



**HAL**  
open science

# Irradiation par des ions de grande énergie de semiconducteurs III-N (AlN, GaN, InN) : création de défauts ponctuels et étendus.

Mamour Sall

► **To cite this version:**

Mamour Sall. Irradiation par des ions de grande énergie de semiconducteurs III-N (AlN, GaN, InN) : création de défauts ponctuels et étendus.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Caen, 2013. Français. NNT: . tel-00936879

**HAL Id: tel-00936879**

**<https://theses.hal.science/tel-00936879>**

Submitted on 27 Jan 2014

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

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

**Université de Caen Basse-Normandie**

Ecole doctorale *SIMEM*

**Thèse de doctorat**

Présentée et soutenue le 21/11/2013

par

***Mamour SALL***

pour obtenir le

**Grade de docteur de l'Université de Caen Basse-Normandie**

**Spécialité : *Milieux denses, Matériaux et Composants***

**Irradiation par des ions de grande énergie de  
semiconducteurs III-N (AlN, GaN, InN) : création de  
défauts ponctuels et étendus.**

**Membres du jury**

**M. Marc Levalois,  
Mme Marie-France Beaufort,  
M. Bruno Canut,  
M. Jurgen Von Bardeleben,  
M. Andre Vantomme,  
M. Emmanuel Balanzat,  
Mme Isabelle Monnet,**

**Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Correspondant CEA**





*A ma regrettée mère,  
A mon regretté oncle.*



## *Remerciements*

*Ce travail de thèse a été réalisé au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), à Caen. Je souhaite remercier les directeurs successifs du CIMAP, Serge Bouffard et Amine Cassimi, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire depuis 2010.*

*Je voudrais adresser un grand merci à Isabelle Monnet et à Emmanuel Balanzat qui m'ont encadré durant ces trois années de thèse avec enthousiasme en me faisant bénéficier de leurs compétences complémentaires et de leurs nombreux conseils. Toujours agréables dans la discussion et m'accordant une grande confiance tout en exigeant une forte rigueur scientifique, vous avez, au terme de cette thèse, considérablement accentué mon envie pour la recherche. Merci Isabelle de m'avoir initié à la recherche dès mon stage de 4<sup>ème</sup> d'école d'ingénieur et d'avoir trouvé un sujet et un financement pour la thèse. Enfin, je voudrais vous remercier tous les deux pour avoir rapidement trouvé une solution lors de mon fameux jour de « stress » (bien avant le jour la soutenance).*

*Je voudrais adresser mes remerciements à Marie-France Beaufort et à Bruno Canut, qui ont accepté de juger ce travail de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie Jurgen Von Bardeleben, Marc Levalois et André Vantomme pour avoir accepté de faire partie de mon jury en tant qu'examineurs.*

*Je remercie tous les chercheurs du CIMAP et en particulier ceux qui ont participé à ce travail de thèse : Marcel Toulemonde par les nombreuses discussions que l'on a eues sur le modèle de la pointe thermique et, Brigitte Ban d'Etat, Clara Grygiel, Henning Lebius et Stéphanie Leclerc qui ont participé aux expériences et à la rédaction d'articles. Merci à Pierre Ruterana pour les discussions sur la microscopie. Mes remerciements vont aussi à mes collègues de bureau Pierre Salou et Aude Ventura avec qui j'ai partagé ces trois années de thèse.*

*Je voudrais remercier vivement Delphine Marie et Marie-Pierre Chauvat pour m'avoir formé à préparer des lames minces de microscopie. Un grand merci à Bertrand Lacroix pour son aide précieuse lors de mes premiers pas dans la microscopie conventionnelle.*

*Je tiens à remercier toute l'équipe technique du CIMAP qui a été essentielle dans la réalisation de ce travail expérimental. En particulier, je voudrais remercier Thierry Been qui s'est toujours bien chargé du montage et de la mise en marche du dispositif CASIMIR et Toïammou Madi pour l'utilisation des fours pour la réalisation des recuits thermiques. Merci à Francis Levesque pour avoir aidé à résoudre les problèmes informatiques.*

*Il ne faut surtout pas oublier Linda De Baeremaker, Delphine Hasley, Lucie Becker et Christiane Malot pour leur capacité à résoudre toute difficulté administrative et leur grande efficacité.*

*Enfin je remercie toute ma famille qui m'a fortement soutenu durant toutes ces années d'étude.*

**Bonne lecture !!!**



<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>- 10 -</b>
<b>I. ETAT DE L'ART .....</b>	<b>- 15 -</b>
I.1. LES SEMICONDUCTEURS DE STRUCTURE WURTZITE A BASE D'AZOTE.....	- 15 -
I.2. LES EFFETS D'IRRADIATION DANS LES MATERIAUX .....	- 17 -
I.2.1. Perte d'énergie et formation de défauts par chocs nucléaires .....	- 18 -
I.2.2. Perte d'énergie et formation de défauts par excitations électroniques.....	- 21 -
I.3. ETUDES ANTERIEURES SUR LES NITRURES IRRADIES.....	- 24 -
I.3.1. Comportement des nitrures dans le régime des chocs nucléaires .....	- 24 -
I.3.2. Comportement des nitrures sous irradiation aux ions de grande énergie : régime des excitations électroniques	- 28 -
<b>II. MATERIAUX ETUDIES ET CONDITIONS D'IRRADIATION .....</b>	<b>- 37 -</b>
II.1. LES MATERIAUX ETUDIES .....	- 37 -
II.1.1. GaN .....	- 37 -
II.1.2. AlN.....	- 39 -
II.1.3. InN.....	- 42 -
II.2. CONDITIONS D'IRRADIATION DES NITRURES .....	- 46 -
II.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES .....	- 49 -
<b>III. MODIFICATIONS PAR L'IRRADIATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES SEMICONDUCTEURS NITRURES-</b>	<b>- 55 -</b>
III.1. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....	- 55 -
III.2. MODIFICATIONS DES PROPRIETES OPTIQUES DE L'ALN .....	- 56 -
III.1.1. Natures des défauts absorbants dans l'AlN .....	- 59 -
III.1.2. Mécanisme de formation des défauts absorbants dans l'AlN.....	- 64 -
Modèle de synergie entre les excitations électroniques et les chocs nucléaires.....	- 67 -
III.3. MODIFICATIONS DES PROPRIETES OPTIQUES DU GAN.....	- 74 -
III.2.1. Nature des défauts absorbants dans le GaN.....	- 77 -
III.2.2. Mécanisme de formation des défauts absorbants dans le GaN .....	- 80 -
III.4. MODIFICATIONS DES PROPRIETES OPTIQUES DE L'INN .....	- 83 -
III.5. CONCLUSION .....	- 84 -
<b>IV. MODIFICATIONS STRUCTURALES INDUITES PAR L'IRRADIATION.....</b>	<b>- 87 -</b>
IV.1. REGIME D'IMPACT UNIQUE .....	- 87 -
IV.1.1. Irradiation aux ions.....	- 87 -
IV.1.1.1. Comportement du saphir sous irradiation.....	- 88 -
IV.1.1.2. Cas du GaN.....	- 90 -
IV.1.1.2.1. Observations en section transverse .....	- 90 -
IV.1.1.2.2. Observations en section plane .....	- 94 -
IV.1.1.3. Cas de l'InN .....	- 97 -
IV.1.1.3.1. Observations en section transverse .....	- 97 -

IV.1.1.3.2. Observations en section plane .....	- 99 -
IV.1.1.4. Cas de l'AlN .....	- 100 -
IV.1.1.5. Conclusion .....	- 102 -
IV.1.2. Irradiation aux fullerènes.....	- 104 -
IV.1.3. Application des modèles de pointe thermique.....	- 108 -
IV.3.1.1. Application du modèle de pointe thermique inélastique .....	- 109 -
IV.3.1.2. Application du modèle de pointe thermique analytique .....	- 116 -
IV.2. COMPORTEMENT DES NITRURES AUX FORTES FLUENCES.....	- 122 -
IV.2.1. Comportement du saphir .....	- 122 -
IV.2.2. Comportement du GaN aux fortes fluences.....	- 123 -
IV.2.3. Comportement de l'AlN aux fortes fluences .....	- 128 -
IV.2.4. Comportement de l'InN aux fortes fluences.....	- 132 -
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>- 137 -</b>
<b>V. ANNEXES.....</b>	<b>- 143 -</b>
V.1. IRRADIATION AUX ELECTRONS.....	- 143 -
V.2. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION.....	- 145 -
V.2.1. Préparation des échantillons.....	- 146 -
V.2.1.1. Amincissement mécanique classique .....	- 146 -
V.2.1.2. Méthode du tripode .....	- 147 -
V.2.1.3. L'amincissement ionique .....	- 148 -
V.2.2. Les différents modes d'imagerie utilisés .....	- 148 -
V.3. ABSORPTION OPTIQUE .....	- 153 -
V.3.1. Calcul de l'épaisseur optique.....	- 153 -
V.3.2. Modélisation de l'évolution de l'aire de la bande .....	- 154 -
V.3.3. Preuve de la non additivité de $S_e$ et $S_n$ pour la création de défauts absorbants dans l'AlN .....	- 155 -
V.3.4. Estimation de l'énergie d'activation des défauts absorbants .....	- 156 -
V.4. SPECTROSCOPIE RAMAN .....	- 159 -
V.4.1. Etude du GaN .....	- 160 -
V.4.2. Etude de l'AlN.....	- 163 -
V.4.3. Etude de l'InN.....	- 165 -
V.5. SPECTROSCOPIE D'ANNIHILATION DE POSITRONS .....	- 167 -
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>- 171 -</b>

## Introduction

---



## Introduction

Les nitrures (III-N) sont des semiconducteurs à bande interdite directe, s'étendant de l'ultraviolet à l'infrarouge (6.2 eV pour l'AlN et 0.65 eV pour l'InN, toute l'étendue 0.65-6.2 eV pour les alliages (Al, In, Ga) N) et dont les propriétés intrinsèques les prédisposent pour l'émission et la détection et pour les composants électroniques travaillant à haute température, haute fréquence et en environnement sévère.

Le nitrure de gallium a commencé à être étudié dans les années 1970, puis abandonné en raison des difficultés à le synthétiser. Dans les années 1990, des progrès très importants ont été réalisés (en particulier au Japon) dans la croissance des nitrures de gallium, aluminium et indium. Ces progrès très rapides ont stimulé un très important effort de recherche dans le monde entier, ce qui a permis une industrialisation en masse de ces matériaux, en particulier dans le domaine des diodes électroluminescentes bleues ou vertes. Le contexte mondial actuel est une augmentation rapide de l'activité industrielle liée aux III-N notamment grâce aux diodes électroluminescentes (en particulier les DEL blanches qui sont en train de révolutionner l'éclairage basse consommation), mais aussi l'émergence des lasers (technologie Blu-Ray) et des composants électroniques de forte puissance. De plus, ils devraient permettre de couvrir le spectre solaire entier et d'augmenter ainsi l'efficacité des cellules photovoltaïques à hétérojonction. Dans le domaine des télécommunications (1-1.5 $\mu$ m), ils pourraient aussi sensiblement augmenter la vitesse de traitement des informations par un couplage optoélectronique. Enfin il y a aussi des applications dans le médical grâce aux détecteurs UV ou THz. Une revue plus détaillée des propriétés et applications de ces matériaux pourra être trouvée dans les nombreux articles qui leur ont été consacrés [1-4].

Les recherches se sont principalement focalisées sur l'amélioration de la qualité des couches épitaxiées de ces semi-conducteurs, qui contiennent beaucoup de défauts par rapport aux semiconducteurs conventionnels, ce qui limite le développement d'applications nouvelles. Ainsi, en France, un laboratoire d'excellence (le labex GANEX) a été créé sur cette thématique, afin de fédérer les efforts de recherche à l'échelle nationale. Six thématiques sont étudiées (en plus d'un axe transverse dédié aux problématiques matériaux, aux mesures et aux propriétés fondamentales) : DELs et éclairage, laser et sources cohérentes, électronique de puissance, électronique avancée et haute fréquence, capteurs et MEMs, photovoltaïque et convertisseurs d'énergie. Ceci montre l'étendue des applications possibles de cette famille de matériaux.

Les différentes applications ne sont généralement possibles que grâce à l'incorporation dans le matériau d'atomes étrangers, notamment des terres rares (Eu, Er, Tb) pour l'éclairage ou d'autres atomes pour le dopage électronique (Si, Mg...). L'implantation ionique, une des techniques d'incorporation d'atomes dans les matériaux, consiste à bombarder le matériau d'un flux d'ions avec

une énergie de quelques centaines de kilo-électronvolts. Ceci conduit, parallèlement au dopage, à des dégâts d'irradiation. La connaissance de la résistance de ces matériaux à l'implantation ionique est donc très importante pour le développement d'applications. De nombreuses études ont été menées sur le comportement sous irradiation dans cette gamme d'énergie, ainsi que sur les évolutions après recuits. L'AlN et le GaN sont particulièrement résistants à l'irradiation, ce qui est encourageant pour certaines des applications visées. Cependant, peu d'études fondamentales existent permettant de décrire les défauts intrinsèques se formant lors de ces irradiations et de modéliser l'évolution microstructurale sous irradiation en fonction des différents paramètres (nature de l'ion, flux, température, fluence, qualité de la couche mince, présence d'impureté...).

D'autre part, les semiconducteurs nitrures sont envisagés pour fonctionner dans des milieux hostiles comme l'espace notamment dans des cellules solaires à haut rendement. Dans ce contexte, les matériaux doivent être résistants aux radiations, rayonnement cosmique et vents solaires [5]. Les ions de grande énergie constituent une partie de ces rayonnements et peuvent atteindre des énergies de l'ordre du giga-électronvolt. Dans cette gamme d'énergie, très peu d'études avaient été publiées avant le démarrage de mon travail de thèse.

Un important travail d'investigation reste donc à mener pour étudier les défauts créés par l'irradiation aux ions dans une large gamme d'énergie, leurs mécanismes de formation et les modifications des propriétés en résultant.

Au cours de ce travail, nous nous intéresserons principalement à l'étude de l'effet des ions de grande énergie, déposant leur énergie dans le matériau principalement par excitation électronique, sur les semiconducteurs III-N : AlN, GaN et InN. La moins bonne qualité des couches d'InN disponibles nous a conduits à privilégier les deux premiers matériaux. De nombreuses irradiations aux ions du GANIL ont été effectuées, principalement sur la ligne IRRSUD. Cependant, nous avons utilisé, dans une moindre mesure, des ions de plus faible énergie, des électrons et des irradiations aux agrégats de grande vitesse afin d'étudier l'influence de toutes les grandeurs caractérisant une irradiation sur la formation des défauts, puisqu'il n'est pas envisageable de se focaliser uniquement sur l'influence des excitations électroniques.

Dans un premier temps, nous allons, après avoir décrit les semiconducteurs III-N et les effets d'irradiation dans les matériaux en général, présenter les résultats de la littérature sur le comportement de ces semiconducteurs sous irradiation aux ions de faible et grande énergie (chapitre I). Les matériaux que nous avons étudiés ainsi que les différentes irradiations seront décrites dans le chapitre II.

Dans un second temps, nous analyserons nos résultats expérimentaux sur l'endommagement des III-N par des ions dans une large gamme d'énergie. D'abord, nous étudierons la création des défauts ponctuels en utilisant l'absorption optique, cela fera l'objet du chapitre III. Puis, dans le chapitre IV, les défauts étendus seront étudiés par microscopie électronique en transmission. Dans ces deux chapitres,

nous mettrons en évidence l'influence des différentes grandeurs caractérisant une irradiation comme la dose, les pouvoirs d'arrêt des ions, la distribution spatio-temporelle du dépôt d'énergie, la taille des cascades et la vitesse des ions. La grande variété des conditions d'irradiation et l'utilisation de techniques adaptées à des échelles spatiales très différentes nous permettra de dresser un panorama assez complet du comportement des III-N sous irradiation. Nous pourrons ainsi aborder des questions très actuelles comme par exemple, les effets couplés de l'excitation électronique et des chocs balistiques, la formation de traces (continues, discontinues, amorphes ou pas), l'applicabilité du modèle de la pointe thermique aux matériaux semiconducteurs ou l'évolution de la microstructure à forte fluence. Dans la mesure du possible, nous nous attacherons à cerner au mieux les mécanismes responsables de la formation des défauts d'irradiation.

**Chapitre I:**  
Etat de l'art

---



## I. Etat de l'art

### I.1. Les semiconducteurs de structure wurtzite à base d'azote

Les semiconducteurs nitrures (III-N) cristallisent naturellement dans la structure wurtzite. La structure cubique zinc-blende thermodynamiquement instable, qui peut être obtenue sous certaines conditions sur un substrat de symétrie cubique, ne sera pas étudiée. La structure wurtzite appartient au groupe d'espace  $P6_3mc$ . Elle est composée de deux sous réseaux hexagonaux compacts (élément III, N) décalés de  $3/8$  selon l'axe cristallographique  $[0001]$  (Figure I.1). Ainsi chaque atome se trouve dans le centre d'un tétraèdre aux sommets occupés par des atomes de l'autre espèce. L'empilement des plans  $(0001)$  dans la direction  $[0001]$  est du type ABABAB.

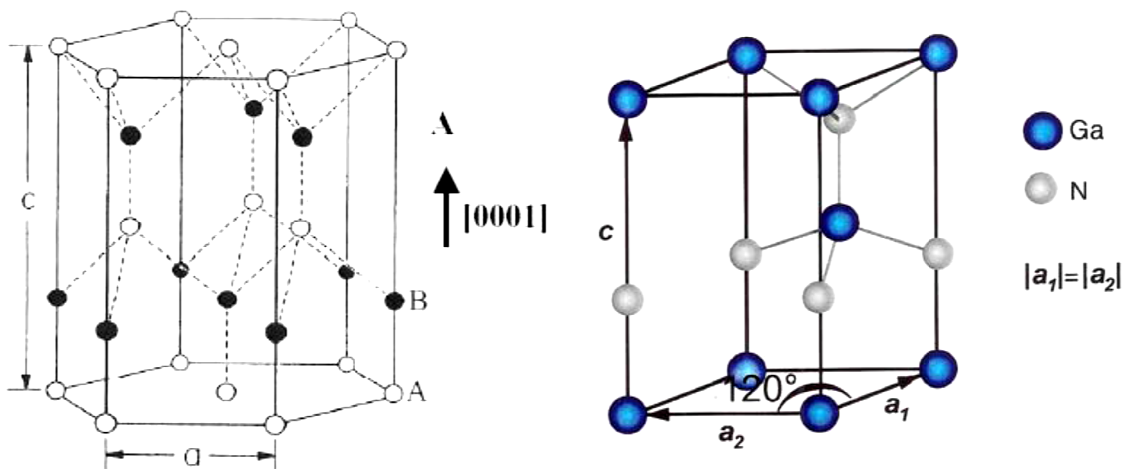


Figure I.1 : Structure atomique et maille élémentaire de la structure wurtzite[6].

Les matériaux que nous allons utiliser dans notre étude sont ceux disponibles sur le marché. Sauf dans de rares cas particuliers où nous avons utilisés des échantillons massifs, la plupart de nos matériaux ont été synthétisés sous forme de couches minces par hétéroépitaxie (MOCVD ou HVPE) sur un substrat de saphir (alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). C'est le substrat le plus utilisé<sup>1</sup> à l'heure actuelle grâce à son faible coût, sa transparence sur un large domaine de longueurs d'onde, sa disponibilité en large wafer de bonne qualité cristalline et sa bonne tenue en température. Cependant, le fort désaccord de maille (Tableau I-2) selon l'axe de croissance  $[0001]$  induit des contraintes importantes dans la couche mince, conduisant à la formation de dislocations et de fautes d'empilement. Les différents types de défauts observés dans les couches minces de structure wurtzite sont décrits dans le Tableau I-1.

<sup>1</sup> Il existe des échantillons massifs de GaN et d'AlN mais aux coûts excessivement élevés et par conséquent rarement utilisés. D'autres substrats comme le SiC sont aussi utilisés mais restent chers par rapport au saphir.

Dislocations		Fautes d'empilement	
Type	Vecteur de Burgers	Type	Vecteur déplacement
Dislocations parfaites	$1/3 \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$	Basal (0001) I1	$1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$
	$1/3 \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$	Basal (0001) I2	$1/3 \langle \bar{1}\bar{1}00 \rangle$
	$\langle 0001 \rangle$	Basal (0001) E	$1/2 \langle 0001 \rangle$
Dislocations partielles	$1/3 \langle \bar{1}100 \rangle$	Prismatique $\{11\bar{2}0\}$	$1/2 \langle 10\bar{1}1 \rangle$ ou $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$
	$1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$		
	$1/2 \langle 0001 \rangle$		

Tableau I-1 : Différents types de dislocations et de fautes d'empilement mises en évidence dans la structure wurtzite [1, 6].

Le Tableau I-2 compare quelques propriétés thermodynamiques, électroniques et structurales des nitrures et des semiconducteurs conventionnels. Les nitrures permettent de couvrir la partie la plus étendue du spectre pour une seule famille de matériaux de 6.2 eV (AlN) à 0.65 eV(InN) en passant par le GaN à 3.4 eV, soit de l'UV lointain jusqu'au-delà des longueurs d'onde des communications par fibres optiques (Figure I.2). La grande stabilité en température de l'AlN et du GaN avec des températures de fusion bien plus élevées que celles des semiconducteurs conventionnels et leur forte énergie de cohésion, font des ces matériaux des candidats prometteurs pour fonctionner dans des milieux hostiles.

	AlN	GaN	InN	Si	GaAs	ZnS
Valeur de bande interdite à 300 K	6.2	3.39	0.65	1.12	1.42	3.68
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/atome)	11.5	8.9	7.7	4.6	6.7	6.4
Désaccord de maille avec le saphir Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> selon [0001] (%)	12.5	14.8	25.4 (10.6)*	---	---	---

Tableau I-2 : Propriétés de l'AlN, du GaN et de l'InN. Le symbole (\*) indique le désaccord de maille dans le cas d'une croissance d'InN sur du GaN<sup>2</sup>. Pour comparaison, les propriétés du Si, du GaAs (III-V) et du ZnS (II-VI) sont indiquées [1-3, 7, 8].

<sup>2</sup> Pour réduire le fort désaccord de maille entre l'InN et le saphir, une couche tampon de GaN est généralement déposée sur le saphir.

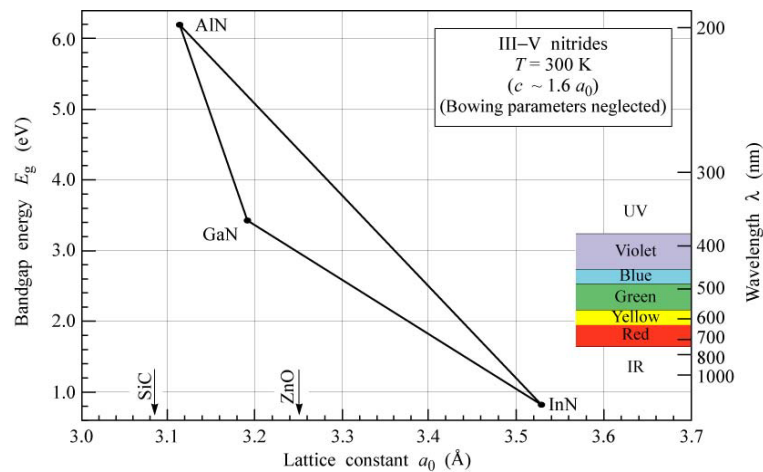


Figure I.2 : Largeur de bande interdite des semiconducteurs III-N GaN, AlN et InN à température ambiante, en fonction de leurs paramètres de maille.

Dans la suite de ce chapitre, après avoir rapidement décrit les mécanismes d'interaction ion/matière et leur influence sur la création de défauts, nous résumerons brièvement les principaux résultats de la littérature sur les effets d'irradiation dans le domaine de l'implantation ionique (basse énergie  $< 10$  keV/u) et dans le domaine d'irradiation avec des ions de grande énergie cinétique (haute énergie  $> 0.1$  MeV/u).

