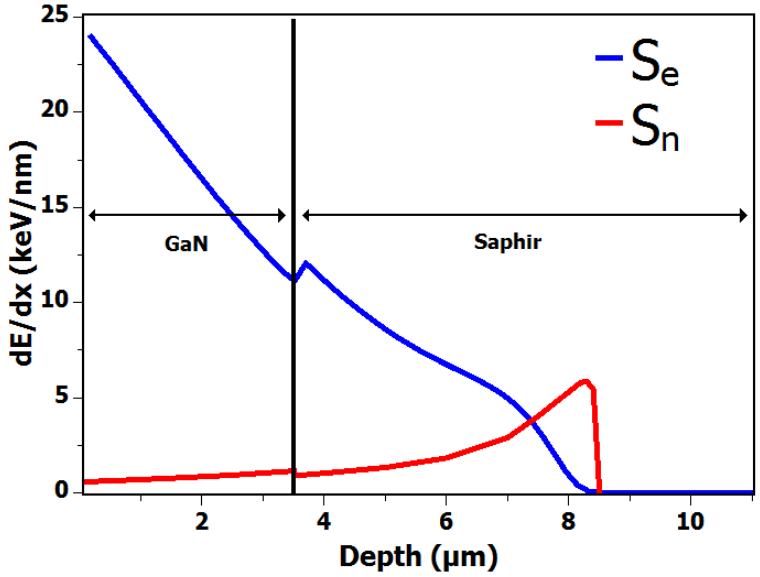

FIGURE 2.2 – Variation, en fonction de la profondeur, des pouvoirs d'arrêt électronique S_e et nucléaire S_n dans le GaN/Saphir irradié au Pb 104 MeV. La variation du pouvoir d'arrêt électronique est relativement inhomogène au sein de la couche de GaN.

consiste à disposer les échantillons sur une plaque et de les irradier à température ambiante (RT) en incidence normale. Le flux envoyé sur l'échantillon lors de l'irradiation est régulé de manière à ne pas provoquer de chauffage macroscopique des échantillons, ceci pouvant engendrer un recuit des éventuels défauts formés par irradiation. Ces flux ont donc été limités à 2x10^9 ions/cm^2/s pour le ligne IRRSUD et 2x10^8 ions/cm^2/s pour la ligne SME. Une fois irradiés, les échantillons peuvent être caractérisés par différentes techniques, qui seront détaillées plus loin dans ce manuscrit. La seconde méthode consiste à utiliser le dispositif CASIMIR monté en ligne (figure 2.3). Dans ce cas, les irradiations sont également effectuées en incidence normale.

2.1.2 Le dispositif CASIMIR en ligne

Ce montage est composé d'une tête cryogénique pouvant être refroidie (via un système de compression-détente de l'He) à 15 K où l'échantillon est disposé. Ce système permet ainsi d'irradier les échantillons de 15 à 400 K. Par ailleurs, le dispositif peut-être couplé à un spectrophotomètre dans le domaine de l'UV-visible. Ainsi, des mesures de spectroscopie d'absorption optique (détaillées dans la partie suivante) à 15 K, peuvent

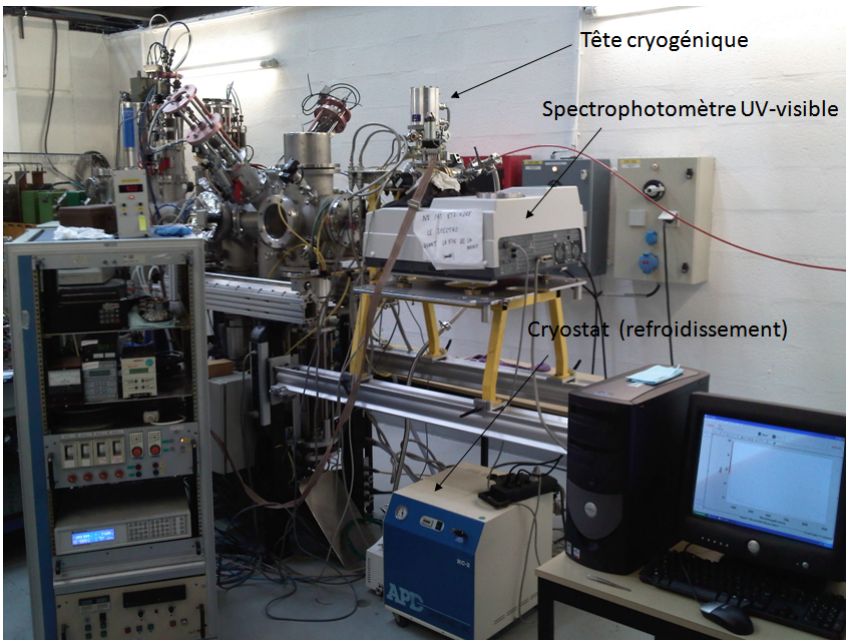

FIGURE 2.3 – Photographie de la ligne d'irradiation IRRSUD avec le montage CASIMIR en ligne, permettant ici de réaliser des mesures d'absorption optique in-situ (de manière séquentielle) à 15 K.

être réalisées "in-situ", de manière séquentielle, après chaque fluence d'irradiation, par une simple rotation de 90° de la tête cryogénique. La figure 2.4 montre le schéma détaillé de cette expérience. L'étude in-situ apporte un gain de temps non négligeable et offre la possibilité de réaliser toute une cinétique de création de défauts sur un seul échantillon, permettant de s'affranchir d'éventuelles hétérogénéités au sein du wafer. Des tests sur les échantillons de GaN, d'AlN et d'alliages, ont montré qu'il n'y avait pas de recuit des défauts quelle que soit la température d'irradiation entre 15 K et 300 K. Par conséquent, les échantillons irradiés sur plaques à température ambiante peuvent être également caractérisés par cette technique, à condition de réaliser les spectres à 15 K par soucis de comparaison.

2.2 Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser l'endommagement de ces matériaux sous irradiation : (i) la spectroscopie d'absorption UV-visible, (ii) la Microscopie à Force Atomique (AFM), (iii) la spectroscopie de diffusion Raman, (iv) la Microscopie

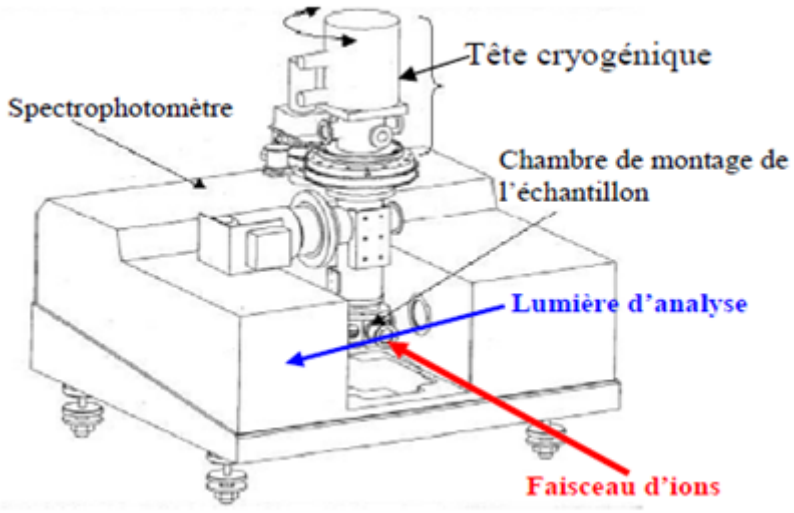

FIGURE 2.4 – Dispositif CASIMIR composé de la tête cryogénique où l'échantillon est disposé. Une simple rotation de 90° de cette dernière permet de passer de la position d'irradiation à la position de caractérisation par spectroscopie d'absorption optique.

Electronique en Transmission (MET), et (v) la diffraction des rayons X (DRX). Cette partie n'a pas pour objectif de les présenter toutes dans le détail. Il s'agit ici simplement, pour chacune d'elle, de décrire brièvement leur principe de fonctionnement et surtout les motivations quant à leur utilisation.

2.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'UV-visible est une technique permettant de mettre en évidence des bandes d'absorption dans les matériaux étudiés, correspondant à des nouveaux niveaux d'énergie induits dans le gap par les défauts créés par irradiation (voir chapitre 1.1.1). Le spectromètre de type Varian Cary 300 est utilisé dans la gamme spectrale 190-900 nm en mode transmission. Comme il a été expliqué en partie 2.1.1, ces analyses peuvent être effectuées in-situ à 15 K via le dispositif CASIMIR ou bien de manière ex-situ à 15 K, voire à des températures allant jusqu'a 400 K (lors des recuits par exemple).

Afin de caractériser la variation du gap optique des matériaux sous irradiation, la méthode de Tauc [69] a été utilisée. La formule de Tauc 2.1 s'exprime de la manière

suivante :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B\,(h\nu) - E_G \tag{2.1}$$

avec n=1/2 pour le cas d'une transition directe, hν l'énergie du photon incident, E_G le gap du matériau, B un coefficient de proportionnalité dépendant du matériau et α le coefficient d'absorption du matériau en question. Ce dernier est déterminé à partir de l'absorbance (A) sur les spectres d'absorption optique (l'influence des termes liés à la réfraction est ici négligée) via la formule suivante :

$$\left(\alpha = \frac{A}{L \times log(e)}\right) \tag{2.2}$$

avec L l'épaisseur de la couche (en m). A partir de ces formules et des données brutes donnant l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ), le graphique $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ est tracé.

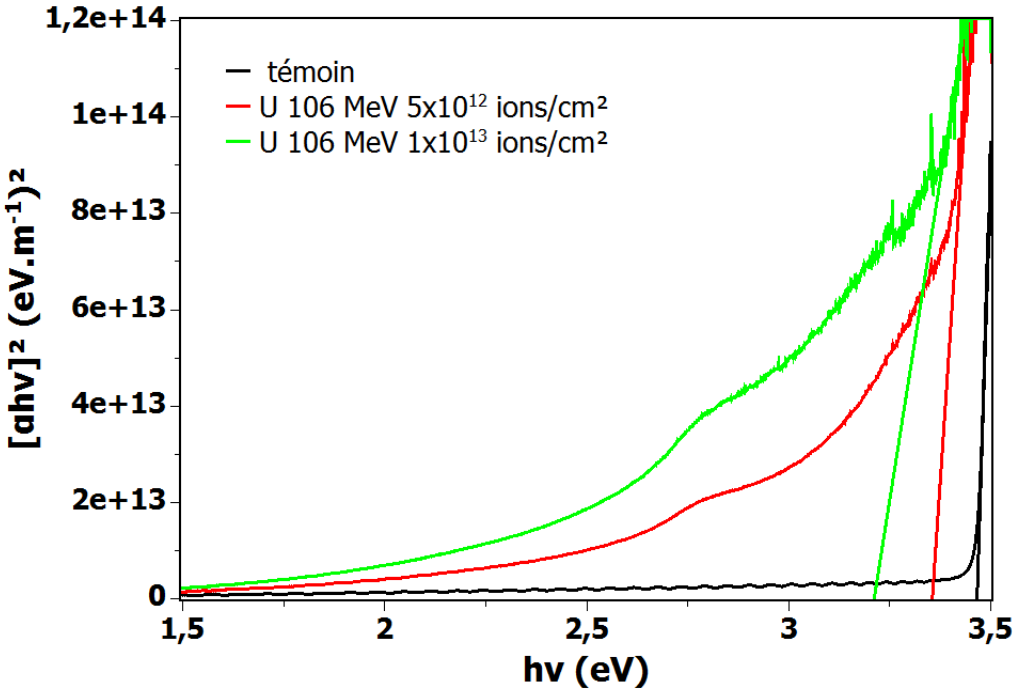

FIGURE 2.5 – Tracés de Tauc pour des échantillons de GaN témoin, et irradié à l'U 106 MeV à des fluences de 5x10^{12} ions/cm^2 et 1x10^{13} ions/cm^2 respectivement. L'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses donne la valeur du gap optique de l'échantillon.

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe jusqu'a l'axe des abscisses permet d'obtenir le gap optique du matériau (valeur de l'énergie pour laquelle $(\alpha h\nu)^2 = 0$). Un exemple est visible en figure 2.5 sur des échantillons de GaN témoin et irradiés l'U 106 MeV à des fluences de 5x10^{12} ions/cm^2 et 1x10^{13} ions/cm^2 respectivement.

Par ailleurs, à partir des oscillations sur les spectres d'absorption optique, il est possible d'estimer l'épaisseur des couches minces. Tout d'abord, il est nécessaire de convertir les données pour obtenir les spectres en transmission ($T = 10^{-Abs}$). L'épaisseur est ensuite obtenue via la formule de Manifacier et al. [70] :

$$e = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2\left[\lambda_2 n(\lambda_1) - \lambda_1 n(\lambda_2)\right]} \tag{2.3}$$

avec λ_1, λ_2 et n les longueurs d'onde et indices pour deux minima (ou maxima) de franges d'interférences. M correspond au nombre d'oscillations entre ces deux extrema. L'indice n peut être considéré comme constant et égal à 2,59 entre 600 et 800 nm à 15K. Les estimations des épaisseurs à partir des spectres seront donc réalisées dans cette zone, ce qui simplifie grandement les calculs. Les épaisseurs obtenues pour l'AlN (2 μm) GaN (3,5 μm) et les alliages (entre 800 nm et 1μm) sont cohérentes avec les valeurs données par les fabricants. Ces valeurs sont également en parfait accord avec celles obtenues par MET. Pour certains échantillons, où l'estimation par cette méthode est compliquée (oscillations peu visibles), la mesure de référence peut donc être obtenue par MET.

2.2.2 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique [71] est une technique permettant d'analyser la topologie d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Lors d'une expérience AFM, une pointe, ici en Si dopé n, fixée à l'extrémité d'un levier, va balayer la surface du matériau à analyser. Les interactions pointe-surface, vont engendrer la déformation de ce levier, induisant une déflexion d'un laser, pointé sur l'extrémité du levier. Cette déflexion du laser constitue l'entrée d'une boucle de rétroaction. La régulation de la distance

pointe-surface à une valeur constante donne accès au profil isoforce de l'échantillon. Le mode "tapping"' est utilisé ici. Dans ce cas, le levier est soumis à une oscillation forcée, proche de sa fréquence de résonnance (généralement autour de 300kHz). L'image est obtenue par asservissement de l'amplitude des oscillations à une valeur constante. Cette technique est utilisée afin de caractériser une variation de l'état de surface des matériaux irradiés. En particulier, une variation de rugosité est étudiée. Celle-ci sera estimée via la mesure de l'écart quadratique de rugosité R_q, qui s'exprime de la manière suivante :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l}\int_0^l Z^2(x)dx} \tag{2.4}$$

avec Z(x) la valeur en Z du profil de rugosité à la position x, et l correspond à la distance balayée par la pointe.

2.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique qui étudie les transitions vibrationnelles au sein du matériau. Son principe repose sur l'effet Raman, mis en évidence par C.V Raman [72] (prix Nobel en 1930), c'est à dire sur le principe de diffusion inélastique de la lumière.

Une expérience de diffusion Raman consiste à soumettre l'échantillon à une onde électromagnétique monochromatique, de fréquence ν_0, généralement située dans le visible, produite par un laser et d'analyser le rayonnement diffusé. La majeure partie du faisceau incident est diffusée sans changement de fréquence, mais une petite partie de la lumière est diffusée selon d'autres fréquences : il s'agit de l'effet Raman.
En effet, l'action d'un champ électrique $\vec{E}$ sur les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon, induit la création d'un dipôle $\vec{P}$ par l'intermédiaire de son tenseur de polarisabilité $[\alpha]$ qui est représentatif du "pouvoir de déformation" du nuage électronique. Il peut donc être écrit que :

$$\vec{P}=[\alpha]\vec{E} \tag{2.5}$$

Si un mode de vibration moléculaire induit une variation de ce tenseur de polarisabilité,

il est alors "actif" en Raman (ceci peut-être prédit par la théorie des groupes). Il est alors possible de montrer que dans ce cas, le dipôle induit donne naissance à trois types d'émission. La première correspond à l'émission sans changement de fréquence par rapport à l'excitatrice ν_0 (diffusion Rayleigh). La deuxième et la troisième correspondent à des émissions avec changement de fréquence et sont symétriques de part et d'autre de l'excitatrice. Autrement dit, lorsque la fréquence excitatrice est ν_0, les bandes de diffusion sont observées à des fréquences différentes, caractérisées par des déplacements $\Delta\nu$ tels que : $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$ (il s'agit de la diffusion Raman Stokes) et $\Delta\nu = \nu_0 + \nu$ (diffusion Raman anti-Stokes), avec $\Delta\nu$ des fréquences caractéristiques du matériau analysé (fréquences des modes de vibrations, appelés phonons). L'illustration de cet effet est représentée en figure 2.6. La diffusion Raman Stokes étant plus intense que la diffusion Raman Anti-Stokes car le niveau fondamental est par défaut à température ambiante, celui qui est peuplé, les spectres enregistrés correspondent à ce premier type de diffusion.

Les spectres Raman réalisés ont été obtenus sur un spectromètre Horiba Jobin Yvon dans la gamme 50-1000cm^{-1} en configuration rétrodiffusée, c'est à dire que le faisceau incident et diffusé sont parallèle à la direction [0001]. Un faisceau rouge à 632nm d'un laser He-Ne a été utilisé comme source d'excitation. Avec la configuration utilisée, la taille du spot est de l'ordre du μm et la profondeur sondée est environ de 2 μm (varie suivant les propriétés d'absorption de l'échantillon). Même si il est possible d'obtenir

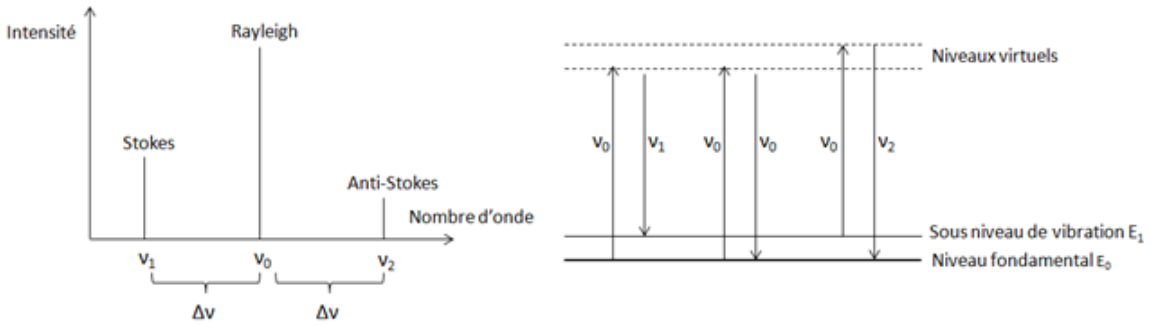

FIGURE 2.6 – Description de l'effet Raman. (a) Le rayonnement total diffusé est constitué de trois raies d'émission : la diffusion Rayleigh (sans changement de fréquence), et les diffusions Raman Stokes et Anti-Stokes. (b) La diffusion Raman Stokes est plus probable car le niveau fondamental est, à température ambiante, le plus peuplé.

une meilleure résolution au niveau des spectres Raman avec le laser vert, émettant à 533 nm, ce dernier n'a pas été utilisé, étant donné que les propriétés d'absorption du GaN à cette longueur d'onde sont plus facilement modifiées sous irradiation (voir chapitre 4). Cela signifie que la profondeur sondée peut-être très différente d'une irradiation à l'autre, ce qui est gênant pour la comparaison des spectres réalisés dans différentes conditions d'irradiation et conclure sur l'influence des différents type de perte d'énergie, étant donné que les pouvoir d'arrêt des ions varient en fonction de la profondeur.

Une revue détaillée sur l'étude des nitrures par spectroscopie Raman peut être trouvée dans la littérature [73]. Cette technique permet de mettre en évidence le désordre induit par l'irradiation dans les nitrures irradiés. Ceci peut-être suivi en analysant l'élargissement des modes de vibration, mais également en suivant l'apparition de nouveaux modes (dû à la création de défauts induisant une perte de symétrie de translation du réseau). Le déplacement des pics initiaux par rapport aux fréquences de référence des modes de vibration du GaN est également utilisé afin de mesurer les contraintes résiduelles dues au substrat, ou bien induites par l'irradiation.

2.2.4 Microscopie Electronique en Transmissin (MET)

Plusieurs ouvrages expliquent en détail le principe de cette technique, notamment les différents types d'interaction électron-matière [74, 75]. Le MET est une technique permettant l'analyse des matériaux à l'échelle atomique. Son principe repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons de "haute" énergie (typiquement accélérés sous une tension de quelques centaines de kV) et un échantillon très mince (en général inférieur à 100 nm). Ainsi l'analyse des électrons interagissant de manière élastique est utilisée afin d'obtenir des informations sur la structure à l'échelle atomique. Par ailleurs, d'autres types d'interaction électrons-matière ont lieu (figure 2.7), permettant de remonter à des informations sur la composition chimique du matériau analysé.

La figure 2.8 représente le schéma typique d'une colonne MET. L'élément "central" pour réaliser l'image est la lentille *objectif*. Si l'observation est effectuée dans le plan focal de celle-ci, la figure de diffraction de l'échantillon est observée. A contrario, si

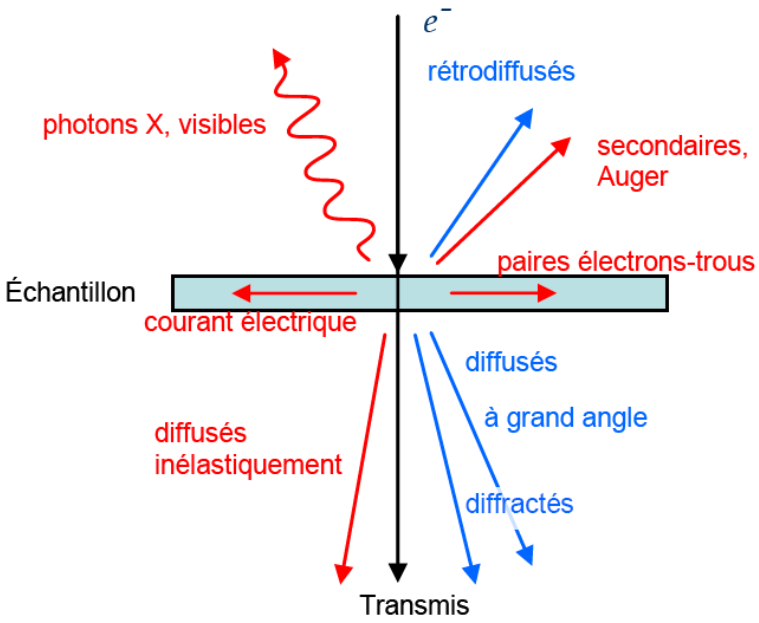

FIGURE 2.7 – Schéma des différents types d'interaction pouvant avoir lieu entre un faisceau d'électrons du MET et la matière.

l'observation est effectuée dans le plan image, une image de l'échantillon est obtenue.

Pour améliorer le contraste induit notamment par les défauts (autre que celui dû à l'épaisseur de l'échantillon ou à la masse des constituants), il est possible de sélectionner spécifiquement une partie des électrons. Ainsi, le diaphragme *objectif* permet de sélectionner soit le faisceau transmis, soit un faisceau diffracté particulier. Dans le cas d'une image en champ clair, le faisceau transmis est sélectionné, et les électrons provenant des zones du cristal en condition de diffraction sont arrêtés par le diaphragme et apparaitront donc en sombre sur fond clair. Dans le cas d'une image en champ sombre, seules les parties du cristal se trouvant en condition de diffraction pour ce faisceau apparaitront en clair sur fond noir.

Afin de visualiser les défauts cristallins (dislocations par exemple) ou bien encore les éventuelles traces d'ions créées par l'irradiation, le mode deux-ondes sera utilisé. Dans ce cas, le cristal est orienté de manière à avoir une famille de plan g allumée avec les spots 0 et +g les plus intenses. Lorsque le faisceau diffracté +g est ramené sur l'axe optique du microscope, l'intensité de ce dernier décroit et c'est le spot +3g qui devient fortement excité (mode faisceau faible). Les images en champ sombre sont réalisées en sélectionnant cette réflexion +g de faible intensité, ceci permettant d'imager les plans au

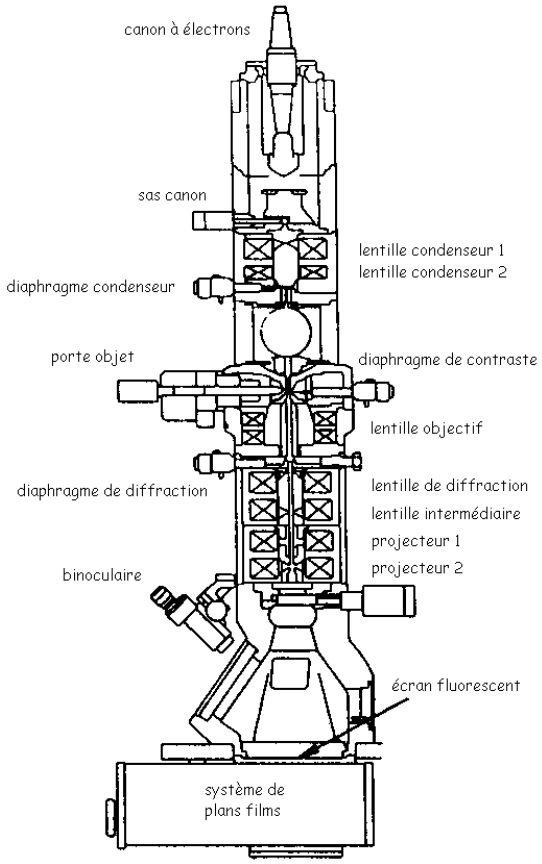

FIGURE 2.8 – Schéma montrant les différents éléments composant la colonne d'un Microscope Electronique en Transmission (MET).

cœur du défaut. Les lignes de défauts sont donc grandement affinées par cette méthode. Les dislocations pourront être visibles à condition que le critère g.b≠0 soit vérifié, avec b, le vecteur de Burger de la dislocation correspondante. Le tableau 2.7 regroupe les différents types de dislocations visibles en fonction des différents g. [2]

Par ailleurs, afin d'augmenter le contraste chimique, des images HAADF (High Angle Annular Dark Field) ont été réalisées. La formation de ces images est obtenue en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), en balayant l'échantillon et en cherchant à détecter les électrons incohérents diffusés aux grands angles par les atomes. Dans ce mode, le signal provenant d'un endroit balayé par la sonde aura une dépendance en Z^2 (avec Z le numéro atomique des atomes présents dans la colonne). Un contraste chimique peut donc être mis en évidence à partir de clichés HAADF. Ce mode

2. Il est également possible, d'appliquer le critère de visibilité g.R=entier avec R le champ de déplacement induit par le défaut, au cas des fautes d'empilement, ce cas ne sera pas traité ici.

Dislocations						g.b											
Type	b					g=	0	0	0	2	g=	0	1	-1	0	g=	-2	1	1	0
Parfaite a (coin)	1/3	-1	2	-1	0		0					1					1			
		-1	-1	2	0		0					-1					1			
		2	-1	-1	0		0					0					-2			
Parfaite a+c (mixte)	1/3	1	1	-2	3		2					1					-1			
		-2	1	1	3		2					0					2			
		1	-2	1	3		2					-1					-1			
Parfaite c (vis)		0	0	0	1		2					0					0			

TABLE 2.7 – Critère de visibilité des dislocations pour le cas des nitrures. Les dislocations seront allumées lorsque g.b≠0.

sera utilisé ici afin d'obtenir des informations sur la composition chimique à l'intérieur des traces.

Pour obtenir une information chimique sur une zone spécifique du matériau, le mode EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) est également utile. Dans ce cas, seuls les électrons diffusés inélastiquement avec une certaine énergie seront sélectionnés. Ainsi, il est possible d'obtenir une image des électrons ayant perdu une énergie spécifique, et donc ayant subi une interaction avec un élément chimique particulier. Enfin, des profils et cartographies EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) complémentaires seront réalisés au niveau des traces. L'idée est d'analyser l'énergie des rayons X émis par l'échantillon, issus des interactions inélastiques avec le faisceau d'électrons. Ces rayons X sont caractéristiques des éléments chimiques constitutifs du matériau analysé.

Les microscopes utilisés pour cette étude sont un JEOL 2010 et un JEOL 2010 FEG (pointe à effet de champs) fonctionnant à 200kV, ainsi qu'un ARM JEOL (cold FEG). Ce dernier permettant l'acquisition de clichés STEM HAADF ainsi que d'images en très haute résolution. Les caractérisations par EDX et EFTEM ont également été réalisées avec cet ARM. Les échantillons ont été préparés suivant plusieurs méthodes : des lames par Microscope FIB (Focused Ion Beam) et par la méthode dite "conventionnelle" (voir annexe B). Des observations en section plane (PV) et en section transverse (ST) ont été réalisées.

2.2.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique consistant à irradier les échantillons par un faisceau de rayons X monochromatique et d'en détecter les faisceaux diffractés. En effet, comme la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, ces rayons X vont pouvoir être diffractés par le réseau cristallin. La mesure de l'intensité diffractée dans certaines directions caractéristiques permet ainsi de remonter à l'organisation cristallographique de la matière. Plus de détails sur cette technique sont disponibles en ref [76].

La DRX est utilisée pour caractériser des changements de paramètre de maille induits dans les échantillons irradiés (par comparaison avec des échantillons témoins). Les mesures sont réalisées grâce à un diffractomètre Bruker Discover D8 Haute résolution en géométrie Bragg-Brentano, utilisé en configuration $\omega - 2\theta$. Un tube à anticathode de cuivre est utilisé comme source de rayons X. Un miroir de Goëbel permettant d'obtenir un faisceau parallèle ainsi qu'un monochromateur, pour sélectionner la raie Kα_1 du cuivre ont été installés en optique primaire. Un cristal analyseur permettant d'améliorer encore la résolution est également utilisé devant le détecteur (scintillateur). Des fentes axiales et équatoriales d'ouverture 0,1 mm ont été ajoutées pour limiter la divergence du faisceau.

Chapitre 3

Caractérisation des matériaux non irradiés

Les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude sont des couches minces "commerciales" de GaN, d'AlN [1] ainsi que d'alliages $Al_xGa_{1-x}N$, épitaxiées sur un substrat de saphir suivant la direction [0001]. Les conditions expérimentales exactes d'élaboration de ces échantillons n'ont pas toujours été fournies en détails par les fabricants (température de croissance, nature et quantité de réactif introduit), par conséquent, cette partie décriera essentiellement les caractérisations préliminaires de ces échantillons. Un descriptif des différentes techniques de croissance peut-être obtenu en références [14, 77]. Etant donné la grande diversité des techniques d'analyse employées durant cette thèse, les caractérisations obtenues sur les matériaux vierges sont présentées dans ce chapitre, permettant ainsi au lecteur de retrouver facilement les résultats obtenus avant irradiation.

3.1 AlN

Les wafers d'AlN ont été fournis par TDI Ostendo Instruments (Maryland, USA) et ont été élaborés par HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy). La couche d'AlN présente une épaisseur de 2μm (figure 3.1a).

Il est important de noter que ces couches d'AlN n'ont pas été spécifiquement dopées. Néanmoins, une potentielle introduction non intentionnelle d'oxygène en substitution

1. Même si la plupart des études réalisées ont été effectuées sur le GaN et les alliages $Al_xGa_{1-x}N$, certains résultats ponctuels sur l'AlN ont été obtenus, et seront abordés notamment dans le chapitre 5, c'est pourquoi une description de ces échantillons a également été incluse ici.

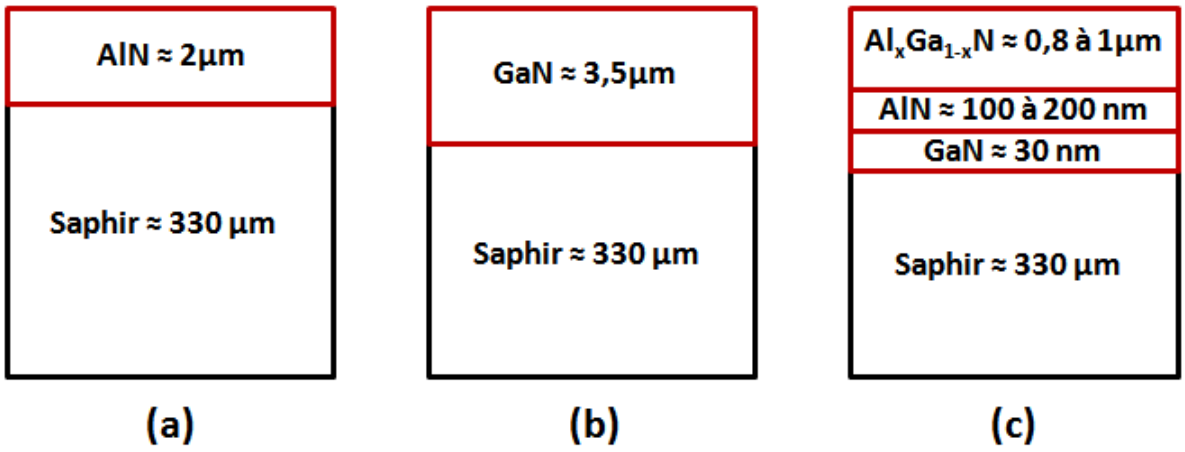

FIGURE 3.1 – Epaisseur des différentes couches pour les wafers (a) d'AlN, (b) de GaN et (c) d'$Al_xGa_{1-x}N$ (les échelles ne sont pas respectées sur ce schéma).

à l'azote (lors de la croissance), est indiquée par le fabriquant, ceci pouvant engendrer un dopage résiduel de type *n*. Cependant, cet éventuel dopage n'est pas quantifié.

Le spectre d'absorption optique des échantillons d'AlN (2 μm) sur substrat de saphir est représenté en figure 3.2. La très grande augmentation de l'absorption autour de 6 eV correspond au passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence lors de l'excitation, c'est à dire au gap du matériau (voir partie 1.1.1).
Il est possible grâce à la méthode de Tauc [69] (détaillée en chapitre 2) d'obtenir cette largeur de bande interdite du matériau (gap). Ici, la mesure obtenue est de 6,1 eV, ce qui est correspond bien aux valeurs de la littérature pour l'AlN (6,2±0,1 eV) [14]. Par ailleurs, les oscillations sur le spectre correspondent aux franges d'interférences dans la couche. Ainsi, l'épaisseur des couches peuvent être calculées à partir de la formule de Manifacier et al. [70] (voir également chapitre 2). Les valeurs obtenues correspondent bien aux 2 μm indiquées par le fabricant.

Les échantillons ont aussi été caractérisés par spectroscopie Raman (figure 3.3). Tous les modes de vibration autorisés, prédits par la théorie des groupes pour la structure wurtzite de l'AlN en géométrie rétrodiffusion le long de l'axe c, sont observés ici : E_2(low) (246,6 cm^{-1}), E_2(high) (656,5 cm^{-1}) et A_1(LO) (888,5 cm^{-1}). Le mode à 416 cm^{-1} et le léger épaulement autour de 760 cm^{-1} sont attribués au substrat de saphir. Les grandes intensités et faibles largeurs des modes indiquent que les échantillons sont

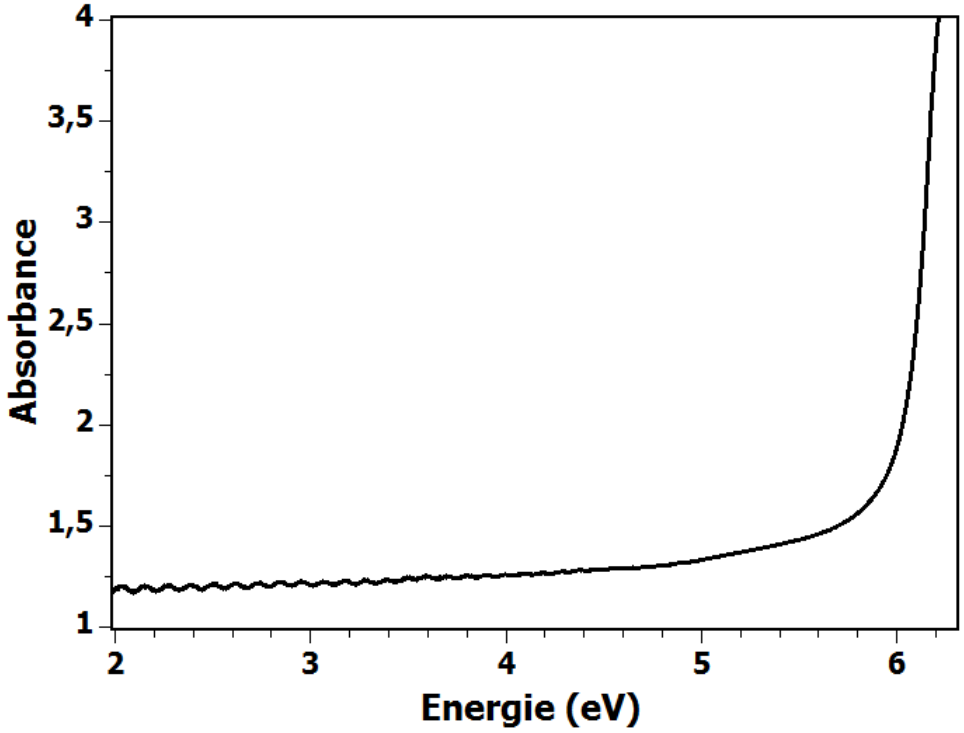

FIGURE 3.2 – Spectre d'absorption optique de l'AlN déposé sur saphir à 15 K.

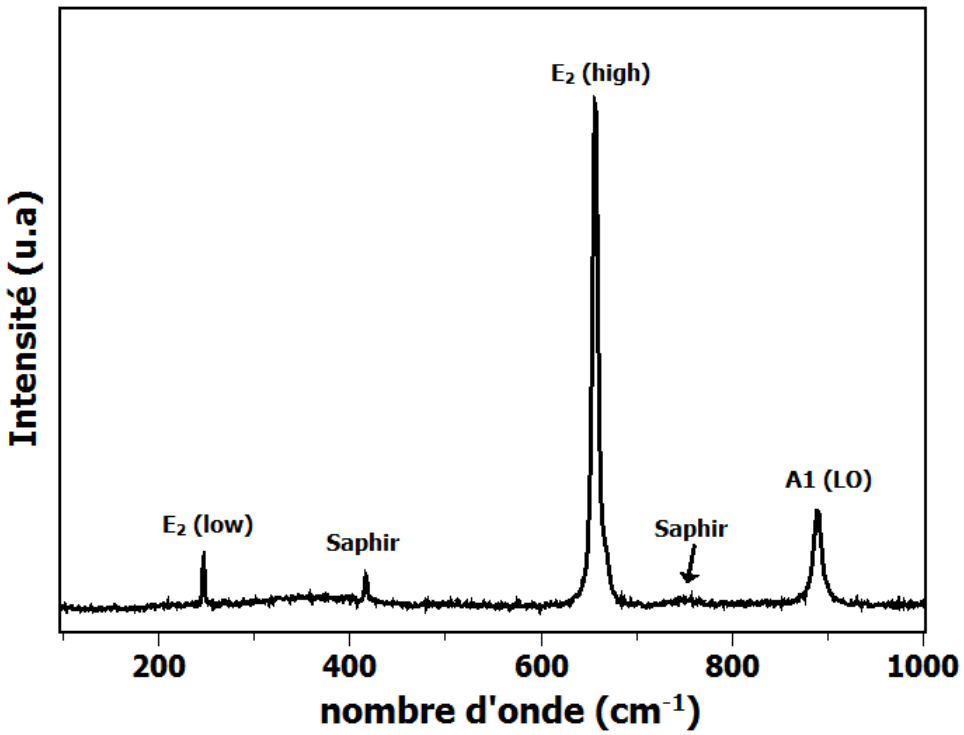

FIGURE 3.3 – Spectre de diffusion Raman de l'AlN déposé sur saphir.

relativement bien cristallisés.

Les figures 3.4a et 3.4b représentent un échantillon d'AlN non irradié observé par MET suivant g=0002 et g=01-10 respectivement (cliché en faisceau faible en champ sombre).

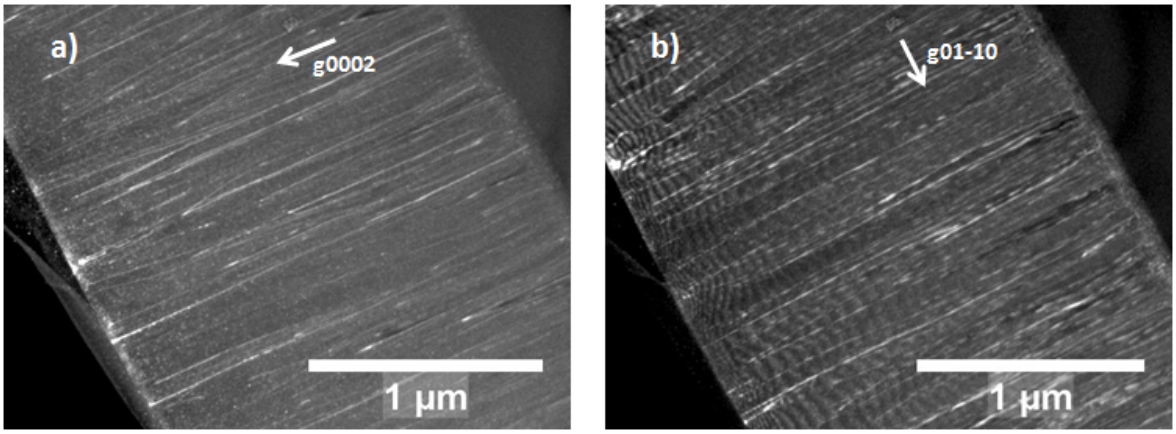

FIGURE 3.4 – Clichés MET en champ sombre en faisceau faible sur un échantillon d'AlN (ST) non-irradié suivant (a) g=0002 et (b) g=01-10.

Une grande quantité de dislocations est mise en évidence sur ces figures, provenant du désaccord de maille entre le substrat et la couche. Par ailleurs, ces clichés confirment que l'épaisseur de cette couche est bien de 2 μm.

3.2 GaN

Les wafers de GaN ont été fournis par la société Saint Gobain, Valauris (France). Ils sont composés d'une couche de GaN de 3,5 μm d'épaisseur, déposée par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) sur un substrat d'Al_2O_3 saphir (figure 3.1b). Les couches de GaN présentent un dopage de type n (silicium) à une concentration de 1.9x10^{18} cm^{-3} et des taux de dislocations de l'ordre de 4-5x10^8 cm^{-2} (annoncés par le fabriquant).

La figure 3.5 représente le spectre d'absorption optique du GaN à 15 K. La valeur de gap obtenue est de 3,47 eV et correspond bien à la valeur de bande interdite pour le GaN pouvant être obtenue dans la littérature 3,5 eV à 1,6 K [14]. Les épaisseurs calculées via la formule de Manifacier et al. [70] correspondent bien aux épaisseurs de 3,5 μm

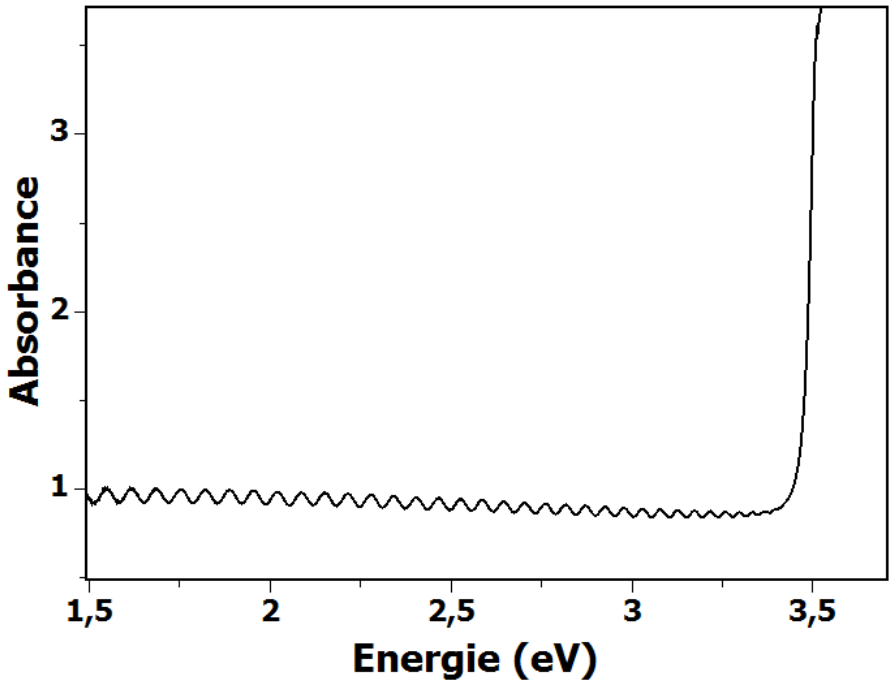

FIGURE 3.5 – Spectre d'absorption optique du GaN déposé sur saphir à 15K.

annoncées par le fabriquant. Sur chaque échantillon, cette épaisseur sera recalculée, car de légères hétérogénéités au sein du wafer ont été mises en évidence.

La figure 3.6 montre le spectre de diffusion Raman du GaN vierge. Comme pour l'AlN, tous les modes de vibration autorisés prédits par la théorie des groupes pour la structure wurtzite du GaN en géométrie rétrodiffusion le long de l'axe c sont observés ici : E_2(low) (142,3 cm^{-1}), E_2(high) (568,9 cm^{-1}) et A_1(LO) (735,9 cm^{-1}). Le décalage vers les plus hautes fréquences du mode E_2 par rapport au GaN massif (566,8 cm^{-1}) est dû à la présence de contraintes de compression dans le plan de base, venant d'un écart de paramètre de maille avec le substrat de saphir [78, 79]. L'épaulement vers 800 cm^{-1} est attribué à la branche $L_{pp}+$ du couplage entre le mode A_1(LO) et les plasmons, lié au dopage de type n par le Si [80].

Des analyses par MET en ST ont également été effectuées sur ces échantillons (figure 3.7a et 3.7b). Celles-ci confirment aussi l'épaisseur de 3,5 μm annoncée par le fabriquant. Par ailleurs, ces clichés en champs clairs/sombres en faisceau faible confirment la présence d'un taux élevé de dislocations [2].

2. contrairement à l'AlN, l'étude sur la nature des dislocations (coin, vis, mixte), n'a pas été effectuée

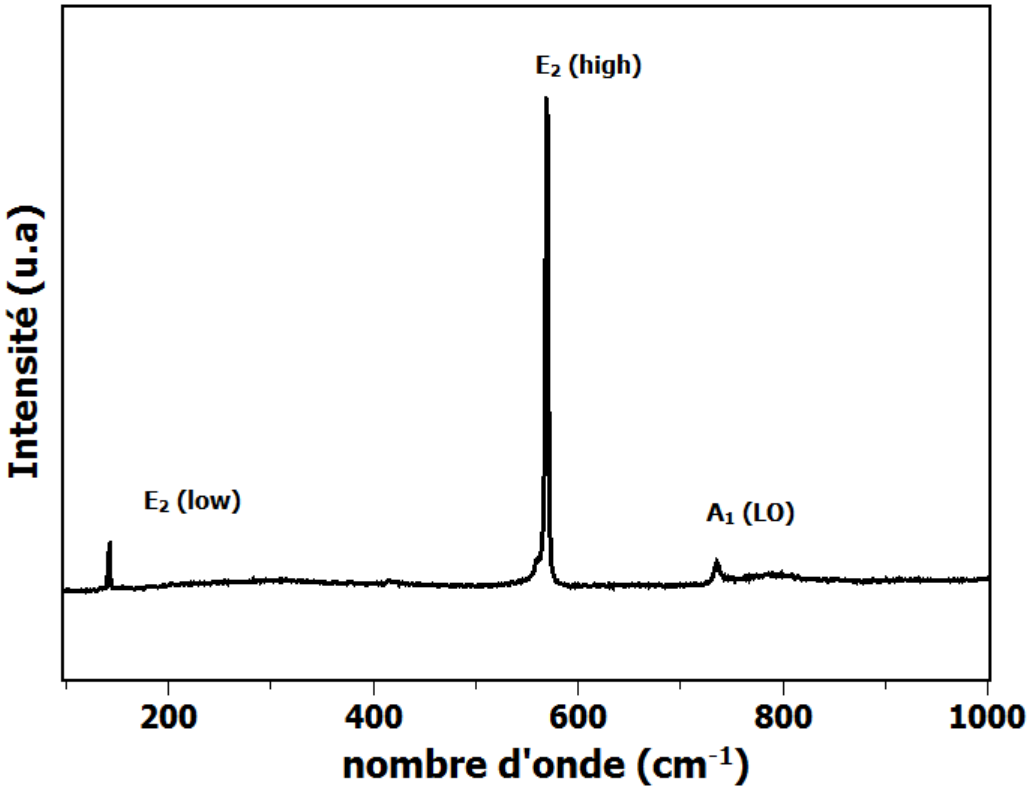

FIGURE 3.6 – Spectre de diffusion Raman du GaN/saphir.

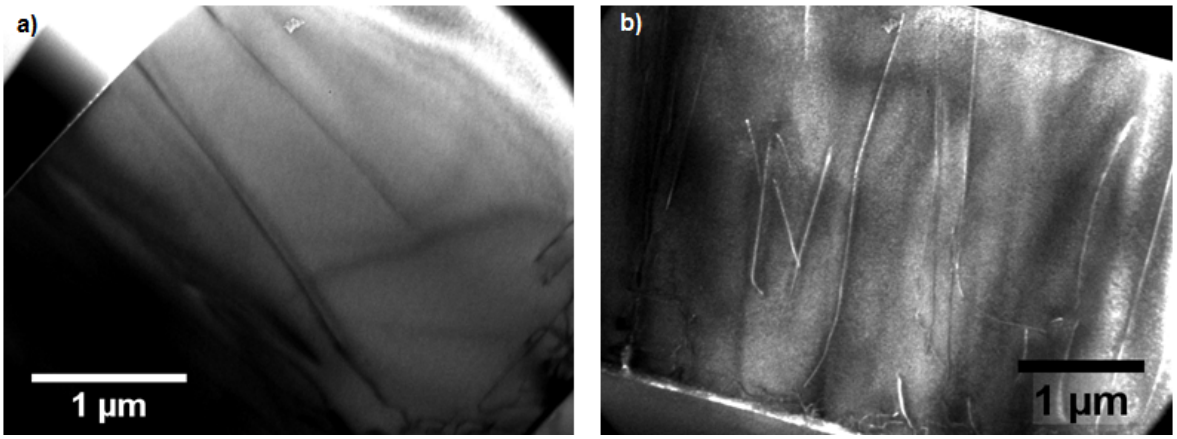

FIGURE 3.7 – (a) Clichés MET en ST d'un échantillon de GaN témoin et (b) mise en évidence de la présence de dislocations (ici de type coin et mixte) sur un cliché en champ sombre réalisé en faisceau faible (g=2-1-10).

Les caractérisations de surface par AFM, représentées en figure 3.8, montrent un état de surface très peu rugueux avec R_q=0,237±0,15 nm, où il est possible de distinguer des terrasses atomiques (lignes en plus sombre). Ces observations sont typiques pour le

ici. Il est bien entendu possible, de la même manière, de les identifier en utilisant les mêmes règles de sélection que précédemment (voir Tableau 2.7)

GaN élaboré par MOCVD [81].

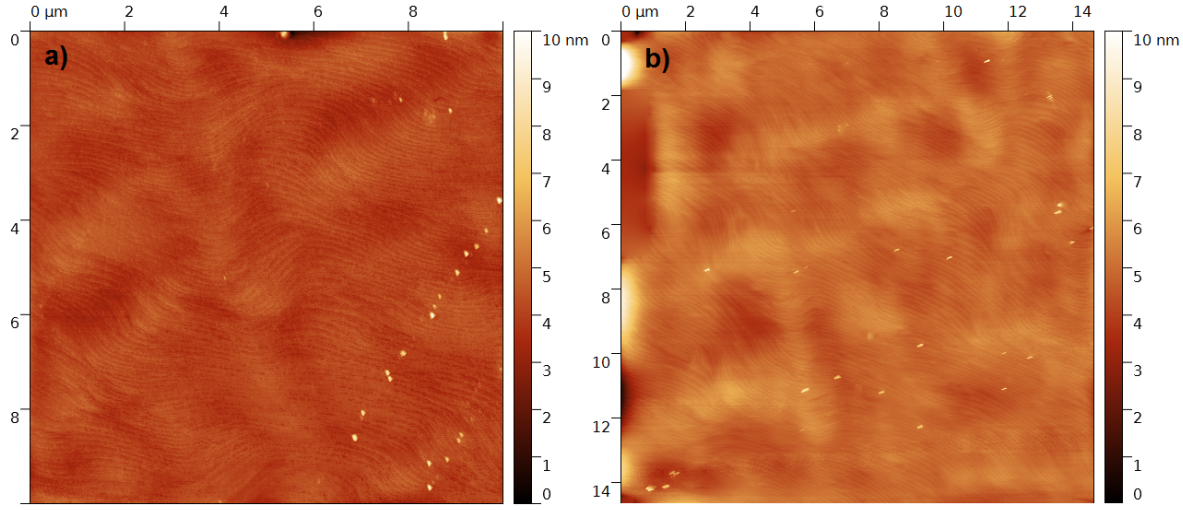

FIGURE 3.8 – Caractérisations de la surface du GaN témoin par AFM. Les zones visualisées sont de (a)10x10 μm^2 et (b) 15x15μm^2.