## 1.2. Les effets d'irradiation dans les matériaux

Lors d'une irradiation, les particules pénétrant dans la matière perdent de l'énergie suivant deux mécanismes distincts, d'une part, par collisions inélastiques avec les électrons de la cible (perte d'énergie électronique) et, d'autre part, par collisions élastiques avec les noyaux (perte d'énergie nucléaire). Ces interactions étant essentiellement gouvernées par la vitesse du projectile, il est d'usage d'utiliser à la place de l'énergie du projectile, son énergie divisée par sa masse en unité atomique<sup>3</sup>. Comme le montre la Figure I.3, les pertes d'énergie par chocs nucléaires et par excitations électroniques sont respectivement prépondérantes à basse et haute vitesse.

<sup>3</sup> Dans le régime non relativiste, cette grandeur est proportionnelle à la vitesse au carré du projectile.



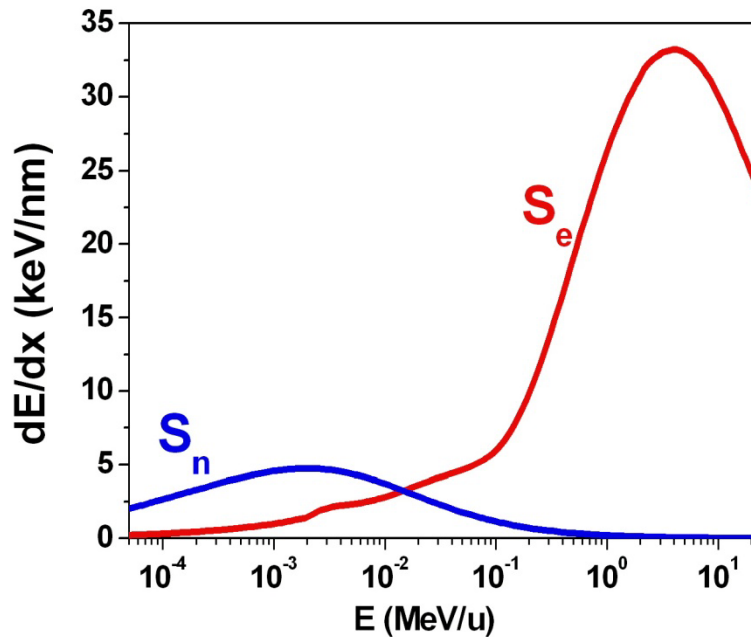


Figure I.3 : Evolution des pertes d'énergie électronique ( $S_e$ ) et nucléaire ( $S_n$ ) en fonction de la vitesse du  $^{208}\text{Pb}$  dans l'AlN, déterminés par le code SRIM [9].

Ces deux types d'interaction peuvent conduire à la formation de défauts dans le matériau. A nos énergies de projectile (0 – 5 MeV/u), les autres types d'interaction, comme les réactions nucléaires ont une faible section efficace, elles seront négligées.

1.2.1. Perte d'énergie et formation de défauts par chocs nucléaires

L'interaction d'un projectile avec un noyau d'atome cible se fait par choc élastique. Nous allons considérer l'hypothèse des collisions binaires. Un calcul de cinématique relativement simple permet de trouver l'énergie (T) transmise par le projectile au noyau. Dans le cas de nos particules chargées, un potentiel d'interaction adéquat doit être considéré pour décrire avec précision les collisions élastiques. C'est un potentiel coulombien éventuellement écranté par les électrons des deux particules en collision :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \text{ avec } Z_1 \text{ et } Z_2 \text{ les numéros atomiques des deux particules}$$

$\Phi(r/a)$  la fonction d'écran

$a$  le rayon d'écrantage

$r$  la distance entre les deux noyaux

- Dans le cas des grandes vitesses de projectile (très supérieures à la vitesse des électrons de la cible), l'interaction est purement coulombienne,  $\Phi(r/a)=1$ .
- Pour les faibles vitesses de projectile, l'écrantage est très important. Un potentiel de sphères dures est une bonne approximation:

$$\begin{cases} V(r) = \infty, r < R_0 \\ V(r) = 0, r > R_0 \end{cases} \text{ Avec } R_0 \text{ la somme des rayons des deux projectiles.}$$

- Pour les vitesses intermédiaires, plusieurs expressions sont proposées pour le rayon d'écrantage [10]:

$$\checkmark \quad a = \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \text{ avec } a_0 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\checkmark \quad \text{ou } a = \frac{0.8853 a_0}{(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}}$$

$$\checkmark \quad \text{ou } a = \frac{0.8853 a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$$

En ce qui concerne la fonction d'écran, des approximations sont faites pour obtenir une expression analytique (pour plus de détails voir la référence [10]). Nous ne donnerons ici que la plus utilisée, celle proposée par Lindhard [11]:

$$\Phi(x) = 1 - \frac{x}{\sqrt{x^2 + 3}} \text{ avec } x = r/a.$$

La probabilité qu'un projectile transfère une énergie T à un noyau est exprimée par la section efficace de collision  $\sigma(T)$ . Les différentes expressions de sections efficaces en fonction des fonctions d'écran peuvent être retrouvées dans la référence [10]. La perte d'énergie par unité de longueur d'un projectile par chocs nucléaires (**pouvoir d'arrêt nucléaire**) s'exprime comme le produit de l'énergie moyenne transmise au noyau multipliée par la densité de la cible  $S_n = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = n_2 \int_0^{T_m} T \sigma(T) dT$  avec  $n_2$  la densité atomique de la cible et  $T_m$  l'énergie maximale pouvant être transmise au noyau (cas d'une collision frontale).

Concernant la cible, lorsque l'énergie (T) transmise par le projectile à un atome est supérieure à **l'énergie seuil de déplacement  $T_s$** , l'atome est éjecté de manière définitive de son site, laisse à sa place une lacune et se retrouve en position interstitielle. Si  $T < T_s$ , l'atome frappé retourne à sa position initiale et l'énergie transmise sera diffusée sous forme de chaleur par vibrations. Les atomes directement frappés par le projectile sont appelés **atomes primaires** ou **PKA (Primary Knock-on Atoms)**. Si l'énergie transmise au primaire est bien supérieure à  $T_s$ , celui-ci peut, à son tour, déplacer d'autres atomes de la cible, appelés secondaires, et ainsi de suite, formant une **cascade de déplacements**.

Une manière rapide de calculer le nombre de déplacements moyens  $\bar{n}(T)$  induits par un primaire d'énergie T est le formalisme de Kinchin et Pease modifié par Lindhard:

$$\bar{n}(T) = \begin{cases} 0 & \text{si } T < T_s \\ 1 & \text{si } T_s < T < 2.5 T_s \\ 0.8 \frac{\hat{E}}{2T_s} & \text{si } 2.5 T_s < T \end{cases} \text{ avec } \hat{E} \text{ l'énergie disponible pour créer des défauts [10].}$$

La section efficace totale de déplacements  $\sigma_d(E)$  pour des projectiles d'énergie E est obtenue en intégrant le produit de  $\bar{n}(T)$  par  $\sigma(T)$  sur toutes les énergies transmises possibles:

$$\sigma_d(E) = \int_0^{T_m} \bar{n}(T) \sigma(T) dT.$$

Nous travaillerons principalement avec le nombre de **déplacements par atome (dpa)** :  $dpa = \sigma_d \phi$  avec  $\phi$  la fluence reçue par la cible (nombre de projectiles par unité de surface). Cependant, il est bien connu que le nombre de dpa ne correspond pas forcément au nombre de défauts créés par irradiation. En effet, dans les cas d'irradiation avec des énergies de primaires élevées<sup>4</sup>, le taux de création de défauts est inférieur au taux calculé de déplacements. Cette différence est due aux recombinaisons dans le cœur des cascades où la concentration de défauts est très grande. De plus, même à basse température (sous la température de mobilité des interstitiels et des lacunes), lorsque la concentration à saturation de défauts est atteinte, tout nouveau défaut créé se recombine immédiatement. La section efficace de déplacement est, à elle seule, insuffisante pour caractériser les défauts créés par chocs nucléaires. Nous devons tenir compte de la distribution d'énergie des atomes primaires ( $W(T)$ ). Le spectre des primaires détermine la contribution des déplacements issus d'événements isolés, de petites ou grosses cascades. La grandeur  $T_{1/2}$  est communément utilisée pour quantifier, par une seule valeur, l'importance des cascades dans la formation de défauts. C'est l'énergie des primaires au-dessus (ou en-dessous) de laquelle la moitié des déplacements se font. C'est la valeur médiane dans le spectre de déplacements :

$$\frac{\int_{T_s}^{T_{1/2}} \bar{n}(T) \sigma(T) dT}{\sigma_d(E)} = 0.5$$

Les faisceaux d'ions peuvent être utilisés pour introduire des hétéroatomes dans un matériau dans le but de modifier ses propriétés optoélectroniques et/ou magnétiques (dopage n ou p par exemple), ou d'exploiter l'électroluminescence inhérente à certains éléments (terres rares par exemple). Il est d'usage d'appeler ce procédé implantation. Il permet d'incorporer une large gamme d'éléments de manière rapide et reproductible. Le profil d'implantation et la concentration des atomes introduits peuvent être contrôlés de manière précise. Toute implantation est une irradiation et induit donc des défauts dans le matériau hôte. De plus, la technique permettant de s'affranchir des problèmes occasionnés par la limite de solubilité imposée par le matériau hôte, l'incorporation d'une très grande quantité d'atomes étrangers peut provoquer un désordre chimique. Dans ce travail, nous n'aborderons pas l'implantation ionique mais nous ferons référence à ce qui a été fait dans la littérature.

Toutes les grandeurs caractérisant les effets d'irradiation dans un matériau seront calculées en utilisant le code SRIM [9] basé sur la méthode de Monte-Carlo. Le modèle suit chaque ion individuellement dans le matériau considéré amorphe. Les collisions avec les atomes du matériau subies par l'ion, dévient celui-ci de sa trajectoire. L'ion perd de l'énergie et finit par s'arrêter à une certaine profondeur dans le matériau ou par en sortir. Le code permet ainsi de calculer la perte d'énergie de l'ion et sa profondeur de pénétration dans le matériau. Le calcul du nombre de déplacements peut se faire soit par un calcul rapide mais approximatif en utilisant le formalisme de

---

<sup>4</sup> C'est toujours le cas lors d'irradiation aux ions.

Kinchin et Pease décrit ci-dessus, soit par la méthode « full-cascade » de SRIM. Dans le dernier cas, en plus de l'ion, chaque atome déplacé (par l'ion, ou par un primaire, ou un par autre atome déplacé) est suivi individuellement. Nous obtenons ainsi la distribution des lacunes dans les trois dimensions<sup>5</sup>. Le code SRIM2008 donne accès au taux de création de défauts  $\eta$  (nombre de lacunes créées par unité de longueur et par ion) qui est relié à  $\sigma_d$  par :  $\eta = \sigma_d n_2$ . Nous en déduisons le nombre de dpa =  $\sigma_d \phi$  avec  $\phi$  la fluence reçue par la cible. En outre, connaissant le nombre de lacunes produits par chaque primaire d'énergie T, nous pouvons, grâce à un programme de traitement de fichier, représenter le spectre des primaires et obtenir la valeur de  $T_{1/2}$ .

En somme, le code permet de calculer la distribution des lacunes dans les trois dimensions, les pertes d'énergie, la profondeur de pénétration de l'ion dans le matériau, le spectre des primaires...Cependant, en ce qui concerne la création de lacunes, le code SRIM ne prend pas en compte les effets de recombinaison et l'influence du réseau cristallin. Si l'irradiation est faite le long d'un axe cristallographique de bas indice, les ions peuvent être canalisés et subir moins de chocs. La concentration en lacunes calculée par simulation peut donc fortement différer de la concentration mesurée, de même que les profondeurs de pénétration calculée et mesurée.

Nous allons, dans de rares cas particuliers, irradier nos échantillons par des électrons. Les énergies des électrons seront choisies de sorte que l'énergie transmise aux atomes du matériau cible soit de part et d'autre des seuils de déplacement des atomes. L'annexe V.1 détaille pour les électrons le calcul des sections efficaces de collision et des pertes d'énergie nucléaire et électronique qui nécessite un traitement relativiste.

### 1.2.2. Perte d'énergie et formation de défauts par excitations électroniques

La perte d'énergie par excitations électroniques est un processus complexe qui dépend fortement de la vitesse du projectile. Les expressions, les plus utilisées de la perte d'énergie électronique par unité de longueur (**pouvoir d'arrêt électronique**) d'un projectile ionique<sup>6</sup>  $S_e = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ , seront brièvement exposées ci-dessous. Les lecteurs pourront se référer à la référence [10] pour plus de détails.

---

<sup>5</sup> Cette donnée n'est pas fournie directement par le logiciel. L'obtenir a demandé d'écrire un petit programme de traitement du fichier de sortie de SRIM.

<sup>6</sup> Le cas des électrons est traité dans l'annexe V.1.

- Pour les grandes vitesses ( $v_1$ ) de projectile, un modèle coulombien de l'interaction projectile – électron permet de déterminer la perte d'énergie par la formule de Bethe:

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

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

$\langle I \rangle$  Le potentiel moyen d'ionisation

$\beta$  la vitesse relative du projectile ( $=v_1/c$ )

$\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide

- Pour les vitesses de projectile de l'ordre de grandeur de la vitesse des électrons, la charge de l'ion fluctue autour d'une valeur d'équilibre à cause des processus d'ionisation et de capture électronique. Dans la formule de Bethe, la charge  $Z_1$  est remplacée par la charge effective  $Z_1^*$  donnée par la formule empirique proposée par Barkas [12] :

$$Z_1^* = Z_1 \left[ 1 - \exp \left( - \frac{125\beta}{Z_1^{2/3}} \right) \right]$$

- Dans le cas des faibles vitesses de projectile, l'interaction devient fortement écrantée par les électrons de valence des atomes de la cible. Lindhard et Scharff [11] ont proposé une expression de  $S_e$  basée sur le modèle d'atome de Thomas-Fermi :

$$S_e = -8\pi e^2 a_0 n_2 Z_1^{1/6} \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{V_1}{V_0}$$

Avec  $a_0 = 0.529 \times 10^{-8}$  cm et  $V_0 = 2.2 \times 10^8$  cm.s<sup>-1</sup>.

Contrairement à la production de défauts par chocs nucléaires qui se fait par un mécanisme direct de collision, c'est un processus complexe et indirect qui permet de convertir la perte d'énergie par excitations électroniques en défauts. Dans les matériaux dits radiolysables, l'excitation électronique peut se concentrer sur un petit nombre de sites atomiques. L'énergie disponible, de l'ordre de la valeur de la bande interdite dans les semiconducteurs et les isolants, est soit transmise aux atomes soit émise sous forme radiative. Dans l'état excité, l'énergie seuil de déplacement  $T_s$  des atomes devient faible, l'énergie transmise peut donc être suffisante pour déplacer les atomes. Actuellement, aucun modèle ne permet de prédire le nombre de déplacements atomiques induits par excitations électroniques. Cependant, il est évident que la concentration de défauts dépendra de l'énergie déposée dans le matériau qui peut être quantifiée par la **dose d'énergie électronique déposée** qui est le produit du

pouvoir d'arrêt électronique  $S_e$  et de la fluence  $\Phi$  reçue par le matériau  $S_e\Phi$ .

Les ions de grande énergie qui ont un très grand pouvoir d'arrêt électronique constituent un cas particulier. En effet, la forte densité d'excitations électroniques produit des défauts même dans les matériaux non radiolysables comme la plupart des oxydes et certains métaux. La production de défauts par les excitations électroniques est aussi dépendante de la vitesse de projectile. En effet, l'extension latérale du dépôt d'énergie le long du trajet de l'ion augmente avec la vitesse [13], c'est **l'effet de vitesse**. Au-delà d'un certain seuil en  $S_e$ , à une vitesse donnée, des traces (modification structurale colonnaire, continue ou discontinue, provoquée par le passage d'un seul projectile) peuvent être observées le long des trajets d'ions. Divers modèles phénoménologiques sont proposés pour essayer de comprendre l'effet de la perte d'énergie électronique sur la formation de trace d'ion :

- L'explosion coulombienne [14]

Lorsqu'un seuil de pouvoir d'arrêt est atteint, la forte ionisation par les excitations électroniques crée une grande densité de charges positives le long du trajet du projectile. La répulsion coulombienne des ions produit un important nombre de déplacements atomiques induisant une trace formée d'une zone riche en lacunes entourées d'interstitiels.

- Le modèle de relaxation de réseau [15]

L'excitation des électrons de la bande de valence, qui a un caractère liant, vers la bande de conduction, au caractère anti liant, se traduit par un affaiblissement des liaisons atomiques. Il s'en suit une répulsion des atomes comme dans le modèle de l'explosion coulombienne et la formation de trace.

- Le modèle de la **pointe thermique** [16-18]

Les électrons excités transfèrent leur énergie aux atomes via un couplage électron-phonon. La quantité de chaleur déposée localement peut permettre de dépasser la température de fusion du matériau. Un pseudo-liquide se forme sur le trajet de l'ion, s'en suit un refroidissement rapide conduisant localement à une structure atomique différente. La trace latente peut être amorphe, partiellement cristallisée ou avoir subi une transition de phase. Ce modèle sera détaillé dans le chapitre IV.1.3.

Le modèle de la pointe thermique a permis d'expliquer la formation de trace dans plusieurs matériaux isolants [16, 18-21]. En ce qui concerne les semiconducteurs, le résultat de l'application de la pointe thermique est plus mitigé comme nous le verrons dans le chapitre IV.1.3. Néanmoins, c'est le seul modèle permettant d'avoir une information quantitative, nous l'utiliserons donc pour simuler nos irradiations sur nos semiconducteurs, bien qu'il est évident que l'aspect explosion coulombienne doit aussi jouer un rôle (les deux processus n'étant pas antagonistes).

### I.3. Etudes antérieures sur les nitrures irradiés

Comme dans tous les semiconducteurs, les impuretés et les dopants jouent un rôle important dans l'utilisation des nitrures. L'implantation ionique est une technique de dopage privilégiée dans le sens qu'elle permet un relatif bon contrôle du profil de dopage et de la dose et permet d'introduire n'importe quel élément. Le dopage n ou p, et l'incorporation d'éléments terres rares optiquement actifs dans l'AlN et le GaN par implantation ionique ont été largement étudiés. Nous exposerons dans cette partie, dans un premier temps, le comportement des nitrures sous implantation ionique où les chocs nucléaires dominent par rapport aux excitations électroniques. Puis nous détaillerons les quelques résultats d'irradiation à haute énergie (régime des excitations électroniques) publiés dans les nitrures (la plupart de ces résultats ont été publiés pendant cette étude, la sujet étant quasiment vierge avant le démarrage de cette thèse).

#### I.3.1. Comportement des nitrures dans le régime des chocs nucléaires

L'évolution microstructurale des nitrures sous irradiation par implantation ionique a été principalement étudiée par Rétrodiffusion de Rutherford en géométrie de canalisation (c-RBS), par Microscopie Electronique en Transmission (MET) et par Diffraction des Rayons X (DRX).

##### *Le nitrure de gallium*

Contrairement aux semiconducteurs conventionnels qui présentent sous implantation ionique, un endommagement autour de la zone où les déplacements atomiques sont les plus importants, proche de la zone d'arrêt des ions ( $R_p = 50$  nm pour de l'Au 300 keV dans le GaN), le GaN présente un plus fort endommagement en surface. La Figure I.4 montre les spectres de c-RBS de GaN implanté par des ions Au à 300 keV à température ambiante [22]. Pour les plus faibles fluences, on distingue deux pics d'endommagement : un dans le volume et un en surface. L'endommagement en volume a été caractérisé par MET, il est composé d'agrégats de défauts ponctuels, de boucles de dislocations et de défauts plans [22-25]. Il y a saturation du dommage sans atteindre l'amorphisation autour de  $R_p$ , comme c'est généralement le cas dans d'autres semiconducteurs. Par contre, le GaN s'endommage fortement, à partir de la surface. Il n'existe pas de consensus dans la littérature sur la nature de la couche de surface. Les plus anciennes publications indiquaient une couche amorphe [26, 27]. Depuis, il est admis que cette couche contient de petites cristallites de GaN (Figure I.5). Mais certains auteurs décrivent cette couche comme des inclusions de GaN cristallin dans une matrice de GaN amorphe [28-30] alors que d'autres auteurs la décrivent comme une couche nanocristallisée contenant des poches de vide [31, 32]. Durant sa thèse, Florence Gloux a proposé un mécanisme de formation de cette couche nanocristalline à partir des fautes d'empilement créées par l'irradiation en profondeur et migrant vers la surface [31].

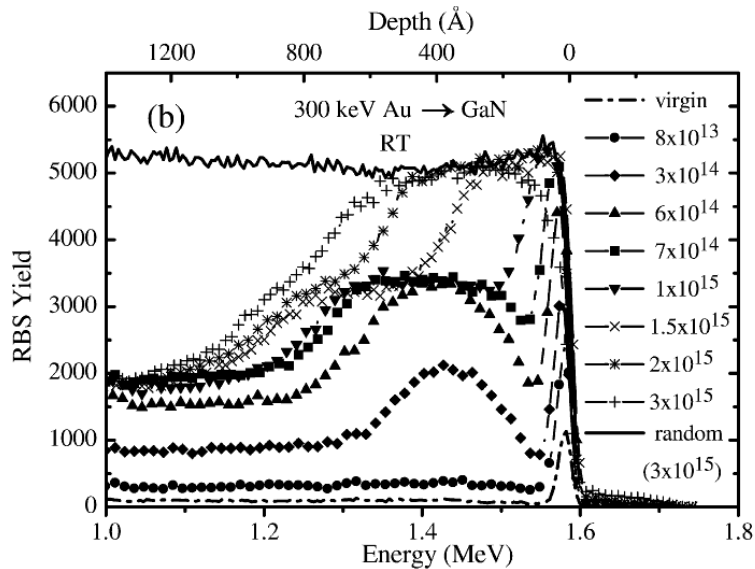


Figure I.4 : Spectres RBS de GaN implanté avec des ions Au 300 keV à différentes fluences [22].

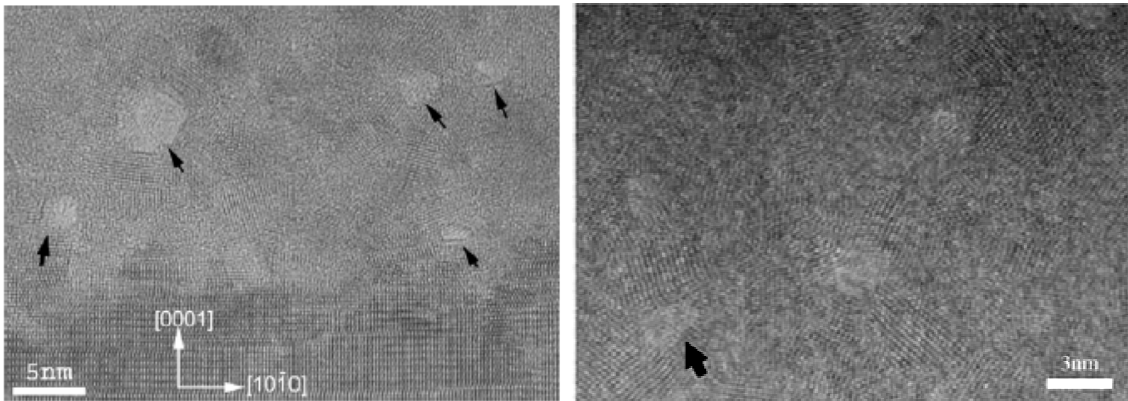


Figure I.5 : Nanocrystallisation en surface du GaN implanté aux terres rares (Er, Eu, ou Tm) à forte fluence ( $> 3 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>). Les flèches indiquent les poches de vide [31, 32].

Kucheyev et al. [33] ont mis en évidence dans le GaN un phénomène de **recuit dynamique** durant l'irradiation: recombinaison des défauts créés due à leur grande mobilité et/ou formation de défauts étendus, même à température ambiante. Le nombre de défauts créés est donc très inférieur au taux de dpa estimé par SRIM. Par ailleurs, ils ont étudié l'effet de la taille des cascades de déplacements sur la production de défauts par les collisions élastiques dans le GaN [33]. Les cascades de grande densité produisent des défauts qui s'agglomèrent pour former des amas de défauts stables. Cela a pour conséquence de limiter la recombinaison des défauts et donc, d'augmenter l'efficacité de création de défauts.

**Le nitrure d'aluminium**

L'AlN, sous implantation ionique, s'endommage de manière classique par la formation, à partir d'une certaine fluence, d'une couche amorphe autour de  $R_p$  [34, 35]. Cependant, la fluence nécessaire pour atteindre une amorphisation est de deux à trois ordres de grandeur supérieure à ce qu'il faut pour les semiconducteurs classiques (supérieure à  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, contre  $2 \cdot 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> pour du silicium dans le cas d'une irradiation aux ions Si de 100 keV (Figure I.6)). Dans ce cas, l'amorphisation est plus



certainement liée à l'incorporation d'un grand nombre d'atomes de nature chimique différente induisant un désordre chimique qu'à un effet pur de l'irradiation.

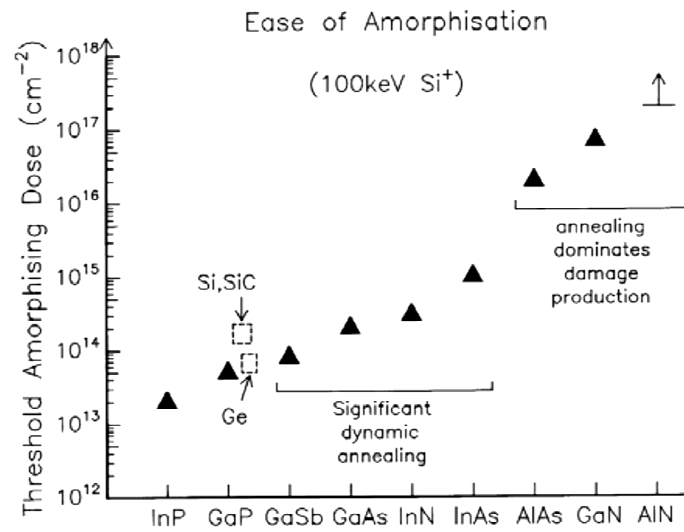


Figure I.6 : Fluence seuil d'amorphisation pour des semiconducteurs implantés au Si 100 keV à température ambiante [36].

### Le nitrure d'indium

Les effets d'irradiation dans l'InN sont très peu connus, en partie du fait de la difficulté de fabriquer des couches d'InN de bonne qualité. La grande densité de défauts initialement présents ne permet pas d'effectuer de la RBS en condition de canalisation, permettant de pouvoir estimer l'endommagement, et la difficulté à réaliser des lames minces de microscopie sans endommager la couche explique certainement le manque de données sur ce composé avant le démarrage de cette étude. Bertrand Lacroix, lors de ma thèse, a pour la première fois observé de l'InN implanté avec des terres rares [37]. L'InN présente une faible résistance à l'irradiation dans le régime des chocs nucléaires. L'endommagement se fait de manière classique autour de  $R_p$ , avec une dissociation des liaisons In – N et probablement un dégagement d'azote. Une zone fortement désordonnée composée de poches amorphes (et/ou de bulles d'azote et/ou de cavités) et de nanograins d' $In_2O_3$  est observée autour de  $R_p$  (Figure I.7). La formation de l' $In_2O_3$  est probablement due à l'oxydation post-irradiation de l'indium issu de la dissociation des liaisons In – N.

Ce comportement de l'InN se fait à une dose d'irradiation correspondant à un très faible nombre de dpa (0.05 dpa) en comparaison au GaN et à l'AlN. Ce pourrait être du au caractère intrinsèquement métastable que l'on prête à l'InN [38]. Par ailleurs, l'incorporation d'élément In (ou Al) dans le GaN, pour faire de l' $In_xGa_{1-x}N$  (ou  $Al_xGa_{1-x}N$ ), diminue (ou augmente) la résistance à l'implantation [39, 40]. La Figure I.8 représente le désordre relatif dans ces matériaux pour différentes valeurs de x en fonction du nombre de dpa produit par des ions Au 300 keV.

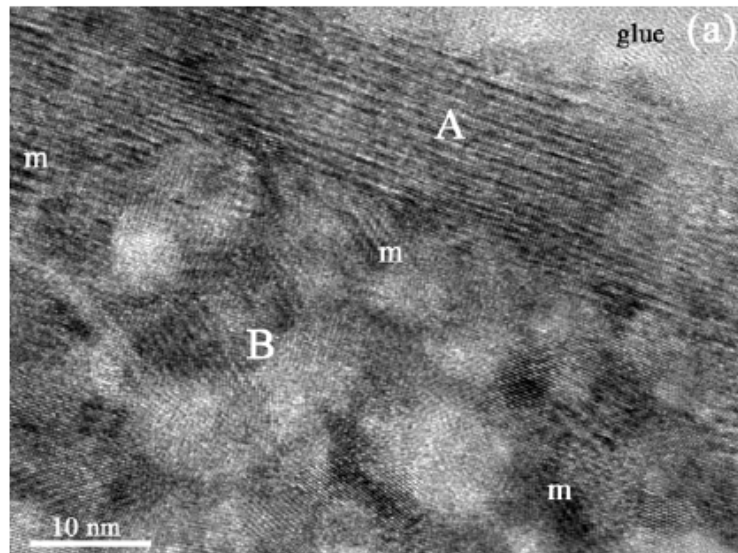


Figure I.7 : Image MET haute résolution d'InN implanté à l'Eu 300 keV à  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Autour de  $R_p$  (Zone B), des nanograins d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des poches amorphes (ou d'azote ou de vide) apparaissent. Les franges de Moiré liées à la formation d'oxyde sont indiquées par m [37].

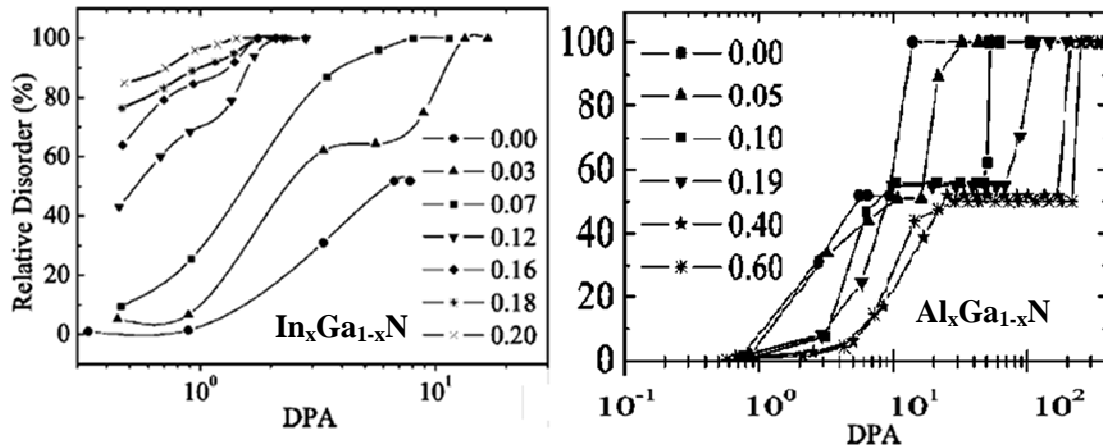


Figure I.8 : Désordre relatif dans  $In_xGa_{1-x}N$  et  $Al_xGa_{1-x}N$  en fonction du nombre de dpa produit par des ions Au 300 keV pour différentes valeurs de x à 300 K [39].

Pour un nombre de dpa donné, le désordre est d'autant plus (moins) important que la proportion x d'In (Al) dans  $In_xGa_{1-x}N$  ( $Al_xGa_{1-x}N$ ) est grande. Cette tendance, qui confirme le fait que l'AlN soit plus résistant que le GaN et l'InN aux chocs nucléaires, pourrait s'expliquer en considérant les énergies de cohésion des trois matériaux (11.5 eV pour l'AlN contre 8.9 eV pour le GaN et 7.7 eV pour l'InN). En effet, la grande (faible) énergie des liaisons Al – N (In – N) favoriserait (bloquerait) dans l'AlN (InN) le recuit dynamique en comparaison au GaN [39].

L'amorphisation de l'AlN et la nanocristallisation dans le GaN interviennent à des doses bien supérieures à celles nécessaires pour amorphiser les semiconducteurs classiques. La Figure I.6 montre dans le cas d'une implantation au Si 100 keV, le seuil d'amorphisation (ou de nanocristallisation) pour plusieurs semiconducteurs. La résistance de l'AlN et du GaN est expliquée par le phénomène de **recuit dynamique** durant l'irradiation même à basse température [22, 36, 39].

### 1.3.2. Comportement des nitrures sous irradiation aux ions de grande énergie : régime des excitations électroniques

Avant nos travaux, seuls quelques résultats d'irradiation aux ions de grande énergie étaient disponibles, dans la littérature, sur les III-N.

#### Le nitrure de gallium

Les premières études structurales par Microscopie Electronique en Transmission (MET) du GaN sous irradiation aux ions lourds (Au 200 MeV) montrent des traces discontinues le long des trajets d'ions (Figure I.9 [41]). Les traces sont observées en microscopie champ clair/champ sombre en faisceau faible<sup>7</sup> avec des tailles différentes selon la direction d'observation (les traces semblent plus petites en  $g_{0002}$  qu'en  $g_{1\bar{1}00}$ ). Ces contrastes ont été attribués aux contraintes induites par les traces, contraintes plus ou moins importantes selon les différentes directions cristallographiques. A plus forte fluence, en diffraction, il n'apparaît pas d'anneau amorphe, les auteurs ont donc conclu que les traces ne sont pas amorphes, mais fortement désordonnées [41], l'accumulation de dommage mesuré en c-RBS semble suivre une cinétique à simple impact. Une étude réalisée au CIMAP [42] par microscopie à force atomique (Figure I.10), montre que la valeur seuil du pouvoir d'arrêt électronique pour la création de trace dans le GaN, lorsque l'on irradie en incidence rasante, est comprise entre 17 keV/nm et 23 keV/nm.

Des études en fonction de la fluence sur des couches minces de 1.5  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur irradiées respectivement à l'Au 200 MeV [41] et au Pb 230 MeV [43], montrent un endommagement relativement uniforme sur toute l'épaisseur de la couche (Figure I.11).

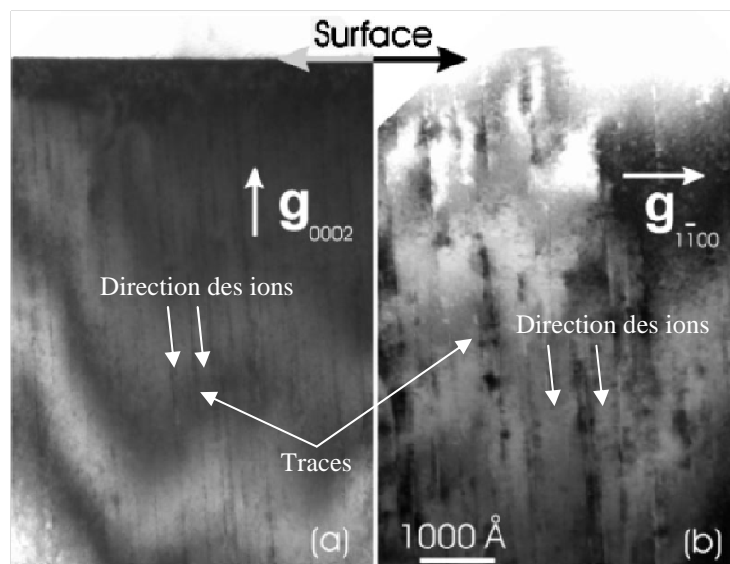


Figure I.9 : Traces discontinues dans le GaN le long des trajets d'ions Au 200 MeV [41]: observations selon deux directions cristallographiques.

<sup>7</sup> Pour plus de détails sur la microscopie champ clair/champ sombre en faisceau faible, le lecteur est invité à consulter l'annexe V.2.2.

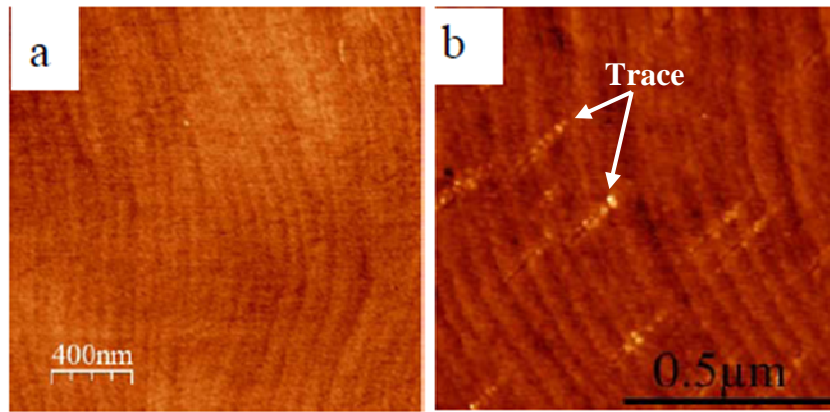


Figure I.10 : Observations au microscope à force atomique de (a) GaN irradié au Kr 74 MeV ( $S_e = 17$  keV/nm) et de (b) GaN irradié au Xe 92 MeV ( $S_e = 23$  keV/nm). Contrairement au Kr 74 MeV, le Xe 92 MeV produit, en incidence rasante, des traces dans le GaN.

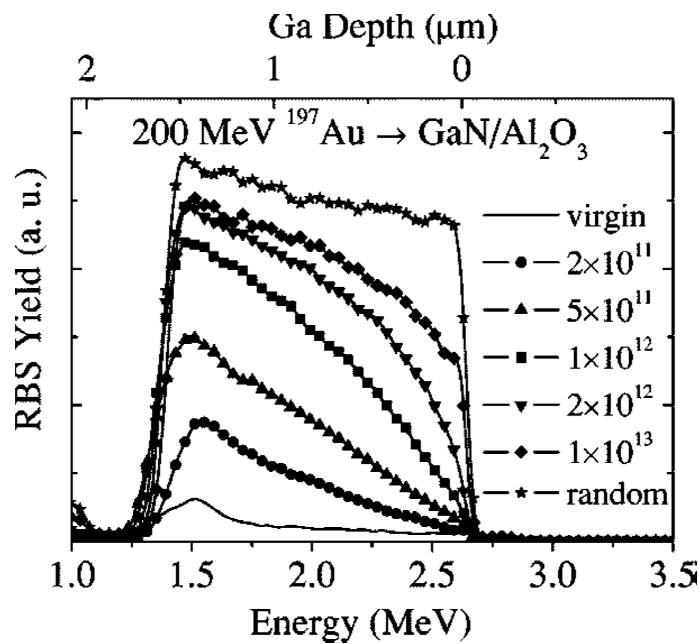


Figure I.11 : Spectres c-RBS (seuil du Ga) de GaN irradié Au 200 MeV à différentes fluences ( $\text{cm}^{-2}$ ) [41].

Le désordre induit par l'irradiation se traduit par une augmentation des contraintes dans le matériau notamment dans son plan de base [44-47]. Une augmentation des défauts plans est observée après irradiation à forte fluence (Figure I.12) [41]. Ce sont principalement des fautes d'empilement basales comme observé après irradiation dans le régime des chocs nucléaires.

Une érosion significative est observée aux fortes fluences ( $> 10^{13}$  ions/ $\text{cm}^2$  pour une irradiation au Pb 230 MeV) [43]. Cela est perceptible sur la Figure I.13 où le substrat de saphir est détecté à des énergies de rétrodiffusion<sup>8</sup> (numéro de canal) d'autant plus faibles que la fluence d'irradiation est grande. Cette érosion pourrait expliquer la disparition de la couche de GaN de 1.5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de son substrat de saphir observée dans le cas d'une irradiation à l'Au 200 MeV pour des fluences supérieures à  $10^{13}$  ions/ $\text{cm}^2$  [41].

<sup>8</sup> L'énergie de rétrodiffusion augmente avec la profondeur sondée qu'elle reflète directement.

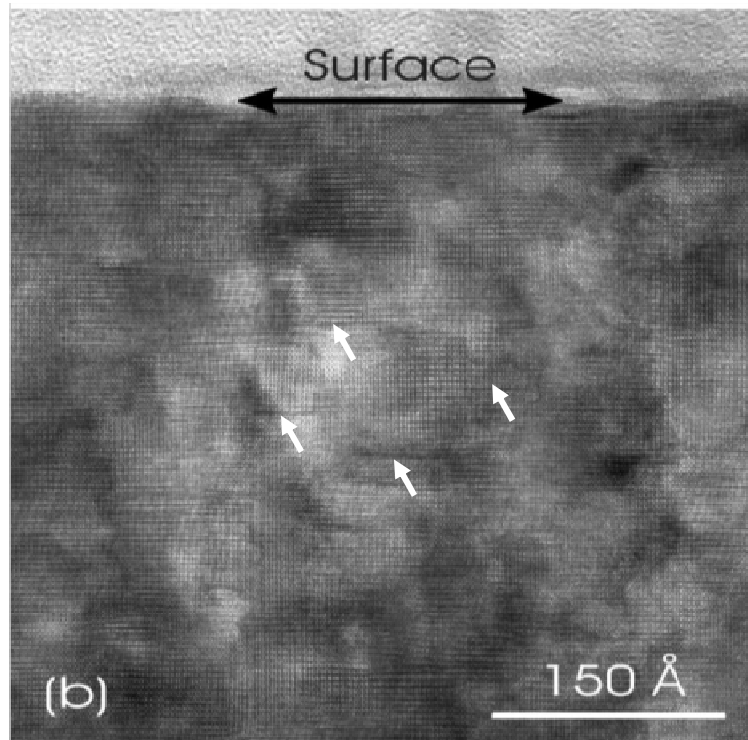


Figure I.12 : Image MET haute résolution de GaN irradié Au 200 MeV à  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Certaines fautes d'empilement sont indiquées par des flèches [41].

Quelques études ont été effectuées sur l'évolution des propriétés optiques du GaN sous irradiation aux ions de grande énergie. Elles montrent un décalage en énergie de la bande de luminescence jaune native [48-50]. La Figure I.14 montre la disparition de la luminescence jaune native du GaN, et la création de luminescences bleue et verte après irradiation au Xe 308 MeV à forte fluence [50]. Il a également été observé un décalage vers les faibles énergies de l'absorption de la bande interdite [48, 49, 51] (Figure I.15).

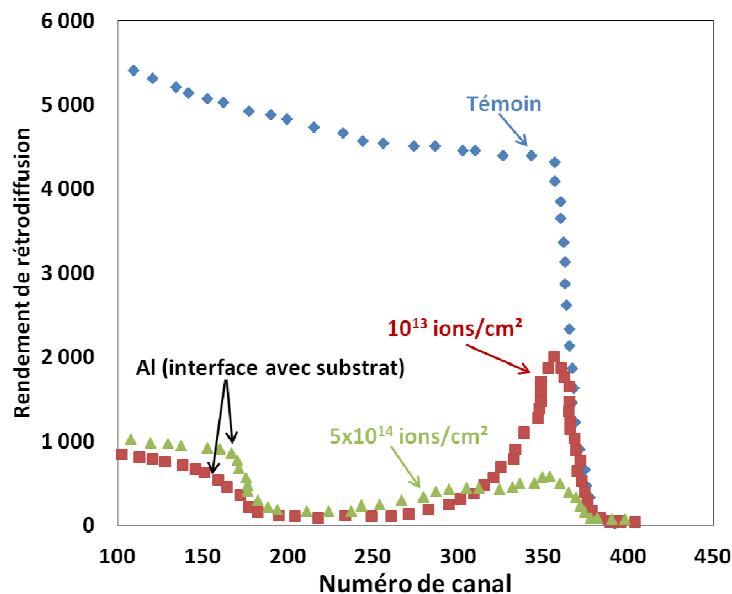


Figure I.13 : Spectres RBS non canalisée de GaN/Saphir irradié au Pb 230 MeV à différentes fluences [43]. Le substrat de saphir est indiqué par la discontinuité due à la rétrodiffusion liée aux atomes d'aluminium du saphir. Le numéro du canal reflète l'énergie de rétrodiffusion.

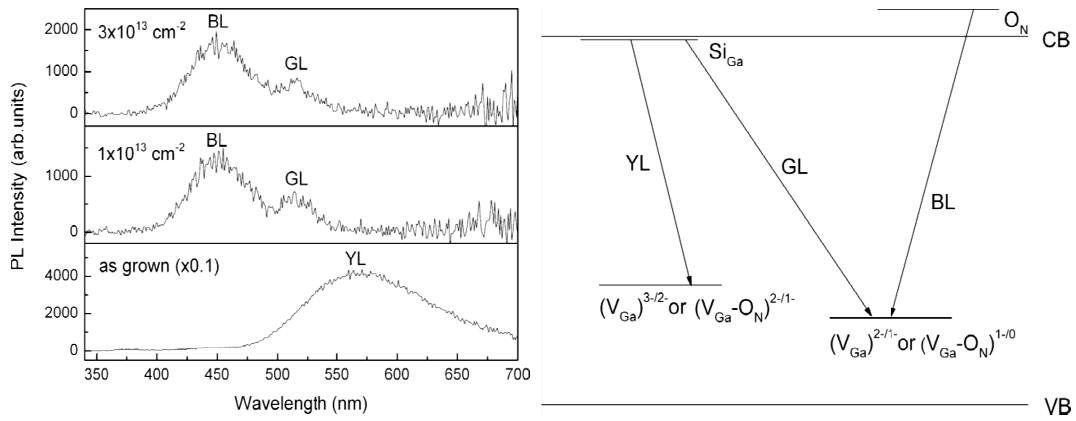


Figure I.14 : Spectres de photoluminescence de GaN non irradié et de GaN irradié au Xe 308 MeV et modèle de transition pour les luminescences [50].

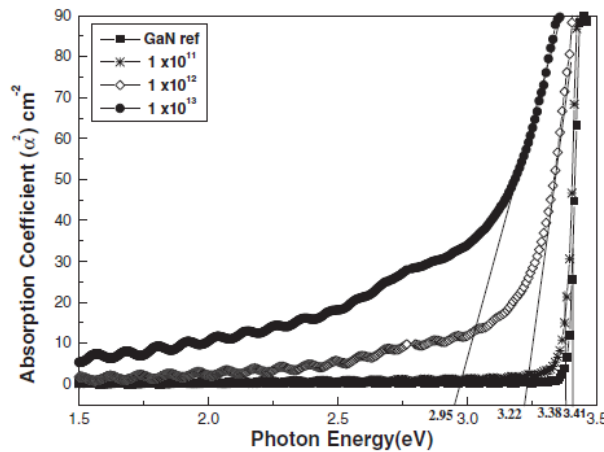


Figure I.15 : Evolutions du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident dans le GaN irradié au Sn 75 MeV à différentes fluences. Les intersections des droites avec l'axe des abscisses permettent de calculer la valeur de la largeur de la bande interdite ( $\Delta E_G$ ) du matériau (Méthode de Tauc (voir chapitre III.3). On peut observer la diminution de  $\Delta E_G$  quand la fluence augmente [48].

Comme indiqué sur la Figure I.14, les nouvelles luminescences sont attribuées à des défauts ponctuels résultant de la transformation par les excitations électroniques (par un changement d'état de charge) des défauts ponctuels natifs responsables de la luminescence jaune [50]. D'autres niveaux de défauts proches de la bande de conduction seraient à l'origine de la diminution apparente de la bande interdite révélée par absorption optique (Figure I.15). On peut remarquer sur la Figure I.15, la présence d'une bande d'absorption autour de 2.8 eV qui n'a pas été rapportée par les auteurs. Nous verrons dans le chapitre III.3, que nous observons également cette bande dans nos irradiations.

### Le nitrure d'aluminium

En ce qui concerne l'AlN, aucune trace n'est observée sur couche mince après irradiation au Pb 132 MeV [52] et le seuil de création de trace dans de l'AlN polycristallin est supérieure à 34 keV/nm [53]. Par ailleurs, il a été observé que l'incorporation d'élément Al dans le GaN pour faire de l' $Al_xGa_{1-x}N$ , améliore la résistance à l'irradiation [44]. L'AlN serait donc plus résistant que le GaN à l'irradiation. Aucune trace n'a jamais été observée dans ce matériau. Au cours de ce travail nous

réaliserons des irradiations aux agrégats pour voir si pour des pouvoirs d'arrêt très important la formation de trace peut ou non être observée dans ce matériau.

### Le nitrure d'indium

La seule étude [52] disponible sur l'InN irradié aux ions de grande énergie a été réalisée au CIMAP sur des multicouches GaN/InN irradiées sous forme de lames minces. Les traces dans l'InN sont de taille supérieure à celles dans le GaN (Figure I.16). Ce sont des traces qui peuvent être cristallines, avec un cœur totalement ou partiellement amorphe. Des dislocations ont été observées autour de traces cristallines.