3.3 Alliages $Al_xGa_{1-x}N$

Les couches d'alliages $Al_xGa_{1-x}N$ (avec x=0,1 ;0,3 ;0,5 ;0,65 ;0,7 ;0,8) ont, quant à elles, été élaborées par MBE (Molecular Beam Epitaxy) au CRHEA (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications), Valbonne, France. Suivant la composition, différentes épaisseurs de couche ont été réalisées allant de 800 nm à 1 μm. Afin de minimiser les contraintes induites par les différences de paramètre de maille avec le substrat de saphir, des couches tampons ont été réalisées, une première d'AlN de 100 nm et une seconde de GaN d'environ 30 nm. La figure 3.1c récapitule la structure de ces échantillons d'$Al_xGa_{1-x}N$ avec les différentes épaisseurs de ces couches. Les densités de dislocations annoncées par le CRHEA sont de l'ordre de 3 à 5x10^{10} cm^{-2}. Ces échantillons présentent un dopage de type n de l'odre de 10^{17} cm^{-3} à 10^{18} cm^{-3} dû à une introduction non-intentionnelle d'O annoncée par le laboratoire. Cette introduction d'oxygène augmente avec le pourcentage d'Al dans la composition.

La figure 3.9 représente les spectres d'absorption optique des échantillons d'$Al_xGa_{1-x}N$ avec x=0,1 ;0,3 ;0,5 ;0,65 ;0,7 ;0,8, qui ont été utilisés dans le cadre de ces travaux. Ces caractérisations confirment que les valeurs de bandes interdites de ces alliages se situent

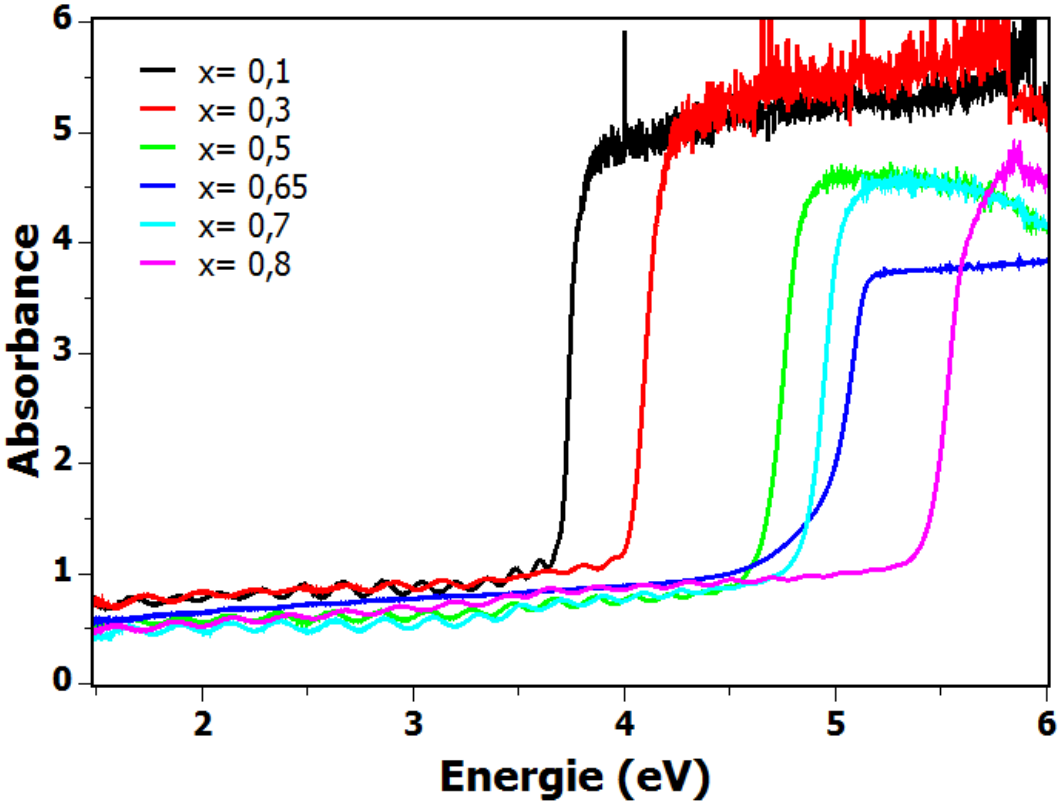

FIGURE 3.9 – Spectres d'absorption des différents alliages $Al_xGa_{1-x}N$ utilisés.

entre celle du GaN (3,5 eV) et celle de l'AlN (6,2 eV). L'étude détaillée de ces alliages est présentée en partie 5. Il est tout de même important de noter ici que des oscillations sont également observées sur ces échantillons, et que, de la même manière, l'épaisseur des couches minces a été estimée à chaque fois à partir des spectres. Par ailleurs, l'échantillon d'$Al_{0,65}Ga_{0,35}N$ ne présente pas d'oscillations, indiquant que l'épaisseur est assez hétérogène au sein de la couche [3]. De plus, l'absorbance pour les énergies supérieures au gap est moins élevée que pour les autres échantillons (transmission pas totalement nulle). Cette épaisseur non-continue peut s'expliquer par d'éventuels problèmes lors de la croissance, ou bien un léger endommagement lors des manipulations ultérieures. Néanmoins, ces spectres montrent que la qualité des couches est relativement bonne et qu'il est possible d'étudier l'éventuelle apparition de bandes d'absorption dans la bande interdite.

3. Dans ce cas précis, l'épaisseur de la couche a été estimé seulement à partir des mesures de MET.

Les clichés MET en section transverse (figure 3.10) permettent de voir, à travers un exemple (l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$), la couche d'alliage d'environ 900 nm, ainsi que les deux couches buffer, respectivement d'AlN (180 nm) et de GaN (30 nm), ce qui est en accord avec les indications données par le CRHEA. La présence d'un taux élevé de dislocations est également confirmée.

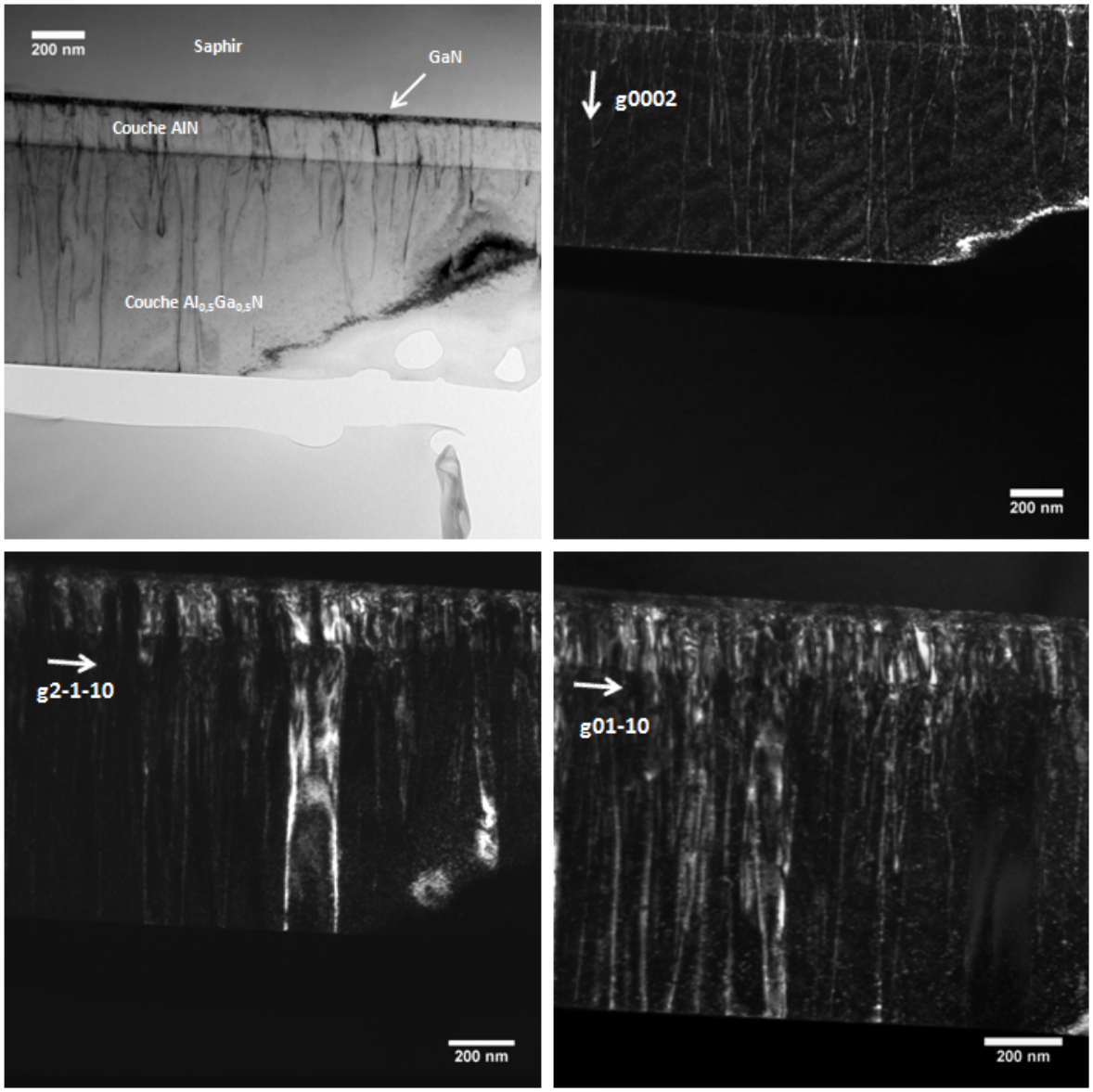

FIGURE 3.10 – Analyses MET (ST) effectuées sur l'alliage $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ en faisceau faible avec (a) et (b) g=0002 (champ clair et champ sombre respectivement), (c) g=2-1-10 et (d) g=01-10.

Les analyses par spectroscopie Raman (reportées ici en figure 3.11), montrent des bandes larges et peu intenses, ainsi qu'une augmentation significative du fond continu

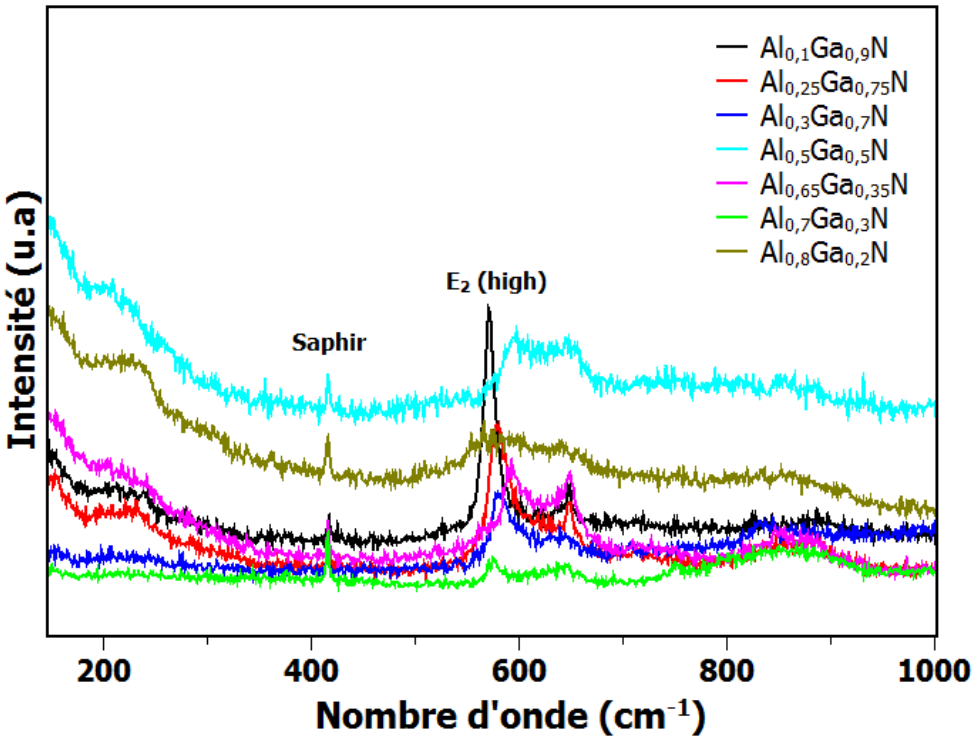

FIGURE 3.11 – Spectres de diffusion Raman des différents alliages $Al_xGa_{1-x}N$ utilisés.

pour certaines compositions (en particulier pour x=0,5).

Il est possible d'observer également le mode du saphir autour de 415 cm^{-1}. Le mode E_2, facilement identifiable pour le GaN, et dont la fréquence de vibration augmente avec la fraction molaire d'Al [82], est ici plus difficile à observer, surtout pour x=0,25 ou bien encore 0,7. Ces observations ne sont pas surprenantes, étant donné que l'épaisseur des couches est relativement faible, ainsi, la zone sondée correspond à des contributions de l'alliage, des couches tampons (surtout de l'AlN qui a une épaisseur non négligeable : 100 à 150 nm contre 800 à 1000 nm pour les couches d'alliages), ainsi que du substrat de saphir. Cette faible épaisseur de couche, qui présente par ailleurs des taux de dislocations assez élevés, fait que la position exacte des modes de vibration est difficilement accessible ici, et qu'il est compliqué d'envisager une étude des modifications induites par l'irradiation dans les alliages par cette technique. Par conséquent, seules des analyses par spectroscopie UV-visible ainsi que par microscopie électronique en transmission seront effectuées sur ces échantillons d'$Al_xGa_{1-x}N$ irradiés.

3.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer les caractérisations prélimaires sur les matériaux avant l'irradiation. Les échantillons utilisés présentent une qualité suffisante pour être caractérisés par spectroscopie d'absorption optique, par MET ainsi que par spectroscopie Raman (sauf pour les alliages dans le cas de cette dernière technique). La partie suivante traite donc des modifications engendrées dans ces matériaux par l'irradiation.

Chapitre 4

Modifications induites par l'irradiation dans le GaN

Ce chapitre traite des résultats obtenus sur les échantillons de GaN après irradiation. Les modifications induites ont été caractérisés par différentes techniques : absorption optique, Microscopie Electronique en Transmission, Microscopie à Force Atomique, spectroscopie de diffusion Raman, ainsi que la diffraction des rayons X. Les principales observations seront dans un premier temps décrites technique par technique. Puis, dans un second temps, les mécanismes induisant ces modifications seront discutés.

4.1 Spectroscopie d'absorption optique

Il est intéressant de remarquer qu'un changement de couleur au niveau des échantillons irradiés est visible à l'œil nu (voir figure 4.1).

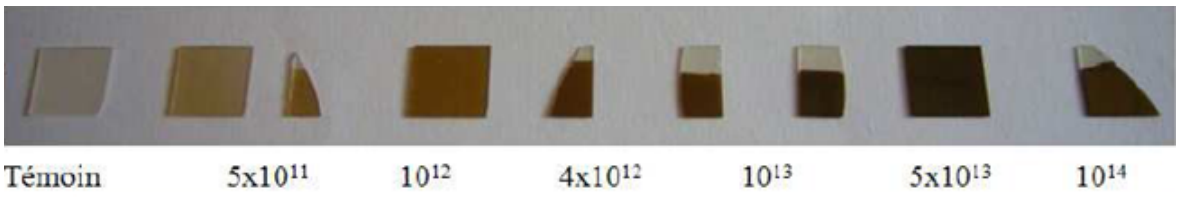

FIGURE 4.1 – Echantillons de GaN/saphir après irradiation au Pb 104 MeV à différentes fluences (indiquées en ions/cm^2). Un changement de couleur est perceptible.

Le GaN déposé sur le saphir, initialement transparent, devient jaune/orangé à des fluences intermédiaires, puis devient totalement noir à fortes fluences. Ces changements

peuvent provenir d'une modification du gap optique et/ou de la création de niveaux absorbants liés à des défauts (communément appelés centres colorés). La spectroscopie d'absorption optique est parfaitement adaptée pour suivre l'évolution de ces propriétés optiques sous irradiation.

La figure 4.2 représente les spectres d'absorption optique du GaN irradié au Kr 74 MeV à différentes fluences. Plusieurs modifications peuvent être observées. Tout d'abord, lorsque la fluence augmente, l'amplitude des oscillations diminue, ce qui peut s'expliquer à la fois par l'augmentation de l'absorbance (si l'échantillon est plus absorbant, l'intensité des rayons lumineux qui interfèrent diminue également), mais également par une augmentation de la rugosité de la surface de la couche ou de l'interface GaN/saphir. Cependant, les oscillations gardent la même période, ce qui implique que l'épaisseur de la couche ne varie pas, ou peu, sous irradiation.

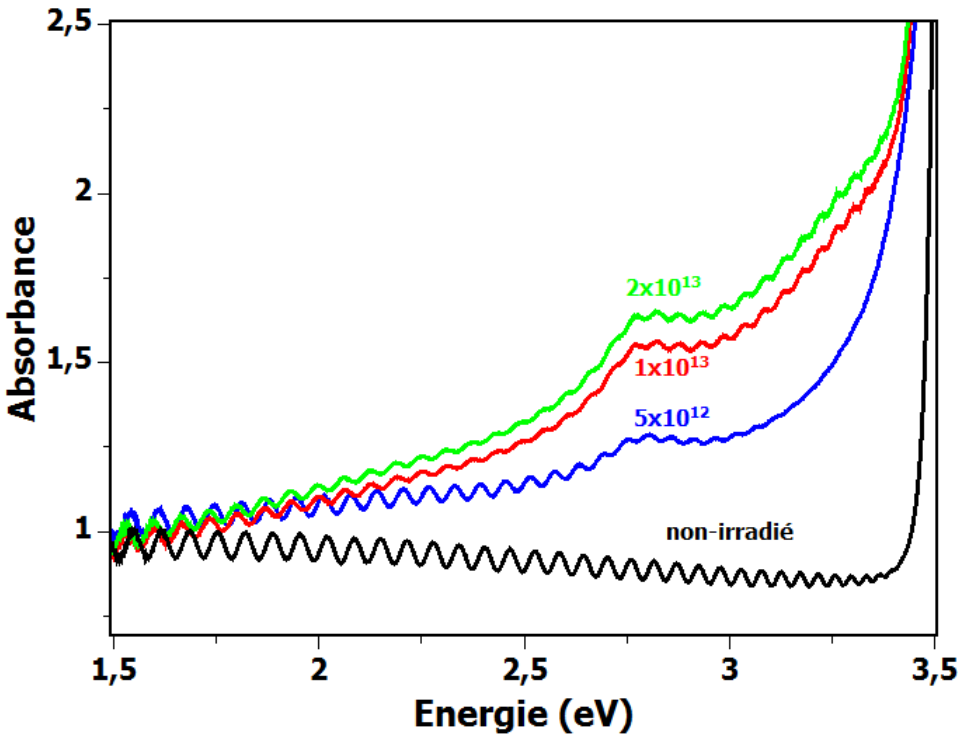

FIGURE 4.2 – Spectres d'absorption optique du GaN irradié au Kr 74 MeV à différentes fluences indiquées sur la figure en ions/cm^2.

Un décalage de la discontinuité correspondant au gap du matériau vers les plus basses énergies est également mis en évidence, avec une augmentation de la ligne de base d'au-

tant plus importante pour les énergies proches du gap. Ceci suggère une "fermeture" du gap optique sous irradiation, comme cela est observé pour d'autres matériaux. De plus, une bande d'absorption à 2,8 eV apparaît. Cette dernière provient bien de la couche de GaN et non pas du substrat de saphir puisque cette dernière est également visible sur les échantillons implantés à l'Eu 300 keV où les ions s'arrêtent avant de pénétrer dans le substrat et donc pour lesquels le saphir n'est pas modifié (voir figure 4.3). De plus, les irradiations dans des conditions similaires sur du saphir seul n'induisent pas de bande d'absorption à cette énergie (voir annexe E).

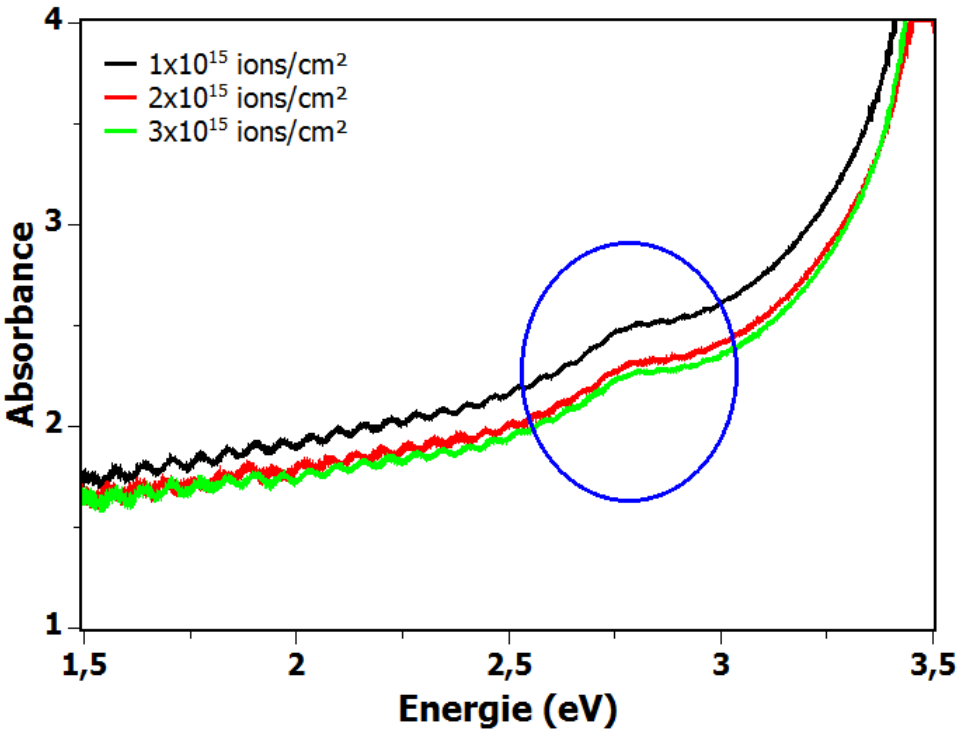

FIGURE 4.3 – Spectres d'absorption optique du GaN irradié à l'Eu 300 keV à différentes fluences indiquées sur la figure en ions/cm^2.

Pour ces irradiations à l'Eu 300 keV, l'épaisseur de GaN endommagée est seulement de 140 nm, donc si l'aire de la bande d'absorption (reliée à la quantité de défauts produits) est normalisée par cette épaisseur où sont créés les centres colorés, la bande d'absorption est beaucoup plus intense que lors de l'irradiation aux ions Krypton de 74 MeV. En revanche, sur la figure 4.4 représentant les spectres d'absorption optique après irradiations aux ions U 1119 MeV, produisant très peu de dpa dans la couche de GaN et

dont le S_e est très élevé, aucune bande d'absorption n'est visible, mais la fermeture du gap optique est beaucoup plus prononcée que dans les deux exemples précédents.

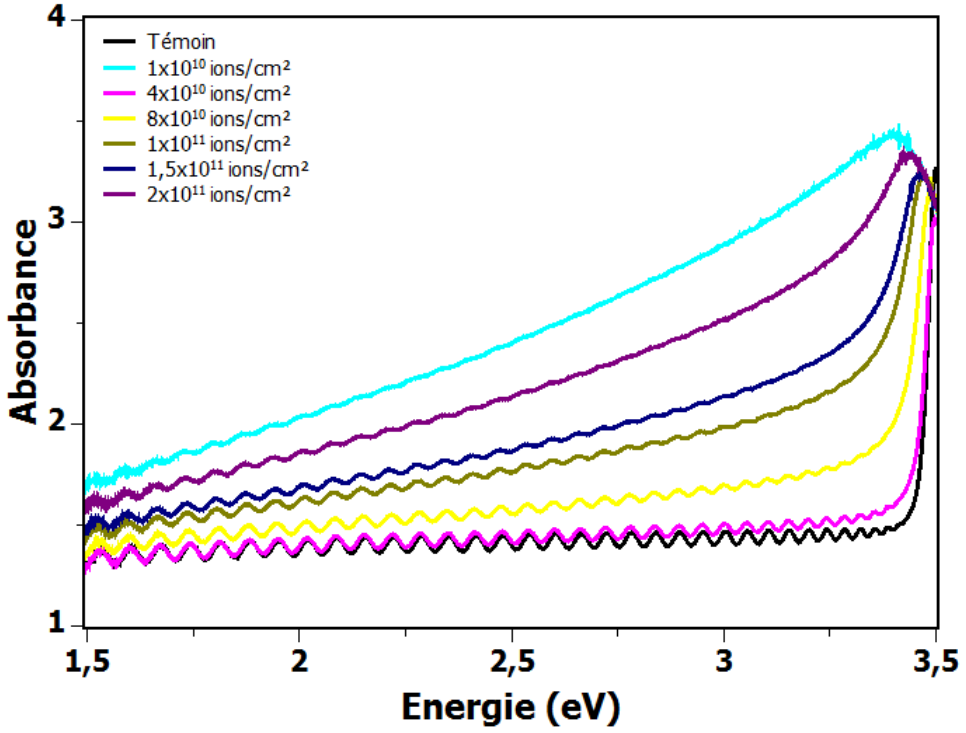

FIGURE 4.4 – Spectres d'absorption optique du GaN irradié à l'U 1119 MeV à différentes fluences indiquées sur la figure en ions/cm^2.

En comparant ces trois conditions d'irradiation, avec des ions europium de basse énergie où les défauts balistiques sont prépondérants, les ions uranium de forte énergie pour lesquels les excitations électroniques sont dominantes et les ions krypton de 74 MeV où les deux mécanismes de perte d'énergie sont présents, il apparaît nettement ici que les taux de dpa (pour la bande d'absorption) et d'excitations électroniques (pour la fermeture du gap optique) influencent fortement ce comportement. Afin de mettre en évidence la contribution des différents régimes de perte d'énergie sur cette fermeture de gap et sur la formation des centres colorés, de nombreuses irradiations avec des caractérisations optiques in-situ à 15 K ainsi que des caractérisations à 15 K d'échantillons irradiés sur plaques ont été réalisées (les résultats bruts ne sont pas tous reportés ici, mais l'analyse des bandes d'absorption et de l'évolution du gap a été effectuée pour chacune des conditions d'irradiation), les résultats seront discutés en

détail dans la partie 4.5.

L'analyse des bandes d'absorption a été réalisée grâce au logiciel Fytik : pour chaque spectre, une ligne de base linéaire est tracée de part et d'autre de la bande d'absorption. Ensuite, étant donné la faible largeur des franges d'interférences, ces dernières sont négligées, et la bande d'absorption est modélisée par une simple Gaussienne. Par cette méthode, la position, l'aire, ainsi que la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande d'absorption peuvent être extraites. La figure 4.5 détaille, au travers d'un exemple, la méthode utilisée. Le gap optique, quant à lui, a été estimé via la méthode de Tauc.

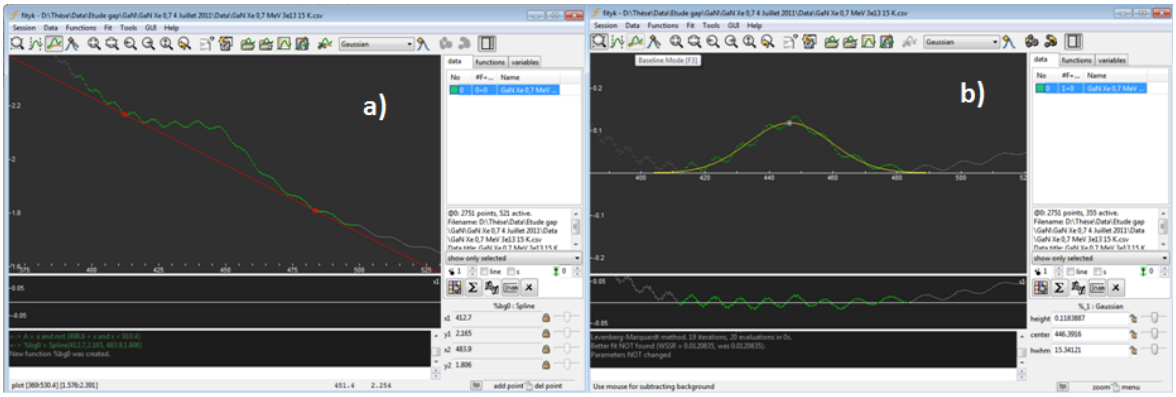

FIGURE 4.5 – Description de la méthode pour modéliser la bande d'absorption dans le GaN à partir des spectres, à l'aide du logiciel Fityk : (a) montre la construction de la ligne de base et (b) la modélisation de la bande par une gaussienne (les franges d'interférences n'influencent pas de manière significative l'évaluation de l'aire de la bande, ces dernières sont donc négligées).

4.2 Analyses microscopiques

4.2.1 MET

Seuil de création de traces :

Dans les isolants et la plupart des semiconducteurs, il est possible d'observer la formation de traces latentes sous excitations électroniques intenses. Ainsi, à partir d'une certaine valeur seuil de pouvoir d'arrêt électronique, la formation de traces le long du passage de chaque ion peut-être mise en évidence. Dans la plupart des matériaux, il existe un seuil en pouvoir d'arrêt à partir duquel les traces sont continues (ce seuil

pouvant varier en fonction de la vitesse de l'ion). Juste en dessous de ce seuil, des traces discontinues sont observées [83]. Dans le GaN, comme rappelé dans la partie 1.3.2, avec des ions monoatomiques, les traces ne sont jamais complètement continues même pour des forts pouvoirs d'arrêt, même si la discontinuité de celles-ci diminue lorsque le S_e augmente. Il sera donc question ici du seuil à partir duquel des défauts sont visibles en MET le long de la trajectoire des ions (et pas le seuil de création de traces latentes continues). Des expériences pour estimer précisément ce seuil dans le GaN ont été réalisées ici.

Les figures 4.6 et 4.7 montrent des clichés MET réalisés sur du GaN irradié avec des ions Xe de 58 et 92 MeV, présentant des pouvoirs d'arrêt électroniques en entrée d'environ 18 et 23 keV/nm respectivement, à une fluence de $1x10^{12}$ ions/cm^2, ce qui correspond à une fluence où les traces ne se recouvrent pas (régime des traces individuelles).

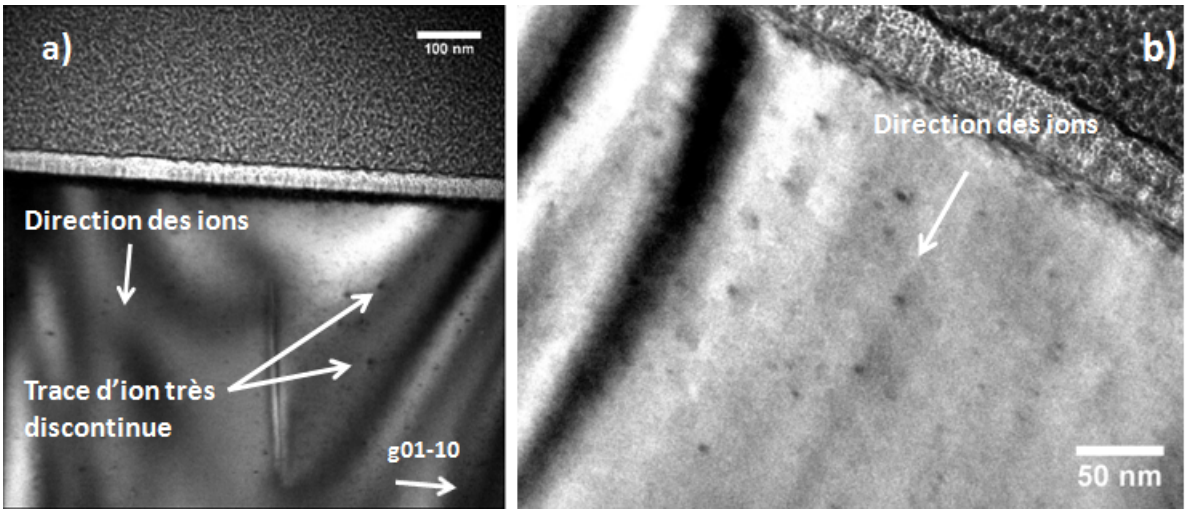

FIGURE 4.6 – Clichés MET en ST d'échantillons de GaN irradiés à $1x10^{12}$ions/cm^2 au Xe 58 MeV, visualisés selon (a) g=01-10 et (b) en axe de zone -2110. Les traces sont très discontinues et observées seulement sur quelques dizaines de nanomètres sous la surface, indiquant que le seuil de création est proche du S_e de ces ions à l'entrée dans le GaN.

A partir de ces clichés, il peut être observé la formation de petites "poches" sombres qui s'alignent parallèlement à la direction d'irradiation. Il est probable que ces défauts soient le signe de traces très discontinues en surface pour ces échantillons, ce qui implique que le seuil de création de trace se situe autour de ces valeurs. En particulier,

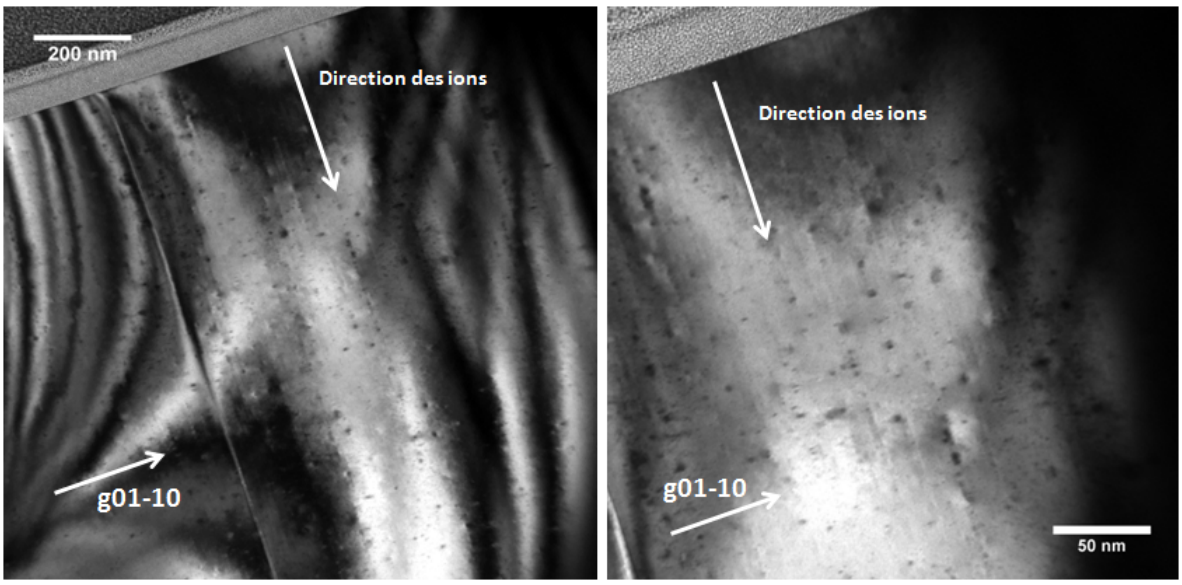

FIGURE 4.7 – Clichés MET (g=01-10) en ST d'échantillons de GaN irradiés à $1x10^{12}$ions/cm^2 au Xe 92 MeV à différents grandissements.

dans le cas des ions Xe 58 MeV, ces dernières sont très discontinues et observées seulement en extrême surface, indiquant que le seuil de création est très proche du S_e de ces ions à l'entrée dans le GaN, c'est à dire 18 keV/nm. Des expériences en incidence rasante avaient montré qu'il ne se formait pas de trace en surface avec des ions Kr de 74 MeV (S_e=17 keV/nm) et cela a été vérifié par MET lors de la thèse de Mamour Sall. Les traces formées par l'irradiation au Xe 92 MeV sont plus visibles que celles formées par les ions Xe 58 MeV et la proportion de zone modifiée lors du passage de l'ion augmente, indiquant bien que l'augmentation du S_e tend à rendre les traces plus continues. Néanmoins étant donné leur discontinuité importante, il est difficile à partir de ces clichés, de visualiser à quelle profondeur celles-ci s'arrêtent, empêchant une détermination plus précise du seuil. Pour cela, l'observation d'échantillons irradiés à plus fortes fluences peut s'avérer utile (en supposant que dans ce matériau il n'y a pas extension de la zone endommagée lorsque la fluence augmente, comme cela peut être le cas par exemple dans le saphir).

Les clichés obtenus après irradiation à forte fluence, pour le cas du Xe 92 MeV irradié à $5x10^{13}$ ions/cm^2 (figure 4.8), dans le régime des recouvrements de traces, permettent d'estimer plus facilement une variation de contraste, au niveau du cliché MET, sur

une profondeur d'environ 2 μm sur lequel il y a de nombreux défauts d'irradiation qui apparaissent comme des points noirs sur les images en champ clair. Ce contraste est d'autant plus évident en surface, puisque les traces deviennent de moins en moins continues lorsque les ions perdent de l'énergie dans la matière (le S_e chute). Après ces 2 μm, le matériau ne présente aucun changement, montrant que les traces ne se forment que jusqu'a cette profondeur.

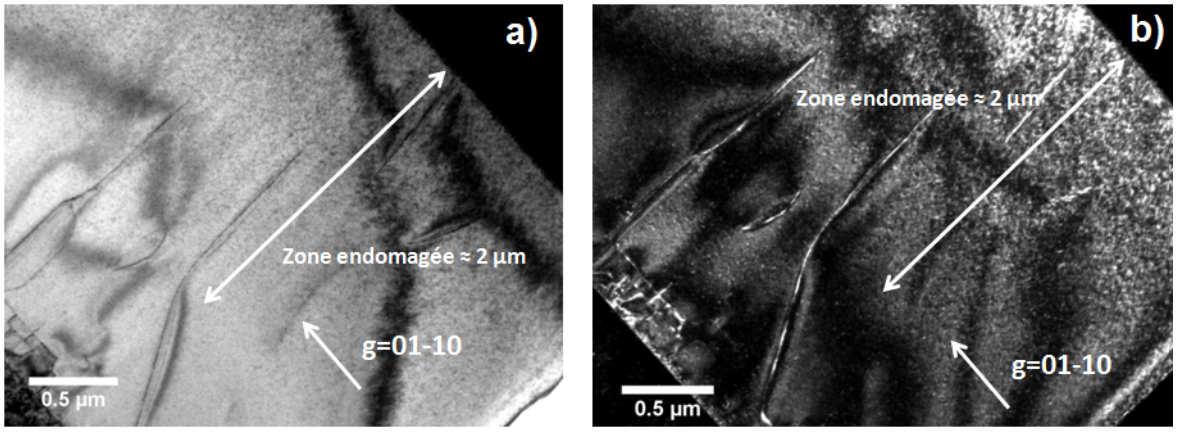

FIGURE 4.8 – Clichés MET en mode faisceau faible (g=01-10) en ST du GaN irradié au Xe 92 MeV à une fluence de $5x10^{13}$ions/cm^2 visualisés en (a) champ clair et en (b) champ sombre. Les traces sont visibles jusqu'a une profondeur d'environ 2 μm.

Dans le GaN irradié avec Xe 58 MeV à $5x10^{13}$ions/cm^2, représenté en figure 4.9 une zone d'environ 450 nm sous la surface contient beaucoup plus de défauts que la zone sous jacente (pour laquelle les défauts observés pourraient être liés aux collisions balistiques).

La figure 4.10, indiquant les valeurs de S_e en fonction de la profondeur pour le Xe 92 MeV et le Xe 58 MeV (ainsi que pour l'U 106 MeV) dans le GaN, permet d'estimer le seuil de création de traces autour de 17 keV/nm (valeur du S_e à la profondeur de 2 μm et de 450 nm respectivement pour le Xe 92 MeV et Xe 58 MeV). Ces résultats confirment les études réalisées au CIMAP lors du travail de thèse de Mamour Sall [32] après irradiation à l'U 106 MeV, où il se forme des traces d'ions sur les 2-2,5 premiers microns (pour plus de détails, voir état de l'art sur le GaN 1.3.2), correspondant également à un seuil autour de 17 keV/nm.

Ainsi, il a été montré avec plusieurs ions différents, présentant des S_e similaires, que

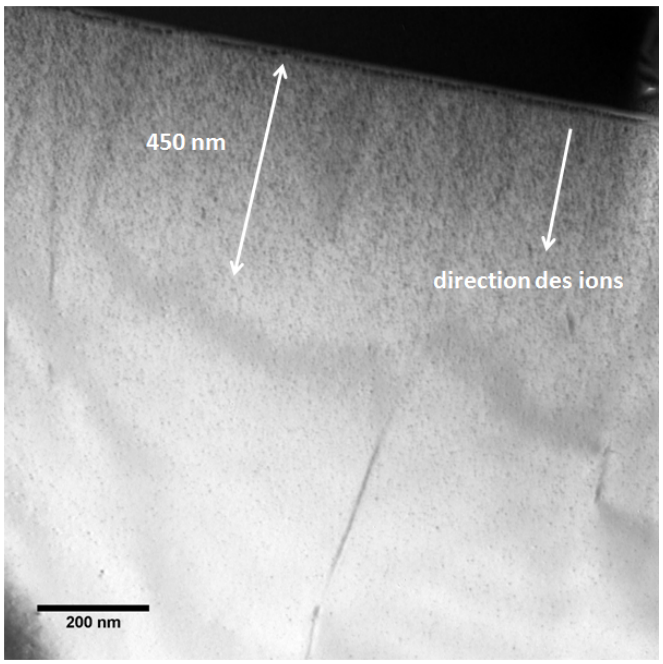

FIGURE 4.9 – Cliché MET en ST d'un échantillon de GaN irradié au Xe 58 MeV à une fluence de $5x10^{13}$ ions/cm^2. Il est possible de voir une zone présentant beaucoup de défauts d'une épaisseur d'environ 450 nm.

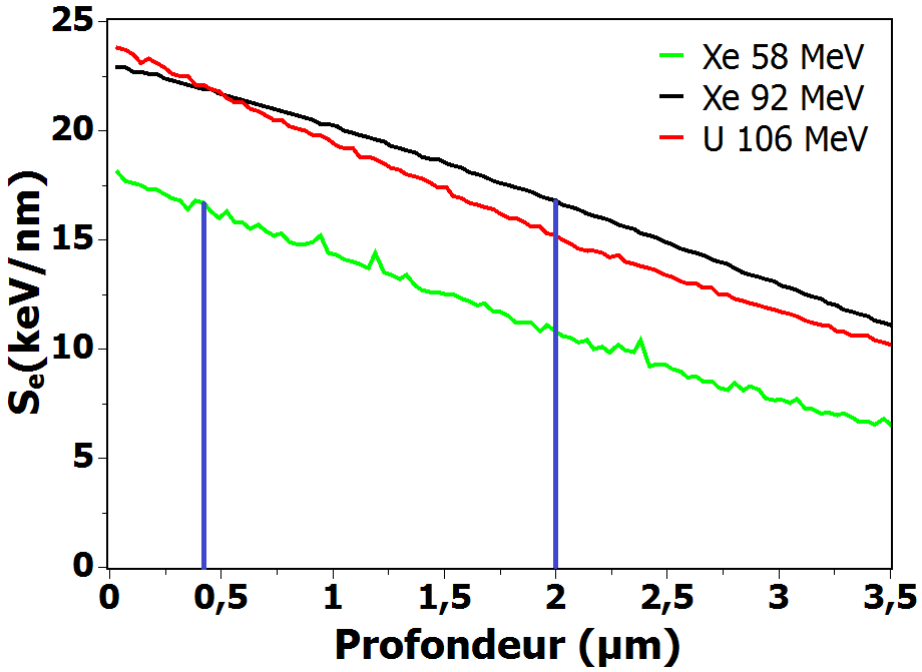

FIGURE 4.10 – Evolution du S_e en fonction de la profondeur dans le GaN pour le Xe 58 MeV, le Xe 92 MeV et l'U 106 MeV. Pour le Xe 58 MeV, il est possible d'observer la formation de traces sur une épaisseur de 450 nm, tandis que ces dernières sont observées sur une profondeur d'environ 2 μm pour les deux autres. Ceci permet d'établir que le seuil de création de traces se situe autour de 17 keV/nm dans le GaN.

des traces se forment lorsque le pouvoir d'arrêt électronique des ions est supérieur à 17 keV/nm. L'irradiation à l'U 106 MeV induisant trois fois plus de dpa que le Xe 92 MeV, il est donc possible de conclure que dans ces gammes d'énergie, le taux de dpa n'influe pas sur la valeur du seuil de création de traces. De même, il ne semble pas que la profondeur sur laquelle se forment les défauts à forte fluence (signe de formation de traces discontinues) augmente avec la fluence, ce qui indique qu'un pré-endommagement ne semble pas influer sur le seuil de formation de traces. Pour le vérifier il faudrait pré-endommager par des ions de basse énergie un échantillon et l'irradier ensuite avec du Kr de 74 MeV pour voir si dans ce cas, il est possible de voir la formation de traces. Toutefois, la visualisation de traces dans un échantillon pré-endommagé et donc contenant beaucoup de défauts (étant donné ici la forte discontinuité des traces) risque d'être très difficile puisque les contrastes ressemblent à ce qui est observé à basse énergie (seul leur alignement permet de les différencier).

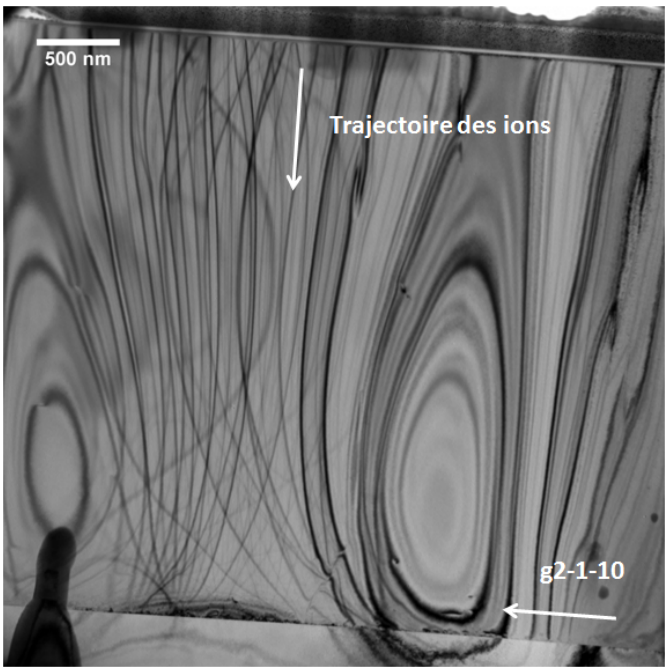

FIGURE 4.11 – Cliché MET en ST (g=2-1-10) d'un échantillon de GaN irradié à l'Ar 35 MeV à une fluence de $2x10^{14}$ ions/cm^2. Les lignes noires sur la figure correspondent à des franges, dues à une désorientation de l'échantillon, engendrées par la préparation FIB.

Enfin, la figure 4.11 représente un cliché MET en ST réalisé après irradiation à l'Ar 35 MeV (S_e=9 keV/nm), à une fluence de $2x10^{14}$ ions/cm^2. Aucune trace n'est visible

ici, ce qui confirme qu'il n'est pas possible de former ces dernières dans le GaN si le S_e des ions est inférieur au seuil de création de traces, même à très forte fluence.

Morphologie des traces :

Maintenant que le seuil de création de traces dans le GaN a été établi de manière précise (il se situe autour de 17 keV/nm), des caractérisations complémentaires ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur leur structure.

Tout d'abord, des irradiations à forts S_e ont été menées, afin d'obtenir les traces les plus continues possibles. Les clichés en figure 4.12 correspondent à des caractérisations MET réalisées sur un échantillon de GaN (en ST) irradié au Pb 850 MeV (S_e=46 keV/nm) à une fluence de $3x10^{11}$ions/cm^2. A cette fluence, les traces d'ions sont suffisamment éloignées pour être étudiées individuellement. Les traces formées sont pratiquement continues sur toute l'épaisseur de la couche de GaN (confirmant une fois de plus que l'augmentation du S_e conduit à la formation de traces de plus en plus continues). Ainsi, l'observation en SP du GaN irradié dans ces conditions devrait permettre une caractérisation représentative des traces le long de la trajectoire des ions sur toute l'épaisseur de la lame mince (les caractérisations s'effectuant en transmission, l'information en MET correspond à toute l'épaisseur traversée par le faisceau d'électrons, soit environ 100 nm).

Les figures 4.13a et 4.13b montrent des exemples de clichés MET en SP à différents grandissements, obtenus en mode STEM HAADF sur un échantillon de GaN irradié dans les mêmes conditions. Il est possible de visualiser ces traces de manières individuelles. Celles-ci comportent un cœur sombre, avec une zone plus claire autour de ce dernier. Dans ce mode d'observation, le contraste est conditionné par le Z moyen de la matière traversée par le faisceau d'électrons. Le contraste plus clair au niveau du contour implique un Z moyen plus grand ou une épaisseur plus grande. Cela pourrait provenir d'une fluctuation de densité de matière (par exemple une phase en compression au niveau de ce pourtour), d'une ségrégation de certains éléments chimiques (ségrégation du gallium autour de la trace et présence de l'azote au centre) ou bien encore d'une

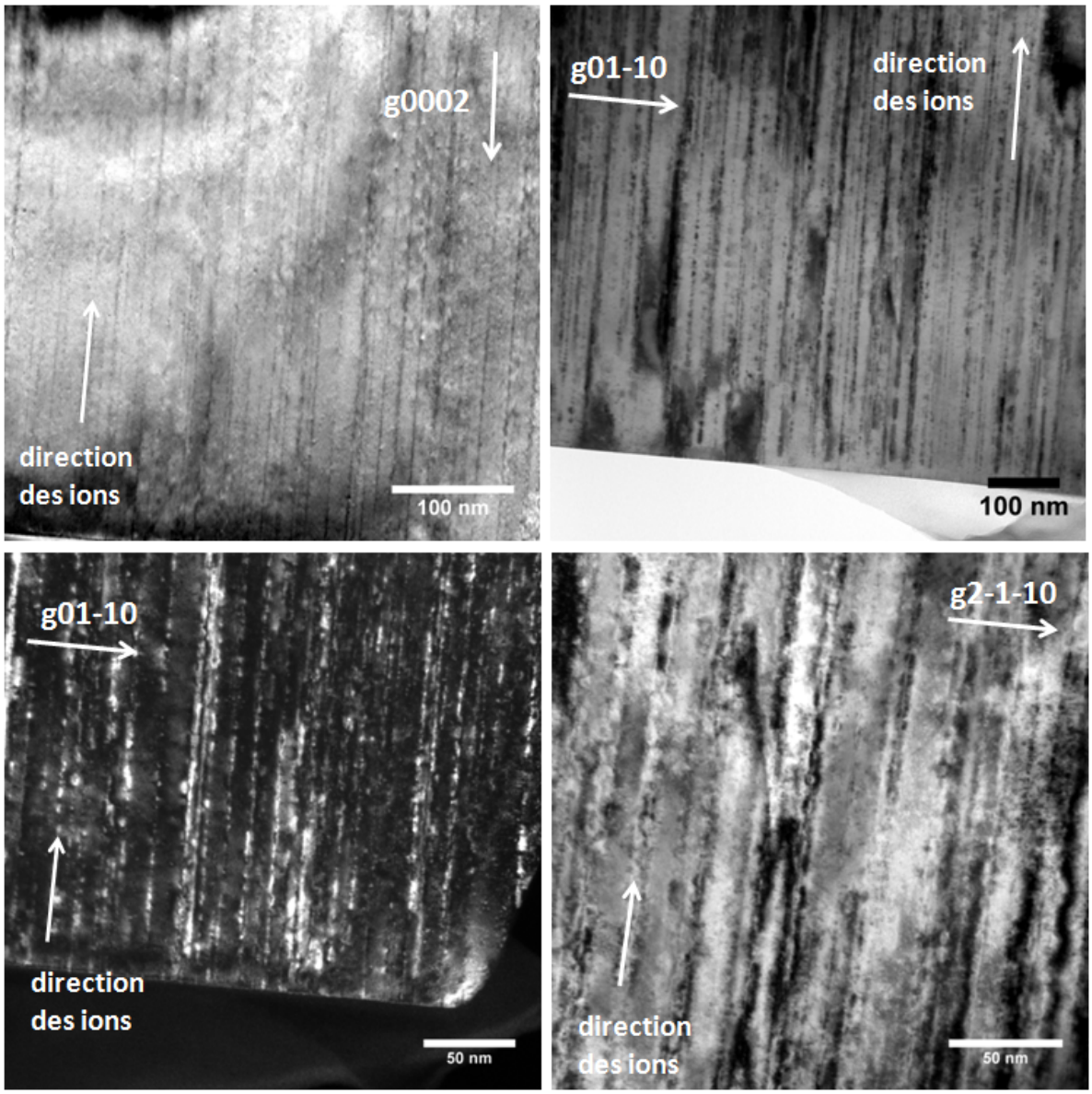

FIGURE 4.12 – Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon de GaN irradié au Pb 850 MeV à une fluence de $3x10^{11}$ ions/cm^2 en faisceau faible en champ clair selon les directions (a) g=0002 (b) g=01-10 et (d) g=2-1-10 et en champ sombre selon (d) g=01-10. Ces images confirment par ailleurs que les traces sont plus visibles en g=01-10 et en g=2-1-10 à cause de la présence de contraintes de compression dans le plan de base.

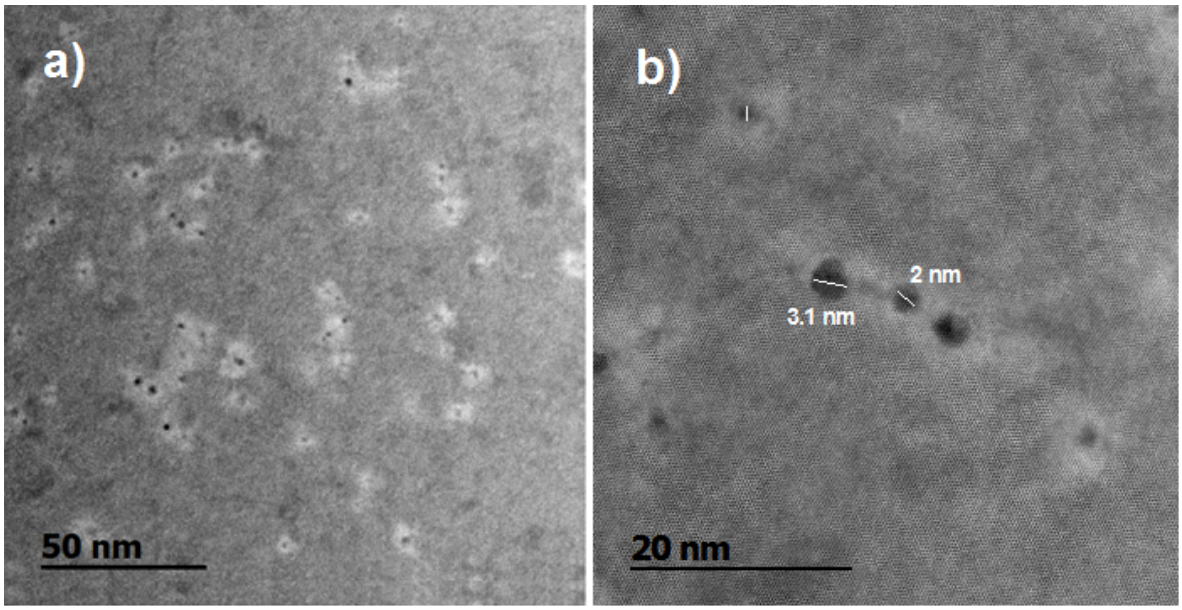

FIGURE 4.13 – Clichés STEM HAADF du GaN irradié au Pb 850 MeV à une fluence de 3x10^{11}ions/cm^2 (image en SP, selon l'axe de zone 0002). Les traces sont composées d'un cœur de quelques nm (visible en noir) avec une couronne au niveau du pourtour (en plus clair).

différence d'épaisseur en surface avec existence d'un cratère au niveau de la trace et des "bourrelets" au niveau du pourtour, comme représenté en figure 4.14) [1].

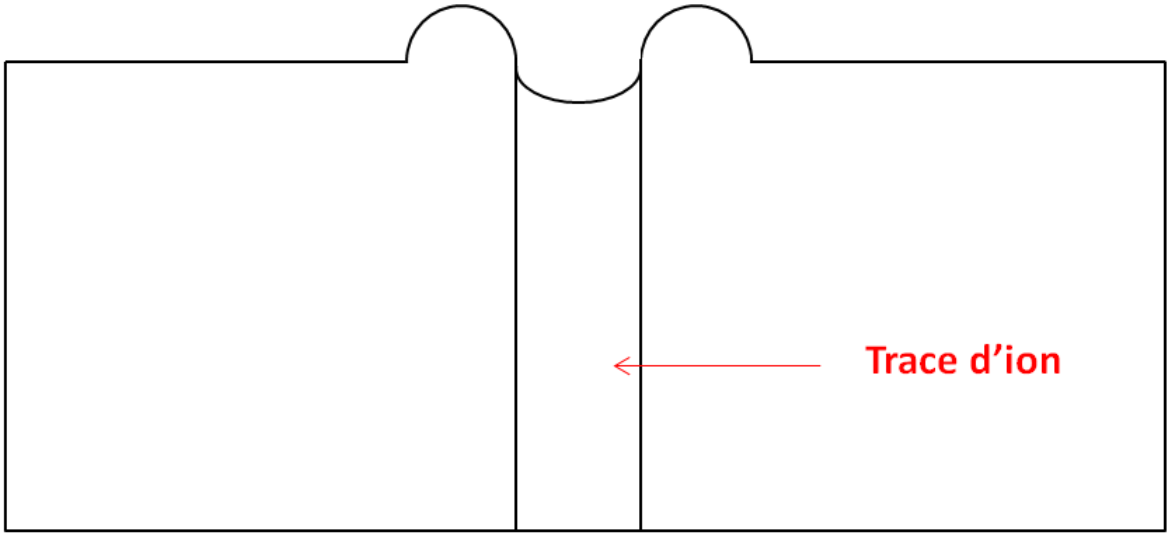

FIGURE 4.14 – Formation d'un cratère en surface, au niveau du cœur d'une trace d'ion et de "bourrelets" au niveau du pourtour. Un phénomène de ce type engendre un contraste d'épaisseur au niveau de l'échantillon et pourrait expliquer les observations en section plane en mode HAADF au niveau des traces d'ions dans le GaN.

1. En effet, une étude a déjà mis en évidence dans le Si_3N_4, cet effet de cratère en surface, induit par des impacts d'ions [84]

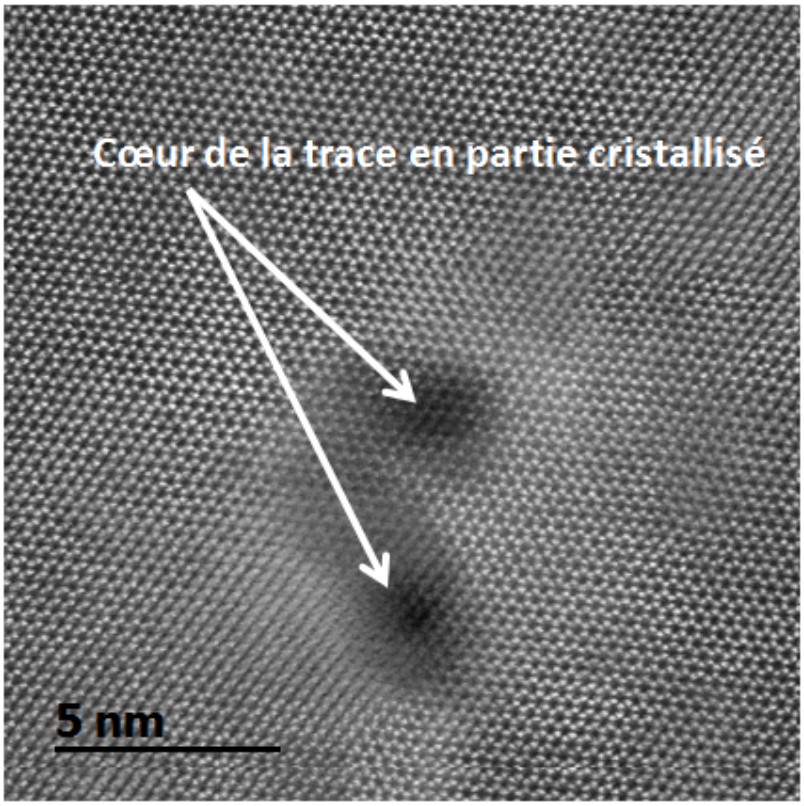

FIGURE 4.15 – Cliché STEM HAADF du GaN irradié au Pb 850 MeV, induisant des traces continues, à une fluence de $3x10^{11}$ions/cm^2 (image en SP, selon l'axe de zone 0002). Les traces comportent un cœur cristallin de quelques nm (visible en noir) avec un contour plus clair. Il est également intéressant de noter que ce contour est aussi un peu plus clair que la matrice de GaN.

Afin de savoir si les traces sont de nature cristalline ou amorphe, des caractérisations STEM HAADF obtenues à de très forts grandissements ont été effectuées. Un exemple est représenté en figure 4.15. Il est assez clair ici que le cœur reste en grande partie cristallisé. En effet, dans l'hypothèse où le faisceau d'électrons est parfaitement parallèle à la trajectoire de l'ion, les cœurs des traces laissent apparaître des franges de réseau de GaN.

Une légère fraction amorphe le long de la trace ne peut être cependant exclue dans la mesure où il serait sans doute difficile de l'observer par MET, puisque les franges de réseau de la partie cristalline se superposeraient à celle-ci (voir figure 4.16a). En revanche, en zone très mince, si seule la composante amorphe de la trace est contenue dans la lame (figure 4.16b), celle-ci sera visible, et les traces apparaîtront donc amorphes sur le cliché. Ceci pourrait expliquer certaines observations en zones très minces, effectuées sur

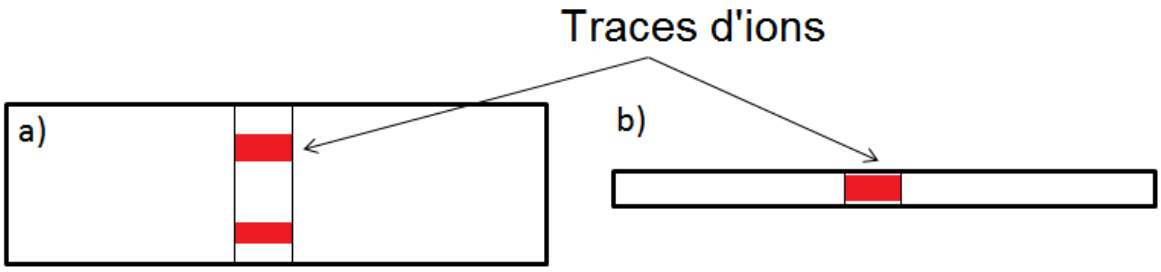

FIGURE 4.16 – (a) Observation d'une trace d'ion contenant seulement de petites fractions de matière amorphe sur une zone relativement épaisse, il sera difficile dans ce cas de mettre en évidence cette partie, tandis que dans le cas de certaines observations en zone très mince (b), les traces peuvent apparaitre amorphes.

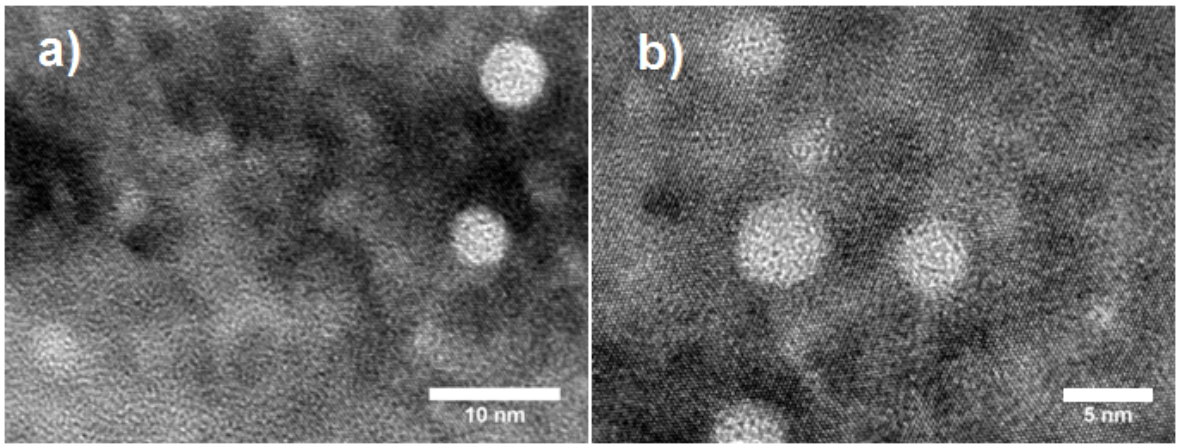

FIGURE 4.17 – Images HR en SP d'un échantillon de GaN irradié au Pb 850 MeV à une fluence de $5x10^{11}$ions/cm^2. En zone mince, les traces apparaissent amorphes.

un autre échantillon de GaN irradié dans les mêmes conditions (figure 4.17). D'autre part, la forte disparité des tailles de traces observées en HAADF et en haute résolution indique que les traces ne sont pas continues. En effet, dans les matériaux pour lesquels il se forme des traces latentes amorphes continues, celles-ci présentent sensiblement le même diamètre, comme montré en figure 4.18 sur le $Gd_2Ti_2O_7$, ce qui n'est pas le cas ici du GaN.

Le comportement du GaN irradié à des fortes fluences (supérieures à $1x10^{13}$ ions/cm^2, donc dans le régime du recouvrement des traces) permet également de donner une indication sur la nature cristalline ou amorphe des traces d'ions. La figure 4.19 représente des clichés MET HR en ST à différents grandissements, obtenus sur du GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $1x10^{13}$ ions/cm^2 (S_e=23,8 keV/nm en entrée). Ces der-

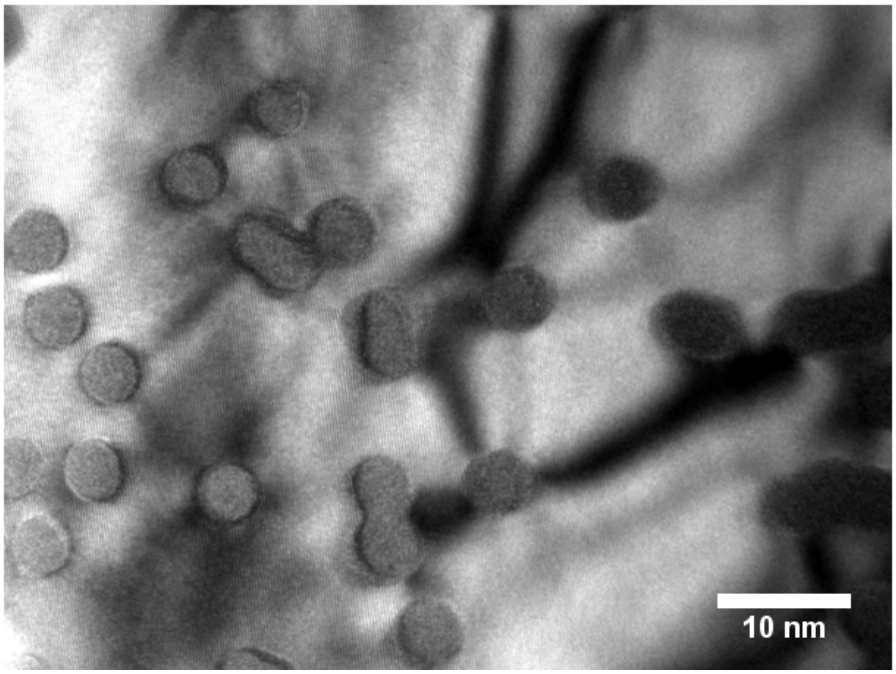

FIGURE 4.18 – Image MET HR en SP montrant des traces d'ions amorphes, les traces présentent toutes le même diamètre, contrairement aux clichés du GaN, présentés en figure 4.17.

niers permettent de montrer le caractère cristallin de l'échantillon et n'indiquent pas de présence de matière amorphe. En considérant un rayon de trace d'environ 2,4 nm pour ces ions [37], les impacts d'ions recouvrent 1,8 fois la surface du GaN, ainsi, dans le cas où les traces seraient majoritairement composées de matière amorphe, le matériau devrait apparaître comme tel sur ces clichés.

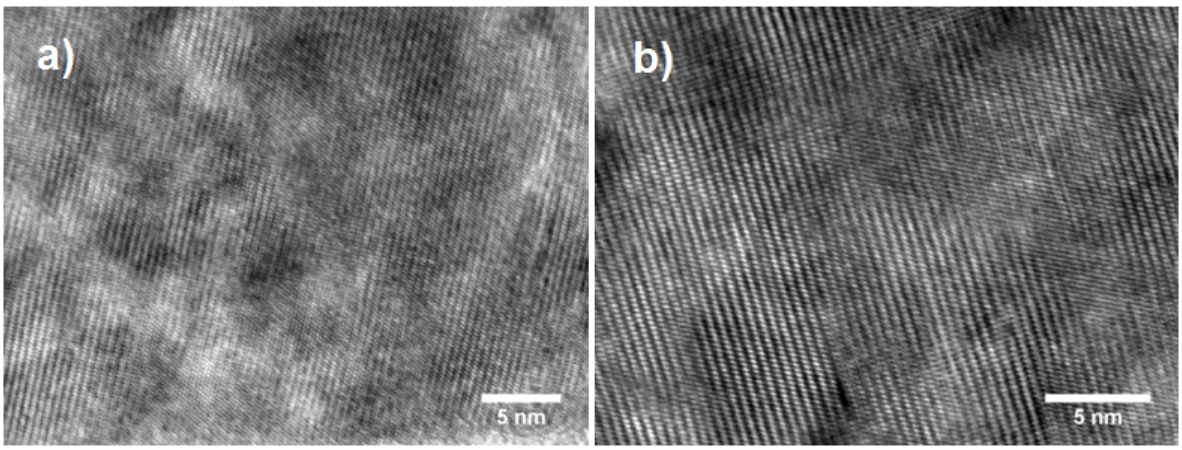

FIGURE 4.19 – Clichés MET HR en ST (axe de zone 2-1-10) sur du GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $1x10^{13}$ions/cm^2 pour deux grandissements différents. Le matériau conserve son caractère cristallin.

La photo MET de la figure 4.20 montre un échantillon irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $5x10^{13}$ ions/cm^2 visualisé en ST (à cette fluence, les impacts d'ions sont recouverts 8 fois).

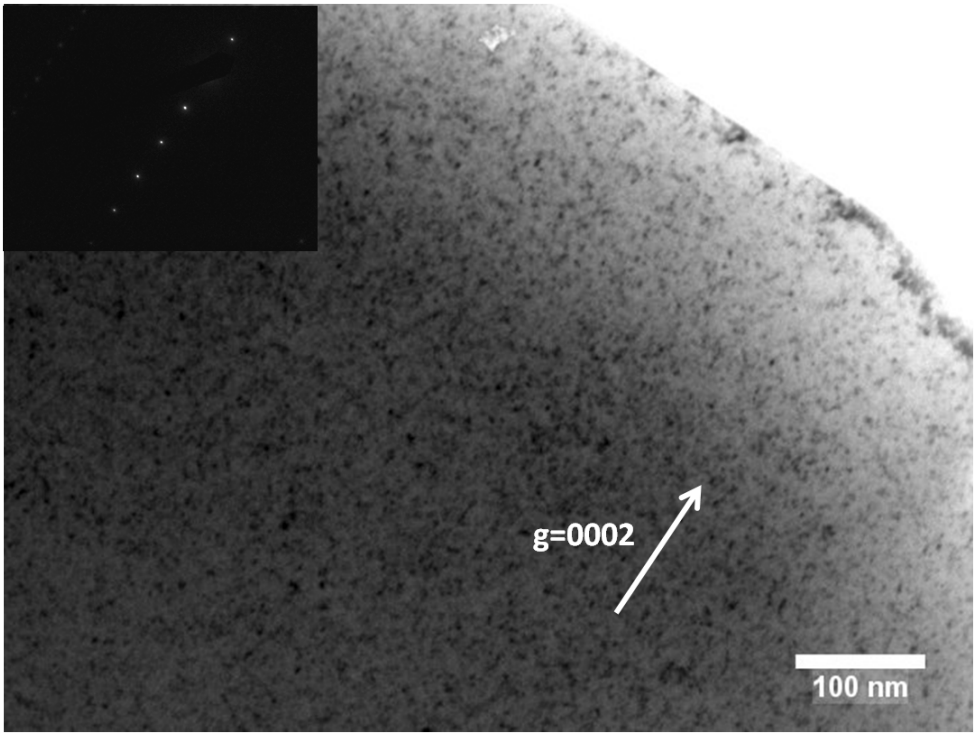

FIGURE 4.20 – Cliché MET (g=0002) sur du GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $5x10^{13}$ions/cm^2 (image en ST). Le matériau est fortement perturbé par des contraintes et/ou des défauts structuraux (présence de beaucoup de "black dots"). Toutefois la figure de diffraction en haut à gauche de l'image montre que ce dernier est toujours cristallisé.

Un état clairement désordonné est mis en évidence, avec la présence notamment de beaucoup de "black dots". Toutefois, la figure de diffraction correspondante montre clairement qu'ici aussi l'échantillon est encore majoritairement cristallisé et reste monocristallin. De plus, des analyses en HR, représentées en figure 4.21, vont également dans ce sens, puisque le réseau cristallin est bien visible.

A partir de tous ces résultats, il apparaît évident que les traces d'ions formées par l'irradiation ne sont pas des traces amorphes (même si elles peuvent présenter de petites poches amorphes). De plus, le fait que le matériau reste principalement cristallin à forte fluence montre qu'une saturation du dommage est rapidement atteinte. Chaque nouvel ion qui passe induit une trace contenant une petite partie amorphe, mais il n'y a pas de

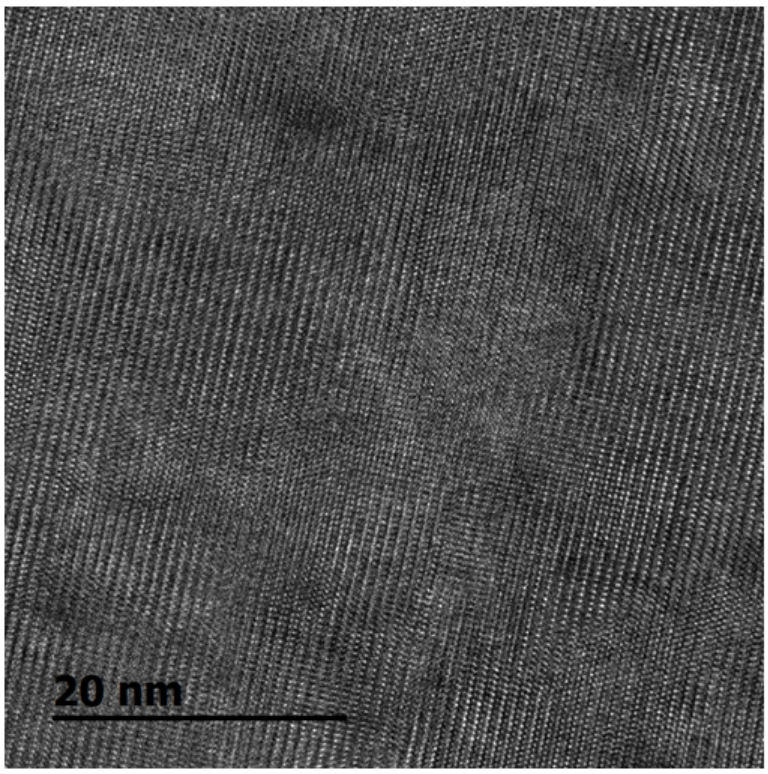

FIGURE 4.21 – Cliché MET HR en ST (axe de zone 2-1-10) sur du GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $5x10^{13}$ions/cm^2. Le matériau conserve bien son caractère cristallin malgré la forte fluence correspondant à 8 recouvrements des impacts d'ions.

cumulation de ces petits volumes. Ces observations sont par ailleurs cohérentes avec les travaux de Kucheyev et al. [54] en RBS-c et MET, indiquant qu'après recouvrement des impacts d'ions, il y a saturation du désordre et il n'y a pas non plus présence de matière amorphe lorsque la fluence augmente. Un caractère désordonné mais non-amorphe des traces d'ions a par ailleurs également observé dans le ZrO_2 [85] après irradiation à l'I 72 MeV.

Composition chimique au niveau des traces :

Il a été vu que les traces étaient composées d'un cœur ainsi que d'une couronne, qui apparaissent différemment sur les clichés STEM HAADF. Des analyses complémentaires par EDX et par EFTEM ont donc été menées pour mieux comprendre ces contrastes.

Des profils (figure 4.22 b et c [2]) et cartographies (figures 4.23 et 4.24) EDX ont été effectués au niveau des traces individuelles sur les échantillons irradiés au Pb 850 MeV à une fluence de $3x10^{11}$ions/cm^2 (observations en SP).

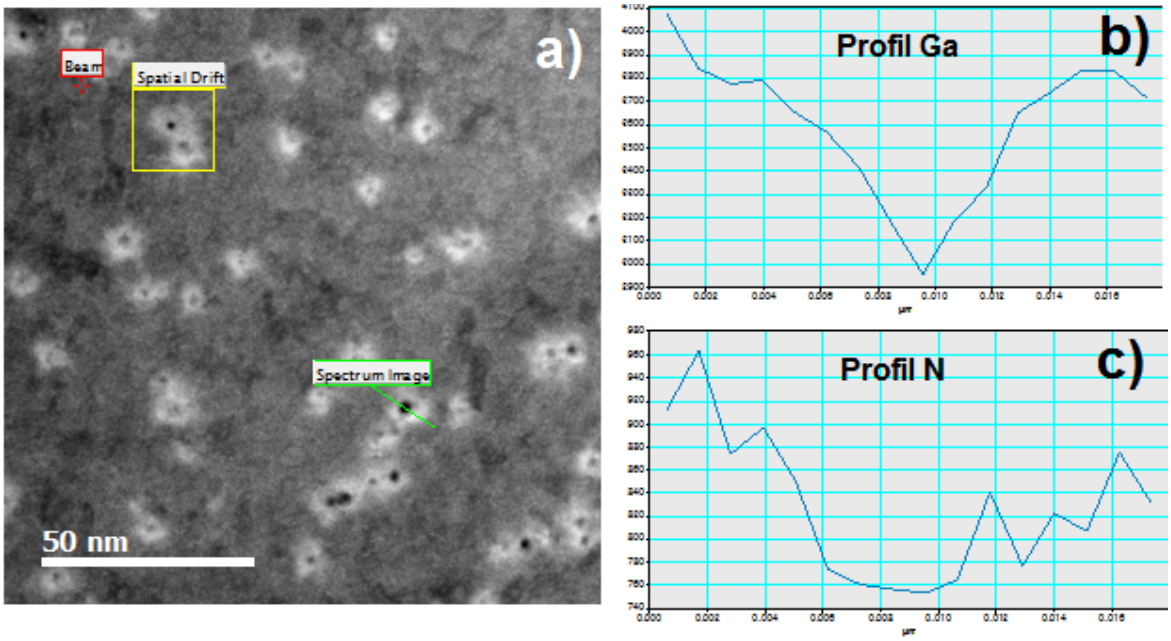

FIGURE 4.22 – Cliché STEM HAADF en SP (selon l'axe de zone 0002) sur du GaN irradié au Pb 850 MeV à une fluence de $3x10^{11}$ions/cm^2. Les profils EDX effectués au niveau d'une trace (ligne "spectrum image" sur le cliché) pour le gallium et l'azote sont également reportés sur cette figure.

Il est très clairement visible sur ces mesures une diminution du signal de chaque élément (Ga et N) au niveau du cœur de la trace. Ce phénomène apparaît plus évident concernant l'élément gallium, car le rendement de fluorescence X est plus important que pour les éléments légers comme l'azote. Ce résultat semble donc indiquer une fluctuation de densité de matière plutôt qu'une variation de composition chimique (ségrégation préférentielle d'un élément en particulier). Les pourtours des traces présentent des intensités

2. La zone indiquée "spatial drift" correspond à une zone de référence pour le microscope afin de compenser une éventuelle dérive lors l'acquisition du profil. Le point rouge appelé "beam" est le positionnement du faisceau quand il n'est pas en mode acquisition.

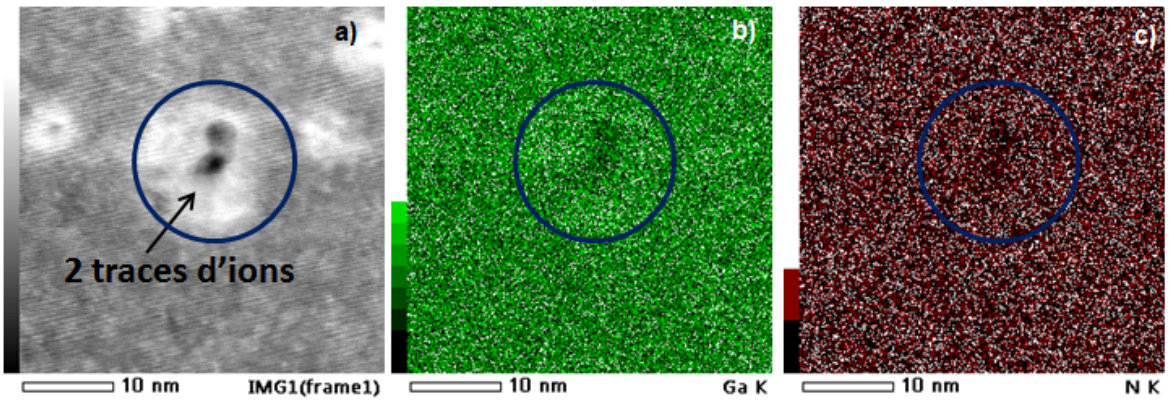

FIGURE 4.23 – Cartographies EDX effectuées au niveau de 2 traces d'ion. L'image initiale est représentée en (a), tandis que les cartographies sur l'élément Ga et l'élément N sont présentées respectivement en (b) et (c). Les images résultent d'un balayage du faisceau sur une surface définie par 256x256 pixels. L'intensité des pixels est fonction du nombre de coups reçu par le détecteur durant une acquisition de 0,5 msec.

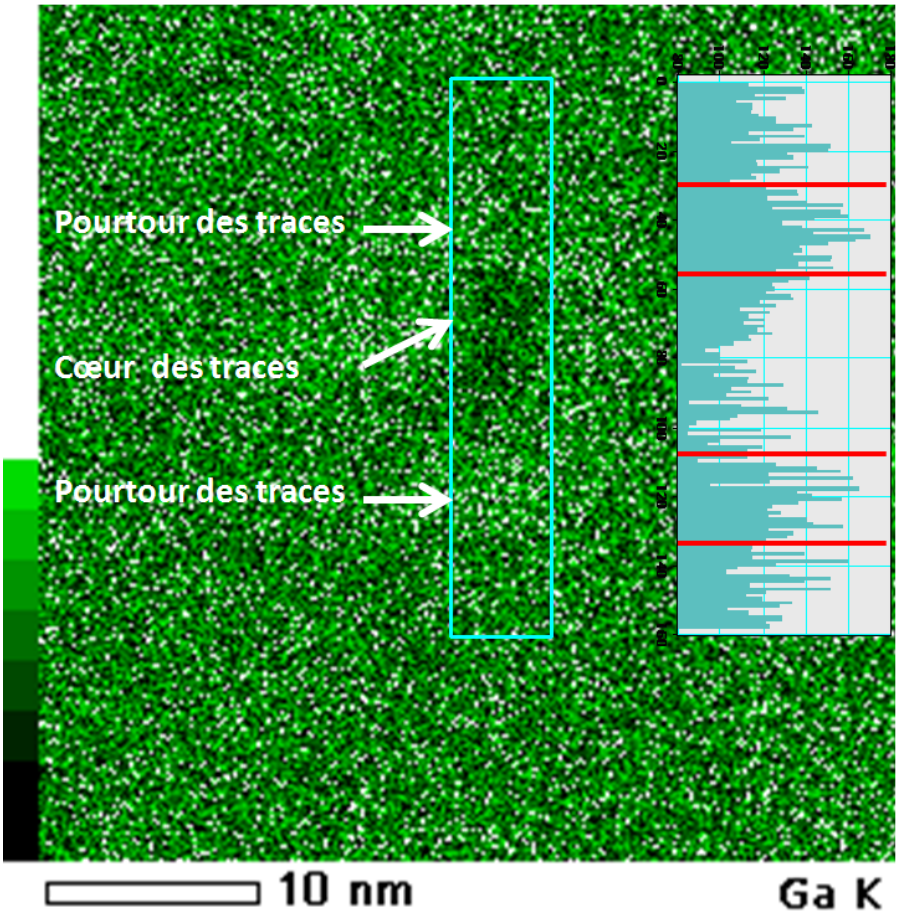

FIGURE 4.24 – Analyse de l'intensité sur la cartographie chimique du Ga au niveau des traces d'ions. Cette analyse montre bien une plus grande quantité de gallium au bord des traces et une diminution au centre.

du signal EDX plus importantes que celles du GaN entre les traces. Le contraste est bien moins prononcé que celui observé avec les cœurs des traces, mais cette légère différence avec la matrice de GaN indique un excès de matière à la périphérie des traces. Ces résultats sont en accord avec les contrastes observés sur les images STEM HAADF.

Des fluctuations de densité de matière au niveau des traces d'ions, avec également une "sur-densité" au niveau de la couronne et une "sous-densité" au niveau du cœur, ont également été observées par SAXS (Small Angle X-ray Scattering) dans le SiO_2 [86] et le Si_3N_4 [87] amorphes. Quelques études par MET ont également permis de mettre en évidence ce phénomène dans le Si_3N_4 amorphe [84] ou bien dans le CeO_2 polycristallin [88]. Il est important de noter que pour cette dernière étude, le cœur des traces semble aussi conserver un caractère cristallin. C'est cependant la première fois qu'un tel effet est observé dans les nitrures.

Afin de confirmer que la modification de densité de matière observée est bien provoquée par les traces et qu'elle se manifeste également au cœur du matériau et ne provient pas seulement d'un effet de cratère au niveau de la surface (déjà évoqué en figure 4.14), des analyses STEM HAADF (figure 4.25) ont également été effectuées sur des échantillons de GaN irradiés dans les mêmes conditions, mais visualisés en ST. Ces résultats confirment que la formation de traces induit bien une perte de densité de matière dans le cœur de celles-ci et une augmentation au niveau de leur contour.

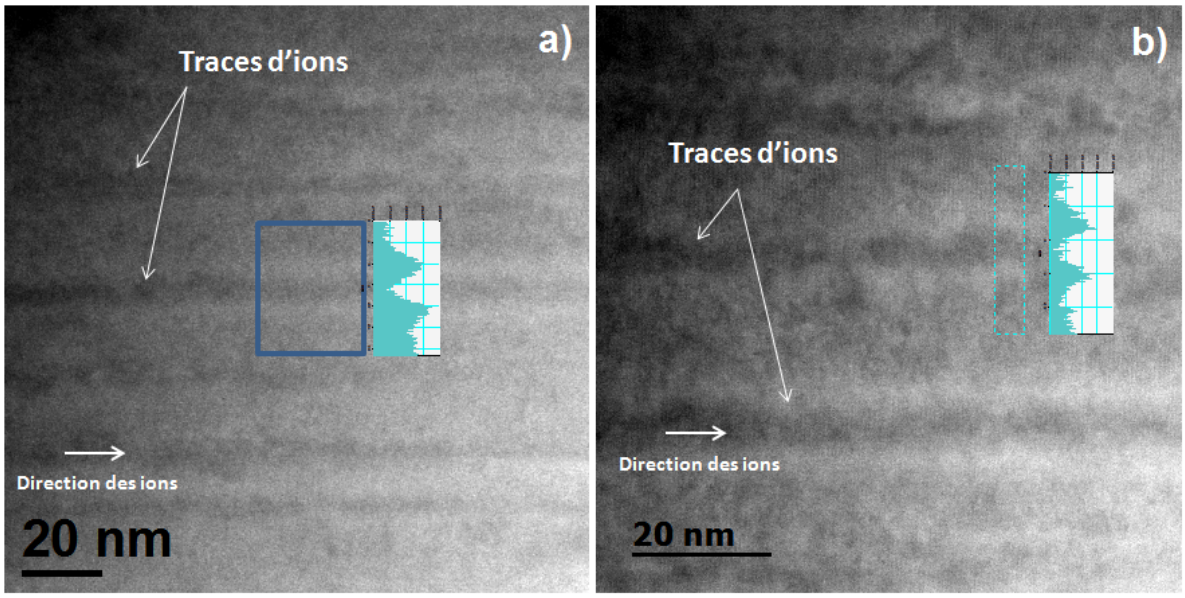

FIGURE 4.25 – Clichés STEM HAADF du GaN irradié au Pb 850 MeV à une fluence de $3x10^{11}$ions/cm^2 (image en ST). Il y a également présence ici d'une zone appauvrie en matière au centre de la trace qui s'accompagne d'une zone enrichie au niveau du pourtour.

Endommagement à fortes fluences :

En ce qui concerne les échantillons irradiés à l'U 106 MeV à fortes fluences, il est possible de relever un second type d'endommagement en surface, comme c'est le cas pour les irradiations dans le régime d'implantation à basse énergie (voir partie 1.3.2) où aucune trace d'ions n'est formée par l'irradiation mais où beaucoup de collisions élastiques ont lieu. En effet, la figure 4.26 montre la présence d'une zone fortement endommagée proche de la surface de plusieurs nanomètres, qui sera appelée ZFE dans la suite de ce manuscrit. L'épaisseur de cette ZFE augmente fortement avec la fluence : de 5 nm à $1x10^{13}$ ions/cm^2 (figure 4.26a) à environ 100nm à $5x10^{13}$ ions/cm^2 (figure 4.26b). L'épaisseur de cette ZFE n'évolue clairement pas de manière linéaire en fonction de la fluence. Des caractérisations en MET HR ont également été effectuées (figure 4.27). Il est important de noter que cette ZFE n'apparait pas totalement amorphe, comme le suggère ces clichés en HR en figure 4.27(b) où quelques franges de réseau du GaN sont observées. Sur ces clichés, apparaissent également des parties relativement sphériques, qui pourraient être des cavités ou bien des bulles d'azote (en plus clair sur les clichés

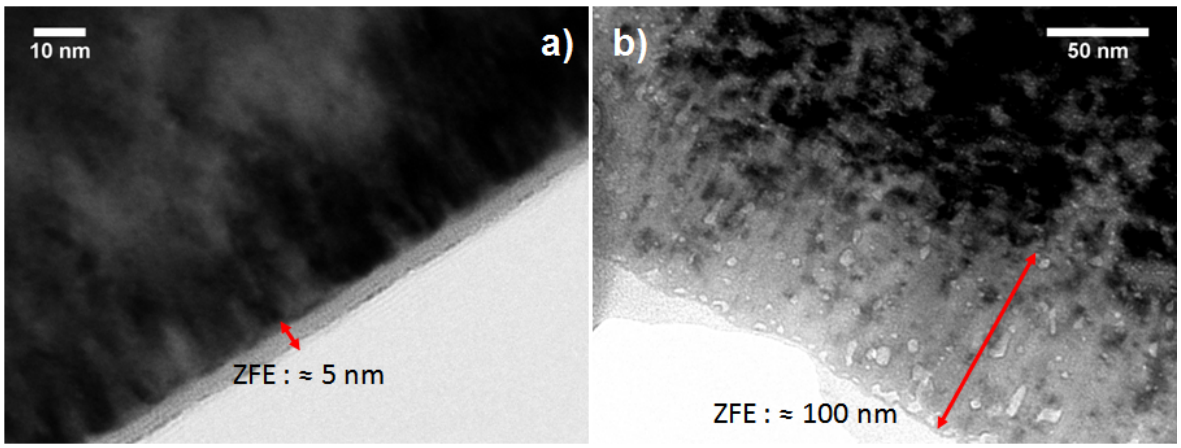

FIGURE 4.26 – Clichés MET HR en ST (axe de zone 2-1-10) réalisés sur le GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de (a) $1x10^{13}$ ions/cm^2 et (b) $5x10^{13}$ ions/cm^2 . Mise en évidence d'une zone fortement endommagée proche de la surface dont l'épaisseur augmente avec la fluence.

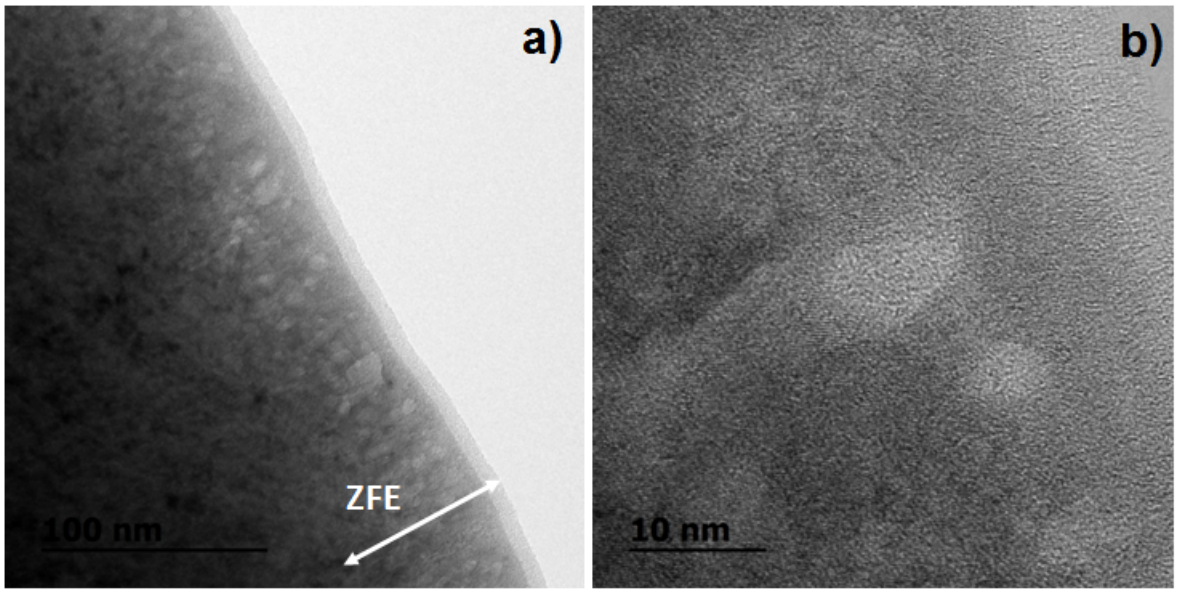

FIGURE 4.27 – Clichés MET HR en ST (axe de zone 2-1-10) réalisés sur le GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $5x10^{13}$ ions/cm^2.

4.27 et 4.28a).

Les cartographies chimiques EFTEM, effectuées sur cette ZFE, (figure 4.28b pour le gallium et 4.28c pour l'azote) ne montrent aucun contraste chimique significatif. Toutefois, des études par RBS-c ont montré qu'une légère sous stoechiométrie de quelques % en azote pouvait être mise en évidence [37]. D'autres caractérisations sont donc nécessaires pour voir si, comme après l'irradiation à basse énergie, des bulles d'azotes sont formées.

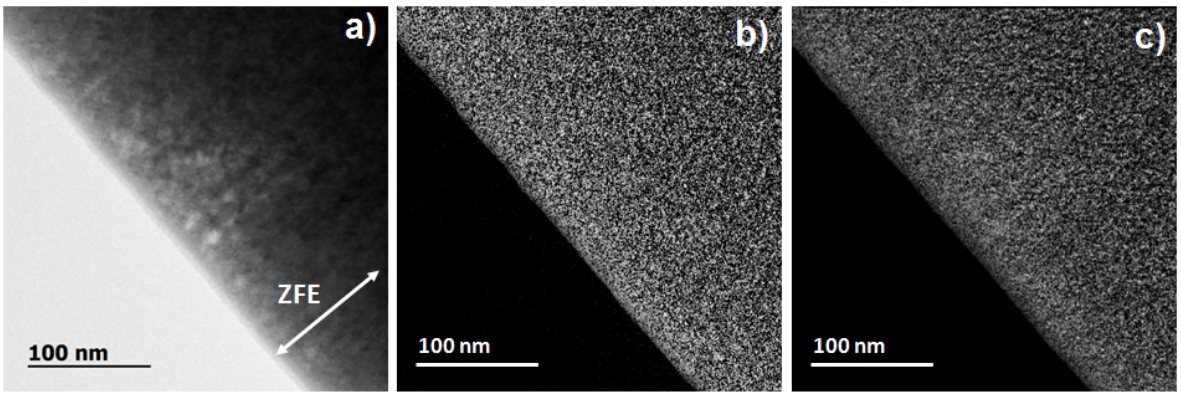

FIGURE 4.28 – Cartographies EFTEM réalisées en sélectionnant le seuil de l'élément Gallium (b) et celui de l'Azote (c). L'image initiale est visible en (a). Aucun contraste chimique significatif n'est visible ici.

D'autres caractérisations en MET après irradiation avec des fortes fluences dans d'autres conditions, par exemple après irradiation au Xe 92 MeV, sont nécessaires. En effet, pour cet ion, le S_e est similaire à celui de l'U 106 MeV, mais ce dernier induit des taux de dpa trois fois plus élevés. Ceci pourrait aider à conclure sur l'origine physique, en particulier l'effet des collisions élastiques, de l'apparition de cette ZFE (un effet du S_e peut déjà être clairement identifié, puisque pour l'irradiation à l'Ar 35 MeV à $2x10^{14}$ ions/cm^2, la ZFE n'est pas observée). Enfin, la non observation, dans l'échantillon irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $5x10^{13}$ ions/cm^2, du contraste de densité de matière induit par les traces n'est pas inattendue, puisque pour une telle fluence, le recouvrement des traces fait que l'échantillon est irradié de manière homogène (les zones présentant un surplus de matière peuvent au moment du passage d'un second ion proche de cette zone devenir une zone de déficience), faisant disparaître ces contrastes.

4.2.2 AFM

Il a été vu par MET que des traces d'ions se formaient dans le GaN après irradiation avec des ions présentant des S_e>17 keV/nm. Ces traces induisent un désordre et se forment dès l'entrée des ions dans le matériau. De plus, une zone fortement endommagée (ZFE) en surface a été observée à très fortes fluences. Les études par AFM permettront donc, entre autre, de donner des informations au niveau de l'état de surface du matériau après irradiation.

La figure 4.29 représente les images obtenues par AFM sur le GaN irradié à l'Ar 35 MeV à des fluences de 1x10^{14} et 2x10^{14} ions/cm^2. Aucun changement apparent n'est visible sur ces clichés par rapport aux images issues de l'échantillon témoin (figure 3.8). Sous le seuil de création de traces visibles en MET, la surface n'est pas modifiée jusqu'à des fluences relativement élevées, pour lequel le recouvrement des trajectoires des ions est largement atteint.

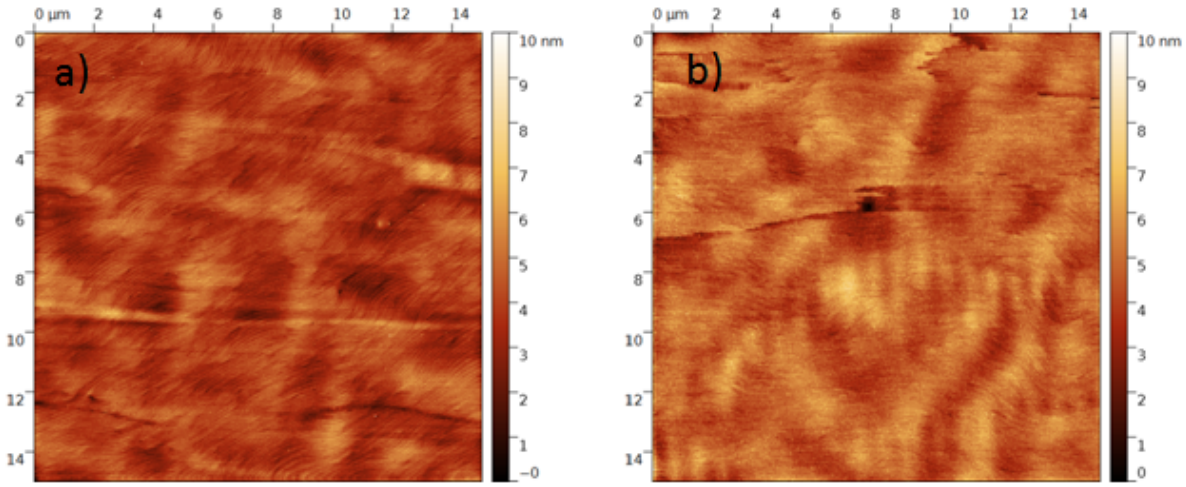

FIGURE 4.29 – Clichés AFM réalisés sur le GaN irradié à l'Ar 35 MeV à des fluences de (a) 1x10^{14} et (b) 2x10^{14} ions/cm^2.

En revanche, sur la figure 4.30, qui montre les échantillons irradiés à l'U 106 MeV (et donc avec un pouvoir d'arrêt électronique supérieur au seuil de création de traces) à différentes fluences, il est possible de voir que d'importantes modifications en surface ont lieu, en particulier après 5x10^{12} ions/cm^2. En effet, sur les échantillons irradiés à 1x10^{13} ions/cm^2 et 5x10^{13} ions/cm^2, les marches atomiques ne sont plus visibles. Il est également possible d'observer sur ces clichés l'apparition de "bandes" plus ou moins marquées, dont les directions les unes par rapport aux autres semblent aléatoires. La présence de ces bandes est actuellement encore difficile à expliquer. Cependant, il est important de noter que ces échantillons n'ont subit aucun traitement particulier entre l'irradiation et les mesures par AFM. De plus, étant donné que ces lignes sont uniquement visibles à partir d'une fluence de 1x10^{13} ions/cm^2, que leur nombre semble augmenter avec la fluence, et qu'elles sont bien reproductibles (elles ont aussi été visualisées sur des échantillons de GaN irradiés au Xe 92 MeV à 1x10^{14} ions/cm^2 [89]), un

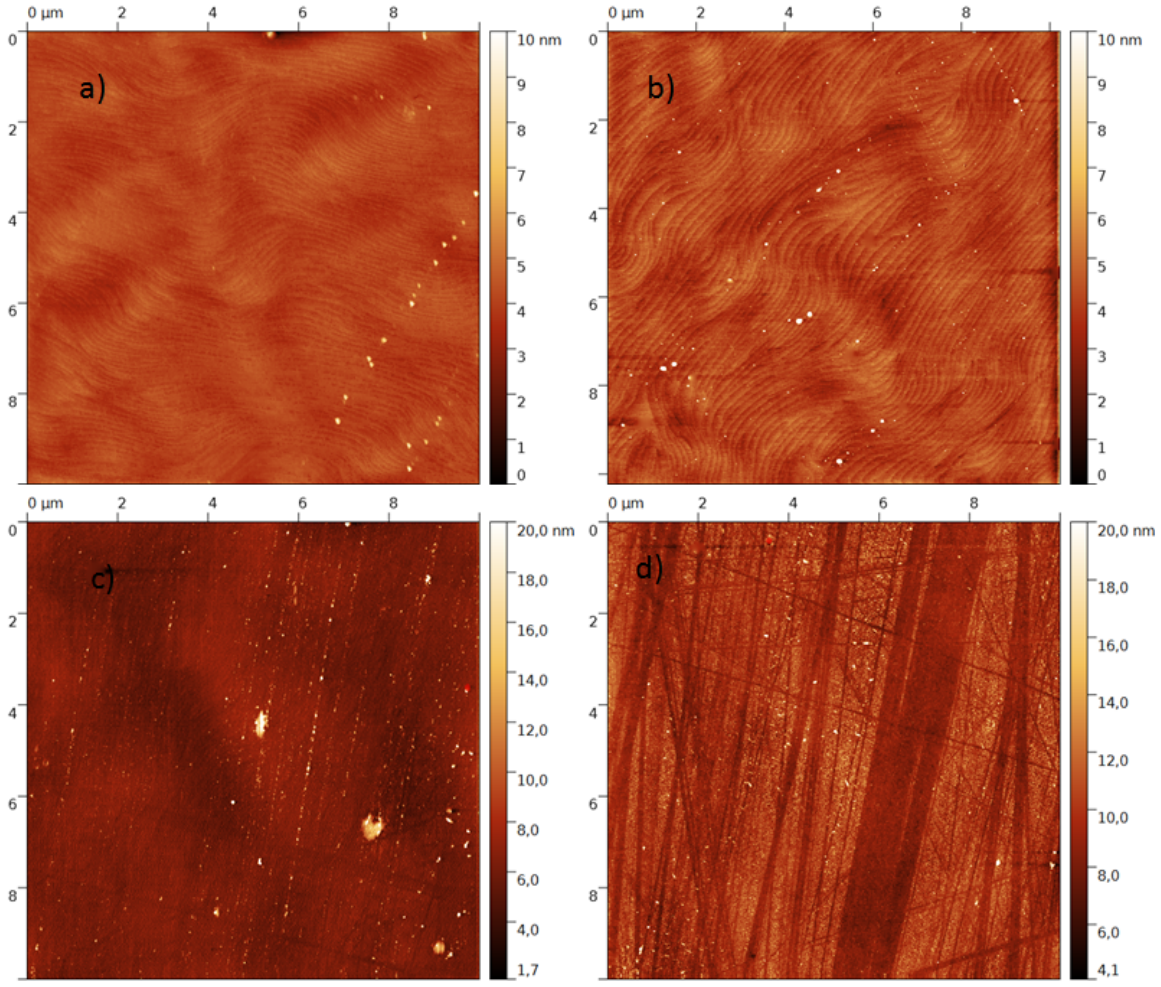

FIGURE 4.30 – Clichés AFM réalisés sur le GaN témoin (a) et après irradiation à l'U à des fluences de (b) 5x10^{12}, (c) 1x10^{13} ions/cm^2 et (d) 5x10^{13} ions/cm^2.

artefact de mesure ou bien l'influence de manipulations accidentelles sont également à exclure ici. Les angles entre ces bandes ne correspondant pas aux angles entre les plans de glissement cristallographiques dans les matériaux hexagonaux, un éventuel lien avec la structure cristallographique du GaN est également écarté.

Cet aspect topographique sur ce type d'échantillon ressemble à des traces dues à un polissage mécanique [90, 91, 92, 93, 94], comme représenté par exemple en figure 4.31.

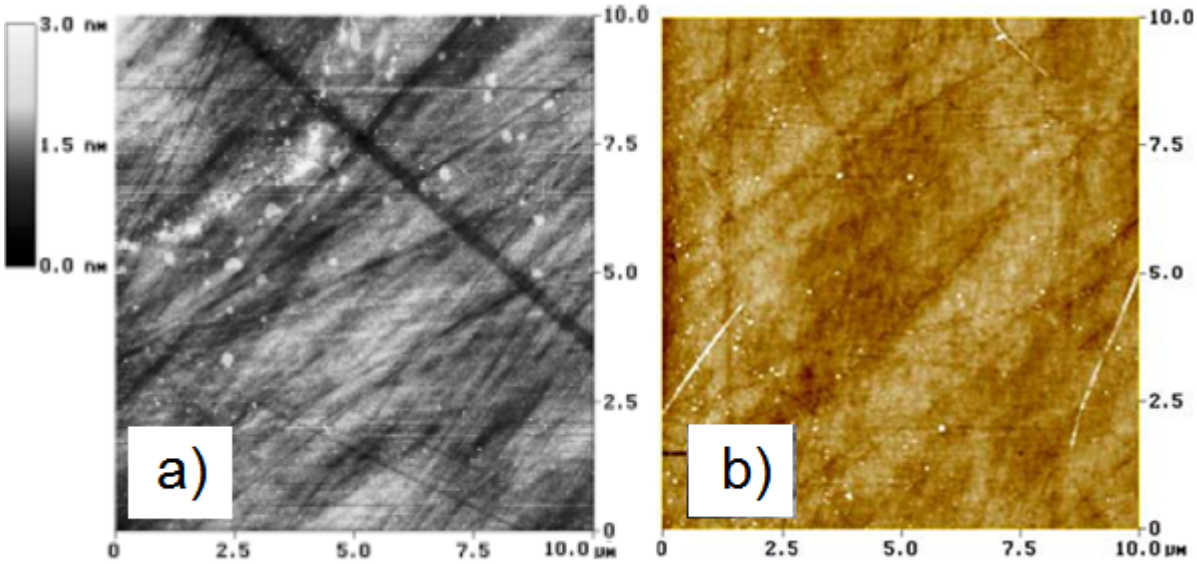

FIGURE 4.31 – Clichés AFM réalisés sur (a) du saphir [90] et (b) de l'AlN [91] après polissage mécanique. Il est possible de mettre en évidence la présence de lignes, dont la morphologie et la direction font penser à celles observées dans le GaN après irradiation.