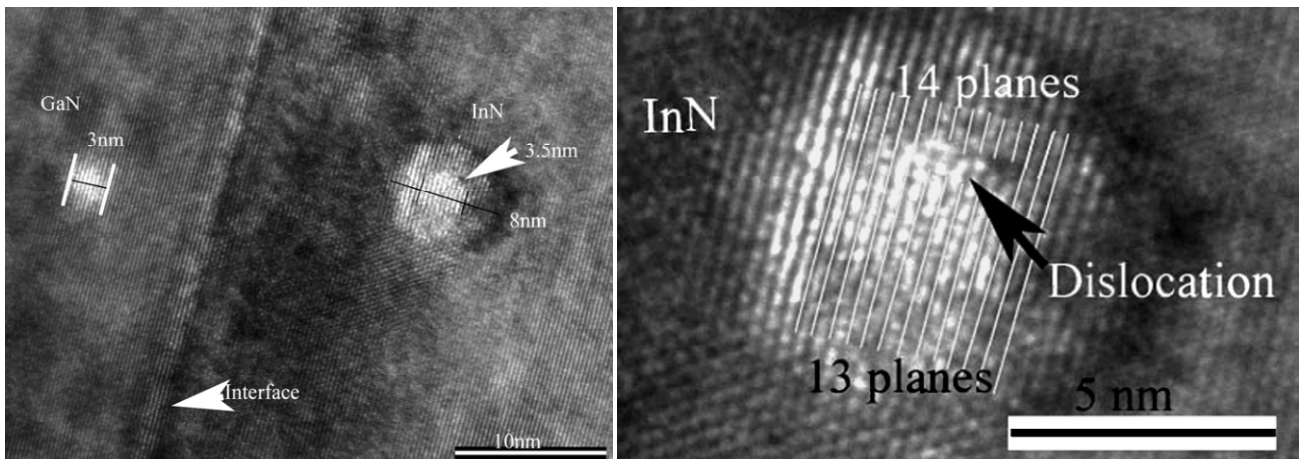


Figure I.16 : Observation au MET haute résolution d'une hétérostructure InN/GaN irradiée au Pb 132 MeV. La trace dans l'InN plus grande que celle dans le GaN présente une dislocation [52].

### Conclusion

Des traces discontinues ont été observées dans le GaN, elles sont fortement désordonnées. Aucune trace n'a été détectée dans l'AlN, alors que dans l'InN les traces sont plus grandes que dans le GaN.

La création de trace sous irradiation, liée aux excitations électroniques, a aussi été observée dans d'autres semiconducteurs comme le SiGe [54], l'InSb [55], le GeS [56], l'InP [57], le Ge [58] et le GaSb [59]. D'autres semiconducteurs comme le GaAs [59] et le Si [55, 60] ne présentent pas de traces pour les plus forts pouvoirs d'arrêt obtenus avec des ions monoatomiques. Par contre l'irradiation avec des fullerènes d'une énergie de quelques dizaines de MeV qui donnent des  $S_e$  plus importants, induisent des traces dans ces matériaux [61, 62]. Nous ferons une étude similaire sur l'AlN qui ne présente pas de trace sous irradiation aux ions monoatomiques.

L'absence de trace dans l'AlN, et l'InN qui présente des traces de taille supérieure à celles dans le GaN pour le même projectile, montrent, comme dans le régime des chocs nucléaires, que l'AlN est plus résistant à l'irradiation que le GaN et l'InN dans le régime des excitations électroniques.







**Chapitre II:**  
Matériaux étudiés et conditions  
d'irradiation.

---



## II. Matériaux étudiés et conditions d'irradiation

### II.1. Les matériaux étudiés

La plupart des matériaux étudiés sont des couches minces épitaxiées sur un substrat de saphir selon la direction [0001]. Pour certaines expériences pour lesquelles il était important de ne pas avoir de contribution des effets d'irradiation dans la couche de saphir, nous avons utilisé un échantillon massif de GaN.

#### II.1.1. GaN

Les échantillons de GaN, fournis par Saint Gobain Crystals (Vallauris, FRANCE), ont été synthétisés par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). Les conditions exactes de croissance n'ont pas été fournies par le fabricant, mais généralement, les espèces réactives sont transportées par voie gazeuse vers un substrat où elles sont simultanément pyrolysées. Les températures de croissance sont dans la gamme 900° - 1200° C et les pressions vont de quelques mbar à l'atmosphère.

Les couches de GaN sont dopées n au Si à une concentration de  $1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Cette couche contient une grande densité de dislocations, de l'ordre de  $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  annoncée par le fabricant. Au cours de cette étude deux wafers ont été utilisés, l'épaisseur des couches est de l'ordre de 3.5  $\mu\text{m}$  dans les deux cas. Aucune différence n'ayant été observée d'un wafer à l'autre, dans la suite du manuscrit nous ne donnerons pas de détails sur la provenance.

Afin d'étudier les modifications induites par irradiations sur ces échantillons, nous avons étudié les échantillons témoins avec les mêmes techniques de caractérisation qui seront utilisées sur échantillons irradiés:

- La grande intensité des modes Raman autorisés ( $E_2$  et  $A_1$  (LO)) de la structure wurtzite sur le spectre du GaN (pour plus de détails voir annexe V.4.1) montre la relative bonne qualité cristalline de nos échantillons de GaN (Figure II.1). Cependant une légère désorientation de la couche mince, notamment à l'interface avec le substrat de saphir, se révèle par la présence du mode  $E_1$  (TO), normalement non autorisé dans la configuration choisie. Le désaccord de maille avec le substrat de saphir, introduit également des contraintes dans le matériau qui se traduisent par un décalage du mode  $E_2$  (High) de  $2.6 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à un échantillon de GaN massif exempt de contrainte.
- Les observations en MET permettent de confirmer l'épaisseur de la couche mince (3.5  $\mu\text{m}$ ) et la bonne qualité cristalline de la couche. Celle-ci est monocristalline, sans observation de joints de grains (sur la surface observée par MET). La densité de dislocations traversantes est relativement importantes, comme annoncé par le fabricant.

Au niveau de l'interface, une plus grande densité de dislocations est observée. Les dislocations traversantes mises en évidence par microscopie champ clair/champ sombre en faisceau faible (Figure II.2) permettent un rattrapage partiel du désaccord de maille. Ce sont principalement des dislocations de type vis (**c**) visibles uniquement en  $g0002$ , des dislocations coin (**a**) visibles uniquement en  $g\bar{2}110$  et des dislocations mixtes (**m**) visibles en  $g0002$  et en  $g\bar{2}110$  (Voir annexe V.2.2). Les fautes d'empilement, si elles existent, sont visibles en  $g01\bar{1}0$ . Aucune n'est observée, à part proche de l'interface avec le saphir. L'observation au MET haute résolution confirme la relative bonne qualité cristalline du GaN dans la symétrie wurtzite.

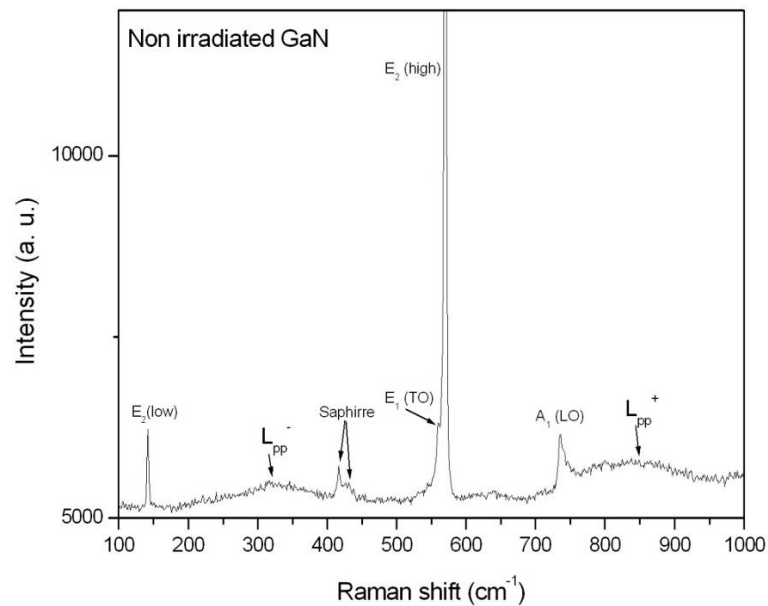


Figure II.1 : Spectre Raman de GaN. En plus des modes Raman autorisés  $E_2$  et  $A_1(LO)$ , certains modes du substrat de saphir apparaissent. Le mode non autorisé  $E_1(TO)$  est présent. Les modes diffus  $L_{pp}$  sont dus au couplage des modes  $A_1$  avec le plasma d'électrons lié au fort dopage n.

- L'échantillon de GaN a aussi été caractérisé par des mesures d'absorption optique. Le spectre d'absorption optique du GaN/Saphir (Figure II.3) ne présente aucune bande d'absorption, la discontinuité autour de 3 eV correspond à l'absorption fondamentale et est donc située à une énergie proche de celle de la bande interdite. La largeur de la bande interdite  $\Delta E_g$  (3.4 eV) estimée par la méthode de Tauc (Voir chapitre III.3) est proche des valeurs données dans la littérature [1]. Les oscillations sur le spectre sont dues aux interférences dans la couche mince. Elles sont utilisées pour calculer l'épaisseur de la couche par la méthode proposée par Manificier et al. [63] (voir annexe V.3.1). Pour chacun des échantillons étudiés en absorption optique, nous avons déterminé l'épaisseur exacte à partir de ces interférences sur l'échantillon non irradié, car il peut y avoir de faibles différences d'épaisseur selon que l'échantillon soit issu du centre du wafer ou du bord.

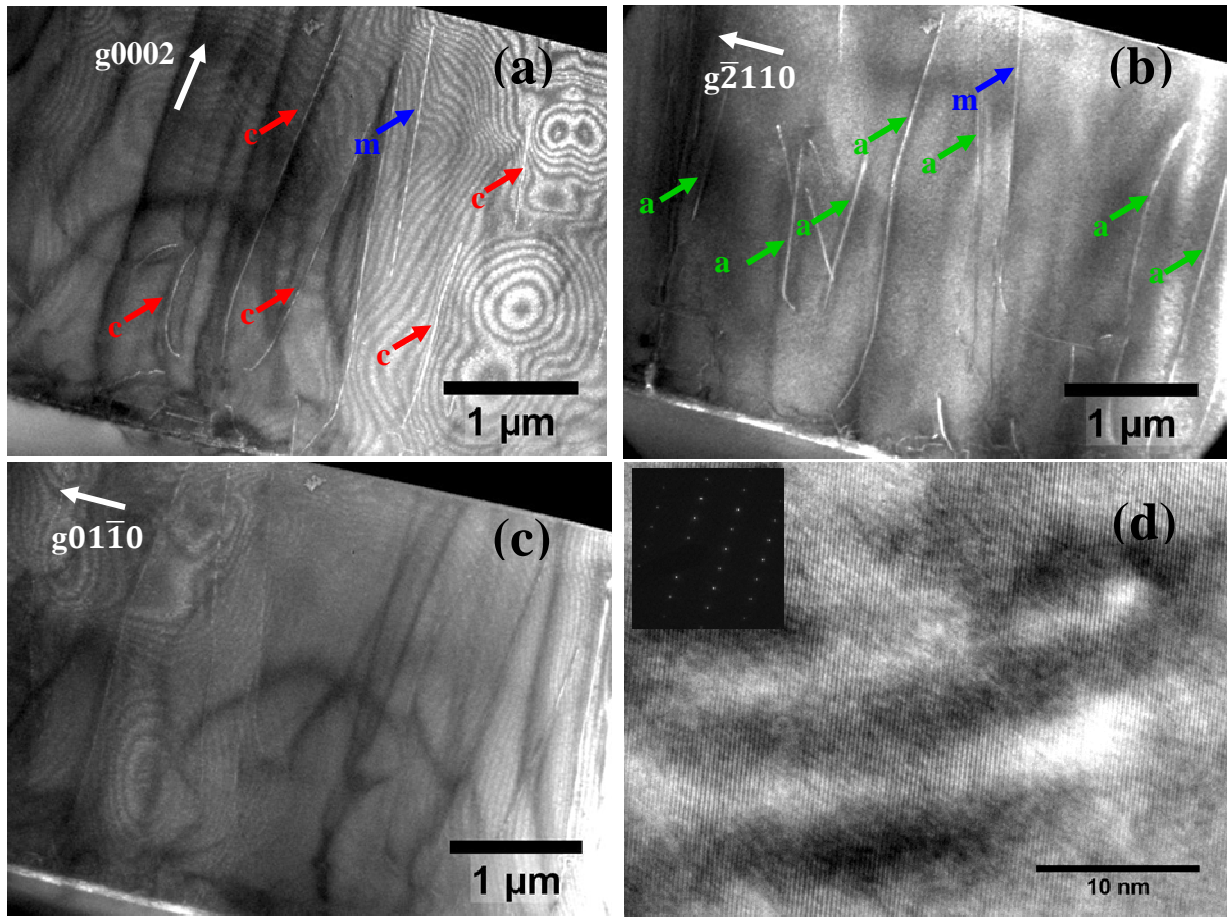


Figure II.2 : Observations en MET conventionnelle (a-c) et MET haute résolution du GaN (d). Mises en évidence des défauts linéaires en microscopie champ sombre en faisceau faible (a)  $g0002$ , (b)  $g\bar{2}110$  et (c)  $g01\bar{1}0$ .

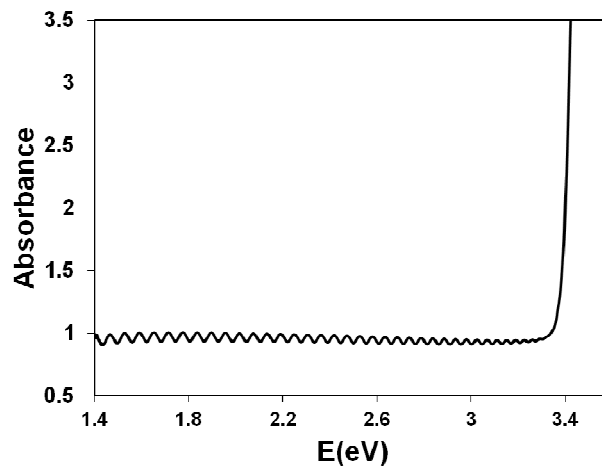


Figure II.3 : Spectre d'absorption du GaN/Saphir à température ambiante.

### II.1.2. AlN

Trois wafers d'AlN déposés sur un substrat de saphir ont été utilisés dans ce travail. Les deux premiers (1 et 2) de 800 nm et  $\sim 2 \mu\text{m}$  d'épaisseur nous ont été fournis par Pierre Ruterana. Le wafer 1 est synthétisé par MBE (Molecular Beam Epitaxy) et le wafer 2 par MOCVD. La méthode MOCVD est décrite ci-dessus. La MBE consiste à faire interagir un ou plusieurs jets moléculaires sur un substrat

chauffé à température plus basse que pour la MOCVD (400 – 900 K) dans une enceinte sous ultra vide ( $10^{-8}$  Pa). La vitesse de croissance est comparable à celle obtenue par MOCVD, mais la MBE permet un contrôle plus précis de l’épaisseur des couches et de la composition à l’échelle atomique pendant la croissance.

Les spectres Raman d’échantillons d’AlN issus des wafers 1 et 2 sont représentés en Figure II.4. Les spectres Raman montrent les modes autorisés ( $E_2$  et  $A_1$  (LO)) avec une grande intensité et certains modes du substrat de saphir. Le wafer de 2  $\mu\text{m}$  présente en plus un mode diffus autour du mode  $A_1$  (LO), indiquant qu’il est de moins bonne qualité que le wafer de 800 nm. Cependant, les fréquences des modes autorisés ne changent pas d’un wafer à l’autre, les contraintes dans le plan de base des deux wafers sont donc équivalentes. Le mode  $E_2$  est décalé de  $-4\text{ cm}^{-1}$  de sa position dans un échantillon massif (Tableau II-1), de fortes contraintes subsistent dans le plan de base après la croissance.

Mode de vibration	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Position dans littérature ( $\text{cm}^{-1}$ )
$E_2$ (Low)	247	248-249
$E_2$ (High)	653	657
$A_1$ (LO)	887	890

Tableau II-1 : Positions des modes Raman dans l’AlN [64, 65]

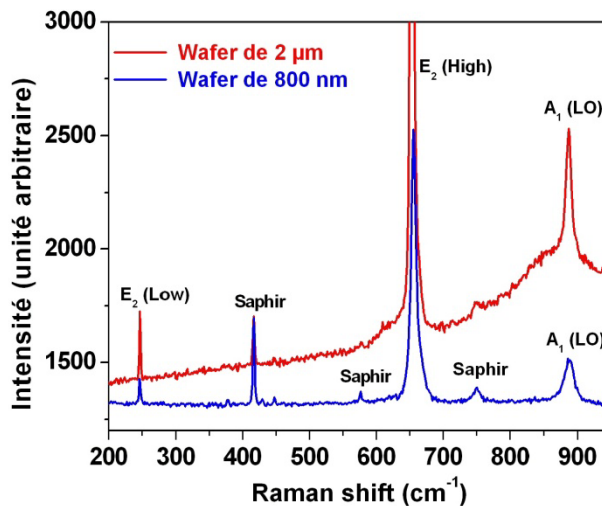


Figure II.4 : Spectres Raman d’échantillons d’AlN/Saphir issus des wafers 1 (800 nm) et 2 (2  $\mu\text{m}$ ).

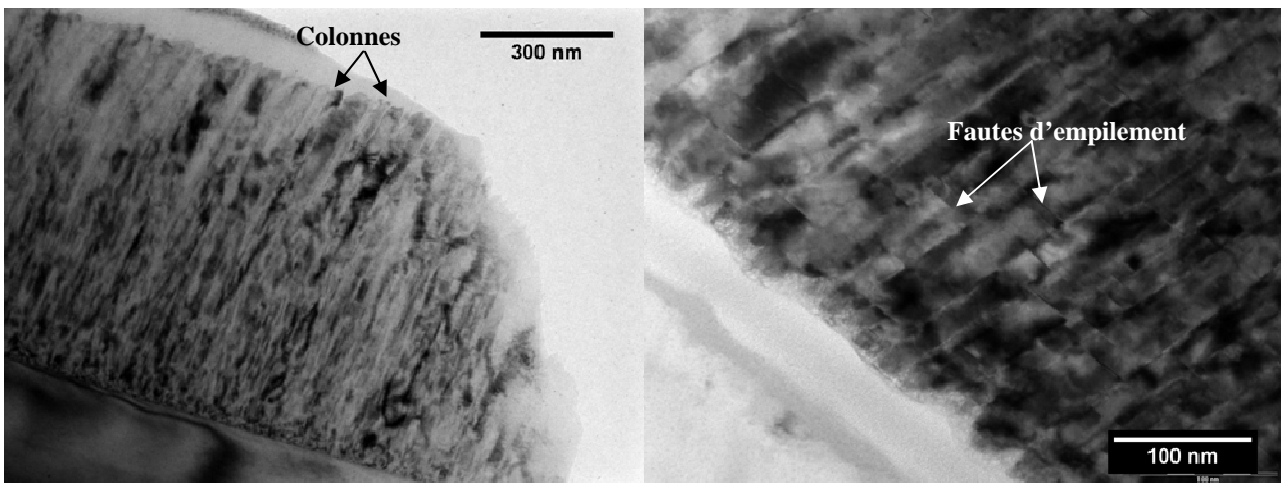


Figure II.5 : Images MET de sections transverses d’échantillons d’AlN issus du wafer de 800 nm d’épaisseur.

Le wafer de 800 nm d'épaisseur qui est de meilleure qualité que celui de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, a été étudié au MET. Les observations montrent une croissance colonnaire du wafer de 800 nm (Figure II.5). Dans ces colonnes de nombreuses fautes d'empilement sont observées. Clairement, la qualité cristalline de ce wafer rendra difficile la détection par MET de toute modification induite par les ions. C'est pourquoi nous avons acheté un troisième wafer (wafer 3) à la société TDI Oxford Instruments (Maryland, USA), il s'agit d'une couche de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur obtenue par HVPE (Hybrid Vapor Phase Epitaxy). Cette méthode utilise des chlorures ( $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ) et du  $\text{NH}_3$  avec des températures de réaction comparables à celles de la MOCVD et des pressions de l'ordre de l'atmosphère.

Le troisième wafer a été caractérisé par MET. Une grande densité de dislocations est mise en évidence en microscopie faisceau faible en champ sombre (Figure II.6). Ce sont principalement des dislocations qui traversent toute la couche mince. Les différents types sont mis en évidence sur la Figure II.6: vis (c), coin (a) ou mixtes (m).

Comme nous le verrons, malgré la forte densité de dislocations, les modifications induites par les ions pourront être mises en évidence par MET dans les échantillons provenant de ce wafer. C'est le wafer qui sera principalement utilisé dans ce travail pour l'observation au MET.

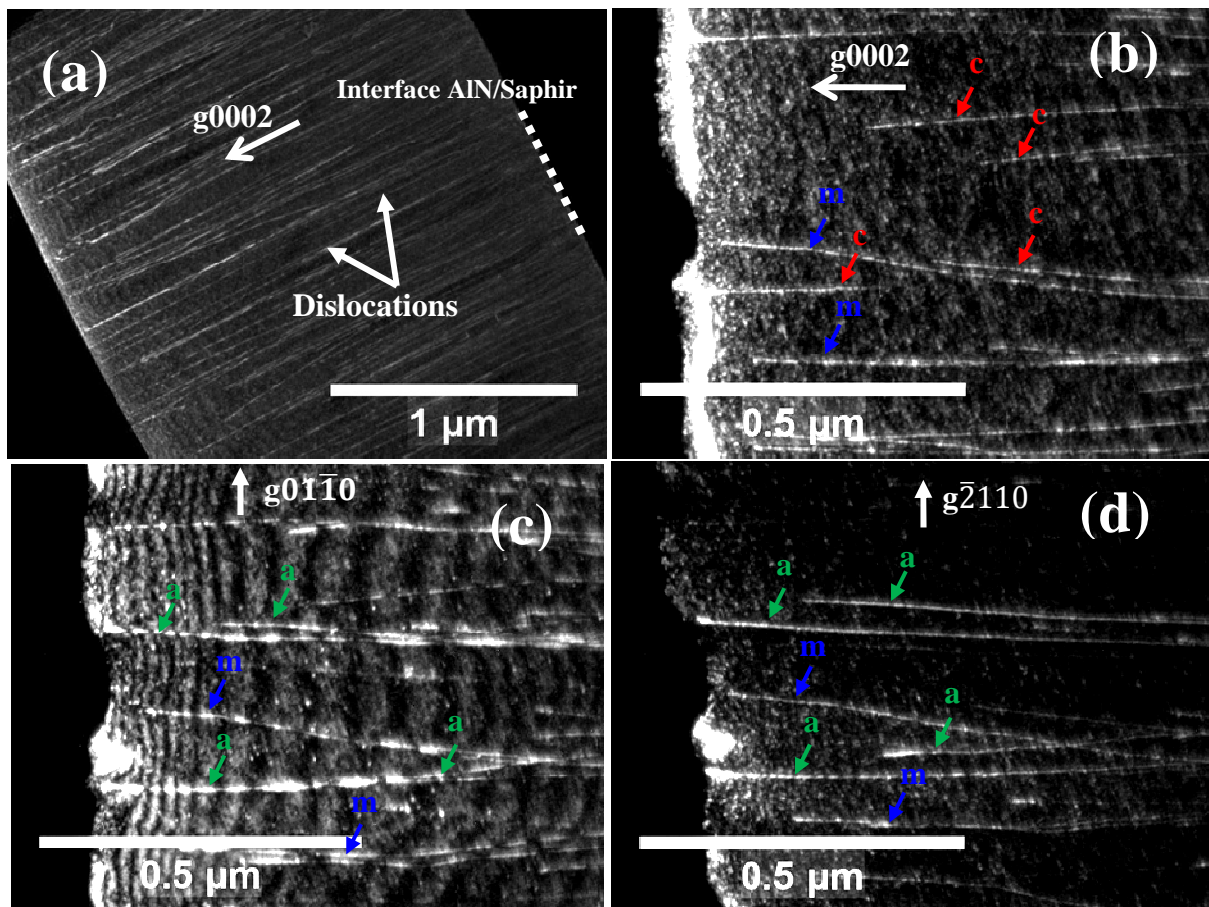


Figure II.6 : Mises en évidence des dislocations dans l'AlN en microscopie faisceau faible en champ sombre (a-b)  $g_{0002}$ , (c)  $g_{0110}$  et (d)  $g_{2110}$ : dislocations coin, vis ou mixtes.