Il est ainsi raisonnable de penser que cet état de surface provient des marques de polissage du substrat de saphir et que lors de l'irradiation [3], la surface du GaN est préférentiellement modifiée selon ces lignes de polissage. Pour confirmer cela, des caractérisations sur le substrat de saphir seul (du même type que celui utilisé avant le dépôt de la couche de GaN) sont nécessaires. Si ce phénomène est avéré, cela indiquerait que la topologie initiale du substrat peut influencer fortement l'état de surface de la couche de GaN lors de l'irradiation, même si cette surface est relativement plane initialement. Etant donné que le substrat de saphir s'amorphise sous irradiation à partir de la surface et que la couche de GaN est relativement épaisse, ce résultat est étonnant.

3. Dans ces conditions, le substrat de saphir est également irradié.

La figure 4.32 montre l'évolution de R_q, en fonction de la fluence, obtenue sur des échantillons irradiés avec différents projectiles [4].

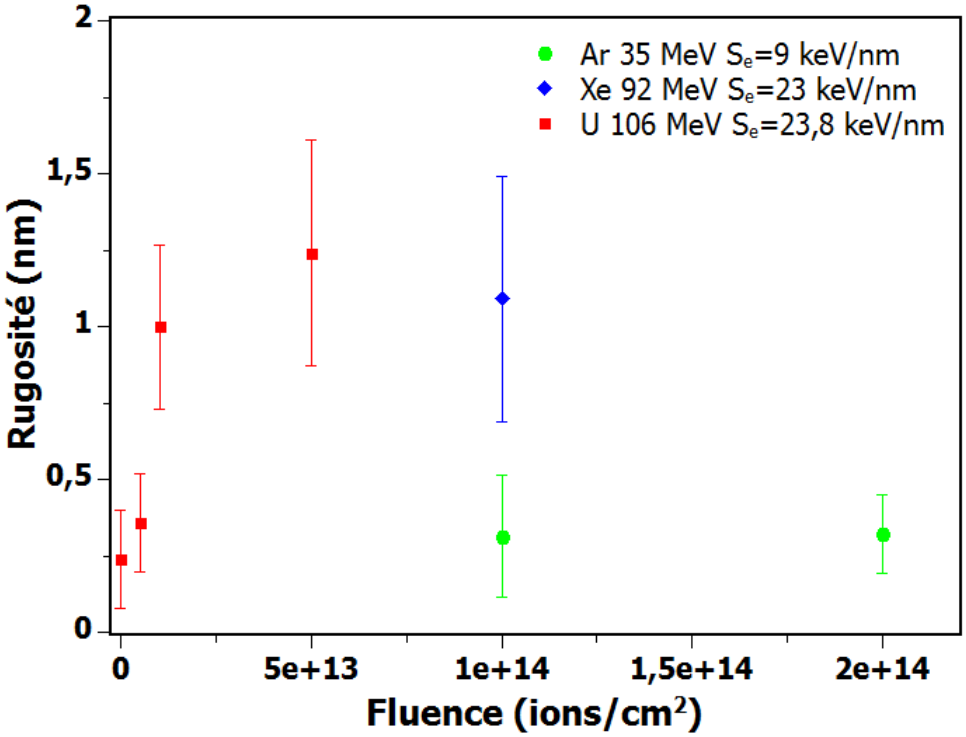

FIGURE 4.32 – Evolution de la rugosité R_q, en fonction de la fluence pour différents projectiles.

Il est possible de voir que la rugosité augmente fortement pour les irradiations à l'U 106 MeV ainsi qu'au Xe 92 MeV, tandis qu'elle reste relativement constante après irradiation à l'Ar 35 MeV même à très fortes fluences ($1x10^{14}$ et $2x10^{14}$ ions/cm^2). L'irradiation à l'U 106 MeV à $1x10^{13}$ ions/cm^2 produisant un nombre de dpa comparable à une irradiation à l'Ar 35 MeV à une fluence de $2x10^{14}$ ions/cm^2, cela implique que l'augmentation de rugosité est principalement due aux traces d'ions formées pour des ions à forts pouvoirs d'arrêt électroniques. En effet, les modifications sont observées à la fois pour des irradiations à l'U 106 MeV ainsi qu'au Xe 92 MeV, dont les S_e sont supérieurs au seuil de création de traces de 17 keV/nm, tandis que pour les irradiations à l'Ar 35

4. Les incertitudes sur ces valeurs de R_q ont été établies à partir de mesures statistiques sur les clichés : des zones de différentes tailles comprises entre 0,25 μm^2 et 4 μm^2 sont définies, et il est ensuite extrait une valeur moyenne et un écart type à partir des différentes valeurs obtenues. La présence des bandes pour les échantillons irradiés à l'U 106 MeV à hautes fluences implique nécessairement que les incertitudes sont très grandes sur les valeurs de R_q.

MeV, où le S_e est de 9 keV/nm, aucune trace d'ion n'est induite dans le GaN, comme il a déjà été observé en figure 4.11 et dans ce cas la rugosité varie peu, même à très forte fluence. Les fortes modifications observées au niveau de la surface des échantillons après irradiation à l'U 106 MeV à partir de $1x10^{13}$ ions/cm^2 sur les clichés AFM sont par ailleurs bien cohérentes avec la présence d'une ZFE proche de la surface, mise en évidence par MET.

Il est important de noter que pour une irradiation à l'U 106 MeV à une fluence de $1x10^{14}$ ions/cm^2 (figure 4.33), la couche de GaN est fortement détériorée, voire détruite.

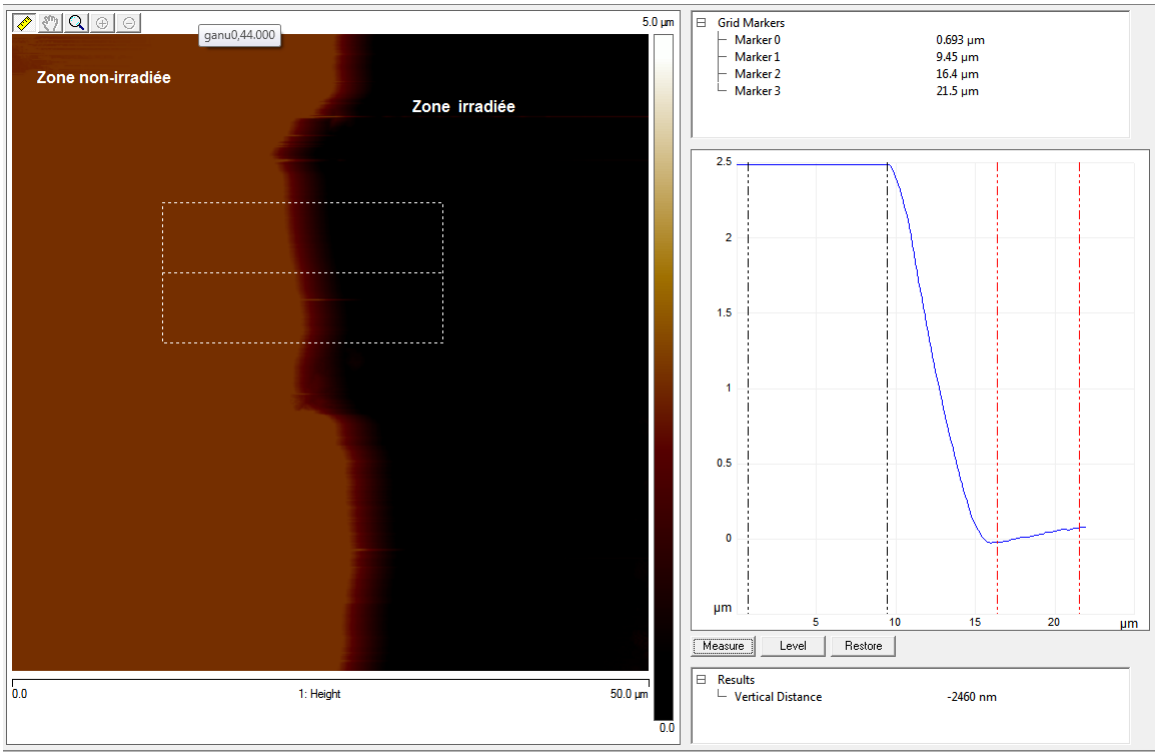

FIGURE 4.33 – Image AFM du GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $1x10^{14}$ ions/cm^2. La zone non irradiée est sur la gauche et celle irradiée sur la droite. Une mesure de section a été effectuée indiquant une marche de 2,5 μm, suggérant que la couche de GaN a été au moins en partie "détruite" lors de l'irradiation.

En effet, une très forte diminution d'épaisseur de 2,5 μm est mesurée au niveau de la zone irradiée par rapport à la zone protégée [5]. Un gonflement du saphir, ou bien le

5. Sur certains échantillons, une partie a été protégée de l'irradiation en plaçant une feuille d'aluminium dont l'épaisseur est supérieure au parcours des ions, afin de mesurer des différences entre zone irradiée et non-irradiée sur un même échantillon.

fait qu'une partie de la couche de GaN soit encore présente pourrait expliquer que la différence d'épaisseur entre les deux zones ne soit pas de 3,5 μm (épaisseur de la couche de GaN). Cela s'explique très certainement par un délaminage de la couche de GaN à forte fluence.

En effet, ce phénomène a déjà été reporté par Kucheyev lors d'irradiation avec Au 200 MeV pour des fluences supérieures à 1x10^{13} ions/cm^2 [54]. Ce type de délamination est donc également été observé ici, avec des fissures dans la couche du GaN lors d'une irradiation au Pb 104 MeV à une fluence de 5x10^{13} ions/cm^2 (figure 4.34).

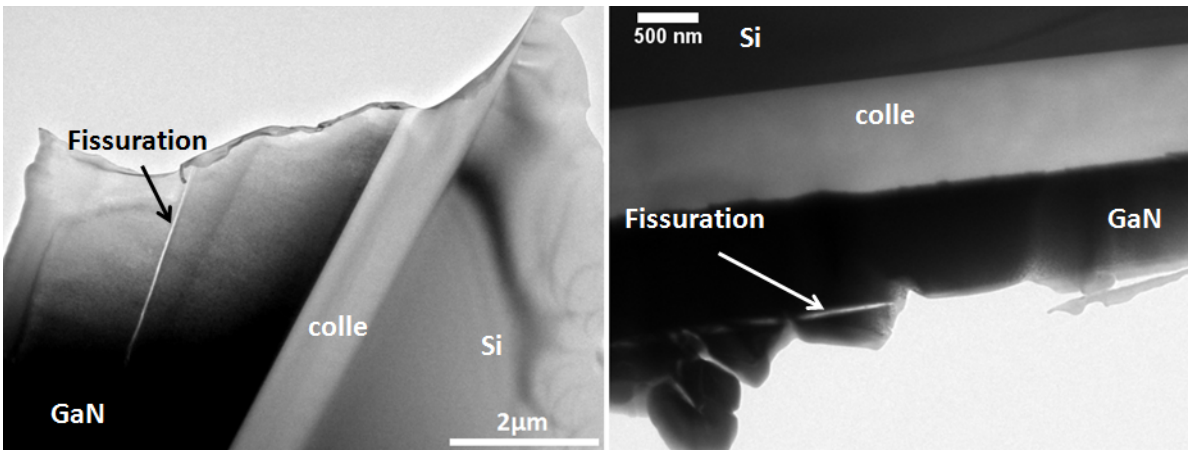

FIGURE 4.34 – Cliché MET d'un échantillon de GaN irradié au Pb 104 MeV à une fluence de 5x10^{13} ions/cm^2. Des fissures sont observées dans la couche de GaN (ces expériences ont été réalisées sur un autre wafer de GaN).

4.3 Spectroscopie Raman

Les ions, même s'ils ne conduisent pas directement à l'amorphisation du matériau dans les traces, induisent un désordre ainsi qu'une variation locale de la densité de matière à partir d'un certain seuil en pouvoir d'arrêt électronique. Par ailleurs, il été observé par spectroscopie d'absorption optique la formation de centres colorés. Ceci implique nécessairement la formation de défauts ponctuels (ou petits amas de défauts) induisant un désordre à longue distance, voire même l'apparition de désordre à courte distance en cas de petites poches amorphes. Ce désordre peut-être caractérisé par spectroscopie de diffusion Raman. Ce paragraphe présente les spectres obtenus après irradiation.

Les contributions respectives des collisions élastiques et excitations électroniques sur le désordre seront discutées plus loin dans ce manuscrit en partie 4.5.

La figure 4.35 représente les spectres Raman du GaN avant et après irradiation à l'U 106 MeV à différentes fluences.

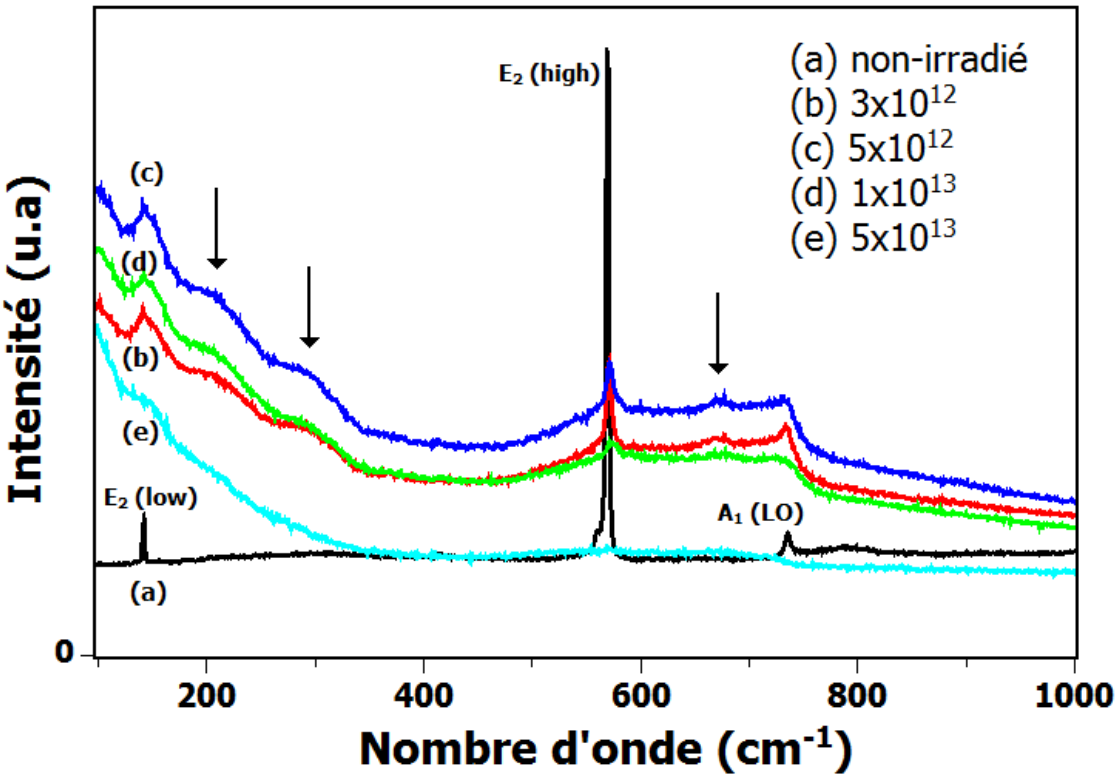

FIGURE 4.35 – Spectres Raman du GaN non-irradié et irradié à l'U 106 MeV à différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm^2.

Trois nouveaux modes apparaissent après irradiation (indiqués par une flèche sur la figure), ainsi qu'une augmentation du fond continu, en particulier pour des faibles nombres d'onde. De plus, tous les autres modes tendent à s'élargir. A partir d'une fluence de 1x10^{13} ions/cm^2, une diminution du fond continu, ainsi qu'une diminution de l'intensité de tous les modes (accompagné d'un fort élargissement), est observable, suggérant une deuxième phase dans l'endommagement du matériau.

Les bandes à 200 cm^{-1}, 300 cm^{-1} et 670 cm^{-1} ont été déjà observées dans de nombreuses études, à la fois à basse et à haute énergie [95, 96, 97] et attribuées à un

phénomène de diffusion Raman activée par le désordre (DARS) [6]. Ce phénomène s'explique par le fait que les dommages (défauts ponctuels, poches amorphes induites par la création de traces d'ions,...) créés par irradiation génèrent du désordre à longue distance, induisant une perte de symétrie de translation du réseau. Ainsi, la conservation du vecteur d'onde (k=0) dans le processus de diffusion Raman est relaxée et les phonons sur l'ensemble de la zone de Brillouin sont observés. Dans ce cas, le spectre Raman résulte de la convolution entre la densité d'état de phonons (DOS) et la section efficace de diffusion Raman pour chaque mode de vibration (c'est pour cette dernière raison que les intensités obtenues sur les spectres Raman ne correspondent pas nécessairement avec les intensités visibles sur la DOS). Ce phénomène peut être visualisé sur la figure 4.36 à partir des travaux de Davydov et al. [98].

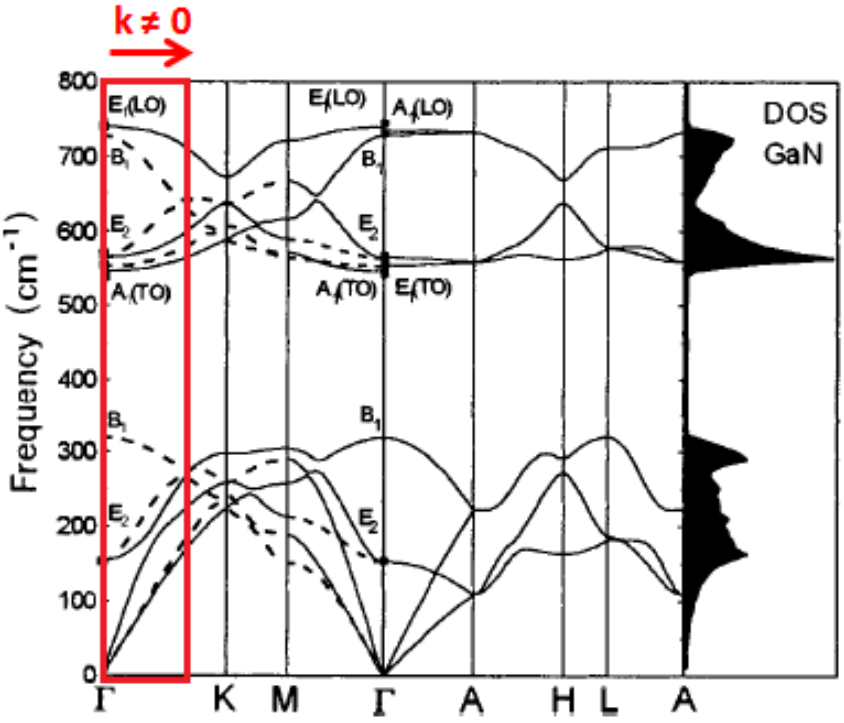

FIGURE 4.36 – Courbe de dispersion de phonon du GaN. Lorsqu'une rupture de symétrie de translation du réseau cristallin intervient, il est possible de relaxer les règles de sélection Raman et ainsi observer des états vibrationnels présentant un k≠0.

6. Pour les irradiations avec les ions lourds rapides du GANIL, les ions ne sont pas implantés dans le GaN (ils s'implantent après plusieurs microns dans le saphir), ceci confirme donc que ces nouveaux modes ne sont pas dus à des défauts de substitution provenant des nouveaux ions implantés dans la structure, mais bien d'un désordre induit dans le GaN par l'irradiation.

Il a par ailleurs été montré que la DOS du GaN à 200 et 300 cm^{-1} est principalement gouvernée par la vibration des atomes de Ga, tandis qu'elle est gouvernée par les atomes d'azote à 670 cm^{-1} [99]. Un lien entre le mode à 670 cm^{-1} et des défauts sur le sous réseau azote a également été reporté par Wieser et al. [100]. Ainsi, il apparait que les modes à 200 et 300 cm^{-1} sont liés à des défauts sur le sous-réseau gallium, tandis que le mode à 670 cm^{-1} correspond plutôt à des défauts induits sur le sous-réseau azote, confirmant encore une fois des résultats de la littérature [101].

Le fait qu'à très forte fluence, il y ait une baisse de l'intensité de tous les modes (même ceux provenant du DARS), avec un très fort élargissement, implique que le désordre induit ne provient plus seulement d'une perte de symétrie de translation du réseau, mais est dans ce cas dû à une perte de l'organisation du matériau à courte distance, au niveau du motif cristallin en lui même. Il est alors possible de parler dans ce cas d'amorphisation (qui est ici partielle puisqu'il a été observé en MET que le réseau était toujours présent).

En ce qui concerne l'augmentation du fond continu, ce phénomène ne peut être attribué à un signal de luminescence, puisque ce dernier est mis en évidence en changeant la longueur d'onde du laser incident [7]. En effet, la figure 4.37 montre que les spectres du GaN irradié au Xe 92 MeV à une fluence de $1x10^{13}$ions/cm^2, réalisés avec des lasers de longueurs d'onde différentes, présentent une augmentation du fond continu similaire. Les petites différences observées sur les spectres, notamment au niveau des intensités, peuvent s'expliquer par le fait que le coefficient d'absorption du GaN varie légèrement suivant la longueur d'onde. Cette augmentation du fond continu peut donc être attribuée ici à un phénomène de diffusion dite "quasi-élastique" (c'est à dire à un phénomène de diffusion avec très faible changement de longeur d'onde, proche de la diffusion Rayleigh), dû à la présence de poches amorphes ou désordonnées pouvant être induites par exemple par les traces.

Cette dernière hypothèse est d'ailleurs confirmée, puisque pour des irradiations avec

7. La luminescence étant une émission de l'échantillon à une énergie (ou longueur d'onde) caractéristique, ce phénomène ne peut apparaitre à une même valeur de déplacement Raman sur les spectres lorsque la longueur d'onde du faisceau incident est différente.

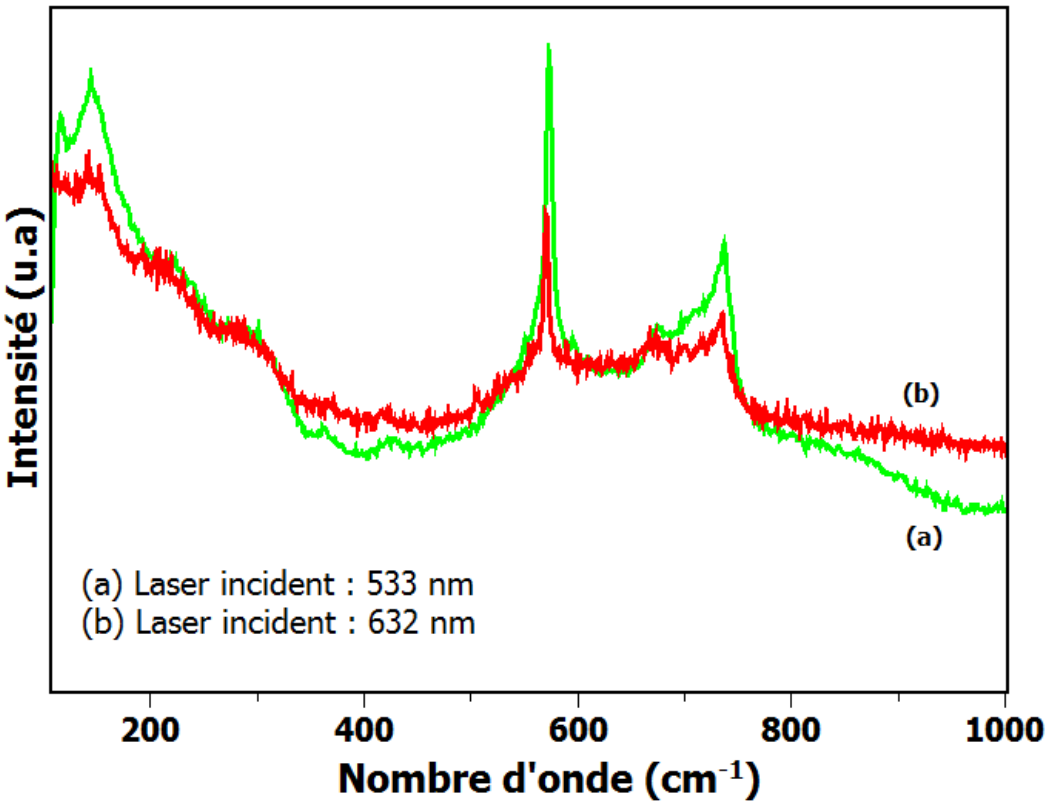

FIGURE 4.37 – Spectres de diffusion Raman du GaN irradié au Xe 92 MeV à une fluence 1x10^{13}ions/cm^2 effectués avec un laser incident émettant à (a) 532 nm (laser vert) et (b) 633 nm (laser rouge).

des ions Ar à 35 MeV à une fluence de 1x10^{14}ions/cm^2, présentant des S_e autour de 9 keV/nm, et donc bien en dessous du seuil de création de traces (17 keV/nm), l'augmentation du fond continu est très faible (figure 4.38), contrairement à l'irradiation au Xe 92 MeV à une fluence de 1x10^{13} ions/cm^2, qui induit des traces d'ions (S_e=23 keV/nm à l'entrée, voir figure 4.7).

Un déplacement du mode E_2 vers les hautes fréquences est également observé sur les spectres pour certaines conditions d'irradiation, en particulier après irradiation à l'U 106 MeV avec une fluence de 1x10^{13} ions/cm^2 (figure 4.35). Ceci indique l'apparition de contraintes de compression dans le plan de base au sein de la couche [78, 79]. Le déplacement du mode E_2, est lié à la valeur de cette contrainte via la formule :

$$\Delta\omega = K\sigma \tag{4.1}$$

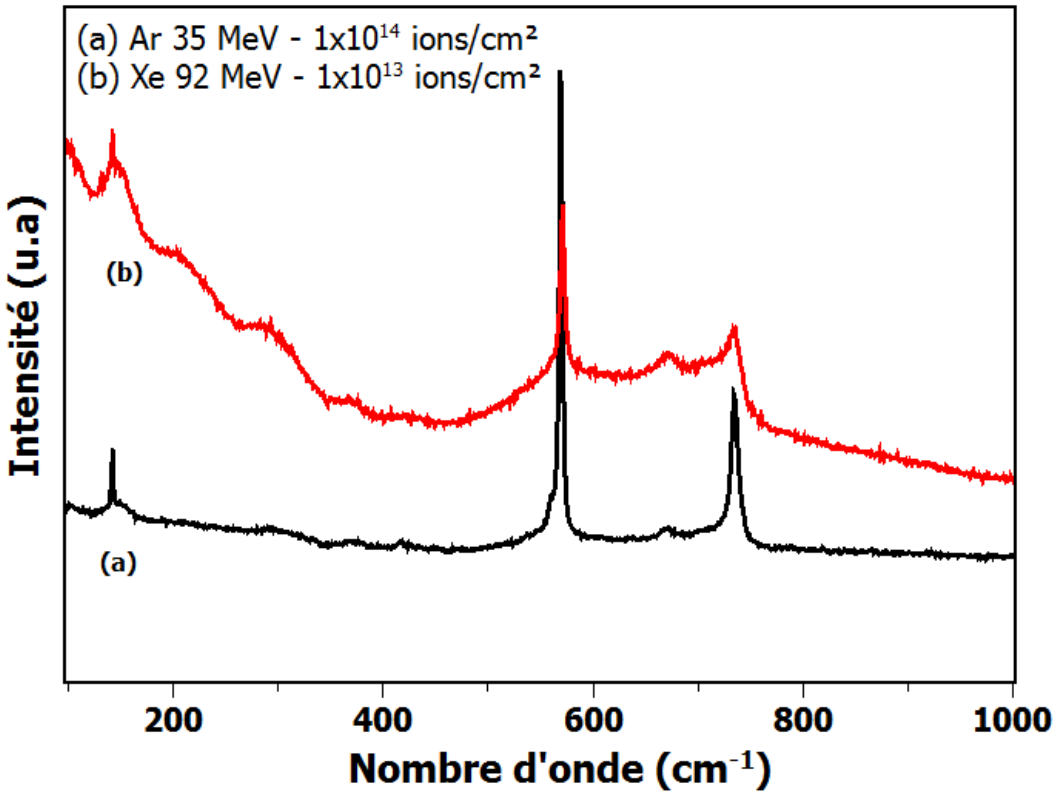

FIGURE 4.38 – Spectres de diffusion Raman du GaN irradié (a) à l'Ar 35 MeV avec une fluence de 1x10^{14}ions/cm^2 et (b) au Xe 92 MeV avec une fluence de 1x10^{13}ions/cm^2.

avec $\Delta\omega$ le déplacement en fréquence et σ la contrainte de compression, exprimés en cm^{-1} et GPa respectivement. La valeur du coefficient K utilisée ici est de 2,7 cm^{-1} GPa^{-1}, établie par Davydov et al. [102] et raisonnable en comparaison des autres valeurs obtenues dans la littérature (voir revue [73]).

La figure 4.39 montre l'évolution de cette contrainte de compression induite dans le plan de base en fonction de la fluence pour différents projectiles. Il apparaît ici que pour les projectiles présentant de faibles S_e, (pour les irradiations au Ne 20 MeV, ainsi qu'a l'Ar 25 et 35 MeV), la contrainte reste relativement faible. En revanche, les valeurs de contraintes augmentent pour des projectiles ayant un pouvoir d'arrêt électronique en entrée supérieur à 18 keV/nm (correspondant aux irradiations au Xe 58 MeV). De plus, pour des ions présentant des S_e au dessus du seuil de création de traces (Pb 850 MeV, Xe 330 MeV, U 106 MeV, Pb 116 MeV et Xe 92 MeV), cette augmentation avec la fluence est d'autant plus rapide que le S_e est grand. Ces observations peuvent

donc parfaitement s'expliquer par le fait que les traces d'ions, apparaissant pour des projectiles présentant des S_e>17 keV/nm, sont responsables de ces contraintes. De plus, les valeurs plus élevées pour les projectiles à forts S_e, est bien cohérent avec la formation de traces plus continues et qui s'arrêtent plus loin dans la matière (et donc qui vont générer plus de contraintes). Ces états de contraintes induits par les traces n'est pas inattendu, puisqu'il a été vu que ces dernières engendrent un champ de déformation visible en MET. Les traces sont d'ailleurs bien plus visibles en g=01-10 qu'en g=0002 ce qui montre que la déformation permettant de visualiser les traces est plus importante dans le plan de base que perpendiculairement à la surface.

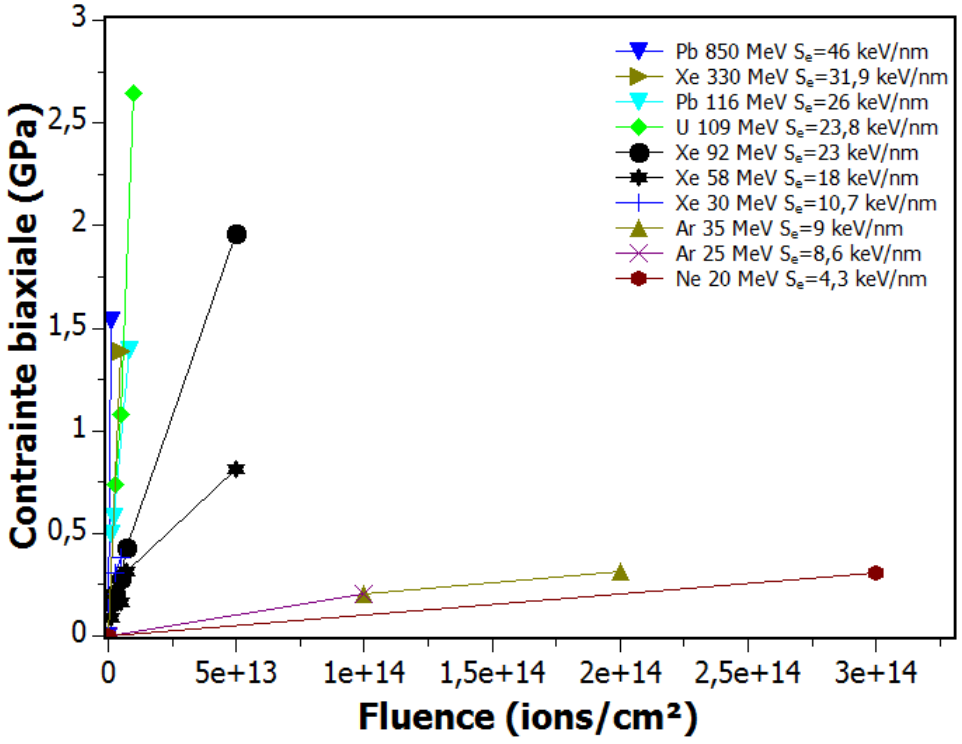

FIGURE 4.39 – Evolution de la contrainte biaxiale induite par l'irradiation, mesurée grâce au déplacement du mode E_2 via la formule 4.1.

4.4 Diffraction des rayons X

Cette technique est ici complémentaire de la spectroscopie Raman, dans la mesure où la déformation induite par l'irradiation peut-être mesurée. La figure 4.40 représente le diagramme de diffraction montrant l'évolution de la raie 0004 du GaN avant et après irradiation à l'U 106 MeV à différentes fluences. Il est observé un "étalement" de la réflexion vers les plus bas angles, indiquant un gradient de dilatation suivant l'axe c. Cet étalement est d'autant plus large que la fluence augmente. Il sera considéré ici que la déformation maximale suivant l'axe c correspond à la valeur de l'angle le plus faible (en pointillé sur la figure 4.40).

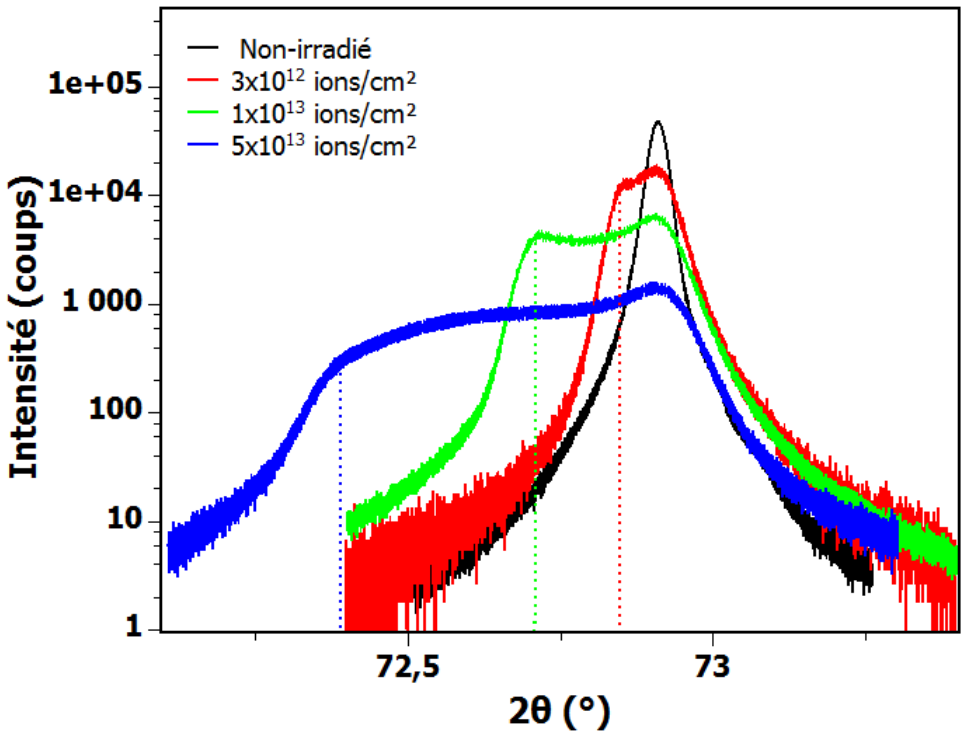

FIGURE 4.40 – Diagrammes de diffraction de la raie 0004 du GaN, réalisés sur les échantillons irradiés à l'U 106 MeV à différentes fluences (indiquées en ions/cm^2). Les lignes pointillées indiquent la déformation maximale concernant le paramètre c.

Pour obtenir une valeur de contrainte induite par l'irradiation, plusieurs hypothèses seront posées. Tout d'abord, les défauts ponctuels (centres colorés) vont induire une déformation isotrope. Les traces d'ions, quant à elles, vont induire des contraintes de

compression dans le plan de base. Par ailleurs, la déformation du GaN suivant l'axe a est considérée comme nulle puisque ce paramètre de maille est imposée par la zone non endommagée au niveau du substrat [8]. Ainsi, une déformation biaxiale, induite par la partie non irradiée du substrat (en compétition avec l'effet induit par les traces), ainsi qu'une déformation dite "hydrostatique" provoquée par le gonflement du matériau irradié sont considérées ici. Les déformations suivant a et c s'expriment donc de la manière suivante :

$$\epsilon_a = \epsilon_a(b) + \epsilon_h = 0 \tag{4.2}$$

$$\epsilon_c = \epsilon_c(b) + \epsilon_h \tag{4.3}$$

avec ϵ_x et $\epsilon_x(b)$ les déformations totales et biaxiales suivant x (x représentant a ou c) respectivement ($\epsilon_x = \frac{x-x_0}{x_0}$ avec $a_0 = 3,1896$Å et $c_0 = 5,1855$Å). Pour rappel, à partir de la valeur de l'angle en 2θ, il est possible d'obtenir la valeur de d_{004}, via la loi de Bragg $2d_{004}sin\theta = n\lambda$. Puis, la valeur du paramètre de maille c, correspondant à la distance entre les plans, est obtenue facilement pour la raie *004* et s'exprime par $c = d_{004} \times 4$. Plus de détails concernant ces formules sont disponibles en référence [104].
Par ailleurs, la déformation hydrostatique s'exprime de la manière suivante :

$$\epsilon_h = \frac{1-\nu}{1+\nu}\left(\epsilon_c + \frac{2\nu}{1-\nu}\epsilon_a\right) \tag{4.4}$$

avec ν=0,21 le coefficient de Poisson du GaN [104]. Enfin, il est possible d'avoir accès à la contrainte biaxiale dans la couche de GaN via la formule suivante :

$$\sigma(b) = M_f \times \epsilon_a(b) \tag{4.5}$$

avec le module élastique biaxial : $M_f = C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{13}^2}{C_{33}}$. Les valeurs des constantes

8. Ceci constitue une hypothèse très souvent utilisée pour le cas des films minces. Dans le cas présent, la profondeur de pénétration des ions est de 9 μm environ, ce qui signifie qu'il y a certainement présence de relaxation loin de la partie non irradiée du substrat. Néanmoins, cette hypothèse sera retenue ici pour obtenir un ordre de grandeur des déformations mises en jeu. En effet, il a été montré au cours du stage d'A.Ribet [103] à partir d'analyses effectuées sur du saphir irradié dans des conditions similaires, que la déformation suivant a restait très faible en comparaison de celle suivant l'axe c.

élastiques C_{ij}, et donc de ν sont considérées comme invariantes avec l'irradiation et ont été prises dans la ref [105] (C_{11}=390 GPa, C_{12}=145 GPa, C_{13}=106 GPa et C_{33}=198 GPa). La figure 4.41 montre les valeurs des contraintes obtenues en fonction de la fluence après irradiation à l'U 106 MeV. Il est possible de voir que la valeur de la contrainte biaxiale induite est de l'ordre du GPa et qu'elle augmente significativement avec la fluence.

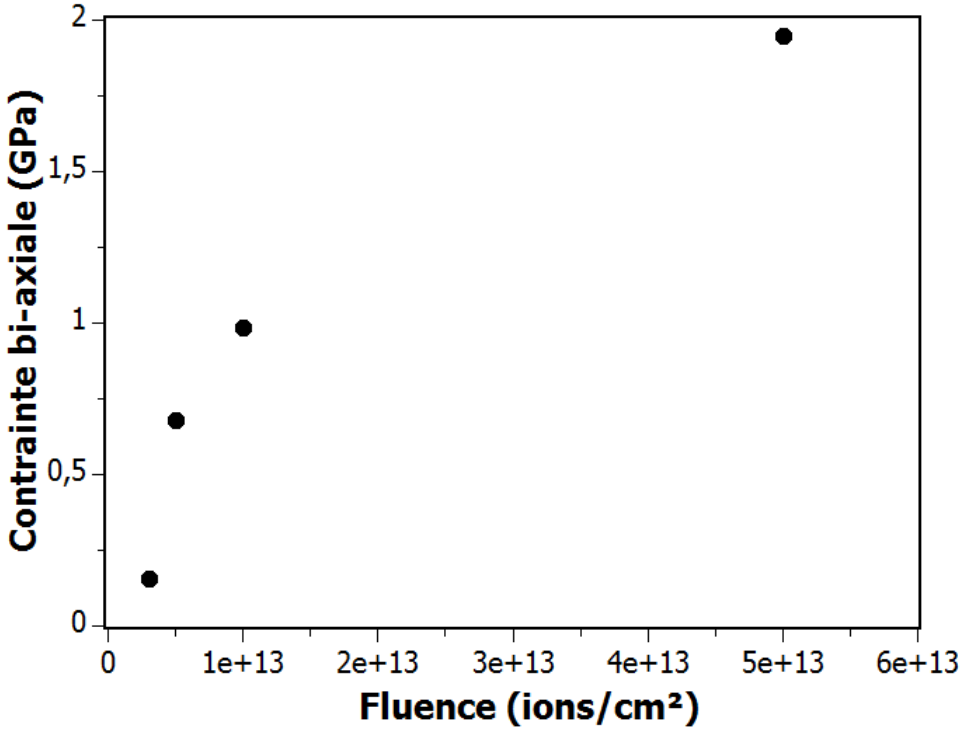

FIGURE 4.41 – Evolution de la contrainte de compression biaxiale induite par l'irradiation à l'U 106 MeV en fonction de la fluence.

Afin de vérifier les résultats de spectroscopie Raman concernant ces contraintes, la figure 4.42 représente l'évolution de la raie 0004 du GaN après irradiation à l'Ar 35 MeV (n'induisant pas de traces d'ions) à des fluences de 1x10^{14} ions/cm^2 et 2x10^{14} ions/cm^2. L'échantillon irradié à l'U 106 MeV à une fluence de 1x10^{13} ions/cm^2, produisant un nombre de dpa comparable à l'Ar 35 MeV à 2x10^{14} ions/cm^2, est également représenté sur cette figure. Pour ces irradiations à l'Ar 35 MeV, aucun changement significatif n'est observé par rapport à l'échantillon témoin. Il est donc clairement mis en évidence ici que la déformation créée dans la couche de GaN après irradiation provient d'un effet

du S_e, et confirme qu'il est dû à la formation de traces. Ces caractérisations par DRX sont donc cohérentes avec les mesures de contraintes par spectroscopie Raman, où il avait été également conclu qu'elles étaient dues aux traces.

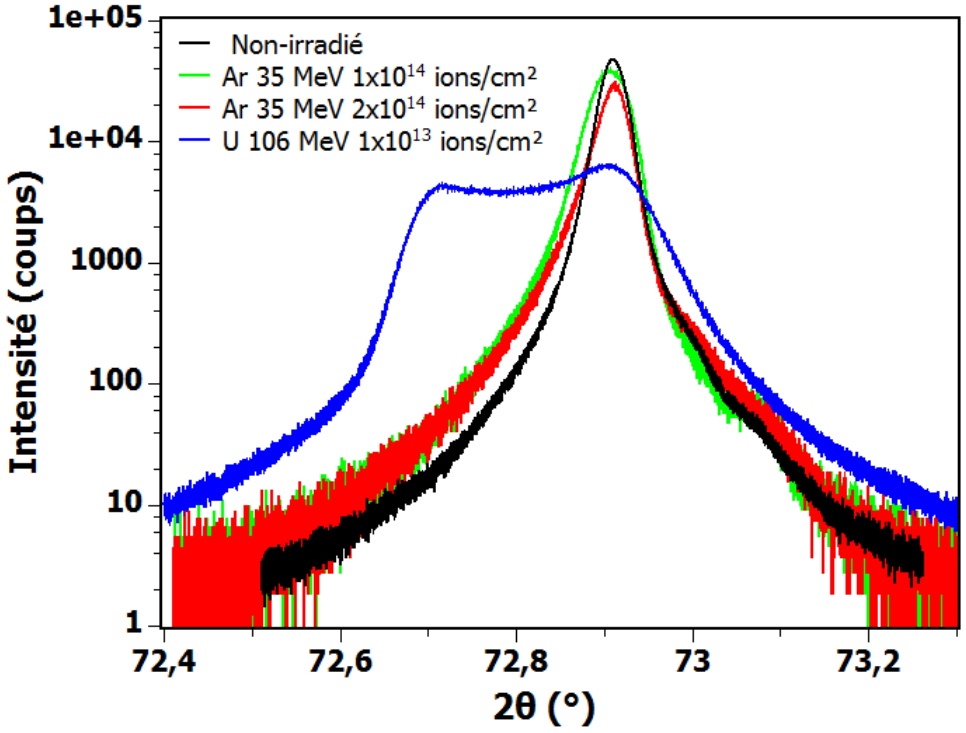

FIGURE 4.42 – Diagrammes de diffraction de la raie 0004 du GaN réalisés sur les échantillons irradiés à l'Ar 35 MeV et à l'U 106 MeV à différentes fluences (indiquées en ions/cm^2).

4.5 Discussion

Nature et mécanismes de formation des centres colorés induits :

Pour rappel, il avait été observé pour l'AlN, une synergie entre les collisions élastiques et les excitations électroniques concernant la formation des centres colorés absorbant à une énergie de 4,7 eV. La bande d'absorption à 2,8 eV, observée en spectroscopie d'absorption UV-vis dans le GaN, indique qu'il se forme également des défauts ponctuels. Il a déjà été montré que les conditions d'irradiation influencent la quantité de défauts produit. L'étude détaillée de l'aire de cette bande d'absorption (qui est reliée à la quantité de défauts produit) pour différentes conditions d'irradiation a donc été réalisée ici.

La figure 4.43 montre l'évolution de l'aire de la bande d'absorption à 2,8 eV obtenue pour les différents projectiles utilisés en fonction de la fluence. L'aire est normalisée

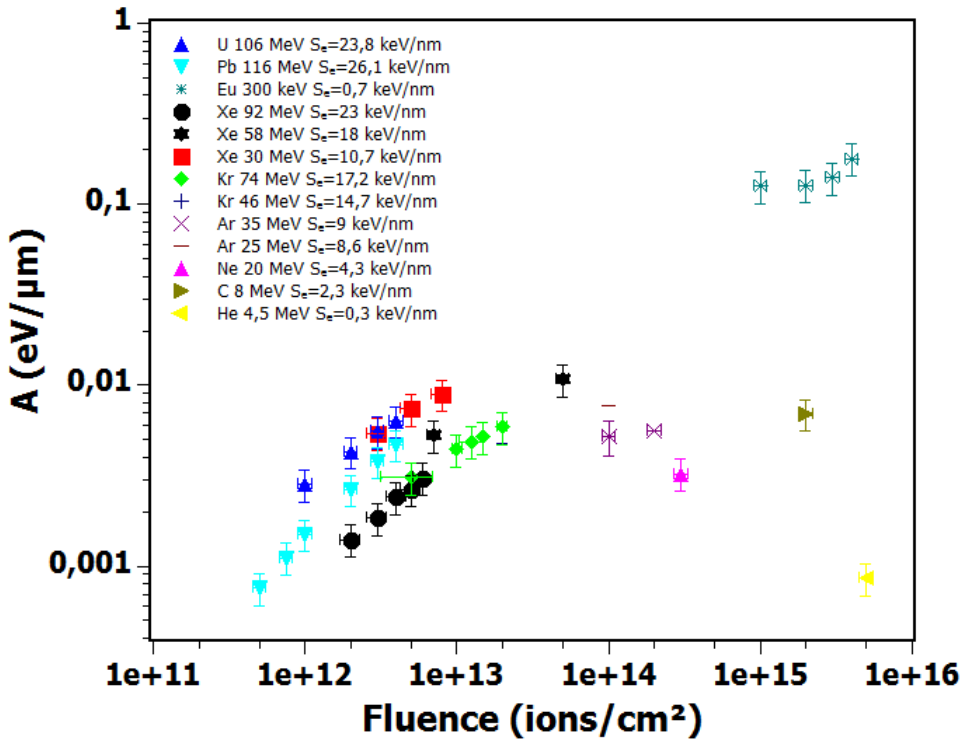

FIGURE 4.43 – Evolution de l'aire (normalisée par l'épaisseur irradiée) de la bande d'absorption à 2,8 eV dans le GaN en fonction de la fluence pour différents projectiles.

par l'épaisseur irradiée (environ 3,5 μm pour chaque condition d'irradiation, c'est à dire l'épaisseur de la couche, excepté pour les irradiations à l'Eu 300 keV où l'épaisseur de la zone endommagée est de 140nm environ. Etant donné la grande diversité des ions et des énergies utilisées, il est normal de voir que ces différentes évolutions ne se superposent pas avec la fluence puisque tous ces ions disposent de différents pouvoirs d'arrêt électroniques et nucléaires. Afin de savoir quel processus de perte d'énergie est impliqué dans la formation de ces centres colorés, l'aire de la bande d'absorption optique peut-être tracée en fonction de la dose électronique déposée ($S_e\phi$), ainsi qu'en fonction du nombre de dpa généré par les collisions élastiques ($\sigma_d\phi$). Une cinétique unique, avec une superposition des évolutions pour les différents ions en fonction de l'une ou l'autre de ces grandeurs indiquerait alors le mécanisme de formation de ces défauts ponctuels.

Ainsi, l'aire de la bande d'absorption est tout d'abord tracée en fonction de la dose électronique déposée (figure 4.44). Cette grandeur parait pertinente ici pour caractériser

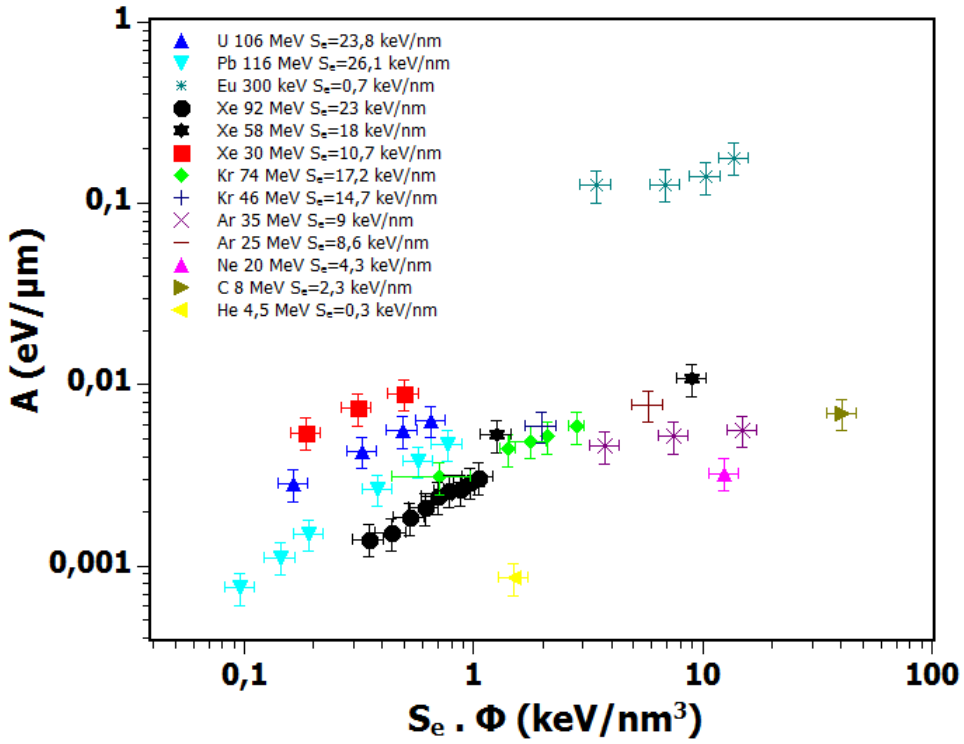

FIGURE 4.44 – Evolution de l'aire (normalisée par l'épaisseur irradiée) de la bande d'absorption à 2,8 eV dans le GaN en fonction de la dose électronique déposée pour différentes conditions d'irradiation.

l'influence des excitations électroniques, en considérant que l'énergie transmises aux électrons peut-être ensuite transférée au réseau via un couplage électron-phonon, comme c'est le cas pour le modèle de la pointe thermique. Il est possible de voir sur cette figure 4.44 que l'aire de la bande d'absorption ne suit pas la même évolution en fonction de la dose électronique déposée quel que soit l'ion. A titre d'exemple, l'aire normalisée de la bande d'absorption concernant les irradiations à l'Eu 300 keV est toujours bien plus élevée (de deux ordres de grandeur) que pour les autres conditions d'irradiation, même celles induisant des doses électroniques proches (comme c'est le cas pour certains points du Kr 74 MeV ou du Xe 58 MeV). Un processus de création de défauts proportionnel à la quantité d'excitations électroniques générée, comme c'est le cas des matériaux radiolysables, est donc clairement exclu ici.

La figure 4.45 représente l'évolution de l'aire de la bande d'absorption à 2,8 eV pour les différents projectiles utilisés, cette fois ci tracée en fonction du taux de dpa moyen produit par collisions élastiques dans la zone irradiée (estimé à partir du logiciel SRIM). Il est possible de constater que la majorité des points se situent sur une même courbe, montrant que quel que soit l'ion, la bande d'absorption et donc le nombre de défauts absorbants suit la même évolution en fonction du nombre de défauts créés par collisions balistiques. En effet, pour des taux de dpa faibles, quel que soit le S_e du projectile, les bandes d'absorption présentent des aires très proches, tandis que lorsque des taux de dpa induits sont beaucoup plus élevés (comme c'est le cas de l'Eu 300 keV), l'aire normalisée de la bande d'absorption augmente fortement. Toutefois, il n'est pas possible de modéliser clairement cette cinétique de création de défauts. En effet, la pente de cette évolution est proche de 1 pour des faibles taux de dpa, tandis qu'elle est beaucoup moins élevée pour le cas de l'Eu 300 keV, ce qui pourrait s'expliquer par un effet de saturation du nombre de défauts à partir d'une certaine quantité (comme c'est le cas pour une cinétique de création de défauts d'ordre zéro et de destruction d'ordre un).

Il convient également de noter que pour des ions présentant des masses faibles (He, C, Ne, Ar), l'aire de la bande d'absorption semble légèrement moins élevée que pour les

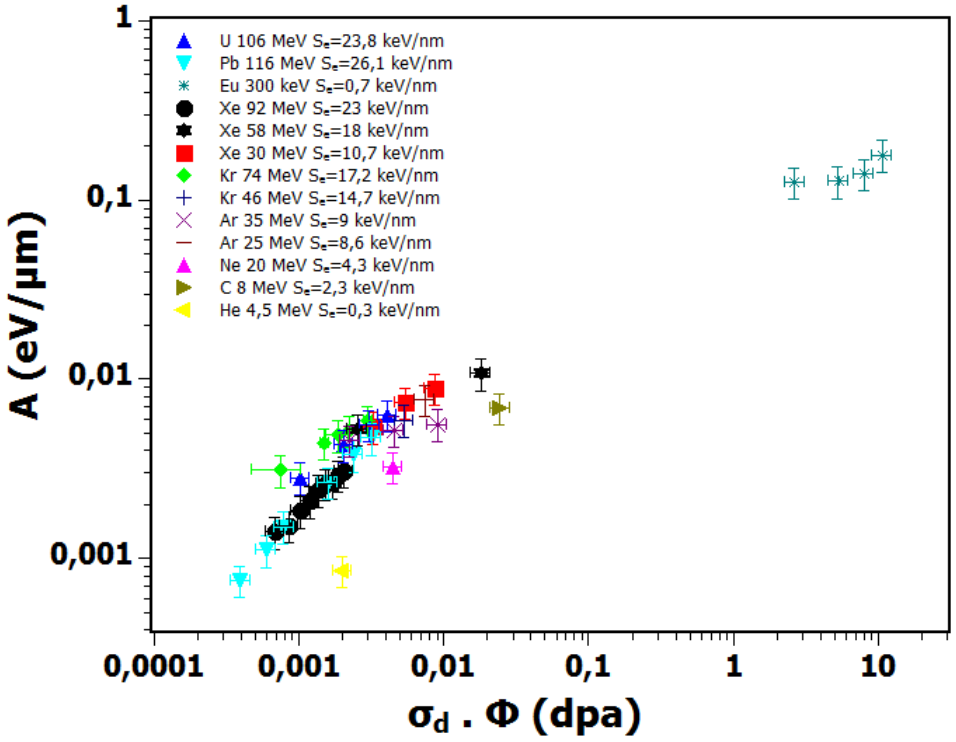

FIGURE 4.45 – Evolution de l'aire (normalisée par l'épaisseur irradiée) de la bande d'absorption à 2,8 eV dans le GaN en fonction du taux de dpa moyen produit dans la couche irradiée.

autres ions pour un taux de dpa donné. Ceci peut s'expliquer par le fait que des ions incidents plus lourds vont induire des cascades de déplacements plus denses. Dans ce cas il y a plus de défauts complexes produits ce qui limite la recombinaison des défauts induits par recuit dynamique et favorise donc leur stabilité comme cela a été évoqué par Kucheyev et al. [21]. Il est donc raisonnable de penser qu'un effet des collisions élastiques seules est impliqué dans l'apparition de ces centres colorés, comme il a par exemple été rapporté dans le saphir [43]. De plus, les irradiations à l'U 1119 MeV (figure 4.4, montrée précédemment) vont également dans ce sens, puisqu'elles n'ont pas permis d'observer cette bande d'absorption, ce qui confirme que les excitations électroniques ne semblent jouer aucun rôle (ou bien alors extrêmement limité) dans l'apparition de ces défauts ponctuels (pour le cas de l'AlN, pour lequel une synergie entre les excitations électroniques et nucléaires a été mise en évidence, les irradiations à des énergies comparables induisaient la plus forte production de centres colorés). Il

est également important de remarquer que la bande d'absorption obtenue est similaire à celle obtenue par Yu et al. [106] après irradiation à l'He 2 MeV à des fluences de l'odre de 10^{16} ions/cm^2. Les ions utilisés par ces auteurs présentent des pouvoirs d'arrêt électroniques très faibles (0,4 keV/nm), mais impliquent des taux de dpa également autour de 0,03 à ces fluences, ce qui conforte l'idée que seules les collisions élastiques influent significativement sur la création de ces centres colorés.

Afin de caractériser la nature de ces défauts absorbants, des expériences de recuit ont été réalisées sur certains échantillons de GaN irradiés. L'évolution de l'aire de la bande d'absorption d'un échantillon de GaN irradié au Xe 30 MeV à une fluence de 8x10^{12} ions/cm^2 en fonction de la température est réprésentée en figure 4.46.

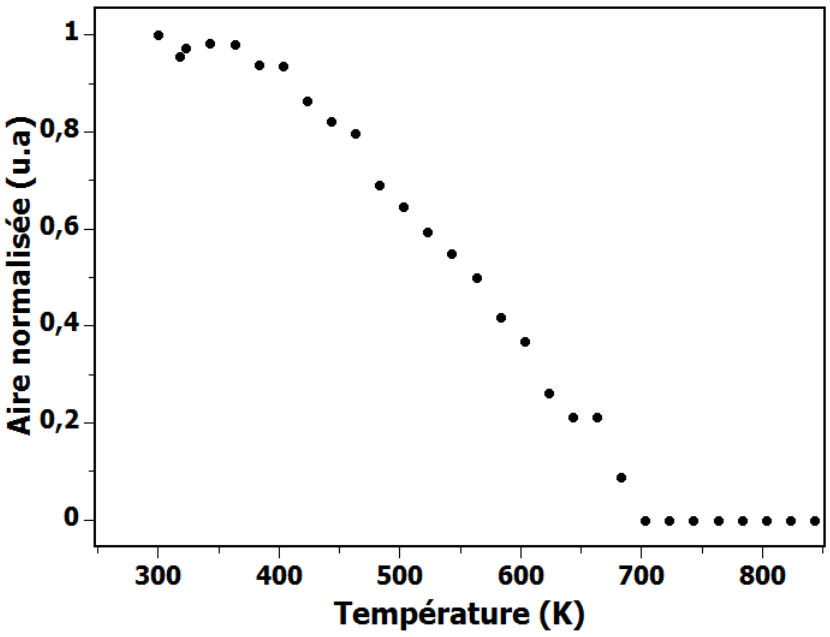

FIGURE 4.46 – Evolution de l'aire (normalisée par l'aire initiale) de la bande d'absorption à 2,8 eV en fonction de la température de recuit (15 minutes à chaque température) pour un échantillon de GaN irradié au Xe 30 MeV à 8x10^{12} ions/cm^2.

L'échantillon a subi un recuit de 15 minutes à chaque température. La cinétique met en évidence une seule étape de recuit avec une température de recuit total entre 400-700 K. Cette température est proche de celle obtenue par Saarinen et al. [107] concernant des monolacunes de Gallium (V_{Ga}), mises en évidence par Spectroscopie d'Annihilation de Positrons (PAS) après irradiation du GaN aux électrons (600 K). Premchander et

al. [108] et Xu et al. [109] ont également observé par PAS cette création de V_{Ga} après irradiation au Sn 75 MeV et à l'N à 80 keV respectivement.

Un éventuel couplage électron-phonon, relatif à cette transition à 2,8 eV, a également été étudié ici et permet de donner des indications sur le type de défaut mis en jeu. Ceci est réalisé en utilisant l'approche des coordonnées de configuration [110]. Dans ce cas, la FWHM de la bande d'absorption a été relevée en fonction de la température (entre 15 et 300K), pour l'échantillon de GaN irradié au Xe 30 MeV à une fluence de 8x10^{12} ions/cm^2 (figure 4.47). Puis, l'évolution a été modélisée par l'équation suivante [111, 112] :

$$\mathbf{FWHM} = \sqrt{8\mathbf{ln}(2)}.\sqrt{\mathbf{S}}.\mathbf{h}\nu.\sqrt{\mathbf{coth}\left(\frac{h\nu}{2\mathbf{kT}}\right)} \tag{4.6}$$

avec hν l'énergie du phonon impliqué dans la transition, T la température et k la constante de Boltzmann. S est le facteur de Huang-Rhys, et indique si le couplage électron-phonon est faible (S<1) ou élevé (S>1).

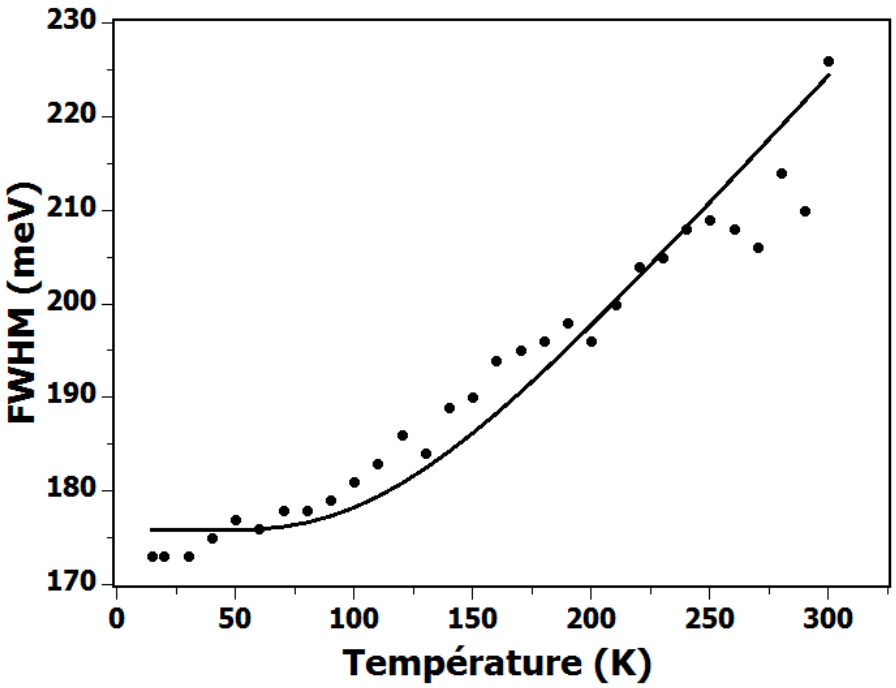

FIGURE 4.47 – Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption en fonction de la température pour un échantillon de GaN irradié au Xe 30 MeV à 8x10^{12} ions/cm^2. La ligne correspond à la modélisation de cette évolution via la formule 4.6.

Les paramètres obtenus après modélisation sont S=4 et hν=37,2 meV. La valeur de S met en évidence un couplage électron-phonon relativement fort, tandis que l'énergie du phonon de 37,2 meV (1 meV correspond à 8,06 cm^{-1}) est en bon accord avec l'énergie du mode à 300 cm^{-1} observé sur les spectres Raman après irradiation. Il apparait donc ici que la transition responsable de la bande d'absorption dans le GaN est liée, via un couplage électron-phonon, au mode Raman à 300 cm^{-1}, correspondant à des défauts sur le sous-réseau Ga. Ceci renforce l'idée que la bande d'absorption à 2,8 eV provient de lacunes de Ga.

Ainsi, la figure 4.48 représente le spectre Raman du GaN irradié au Xe 30 MeV à 8x10^{12} ions/cm^2 avant et après recuit à 700 K. Il a ainsi été vérifié qu'a cette température (correspondant à la température de recuit de la bande d'absorption à 2,8 eV) le mode à 300 cm^{-1} disparait également du spectre Raman.

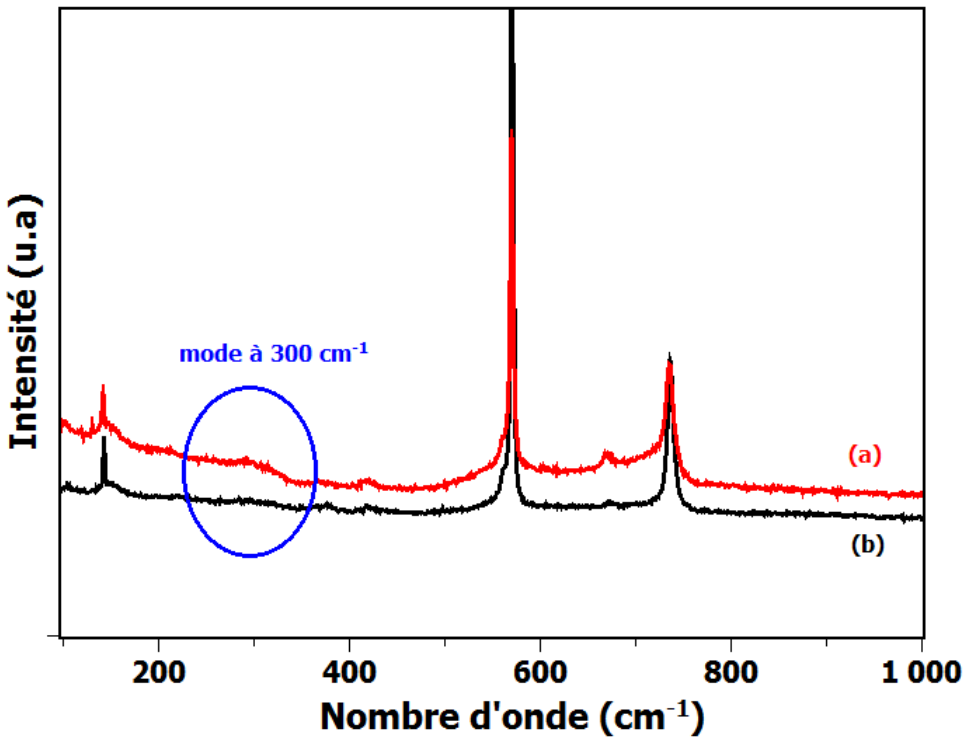

FIGURE 4.48 – Spectres Raman de l'échantillon de GaN irradié au Xe 30 MeV à une fluence de 8x10^{12} ions/cm^2 (a) avant et (b) après recuit à 700K.

Pour conclure, cette partie a permis de mettre en évidence par des études de recuit et de spectroscopie Raman, que la bande d'absorption à 2,8 eV correspond à la création

de lacunes de Ga, et que ces défauts sont créés par collisions nucléaires.

Effet du S_e et du S_n sur le désordre observé par spectroscopie Raman :

La figure 4.49 représente les spectres Raman du GaN après irradiation au Xe 58 MeV et 92 MeV à la même fluence ($5x10^{13}$ ions/cm^2).

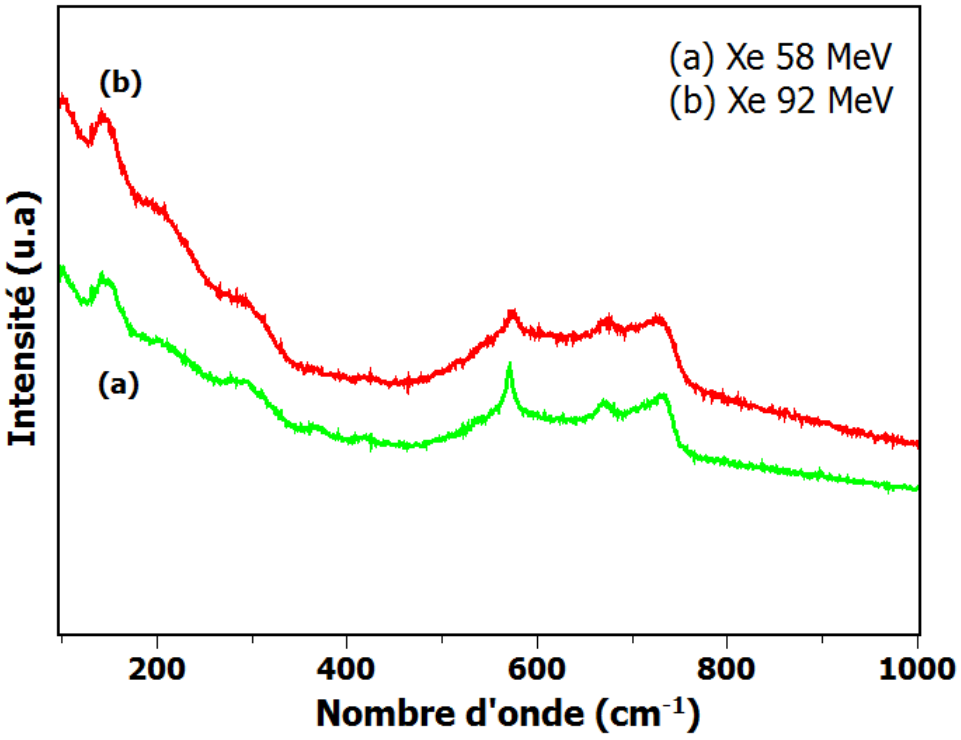

FIGURE 4.49 – Spectres Raman du GaN irradié aux ions (a) Xe 58 MeV et (b) Xe 92 MeV à la même fluence ($5x10^{13}$ ions/cm^2).

L'irradiation au Xe 58 MeV produit plus de dpa que celle au Xe 92 MeV, mais présente un S_e plus faible (même si dans les deux cas, il y a formation de traces). La comparaison de ces deux spectres montre tout d'abord une augmentation du fond continu pour l'échantillon irradié au Xe 92 MeV, ce qui est cohérent avec la formation de traces plus continues, dues au S_e plus élevé, ce qui provoque une augmentation de la diffusion quasi-élastique évoquée en partie 4.3. Par ailleurs, l'élargissement des modes de vibration (en particulier le mode E_2) montre clairement que la formation de ces traces induit également un désordre général au sein du matériau.

Un effet des collisions élastiques sur le désordre a également été recherché ici puisqu'il

a été vu que ces dernières engendrent la formation de lacunes de Ga. La figure 4.50 montre les spectres Raman du GaN après irradiation au Xe 92 MeV et à l'U 106 MeV à la même fluence de $5x10^{12}$ ions/cm^2.

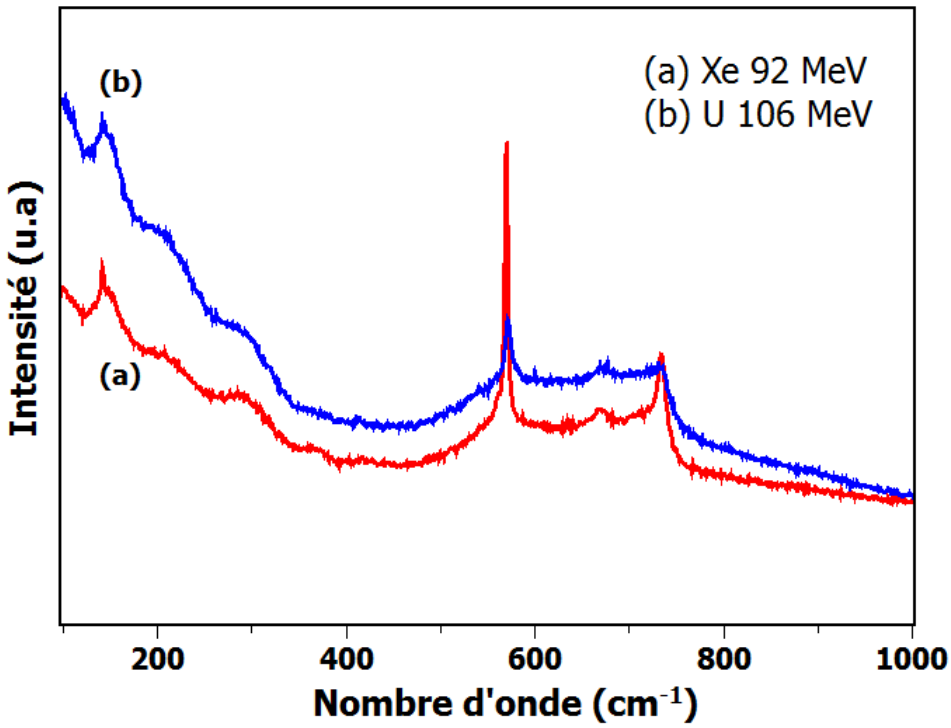

FIGURE 4.50 – Spectres Raman du GaN irradié aux ions (a) Xe 92 MeV et à (b) l'U 106 MeV à la même fluence ($5x10^{12}$ ions/cm^2).

Ces ions présentent un S_e similaire dans le GaN, avec donc une formation de traces qui peut-être considérée comme identique. Une augmentation du fond continu, ainsi qu'un élargissement très net des modes de vibration indiquent que le matériau est plus endommagé après irradiation à l'U 106 MeV, qui présente des sections efficaces de collisions élastiques plus élevées. Ce résultat est donc en très bon accord avec les mesures par absorption optique, indiquant la création de lacunes de Ga par les collisions élastiques.

Etant donné que les propriétés optiques des échantillons varient suivant l'irradiation, la profondeur de pénétration du faisceau laser incident peut varier d'un échantillon à l'autre. Ainsi, il est difficile de quantifier précisément l'évolution de l'endommagement en fonction des différents régimes de perte d'énergie avec ce dispositif Raman, puisque les

pouvoirs d'arrêt varient avec la profondeur. Des tests par spectroscopie Raman réalisés sur la tranche afin d'observer l'évolution en fonction de la profondeur ont été effectués au CEMHTI (Orléans, France). Toutefois, la faible épaisseur de la couche irradiée n'a pas permis d'établir clairement une tendance. [9]

Contraintes induites par l'irradiation :

Les valeurs de contraintes induites mesurées par spectroscopie Raman (partie 4.3) ainsi que par diffraction des Rayons X (à partir de la mesure de la déformation, effectuée en partie 4.4) sont reportées dans le tableau 4.1.

Fluence (ions/cm^2)	$\sigma(b)_{\textbf{(DRX)}}$ **(GPa)**	$\sigma(b)_{\textbf{(Raman)}}$ **(GPa)**
3x10^{12}	0,16	0,73
5x10^{12}	0,68	1,08
1x10^{13}	0,99	2,64
5x10^{13}	1,95	**non mesurée**

TABLE 4.1 – Valeurs des contraintes de compression biaxiales obtenues dans le GaN irradié à l'U 106 MeV à différentes fluences. Les valeurs diffèrent suivant la méthode d'estimation (DRX ou spectroscopie Raman), mais restent de l'ordre du GPa.

Par les deux techniques, il a été montré que les contraintes de compression observées proviennent de la formation de traces d'ions. De plus, les valeurs obtenues sont en assez bon accord et se situent autour de quelques GPa. Les légères différences entre ces deux méthodes peuvent être dues à plusieurs facteurs comme par exemple la grandeur K de la formule 4.1, qui peut varier d'un facteur 2 ou 3 dans la littérature. De plus, comme il a été expliqué, pour réaliser les calculs de contraintes à partir de la déformation mesurée en diffraction des rayons X, il a été considéré que l'irradiation ne changeait pas les propriétés élastiques du GaN de manière significative. Or des expériences préliminaires de nanoindentation (voir annexe D), montrent assez clairement que l'irradiation modifie le module d'élasticité (E) et la dureté du matériau (H). Ce qu'il convient de retenir ici est que la formation de traces d'ions dans le GaN provoque l'apparition de contraintes de

9. Dans le cas du SiC, ces deux types de désordre ont été discutés par Linez et al. [113], sur un échantillon irradié en fonction de la profondeur (et donc en fonction des pouvoirs d'arrêt des projectiles). Il a été montré qu'une augmentation du S_e induisait un désordre de densité d'état important, tandis que les déplacements atomiques (dpa) contribueraient plus à une amorphisation à courte distance.

compression dans le plan de base de plusieurs GPa, et modifie également les propriétés mécaniques de ce matériau. Par ailleurs, les différentes approximations effectuées au niveau des équations concernant les interprétations des diagrammes de diffraction peuvent également être en cause. Enfin, il est important de noter que la profondeur sondée par le faisceau laser en spectroscopie Raman est de l'ordre du μm, tandis, que toute la couche de GaN est analysée par le faisceau en DRX. Ainsi, pour cette première technique, l'information sur la contrainte correspond à une zone plus proche de la surface, où les traces d'ions formées sont plus continues, et donc impliquent une plus forte contrainte.

Des caractérisations supplémentaires par diffraction des rayons X ainsi que par nanoindentation sont donc nécessaires. Par ailleurs, l'effet du substrat irradié est également à prendre en compte puisque ce dernier subit également de profondes modifications, et ces dernières peuvent influencer fortement l'état de contrainte induit dans la couche de GaN. Cette étude a été initiée durant le stage de Master 2 d'A.Ribet [103] et fera l'objet d'une thèse au laboratoire. La connaissance de ces contraintes induites est très importante car celles-ci peuvent grandement influer sur la stabilité des dispositifs sur le long terme.

Origine de la fermeture du gap optique :

L'évolution de la valeur du gap optique (obtenue à partir de tracés de Tauc) du GaN en fonction de la fluence pour différents projectiles est représentée en figure 4.51. Il apparait sur cette courbe que pour les ions présentant des pouvoirs d'arrêt électroniques faibles (Eu 300 keV, C 8 MeV, et Ar 35 MeV), la valeur du gap optique diminue légèrement avec la fluence. En revanche, pour des ions présentant des pouvoirs d'arrêt électroniques élevés, le gap optique du matériau diminue fortement avec la fluence et se referme. Cette fermeture rapide est visible pour des ions présentant un S_e au minimum de 18 keV/nm (Xe 58 MeV), et elle est d'autant plus "rapide" que le S_e augmente. Le cas de l'U 1119 MeV est le plus notable, avec un gap optique mesuré à 2,4 eV à une fluence de 2,8x10^{11} ions/cm^2. Il apparait clairement que cette fermeture est observée à

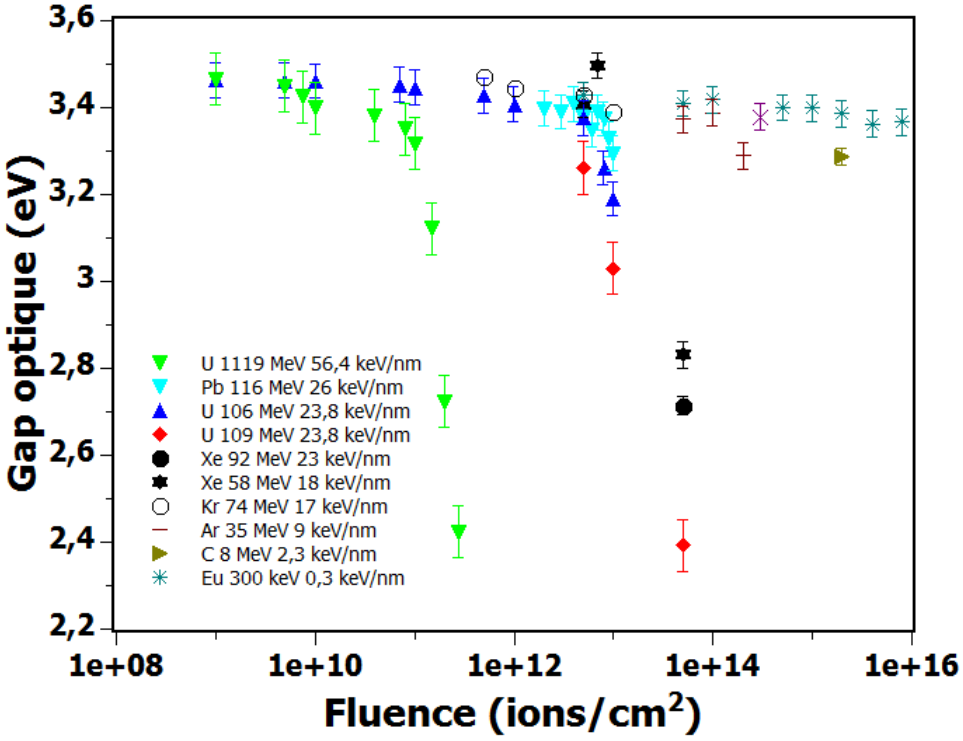

FIGURE 4.51 – Evolution du gap optique du GaN en fonction de la fluence pour différents projectiles.

partir du seuil en S_e pour la formation de traces et est donc due à la présence de celles-ci dans le matériau soumis à de fortes excitations électroniques. En effet, comme il a déjà été expliqué précédemment, il se forme des traces sur le passage des ions lorsque ces derniers présentent un S_e supérieur à 17 keV/nm et ces dernières sont de plus en plus continues lorsque le S_e du projectile augmente. Ceci est confirmé par les clichés MET réalisés sur le GaN irradié à l'Ar à $2x10^{14}$ ions/cm^2 (présentant un gap à 3,3 eV, évoluant peu avec la fluence), confirmant une absence de traces d'ions (déjà montré en figure 4.11), tandis que la figure 4.52, représentant le GaN après irradiation au Xe 92 MeV à $5x10^{13}$ ions/cm^2, la présence de traces (le recouvrement de ces dernières induit une zone endommagée) est clairement mise en évidence sur les 2 premiers μm de l'échantillon (le gap mesuré est de 2,7 eV).

Plusieurs hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer que les traces d'ions induisent une variation du gap optique du matériau. Tout d'abord, il a été discuté précédemment que la formation de celles-ci implique l'apparition de contraintes de

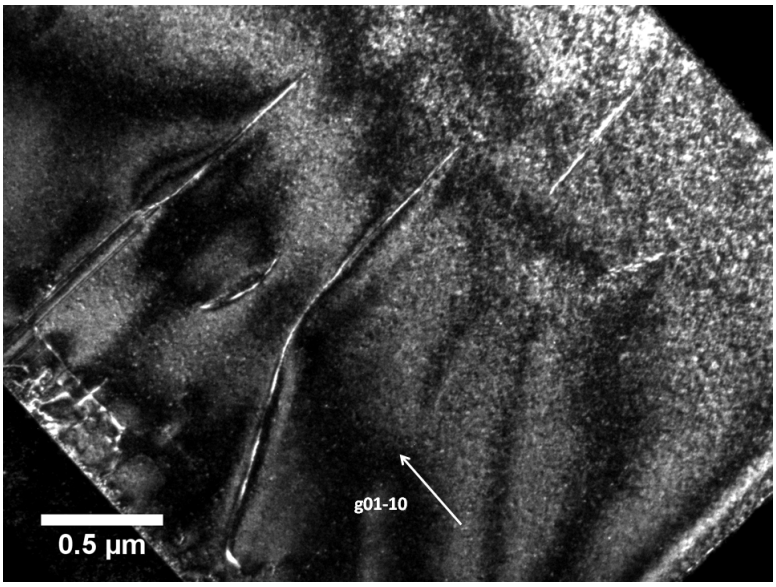

FIGURE 4.52 – Cliché MET (champ sombre avec g=01-10) en ST d'un échantillon de GaN irradié au Xe 92 MeV à une fluence de 5x10^{13} ions/cm^2.

compression de plusieurs GPa (mis en évidence par spectroscopie Raman et par DRX. Ces contraintes, pourraient engendrer des modifications de la structure de bandes (nouveaux niveaux d'énergie proches des bandes de conduction et/ou de valence dû à des modifications au niveau des liaisons chimiques). Des études concernant la variation du gap du GaN en fonction de l'état de contrainte dans la couche sont disponibles dans la littérature [8], toutefois, cette diminution se manifeste pour des contraintes de tension, et reste très limité, de l'ordre de 20 meV par GPa (contre plusieurs centaines de meV par GPa ici). Cette hypothèse est donc écartée.

La seconde hypothèse serait que les traces (ou poches de matière désordonnée dans le cas de traces très discontinues) agissent comme des centres diffuseurs de lumière. Ainsi lors d'une expérience de spectroscopie d'absorption optique, la lumière issue du faisceau incident subit le phénomène de diffusion dans toutes les directions, et n'est donc pas prise en compte dans le signal transmis. Etant donné la taille des traces (quelques nm de diamètre) en comparaison avec la longeur d'onde de la lumière incidente, comprise entre 200 nm et 900 nm, la diffusion est de type Rayleigh. L'intensité de ce phénomène varie suivant une loi en R^4/λ^4, avec R, la taille des objets diffusants et λ la longueur d'onde de la radiation diffusée. Il est facilement démontrable que l'effet de diffusion in-

duit par les traces est bien inférieur au phénomène observé sur les spectres d'absorption (voir exemple détaillé en annexe C).

Enfin, la dernière hypothèse serait que le désordre induit par la présence de ces traces génère des "queues de Urbach" [114, 115]. Dans ce cas, les variations au niveau des distances interatomiques, des angles de liaisons, voire d'éventuelles liaisons pendantes, vont induire des états localisés proches des bandes de conduction et de valence (cet effet peut-être visualisé en figure 4.53).

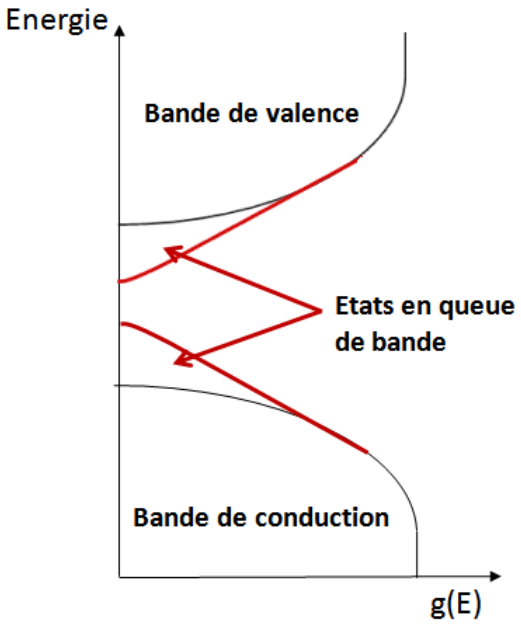

FIGURE 4.53 – Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes. Le désordre engendre la formation d'états localisés (en queue de bande) proches de la bande de conduction et de valence.

Il a déjà été montré dans plusieurs matériaux, comme le ZnO [116] ou le CdS [117], que le désordre implique l'apparition de ces queues de Urbach. Par ailleurs, des valeurs de gap autour de 2,8-3,1 eV ont déjà été obtenues sur du GaN amorphe [118, 119]. Dans le cas des irradiations, une fraction désordonnée de matière induite par les traces d'ions engendre donc une variation macroscopique de la valeur du gap (cette hypothèse apparait comme la plus probable ici). Les défauts ponctuels, qui ont également un effet sur le désordre, ont une contribution beaucoup plus limité ici puisque la variation du gap pour les irradiations à l'Eu 300 keV, induisant des taux de dpa très élevés, est très faible. Toutefois, des études complémentaires par spectroscopie des niveaux profonds

(Deep-Level Transient Spectroscopy-DLTS), sont nécessaires pour étudier plus finement cette influence des traces sur les différents niveaux d'énergie induits.

Conclusion sur les modifications induites par l'irradiation dans le GaN :

Pour conclure concernant cette partie sur le GaN, il a été observé que la production de défauts ponctuels absorbants à 2,8 eV provient des chocs balistiques seuls, ce qui est bien différent du cas de l'AlN, où un effet de synergie entre excitations électroniques et collisions balistiques (voir partie 1.3.1) avait été observé. C'est donc à basse énergie, où ce processus de perte d'énergie est prépondérant (Eu 300 keV), que le taux de production de centres colorés dans le GaN est le plus élevé. Par ailleurs, ces défauts ont été identifiés comme étant des lacunes de Gallium.

Le GaN présente tout de même de fortes modifications induites par l'irradiation avec des projectiles dans le régime des excitations électroniques. En effet, la création de traces désordonnées, mise en évidence par MET pour des ions présentant des S_e>17 keV/nm, engendre une profonde modification de l'état de surface, avec une forte augmentation de la rugosité. Cette production de traces va également engendrer des variations de gap optique très importantes, ainsi que l'apparition de déformations en extension suivant l'axe c et de contraintes de compression dans le plan de base pouvant aller jusqu'a plusieurs GPa. Ce comportement est également complètement différent de l'AlN qui ne présente pas de création de traces sous irradiations aux ions lourds monoatomiques de hautes énergies du GANIL.

Enfin, à des très fortes fluences, lorsque les impacts d'ions sont recouverts plusieurs fois, il est possible d'observer par MET l'apparition d'une zone fortement endommagée (ZFE), qui croît, de manière non-linéaire en fonction de la fluence, à partir de la surface. Des caractérisations complémentaires sont nécessaires pour en connaitre la nature exacte (présence de bulles d'azote, décomposition,...), mais également les phénomènes physiques responsables de sa croissance.

Ainsi, il a été montré que l'AlN et le GaN présentent des comportements bien différents sous irradiation aux ions lourds de fortes énergies. Le dernier chapitre traite donc

des premières expériences d'irradiation sur les alliages de compositions intermédiaires $Al_xGa_{1-x}N$ avec ce type de projectile.

Chapitre 5

Modifications induites par l'irradiation dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N$

La formation de traces d'ions n'a pas été observée dans l'AlN pour des irradiations aux ions monoatomiques du GANIL, même pour des S_e allant jusqu'a 33 keV/nm, tandis qu'elles sont mises en évidence dans le GaN pour des projectiles présentant des S_e autour de 17 keV/nm. Il a également été vu que ces traces engendrent de profondes modifications dans le GaN (fermeture du gap optique, apparition de contraintes de compression, variation de la rugosité,...), et qu'il est donc nécessaire de les étudier. De plus, à fortes doses électroniques déposées, une montée des dislocations avait également été relevée dans l'AlN.

Il a par ailleurs été montré que l'apparition de centres colorés dans le GaN provient d'un mécanisme impliquant les collisions élastiques seules, ce qui est également bien différent de ce qui peut être observé dans l'AlN puisque pour ce dernier, une synergie entre excitations électroniques et collisions élastiques avait été relevée. Ce paragraphe traite donc des caractérisations par MET et par spectroscopie d'absorption optique pour les compositions intermédiaires.

5.1 Etudes MET

Résultats à faibles fluences - régime d'impact unique :

Les clichés MET pour des échantillons irradiés au Pb 850 MeV (dans le GaN, le S_e de ces ions est de 46 keV/nm, c'est à dire un régime où des traces quasi continues sont visibles) sont représentés en figure 5.1 et 5.2 respectivement pour l'$Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ (S_e=44 keV/nm) et l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ (S_e=40 keV/nm). Les caractérisations sur le GaN pour des conditions d'irradiation similaires ont été montrées en figure 4.12.

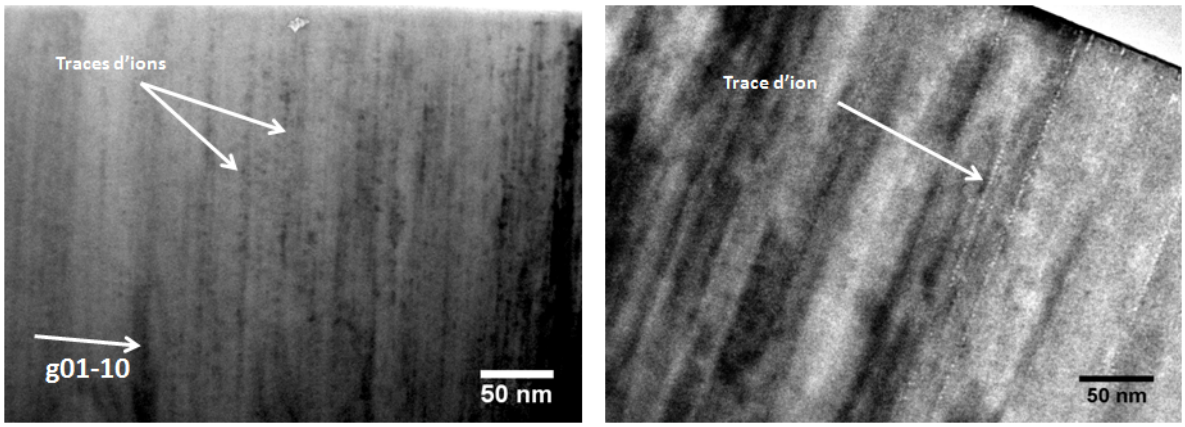

FIGURE 5.1 – Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon d'$Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ irradié au Pb 850 MeV à une fluence de $3x10^{11}$ ions/cm^2 en faisceau faible en champ clair selon la direction g=01-10 (a). Pour le cliché (b) l'image est selon g=0002 mais l'image est sous focalisée afin de mieux observer les contrastes de Fresnel, dus à la présence de petites poches de densité différente dans la trace.

Des traces d'ions sont nettement observées dans le cas de l'$Al_{0,3}Ga_{0,7}N$, ce qui signifie que le seuil de création de traces se situe à un S_e plus faible que 44 keV/nm dans cette composition. En ce qui concerne l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$, il n'y a pas de trace clairement visible, même en mode faisceau faible (des défauts sont observés mais ceux-ci sont certainement liés à la préparation de cette lame par FIB car contrairement à ce qui a été observé dans le GaN à la limite du seuil de formation de traces, aucun alignement de défauts pouvant correspondre à une trace très discontinue n'a été observé). Par ailleurs, pour ce dernier échantillon, il est possible d'apercevoir des traces d'ions dans le substrat de saphir, et aucune trace dans le prolongement n'est observé dans l'alliage, indiquant bien qu'il n'y a apparemment pas de formation de traces dans l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$, ou bien que

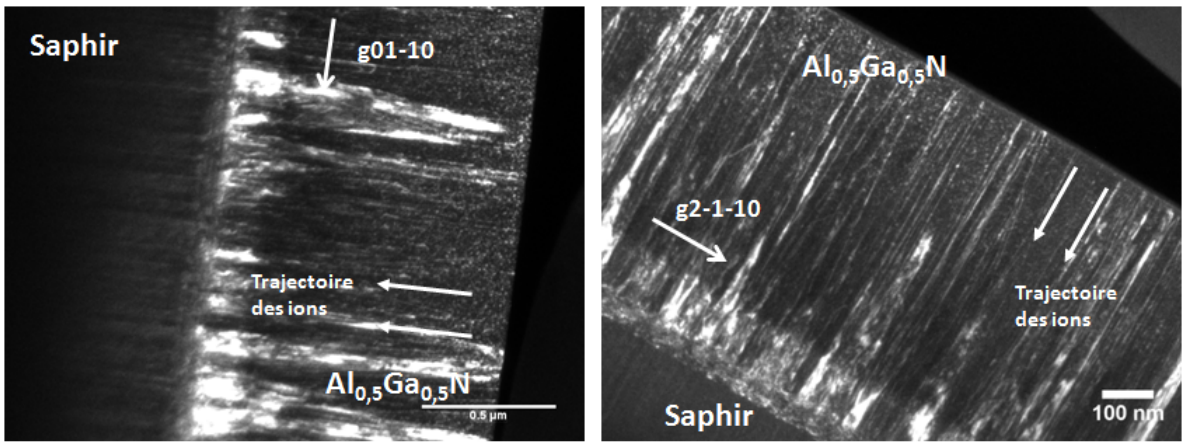

FIGURE 5.2 – Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon d'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ irradié au Pb 850 MeV à une fluence de $3x10^{11}$ ions/cm^2 en faisceau faible en champ sombre selon les directions (a) g=01-10 et (b) g=2-1-10.

celles-ci sont très discontinues [1]. Il est donc possible de conclure que pour l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$, le seuil de création de traces se situe certainement à un S_e supérieur à 40 keV/nm. Les pouvoirs d'arrêt des ions étant sensiblement identiques dans chacun de ces matériaux, il est raisonnable de conclure que l'augmentation de la fraction molaire d'aluminium dans ces alliages tend à augmenter la résistance à la formation de traces d'ions par ces ions lourds rapides [2]. En supposant une formation de traces d'ions via un processus décrit par le modèle de la pointe thermique, cette amélioration de la résistance avec le pourcentage d'Al dans la composition est relativement logique puisque, comme reporté dans le tableau 1.2, l'AlN présente une température de fusion plus élevée. Il faut donc fournir plus d'énergie par excitations électroniques pour fondre localement un matériau présenant beaucoup de liaison Al-N. Des expériences complémentaires sont cependant nécessaires, afin de déterminer de manière fine les seuils de création de traces dans chaque composition.

1. Les lignes blanches observables sur ces clichés surtout en figure 5.2b ont été attribuées à des dislocations

2. Il est également important de rappeler que pour ces conditions d'irradiation, il n'y a pas de traces d'ions dans l'AlN.

Résultats à fortes fluences :

Les irradiations à plus fortes fluences avaient révélées dans l'AlN une montée des dislocations (1.3.1), tandis que dans le GaN, une ZFE apparaissait à partir de la surface. La figure 5.3 montre un échantillon d'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ irradié au Pb 100 MeV (S_e=21 keV/nm) à une fluence de 3,5x10^{13} ions/cm^2.

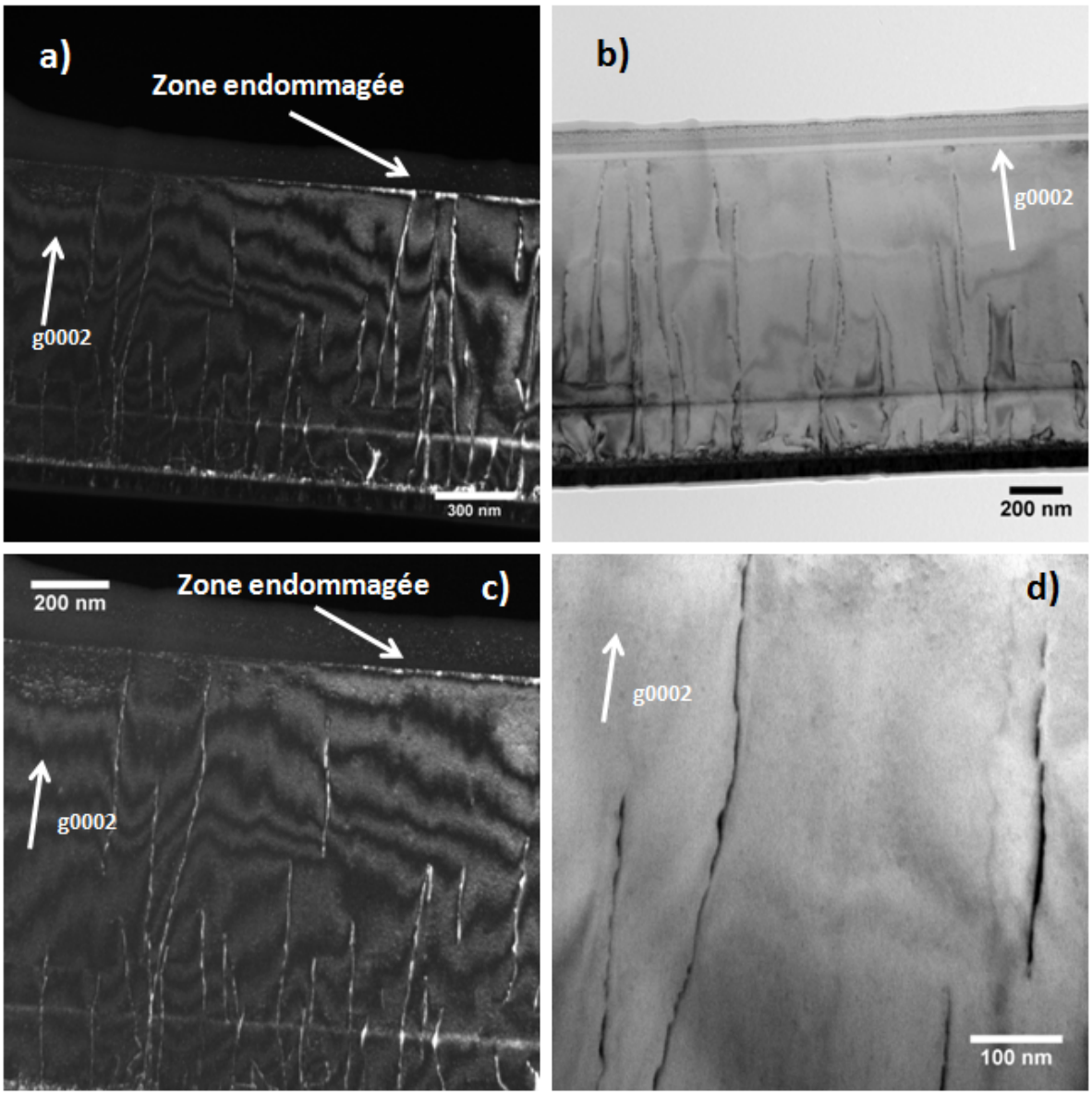

FIGURE 5.3 – Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon d'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ irradié au Pb 100 MeV à une fluence de 3,5x10^{13} ions/cm^2. (a) et (c) sont réalisés en champ sombre, tandis que (b) et (d) sont en champ clair (faisceau faible selon g=0002 pour chaque cliché).

Même si la couche présente quelques défauts visibles, il apparaît clairement ici que ces irradiations n'ont pas induit de traces d'ions, ce qui est cohérent avec un seuil de création de traces dans cette composition supérieur à 40 keV/nm. Il n'y a également pas de présence de ZFE ici, même si il est possible d'observer une zone très proche de la surface qui semble légèrement différente (indiquée sur les clichés), qui pourrait indiquer un endommagement plus fort dans cette zone. Il est également mis en évidence sur ces clichés une montée des dislocations vis, qui passent d'une structure linéaire (voir échantillons témoins) à une structure hélicoïdale. Ceci semble identique à ce qui avait été observé dans l'AlN (1.3.1) dans des conditions similaires. Cette montée des dislocations est également observable en figure 5.4 et 5.5 sur des échantillons d'$Al_{0,7}Ga_{0,3}N$ et d'$Al_{0,8}Ga_{0,2}N$ irradiés au Pb 100 MeV ($4x10^{13}$ ions/cm^2) et à l'U 78 MeV ($4x10^{14}$ ions/cm^2) respectivement. D'autres études sont nécessaires afin d'expliquer ce phénomène, même si il est probable que, comme pour le cas de l'AlN, les excitations électroniques soient impliquées dans ce processus pour ces alliages avec des teneurs importantes en Al.

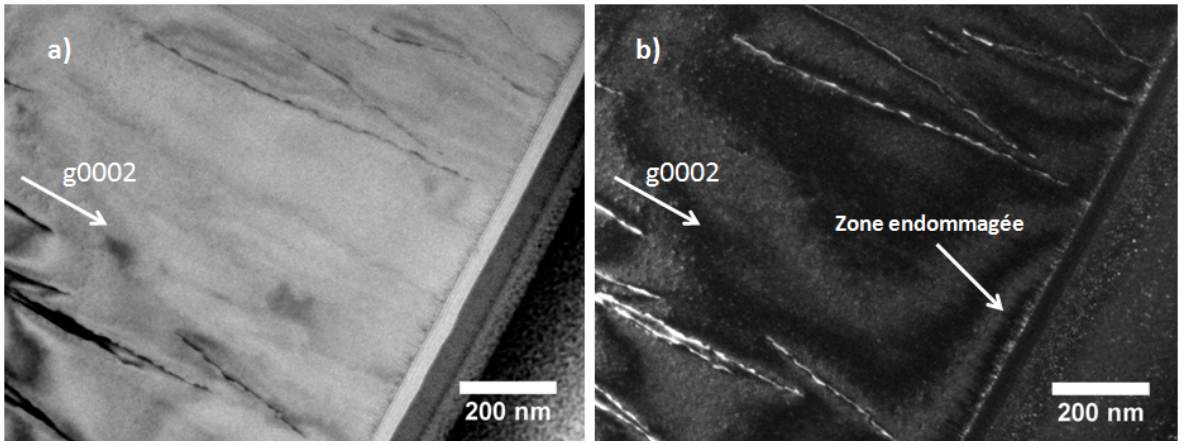

FIGURE 5.4 – Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon d'$Al_{0,7}Ga_{0,3}N$ irradié au Pb 100 MeV à une fluence de $4x10^{13}$ ions/cm^2 en (a) champ clair et en (b) champ sombre (faisceau faible selon g=0002 pour chaque cliché).