Les trois wafers ont été caractérisés par absorption optique. Nous n'avons observé aucune différence dans les spectres si ce n'est au niveau des interférences caractéristiques des épaisseurs des différents wafers. Aucune bande d'absorption n'est observée et  $\Delta E_g$  (6.2 eV) est proche des valeurs données dans la littérature [1]. La Figure II.7 montre à titre d'exemple le spectre d'absorption d'un échantillon d'AlN/Saphir issu du wafer 3. Pour chacun des échantillons étudiés en absorption optique, nous avons déterminé l'épaisseur exacte à partir des interférences sur l'échantillon non irradié. Les échantillons issus du wafer 2 ont des épaisseurs sensiblement différentes, selon que l'échantillon soit issu du centre du wafer ou du bord.

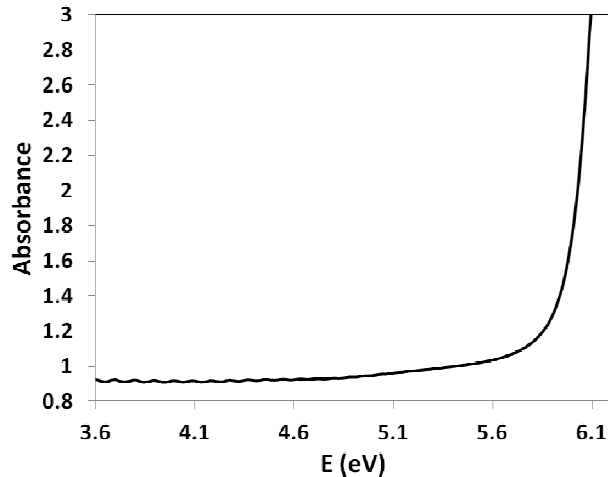


Figure II.7 : Spectre d'absorption de l'AlN/Saphir à température ambiante.

### II.1.3. InN

Au cours de ce travail, nous avons utilisé deux wafers d'InN. Le premier wafer de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur nous a été fourni par Pierre Ruterana. Ce wafer est synthétisé par HVPE. Nous avons acheté un deuxième wafer de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur également synthétisé par HVPE à la société TDI Oxford Instruments (Maryland, USA). Une couche de GaN de 21  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est introduite entre le substrat de saphir et la couche mince d'InN pour réduire le désaccord de maille de 25 à 10 %. Bien que non intentionnellement dopé, la concentration de porteurs dans la couche mince est de l'ordre  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

La Figure II.8 représente les spectres Raman d'échantillons d'InN issus des deux wafers. Dans le spectre de l'échantillon issu du wafer de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (wafer 1), nous retrouvons les modes Raman autorisés ( $E_2$  et  $A_1$  (LO)) de la structure wurtzite. Le deuxième spectre Raman montre que le deuxième wafer de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (wafer 2) est de très mauvaise qualité cristalline. De tous les modes autorisés, seul le mode  $E_2$  (High) est détectable. A la place du mode  $A_1$  (LO), on retrouve un mode diffus qui pourrait être dû à la diffusion Raman activée par le désordre. De plus, on retrouve un mode ( $A_1$  (TO) ou  $E_1$  (TO)) normalement éteint dans nos conditions de mesure.

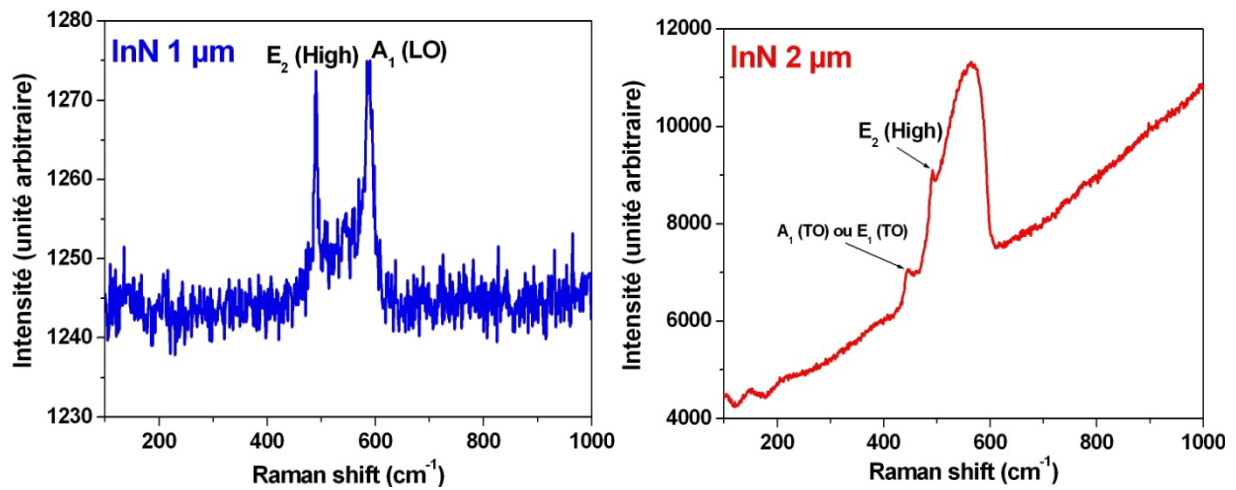


Figure II.8 : Spectres Raman d'échantillons d'InN issus des wafers de 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

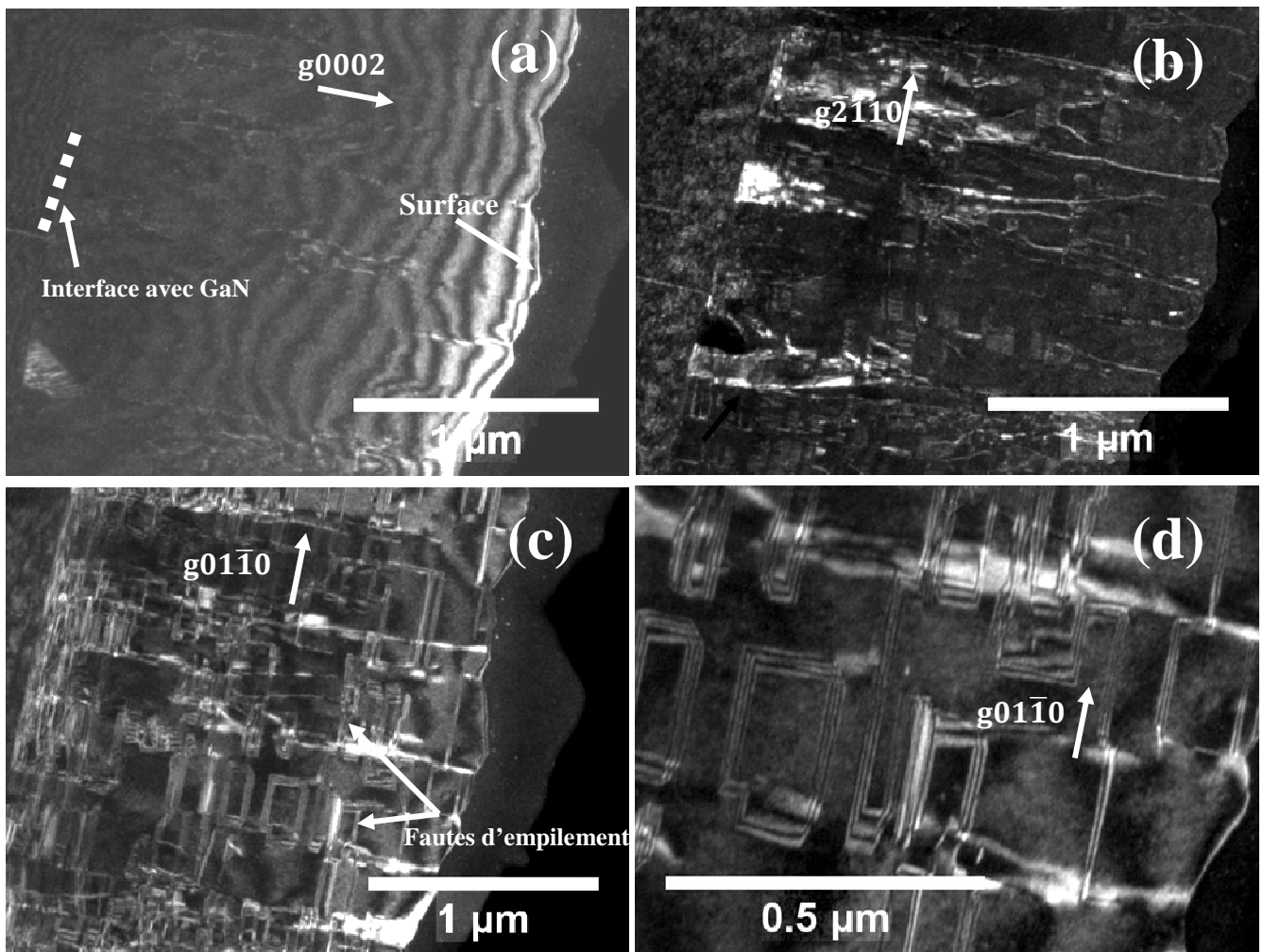


Figure II.9 : Images de sections transverses d'InN en microscopie faisceau faible champ sombre en (a-b)  $g0002$ , (c)  $g\bar{2}110$  et (d)  $g01\bar{1}0$ .

La mauvaise qualité du wafer de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est confirmée par les observations MET. En effet, la couche mince d'InN contient de nombreux défauts (Figure II.9). Des défauts linéaires qui pourraient être des dislocations sont visibles en  $g0002$  et  $g\bar{2}110$ . Elles sont principalement de caractère mixte ou coin et ne sont pas rectilignes. Elles délimitent des colonnes qui pourraient expliquer l'importante rugosité de surface de l'InN. Dans chaque zone délimitée par les dislocations, une forte

densité de fautes d'empilement basales et prismatiques est mise en évidence en  $g01\bar{1}0$ . Contrairement aux fautes d'empilement dans le GaN qui ne sont présentes qu'à l'interface avec le substrat de saphir, celles dans l'InN vont jusqu'à la surface comme dans l'AlN à la croissance colonnaire (wafer 1 d'AlN). Ce sont les défauts majoritaires dans la couche mince d'InN.

Malgré tout ce désordre, l'observation en MET haute résolution (ainsi qu'en mode diffraction) montre une conservation de la symétrie wurtzite (Figure II.10) dans le wafer 2. C'est le wafer que nous avons utilisé pour l'étude par MET des modifications structurales induites par les ions dans l'InN.

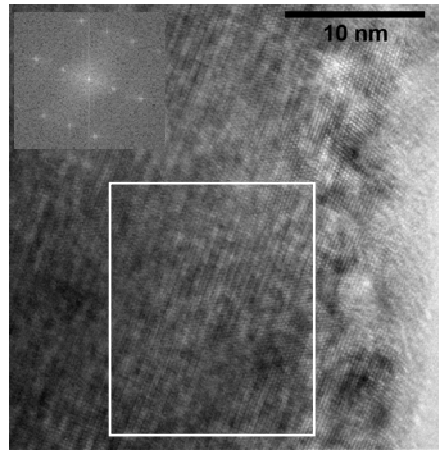


Figure II.10 : Image MET haute résolution d'InN en axe de zone  $01\bar{1}0$ . La transformée de Fourier est celle de la zone encadrée. L'InN cristallise dans la structure wurtzite.

Nous avons estimé le gap optique de nos échantillons d'InN en utilisant la méthode de Tauc (Voir chapitre III.3). La Figure II.11 représente l'évolution de  $\alpha^2 E^2$  (avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption) en fonction de l'énergie du photon  $E$ . Les droites en pointillés permettent d'obtenir  $\Delta E_g$ .

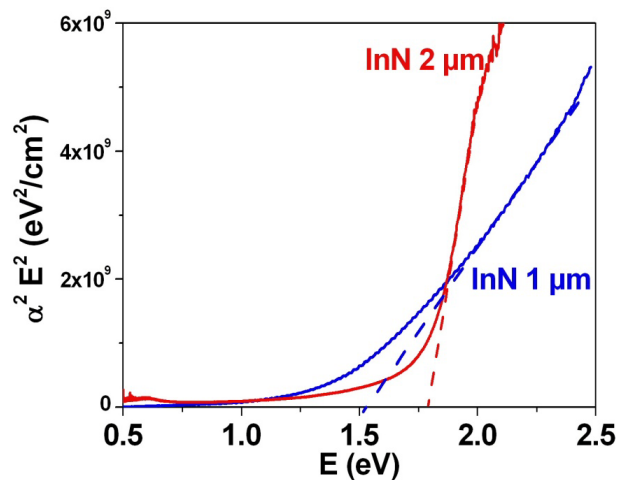


Figure II.11 : Evolution de  $\alpha^2 E^2$  (avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption) en fonction de l'énergie du photon  $E$ . On obtient  $\Delta E_g$  par extrapolation des parties linéaires des courbes.

Les valeurs  $\Delta E_g$  1.5 eV et 1.8 eV de nos échantillons d'InN, issus respectivement des wafers 1 et 2, sont très loin de la valeur 0.7 eV mesurée dans de l'InN de très bonne qualité cristalline [2]. Deux hypothèses sont proposées pour expliquer cette grande différence fréquemment observée dans l'InN :

- Certains auteurs l'attribuent à l'effet Burstein – Moss. A cause d'une forte concentration de porteurs, le bas de la bande de conduction peut être pleinement rempli. Le niveau de Fermi se retrouve ainsi dans la bande de conduction. La valeur de  $\Delta E_g$  mesurée optiquement sera égale à l'énergie correspondant à une transition du haut de la bande de valence vers le niveau de Fermi. Des calculs par la théorie de la densité fonctionnelle ont permis d'établir une relation entre  $\Delta E_g$  de l'InN et la concentration de porteurs [66] (Figure II.12). La concentration de porteurs dans les échantillons issus du wafer 2 (2  $\mu\text{m}$ ) est de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La valeur de  $\Delta E_g$  estimée est proche de la valeur mesurée de 1.8 eV.

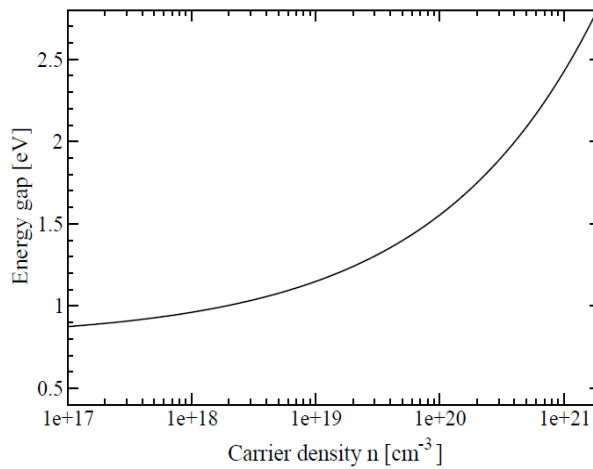


Figure II.12 : Evolution de  $\Delta E_g$  de l'InN en fonction de la concentration de porteurs [66].

- La présence d' $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\Delta E_g = 2.7 \text{ eV}$ ) qui se serait formé durant la croissance de l'InN pourrait expliquer la surestimation de  $\Delta E_g$  dans nos échantillons d'InN. En effet, alors que  $\Delta E_g$  a été mesuré égal à  $\sim 0.8 \text{ eV}$  dans des nanofils d'InN pur, il est compris entre 1.9 eV et 2.1 eV dans des nanofils contenant de l'InN et de l' $\text{In}_2\text{O}_3$  [67].

## II.2. Conditions d'irradiation des nitrures

La plupart des irradiations ont été réalisées au GANIL, mais afin de déterminer l'influence de la perte d'énergie nucléaire ou de la taille des cascades, des irradiations supplémentaires ont été réalisées, soit aux électrons sur SIRIUS (LSI) soit aux ions légers sur JANNUS-Saclay. Nous avons également fait des irradiations aux fullerènes à l'IPN d'Orsay afin d'obtenir des  $S_e$  inatteignables avec des ions monoatomiques. Les irradiations aux ions de grande énergie ont été réalisées sur les lignes IRRSUD et SME du GANIL (Caen, France). Ces lignes délivrent des ions dont l'énergie varie entre 0.3 MeV/u et 14 MeV/u.

Pour simuler l'endommagement par l'irradiation aux ions<sup>9</sup>, nous utilisons le code SRIM2008 [9] présenté dans le chapitre I.2. Dans cette partie, nous allons exposer les différentes grandeurs caractérisant l'irradiation dans les nitrures. A titre d'exemple, nous présenterons le cas de l' $^{238}\text{U}$  106 MeV irradiant une couche mince d'AlN/Saphir. La Figure II.13 montre les évolutions de  $\sigma_d$  et de  $S_e$  en fonction de la profondeur dans le matériau. A nos énergies d'irradiation, les projectiles traversent la couche mince et sont implantés loin dans le substrat de saphir. Les ions  $^{238}\text{U}$  106 MeV sont implantés à la profondeur de  $\sim 9 \mu\text{m}$  dans le substrat de saphir. Le pouvoir d'arrêt électronique  $S_e$  diminue progressivement tandis que la section efficace de collision élastique  $\sigma_d$  atteint son maximum autour de la profondeur de pénétration. Dans la couche mince d'AlN, les variations de  $\sigma_d$  et de  $S_e$  sont relativement faibles. En plus de la plus grande disponibilité sur le marché des couches minces face aux échantillons massifs, irradier des échantillons en couche mince présente l'intérêt d'avoir un endommagement relativement homogène sur toute l'épaisseur de la couche. Pour une meilleure interprétation des résultats, nous utiliserons les valeurs de  $\sigma_d$  et de  $S_e$  moyennées sur toute l'épaisseur de la couche mince.

Le code SRIM permet de suivre la distribution des lacunes dans les trois dimensions. La Figure II.14 (a) représente la distribution radiale des lacunes par rapport à la trajectoire de l'ion  $^{238}\text{U}$  106 MeV dans l'AlN<sup>10</sup>. Nous définissons le paramètre  $R_{n1/2}$  comme le rayon du cylindre centré autour de la trajectoire de l'ion contenant 50 % des lacunes. Dans le cas de l'ion  $^{238}\text{U}$  106 MeV,  $R_{n1/2} = 15 \text{ nm}$ . Pour interpréter les résultats, cette valeur sera complétée par le paramètre  $T_{1/2}$  décrit dans le chapitre I.2.1, qui renseigne qualitativement sur la distribution en taille des cascades de déplacements.

Nous calculons également la distribution du dépôt d'énergie électronique autour de la trajectoire de l'ion en utilisant le code de Waligorski dont les bases sont décrites dans la référence [68]. Le code utilise la méthode de Monte-Carlo pour calculer, autour de la trajectoire supposée rectiligne d'un ion, la

---

<sup>9</sup> Le cas des électrons est traité en annexe V.1.

<sup>10</sup> Cette donnée n'est pas fournie directement par le logiciel. L'obtenir a demandé d'écrire un petit programme de traitement du fichier de sortie de SRIM.

distribution spatiale de l'énergie cédée par l'ion au système électronique. La diffusion de l'énergie déposée, du système électronique vers les atomes, qui se fait à des temps caractéristiques des vibrations atomiques ( $10^{-13}$  s), n'est pas prise en compte par le code. Le champ d'action de  $S_e$  sur le réseau atomique peut donc beaucoup différer de la distribution spatiale de l'énergie calculée par le code. Cependant, le code permet, pour un même matériau, de comparer qualitativement les distributions spatiales du dépôt d'énergie sur les atomes par différents ions. La Figure II.14 (b) représente les distributions spatiales de l'énergie déposée sur le système électronique de l'AlN autour des trajectoires des ions  $^{238}\text{U}$  106 MeV et  $^{208}\text{Pb}$  957 MeV, cette distribution est essentiellement déterminée par la vitesse du projectile. Nous définissons le paramètre  $R_{e1/2}$  comme le rayon du cylindre centré autour de la trajectoire de l'ion où se fait la moitié des excitations électroniques. Il vaut 1.3 nm et 4.2 nm respectivement pour l' $^{238}\text{U}$  106 MeV (0.44 MeV/u) et le  $^{208}\text{Pb}$  957 MeV (4.60 MeV/u). Le réseau atomique sera donc affecté dans un espace plus large par un ion  $^{208}\text{Pb}$  957 MeV que par un ion  $^{238}\text{U}$  106 MeV. Une autre façon de voir l'effet de vitesse est de dire qu'à pouvoir d'arrêt égal, la densité d'énergie cédée aux électrons décroît quand la vitesse du projectile augmente.

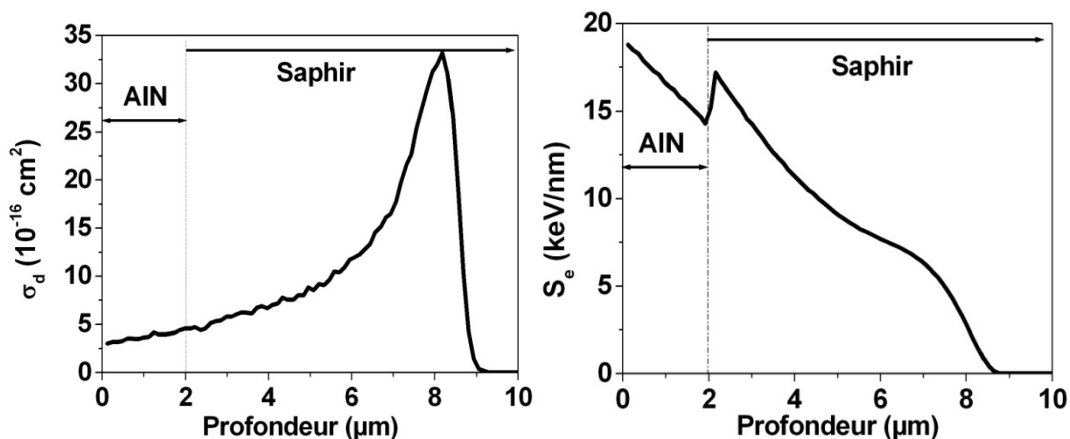


Figure II.13 : Variations de la section efficace de collision élastique  $\sigma_d$  et du pouvoir d'arrêt électronique  $S_e$  de  $^{238}\text{U}$  106 MeV dans l'AlN/Saphir en fonction de la profondeur de pénétration de l'ion. La variation de ces grandeurs est relativement faible dans la couche mince, donc l'endommagement sera relativement homogène.

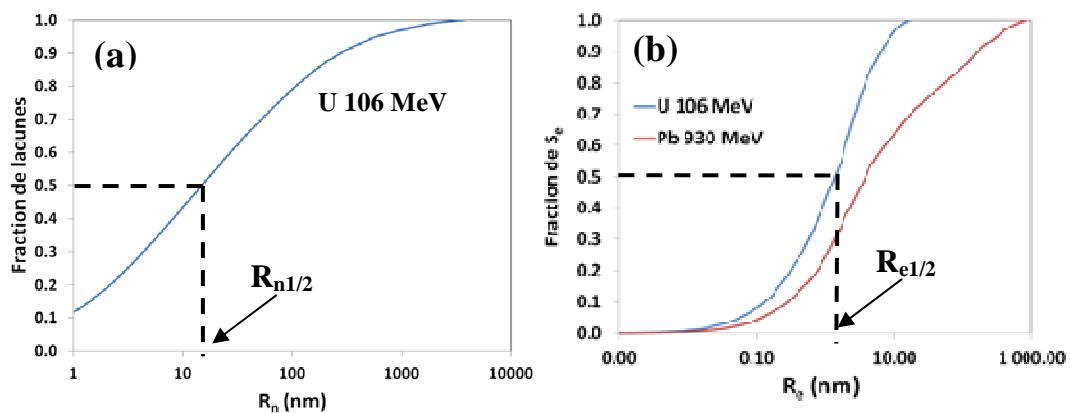


Figure II.14 : (a) Distribution radiale des lacunes autour de l'ion  $^{238}\text{U}$  106 MeV dans l'AlN. (b) Distributions radiales de  $S_e$  autour des ions  $^{238}\text{U}$  106 MeV et  $^{208}\text{Pb}$  957 MeV dans l'AlN.