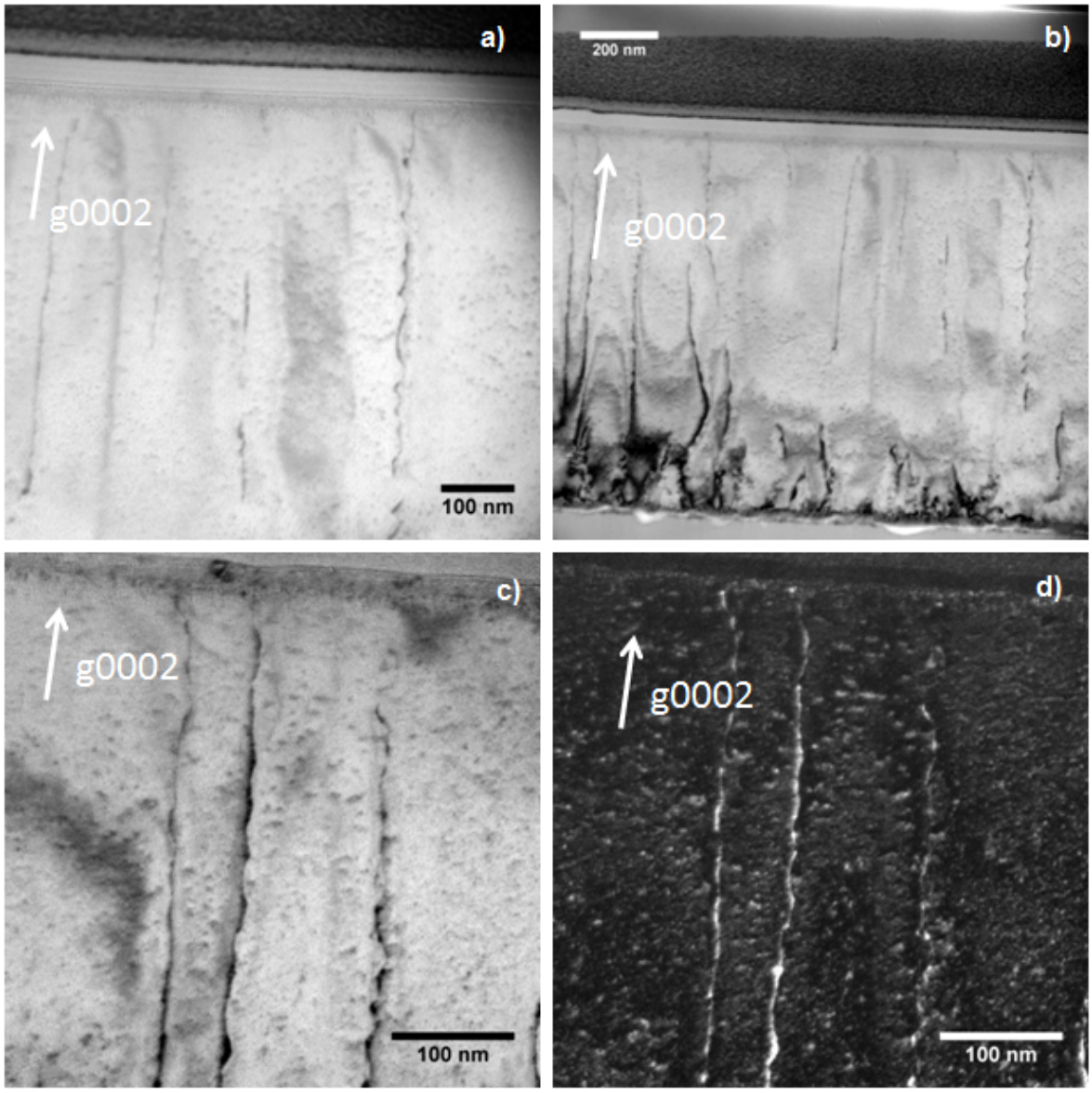

FIGURE 5.5 – Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon d'$Al_{0,8}Ga_{0,2}N$ irradié à l'U 78 MeV à une fluence de $4x10^{14}$ ions/cm^2. (a) (b) et (c) sont réalisés en champs clair, tandis que (d) est en champ sombre (faisceau faible selon g=0002 pour chaque cliché).

5.2 Spectroscopie d'absorption optique

La figure 5.6 représente le spectre d'absorption de l'$Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ avant et après irradiation au Xe 92 MeV à différentes fluences (indiquées sur le graphique en ions/cm^2). Une bande d'absorption est clairement observée et son aire augmente avec la fluence. Comme pour l'AlN et le GaN, une ligne de base est soustraite (à l'aide du logiciel Fityk) et la bande est modélisée par une gaussienne. Ainsi, cette bande est centrée à 4.07 eV,

ce qui est cohérent avec les valeurs de obtenues par Zhou et al. [41] après irradiation aux protons dans ces alliages. Il est également observé de la même manière que pour le GaN, une fermeture du gap optique lors de l'irradiation, toutefois, l'étude détaillée de ce phénomène n'est pas possible ici à cause des défauts créés dans le saphir (voir annexe E), qui induisent des bandes d'absorption à des énergies relativement proches et donc un possible recouvrement gap de l'alliage/bande d'absorption du saphir, induisant une erreur non négligeable dans la position du gap.

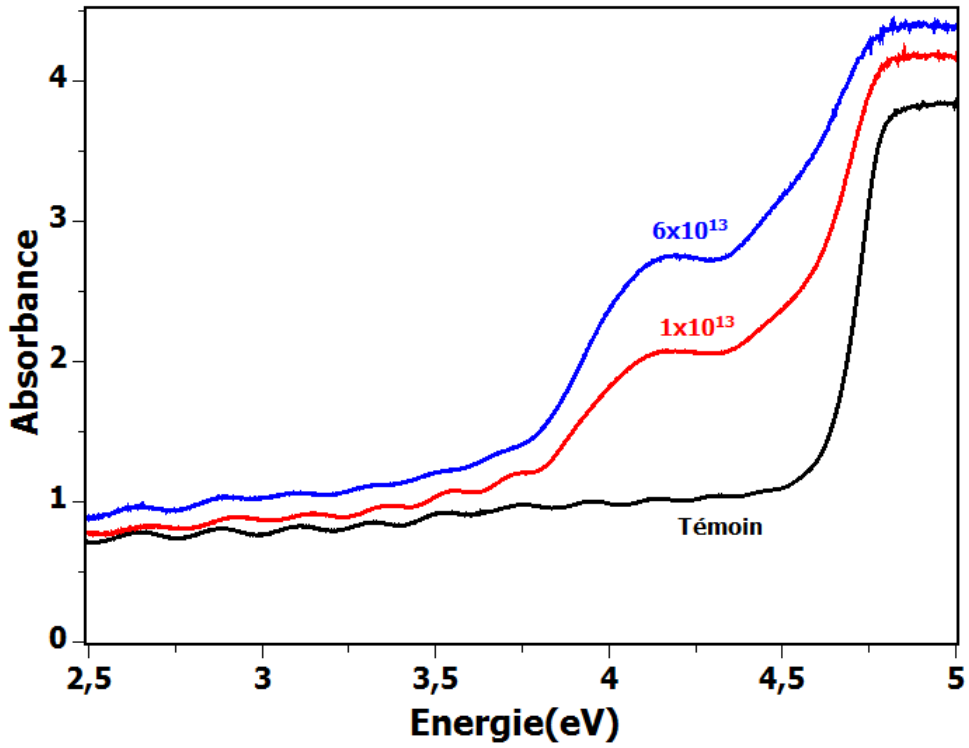

FIGURE 5.6 – Spectres d'absorption optique de l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ (a) avant et après irradiation au Xe 92 MeV à (b) 1x10^{13} et (c) 6x10^{13}ions/cm^2.

Des résultats similaires ont été obtenus avec d'autres ions, ainsi que sur les autres compositions, montrant que quelles que soient la nature de l'ion et la fluence, la position de cette bande d'absorption est uniquement dépendante de la composition chimique de l'alliage (voir annexe F). Comme pour l'AlN et le GaN, les oscillations visibles permettent de remonter à l'épaisseur de la couche (confirmée par les analyses MET). La valeur du gap peut être également estimée à partir de ces spectres grâce à la méthode de Tauc. Les irradiations sur les autres compositions effectuées ont permis pour certaines

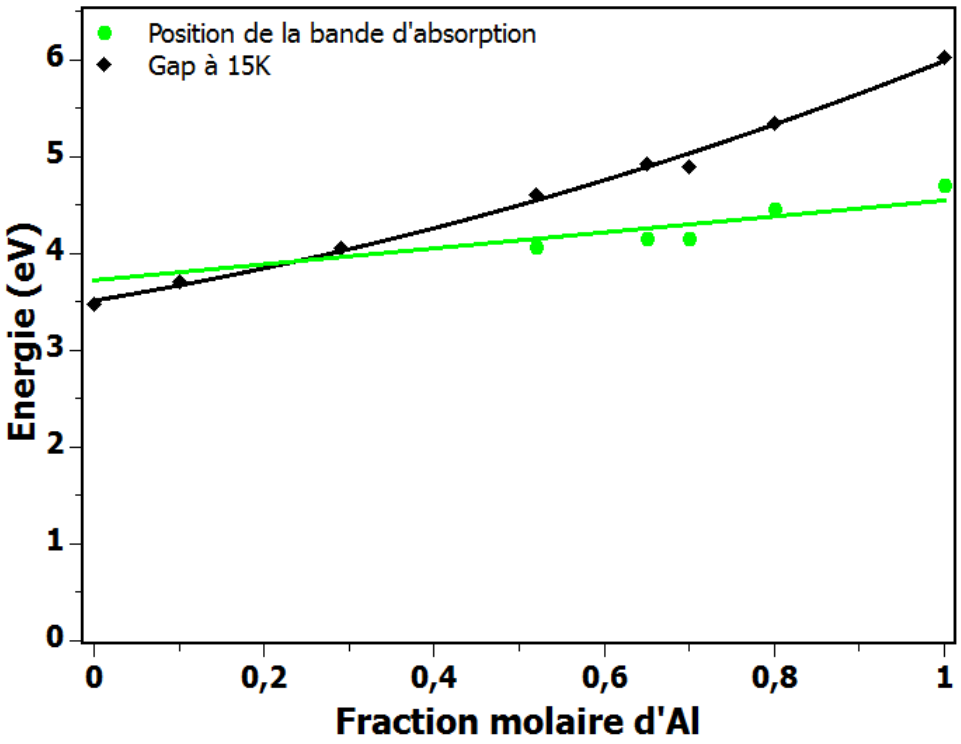

FIGURE 5.7 – Position de la bande d'absorption, relative aux défauts complexes absorbants autour de 4 eV, en fonction de la composition (la ligne continue est une régression linéaire). Les valeurs de gap pour ces compositions (obtenues sur les échantillons non-irradiés) sont également reportées sur cette figure (la ligne continue correspond à la modélisation suivant l'équation 5.1).

de mettre également en évidence des bandes d'absorption.

La figure 5.7 récapitule les positions de ces bandes d'absorption observées après irradiation (à 15 K), ainsi que la largeur de la bande interdite (mesurée à partir des spectres d'absorption d'un échantillon non irradié pour chaque composition) en fonction de la fraction molaire d'Al pour les différents alliages testés (valeurs obtenues à 15 K) [3]. La valeur du gap en fonction de la composition est ensuite modélisée par l'équation suivante :

$$E_g(eV) = E_{g(GaN)}(1-x) + E_{g(AlN)}x - bx(1-x) \tag{5.1}$$

avec x la fraction molaire d'Al et b le « paramètre de courbure » (bowing parameter) qui représente l'écart à la loi de Végard, dû à l'écart de taille et de propriétés physiques des

3. Quelle que soit la composition, les bandes d'absorption proviennent uniquement de la contribution de la couche nitrure, puisque les centres F+ du saphir les plus "proches" absorbent à 4,8 eV 5,4 eV (voir annexe D.

constituants. La valeur de ce paramètre b est ici égale à 1,003, ce qui est cohérent avec les valeurs obtenues dans la littérature [120, 121]. Aucune bande d'absorption n'a été observée pour des compositions d'alliage présentant une fraction molaire d'Al inférieure à 30%. En effet, en réalisant une extrapolation linéaire au niveau de la position de la bande d'absorption pour chaque composition (courbe verte en figure 5.7), il est possible de voir que les niveaux d'énergie correspondants se situent dans la bande de conduction pour x<0,3 et ne peuvent donc être observés par spectroscopie d'absorption optique.

5.3 Discussion

Identification des centres colorés :

Comme expliqué dans l'état de l'art, il apparait dans l'AlN sous irradiation, une bande d'absorption très faible à 3,4 eV et une autre beaucoup plus intense à 4,7 eV. Dans les deux cas, ces défauts n'avaient pas été clairement identifiés dans la littérature. Pour rappel, la bande d'absorption à 2,8 eV observée dans le GaN irradié a été attribuée à des lacunes de Ga.

Des études réalisées par Walukievicz et al. [106, 122, 123, 124, 125, 126], peuvent expliquer la position de ces niveaux d'énergie à 2,8 eV dans le GaN et à 3,4 eV dans l'AlN, et donner des explications concernant la nature des défauts correspondants. En effet, ces auteurs ont montré, en établissant un modèle appelé "modèle des défauts amphotères" (ADM), que le niveau d'énergie provenant de monolacunes se trouve à la même énergie de -4,9 eV par rapport à l'énergie du vide quel que soit le semiconducteur III-V. Cette énergie est appelée énergie de Fermi de stabilisation (E_{FS}) et se situe bien à environ 2,8 eV au dessus du maximum de la bande de valence pour le GaN et à 3,4 eV pour l'AlN [106, 122]. Lors d'une irradiation, les défauts créés compensent le dopage jusqu'a ce que E_F atteigne E_{FS}. Le caractère donneur ou accepteur du défaut créé dépend donc de la position du niveau de Fermi E_F du matériau par rapport à E_{FS}. Ainsi, lorsque initialement $E_F>E_{FS}$ (dopage de type n), les défauts créés auront tendance à être des accepteurs, tandis que si $E_F<E_{FS}$ (dopage de type p), les défauts

créés seront plutôt des donneurs. Ces auteurs ont en outre confirmé cette compensation du dopage initial, induite par les défauts créés sous irradiation, grâce à des mesures de résistivité électrique.

En appliquant ce modèle au cas du GaN utilisé ici (présentant un dopage initial de type n), les lacunes d'azote ne seront pas favorisées (ces dernières agissent comme des défauts donneurs), ceci induisant leur conversion en lacunes de Ga (V_{Ga}) avec la création d'un anti-site (Ga_N) (équation 5.2), tandis que dans le cas d'un dopage initial de type p, les lacunes de Gallium seront converties en lacunes d'azote (V_N) avec la création d'un antisite (N_{Ga}) (équation 5.3).

$$V_N + Ga_{Ga} \leftrightarrow Ga_N + V_{Ga} \tag{5.2}$$

$$V_{Ga} + N_N \leftrightarrow Ga_N + V_N \tag{5.3}$$

Pour résumer, dans le cas du GaN présentant initialement un dopage de type n, les réactions induisant des défauts seront donc :

$$\begin{cases} Ga_{Ga} + N_N \rightarrow V_{Ga} + Ga_i + N_N \\ Ga_{Ga} + N_N \rightarrow (Ga_N + V_{Ga}) + N_i \end{cases} \tag{5.4}$$

et pour le GaN présentant un dopage initial de type p, ces dernières seront :

$$\begin{cases} Ga_{Ga} + N_N \rightarrow V_N + N_i + Ga_{Ga} \\ Ga_{Ga} + N_N \rightarrow (N_{Ga} + V_N) + Ga_i \end{cases} \tag{5.5}$$

Ce modèle renforce l'idée que les défauts responsables de la bande d'absorption à 2,8 eV proviennent de lacunes de Ga.

En appliquant le même raisonnement à l'AlN, le dopage initial étant de type n (non intentionnel, dû à des impuretés d'oxygène), cela permet de conclure que les défauts correspondant sont plutôt ici des monolacunes d'Al. Ce modèle permet donc de confirmer les résultats de Yan et al. [40] qui avaient attribué cette bande d'absorption

à 3,4 eV à des monolacunes d'aluminium, et également de conclure qu'ils ne sont pas nécessairement en contradiction avec ceux de Atobe et al. [38], qui l'avait attribuée expérimentalement à des monolacunes d'azote, étant donné que ces derniers ne donnent pas d'indications concernant le taux de dopage initial ou bien la présence d'impuretés. Ainsi, les niveaux d'énergie relatifs aux monolacunes dans ces alliages, qu'elles soient de Ga/Al ou d'N se situent entre 2,8 eV (cas du GaN) et 3,4 eV (cas de l'AlN), ce qui permet donc de conclure que les bandes d'absorption comprises entre 4 et 4,7 eV, observées pour x<0,5, proviennent d'un défaut plus complexe. Ceci avait déjà été suggéré dans les études de recuit réalisées au CIMAP, montrant que le défaut absorbant à 4,7 eV dans l'AlN recuisait complètement à des températures supérieures à 1500 K, bien au-dessus de celles généralement obtenues pour les monolacunes, comme par exemple de Ga dans le GaN (400-700 K). Les tracés en figure 5.7 renforcent également l'hypothèse que le défaut absorbant entre 4,07 et 4,7 eV (pour x compris entre 0,5 et 1) est de nature différente de celui responsable de la bande d'absorption à 2,8 eV dans le GaN, provenant de monolacunes de Ga (puisque l'extrapolation linéaire concernant la position de la bande en fonction de la composition indique qu'elle se situe vers 3,7 eV pour le GaN). Il est d'ailleurs intéressant de noter que les monolacunes ne sont pas observées dans les compositions intermédiaires, ce qui pourrait s'expliquer en partie par les faibles épaisseurs de couches, et par conséquent des bandes très peu intenses. En effet, la bande d'absorption relative aux monolacunes est relativement faible dans le GaN (épaisseur de la couche de 3,5 μm), voire très faible dans l'AlN (2 μm), même à des fluences élevées. Etant donné la faible épaisseur des alliages (moins de 1 μm), il faudrait aller à de très hautes fluences pour commencer à apercevoir ces bandes d'absorption. En prenant l'exemple des irradiations au Kr 74 MeV dans le GaN (figure 4.2), la bande d'absorption commence a être aperçue pour une fluence de $5x10^{12}$ ions/cm^2. Ainsi, pour observer la bande d'absorption correspondant à ce défaut dans les alliages, il faudrait, dans les mêmes conditions, atteindre au minimum des fluences quatre fois supérieures ($2x10^{13}$ ions/cm^2) à cause de cet effet d'épaisseur.

Il est encore une fois important d'insister sur le fait qu'il a été annoncé par le

fabriquant, que des impuretés d'oxygène, induites lors de la synthèse, sont présentes dans la couche d'AlN, de même que par le CRHEA dans les alliages. Par ailleurs, les résultats obtenus par Yan et al. [40] par simulation montrent que des transitions autour des 4 eV (voire supérieur) liées à des complexes de type V_{Al}-O_N ou bien V_{Al}-$2O_N$ peuvent avoir lieu. Un lien entre la présence d'oxygène et l'apparition de bandes d'absorption entre 4,3-4,8 eV a également été reporté par Slack et al. [127] qui ont de plus montré que les positions de ces bandes peuvent être légèrement décalées par un effet de la concentration en oxygène. Il apparaît donc que les bandes d'absorption observées dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ entre 4 et 4,7 eV après irradiation pourraient provenir du même type de défaut, c'est à dire un complexe entre les lacunes d'azote ou d'aluminium (créées par l'irradiation) et de l'oxygène, ce dernier élément provenant d'impuretés apportées lors de la croissance. Ceci expliquerait également pourquoi, la bande correspondant aux monolacunes est seulement observée dans l'AlN vers 3,4 eV seulement à de très fortes fluences et est par ailleurs très peu intense [4].

L'étude des mécanismes de formation de ces défauts dans les compositions intermédiaires, présentée dans le paragraphe suivant, permettra sans doute de confirmer ces hypothèses. En effet, le phénomène de synergie a été observé dans l'AlN concernant ces défauts complexes, tandis que pour les monolacunes, étudiées dans le cas du GaN, seules les collisions élastiques jouent un rôle.

Mécanismes de formation de ces défauts :

Avant de traiter le cas des alliages, quelques résultats concernant l'AlN méritent d'être discutés, en particulier au niveau des mécanismes de formation de la bande à 3,4 eV. En effet, il a été conclu, en utilisant le modèle des défauts amphotères (ADM), que les défauts responsables de cette bande d'absorption sont des monolacunes d'Al. Ainsi, même si son aire est bien trop faible pour être analysée précisément, les spectres concernant plusieurs conditions d'irradiation ont été étudiés, afin de savoir si, de la

4. Dans le cas du GaN, seul une bande d'absorption relative à la formation de monolacunes est visible. Il a été montré que la bande d'absorption relative aux défauts plus complexes résonne dans la bande de conduction.

même manière que les monolacunes de Ga dans le GaN, un processus impliquant les collisions élastiques seules semble responsable de leur formation. La figure 5.8 représente donc les spectres d'absorption optiques de l'AlN après irradiation dans différentes conditions, qui sont rappelées dans le tableau 5.1, avec les fluences, les sections efficaces de déplacement par collisions élastiques, et les S_e des projectiles. Le taux de dpa ainsi que la dose électronique déposée peuvent donc être calculés et sont également indiqués.

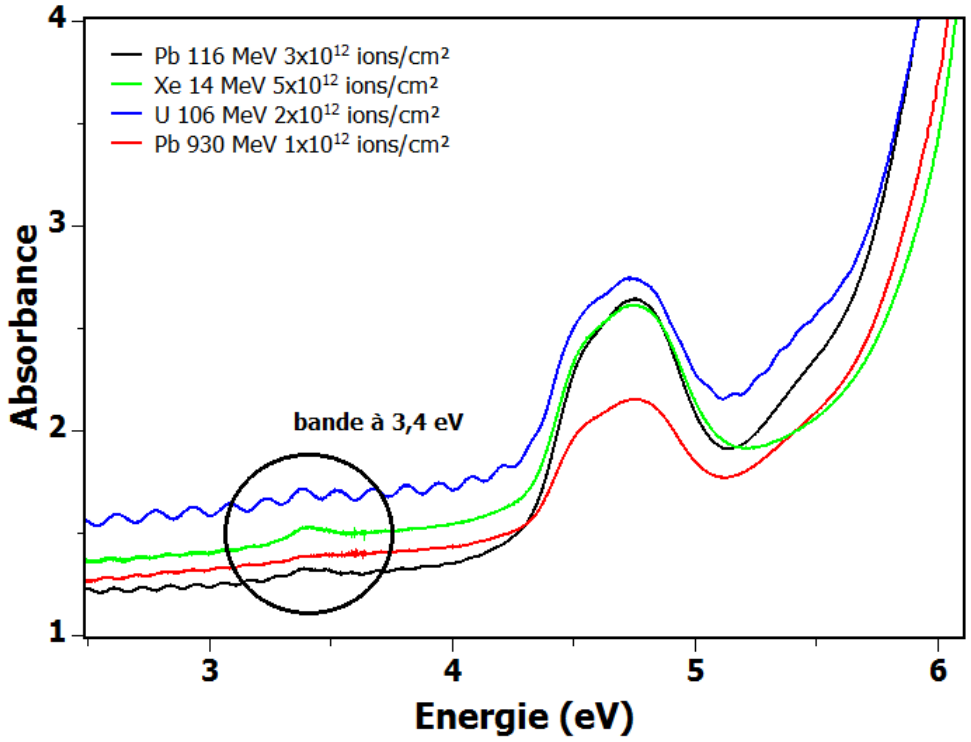

FIGURE 5.8 – Spectre d'absorption optique de l'AlN après irradiation dans différentes conditions d'irradiations indiquées sur la figure.

Ion et Energie	Φ (ions/cm^2)	σ_d(10^{-16}cm^2)	S_e(keV/nm)	dpa	$S_e\Phi$ (keV/nm^3)
^{129}Xe 14 MeV	5x10^{12}	6,5	5,5	3,25x10^{-3}	2,75x10^{-1}
^{208}Pb 116 Mev	3x10^{12}	2,6	20,3	7,80x10^{-4}	6,09x10^{-1}
^{238}U 106 MeV	2x10^{12}	3,6	19	7,20x10^{-4}	3,80x10^{-1}
^{208}Pb 930 MeV	1x10^{12}	0,5	33	5,00x10^{-5}	3,30x10^{-1}

TABLE 5.1 – Conditions d'irradiation dans l'AlN. Ces grandeurs ont été calculées via le code SRIM.

Il apparaît ici que la bande d'absorption est la plus visible pour l'irradiation au Xe 14 MeV, qui présente le plus haut taux de dpa créés par collisions élastiques et dont

les ions présentent le plus faible S_e (ainsi que la plus faible dose électronique déposée). L'irradiation au Pb 930 MeV, qui implique des taux de dpa très faibles, ne présente pas de bande d'absorption à 3,4 eV. Il est également important de noter que pour les irradiations au Pb 116 MeV et U 106 MeV, qui présentent des taux de dpa plus faibles que pour le Xe 14 MeV, l'aire de la bande d'absorption à 4,7 eV est identique (voire légèrement supérieure) à celle obtenue dans le cadre des irradiations au Xe 14 MeV, du fait de la synergie entre collisions élastiques et excitations électroniques concernant ce défaut (la valeur de l'aire normalisée pour ces trois conditions d'irradiation est d'environ 0,22 eV/μm). Ainsi, il semblerait que l'aire de la bande d'absorption à 3,4 eV soit reliée aux collisions élastiques. Le phénomène de synergie, observé pour le défaut absorbant à 4,7 eV n'est en tout cas pas important (s'il existe) dans la formation de ces défauts absorbants à 3,4 eV (en comparaison de la synergie observé pour le défaut à 4,7 eV qui augmente le taux de création de défauts de plusieurs ordre de grandeur). Ces résultats renforcent donc l'hypothèse que ces derniers pourraient être des monolacunes (comme dans le GaN).

La suite de cette partie traite des mécanismes de formation des défauts absorbants autour des 4 eV dans les alliages. La figure 5.9 montre l'évolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,07 eV (normalisée par l'épaisseur irradiée, c'est à dire l'épaisseur de la couche), en fonction de la fluence pour la composition $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$.
Les différentes évolutions montrent une augmentation de l'aire de la bande avec la fluence avec une saturation à haute fluence pour certains ions (par exemple le Xe 92 MeV). Ceci montre que la création de défauts obéit à une cinétique de création d'ordre zéro et de destruction d'ordre un (de la même manière que dans l'AlN) qui peut être modélisée à partir d'une loi de Poisson de type :

$$A = A_\infty(1 - exp(-\sigma\phi)) \tag{5.6}$$

Afin d'identifier les mécanismes d'apparition de ces défauts complexes, l'évolution de l'aire de la bande d'absorption, pour chaque projectile, a ensuite été représentée en

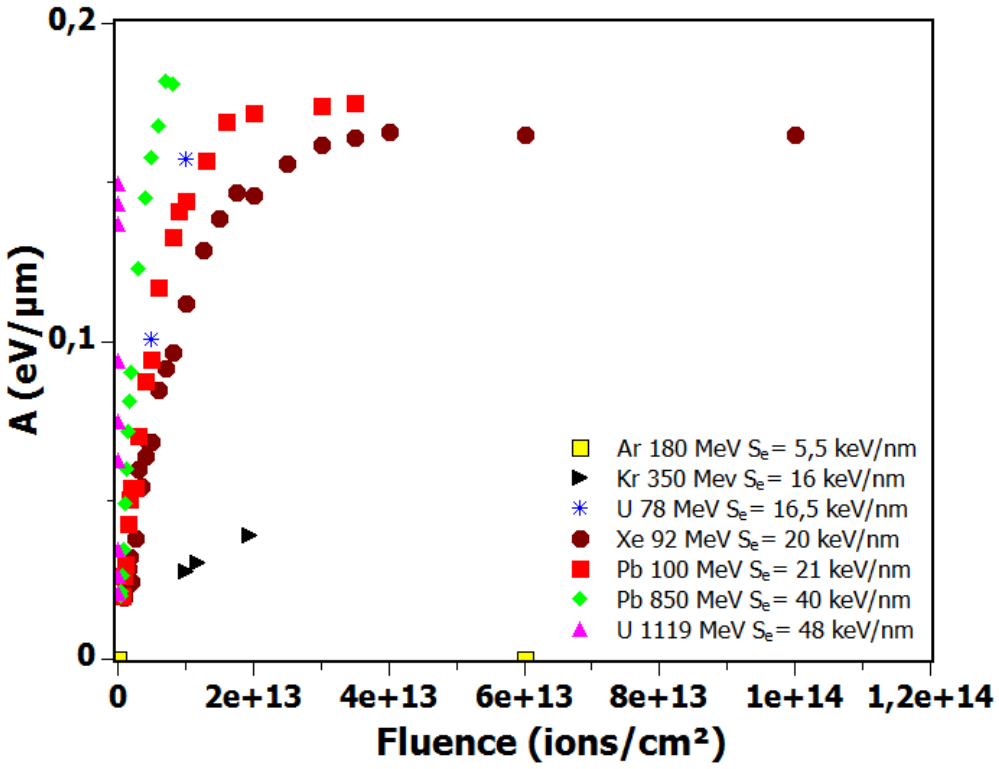

FIGURE 5.9 – Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,07 eV en fonction de la fluence pour différents ions dans l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$.

fonction de la dose électronique déposée (figure 5.10).

Clairement les évolutions ne se superposent pas, en particulier pour les ions Kr 350 MeV et Ar 180 MeV, ce qui indique que les excitations électroniques seules ne peuvent expliquer la formation de ces centres colorés. En effet, les ions Kr 350 MeV et U 78 MeV ont le même S_e, mais la concentration de défauts produits par l'irradiation est nettement différente.

La figure 5.11 représente l'évolution de l'aire de cette bande d'absorption, tracée en fonction du nombre de dpa produit par collisions élastiques dans la couche. Ici aussi, les évolutions ne se superposent pas, ce qui permet également d'exclure un effet des collisions élastiques seules.

Toutefois, il est possible de remarquer un comportement similaire à la bande d'absorption à 4,7 eV dans l'AlN où un effet de synergie entre excitations électroniques et collisions nucléaires était impliqué dans la formation de ces défauts [44]. En effet, à une

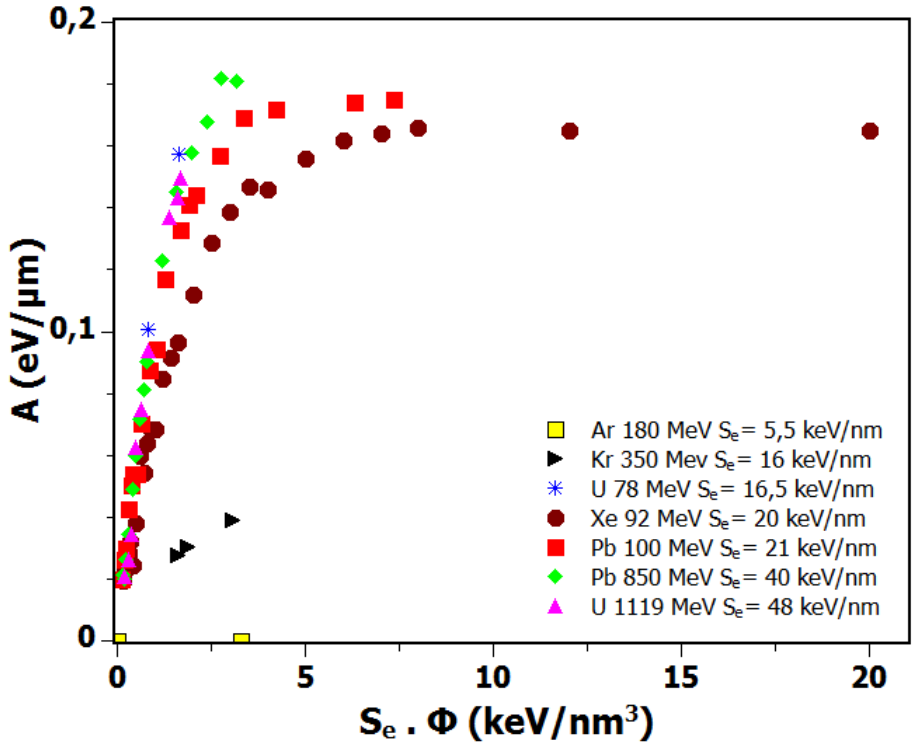

FIGURE 5.10 – Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,07 eV en fonction de la dose électronique déposée pour différents ions dans l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$.

valeur de dpa donnée, pour des ions présentant des S_e faibles (5,5 keV/nm pour l'Ar 180 MeV), aucune bande d'absorption mesurable n'est observée, contrairement aux ions présentant des forts S_e (40 keV/nm pour le Pb 850 MeV et 48 keV/nm pour l'U 1119 MeV), où il est possible de voir des bandes d'absorption très intenses. Pour des valeurs de S_e intermédiaires, typiquement de 15-20 keV/nm, les évolutions sont localisées entre l'Ar 180 MeV et celles au Pb 850 MeV et l'U 1119 MeV. Il convient également de remarquer que pour des ions présentant des S_e similaires, par exemple pour le Xe 92 MeV ou le Pb 100 MeV, les évolutions semblent dépendre uniquement du taux de dpa (relativement bonne superposition des courbes). Par contre dans le cas des ions Kr de 350 MeV et U de 78 MeV, présentant pourtant des des S_e similaires, les courbes ne se superposent pas du tout. Cela pourrait être dû à un effet de vitesse. En effet, en supposant que la synergie ne puisse se produire que si les défauts balistiques et les excitations électroniques sont créés avec une corrélation spatiale et temporelle, il est donc logique que les ions avec des grandes vitesses soient plus efficaces pour que cette synergie puisse avoir

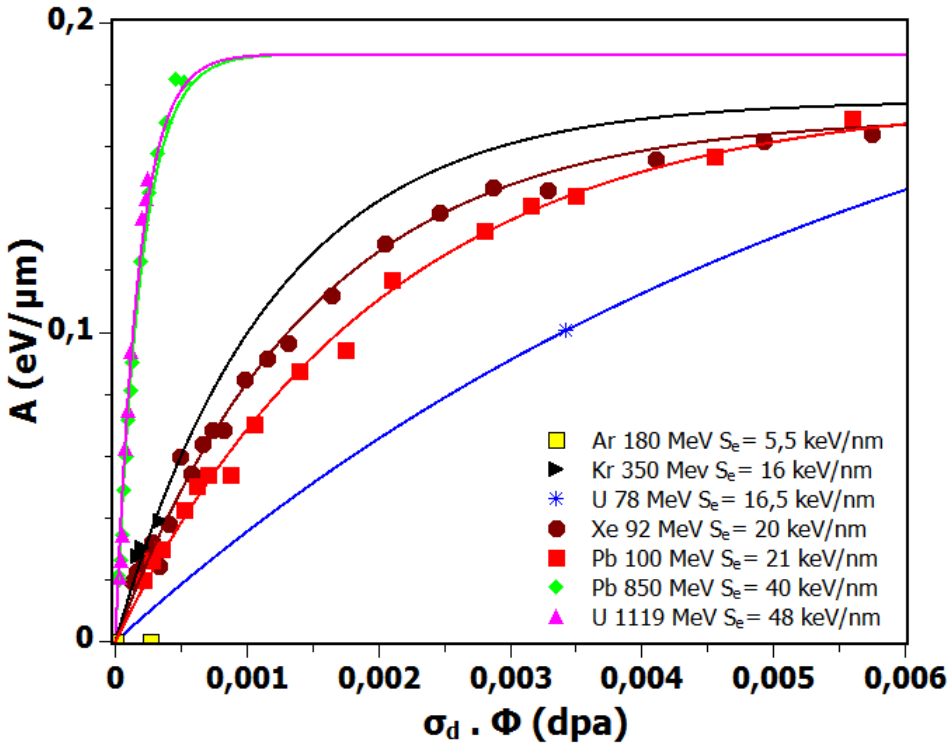

FIGURE 5.11 – Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,07 eV en fonction du taux de dpa introduit pour différents ions dans l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$. Les lignes continues sont issues des modélisations, effectuées par la formule 5.7.

lieu. Il est en effet bien connu que lorsque la vitesse du projectile augmente, la distribution radiale de l'énergie électronique déposée le long de la trajectoire de l'ion ($Re_{1/2}$) s'élargie. Ainsi, des projectiles présentant des vitesses élevées augmentent le volume où le dépôt d'énergie électronique a lieu, ce qui permet (à dpa équivalent) d'interagir avec plus de défauts créés par collisions balistiques que si la perte d'énergie électronique est confinée plus proche du centre de la trace. En effet, en comparant les aires des bandes d'absorption pour des irradiations séquentielles (tout d'abord à basse énergie pour la création de défauts, puis à haute énergie présentant un fort S_e), puis avec un type d'ions combinant les mêmes S_e et S_n, l'aire de la bande d'absorption est plus importante dans le second cas [37].

Il convient toutefois de noter que pour l'irradiation au Kr 350 MeV, il n'est pas possible d'atteindre des fluences très élevées (il y a régulièrement casse de l'échantillon, vraisemblablement due au gonflement très important du substrat de saphir). Les valeurs des

aires extraites sont donc relativement faibles et présentent donc des incertitudes élevées (dues aux oscillations sur les spectres). Des expériences complémentaires avec d'autres ions sont nécessaires pour confirmer cet effet de vitesse. Il a été montré qu'une corrélation spatiale et temporelle est nécessaire pour avoir la mise en place de la synergie dans l'AlN.

Le même type de tracé a été réalisé sur les alliages $Al_{0,65}Ga_{0,35}N$ et $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$. Les figures 5.12 et 5.13 montrent l'évolution des aires des bandes d'absorption en fonction du taux de dpa pour ces deux compositions. Même si moins de conditions d'irradiation ont pu être réalisées, il apparait clairement que ces alliages suivent le même comportement que pour l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$.

Le modèle de synergie, développé en partie 1.3.1, a donc été appliqué à ces alliages. Les évolutions des aires des bandes d'absorption en fonction du taux de dpa ont été modélisées par une loi de Poisson, du même type que 5.6 :

$$A = A_\infty(1 - exp(-k\beta\sigma_d\phi)) \tag{5.7}$$

avec ici, un paramètre β, caractérisant la synergie entre les excitations électroniques et les collisions nucléaires. Les paramètres ajustables pour la modélisation sont donc A_∞ et k β. Le modèle de synergie doit être appliqué séparément pour chaque alliages puisque k et A_∞ sont des paramètres dépendant du matériau, par conséquent, ils peuvent être différent d'un alliage à l'autre. En effet, il est clairement observé que le paramètre A_∞ est différent pour chaque composition, ce qui confirme l'hypothèse que ce paramètre est fortement "matériau dépendant" (E_g, taux de dopage[5],...). Ces valeurs peuvent être ajustées en prenant l'aire de la bande d'absorption pour des échantillons irradiés à très fortes fluences, une fois la saturation atteinte. Les modélisations de ces évolutions sont directement tracées sur les figures 5.11, 5.12 et 5.13 pour les compositions $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$, $Al_{0,65}Ga_{0,35}N$ et $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$ respectivement.

5. Il a été indiqué par le CRHEA qu'une augmentation du taux d'Al dans la composition implique l'incorporation d'une quantité plus importante d'impuretés d'O. La valeur de A_∞ pour chaque alliage augmente également avec le pourcentage d'Al. Ceci est cohérent avec le fait que le défaut est potentiellement lié à la formation d'un complexe entre les lacunes d'Al créées sous irradiation et l'O.

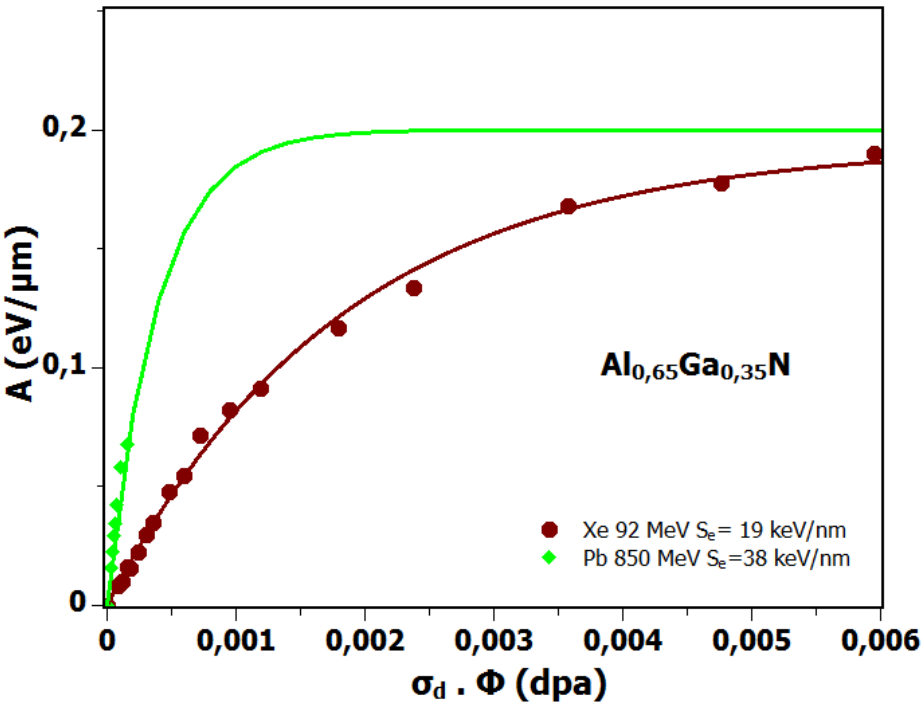

FIGURE 5.12 – Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,16 eV en fonction du taux de dpa introduit pour différents ions dans l'$Al_{0,65}Ga_{0,35}N$. Les lignes continues sont issues des modélisations, effectuées par la formule 5.7.

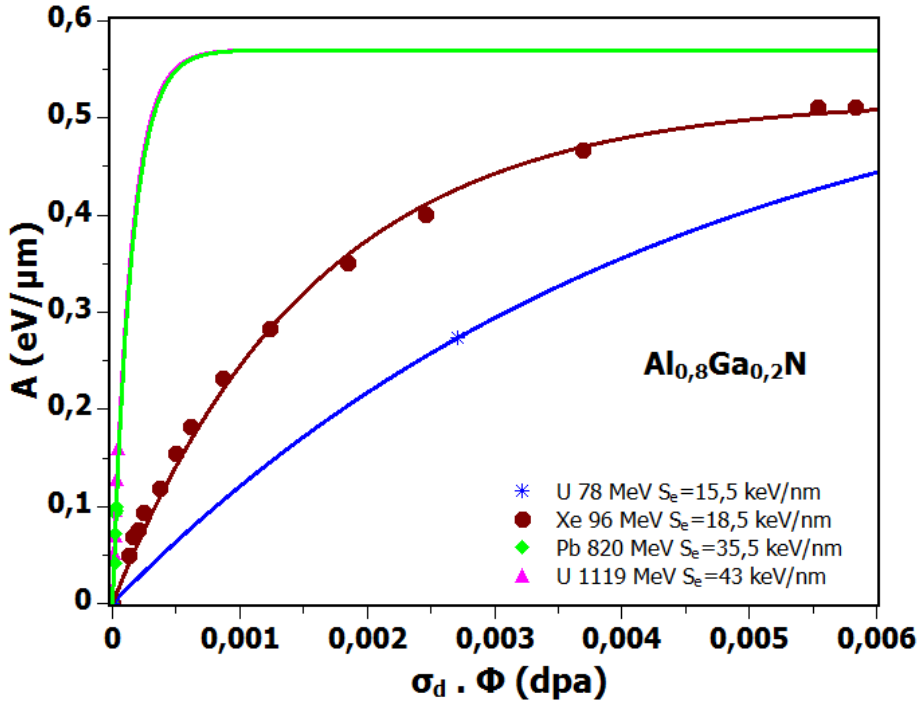

FIGURE 5.13 – Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,46 eV en fonction du taux de dpa introduit pour différents ions dans l'$Al_{0,8}Ga_{0,2}N$. Les lignes continues sont issues des modélisations, effectuées par la formule 5.7

La figure 5.14 montre, pour chaque composition, l'évolution du paramètre de synergie β (k est considéré comme invariant pour une composition donnée, donc l'évolution de β est proportionnel à kβ). Pour chaque matériau, β augmente avec le S_e de la même manière. Il apparait donc que le modèle de synergie est adapté à ces alliages $Al_xGa_{1-x}N$. Le fait que pour toutes ces compositions, le phénomène de synergie soit du même ordre de grandeur renforce l'idée que cette bande d'absorption provient du même type de défaut complexe quelle que soit la composition.

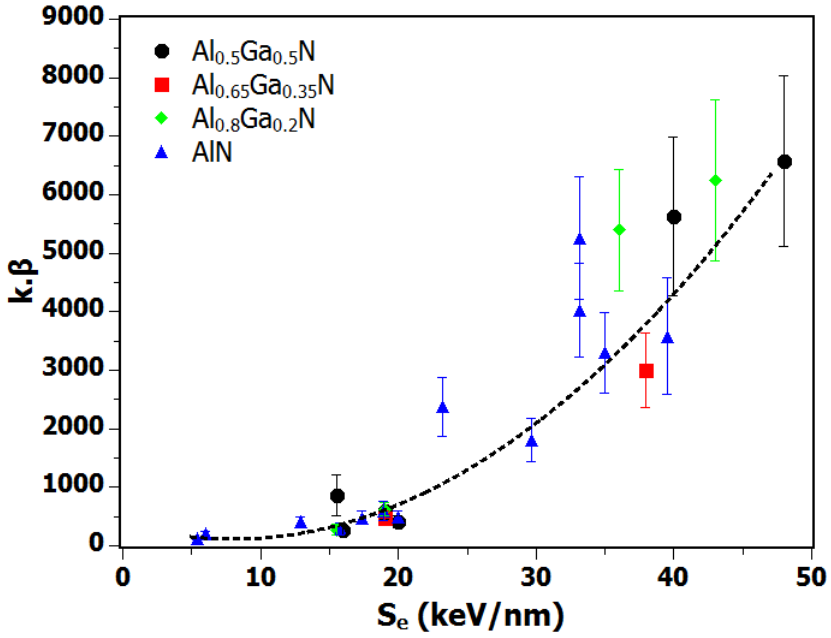

FIGURE 5.14 – Evolution du paramètre de synergie β en fonction du S_e (à l'entrée) pour différents projectiles. La ligne pointillée est ici simplement tracée pour guider les yeux.

5.4 Conclusion générale sur les alliages

Pour conclure, il a tout d'abord été mis en évidence dans ces alliages que l'augmentation de la fraction molaire d'Al impliquait une meilleure résistance à la formation de traces d'ions. Pour des irradiations avec des ions présentant des S_e=44 keV/nm, il ne se forme pas de traces d'ions pour des compositions présentant au moins 50% d'Al. Par ailleurs, une montée des dislocations identique à celle obtenue dans l'AlN est engendrée après irradiation à très fortes fluences ; un effet des excitations électroniques avait été

évoqué dans l'AlN. Des caractérisations complémentaires seront nécessaires.

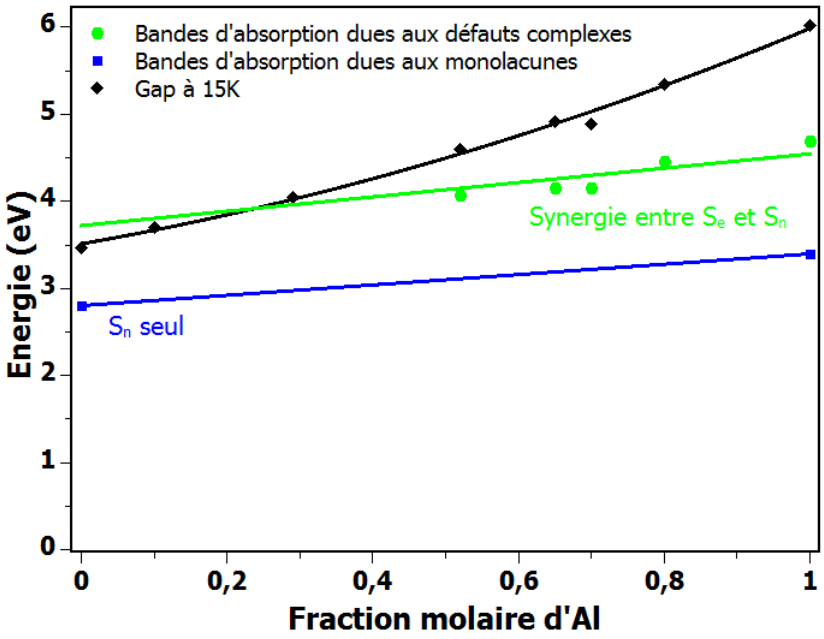

FIGURE 5.15 – Positions des bandes d'absorption relatives aux monolacunes (à 2,8 eV et 3,4 eV dans le GaN et l'AlN respectivement) et aux défauts complexes (entre 4 et 4,7 eV dans les alliages) en fonction de la composition (les lignes continues sont des régressions linéaires). Les valeurs de gap pour ces compositions (obtenues sur les échantillons non-irradiés) sont également reportées sur cette figure (la ligne continue correspond à la modélisation suivant l'équation 5.1).

En ce qui concerne la formation de centres colorés, des bandes d'absorption ont été observées dans les alliages présentant des pourcentages d'Al supérieurs à 30%. Pour ces défauts, un phénomène de synergie permet d'expliquer leur formation. Ces résultats permettent de supposer que ces bandes d'absorption proviennent toutes du même type de défaut, qui a été attribué à des lacunes créées par irradiation, complexées avec de l'oxygène qui serait introduit dans la couche lors de la synthèse. Cette hypothèse évoquant un défaut complexe est cohérente avec les études de recuit dans l'AlN réalisées précédemment au CIMAP, ainsi que les données de la littérature concernant le modèle des défauts amphotères (ADM). La figure 5.15 récapitule les positions de ces bandes d'absorption, leur nature, ainsi que leur mécanisme de formation. Toutefois, des mesures par DLTS ou bien des caractérisations par Spectroscopie d'Annihilation de Positron (PAS) pourraient également aider à confirmer ces hypothèses et à identifier

clairement la nature de ces défauts. Enfin, des expériences par DRX sont également nécessaires afin de mesurer les déformations/contraintes induites dans ces alliages.

Conclusion

Durant cette thèse, les effets de l'irradiation aux ions lourds dans les semiconducteurs nitrures $Al_xGa_{1-x}N$ ont été étudiés. En particulier, en faisant varier les conditions d'irradiation (nature de l'ion, énergie,...), les mécanismes responsables des modifications induites ont été recherchés.

Tout d'abord, il a été vu dans le composé binaire GaN que la formation de défauts ponctuels provenait d'un processus impliquant les collisions élastiques seules. Ces défauts ont été identifiés comme étant des monolacunes de gallium. Le GaN présente tout de même une grande sensibilité aux excitations électroniques, notamment avec la formation de traces d'ions. Ces dernières ont été étudiées par Microscopie Electronique en Transmission et il a été montré que, même si elles ne provoquent pas d'amorphisation (du moins pas de trace totalement amorphe), elles contribuent à la formation d'un désordre qui induit des modifications importantes comme par exemple une fermeture du gap optique, une augmentation de la rugosité de surface, ou bien encore l'apparition de contraintes de compression dans le plan de base de plusieurs GPa ainsi que des déformations en extension dans la direction parallèle au faisceau d'ions.

En ce qui concerne les alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}N$, la formation de défauts ponctuels est un processus plus complexe. En effet, la très grande majorité des centres colorés créés dans ces matériaux ne sont pas des monolacunes (celles-ci ont été observées seulement dans l'AlN à très fortes fluences et avec des taux de création très faibles), mais des défauts plus complexes qui impliqueraient les impuretés d'oxygènes couplées à des lacunes. Des expériences sur des échantillons contenant diverses teneurs en oxygène devraient permettre de confirmer cette hypothèse. De plus, contrairement au GaN, les excitations

électroniques jouent un rôle dans l'apparition de ces défauts. Il a effectivement été montré qu'une synergie entre les collisions élastiques et les excitations électroniques était responsable de leur formation. Il convient toutefois de noter que l'étude des mécanismes de formation de ces défauts complexes n'a pas été possible pour des fractions molaires d'Al inférieures à 0,3, due à la localisation du niveau d'énergie correspondant dans la bande de conduction du matériau, ce qui impliquait que ces défauts ne pouvaient être visualisés en spectroscopie d'absorption optique.
Par ailleurs, pour ces alliages $Al_xGa_{1-x}N$, la formation de traces d'ions n'a pas été mise en évidence pour des taux d'Al de 50% ou plus, indiquant que l'augmentation de cette teneur en Al dans la composition améliore la résistance à la formation des traces. En effet, dans $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$, le seuil de création est supérieur à 40 keV/nm. Il a tout de même été vu, comme dans l'AlN, une montée des dislocations à très fortes fluences dans certaines conditions d'irradiation lorsque les doses électroniques déposées sont très importantes.

A partir de ces constats, de nombreuses expériences sont encore à réaliser. Tout d'abord, des irradiations sur des échantillons présentant des dopages de nature (type p/type n) et de quantités différentes seraient pertinentes. En effet, en admettant le modèle de la pointe thermique pour la formation de traces désordonnées, il serait judicieux de voir si la proportion d'électrons libres influe sur l'apparition de ces traces. De plus, ces études seraient très intéressantes pour étudier les défauts ponctuels formés par irradiation, pour confirmer certains résultats, en particulier dans le GaN, indiquant que la nature de ceux-ci est conditionnée par le dopage initial. L'utilisation d'autres techniques de caractérisation est également nécessaire afin de confirmer et compléter les résultats obtenus. Certaines études ont d'ailleurs déjà été initiées. Ainsi, des expériences de Spectroscopie d'Annihilation de Positons (PAS) sont en cours avec le CEMHTI d'Orléans afin de déterminer et/ou de confirmer la nature exacte des défauts induits dans ces matériaux. Cette technique est particulièrement adaptée ici étant donné que l'identification reste assez difficile par spectroscopie d'absorption optique, notamment pour certains alliages, dans la mesure où seuls les défauts impliquant des niveaux d'énergie

dans le gap du matériau sont observables. La Spectroscopie d'Annihilation de Positons permettant d'étudier uniquement les défauts lacunaires, des mesures complémentaires par spectroscopie DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) seraient donc également adaptées pour l'identification précise des défauts ponctuels induits et de leur niveau d'énergie. Des mesures de résistivité électrique et effet Hall donneraient également beaucoup d'informations. En effet, celles-ci pourraient dans un premier temps donner une indication sur la corrélation entre le taux de dopage initial et la formation de défauts puisqu'il a été montré, par exemple dans le GaN, que les lacunes de Gallium, dues à leur caractère accepteur qui permet de compenser le dopage initial, étaient favorisées au détriment des lacunes d'azote qui présentent un caractère donneur. Ce type de caractérisation sur les alliages, où la formation d'un défaut plus complexe encore mal identifié a été relevée, donnerait également des réponses très intéressantes. D'un point de vue plus pragmatique, ces mesures électriques renseigneraient sur les performances des composants amenés à fonctionner dans des environnements hostiles. Des irradiations, directement sur des composants, sont également envisagées. Enfin les études déjà initiées par nanoindentation ainsi que diffraction des rayons X, donnant des informations sur les propriétés mécaniques et les évolutions structurales des films irradiés, sont nécessaires, puisque la bonne tenue générale des composants (durcissement, fragilité, etc) est en jeu.

Production scientifique

Publications dans des revues à comité de lecture :

F. Moisy, M. Sall, C. Grygiel, E. Balanzat, M. Boisserie, B. Lacroix, P. Simon, I. Monnet, *Effects of electronic and nuclear stopping power on disorder induced in GaN under swift heavy ion irradiation*, Nucl. Instr. Meth. B 381 (2016), 39-44.

F. Moisy, C. Grygiel, A. Ribet, M. Sall, E. Balanzat, I. Monnet, *Role of electronic excitations and nuclear collisions for color center creation in $Al_xGa_{1-x}N$ semiconductors*, Nucl. Instr. Meth. B 379 (2016), 246-250.

M. Sall, I. Monnet, F. Moisy, C. Grygiel, S. Jublot-Leclerc, S. Della-Negra, et al., *Track formation in III-N semiconductors irradiated by swift heavy ions and fullerene and re-evaluation of the inelastic thermal spike model*, J. Mater. Sci. 50 (2015) 5214-5227.

J. Carreaud, A. Labruyère, H. Dardar, F. Moisy, J.-R. Duclère, V. Couderc, et al., *Lasing effects in new Nd^{3+}-doped TeO_2-Nb_2O_5-WO_3 bulk glasses*, Opt. Mater. 47 (2015) 99-107.

N.D. Boscher, T. Bohn, P. Heier, F. Moisy, B. Untereiner, K. Heinze, et al., *Optical sensing responses of $Cr^{III}Cl(TPP)(H_2O)$-based coatings obtained by an atmospheric pressure plasma method - Application to the detection of volatile amines*, Sens. Actuators B Chem. 191 (2014) 553-560.

Publications soumises ou en cours :

E. Hug, R. Prasath Babu, I. Monnet, A. Etienne, F. Moisy, V. Pralong, N. Enikeev, M. Abramova, X. Sauvage, B. Radiguet, *Impact of the nanostructuration on the corrosion resistance and hardness of irradiated 316 austenitic stainless steels* (soumis à Applied Surface Science).

C. Grygiel, F. Moisy, M. Sall, H. Lebius, E. Balanzat, T. Madi, T. Been, D. Marie, and I. Monnet, *Crystalline lattice modifications induced by swift heavy ions in* Al_2O_3 (en cours de finalisation).

Conférences internationales - présentations orales :

F. Moisy, C. Grygiel, M. Sall, A. Ribet, M. Sall, E. Balanzat, I. Monnet, *Modifications induced in* $Al_xGa_{1-x}N$ *under heavy ion irradiation*, International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-27) Juillet 2016, Lanzhou, Chine.

F. Moisy, M. Sall, C. Grygiel, M. Boisserie, E. Balanzat, P. Simon, I. Monnet, *Point defects and structural modifications in* $Al_xGa_{1-x}N$ *under heavy ion irradiation*, European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology (ECAART 12), Juillet 2016, Jyväskylä, Finlande.

F. Moisy, M. Sall, C. Grygiel, A.Ribet, E. Balanzat, M. Boisserie, P. Simon, I. Monnet, *Swift Heavy Ion irradiation of* $Al_xGa_{1-x}N$ *nitride semiconductors : disorder and point defect investigation*, European Materials Research Society (EMRS, Spring Meeting), Mai 2016, Lille, France.

C. Grygiel, F. Moisy, M. Sall, H. Lebius, E. Balanzat, I. Monnet, *Defects and structural modifications induced by swift heavy ions in* Al_2O_3, Radiation Effect in Insulators (REI-18), Octobre 2015, Jaipur, Inde. (conférence invitée).

F. Moisy, M. Sall, C. Grygiel, M. Boisserie, E. Balanzat, P. Simon, M. Toulemonde, S. Jublot-Leclerc, H. Lebius, B. Ban d'Etat, I. Monnet, *Characterization of point defects and structural modifications induced in III-N semiconductors under swift heavy ion irradiation*, European Materials Research Society (EMRS, Spring Meeting), Mai 2015, Lille, France.

M. Sall, I. Monnet, F. Moisy, C. Grygiel, E. Balanzat, M. Toulemonde, H. Lebius, B. Ban d'Etat, S. Jublot-Leclerc, *Swift Heavy Ion irradiation of III-N semiconductors : ion tracks and point defect formation*, Swift Heavy Ions in Matter (SHIM), Mai 2015, Darmstadt, Allemagne (Conférence invitée).

C. Grygiel, F. Moisy, M. Sall, H. Lebius, E. Balanzat, I. Monnet, *Structural modifications induced by swift heavy ions in Al_2O_3*, Swift Heavy Ions in Matter (SHIM), Mai 2015, Darmstadt, Allemagne

Conférences internationales - présentations de type poster :

F. Moisy, C. Grygiel, A. Ribet, M. Sall, E. Balanzat, I. Monnet, *Role of electronic excitations and nuclear collisions for colored center creation in $Al_xGa_{1-x}N$ semiconductors*, Radiation Effect in Insulators (REI), Octobre 2015, Jaipur, Inde.

J. Botsoa, M. Sall, A. Gentils, H.J. von Bardeleben, F. Moisy, I. Monnet, M.-F. Barthe, *Positron Annihilation study of defects induced by heavy ion irradition in GaN*, International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS), Juillet 2015, Espoo, Finlande.

F. Moisy, M. Sall, C. Grygiel, E. Balanzat, I. Monnet, *Characterization of point defects and influence of the composition in $Al_xGa_{1-x}N$ nitrides under SHI irradiation*, Swift Heavy Ions in Matter (SHIM), Mai 2015, Darmstadt, Allemagne.

F. Moisy, M. Sall, C. Grygiel, E. Balanzat, P. Simon, I. Monnet, *Raman study of gallium nitride under swift heavy ions*, Swift Heavy Ions in Matter (SHIM), Mai 2015, Darmstadt, Allemagne.

F. Moisy, M. Sall, C. Grygiel, E. Balanzat, P. Simon, A. Canizares, I. Monnet, *Raman study of gallium nitride under swift heavy ion beam*, Ion Beam Modification of Materials (IBMM), Septembre 2014, Leuven, Belgique.

Annexe A

Expérience d'irradiation

Le GANIL est un accélérateur de faisceaux d'ions multichargés (du carbone à l'uranium) produits dans par sources ECR (Electron Cyclotron Resonance). Les ions sont ensuite accélérés dans un premier temps grâce à des cyclotrons dits injecteurs (appelés C0), puis via deux cyclotrons à secteurs séparés (CSS) jusqu'à une énergie maximale de 95MeV/u. Enfin, le faisceau est envoyé dans les différentes salles d'expérience. IRRSUD est une ligne d'irradiation utilisant le faisceau du GANIL de relativement basse énergie (entre 0.3 et 1 MeV/u), avant l'entrée des ions dans le premier CSS. Dans le cadre de ces travaux, il a également été utilisé la ligne SME (Sortie Moyenne Energie), située en sortie de CSS1. Les vitesses des projectiles sur cette dernière sont comprises entre 4 et 13 MeV/u. La ligne haute énergie (HE), qui n'est pas utilisée, permet d'obtenir des énergies de 20 à 95 MeV/u. Pour ces deux lignes, il est possible de monter des dispositifs d'irradiation et de caractérisation, comme par exemple CASIMIR, qui est composé d'une tête cryogénique ainsi que d'un spectromètre d'absorption UV-visible.

Réglage de la position du faisceau

Lors du réglage, un échantillon d'alumine (Al_2O_3) dopée au chrome est utilisé en tant que cible à la place de l'échantillon à irradier. Le dopage au chrome permet de visualiser le faisceau d'ion (par le phénomène d'iono-luminescence). Tout d'abord, étant donné la tendance du faisceau à diverger, un réglage fin par un dispositif de quadripôle est effectué de manière à obtenir le faisceau le plus ponctuel possible. La figure A.1 résume

ensuite la procédure à effectuer : dans un premier temps, il est nécessaire que le faisceau soit centré sur la cible (POS0), ensuite le faisceau est amené en POS1 et il faut effectuer un balayage sur tout l'échantillon afin que l'irradiation soit homogène. Un système de fente est utilisé pour "couper" le faisceau arrivant en dehors de la zone d'intérêt.

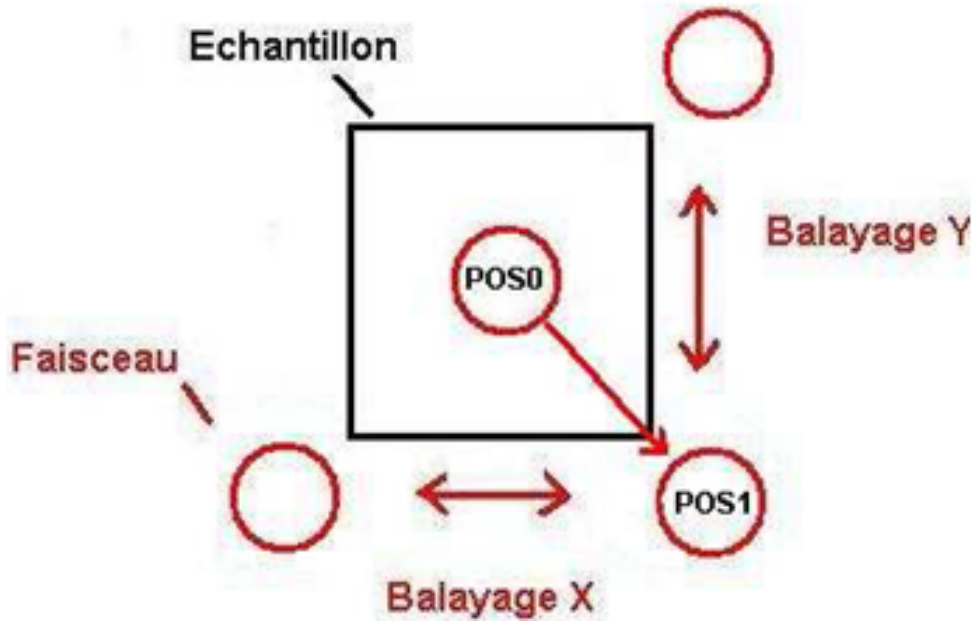

FIGURE A.1 – Principe du réglage de la position du faisceau.

Etalonnage

Avant de commencer l'irradiation, il faut étalonner le système de mesure afin d'obtenir une information quantitative concernant la fluence envoyée sur l'échantillon lors de l'expérience. Une droite d'étalonnage doit alors être établie. Cette dernière donnera l'intensité mesurée par une cage de Faraday (positionnée au niveau de la zone d'intérêt), équivalent à l'intensité arrivant sur l'échantillon, en fonction de l'intensité reçue par les fentes qui coupent le faisceau qui déborde de la zone d'intérêt [1]. Il faut donc, pendant le réglage, s'assurer que le faisceau déborde suffisamment pour pouvoir avoir un suivi continu de l'intensité ou du flux durant l'expérience (figure A.2). Par la suite, la cage de Faraday est enlevée et le nombre d'ions arrivant sur l'échantillon est ainsi suivi tout au long de l'expérience par la mesure du courant reçue par les fentes. Connaissant la

1. Cette mesure est réalisée par un détecteur plein sur la ligne SME

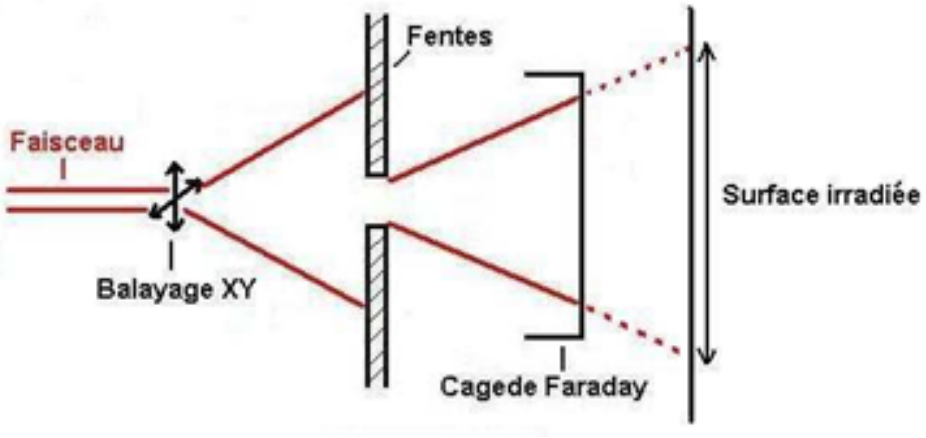

FIGURE A.2 – Positionnement des fentes et de la cage de Faraday lors de l'étalonnage du faisceau.

surface irradiée et le nombre total d'ions parvenant sur l'échantillon, la fluence peut être déduite.

Annexe B

Préparation des échantillons pour le MET

Les échantillons pour le MET ont été préparés selon deux techniques : une première dite "classique" et une seconde par FIB (Focused Ion Beam).

Méthode classique

La figure B.1 résume brièvement la méthode pour la réalisation d'échantillons qui seront observés en section transverse (ST).

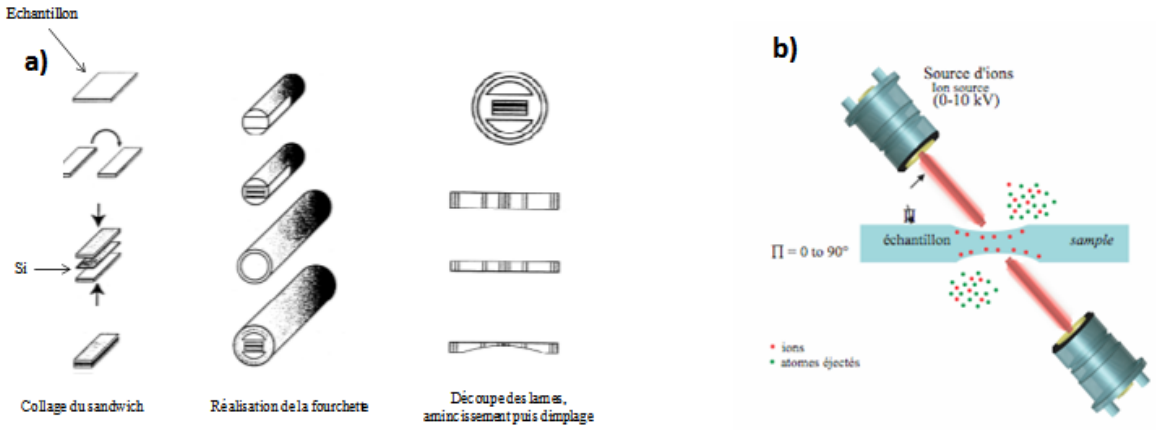

FIGURE B.1 – Protocole opératoire pour réaliser des lames minces en section transverse pour l'observation au MET : (a) réalisation de la fourchette et amincissement, (b) perçage au PIPS.

Tout d'abord il est nécessaire de découper et polir les échantillons puis de les coller sous forme d'un sandwich (c'est-à-dire avec deux morceaux d'échantillon séparés par une épaisseur de Si) afin de réaliser une fourchette. L'épaisseur du sandwich ne doit pas excéder 820 μm pour que ce dernier puisse être inséré dans la fourchette. Ensuite,

des tranches de 600 μm sont découpées dans cette fourchette puis polies de manière à obtenir des disques d'environ 100 μm d'épaisseur. Une opération est ensuite effectuée pour enlever suffisamment de matière et amincir la lame en formant une cuvette sur chacune des faces sur un appareil appelé « dimpler ». Enfin, un « perçage » est réalisé par bombardement ionique avec un PIPS : des canons bombardent la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions Ar^+ de 5 keV qui arrache les atomes superficiels. Un système de double canon, attaquant l'échantillon sur ses deux faces, et la rotation de celui-ci dans son plan améliorent la régularité de l'amincissement. Le bombardement est poursuivi jusqu'à former un trou dans l'échantillon ; les bords du trou constituent les zones les plus minces et donc celles qui sont utilisées pour l'observation. Une fois le processus terminé, une "nettoyage" est réalisé en diminuant l'énergie du faisceau d'Ar^+ à 1 keV. Le dimpler utilisé et le PIPS servant à réaliser le perçage sont des appareils du constructeur Gatan.

La méthode pour réaliser des échantillons en section plane (SP) est sensiblement le même que pour les ST. Un échantillon de quelques mm de côté est découpé, puis le coté du substrat de saphir est aminci d'abord manuellement, puis au dimpler jusqu'a obtenir une épaisseur d'environ 10μm au centre de la pastille. Le perçage final est réalisé de la même manière grâce au PIPS.

Méthode par FIB

Certains échantillons ont été préparés via l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisés, par Delphine Marie. Un des avantages de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir une lame mince pour le MET assez rapidement (1 voire 1/2 journée) et d'avoir des zones minces sur une plus grande profondeur, ce qui permet pour suivre l'évolution des traces plus facilement que sur des lames préparées classiquement. En effet, la réalisation d'échantillons par la méthode classique peut s'avérer longue, à cause notamment de la nécessité de polir le substrat de saphir, qui est un matériau très dur et très fragile, en particulier après l'irradiation. De plus, la préparation par FIB permet de réaliser

une lame mince sur une toute petite quantité de matière (quelques microns). L'appareil utilisé est un FIB Helios NanoLab 660 de la marque FEI. Le principe de cette méthode est d'utiliser un faisceau d'ions Ga focalisés accélérés sous une tension de 30kV pour découper une partie de l'échantillon et l'amincir suffisamment (<100nm), de manière à réaliser son observation au MET ultérieurement. Le contrôle visuel lors de la fabrication est réalisé via la colonne électronique classique du MEB, constituant également de l'appareil. Les quatre étapes principales de fabrication sont :

— le dépôt d'un film de platine sur la surface pour protéger l'échantillon des dommages pouvant être induits lors des étapes d'usinage et d'amincissement ultérieures.

— le découpage par faisceau d'ions Ga (figure B.2). Ici, des tranchées sont réalisées autour de la zone souhaitée, excepté sur une toute petite partie, permettant son maintien avant l'extraction. La partie prédécoupée est ensuite soudée à une pointe appelée "easylift", puis la partie restante est creusée également. La future lame mince peut alors ensuite être manipulée. Cette dernière est déposée et soudée directement sur le support pour le MET (grille en alliage Cu-Mo).

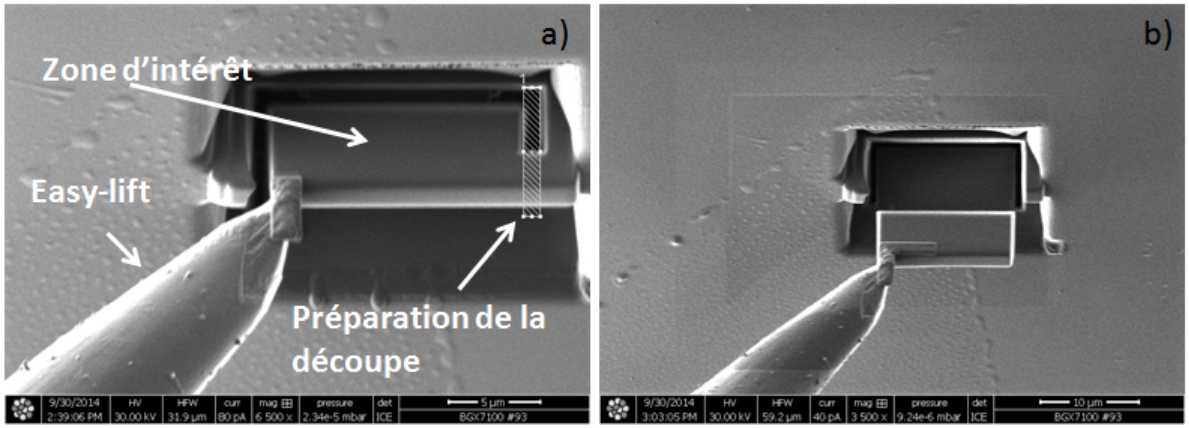

FIGURE B.2 – (a) La zone d'intérêt sur l'échantillon est découpée par le faisceau d'ions Ga du FIB.(b) Celle-ci peut-être manipulée à l'aide de "l'easylift".

— l'amincissement de la lame jusqu'a environ 100nm, par bombardements successifs avec les ions Ga. La figure B.3 montre un exemple d'échantillon une fois cette étape d'amincissement terminée.

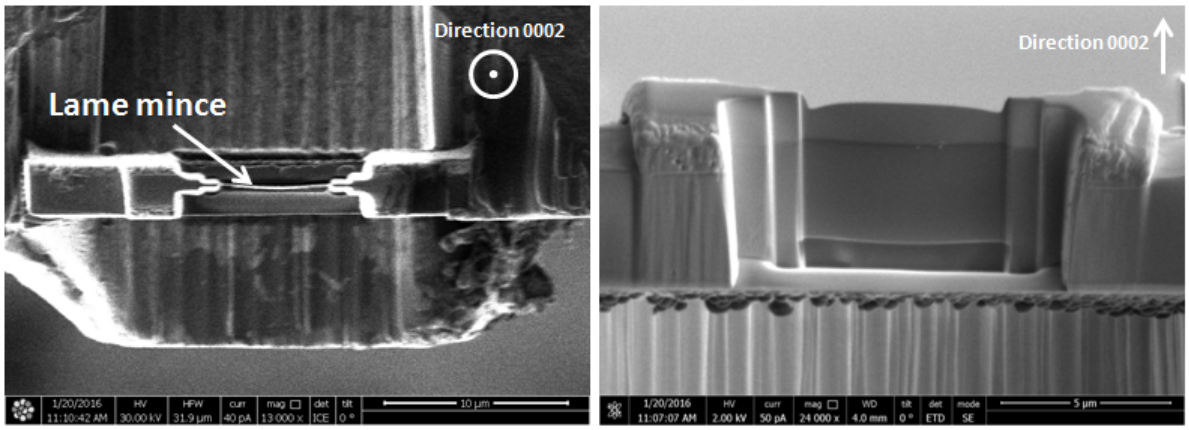

FIGURE B.3 – Exemple d'une lame après l'étape d'amincissement selon (a) la vue du dessus par rapport au plan de base du GaN et (b) en section transverse.

— le polissage avec des ions de 1 kV et un tilt de 7° pour supprimer la zone endommagée par le faisceau de Ga lors des étapes précédentes.

Annexe C

Influence des traces sur la diffusion Rayleigh

Cette partie évoque la contribution du phénomène de diffusion sur les spectres d'absorption optique. Il permet de vérifier, à travers un exemple, que la fermeture du gap optique observée après irradiation par spectroscopie d'absorption UV-vis, ne peut pas provenir de la présence de traces d'ions (chapelet de poches désordonnées) qui agissent comme centres de diffusion. Il sera fait l'hypothèse ici que l'indice de réfraction dans les traces est constant et identique à celui du GaN monocristallin (n=2,6). Les traces étant de quelques nm de rayon, la théorie de Rayleigh sera appliquée ici puisque leur taille est bien inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident lors d'une expérience de spectroscopie d'absorption UV-vis (200nm$<\lambda<$900nm). Afin de se rapprocher des conditions d'application de la théorie de Rayleigh, l'exemple pris ici correspond à des conditions d'irradiation produisant des traces discontinues, à une fluence inférieure au recouvrement des impacts (c'est le cas pour des irradiations à l'U 106 MeV avec une fluence de 5x10^{12} ions/cm^2). Ainsi, la diffusion engendrée par une "poche" provenant d'une trace discontinue s'exprime par la formule suivante [128] :

$$I_d = \frac{8}{3}\left(\frac{\pi D}{\lambda}\right)^4 \left|\frac{n^2-1}{n^2+2}\right|^2 \tag{C.1}$$

avec n l'indice de réfraction du GaN et D le diamètre d'une particule considérée comme sphérique, ce qui n'est pas une hypothèse très éloignée de la réalité concernant des traces discontinues non recouvertes. Le diamètre de ces poches sera pris égal à 10 nm, ce qui est un peu surestimé, afin de bien confirmer que la diffusion implique peu de changements

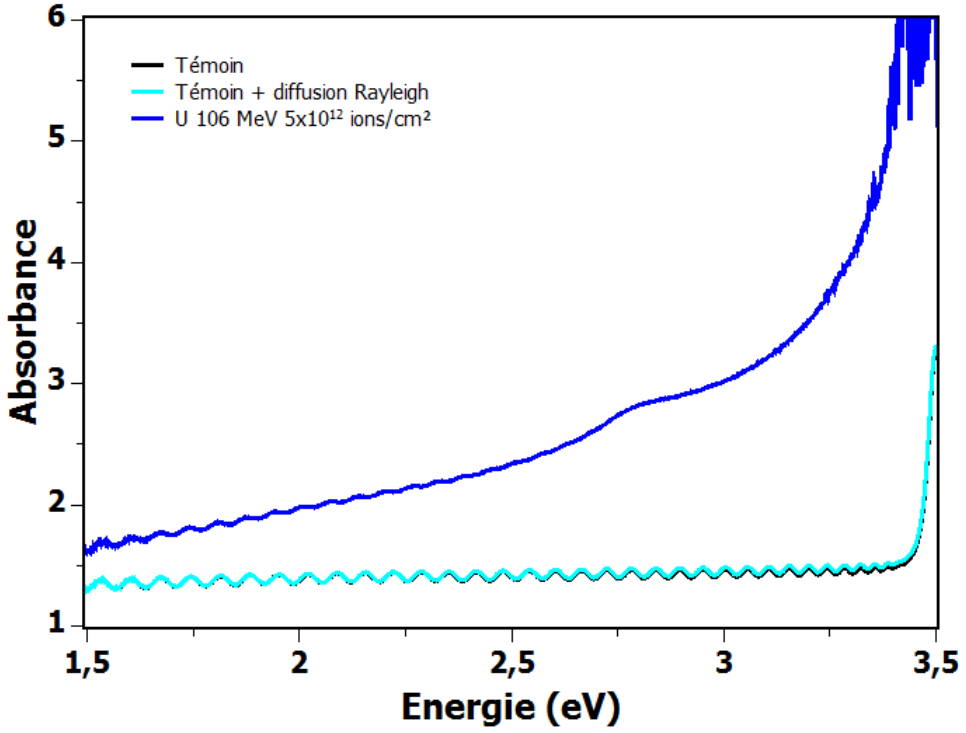

FIGURE C.1 – Spectre d'absorption d'un échantillon de GaN témoin et irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $5x10^{12}$ion/cm^2. En ajoutant au spectre de l'échantillon témoin la contribution du phénomène de diffusion engendrée par les traces d'ions, le spectre est très peu modifié.

sur les spectres (celle-ci sera d'autant plus grande que D est grand. Cette intensité diffusée est ensuite multipliée par le nombre de centres diffusants, qui se détermine en prenant en compte la fluence ($5x10^{12}$ion/cm^2) ainsi que l'épaisseur de la couche (3,5μm). Il a été considéré ici qu'une trace d'ion est composée à 80% de ces poches de 10 nm de diamètre (ici aussi, cette valeur est prise volontairement très élevée). La figure C.1 montre le spectre d'absorption du GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $5x10^{12}$ion/cm^2 ainsi que le spectre d'un échantillon témoin de GaN. Une troisième courbe montre le spectre de l'échantillon témoin auquel la contribution de la diffusion engendrée par la présence de traces a été ajoutée. Clairement, la diffusion produite par les traces d'ion ne modifie pratiquement pas les spectres. Ce phénomène ne peut donc expliquer la fermeture du gap optique observée après irradiation par spectroscopie d'absorption UV-vis.

Annexe D

Nanoindentation sur le GaN irradié

Des expériences concernant les propriétés mécaniques du GaN sous irradiation sont également en cours, en collaboration avec le laboratoire CRISMAT ainsi que le LAMIPS (Caen, France). Plusieurs études traitent de ces thématiques sur le GaN irradié à basse énergie [21], toutefois, il n'a pas été trouvé dans la littérature, d'études disponibles après irradiation aux ions lourds de fortes énergies. Ici, les propriétés mécaniques du GaN vierge et irradié à l'U 106 MeV ont été mesurées grâce à un nanoindenteur MTS NanoXP, équipé d'une pointe Berkovich, pour des profondeurs de pénétration allant de 200 nm à 3 μm. Il est important de noter que pour des indentations supérieures à 350 nm (10% de l'épaisseur totale de la couche), le substrat est susceptible d'influencer significativement les résultats obtenus pour les films minces de GaN. Les essais ont été menés en mode CSM (Continuous Stiffness Measurement) et neuf mesures ont été réalisées lors de chaque essai. Finalement, les images topographiques des empreintes résiduelles ont été acquises au LAMIPS par AFM (D3100 de Bruker) en mode tapping.

La figure D.1 présente les courbes de chargement obtenues par nanoindentation du GaN vierge et irradié à l'U 106 MeV à différentes fluences, pour une profondeur d'indentation de 200 nm. Les résultats montrent que l'irradiation par les ions uranium conduit globalement à une diminution de la force maximale à appliquer. Il y a donc un "adoucissement" du GaN irradié. Par ailleurs, l'insert de cette figure met en évidence des discontinuités (pop-ins) qui se produisent dans les premiers temps du chargement du GaN vierge, et qui ne sont pas observées sur les matériaux irradiés. L'observation

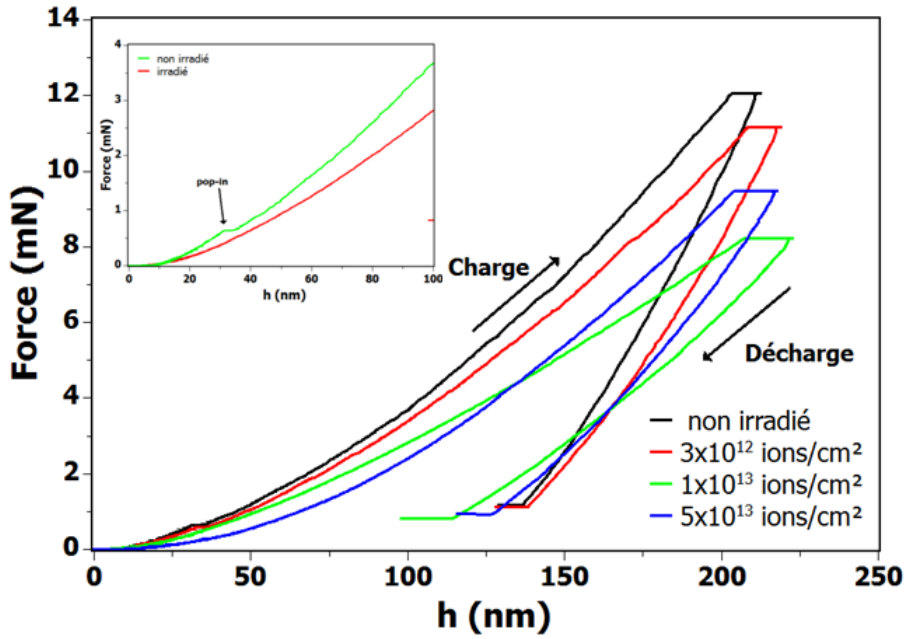

FIGURE D.1 – Courbe de charge et de décharge obtenues par nano-indentation sur le GaN témoin et irradié à l'U 106 MeV à différentes fluences. La figure en insertion met en évidence la présence de pop-in sur l'échantillon non irradié.

de ces discontinuités sur le GaN vierge a déja été beaucoup discutée dans la littérature [129, 130] et est attribuée à l'interaction entre la pointe et les dislocations natives présentes dans le GaN et à sa plastification sous charge. Il est donc intéressant de remarquer ici que l'irradiation a certainement engendré des modifications au niveau des dislocations initialement présentes dans le GaN et/ou au niveau de leur production sous l'application d'une force.

A partir des courbes charge-décharge obtenues, il est possible de remonter aux valeurs de module de dureté (H) et de module d'elasticité (E) via les formules :

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \tag{D.1}$$

avec P_{max} la force maximale appliquée et A_c, l'aire de contact projetée.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-{\nu_i}^2}{E_i} \tag{D.2}$$

avec E_i et E respectivement les modules d'élasticité de la pointe et du matériau (ν_i et ν

sont les coefficients de Poisson). E_r est appelé module d'élasticité équivalent. Ce dernier est établi expérimentalement à partir des courbes via l'équation suivante :

$$\left[\frac{\partial F}{\partial h}\right]_{h_{max}} = 2.\beta.a \times \frac{E_r}{1-\mu^2} \tag{D.3}$$

avec β=1,034 pour une pointe Berkovich, telle que celle utilisée dans cette étude, et a le rayon de la zone de contact, qui est relié à A_c via la formule :

$$a = \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} \tag{D.4}$$

L'aire de contact A_c est difficile à estimer lors d'essais de nanoindentation, du fait de sa très petite taille, mais il est admis que pour une pointe de type Berkovich elle correspond a :

$$A_c = 24,5{h_c}^2 \tag{D.5}$$

avec h_c, la hauteur de contact entre le matériau et la pointe. Plus de détails peuvent être trouvés dans la littérature [131], concernant ces équations.

Les figures D.2 et D.3 représentent les variations de ces paramètres suivant la fluence. Tout d'abord il apparait que les modules du GaN non-irradié sont en bon accord avec ceux mesurés dans d'autres études [21, 129, 130]. A partir de ces courbes, il est également possible de voir une diminution du module élastique, ainsi que de la dureté, ce qui avait également été observé sur le GaN après implantation, même si comme il a été évoqué dans ce manuscrit, le processus d'endommagement est différent dans le cadre d'irradiations aux ions lourds de fortes énergies. En effet, pour les conditions d'irradiation utilisées ici, les excitations électroniques engendrent la création de traces désordonnées sur le trajet des ions. Cette diminution de module élastique et de la dureté a par ailleurs été observée dans le ZrO_2 après irradiation à l'I 72 MeV, induisant aussi des traces d'ions désordonnées, mais non amorphe [85]. Il est également possible d'observer qu'à partir d'une fluence de 1x10^{13} ions/cm^2, il semble y avoir saturation de cette diminution, voir même une ré-augmentation, sans doute due au fait qu'à partir de

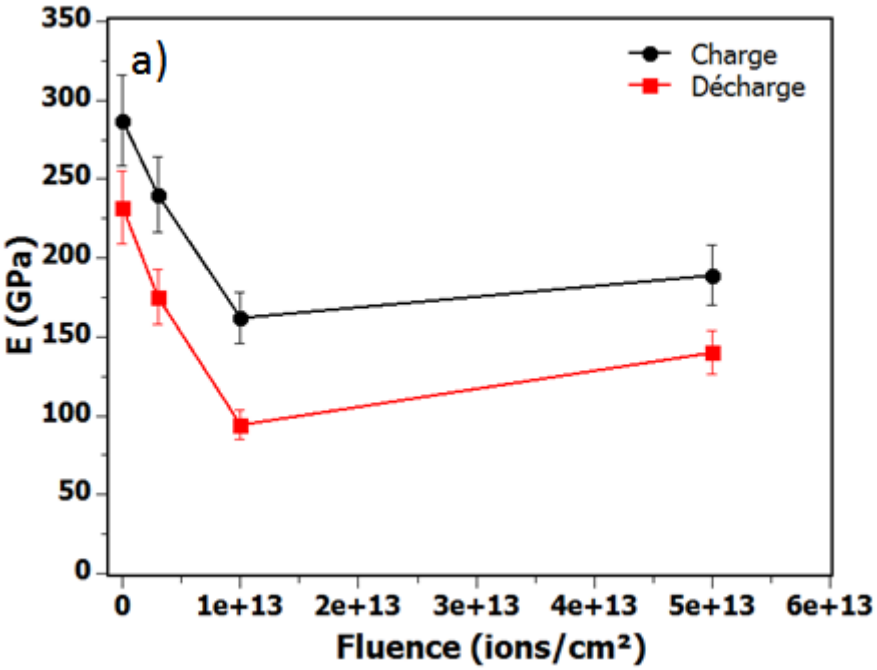

FIGURE D.2 – Evolution du module d'élasticité E du GaN avant et après irradiation à l'U 106 MeV en fonction de la fluence. Ces valeurs ont été obtenues à partir des courbes de chargement.

cette fluence, les impacts d'ions commencent à se superposer (chaque impact d'ion U 106 MeV induit une trace environ 2nm de rayon), et de fait, aucune évolution ultérieure ne semble être observée après une certaine fluence. Ainsi, des études plus approfondies sont nécessaires, notamment pour bien caractériser ces variations (explication sur cette éventuelle ré-augmentation à forte fluence), mais également pour corréler ces résultats, notamment avec l'observation de la ZFE précédemment évoquée. D'autres caractérisations, notamment sur l'AlN ainsi que les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ sont envisageables, et pourraient être très intéressantes puisque pour les alliages présentant une forte fraction molaire d'Al, aucune trace d'ion n'est observée en MET.

La caractérisation par AFM des empreintes résiduelles post-nanoindentation pour une profondeur d'indentation de 1 μm sont présentées sur la figure D.4. Après irradiation, il est possible de remarquer la présence de bourrelets autour de l'empreinte, non présents dans le cas du matériau vierge, ainsi que l'absence de fissuration, ceci étant caractéristique d'une déformation élasto-plastique plus importante du matériau.

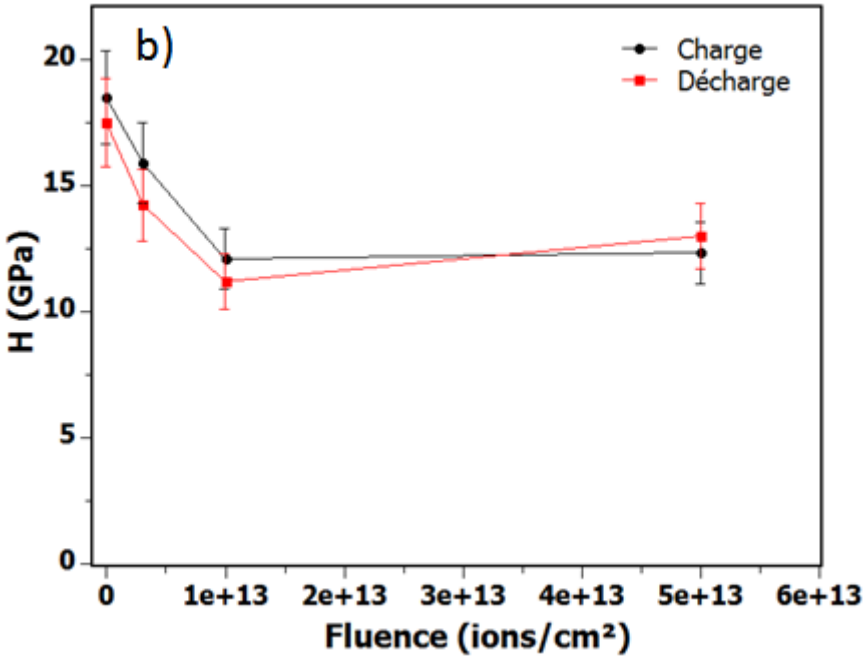

FIGURE D.3 – Evolution de la dureté H du GaN avant et après irradiation à l'U 106 MeV en fonction de la fluence. Ces valeurs ont été obtenues à partir des courbes de chargement.

Il serait intéressant de prélever une lame mince par FIB sous une trace d'indentation pour observer l'interaction dislocation/défaut d'irradiation et déterminer le système de glissement activé.

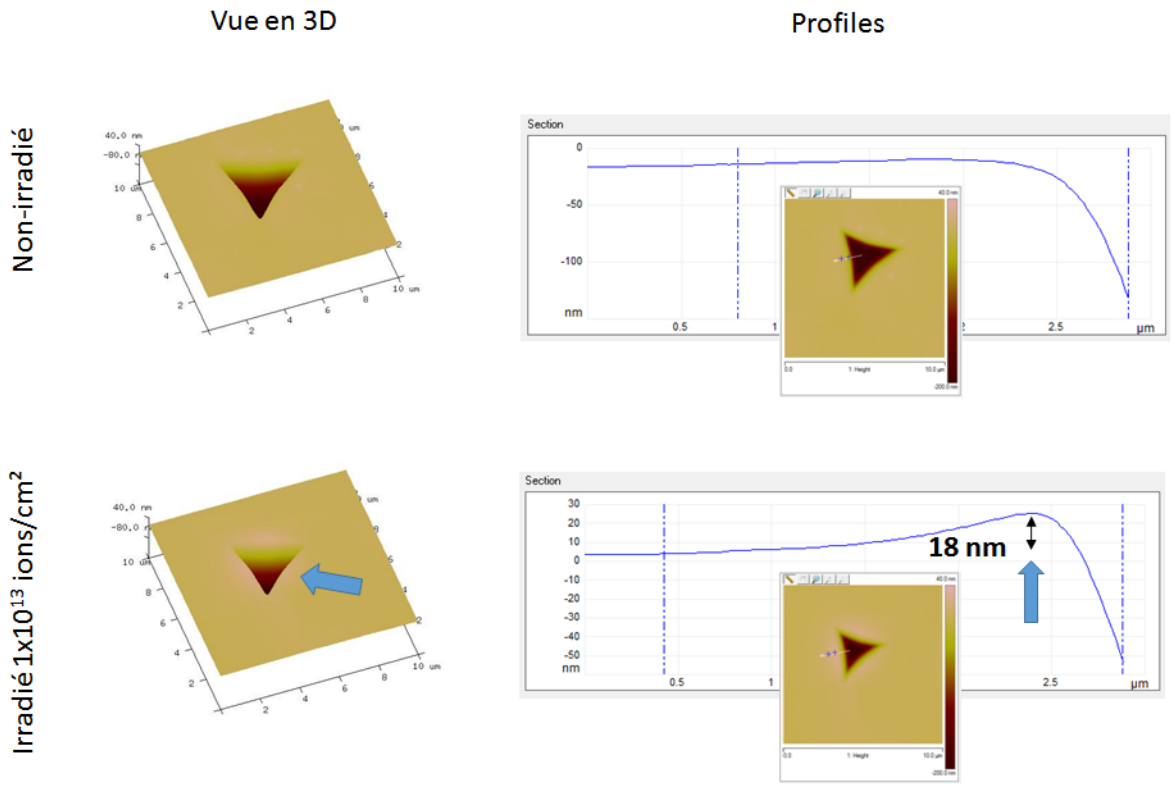

FIGURE D.4 – Images AFM de la trace résiduelle créée par l'indentation (pour une profondeur de pénétration de 1μm) sur un échantillon de GaN vierge et irradié à l'U 106 MeV à une fluence de 1x10^{13} ions/cm^2. Les profils extraits sont également représentés.

Annexe E

Centres colorés dans le saphir

La figure E.1 représente les spectres d'absorption optique du saphir irradié au Kr 74 MeV à différentes fluences.

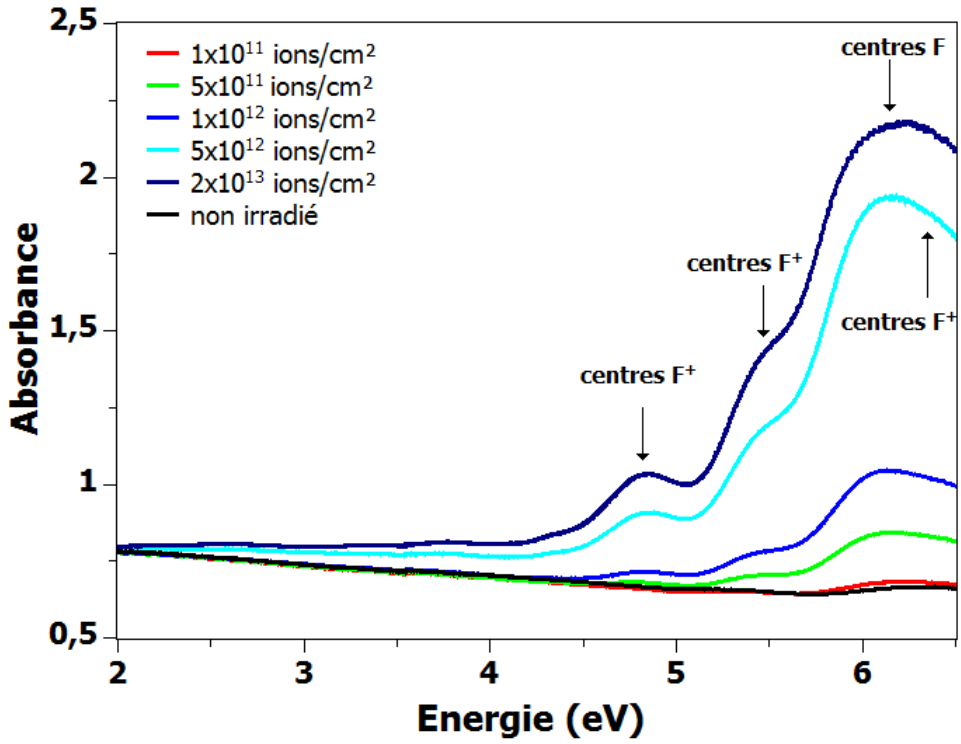

FIGURE E.1 – Spectres d'absorption optique du saphir obtenus avant et après irradiation au Kr 74 MeV à différentes fluences, indiquées en ions/cm^2.

Trois bandes d'absorption peuvent être mises en évidence à 4,8 ; 5,4 et 6,05 eV. Ces bandes d'absorption ont été observées plusieurs fois dans la littérature et attribuées à des lacunes d'oxygène ayant piégé deux électrons (centre F) pour la bande à 6,05 eV

et à des lacunes d'oxygène ayant piégé un électron (centre F^+) pour les bandes à 5,4 et 4,8 eV. Une autre bande à 6,3 eV, plus faible, pourrait être également présente et liée à la formation de centres F^+. Ces spectres ont donc été décomposés en prenant en compte la présence de ces quatre contributions dans le but d'obtenir une information concernant la bande à 6,05 eV (qui correspond à la majorité de ces défauts formés). De la même manière que pour les nitrures, une ligne de base a été préalablement définie. La concentration de centres F créés peut ensuite être obtenue via l'aire de la bande d'absorption via la formule de Smakula :

$$N_F = 2 \times 10^{17} \left(\frac{n}{f\left(n^2+2\right)^2} \right) \times OD \times W1/2 \tag{E.1}$$

avec n l'indice de réfraction du matériau, f la force d'oscillateur de la transition correspondante, $W_{1/2}$, la FWHM de la bande d'absorption et OD la densité optique à cette énergie. Les valeurs de la littérature pour les autres études concernant les centres F dans le saphir ne sont pas toutes identiques et précises. Ici, la force d'oscillateur f=1,3 a été utilisée (f=0,65 pour les centres F^+, il a donc été considéré f=1,3 pour deux électrons [132]), et l'indice de réfraction à cette longueur d'onde est de 1,9. [1]

Pour étudier l'évolution de N_F en fonction de la fluence, il a été considéré que la création de centres colorés suit une cinétique de création d'ordre zéro et de destruction d'ordre 1, cette dernière donnant lieu à une saturation à haute fluence. Par ailleurs, il a été montré que dans le cas de l'irradiation du saphir, les lacunes ont été créées uniquement par des collisions balistiques [43], le paramètre utilisé ici sera donc le nombre de dpa. Ainsi, l'évolution de la concentration de centre F (C_F) en fonction du nombre de dpa suit la relation du type :

$$C_F = C_\infty \left(1 - exp\left(-\nu dpa\right)\right) \tag{E.2}$$

Etant donné que la mesure d'absorption optique intègre la concentration tout le long

1. Cette formule de Smakula n'a pas été appliquée dans le cas des nitrures étant donné que la force d'oscillateur est inconnue pour les transitions correspondantes.

du trajet des ions, il faut considérer l'évolution avec la profondeur de la section efficace de déplacement. En effet, la saturation a lieu plus rapidement autour de la zone d'implantation des ions où le taux de production de défaut (section efficace de collisions élastiques) est plus important qu'en surface. Ainsi, l'évolution de N_F avec la fluence ne peut être une simple exponentielle, et il est nécessaire d'intégrer cette production de défauts sur toute l'épaisseur via la formule :

$$N_F = N\frac{\epsilon}{\nu}\int_0^{x_{max}} \left(1 - exp\left(-\nu\sigma_d\left(x\right)\Phi\right)\right) dx \tag{E.3}$$

avec N la densité atomique de la cible et x_{max} la profondeur, où aucun déplacement n'a lieu. Les résultats de la modélisation (figure E.2) donnent ϵ=20% et ν=811 at^{-1}, ce qui signifie que 20% de la quantité totale d'atomes déplacés génère des centres F stables.

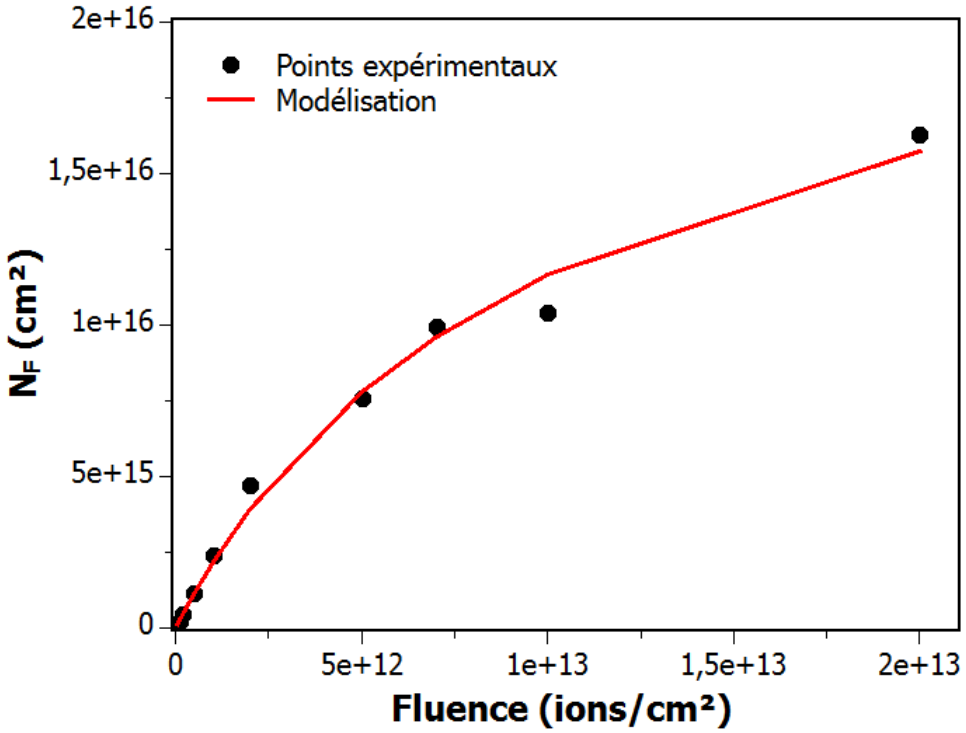

FIGURE E.2 – Densité de centre F produits (N_F) dans le saphir sous irradiation au Kr 74 MeV en fonction de la fluence. La ligne rouge correspond à la modélisation selon l'équation E.3.

Les différents σ_d en fonction de la profondeur ont été calculés via SRIM 2008 (le formalisme de Kichin et Pease a été utilisé afin de comparer avec les autres études présentent

dans la littérature). Les énergies de seuil de déplacement utilisées sont 16 et 70 eV pour l'Al et l'O respectivement. En appliquant les mêmes paramètres (f=1,3 et n=1,9) dans la formule de Smakula pour d'autres études, l'efficacité obtenue dans le cas de l'irradiation à l'U 410 MeV par Canut et al. [43] et pour le Xe 90 MeV de Kabir et al. [133] est d'environ 5%. De plus, cette méthode a été réalisée en reprenant les données de Epie et al. [134] pour des irradiations à l'Ar 170 keV et une efficacité de 3% environ est obtenue. Toutefois, il convient de noter que la valeur à saturation n'est pas identique à celle obtenue pour le Kr 74 MeV (48 at^{-1} contre 811 at^{-1}), alors que cette dernière devrait, à priori, être indépendante des conditions d'irradiation. Toutefois, comme dans le cas des alliages $Al_xGa_{1-x}N$, le taux d'impuretés initial pourrait jouer un rôle dans cette valeur à saturation. Par ailleurs, la quantité de matière amorphe générée lors de l'irradiation engendre certainement des différences selon les conditions d'irradiation. Il apparaît cependant assez nettement ici, qu'une partie seulement (quelques %) des déplacements induits entraine la création de centres F stables.

Annexe F

Spectres d'absorption dans les alliages

Cette annexe reporte des exemples de spectres d'absorption optique avant et après irradiation au Xe 92 MeV dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ pour x=0,1 ;0,3 ;0,65 et 0,8 respectivement en figures F.1, F.2, F.3 et F.4.

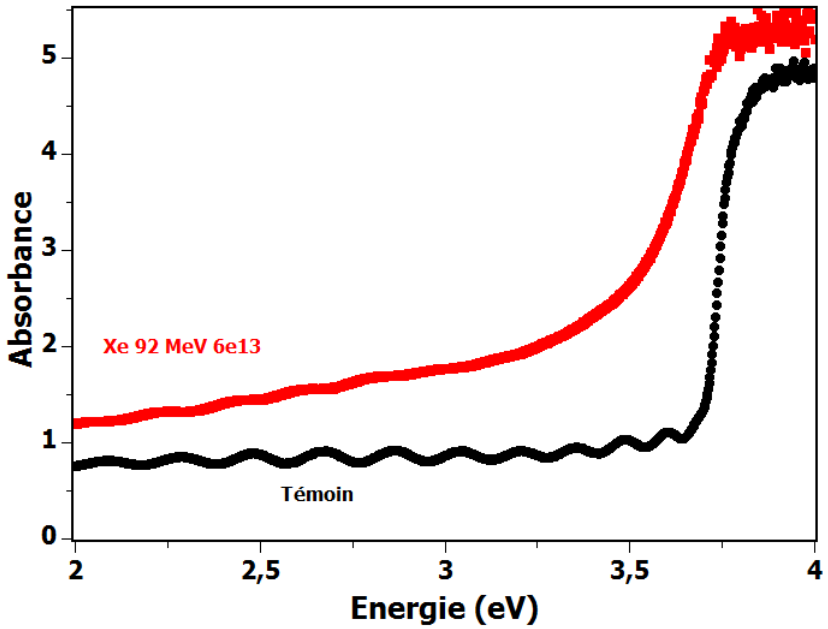

FIGURE F.1 – Spectres d'absorption optique de l'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ avant et après irradiation au Xe 92 MeV à une fluence de $6x10^{13}$ ions/cm^2. Aucune bande d'absorption n'est observée ici.