Toutes les grandeurs citées ci-dessus, qui permettent de bien interpréter les résultats

d'irradiation sont, quand elles sont calculables, listées pour chaque projectile et chaque matériau dans les tableaux ci-dessous. Pour les projectiles ioniques, nous avons utilisé les énergies seuil de déplacement par défaut de SRIM, 28 eV pour l'azote, et 25 eV pour l'aluminium, le gallium et l'indium. Le calcul de  $S_e$  pour les fullerènes et les électrons sont respectivement décrites en chapitre IV.1.2 et en annexe V.1. Les sections efficaces des électrons sont données en annexe V.1.

Projectile	E (MeV)	E (MeV/u)	$\sigma_d (10^{-16} \text{ cm}^2)$	$T_{1/2}$ (keV)	$R_{n1/2}$ (nm)	$S_e$ (keV/nm)	$R_{e1/2}$ (nm)	ENSP <sup>11</sup>
C <sub>60</sub>	40	0.05	–	–	–	59	–	–
C <sub>60</sub>	30	0.04	–	–	–	50	–	–
<sup>208</sup> Pb	930	4.5	1.0	20	9	46	2.5	474
C <sub>60</sub>	20	0.03	–	–	–	38	–	–
<sup>129</sup> Xe	330	2.3	0.9	17	8	31	2.0	457
<sup>208</sup> Pb	116	0.56	7.5	54	23	19.2	1.0	49
C <sub>20</sub>	12	0.05	–	–	–	19	–	–
<sup>208</sup> Pb	104	0.5	8.2	56	20	17	0.9	41
<sup>129</sup> Xe	92	0.7	3.4	34	16	17.5	1.1	110
<sup>238</sup> U	106	0.44	10.2	61	29	16.4	0.9	31
<sup>86</sup> Kr	74	0.86	1.5	21	10	14.1	1.4	213
<sup>84</sup> Kr	46	0.55	2.7	28	15	10	1.0	125
<sup>129</sup> Xe*	30	0.23	10.8	58	30	6.2	0.6	22
<sup>20</sup> Ne	20	1	0.15	7	6	4.2	1.3	717
<sup>12</sup> C	8	0.67	0.12	5	7	2	1.0	767
<sup>4</sup> He	4.5	1.1	4x10 <sup>-3</sup>	3	6	0.3	1.4	1250
Electron	1.5	-	58 et 75 barns (Ga et N)-	–	–	8x10 <sup>-4</sup>	–	–
Electron	0.485	-	-0 et 52 barns (Ga et N)	–	–	9x10 <sup>-4</sup>	–	–
Electron	0.18	-	-0 et 11 barns (Ga et N)	–	–	1.2x10 <sup>-3</sup>	–	–

Tableau II-2 : Irradiations du GaN (3.5 µm d'épaisseur). Les (\*) indiquent les irradiations faites avec un dégradeur en aluminium, l'énergie indiquée est la moyenne en sortie de la feuille d'aluminium.

Projectile	E (MeV)	E (MeV/u)	$\sigma_d (10^{-16} \text{ cm}^2)$	$T_{1/2}$ (keV)	$R_{n1/2}$ (nm)	$S_e$ (keV/nm)	$R_{e1/2}$ (nm)	ENSP
C <sub>60</sub>	40	0.05	–	–	–	62	–	–
C <sub>60</sub>	30	0.04	–	–	–	54	–	–
<sup>208</sup> Pb	957	4.6	0.4	6	7	46	4.2	550
<sup>208</sup> Pb	930	4.5	0.5	6	7	46	4.2	550
C <sub>60</sub>	20	0.03	–	–	–	44	–	–
<sup>208</sup> Pb	320	1.5	1	9	9	29	1.9	200
<sup>129</sup> Xe	330	2.3	0.3	6	6	23.1	3.3	500
C <sub>20</sub>	12	0.05	–	–	–	20	–	–
<sup>208</sup> Pb	116	0.56	2.6	15	12	18.3	1.4	59
<sup>238</sup> U	106	0.44	3.6	18	15	17.1	1.3	38
<sup>129</sup> Xe	92	0.7	1.1	10	9	16.5	1.4	133
<sup>129</sup> Xe	72	0.56	1.4	11	10	14.3	1.4	100
<sup>86</sup> Kr	74	0.86	0.4	6	7	12.8	1.7	260
<sup>84</sup> Kr	29	0.35	1.2	9	11	7.5	1.4	82
<sup>238</sup> U*	22	0.09	13.1	37	28	5.5	0.6	4
<sup>129</sup> Xe*	14	0.11	6.5	22	19	4	0.6	9
<sup>20</sup> Ne	20	1	5x10 <sup>-2</sup>	2	4	3.3	2	714

<sup>11</sup> L'ENSP est le rapport des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire.

Tableau II-3 : Irradiations de l'AlN (2 µm d'épaisseur). Les (\*) indiquent les irradiations faites avec un dégradeur en aluminium, l'énergie indiquée est la moyenne en sortie de la feuille d'aluminium.

Projectile	E (MeV)	E (MeV/u)	$\sigma_d (10^{-16} \text{ cm}^2)$	$T_{1/2}$ (keV)	$R_{n1/2}$ (nm)	$S_e$ (keV/nm)	$R_{e1/2}$ (nm)	ENSP
<sup>208</sup> Pb	930	4.5	1.3	36	12	43.3	2.3	443
<sup>208</sup> Pb	116	0.56	9.4	90	30	20.5	0.9	44
<sup>208</sup> Pb	104	0.5	9.2	96	23	18.9	0.8	39
<sup>129</sup> Xe	92	0.7	4.1	55	23	18	1	100
<sup>86</sup> Kr	74	0.86	1.5	33	14	14.3	1.3	190
<sup>20</sup> Ne	20	1	0.2	9	5	3.8	1.2	667

Tableau II-4 : Irradiations de l'InN (2 µm d'épaisseur)

Nos différents projectiles permettent de couvrir de larges gammes de tous les paramètres caractérisant la formation de défauts dans les matériaux. Nous pourrions donc étudier l'influence de chaque paramètre sur les modifications induites par l'irradiation dans nos matériaux.

### II.3. Techniques expérimentales utilisées

Durant ce travail, nous avons utilisé deux principales techniques pour caractériser l'effet de l'irradiation dans nos matériaux : l'absorption optique pour étudier les défauts ponctuels créés sous irradiation et la MET pour l'étude des défauts étendus. En outre, nous avons, pour certaines conditions d'irradiation, effectué des mesures en annihilation de positrons et en spectroscopie Raman. Les tableaux suivants récapitulent, pour chaque matériau, les irradiations effectuées et la technique d'analyse utilisée.

Technique d'analyse	Projectile	Fluence (cm <sup>-2</sup> )
Absorption optique	<sup>129</sup> Xe 330 MeV	5x10 <sup>12</sup>
	<sup>208</sup> Pb 116 MeV	0 – 10 <sup>13</sup>
	<sup>238</sup> U 106 MeV	0 – 10 <sup>13</sup>
	<sup>129</sup> Xe 92 MeV	0 – 2x10 <sup>13</sup>
	<sup>86</sup> Kr 74 MeV	0 – 2x10 <sup>13</sup>
	<sup>84</sup> Kr 46 MeV	2x10 <sup>13</sup>
	<sup>129</sup> Xe 30 MeV	3x10 <sup>12</sup> , 5x10 <sup>12</sup> , 8x10 <sup>12</sup>
	<sup>20</sup> Ne 20 MeV	3x10 <sup>14</sup>
	<sup>12</sup> C 8 MeV	2x10 <sup>15</sup>
	<sup>4</sup> He 4.5 MeV	5x10 <sup>15</sup>
	Electron 1.5 MeV	5x10 <sup>17</sup> , 10 <sup>18</sup> , 3x10 <sup>18</sup>
	Electron 425 keV	10 <sup>18</sup> , 7x10 <sup>18</sup>
	Electron 180 keV	4.5x10 <sup>18</sup>
MET	<sup>208</sup> Pb 930 MeV*	5x10 <sup>11</sup>
	<sup>208</sup> Pb 930 MeV	2x10 <sup>11</sup>
	<sup>208</sup> Pb 104 MeV*	2x10 <sup>11</sup> , 5x10 <sup>11</sup> , 2x10 <sup>12</sup>



	$^{129}\text{Xe}$ 92 MeV*	$3 \times 10^{11}$
	$^{238}\text{U}$ 106 MeV	$5 \times 10^{11}, 10^{12}, 10^{13}, 5 \times 10^{13}$
	$^{208}\text{Pb}$ 104 MeV	$5 \times 10^{11}, 10^{13}, 5 \times 10^{13}$
	$^{86}\text{Kr}$ 74 MeV	$2 \times 10^{12}$
	$\text{C}_{60}$ 40 MeV et $\text{C}_{20}$ 12 MeV	$10^{11}$
	$\text{C}_{60}$ 30 MeV	$10^{11}$
	$\text{C}_{60}$ 20 MeV	$10^{11}$
Spectroscopie Raman	$^{129}\text{Xe}$ 92 MeV	$0 - 5 \times 10^{13}$
	$^{208}\text{Pb}$ 104 MeV	$0 - 5 \times 10^{13}$
	$^{238}\text{U}$ 106 MeV	$0 - 5 \times 10^{13}$
	$^{129}\text{Xe}$ 30 MeV	$3 \times 10^{12}, 5 \times 10^{12}, 8 \times 10^{12}$
	$^{129}\text{Xe}$ 330 MeV	$5 \times 10^{12}$
Annihilation de positrons	$^{208}\text{Pb}$ 104 MeV	$0 - 5 \times 10^{13}$
	$^{238}\text{U}$ 106 MeV	$7 \times 10^{13}$

Tableau II-5 : GaN : Irradiations effectuées et techniques d'analyse utilisées. En MET, les échantillons marqués de (\*) sont étudiés en section plane, le reste a été étudié en section transverse.

Technique d'analyse	Projectile	Fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )
Absorption optique	$^{208}\text{Pb}$ 957 MeV	$5 \times 10^{11}$
	$^{208}\text{Pb}$ 930 MeV	$5 \times 10^{11}, 10^{12}$
	$^{208}\text{Pb}$ 320 MeV	$5 \times 10^{11}$
	$^{129}\text{Xe}$ 330 MeV	$5 \times 10^{12}$
	$^{208}\text{Pb}$ 116 MeV	$0 - 10^{14}$
	$^{238}\text{U}$ 106 MeV	$0 - 5 \times 10^{12}$
	$^{129}\text{Xe}$ 92 MeV	$0 - 1.5 \times 10^{13}$
	$^{86}\text{Kr}$ 74 MeV	$0 - 2 \times 10^{13}$
	$^{238}\text{U}$ 22 MeV	$2 \times 10^{12}$
	$^{129}\text{Xe}$ 30 MeV	$10^{12}, 5 \times 10^{12}$
	$^{129}\text{Xe}$ 72 MeV	$0 - 1.5 \times 10^{13}$
	$^{86}\text{Kr}$ 29 MeV	$3 \times 10^{13}$
	$^{20}\text{Ne}$ 20 MeV	$3 \times 10^{14}$
MET	$^{208}\text{Pb}$ 930 MeV	$5 \times 10^{11}$
	$^{208}\text{Pb}$ 116 MeV	$4.5 \times 10^{14}$
	$^{238}\text{U}$ 106 MeV	$5 \times 10^{13}$
	$^{208}\text{Pb}$ 104 MeV	$10^{12}, 10^{14}$
	$\text{C}_{60}$ 40 MeV et $\text{C}_{20}$ 12 MeV	$10^{11}$
	$\text{C}_{60}$ 30 MeV	$10^{11}$
	$\text{C}_{60}$ 20 MeV	$10^{11}$
Spectroscopie Raman	$^{208}\text{Pb}$ 104 MeV	$0 - 5 \times 10^{13}$

Annihilation de positrons	$^{208}\text{Pb}$ 104 MeV	$5 \times 10^{11}$ , $10^{13}$
---------------------------	---------------------------	--------------------------------

Tableau II-6 : AlN : Irradiations effectuées et techniques d'analyse utilisées.

Technique d'analyse	Projectile	Fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )
Absorption optique	$^{86}\text{Kr}$ 74 MeV	$0 - 5 \times 10^{11}$
MET	$^{86}\text{Kr}$ 74 MeV	$10^{11}$ , $5 \times 10^{11}$
	$^{129}\text{Xe}$ 92 MeV	$3 \times 10^{10}$
	$^{208}\text{Pb}$ 116 MeV	$10^{11}$
	$^{208}\text{Pb}$ 930 MeV	$5 \times 10^{10}$
	$^{20}\text{Ne}$ 20 MeV	$10^{11}$
	$^{129}\text{Xe}$ 92 MeV*	$10^{11}$
	$^{208}\text{Pb}$ 930 MeV*	$5 \times 10^{10}$
	$^{208}\text{Pb}$ 104 MeV	$5 \times 10^{11}$ , $4 \times 10^{12}$
Spectroscopie Raman	$^{208}\text{Pb}$ 104 MeV	$0 - 5 \times 10^{13}$
	$^{86}\text{Kr}$ 74 MeV	$0 - 5 \times 10^{11}$

Tableau II-7 : InN : Irradiations effectuées et techniques d'analyse utilisées. En MET, les échantillons marqués de (\*) sont étudiés en section plane, le reste a été étudié en section transverse.



## Chapitre III:

### Modifications par l'irradiation des propriétés optiques des semiconducteurs nitrures.

---



### III. Modifications par l'irradiation des propriétés optiques des semiconducteurs nitrures

Nous pouvons observer visuellement l'effet de l'irradiation aux ions lourds sur les III-N puisqu'il y a changement de couleur après irradiation. La Figure III.1 montre dans le cas d'une irradiation au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV à 300 K un changement continu de couleur des échantillons avec la fluence. L'AlN/Saphir initialement transparent, devient jaune à forte fluence (un changement de couleur est également observé, dans une moindre mesure, lors d'irradiation du saphir). Le GaN/Saphir aussi initialement transparent, noircit à forte fluence en passant par l'orange. L'InN/GaN/Saphir passe d'un aspect brillant à un aspect blanchâtre.

Ces changements de couleur après irradiation pourraient être dus à une variation de la largeur de la bande interdite  $\Delta E_g$  de ces semiconducteurs et/ou à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite liés à des défauts. Rappelons que les valeurs de  $\Delta E_g$  de l'AlN et du GaN sont respectivement de 6.2 eV et 3.4 eV à température ambiante. Une spectroscopie dans le domaine UV-Visible devrait permettre d'étudier les défauts optiquement actifs dans ces deux matériaux. Pour cela nous avons adapté le dispositif CASIMIR du laboratoire (permettant de faire des mesures en IR in-situ, à 15 K) afin de permettre les mesures in-situ d'absorption optique dans l'UV-visible. Quant à l'InN dont la largeur de bande interdite est de  $\sim 1.8$  eV, nous avons travaillé dans le proche infrarouge – visible à température ambiante.

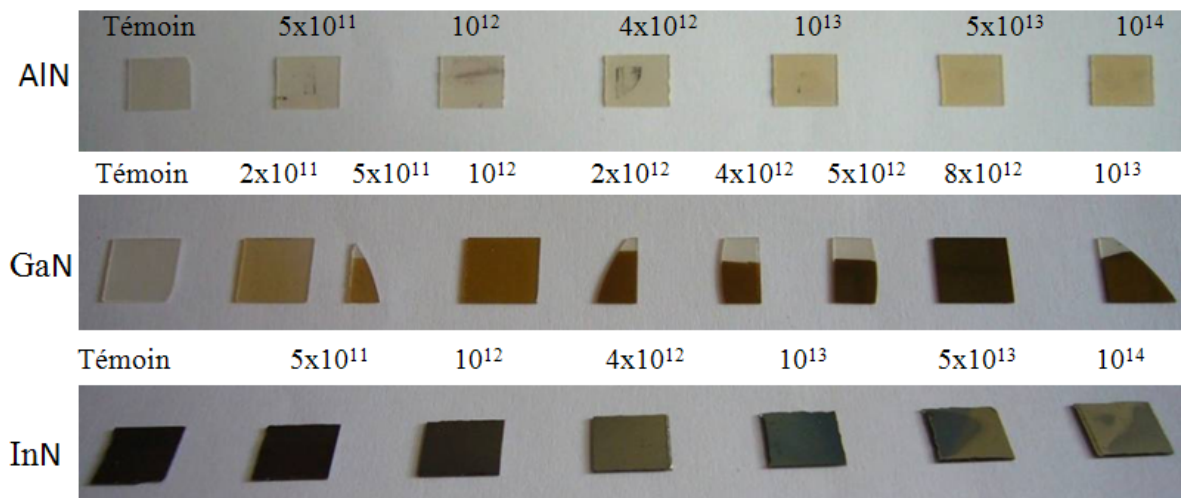


Figure III.1 : Evolution de l'aspect des échantillons avec la fluence ( $\text{cm}^{-2}$ ). Ces observations ont été effectuées sur le wafer 1 de 800 nm d'AlN, les mêmes changements de couleurs sont observés sur les deux autres wafers, mais également sur le saphir seul. L'InN utilisé est le premier wafer (1  $\mu\text{m}$ ), sur le second, la couche se délamine totalement pour des fluences de l'ordre de  $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$ , aucun changement de couleur n'est observé avant la délamination qui se passe à très faible fluence.

#### III.1. Description du dispositif expérimental

Les modifications sous irradiation des propriétés optiques de l'AlN et du GaN ont été étudiées en utilisant le dispositif d'absorption optique in-situ à basse température dans le domaine UV-Visible schématisé en Figure III.2. Le dispositif est composé d'une tête cryogénique qui permet de refroidir

l'échantillon jusqu'à 15 K, montée sur un spectrophotomètre Varian Cary 300 UV-Visible dans le domaine spectral 190 nm – 900 nm.

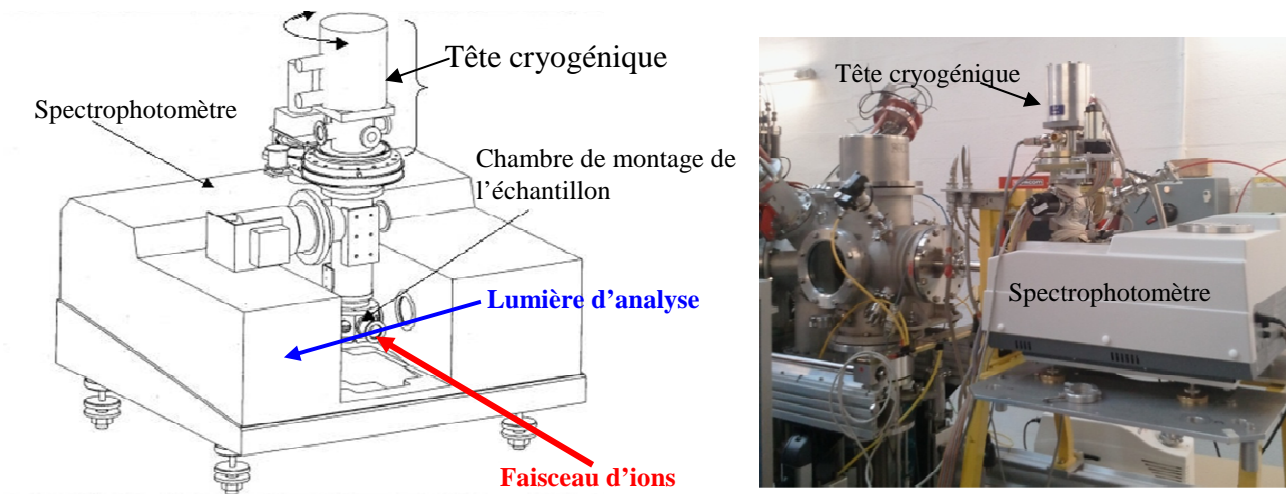


Figure III.2 : Dispositif d'absorption optique in-situ à basse température. La photo montre le cas d'un montage sur la ligne IRRSUD du GANIL.

Le dispositif est monté en bout de ligne d'irradiation. L'irradiation ainsi que la mesure d'absorption se font en incidence normale. Une rotation de 90° de la tête cryogénique permet de passer de la position d'irradiation à la position de mesure du spectre d'absorption. Ainsi après chaque irradiation à une fluence donnée, un spectre d'absorption est enregistré à la température d'irradiation.

Après irradiation, des recuits peuvent être effectués in-situ jusqu'à 300 K puis ex-situ jusqu'à 1200 °C. Les recuits ont tous été effectués sous vide secondaire, les mesures, après chaque stade de recuit, ont été réalisées à 15 K.

Afin de déterminer l'influence du substrat sur les spectres d'absorption mesurés, nous avons également étudié in-situ l'évolution du spectre d'absorption optique du saphir (uniquement pour un ion, le temps d'accès au faisceau étant limité). En effet, il a été montré que la concentration de centres colorés dans le saphir est liée uniquement aux collisions élastiques. Comme nous le montrerons ci-dessous, cela nous a permis de soustraire la contribution du saphir pour chacune des conditions d'irradiation.

### III.2. Modifications des propriétés optiques de l'AlN

La Figure III.3 (a) représente les spectres d'absorption de l'AlN/Saphir irradié au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV à différentes fluences. Le spectre de l'échantillon non irradié (en vert) ne présente pas de bandes d'absorption. La discontinuité autour de 6 eV correspond à l'absorption de la bande interdite de l'AlN. Les oscillations sur les spectres sont dues aux interférences dans la couche mince, nous les utiliserons pour calculer l'épaisseur.

Après irradiation au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV, trois principales bandes apparaissent à 4.7, 5.4 et 5.9 eV dont les intensités augmentent avec la fluence. Les mêmes bandes d'absorption sont présentes quelques

soient les ions utilisés. La couche mince d'AlN étant déposée sur du substrat de saphir, ces bandes peuvent aussi bien provenir du substrat de saphir, qui est également irradié, que de la couche mince d'AlN. La Figure III.3 (b) représente les spectres in-situ à 15 K du saphir irradié au  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV. Le saphir présente trois principales bandes d'absorption après irradiation. Dans la littérature, ces bandes sont attribuées à des centres  $\text{F}^+$  (4.84 et 5.41 eV) et F (5.90 eV) qui sont respectivement des lacunes d'oxygène ayant capturé un ou deux électrons [69]. Les bandes à 5.4 eV et 5.9 eV dans l'AlN/Saphir pourraient être uniquement liées aux centres  $\text{F}^+$  (5.41 eV) et F (5.90 eV) du saphir. Par contre la bande d'absorption à 4.7 eV de l'AlN/Saphir est composée d'un pic et d'un épaulement, ce qui n'est pas le cas du centre  $\text{F}^+$  à 4.84 eV du saphir. Il y a donc au moins un centre d'absorption créé par l'irradiation aux ions lourds dans la couche mince d'AlN

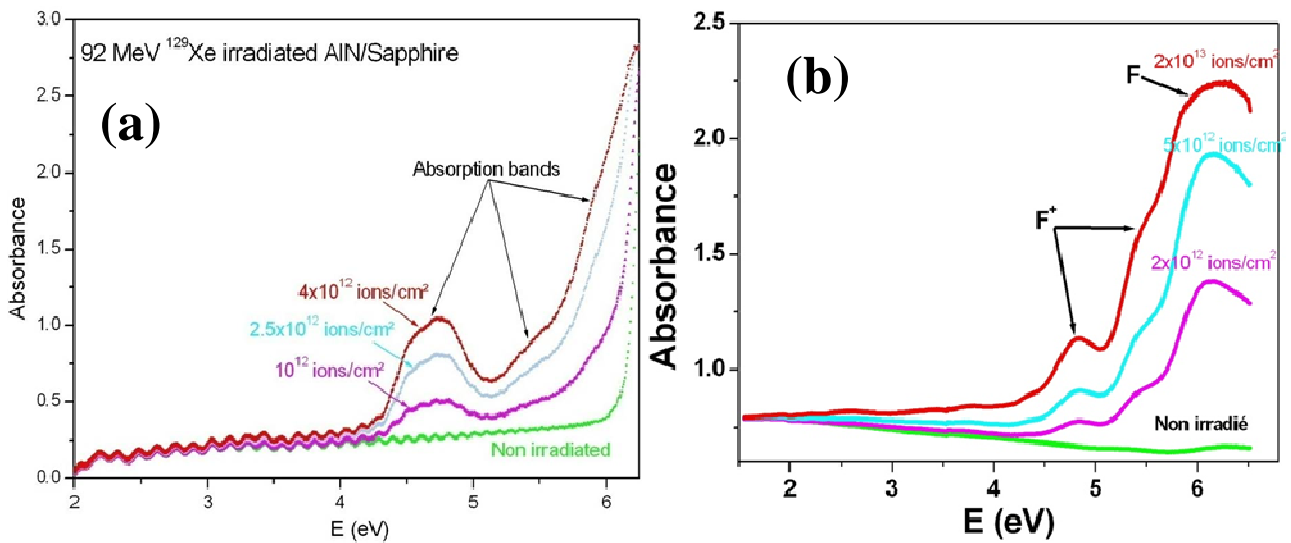


Figure III.3 : (a) Spectres d'absorption à 15 K de l'AlN/Saphir irradié au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV à différentes fluences. (b) Spectres d'absorption à 15 K du saphir irradié au  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV à différentes fluences.