Il est possible de voir sur certaines compositions la présence de bande d'absorption tandis que pour l'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ et l'$Al_{0,3}Ga_{0,7}N$, aucune n'est observée, même à très forte fluence. En ce qui concerne la composition $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$, il est notamment visible que la bande présente deux contributions. Ces deux contributions avaient été également repor-

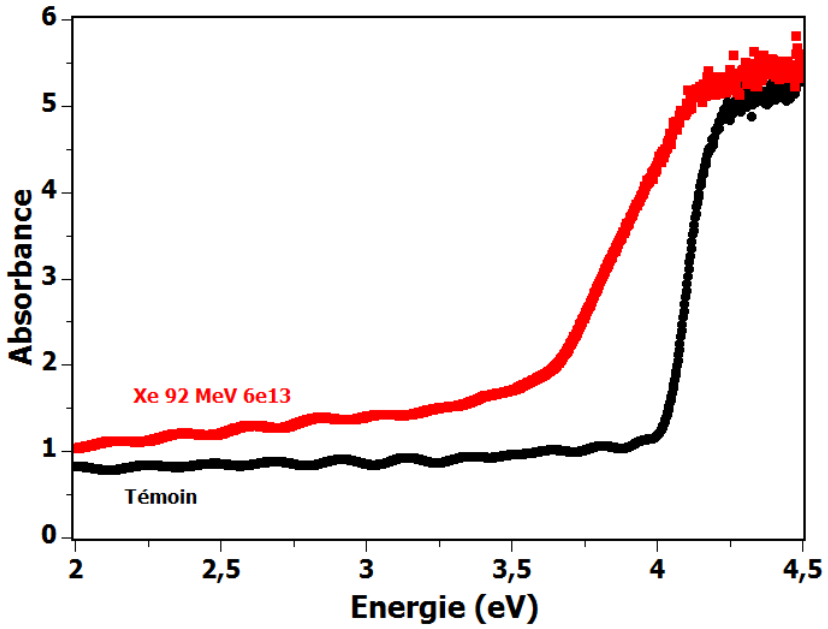

FIGURE F.2 – Spectres d'absorption optique de l'$Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ avant et après irradiation au Xe 92 MeV à une fluence de 6x10^{13} ions/cm^2. Aucune bande d'absorption n'est observée ici.

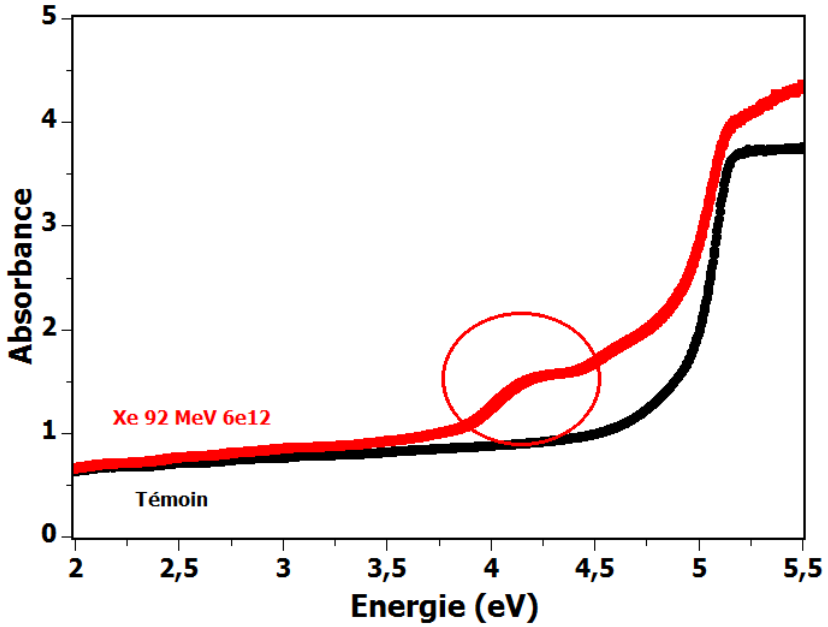

FIGURE F.3 – Spectres d'absorption optique de l'$Al_{0,65}Ga_{0,35}N$ avant et après irradiation au Xe 92 MeV à une fluence de 6x10^{12} ions/cm^2. Une bande d'absorption est observée après irradiation.

tées dans l'AlN et plusieurs alliages [41]. Par soucis de cohérence avec ce qui avait été effectué dans l'AlN durant la thèse de M.Sall [37], l'ensemble de la bande a été modélisé

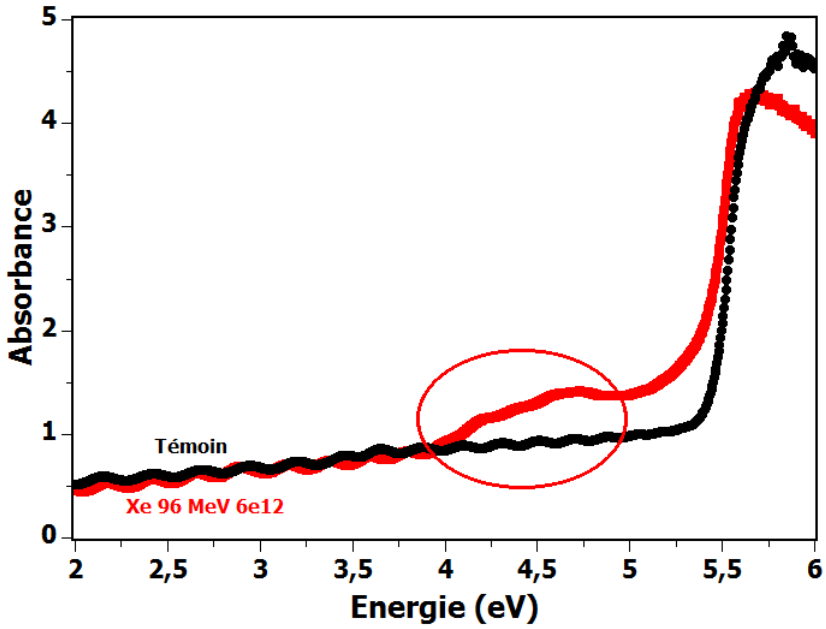

FIGURE F.4 – Spectres d'absorption optique de l'$Al_{0,8}Ga_{0,2}N$ avant et après irradiation au Xe 96 MeV à une fluence de $6x10^{12}$ ions/cm^2. Une bande d'absorption est observée après irradiation.

en prenant en compte ces deux contributions, et l'aire de la bande correspond donc à la somme des aires de ces dernières.

Les positions des bandes sont ensuite indiquées en figure 5.7. La valeur reportée pour l'$Al_{0,8}Ga_{0,2}N$ correspond à la position de la contribution présentant la plus haute énergie. Ces modélisations, permettant d'obtenir la position ainsi que les aires des bandes, a été réalisé à l'aide du logiciel Fityk. L'étude détaillée concernant la nature de ces défauts ponctuels ainsi que leur mécanismes de formation est présente en chapitre 5.

Liste des tableaux

1.1 Propriétés des substrats envisagés pour l'épitaxie de couches minces de GaN [10]. 11

1.2 Quelques propriétés des semiconducteurs nitrures. Les valeurs pour d'autres semiconducteurs sont indiquées à titre de comparaison. 14

2.1 Conditions expérimentales dans le GaN. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S_e indiqué correspond à la valeur à l'entrée. Les énergies indiquées avec une * ont été obtenues en insérant un dégradeur (feuille d'aluminium d'épaisseur choisie) à la surface des échantillons 47

2.2 Conditions expérimentales dans l'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S_e indiqué correspond à la valeur à l'entrée. 47

2.3 Conditions expérimentales dans l'$Al_{0,3}Ga_{0,7}N$. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S_e indiqué correspond à la valeur à l'entrée. 47

2.4 Conditions expérimentales dans l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S_e indiqué correspond à la valeur à l'entrée. 47

2.5 Conditions expérimentales dans l'$Al_{0,65}Ga_{0,35}N$. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S_e indiqué correspond à la valeur à l'entrée. 48

2.6 Conditions expérimentales dans l'$Al_{0,80}Ga_{0,20}N$. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le code SRIM 2008. Le S_e indiqué correspond à la valeur à l'entrée. 48

2.7 Critère de visibilité des dislocations pour le cas des nitrures. Les dislocations seront allumées lorsque g.b≠0. 59

4.1 Valeurs des contraintes de compression biaxiales obtenues dans le GaN irradié à l'U 106 MeV à différentes fluences. Les valeurs diffèrent suivant la méthode d'estimation (DRX ou spectroscopie Raman), mais restent de l'ordre du GPa. 122

5.1 Conditions d'irradiation dans l'AlN. Ces grandeurs ont été calculées via le code SRIM. 141

Table des figures

1.1 Représentation schématique des bandes dans un solide : (a) cas d'un métal, (b) cas d'un semiconducteur et (c) cas d'un isolant. 7

1.2 Transition électronique dans le cas d'un semiconducteur (a) à gap indirect et (b) à gap direct. 8

1.3 Lors du dopage dans les semiconducteurs, de nouveaux niveaux d'énergie sont créés dans la bande interdite. Ces transitions électroniques peuvent être activées. Ici (a) représente le cas d'un dopage de type n et (b) le cas d'un dopage de type p. 8

1.4 Maille élémentaire de la structure wurtzite. Du fait du caractère relativement ionique de la liaison chimique dans ces composés, les cations Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, d'une part et l'anion N^{3-} d'autre part sont considérés. . . . 11

1.5 Largeur de la bande interdite en fonction du paramètre de maille c pour les semiconducteurs nitrures. Ces valeurs sont valables à température ambiante. 13

1.6 Pertes d'énergie nucléaire (S_n) et électronique (S_e) en fonction de la vitesse du projectile. Ici le cas de l'ion ^{129}Xe dans le GaN. Les domaines couverts par les lignes d'irradiation IRRSUD et SME sont également indiqués. Les chiffres entre parenthèses font références aux différents régimes de vitesse des projectiles. 16

1.7 Fluence seuil d'amorphisation de différents semiconducteurs après bombardement au Si 100 keV [35]. Les nitrures, et particulièrement l'AlN, présentent un fort recuit dynamique indiquant une très grande résistance à l'amorphisation induite par les collisions élastiques. 24

1.8 Section efficace d'endommagement P en fonction de la constante de force de la liaison f, lors de l'implantation d'ions Ar 200 keV pour différents semiconducteurs à 15K [36]. 24

1.9 Spectre d'absorption optique de l'AlN/saphir obtenu après irradiation au Pb 116 MeV à 7x10^{12} ions/cm^2. 25

1.10 Profil de recuit de la bande d'absorption dans l'AlN irradié au GANIL ainsi que dans les alliages $Al_{0,6}Ga0,4$ irradiés aux protons. 26

1.11 (a) Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,7 eV dans l'AlN pour différents projectiles en fonction du taux de dpa induit. (b) Evolution du paramètre de synergie β en fonction du S_e des ions incidents (k est considéré comme une constante ne dépendant pas du type d'irradiation). 27

1.12 Cliché MET (section transverse) de l'AlN irradié au Pb 930 MeV (2x10^{11}ions/cm^2). Les traces d'ions sont visibles dans le substrat de saphir, mais aucune n'est observée dans l'AlN. Les "lignes" sombres observables sur la partie AlN sont des dislocations natives. 29

1.13 Cliché MET à haute résolution (image en section plane) de l'AlN irradié avec des fullerènes C_{60} de 40 MeV avec une fluence de 10^{11}ions/cm^2 . . 30

1.14 Cliché MET (section transverse) d'un échantillon d'AlN irradié au Pb 104 MeV à une fluence de 4x10^{14}ions/cm^2. Mise en évidence de la montée des dislocations de type c. 31

1.15 Cliché MET en champ sombre/clair (gauche/droite) d'un échantillon d'AlN irradié au Kr 24 MeV à une fluence de 8x10^{14}ions/cm^2. 31

1.16 Spectres RBS-c du GaN implanté à l'Au 300 keV à température ambiante. Les fluences sont indiquées pour chaque spectre, sur la figure, en ions/cm^2 [21]. 32

1.17 Clichés MET du GaN après irradiation à l'Au 2 MeV à des fluences de (a) 5x10^{15}ions/cm^2 (b) 1x10^{16}ions/cm^2 (c) 3x10^{16}ions/cm^2 [53]. 33

1.18 Cliché MET en faisceau faible (g=-2110) d'un échantillon de GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de 5x10^{11}ions/cm^2. Les traces apparaissent uniquement sur les permiers 2-2,5 microns. Le S_e à cette profondeur est autour de 15-18 keV/nm. 34

1.19 Cliché MET en champ clair avec (a) g=0002 et (b) g=1-100, du GaN irradié à l'Au 200 MeV à une fluence de 2x10^{11}ions/cm^2 [54]. 35

1.20 (a) Image MET en champ clair (g=0002) du GaN irradié à l'Au 200 MeV à une fluence de 1x10^{13}ions/cm^2 et (b) cliché HR de la zone proche de la surface [54]. 36

1.21 Images AFM obtenues après irradiation du GaN en incidence rasante par des ions (a) Kr 74 MeV (S_e= 17keV/nm), (b) Xe 92 MeV (S_e=22,5 keV/nm), (c) Pb 104 MeV (S_e=24 keV/nm), et image TEM (section plane) après irradiation en incidence normale au (d) Pb 132 MeV (S_e=28,3 keV/nm) [56]. 37

1.22 Désodre relatif en fonction de la dose pour différents alliages irradiés à l'Au 300 keV à 300K [66]. 39

1.23 Endommagement relatif pour le pic en profondeur pour différents alliages, implantés aux ions Ar 200 keV en (a) échelle logarithmique et (b) en échelle linéaire [67]. 40

1.24 Taux de dpa nécessaire pour produire, après irradiation à l'Ar 300keV, un endommagement relatif de 30% en fonction de la fraction molaire d'Al [67]. 41

1.25 Spectre d'absorption optique à 10K pour différents alliages $Al_xGa_{1-x}N$ irradiés aux protons [41]. 42

1.26 Position de la bande d'absorption présente dans les différents alliages après irradiation E(V_N). L'évolution du gap (E_g) est également reportée [41]. 43

2.1 Schéma de l'installation du GANIL. Les lignes IRRSUD et SME (utilisées durant ces travaux), sont indiquées ici). 46

2.2 Variation, en fonction de la profondeur, des pouvoirs d'arrêt électronique S_e et nucléaire S_n dans le GaN/Saphir irradié au Pb 104 MeV. La variation du pouvoir d'arrêt électronique est relativement inhomogène au sein de la couche de GaN. 49

2.3 Photographie de la ligne d'irradiation IRRSUD avec le montage CASIMIR en ligne, permettant ici de réaliser des mesures d'absorption optique in-situ (de manière séquentielle) à 15 K. 50

2.4 Dispositif CASIMIR composé de la tête cryogénique où l'échantillon est disposé. Une simple rotation de 90° de cette dernière permet de passer de la position d'irradiation à la position de caractérisation par spectroscopie d'absorption optique. 51

2.5 Tracés de Tauc pour des échantillons de GaN témoin, et irradié à l'U 106 MeV à des fluences de $5x10^{12}$ ions/cm^2 et $1x10^{13}$ ions/cm^2 respectivement. L'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses donne la valeur du gap optique de l'échantillon. 52

2.6 Description de l'effet Raman. (a) Le rayonnement total diffusé est constitué de trois raies d'émission : la diffusion Rayleigh (sans changement de fréquence), et les diffusions Raman Stokes et Anti-Stokes. (b) La diffusion Raman Stokes est plus probable car le niveau fondamental est, à température ambiante, le plus peuplé. 55

2.7 Schéma des différents types d'interaction pouvant avoir lieu entre un faisceau d'électrons du MET et la matière. 57

2.8 Schéma montrant les différents éléments composant la colonne d'un Microscope Electronique en Transmission (MET). 58

3.1 Epaisseur des différentes couches pour les wafers (a) d'AlN, (b) de GaN et (c) d'$Al_xGa_{1-x}N$ (les échelles ne sont pas respectées sur ce schéma). . 62

3.2 Spectre d'absorption optique de l'AlN déposé sur saphir à 15 K. 63

3.3 Spectre de diffusion Raman de l'AlN déposé sur saphir. 63

3.4 Clichés MET en champ sombre en faisceau faible sur un échantillon d'AlN (ST) non-irradié suivant (a) g=0002 et (b) g=01-10. 64

3.5 Spectre d'absorption optique du GaN déposé sur saphir à 15K. 65

3.6 Spectre de diffusion Raman du GaN/saphir. 66

3.7 (a) Clichés MET en ST d'un échantillon de GaN témoin et (b) mise en évidence de la présence de dislocations (ici de type coin et mixte) sur un cliché en champ sombre réalisé en faisceau faible (g=2-1-10). 66

3.8 Caractérisations de la surface du GaN témoin par AFM. Les zones visualisées sont de (a)10x10 μm^2 et (b) 15x15μm^2. 67

3.9 Spectres d'absorption des différents alliages $Al_xGa_{1-x}N$ utilisés. 68

3.10 Analyses MET (ST) effectuées sur l'alliage $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ en faisceau faible avec (a) et (b) g=0002 (champ clair et champ sombre respectivement), (c) g=2-1-10 et (d) g=01-10. 69

3.11 Spectres de diffusion Raman des différents alliages $Al_xGa_{1-x}N$ utilisés. . 70

4.1 Echantillons de GaN/saphir après irradiation au Pb 104 MeV à différentes fluences (indiquées en ions/cm^2). Un changement de couleur est perceptible. 73

4.2 Spectres d'absorption optique du GaN irradié au Kr 74 MeV à différentes fluences indiquées sur la figure en ions/cm^2. 74

4.3 Spectres d'absorption optique du GaN irradié à l'Eu 300 keV à différentes fluences indiquées sur la figure en ions/cm^2. 75

4.4 Spectres d'absorption optique du GaN irradié à l'U 1119 MeV à différentes fluences indiquées sur la figure en ions/cm^2. 76

4.5 Description de la méthode pour modéliser la bande d'absorption dans le GaN à partir des spectres, à l'aide du logiciel Fityk : (a) montre la construction de la ligne de base et (b) la modélisation de la bande par une gaussienne (les franges d'interférences n'influencent pas de manière significative l'évaluation de l'aire de la bande, ces dernières sont donc négligées). 77

4.6 Clichés MET en ST d'échantillons de GaN irradiés à 1x10^{12}ions/cm^2 au Xe 58 MeV, visualisés selon (a) g=01-10 et (b) en axe de zone -2110. Les traces sont très discontinues et observées seulement sur quelques dizaines de nanomètres sous la surface, indiquant que le seuil de création est proche du S_e de ces ions à l'entrée dans le GaN. 78

4.7 Clichés MET (g=01-10) en ST d'échantillons de GaN irradiés à 1x10^{12}ions/cm^2 au Xe 92 MeV à différents grandissements. 79

4.8 Clichés MET en mode faisceau faible (g=01-10) en ST du GaN irradié au Xe 92 MeV à une fluence de 5x10^{13}ions/cm^2 visualisés en (a) champ clair et en (b) champ sombre. Les traces sont visibles jusqu'a une profondeur d'environ 2 μm. 80

4.9 Cliché MET en ST d'un échantillon de GaN irradié au Xe 58 MeV à une fluence de 5x10^{13} ions/cm^2. Il est possible de voir une zone présentant beaucoup de défauts d'une épaisseur d'environ 450 nm. 81

4.10 Evolution du S_e en fonction de la profondeur dans le GaN pour le Xe 58 MeV, le Xe 92 MeV et l'U 106 MeV. Pour le Xe 58 MeV, il est possible d'observer la formation de traces sur une épaisseur de 450 nm, tandis que ces dernières sont observées sur une profondeur d'environ 2 μm pour les deux autres. Ceci permet d'établir que le seuil de création de traces se situe autour de 17 keV/nm dans le GaN. 81

4.11 Cliché MET en ST (g=2-1-10) d'un échantillon de GaN irradié à l'Ar 35 MeV à une fluence de 2x10^{14} ions/cm^2. Les lignes noires sur la figure correspondent à des franges, dues à une désorientation de l'échantillon, engendrées par la préparation FIB. 82

4.12 Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon de GaN irradié au Pb 850 MeV à une fluence de 3x10^{11} ions/cm^2 en faisceau faible en champ clair selon les directions (a) g=0002 (b) g=01-10 et (d) g=2-1-10 et en champ sombre selon (d) g=01-10. Ces images confirment par ailleurs que les traces sont plus visibles en g=01-10 et en g=2-1-10 à cause de la présence de contraintes de compression dans le plan de base. 84

4.13 Clichés STEM HAADF du GaN irradié au Pb 850 MeV à une fluence de 3x10^{11}ions/cm^2 (image en SP, selon l'axe de zone 0002). Les traces sont composées d'un cœur de quelques nm (visible en noir) avec une couronne au niveau du pourtour (en plus clair). 85

4.14 Formation d'un cratère en surface, au niveau du cœur d'une trace d'ion et de "bourrelets" au niveau du pourtour. Un phénomène de ce type engendre un contraste d'épaisseur au niveau de l'échantillon et pourrait expliquer les observations en section plane en mode HAADF au niveau des traces d'ions dans le GaN. 85

4.15 Cliché STEM HAADF du GaN irradié au Pb 850 MeV, induisant des traces continues, à une fluence de 3x10^{11}ions/cm^2 (image en SP, selon l'axe de zone 0002). Les traces comportent un cœur cristallin de quelques nm (visible en noir) avec un contour plus clair. Il est également intéressant de noter que ce contour est aussi un peu plus clair que la matrice de GaN. 86

4.16 (a) Observation d'une trace d'ion contenant seulement de petites fractions de matière amorphe sur une zone relativement épaisse, il sera difficile dans ce cas de mettre en évidence cette partie, tandis que dans le cas de certaines observations en zone très mince (b), les traces peuvent apparaitre amorphes. 87

4.17 Images HR en SP d'un échantillon de GaN irradié au Pb 850 MeV à une fluence de 5x10^{11}ions/cm^2. En zone mince, les traces apparaissent amorphes. 87

4.18 Image MET HR en SP montrant des traces d'ions amorphes, les traces présentent toutes le même diamètre, contrairement aux clichés du GaN, présentés en figure 4.17. 88

4.19 Clichés MET HR en ST (axe de zone 2-1-10) sur du GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de 1x10^{13}ions/cm^2 pour deux grandissements différents. Le matériau conserve son caractère cristallin. 88

4.20 Cliché MET (g=0002) sur du GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de 5x10^{13}ions/cm^2 (image en ST). Le matériau est fortement perturbé par des contraintes et/ou des défauts structuraux (présence de beaucoup de "black dots"). Toutefois la figure de diffraction en haut à gauche de l'image montre que ce dernier est toujours cristallisé. 89

4.21 Cliché MET HR en ST (axe de zone 2-1-10) sur du GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de 5x10^{13}ions/cm^2. Le matériau conserve bien son caractère cristallin malgré la forte fluence correspondant à 8 recouvrements des impacts d'ions. 90

4.22 Cliché STEM HAADF en SP (selon l'axe de zone 0002) sur du GaN irradié au Pb 850 MeV à une fluence de 3x10^{11}ions/cm^2. Les profils EDX effectués au niveau d'une trace (ligne "spectrum image" sur le cliché) pour le gallium et l'azote sont également reportés sur cette figure. . . . 91

4.23 Cartographies EDX effectuées au niveau de 2 traces d'ion. L'image initiale est représentée en (a), tandis que les cartographies sur l'élément Ga et l'élément N sont présentées respectivement en (b) et (c). Les images résultent d'un balayage du faisceau sur une surface définie par 256x256 pixels. L'intensité des pixels est fonction du nombre de coups reçu par le détecteur durant une acquisition de 0,5 msec. 92

4.24 Analyse de l'intensité sur la cartographie chimique du Ga au niveau des traces d'ions. Cette analyse montre bien une plus grande quantité de gallium au bord des traces et une diminution au centre. 92

4.25 Clichés STEM HAADF du GaN irradié au Pb 850 MeV à une fluence de $3x10^{11}$ions/cm^2 (image en ST). Il y a également présence ici d'une zone appauvrie en matière au centre de la trace qui s'accompagne d'une zone enrichie au niveau du pourtour. 94

4.26 Clichés MET HR en ST (axe de zone 2-1-10) réalisés sur le GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de (a) $1x10^{13}$ ions/cm^2 et (b) $5x10^{13}$ ions/cm^2 . Mise en évidence d'une zone fortement endommagée proche de la surface dont l'épaisseur augmente avec la fluence. 95

4.27 Clichés MET HR en ST (axe de zone 2-1-10) réalisés sur le GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $5x10^{13}$ ions/cm^2. 95

4.28 Cartographies EFTEM réalisées en sélectionnant le seuil de l'élément Gallium (b) et celui de l'Azote (c). L'image initiale est visible en (a). Aucun contraste chimique significatif n'est visible ici. 96

4.29 Clichés AFM réalisés sur le GaN irradié à l'Ar 35 MeV à des fluences de (a) $1x10^{14}$ et (b) $2x10^{14}$ ions/cm^2. 97

4.30 Clichés AFM réalisés sur le GaN témoin (a) et après irradiation à l'U à des fluences de (b) $5x10^{12}$, (c) $1x10^{13}$ ions/cm^2 et (d) $5x10^{13}$ ions/cm^2. 98

4.31 Clichés AFM réalisés sur (a) du saphir [90] et (b) de l'AlN [91] après polissage mécanique. Il est possible de mettre en évidence la présence de lignes, dont la morphologie et la direction font penser à celles observées dans le GaN après irradiation. 99

4.32 Evolution de la rugosité R_q, en fonction de la fluence pour différents projectiles. 100

4.33 Image AFM du GaN irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $1x10^{14}$ ions/cm^2. La zone non irradiée est sur la gauche et celle irradiée sur la droite. Une mesure de section a été effectuée indiquant une marche de 2,5 μm, suggérant que la couche de GaN a été au moins en partie "détruite" lors de l'irradiation. 101

4.34 Cliché MET d'un échantillon de GaN irradié au Pb 104 MeV à une fluence de $5x10^{13}$ ions/cm^2. Des fissures sont observées dans la couche de GaN (ces expériences ont été réalisées sur un autre wafer de GaN). 102

4.35 Spectres Raman du GaN non-irradié et irradié à l'U 106 MeV à différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm^2. 103

4.36 Courbe de dispersion de phonon du GaN. Lorsqu'une rupture de symétrie de translation du réseau cristallin intervient, il est possible de relaxer les règles de sélection Raman et ainsi observer des états vibrationnels présentant un k$\neq$0. 104

4.37 Spectres de diffusion Raman du GaN irradié au Xe 92 MeV à une fluence $1x10^{13}$ions/cm^2 effectués avec un laser incident émettant à (a) 532 nm (laser vert) et (b) 633 nm (laser rouge). 106

4.38 Spectres de diffusion Raman du GaN irradié (a) à l'Ar 35 MeV avec une fluence de $1x10^{14}$ions/cm^2 et (b) au Xe 92 MeV avec une fluence de $1x10^{13}$ions/cm^2. 107

4.39 Evolution de la contrainte biaxiale induite par l'irradiation, mesurée grâce au déplacement du mode E_2 via la formule 4.1. 108

4.40 Diagrammes de diffraction de la raie 0004 du GaN, réalisés sur les échantillons irradiés à l'U 106 MeV à différentes fluences (indiquées en ions/cm^2). Les lignes pointillées indiquent la déformation maximale concernant le paramètre *c*. 109

4.41 Evolution de la contrainte de compression biaxiale induite par l'irradiation à l'U 106 MeV en fonction de la fluence. 111

4.42 Diagrammes de diffraction de la raie 0004 du GaN réalisés sur les échantillons irradiés à l'Ar 35 MeV et à l'U 106 MeV à différentes fluences (indiquées en ions/cm^2). 112

4.43 Evolution de l'aire (normalisée par l'épaisseur irradiée) de la bande d'absorption à 2,8 eV dans le GaN en fonction de la fluence pour différents projectiles. 113

4.44 Evolution de l'aire (normalisée par l'épaisseur irradiée) de la bande d'absorption à 2,8 eV dans le GaN en fonction de la dose électronique déposée pour différentes conditions d'irradiation. Les symboles utilisés sont les mêmes que dans la figure 4.43. 114

4.45 Evolution de l'aire (normalisée par l'épaisseur irradiée) de la bande d'absorption à 2,8 eV dans le GaN en fonction du taux de dpa moyen produit dans la couche irradiée. Les symboles utilisés sont les mêmes que dans la figure 4.43. 116

4.46 Evolution de l'aire (normalisée par l'aire initiale) de la bande d'absorption à 2,8 eV en fonction de la température de recuit (15 minutes à chaque température) pour un échantillon de GaN irradié au Xe 30 MeV à 8x10^{12} ions/cm^2. 117

4.47 Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption en fonction de la température pour un échantillon de GaN irradié au Xe 30 MeV à 8x10^{12} ions/cm^2. La ligne correspond à la modélisation de cette évolution via la formule 4.6. 118

4.48 Spectres Raman de l'échantillon de GaN irradié au Xe 30 MeV à une fluence de 8x10^{12} ions/cm^2 (a) avant et (b) après recuit à 700K. 119

4.49 Spectres Raman du GaN irradié aux ions (a) Xe 58 MeV et (b) Xe 92 MeV à la même fluence (5x10^{13} ions/cm^2). 120

4.50 Spectres Raman du GaN irradié aux ions (a) Xe 92 MeV et à (b) l'U 106 MeV à la même fluence (5x10^{12} ions/cm^2). 121

4.51 Evolution du gap optique du GaN en fonction de la fluence pour différents projectiles. 124

4.52 Cliché MET (champ sombre avec g=01-10) en ST d'un échantillon de GaN irradié au Xe 92 MeV à une fluence de 5x10^{13} ions/cm^2. 125

4.53 Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes. Le désordre engendre la formation d'états localisés (en queue de bande) proches de la bande de conduction et de valence. 126

5.1 Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon d'$Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ irradié au Pb 850 MeV à une fluence de 3x10^{11} ions/cm^2 en faisceau faible en champ clair selon la direction g=01-10 (a). Pour le cliché (b) l'image est selon g=0002 mais l'image est sous focalisée afin de mieux observer les contrastes de Fresnel, dus à la présence de petites poches de densité différente dans la trace. 130

5.2 Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon d'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ irradié au Pb 850 MeV à une fluence de 3x10^{11} ions/cm^2 en faisceau faible en champ sombre selon les directions (a) g=01-10 et (b) g=2-1-10. 131

5.3 Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon d'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ irradié au Pb 100 MeV à une fluence de 3,5x10^{13} ions/cm^2. (a) et (c) sont réalisés en champ sombre, tandis que (b) et (d) sont en champ clair (faisceau faible selon g=0002 pour chaque cliché). 132

5.4 Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon d'$Al_{0,7}Ga_{0,3}N$ irradié au Pb 100 MeV à une fluence de 4x10^{13} ions/cm^2 en (a) champ clair et en (b) champ sombre (faisceau faible selon g=0002 pour chaque cliché). . . 133

5.5 Clichés MET en ST réalisés sur un échantillon d'$Al_{0,8}Ga_{0,2}N$ irradié à l'U 78 MeV à une fluence de 4x10^{14} ions/cm^2. (a) (b) et (c) sont réalisés en champs clair, tandis que (d) est en champ sombre (faisceau faible selon g=0002 pour chaque cliché). 134

5.6 Spectres d'absorption optique de l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ (a) avant et après irradiation au Xe 92 MeV à (b) 1x10^{13} et (c) 6x10^{13}ions/cm^2. 135

5.7 Position de la bande d'absorption, relative aux défauts complexes absorbants autour de 4 eV, en fonction de la composition (la ligne continue est une régression linéaire). Les valeurs de gap pour ces compositions (obtenues sur les échantillons non-irradiés) sont également reportées sur cette figure (la ligne continue correspond à la modélisation suivant l'équation 5.1). 136

5.8 Spectre d'absorption optique de l'AlN après irradiation dans différentes conditions d'irradiations indiquées sur la figure. 141

5.9 Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,07 eV en fonction de la fluence pour différents ions dans l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$. 143

5.10 Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,07 eV en fonction de la dose électronique déposée pour différents ions dans l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$. 144

5.11 Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,07 eV en fonction du taux de dpa introduit pour différents ions dans l'$Al_{0,5}Ga_{0,5}N$. Les lignes continues sont issues des modélisations, effectuées par la formule 5.7. . 145

5.12 Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,16 eV en fonction du taux de dpa introduit pour différents ions dans l'$Al_{0,65}Ga_{0,35}N$. Les lignes continues sont issues des modélisations, effectuées par la formule 5.7. . 147

5.13 Evolution de l'aire de la bande d'absorption à 4,46 eV en fonction du taux de dpa introduit pour différents ions dans l'$Al_{0,8}Ga_{0,2}N$. Les lignes continues sont issues des modélisations, effectuées par la formule 5.7 . . 147

5.14 Evolution du paramètre de synergie β en fonction du S_e (à l'entrée) pour différents projectiles. La ligne pointillée est ici simplement tracée pour guider les yeux. 148

5.15 Positions des bandes d'absorption relatives aux monolacunes (à 2,8 eV et 3,4 eV dans le GaN et l'AlN respectivement) et aux défauts complexes (entre 4 et 4,7 eV dans les alliages) en fonction de la composition (les lignes continues sont des régressions linéaires). Les valeurs de gap pour ces compositions (obtenues sur les échantillons non-irradiés) sont également reportées sur cette figure (la ligne continue correspond à la modélisation suivant l'équation 5.1). 149

A.1 Principe du réglage de la position du faisceau. 160

A.2 Positionnement des fentes et de la cage de Faraday lors de l'étalonnage du faisceau. 161

B.1 Protocole opératoire pour réaliser des lames minces en section transverse pour l'observation au MET : (a) réalisation de la fourchette et amincissement, (b) perçage au PIPS. 163

B.2 (a) La zone d'intérêt sur l'échantillon est découpée par le faisceau d'ions Ga du FIB.(b) Celle-ci peut-être manipulée à l'aide de "l'easylift". . . . 165

B.3 Exemple d'une lame après l'étape d'amincissement selon (a) la vue du dessus par rapport au plan de base du GaN et (b) en section transverse. 166

C.1 Spectre d'absorption d'un échantillon de GaN témoin et irradié à l'U 106 MeV à une fluence de $5x10^{12}$ion/cm^2. En ajoutant au spectre de l'échantillon témoin la contribution du phénomène de diffusion engendrée par les traces d'ions, le spectre est très peu modifié. 168

D.1 Courbe de charge et de décharge obtenues par nano-indentation sur le GaN témoin et irradié à l'U 106 MeV à différentes fluences. La figure en insertion met en évidence la présence de pop-in sur l'échantillon non irradié. 170

D.2 Evolution du module d'élasticité E du GaN avant et après irradiation à l'U 106 MeV en fonction de la fluence. Ces valeurs ont été obtenues à partir des courbes de chargement. 172

D.3 Evolution de la dureté H du GaN avant et après irradiation à l'U 106 MeV en fonction de la fluence. Ces valeurs ont été obtenues à partir des courbes de chargement. 173

D.4 Images AFM de la trace résiduelle créée par l'indentation (pour une profondeur de pénétration de 1μm) sur un échantillon de GaN vierge et irradié à l'U 106 MeV à une fluence de 1x10^{13} ions/cm^2. Les profils extraits sont également représentés. 174

E.1 Spectres d'absorption optique du saphir obtenus avant et après irradiation au Kr 74 MeV à différentes fluences, indiquées en ions/cm^2. 175

E.2 Densité de centre F produits (N_F) dans le saphir sous irradiation au Kr 74 MeV en fonction de la fluence. La ligne rouge correspond à la modélisation selon l'équation E.3. 177

F.1 Spectres d'absorption optique de l'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ avant et après irradiation au Xe 92 MeV à une fluence de 6x10^{13} ions/cm^2. Aucune bande d'absorption n'est observée ici. 179

F.2 Spectres d'absorption optique de l'$Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ avant et après irradiation au Xe 92 MeV à une fluence de 6x10^{13} ions/cm^2. Aucune bande d'absorption n'est observée ici. 180

F.3 Spectres d'absorption optique de l'$Al_{0,65}Ga_{0,35}N$ avant et après irradiation au Xe 92 MeV à une fluence de 6x10^{12} ions/cm^2. Une bande d'absorption est observée après irradiation. 180

F.4 Spectres d'absorption optique de l'$Al_{0,8}Ga_{0,2}N$ avant et après irradiation au Xe 96 MeV à une fluence de $6x10^{12}$ ions/cm^2. Une bande d'absorption est observée après irradiation. 181

Bibliographie

[1] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, Hoboken, NJ, 8th ed edition, 2005.

[2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.

[3] Z. Georges and X. De Logivière, Techniques de l'ingénieur, In 18 (2011).

[4] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Applied Physics Letters **48**, 353 (1986).

[5] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Japanese Journal of Applied Physics **28**, L2112 (1989).

[6] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, Japanese Journal of Applied Physics **31**, L139 (1992).

[7] F. A. Ponce and D. P. Bour, Nature **386**, 351 (1997).

[8] D. G. Zhao, S. J. Xu, M. H. Xie, S. Y. Tong, and H. Yang, Applied Physics Letters **83**, 677 (2003).

[9] Y. Honda, Y. Kuroiwa, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, Applied Physics Letters **80**, 222 (2002).

[10] B. Gil, editor, *Group III nitride semiconductor compounds : physics and applications*, Number 6 in Series on semiconductor science and technology, Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford : New York, 1998.

[11] G. Fasol, Science **272**, 1751 (1996).

[12] H. Xing et al., Journal of Physics : Condensed Matter **13**, 7139 (2001).

[13] E. Munoz et al., Journal of Physics : Condensed Matter **13**, 7115 (2001).

[14] S. Strite, Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures **10**, 1237 (1992).

[15] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, and F. Ren, Journal of Applied Physics **86**, 1 (1999).

[16] C. J. Shen, J. M. Greenberg, W. A. Schutte, and E. F. van Dishoeck, Astronomy and Astrophysics **415**, 203 (2004).

[17] W. Portugal, S. Pilling, P. Boduch, H. Rothard, and D. P. P. Andrade, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society **441**, 3209 (2014).

[18] J. Grant et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **546**, 213 (2005).

[19] K.-a. Son et al., Nanoscience and Nanotechnology Letters **2**, 89 (2010).

[20] D.-H. Lien et al., Nano Energy **11**, 104 (2015).

[21] S. Kucheyev, J. Williams, and S. Pearton, Materials Science and Engineering : R : Reports **33**, 51 (2001).

[22] Institut national des sciences et techniques nucléaires (France) and C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire (Génie atomique)*, EDP Sciences, 2004.

[23] E. Balanzat and S. Bouffard, Solid State Phenomena **30-31**, 7 (1992).

[24] J. Lindhard and M. Scharff, Physical Review **124**, 128 (1961).

[25] G. H. Kinchin and R. S. Pease, Reports on Progress in Physics **18**, 1 (1955).

[26] M. Norgett, M. Robinson, and I. Torrens, Nuclear Engineering and Design **33**, 50 (1975).

[27] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler, *SRIM : the stopping and range of ions in matter*, SRIM Co, Chester, Md, 2008.

[28] R. Stoller et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **310**, 75 (2013).

[29] R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, and E. L. Hubbard, Physical Review **156**, 353 (1967).

[30] Z. G. Wang, C. Dufour, E. Paumier, and M. Toulemonde, Journal of Physics : Condensed Matter **6**, 6733 (1994).

[31] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, and E. Paumier, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **166-167**, 903 (2000).

[32] M. Sall et al., Journal of Materials Science **50**, 5214 (2015).

[33] S. O. Kucheyev et al., Journal of Applied Physics **92**, 3554 (2002).

[34] K. Lorenz et al., Journal of Applied Physics **107**, 023525 (2010).

[35] J. Williams, Materials Science and Engineering : A **253**, 8 (1998).

[36] E. Wendler and W. Wesch, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **242**, 562 (2006).

[37] M. Sall, *High energy ion irradiated III-N semiconductors (AlN, GaN, InN) : study of point defect and extended defect creation*, PhD thesis, Université de Caen, 2013.

[38] K. Atobe, M. Honda, N. Fukuoka, M. Okada, and M. Nakagawa, Japanese Journal of Applied Physics **29**, 150 (1990).

[39] J.-M. Maki et al., Physical Review B **84** (2011).

[40] Q. Yan, A. Janotti, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle, Applied Physics Letters **105**, 111104 (2014).

[41] Q. Zhou, M. O. Manasreh, M. Pophristic, S. Guo, and I. T. Ferguson, Applied Physics Letters **79**, 2901 (2001).

[42] R. Collazo et al., Applied Physics Letters **100**, 191914 (2012).

[43] B. Canut et al., Physical Review B **51**, 12194 (1995).

[44] M. Sall et al., EPL (Europhysics Letters) **102**, 26002 (2013).

[45] A. Iwase, S. Sasaki, T. Iwata, and T. Nihira, Physical Review Letters **58**, 2450 (1987).

[46] A. Benyagoub and A. Audren, Journal of Applied Physics **106**, 083516 (2009).

[47] M. Levalois, P. Bogdanski, and M. Toulemonde, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **63**, 14 (1992).

[48] W. J. Weber et al., Scientific Reports **5**, 7726 (2015).

[49] P. Ruterana, M.-P. Chauvat, and K. Lorenz, Semiconductor Science and Technology **30**, 044004 (2015).

[50] K. Lorenz et al., Journal of Physics D : Applied Physics **42**, 165103 (2009).

[51] F.-Y. Lo et al., Journal of Applied Physics **116**, 043909 (2014).

[52] F. Gloux, T. Wojtowicz, P. Ruterana, K. Lorenz, and E. Alves, Journal of Applied Physics **100**, 073520 (2006).

[53] S. O. Kucheyev, J. S. Williams, J. Zou, C. Jagadish, and G. Li, Applied Physics Letters **77**, 3577 (2000).

[54] S. O. Kucheyev, Journal of Applied Physics **95**, 5360 (2004).

[55] P. Hu et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **372**, 29 (2016).

[56] S. Mansouri et al., Acta Electrotechnica **49**, 147 (2008).

[57] M. Karlusic et al., Journal of Physics D : Applied Physics **48**, 325304 (2015).

[58] G. Devaraju et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **269**, 890 (2011).

[59] V. S. Kumar et al., Semiconductor Science and Technology **22**, 511 (2007).

[60] N. Sathish et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **256**, 281 (2007).

[61] S. Suresh et al., Journal of Materials Science **46**, 1015 (2011).

[62] V. Suresh Kumar et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **244**, 145 (2006).

[63] J. Gou et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **307**, 89 (2013).

[64] P. Perumal, S. Ganaprakasam, and B. Krishnan, Japanese Journal of Applied Physics **43**, 4150 (2004).

[65] L. Lv et al., Microelectronics Reliability **51**, 2168 (2011).

[66] S. O. Kucheyev, Journal of Applied Physics **95**, 3048 (2004).

[67] D. N. Faye et al., The Journal of Physical Chemistry C **120**, 7277 (2016).

[68] L. Zhang et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **305**, 1 (2013).

[69] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, physica status solidi (b) **15**, 627 (1966).

[70] J. C. Manifacier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, Journal of Physics E : Scientific Instruments **9**, 1002 (1976).

[71] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, Physical Review Letters **56**, 930 (1986).

[72] C. Raman and K. Krishnan, Indian J. Phys. **2**, 399 (1928).

[73] H. Harima, Journal of Physics : Condensed Matter **14**, R967 (2002).

[74] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy a Textbook for Materials Science*, Springer US, Boston, MA, 1996.

[75] F. Louchet, Techniques de l'ingénieur P875 v1 (1988).

[76] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins : instrumentation et étude de la microstructure*, Hermes Science Publications : Lavoisier, Paris, 2006, OCLC : 237971909.

[77] Duboz, Techniques de l'ingenieur, E1995 v1 (1999).

[78] I. Ahmad, Journal of Applied Physics **95**, 1692 (2004).

[79] C. Kisielowski et al., Physical Review B **54**, 17745 (1996).

[80] P. Perlin et al., Applied Physics Letters **67**, 2524 (1995).

[81] R. Qhalid Fareed, S. Juodkazis, S. Chung, T. Sugahara, and S. Sakai, Materials Chemistry and Physics **64**, 260 (2000).

[82] J. G. Kim et al., Journal of Applied Physics **110**, 033511 (2011).

[83] A. Meftah et al., Physical Review B **48**, 920 (1993).

[84] Y. Morita et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **315**, 142 (2013).

[85] K. E. Sickafus et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **141**, 358 (1998).

[86] P. Kluth et al., Physical Review Letters **101** (2008).

[87] P. Mota–Santiago et al., EPJ Web of Conferences **91**, 00008 (2015).

[88] S. Takaki, K. Yasuda, T. Yamamoto, S. Matsumura, and N. Ishikawa, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **326**, 140 (2014).

[89] A. Ribet, Étude des défauts induits par irradiation dans le semi-conducteur nitrure de gallium., Rapport de stage de master 1, 2015.

[90] J. Cui et al., MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research **5** (2000).

[91] H. Helava et al., physica status solidi (c) **7**, 2115 (2010).

[92] Y. Wang, S. Liu, G. Peng, S. Zhou, and J. Xu, Journal of Crystal Growth **274**, 241 (2005).

[93] H. Deng, K. Endo, and K. Yamamura, Procedia CIRP **13**, 203 (2014).

[94] Y. Huaiyue et al., Journal of Semiconductors **30**, 023003 (2009).

[95] W. Limmer et al., Applied Physics Letters **72**, 2589 (1998).

[96] M. Katsikini, K. Papagelis, E. C. Paloura, and S. Ves, Journal of Applied Physics **94**, 4389 (2003).

[97] S. M. Basha, K. Asokan, P. Sangeetha, V. Ramakrishnan, and J. Kumar, Materials Chemistry and Physics **132**, 494 (2012).

[98] V. Y. Davydov et al., Physical Review B **58**, 12899 (1998).

[99] J. M. Zhang et al., Physical Review B **56**, 14399 (1997).

[100] N. Wieser et al., physica status solidi (b) **216**, 807 (1999).

[101] L. Zhang et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **307**, 60 (2013).

[102] V. Y. Davydov et al., Journal of Applied Physics **82**, 5097 (1997).

[103] A. Ribet, Etude du profil en profondeur des modifications induites par irradiation aux ions dans le saphir., Rapport de stage de master 2, 2016.

[104] M. A. Moram and M. E. Vickers, Reports on Progress in Physics **72**, 036502 (2009).

[105] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, Journal of Applied Physics **79**, 3343 (1996).

[106] K. M. Yu, physica status solidi (a) **206**, 1168 (2009).

[107] K. Saarinen, T. Suski, I. Grzegory, and D. C. Look, Physical Review B **64** (2001).

[108] P. Premchander et al., Physica B : Condensed Matter **376-377**, 507 (2006).

[109] J. Xu et al., Chemical Physics Letters **616-617**, 161 (2014).

[110] J.-M. Spaeth and H. Overhof, *Point Defects in Semiconductors and Insulators Determination of Atomic and Electronic Structure from Paramagnetic Hyperfine Interactions*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003.

[111] D. Bois and P. Pinard, Physical Review B **9**, 4171 (1974).

[112] Q. Zhou and M. O. Manasreh, Applied Physics Letters **80**, 2072 (2002).

[113] F. Linez et al., Journal of Raman Spectroscopy **43**, 939 (2012).

[114] F. Urbach, Physical Review **92**, 1324 (1953).

[115] A. Moustaghfir, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate.*, PhD thesis, Université de Clermont-Ferrand, 2004.

[116] R. C. Rai, Journal of Applied Physics **113**, 153508 (2013).

[117] S. J. Ikhmayies and R. N. Ahmad-Bitar, Journal of Materials Research and Technology **2**, 221 (2013).

[118] A. Al-Zhoubi and N. S. Al-Din, Optical Review **15**, 251 (2008).

[119] K. Yikiu, *Deposition and characterization of amorphous GaN thin films*, PhD thesis, Ohio University, 2002.

[120] W. Shan et al., Journal of Applied Physics **85**, 8505 (1999).

[121] S. P. Tamariz-Kaufmann, A. A. Valladares, A. Valladares, and R. Valladares, Journal of Non-Crystalline Solids **420**, 7 (2015).

[122] W. Walukiewicz, Physica B : Condensed Matter **302-303**, 123 (2001).

[123] S. X. Li et al., Applied Physics Letters **87**, 161905 (2005).

[124] F. Tuomisto, A. Pelli, K. M. Yu, W. Walukiewicz, and W. J. Schaff, Physical Review B **75** (2007).

[125] W. Walukiewicz et al., Journal of Physics D : Applied Physics **39**, R83 (2006).

[126] W. Walukiewicz, Applied Physics Letters **54**, 2094 (1989).

[127] G. A. Slack, L. J. Schowalter, D. Morelli, and J. A. Freitas, Journal of Crystal Growth **246**, 287 (2002).

[128] B. Hapke, *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 2 edition, 2011.

[129] C.-H. Tsai, S.-R. Jian, and J.-Y. Juang, Applied Surface Science **254**, 1997 (2008).

[130] R. Navamathavan et al., Materials Chemistry and Physics **99**, 410 (2006).

[131] W. Oliver and G. Pharr, Journal of Materials Research **19**, 3 (2004).

[132] B. D. Evans and M. Stapelbroek, Physical Review B **18**, 7089 (1978).

[133] A. Kabir, A. Meftah, J. Stoquert, M. Toulemonde, and I. Monnet, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **267**, 957 (2009).

[134] E. Epie, D. Wijesundera, B. Tilakaratne, Q. Chen, and W. Chu, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **371**, 303 (2016).

Liste des acronymes

AFM : Atomic Force Microscopy

ADM : Amphoteric Defect Model

C01 et C02 : Cyclotrons injecteurs 1 et 2

CD-ROM : Compact Disc - Read Only Memory

CASIMIR : Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules IRradiées

CEHMTI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

CIMAP : Centre de recherche sur les Ions, les MAtériaux et la Photonique

CRHEA : Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications

CRISMAT : laboratoire de CRIStallographie et et Sciences des MATériaux

CSM : Continuous Stiffness Measurement

CSS1 et CSS2 : Cyclotrons à Secteurs Séparés 1 et 2

DARS : Disorder-Activated Raman Scattering

DLTS : Deep Level Transient Spectroscopy

DOS : Density Of States

DRX : Diffraction des Rayons X

DVD : Digital Versatile Disc

ECR : Electron Cyclotron Resonance

EDX : Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

EFTEM : Energy Filtered Transmission Electron Microscopy

FEG : Field Emission Gun

FIB : Focused Ion Beam

FWHM : Full Width at Half Maximum

GANIL : Grand Accélérateur National d'Ions Lourds

HAADF : High Angle Annular Dark Field

HEMT : High Electron Mobility Transistor

HVPE : Hydride Vapour Phase Epitaxy

IR : Infrarouge

JUICE : JUpiter ICy moon Explorer

LAMIPS : LAboratoire de MIcroélectronique et Physique des Semiconducteurs

LATR : Laboratório de Aceleradores e Tecnologias da Radiação

LED : Light Emitting Diode (DEL en français)

LEEBI : Low-Energy Electron Beam Irradiation

MBE : Molecular Beam Epitaxy

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MEMS : Microelectromechanical systems

MET : Microscope Electronique en Transmission

MET HR : Microscope Electronique en Transmission à Haute Résolution

MOCVD : Metal Organic Chemical Vapour Deposition

PAS : Positron Annihilation Spectroscopy

PIPS : Precision Ion Polishing System

Primary Knock-on Atom

RBS-c : Rutherford Backscattering Spectrometry - channeling configuration

RT : Room Temperature

SAXS : Small-Angle X-ray Scattering

SME : Sortie Moyenne Energie

SP : Section Plane

SRIM : the Stopping and Range of Ions in Matter

ST : Section Transverse

STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy

UV : Ultraviolet

ZFE : Zone Fortement Endommagée

Résumé

Les semiconducteurs III-N sont des matériaux intéressants pour des applications optoélectroniques. Que ce soit lors de leur élaboration (modification des propriétés par implantation ionique) ou lors de leur potentielle utilisation en environnements extrêmes (par exemple l'espace), ils peuvent être confrontés à l'action des ions lourds dans une large gamme d'énergie. Ce travail de thèse s'est concentré sur l'étude des modifications induites dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ par l'irradiation aux ions lourds du GANIL.

Dans le GaN, la formation de lacunes de Ga a été mise en évidence, ces dernières provenant d'un processus impliquant les collisions élastiques seules. En revanche, la formation de traces désordonnées sur le trajet des ions impliquant des pouvoirs d'arrêt électroniques élevés (S_e) a été observée. Ces traces d'ions engendrent des variations importantes de la rugosité de surface, mais également une fermeture du gap optique, l'apparition de déformations en extension dans la direction parallèle au faisceau d'ions ainsi que de contraintes de compression dans le plan de base de plusieurs GPa.

En ce qui concerne les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ avec x allant de 0,3 à 1, les défauts ponctuels créés sont de nature plus complexe et une synergie entre les excitations électroniques et les collisions élastiques est responsable de leur formation. En revanche, l'augmentation de la fraction molaire d'Al (x) tend à augmenter la résistance à la formation de traces d'ions.

Abstract

Nitride semiconductors are attractive materials for optoelectronic applications. They can be subjected to heavy ions in a wide range of energy during their elaboration (improvement of their properties by ionic implantation) or during their potential use in extreme environments (outer space). This thesis focuses on the study of $Al_xGa_{1-x}N$ alloys under heavy ion irradiation from GANIL.

In GaN, the formation of Ga vacancies has been highlighted, these latter coming from elastic collisions between atoms in the material and the projectiles. On the other hand, it is possible to observe the formation of disordered ion tracks for projectiles with high electronic stopping power (S_e). These tracks induce strong surface modifications, a closing of the optical bandgap, but also an extension strain along the direction parallel to the ion direction and biaxial stresses of some GPa.

Concerning $Al_xGa_{1-x}N$ alloys with x from 0.3 to 1, point defects are more complex, and a synergy between electronic excitations and nuclear collisions is responsible of their formation. Nevertheless, the increase of the Al molar fraction (x), tends to improve the resistance to ion tracks formation in these materials.

Mots clés : Semiconducteurs, Nitrures, Irradiation, Ions Lourds, Excitations électroniques, Défauts ponctuels.