Pour évaluer la contribution du substrat de saphir dans le spectre de l'AlN/Saphir, nous allons considérer que les défauts dans le saphir sont créés par chocs nucléaires comme cela a été montré par Canut et al. [70]. La contribution du substrat de saphir sera donc équivalente au spectre du saphir seul irradié à une fluence produisant un nombre de dpa comparable au nombre de dpa produit dans le substrat de saphir dans AlN/Saphir. La Figure III.4 montre la contribution du saphir et de l'AlN dans le spectre de l'AlN/Saphir. La contribution du saphir est, dans ce cas, déterminée grâce au spectre du saphir seul irradié au  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV à  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> ( $1.5 \times 10^{-3}$  dpa) sachant que le nombre de dpa produit dans le substrat de saphir dans AlN/Saphir irradié au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV à  $3 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> est de  $1.3 \times 10^{-3}$  dpa. Pour minimiser l'effet d'une non linéarité avec la fluence de la concentration de défauts absorbants, pour chaque spectre obtenu dans l'AlN/saphir, nous utilisons le spectre obtenu d'un échantillon de saphir irradié à un taux de dpa proche de celui créé dans l'AlN en faisant une correction linéaire pour prendre en compte la différence entre les taux de dpa.



Les bandes d'absorption à 5.4 et 5.9 eV dans l'AlN/Saphir sont uniquement dues au substrat de saphir (Figure III.4). La bande à 4.7 eV est principalement liée à la couche mince d'AlN, avec une petite contribution du saphir.

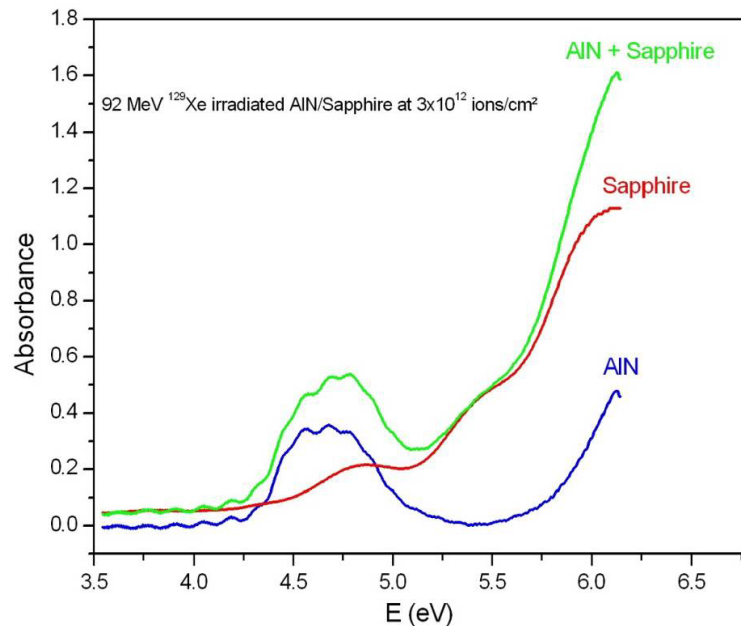


Figure III.4 : Contributions du saphir et de l'AlN dans le spectre de l'AlN/Saphir irradié au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV,  $3 \times 10^{12}$  ions/cm $^2$ .

Pour toutes les irradiations où la contribution du saphir est significative, les bandes d'absorption dans l'AlN seront déterminées en soustrayant la contribution du substrat de saphir. La Figure III.5 représente **la bande d'absorption à 4.7 eV dans l'AlN** après soustraction de la contribution du substrat pour des irradiations à l' $^{238}\text{U}$  106 MeV à différentes fluences.

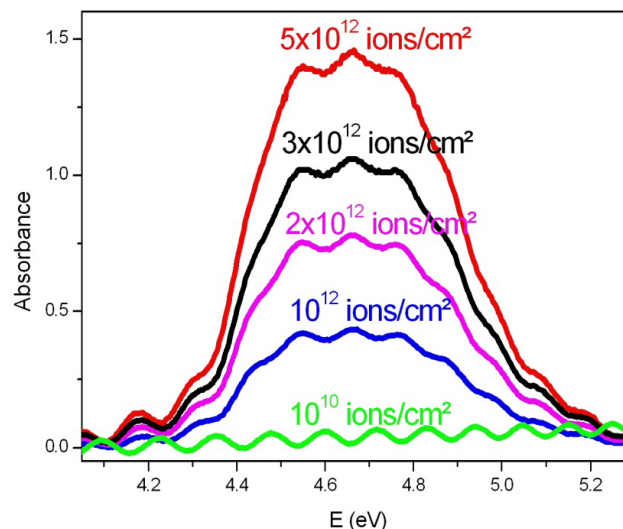


Figure III.5 : Bande d'absorption à 4.7 eV dans l'AlN après irradiation au  $^{238}\text{U}$  106 MeV à différentes fluences.

Nous observons une autre **bande d'absorption à 3.4 eV**. Mais à cause de sa faible intensité, elle n'est visible qu'après irradiation à des fluences élevées. La soustraction de la contribution du substrat de saphir (Figure III.6) montre que cette bande est uniquement due à la couche mince d'AlN.

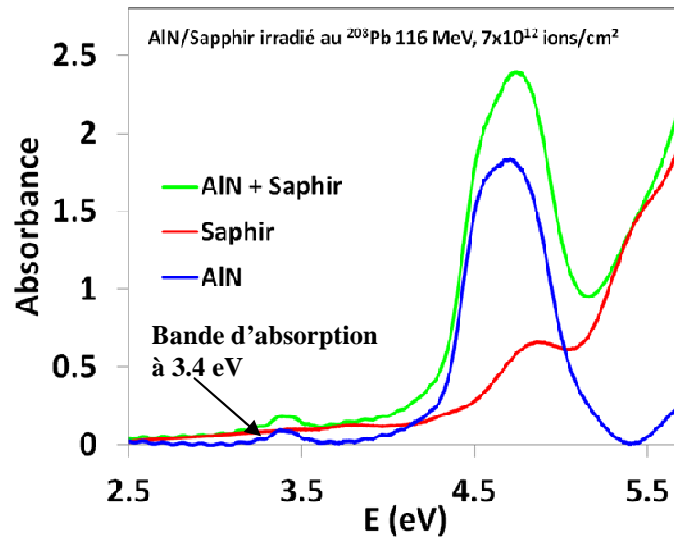


Figure III.6 : Contributions du saphir et de l'AlN dans le spectre de l'AlN/Saphir irradié au  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV : mise en évidence de la bande d'absorption à 3.4 eV dans l'AlN.

En somme, l'irradiation aux ions de grande énergie produit dans l'AlN deux bandes d'absorption à 3.4 eV et 4.7 eV, celle à 3.4 eV n'étant observable qu'à forte fluence.

### III.1.1. Natures des défauts absorbants dans l'AlN

La bande à 3.4 eV a été observée dans de l'AlN massif polycristallin et monocristallin, respectivement après irradiation aux neutrons [71] et aux protons [72]<sup>12</sup>. Atobe et al. [71] ont réalisé un recuit isochrone (5 min) de la bande d'absorption. Le profil de recuit est le même que celui de la lacune d'azote détectée par résonance de spin électronique (Figure III.7). Ils en concluent que la bande d'absorption serait liée à la lacune d'azote. Plus tard, Maki et al. [72] démontrèrent, en combinant l'annihilation de positrons et des calculs par dynamique moléculaire, que la bande serait due à une transition entre deux états localisés  $V_{\text{Al}}$  et  $V_{\text{N}}$  (lacune d'aluminium et lacune d'azote) qui sont à des énergies respectives de 2 – 2.5 eV et 5.9 eV au dessus de la bande de valence. A partir du profil de recuit établi par Atobe et al. [71], nous avons déterminé l'énergie d'activation du défaut responsable de cette bande d'absorption (lacune d'azote d'après Atobe et al.). Elle est de 0.7 eV (voir annexe V.3.4).

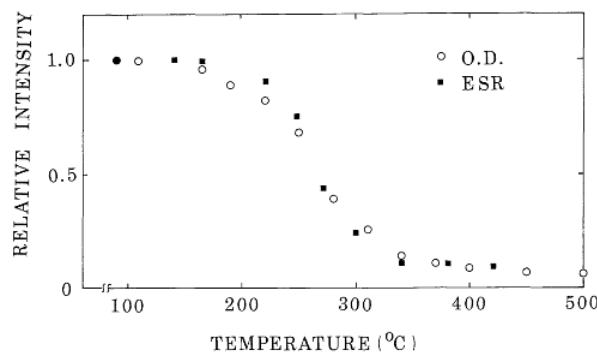


Figure III.7 : Profils de recuit isochrone (5 min) de la bande d'absorption à 3.4 eV et de la lacune d'azote détectée par résonance de spin électronique dans l'AlN irradié aux neutrons. Corrélation établie par Atobe et al. [71].

<sup>12</sup> Dans ces études, la bande à 4.7 eV est bien présente. Mais à cause de la grande épaisseur des échantillons irradiés, elle n'apparaît pas sous forme de bande. On pourrait la confondre avec l'absorption fondamentale.

Quant à la bande d'absorption à 4.7 eV, la nature des défauts absorbants est sujette à discussion :

- La bande a été observée par Collazo et al. [73] dans de l'AlN non irradié mais pollué au carbone pendant la croissance épitaxiale. L'intensité de la bande d'absorption augmente avec la concentration de carbone. De plus, en s'appuyant sur des calculs par la théorie de fonctionnelle de densité, il s'avère qu'une transition entre les niveaux électroniques de  $C_N^{-1}$  et de  $C_N^0$  (carbone se substituant à l'azote) expliquerait la bande d'absorption. Les auteurs ont établi une évolution linéaire entre la concentration en carbone et l'intensité de la bande d'absorption.
- La bande a aussi été observée après irradiation aux protons par Zhou et al. [74]. Cependant, contrairement à Collazo et al. [73], Zhou et al. attribuent la bande observée à des lacunes d'azote créées par l'irradiation. En suivant le décalage en énergie de la bande d'absorption (i.e. décalage du niveau d'énergie des défauts absorbants) en fonction de la fraction  $x$  d'Al dans  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $x > 0.5$ ), et par extrapolation au cas du GaN ( $x=0$ ), les auteurs se retrouvent sur le niveau d'énergie de la lacune d'azote dans le GaN calculé par dynamique moléculaire [75]. Le décalage en énergie de la bande d'absorption en fonction de  $x$  serait donc du au décalage du niveau d'énergie de la lacune d'azote. Les auteurs en conclurent que l'absorption à 4.7 eV dans l'AlN implique des lacunes d'azote.

Finalement, deux types de défauts sont proposés pour expliquer l'absorption à 4.7 eV dans l'AlN : lacunes d'azote [74] ou carbones en substitution à l'azote [73].

Si nous supposons que cette bande est due à du carbone, en considérant l'intensité de la bande produite par nos ions  $^{208}Pb$  116 MeV à la fluence de  $7 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, la concentration en carbone après irradiation serait de  $\sim 2 \times 10^{20}$  C/cm<sup>3</sup> d'après [73]. Dans notre cas, l'échantillon ne possédant pas ce pic avant irradiation, le carbone ne peut provenir que d'une éventuelle pollution en hydrocarbures (huiles de pompage par exemple) à la surface de nos échantillons. Les faisceaux d'ions n'étant pas pollués en carbone, l'effet de l'irradiation consisterait en un dépôt de carbone en surface des échantillons par craquage des hydrocarbures sous irradiation et à une éventuelle diffusion du carbone accélérée par l'irradiation. Mais, pour atteindre cette forte concentration en carbone sur la zone observée en absorption optique, il faudrait l'équivalent de  $\sim 10^5$  couches de graphène ( $\sim 30$   $\mu m$  d'épaisseur) en surface de notre échantillon. Une telle pollution est impensable. Les observations MET sur les échantillons irradiés à très forte fluence ( $> 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>), indiquent effectivement la formation d'une couche en surface, probablement lié à une oxydation sous faisceau (ou lors de la remise à l'air), mais l'épaisseur de cette couche (contenant de l'oxygène plutôt que du carbone) est de l'ordre de 20 nm maximum (voir chapitre IV.2). Nous pensons donc que l'hypothèse du carbone en substitution à l'azote

ne permet donc pas d'expliquer la bande observée après irradiation aux ions lourds dans nos expériences.

Les recuits isochrones (15 min) faits par Zhou et al. sur la bande d'absorption dans  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  montre un seul stade de recuit entre  $\sim 400$  K et 700 K qui a été attribué à la lacune d'azote (Figure III.8). Cependant, dans l' $\text{AlN}$ , la bande n'est pas complètement recuite à 700 K [76]. Nous avons donc réalisé des recuits isochrones (15 min) de la bande d'absorption à 4.7 eV dans l' $\text{AlN}$  entre 300 K et 1500 K (Figure III.8).

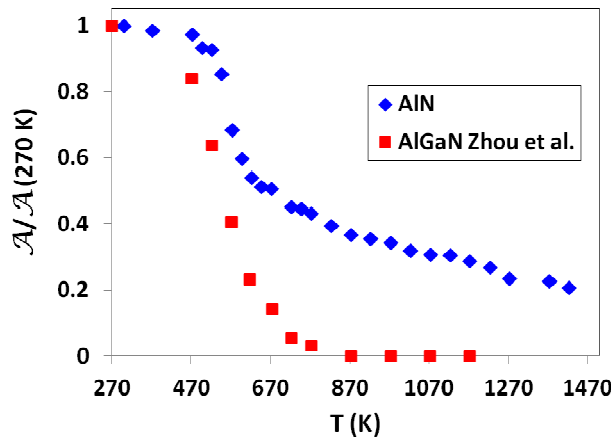


Figure III.8 : Profils de recuit thermique de la bande d'absorption dans l' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  irradié aux protons [74], et de la bande d'absorption à 4.7 eV dans l' $\text{AlN}$  irradié à  $^{238}\text{U}$  106 MeV à la fluence de  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. L'aire de la bande à toute température est normalisée par l'aire à 270 K.

Dans l' $\text{AlN}$ , nous observons deux stades de recuit: un premier stade de recuit dans la même gamme de températures de recuit (400 K – 700 K) que celle de recuit de la lacune d'azote proposée par Zhou et al. [74], et un autre stade de recuit à des températures supérieures à 1500 K. Deux hypothèses peuvent être énoncées pour expliquer ce profil de recuit :

- Le premier stade de recuit correspondrait à la lacune d'azote annoncée par Zhou et al. Le recuit aux grandes températures est lié à un autre défaut plus stable qui est soit le produit de recuit du premier défaut soit un autre type de défaut créé par l'irradiation. Cependant, comme il n'y a pas de modification de la forme de la bande d'absorption avec le recuit (Figure III.9), le défaut stable, quelle que soit son origine, doit absorber exactement à la même énergie que la lacune d'azote. Cela est peu probable.
- L'autre possibilité est qu'un autre défaut épuisable, réagissant avec celui absorbant à 4.7 eV, soit responsable du premier stade de recuit (400 – 700 K). La concentration de ce défaut serait plus importante dans  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  que dans  $\text{AlN}$ , ce qui expliquerait qu'il y ait eu un recuit total dans la gamme 400 – 700 K de la bande d'absorption dans  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  et non dans l' $\text{AlN}$ . Avec cette hypothèse, la migration et l'annihilation du défaut absorbant à 4.7 eV auraient lieu à haute température (1500 K). Ce serait donc un défaut particulièrement stable.

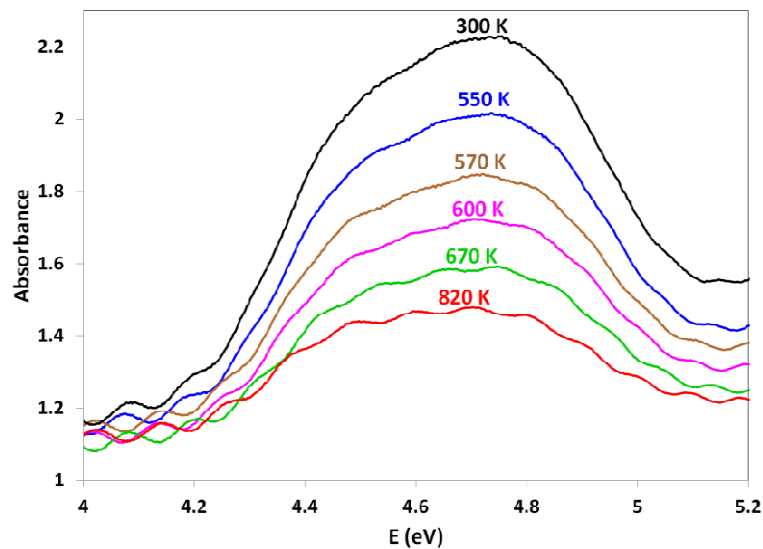


Figure III.9 : Bande d'absorption à 4.7 eV dans l'AlN irradié à  $^{238}\text{U}$  106 MeV après recuit (15 min) à différentes températures.

Le processus de recuit entre 400 K et 700 K nécessite une énergie d'activation de 0.7 eV (voir annexe V.3.4). Elle est identique à celle de la lacune d'azote absorbant à 3.4 eV. Cependant, le processus de recuit du défaut absorbant à 4.7 eV est bien plus complexe que celui de la lacune d'azote absorbant à 3.4 eV (annexe V.3.4). C'est une indication que le défaut absorbant à 4.7 eV ne peut être une simple lacune d'azote.

### **Conclusion sur la nature des défauts absorbants dans l'AlN**

L'irradiation produit dans l'AlN deux bandes d'absorption à 3.4 eV et 4.7 eV. L'absorption à 3.4 eV implique des lacunes d'azote et éventuellement des lacunes d'Al. En ce qui concerne la bande à 4.7 eV, nous avons démontré que les défauts absorbants ne peuvent pas être de simples lacunes d'azote. Du carbone en substitution à l'azote a été proposé pour expliquer une absorption à cette énergie [73]. Cependant, la grande concentration de carbone ( $\sim 2 \times 10^{20} \text{ C/cm}^3$ ) nécessaire pour expliquer la forte intensité d'absorption dans le cas d'une irradiation au  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV à  $7 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ , rend peu probable cette hypothèse.

Dans tous les cas, il s'avère que la bande implique un « vide » d'azote : atome en substitution à l'azote, par exemple. Des études supplémentaires sont nécessaires pour voir si d'autres types de défauts notamment des bilacunes, lacunes d'azote complexées à d'autres éléments, ou d'autres atomes (Si, O...) en substitution pourraient expliquer l'absorption à 4.7 eV.

Avant notre étude, les bandes dans l'AlN observées sous irradiation ne l'ont été que dans le régime des chocs nucléaires [71, 74]. En ce qui concerne les défauts absorbants à 3.4 eV, Atobe et al. [71] ont montré qu'ils ne sont pas créés par excitation électronique seule. D'ailleurs, l'AlN est jusque là considéré insensible aux excitations électroniques intenses, notamment à cause de la non-crédation de trace par les ions de grande énergie dans ce matériau [52, 53]. Par conséquent, on s'attend à ce que les défauts ponctuels soient créés par les chocs nucléaires, comme c'est le cas dans le saphir, par exemple. Néanmoins, la Figure III.10 qui compare une irradiation aux protons de Zhou et al. [74] et une

irradiation aux ions lourds, montre que la même intensité de la bande à 4.7 eV est obtenue avec une irradiation ions lourds avec une fluence induisant un nombre de déplacements bien plus faible que celui des protons. Il pourrait donc y avoir pour l'irradiation aux ions lourds une contribution des excitations électroniques dans la création des défauts responsables de la bande d'absorption.

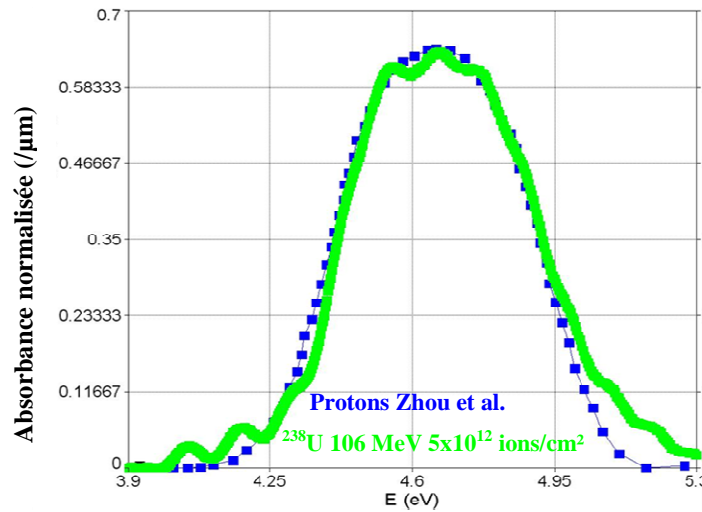


Figure III.10 : Comparaison des bandes d'absorption dans les cas d'irradiation aux protons de Zhou et al [74] et d'irradiation à l' $^{238}\text{U}$  106 MeV à la fluence de  $5 \times 10^{12}$  ions/cm $^2$  (normalisées par l'épaisseur de la zone irradiée pour permettre la comparaison). Les deux bandes ont des intensités similaires alors que l'irradiation aux protons de Zhou et al. a induit beaucoup plus de dpa ( $6 \times 10^{-2}$  dpa) que l'irradiation à l' $^{238}\text{U}$  106 MeV  $5 \times 10^{12}$  ions/cm $^2$  ( $2 \times 10^{-3}$  dpa).

III.1.2. Mécanisme de formation des défauts absorbants dans l'AlN

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser au mécanisme de formation sous irradiation des défauts absorbants. Afin de déterminer la part des excitations électroniques dans la création des défauts absorbants dans l'AlN, nous avons étudié les bandes d'absorption à 4.7 eV après irradiation par plusieurs projectiles de numéro atomique et d'énergie différents (Tableau III-1). Les différentes irradiations couvrent une large gamme d'ENSP (Voir chapitre I.2), de section efficace de déplacement et de pouvoir d'arrêt électronique, et donc devraient permettre de bien étudier la part des chocs nucléaires et des excitations électroniques dans le mécanisme de création des défauts absorbants dans l'AlN.

Ion	E (MeV)	E (MeV/u)	$\sigma_d (10^{-16} \text{ cm}^2)$	$T_{1/2} \text{ (keV)}$	$R_{n1/2} \text{ (nm)}$	$S_e \text{ (keV/nm)}$	$R_{e1/2} \text{ (nm)}$	ENSP
<sup>208</sup> Pb	957	4.6	0.4	6	7	46	4.2	550
<sup>208</sup> Pb	930	4.5	0.5	6	7	46	4.2	550
<sup>208</sup> Pb	320	1.5	1	9	9	29	1.9	200
<sup>129</sup> Xe	330	2.3	0.3	6	6	23.1	3.3	500
<sup>208</sup> Pb*	116	0.56	2.6	15	12	18.3	1.4	59
<sup>238</sup> U*	106	0.44	3.6	18	15	17.1	1.3	38
<sup>129</sup> Xe*	92	0.7	1.1	10	9	16.5	1.4	133
<sup>129</sup> Xe*	72	0.56	1.4	11	10	14.3	1.4	100
<sup>86</sup> Kr*	74	0.86	0.4	6	7	12.8	1.7	260
<sup>84</sup> Kr	29	0.35	1.2	9	11	7.5	1.4	82
<sup>238</sup> U	22	0.09	13.1	37	28	5.5	0.6	4
<sup>129</sup> Xe	14	0.11	6.5	22	19	4	0.6	9
<sup>20</sup> Ne	20	1	$5 \times 10^{-2}$	2	4	3.3	2	714

Tableau III-1 : Différentes irradiations de l'AlN pour l'étude des défauts absorbants. Les différents paramètres ont été définis dans le chapitre II.2. Les (\*) indiquent les cas où les mesures ont été faites in-situ : irradiation et mesure à 15 K. Dans les autres cas, l'irradiation a été faite à température ambiante et la mesure à 15 K<sup>13</sup>.

La bande d'absorption à 4.7 eV, comme nous l'avons vu dans le chapitre III.1.1, pourrait être liée à deux types de défauts. Mais elle augmente avec la fluence uniformément sur toute sa largeur (Figure III.5), ce qui indique que les défauts, s'il y en a de plusieurs types, ont la même cinétique de création. L'étude du mécanisme de formation des défauts absorbants vers 4.7 eV peut donc être faite en considérant toute la bande d'absorption.

Afin de correctement comparer les bandes d'absorption obtenues sur différents échantillons, l'aire a été normalisée par l'épaisseur de la couche mince calculée à partir des interférences dans la couche mince par la méthode proposée par Manificier et al. [63] (voir annexe V.3.1 pour le calcul d'épaisseur). L'évolution de l'aire normalisée par l'épaisseur de la couche,  $\mathcal{A}$ , en fonction de la fluence, pour les différentes irradiations, est indiquée en Figure III.11.

<sup>13</sup> Nous avons réalisé des recuits isochrones entre 15 et 300 K qui montrèrent qu'il n'y a pas de recuit thermique de la bande d'absorption à basse température, et nous avons vérifié qu'il n'y a pas de recuit dynamique quand l'irradiation est faite à température ambiante. Le résultat de la mesure reste inchangé tant que celle-ci est faite à 15 K quelle que soit la température d'irradiation entre 15 K et 300 K.

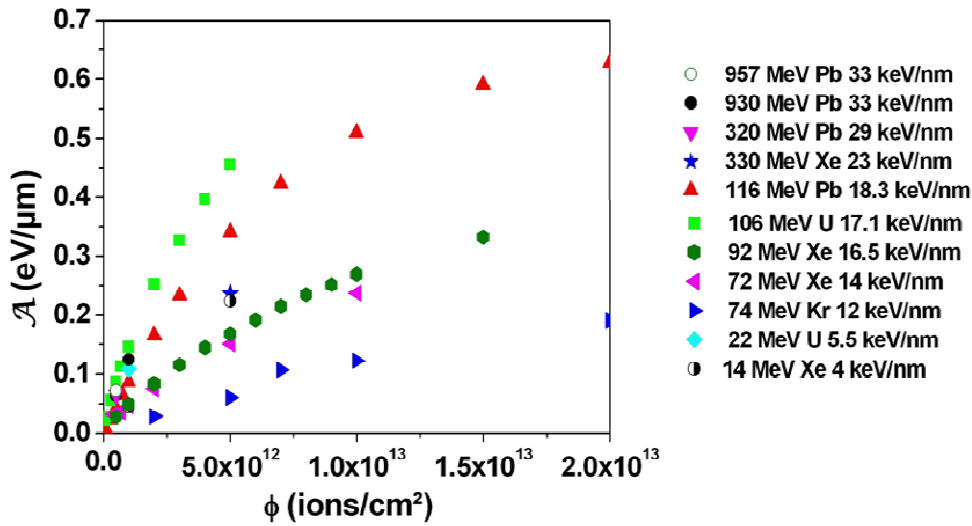


Figure III.11 : Evolutions de l'aire normalisée de la bande d'absorption à 4.7 eV en fonction de la fluence d'irradiation.

Les différentes évolutions montrent une tendance à saturation quand la fluence augmente. C'est représentatif d'une cinétique de création de défauts d'ordre zéro et de destruction d'ordre un, qui peut être modélisée par une loi de Poisson du type :  $\mathcal{A} = \mathcal{A}_\infty (1 - \exp(-\sigma \phi))$  avec  $\mathcal{A}_\infty$  l'aire à saturation et  $\sigma$  une constante proportionnelle à la section efficace de création de défauts (voir annexe V.3.2). La concentration de défauts<sup>14</sup> à saturation  $\mathcal{A}_\infty$  est supposée être un paramètre intrinsèque du matériau, elle est donc indépendante du projectile, seul  $\sigma$  change en fonction de l'ion. La valeur de  $\mathcal{A}_\infty$  est obtenue de l'évolution pour le <sup>208</sup>Pb 116 MeV pour lequel la saturation est atteinte.

La Figure III.12 représente l'évolution de  $\sigma$  en fonction de  $S_e$ . Les sections efficaces de création des défauts sont notablement différentes même pour les ions aux  $S_e$  et  $R_{e1/2}$  similaires (i.e. même efficacité du dépôt d'énergie électronique). Clairement, la création des défauts ne peut être uniquement due aux excitations électroniques. La contribution des chocs élastiques est donc à considérer, même dans le cas d'une irradiation aux ions de grande énergie où le pouvoir d'arrêt électronique est élevé et prépondérant.

<sup>14</sup> Nous considérons la loi de Beer-Lambert, l'aire de la bande d'absorption est proportionnelle à la concentration des défauts absorbants.



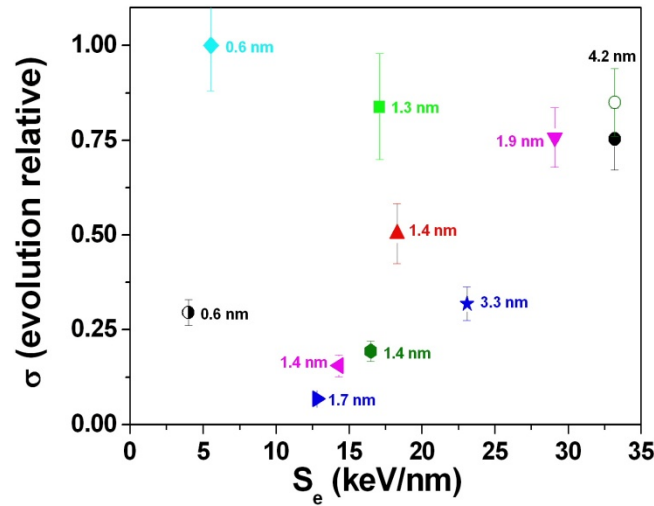


Figure III.12 : Evolution relative, en fonction de  $S_e$ , de la section efficace de création  $\sigma$  des défauts absorbants à 4.7 eV dans l'AlN. Les données sont normalisées par la valeur pour l' $^{238}\text{U}$  22 MeV,  $2.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ . Les symboles sont les mêmes que ceux de la Figure III.11. Pour étudier l'influence de la distribution radiale de  $S_e$ , les valeurs de  $Re_{1/2}$  sont données.

La Figure III.13 montre la variation de l'aire de la bande d'absorption en fonction des dpa. Nous n'avons pas une superposition de toutes les évolutions, comme c'est le cas pour le saphir par exemple, pour lequel la création de centres colorés est liée aux collisions élastiques. Cependant, il est bien connu que les dpa seuls ne permettent pas de décrire complètement les défauts créés par chocs nucléaires. Des cascades de déplacements plus ou moins denses sont produites en fonction de la masse et de la vitesse du projectile, par conséquent les taux de recombinaison et d'accumulation des défauts peuvent différer d'une irradiation à l'autre.

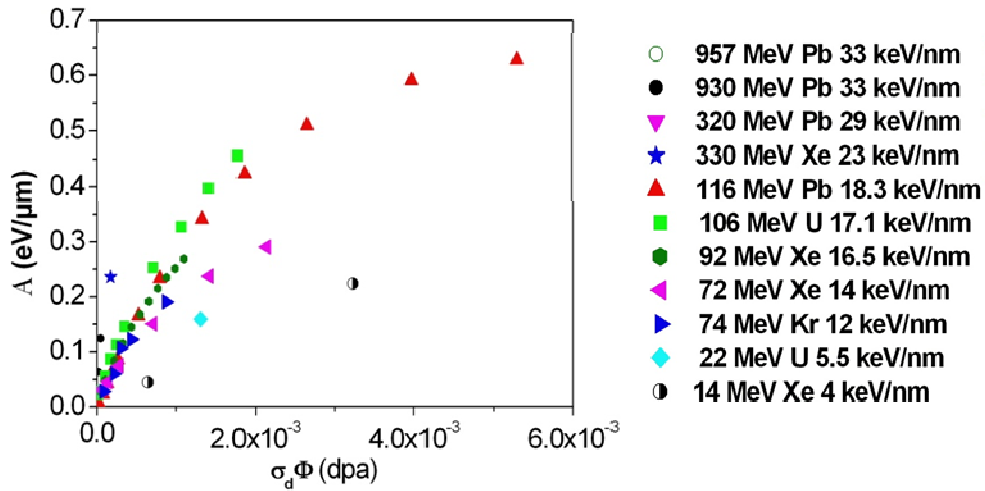


Figure III.13 : Evolutions de l'aire normalisée de la bande d'absorption dans l'AlN en fonction du nombre de dpa pour différents projectiles.

En supposant que les défauts absorbants sont créés par collisions élastiques, l'équation  $\mathcal{A} = \mathcal{A}_\infty (1 - \exp(-\sigma \phi))$  peut se réécrire comme:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_\infty (1 - \exp(-k \sigma_d \phi)) \tag{1}$$

Avec  $k$  qui représente l'efficacité de création de défauts par les chocs nucléaires.

Pour étudier l'influence des cascades de déplacements, nous avons représenté sur la Figure III.14 l'évolution de  $k$  en fonction de  $T_{1/2}$ . Pour les ions produisant des cascades similaires i.e. mêmes  $T_{1/2}$  et  $R_{n1/2}$  ( $^{208}\text{Pb}$  930 MeV,  $^{129}\text{Xe}$  330 MeV et  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV), les valeurs de  $k$  sont notablement différentes. Les chocs nucléaires à eux seuls, ne permettent donc pas d'expliquer la création des défauts absorbants à 4.7 eV dans l'AlN.

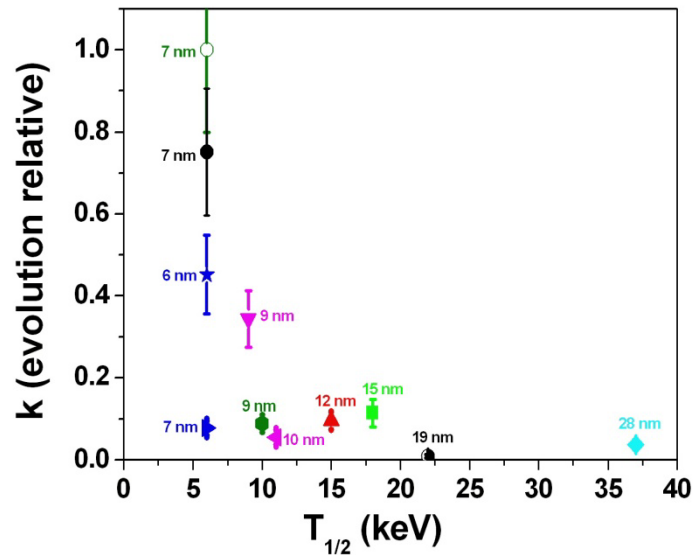


Figure III.14 : Evolution relative, en fonction de  $T_{1/2}$ , de l'efficacité  $k$  de création des défauts absorbants à 4.7 eV dans l'AlN par les chocs nucléaires. Les données sont normalisées par la valeur pour le  $^{208}\text{Pb}$  957 MeV, 5260. Les symboles sont les mêmes que ceux de la Figure III.13. Pour étudier l'influence de la distribution radiale des lacunes, les valeurs de  $R_{n1/2}$  sont données.

Nous avons montré que ni les excitations électroniques seules, ni les chocs nucléaires seuls ne permettent d'expliquer la création des défauts absorbants. L'hypothèse que les deux mécanismes (excitations électroniques et chocs nucléaires) puissent créer séparément des défauts et s'additionner n'explique pas non plus nos résultats (voir annexe V.3.3). En conséquence, un couplage, qui comme nous le verrons est en fait une synergie, entre les excitations électroniques et les chocs nucléaires s'impose pour la création des défauts absorbants à 4.7 eV dans l'AlN.

Quant à la bande d'absorption à 3.4 eV, à cause de sa faible intensité, son aire n'a pu être mesurée que pour certaines irradiations, à fortes fluences. Il ne nous a pas été possible d'étudier le rôle éventuel des excitations électroniques<sup>15</sup> dans sa création. Nous ne développerons ici que le mécanisme de synergie pour la création des défauts absorbants à 4.7 eV pour lequel nous allons proposer un modèle.

#### Modèle de synergie entre les excitations électroniques et les chocs nucléaires

Pour des ions avec des pouvoirs d'arrêt électroniques similaires ( $^{238}\text{U}$  106 MeV et  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV), les courbes sur la Figure III.13 sont presque superposables, ce qui montre que, à pouvoir d'arrêt électronique constant, la création de défauts est liée aux chocs balistiques. Les différences d'évolution en fonction du nombre de dpa sur la Figure III.13 sont dépendantes du  $S_e$ .

<sup>15</sup> Atobe et al ont montré qu'une exposition aux gammas n'est pas suffisante pour créer les défauts absorbants à 3.4 eV.

Afin de prendre en compte l'effet des excitations électroniques, nous introduisons donc un paramètre de synergie ( $\beta$ ) entre les excitations électroniques et les chocs nucléaires, l'équation (1) devient :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_\infty (1 - \exp(-k \cdot \beta \cdot \sigma_d \phi)) \tag{2}$$

Comme nous l'avons dit plus haut, la concentration de défauts à saturation  $\mathcal{A}_\infty$  est supposée être un paramètre intrinsèque du matériau, elle est donc indépendante du projectile. Nous considérons également que la constante  $k^{16}$  ne dépend pas de l'irradiation, de fait, qu'elle ne dépend pas  $T_{1/2}$  et  $Rn_{1/2}$ , au moins à l'intérieur des intervalles couverts par nos expériences (Tableau III-1). Seul le paramètre de synergie  $\beta$  peut varier d'une irradiation à l'autre.

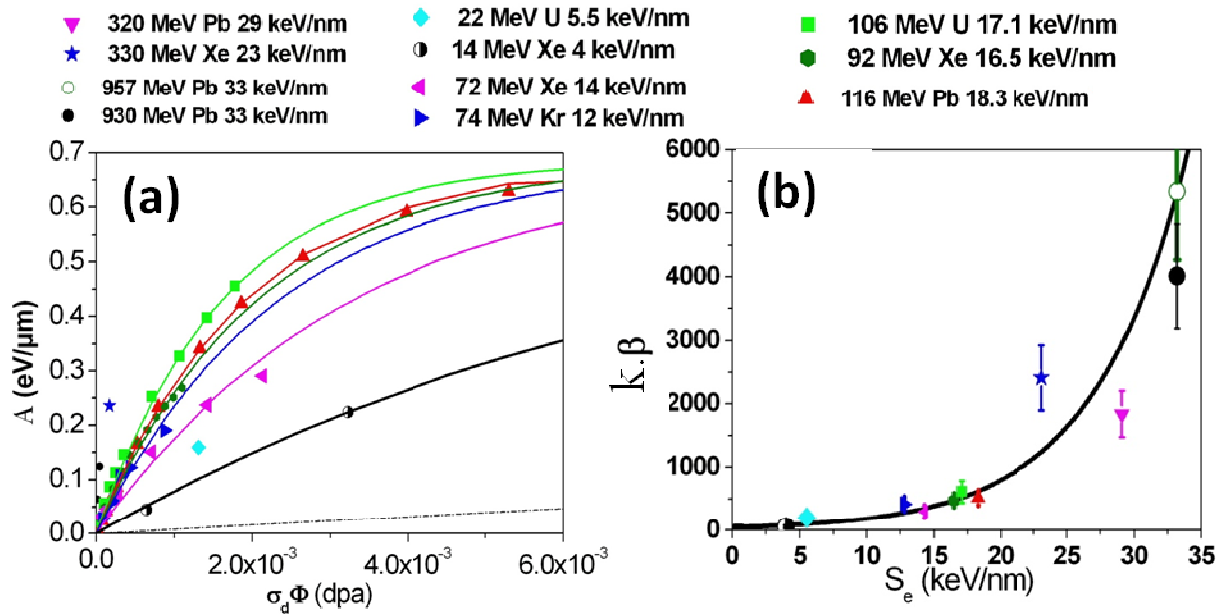


Figure III.15 : (a) Evolutions de l'aire normalisée de la bande d'absorption dans l'AlN en fonction du nombre de dpa pour différents projectiles. Les lignes continues sont des ajustements à partir du modèle de synergie proposé. La ligne en pointillés représente l'évolution pour l'irradiation aux protons de Zhou et al [74]. (b) Evolution de  $\beta$  en fonction du pouvoir d'arrêt électronique  $S_e$  ( $k$  est une constante). Par le seul effet du  $S_e$ ,  $\beta$  peut être augmenté de 2 ordres de grandeur. Figure (b), la ligne continue sert de guide pour l'œil.

Notre modèle permet de bien décrire l'évolution de la concentration de défauts absorbants à 4.7 eV dans l'AlN avec un paramètre de synergie qui dépend très fortement du pouvoir d'arrêt électronique (Figure III.15). Des effets couplés des excitations électroniques et des chocs nucléaires ont déjà été reportés dans bien d'autres matériaux, mais montraient principalement un recuit par les excitations électroniques des défauts créés par les chocs nucléaires [77-82]. Le seul cas, où les excitations électroniques augmentèrent légèrement la quantité de défauts ponctuels (pour les matériaux sans formation de traces latentes visibles en MET), a été reporté dans le fer à de très forts  $S_e$  ( $> 60$  keV/nm) [83]. En ce sens, notre modèle de synergie décrit un résultat complètement nouveau.

<sup>16</sup> Nous faisons ici une hypothèse forte en considérant que la taille des cascades de déplacement influe peu sur la création des défauts.

Deux hypothèses de synergie sont envisageables pour expliquer nos résultats :

- La première hypothèse (hypothèse 1) considère que la création de défauts atomiques, c'est-à-dire le déplacement permanent d'atomes de leur site d'origine ne peut être créé que par chocs nucléaires, et ceci sans influence du pouvoir d'arrêt électronique. Rappelons, que c'est la situation que l'on rencontre dans la plupart des isolants iono-covalents comme le saphir, y compris lorsqu'ils sont irradiés à fort pouvoir d'arrêt électronique, comme cela a été montré par Canut [70]. Rappelons aussi que dans l'AlN polycristallin, Zinkle et al. [53] ont également constaté l'inefficacité des excitations électroniques à créer des défauts étendus puisque l'on n'observe pas de formation de traces, ce que nous avons confirmé dans de l'AlN monocristallin (comme nous le montrerons au chapitre IV.1.1.4). Pour expliquer nos résultats, nous proposons que certains défauts ponctuels, créés par les chocs élastiques, ne sont pas optiquement actifs et que, sous l'effet des excitations électroniques intenses, une fraction de ces défauts est convertie en centres optiquement actifs (par un changement de l'état de charge, par exemple). Une interprétation similaire a été proposée pour expliquer l'importante augmentation de l'intensité de la signature RSE (Résonance de Spin Electronique) de la lacune d'azote dans l'AlN après exposition aux rayons X [84, 85].
- L'autre hypothèse (hypothèse 2) est un véritable effet de synergie entre les excitations électroniques et les chocs nucléaires. Le fait d'avoir simultanément des excitations électroniques intenses et des chocs élastiques pourrait affecter le mécanisme même de formation de défauts en augmentant le nombre de défauts d'un certain type, créés par interaction nucléaire (par exemple, en évitant leur recombinaison dans les cascades de déplacement ou en affaiblissant transitoirement les liaisons atomiques).

La première hypothèse n'exige pas de simultanéité des chocs élastiques et des excitations électroniques, la seconde oui. Pour connaître laquelle des deux hypothèses expliquerait le mieux la création des défauts absorbants dans l'AlN, nous avons réalisé des irradiations successives. Des

irradiations à basse énergie (régime des chocs nucléaires) ont été suivies d'irradiations à haute énergie (régime des excitations électroniques). Le Tableau III-2 récapitule les paramètres d'irradiation :

Irradiation 1 : $^{129}\text{Xe}$ 14 MeV <sup>17</sup>	Irradiation 2 : $^{208}\text{Pb}$ 957 MeV
$S_{e1} = 4 \text{ keV/nm}$	$S_{e2} = 33 \text{ keV/nm}$
$\sigma_{d1} = 6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	$\sigma_{d2} = 4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$
Fluence = $10^{12} \text{ cm}^{-2}$	Fluence = $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
Fluence = $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	

Tableau III-2 : Paramètres d'irradiation: pouvoirs d'arrêt électronique  $S_e$ , sections efficaces de déplacements  $\sigma_d$  et fluences d'irradiation.

L'irradiation 1 avec le  $^{129}\text{Xe}$  14 MeV produit beaucoup de chocs nucléaires et peu d'excitations électroniques. Dans le cas de l'hypothèse 1, tous les défauts ne seraient pas optiquement actifs. Cela expliquerait la différence entre les courbes de la Figure III.16 où, pour un nombre de dpa donné, la concentration de défauts optiquement actifs est beaucoup plus importante pour une irradiation au  $^{208}\text{Pb}$  957 MeV que pour une irradiation au  $^{129}\text{Xe}$  14 MeV.

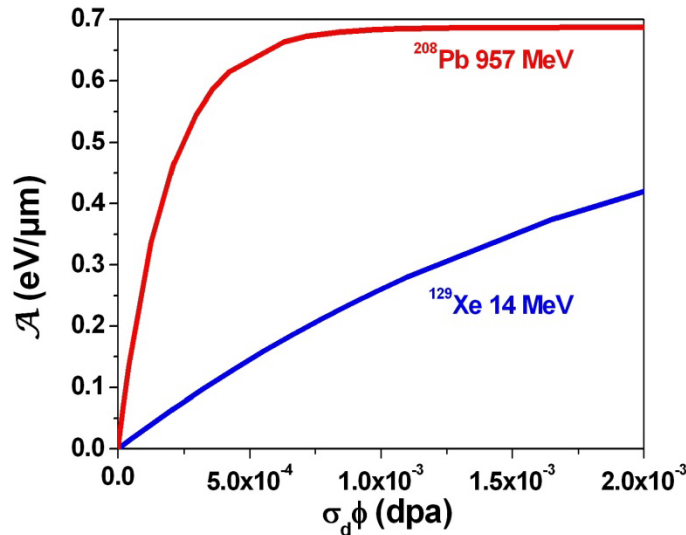


Figure III.16 : Evolution de l'aire de la bande d'absorption en fonction du nombre de dpa pour des irradiations au  $^{129}\text{Xe}$  14 MeV et au  $^{208}\text{Pb}$  957 MeV.

Toujours dans le cas de l'hypothèse 1, une irradiation 2 au  $^{208}\text{Pb}$  957 MeV (régime des excitations électroniques) subséquente à l'irradiation 1 au  $^{129}\text{Xe}$  14 MeV devrait permettre d'activer optiquement les défauts créés par la première irradiation. Pour une bonne efficacité de conversion, la fluence de l'irradiation 2 doit être telle qu'on ait un recouvrement total des effets de  $S_e$  sur tout l'échantillon, tout en restant à une fluence suffisamment faible pour être loin de la saturation du pic d'absorption. Le calcul de la distribution radiale du  $S_e$  pour un ion montre que celui-ci agit sur un cylindre de  $\sim 30 \text{ nm}$  de rayon. Une fluence de  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  est suffisante pour un recouvrement total et donc pour une bonne efficacité d'activation des défauts.

<sup>17</sup> Pour faire cette irradiation, nous avons mis un dégradeur en aluminium, le faisceau d'ions arrivant sur l'échantillon présente donc une dispersion en énergie assez importante, nous indiquons ici les valeurs correspondant à la valeur moyenne de l'énergie, 14 MeV.

La Figure III.17 représente pour deux fluences, les aires de la bande d'absorption avant et après la 2<sup>ème</sup> irradiation au <sup>208</sup>Pb 957 MeV subséquente à la 1<sup>ère</sup> irradiation au <sup>129</sup>Xe 14 MeV ainsi que l'aire de la bande attendue pour une simple irradiation avec du <sup>208</sup>Pb 957 MeV<sup>18</sup>.

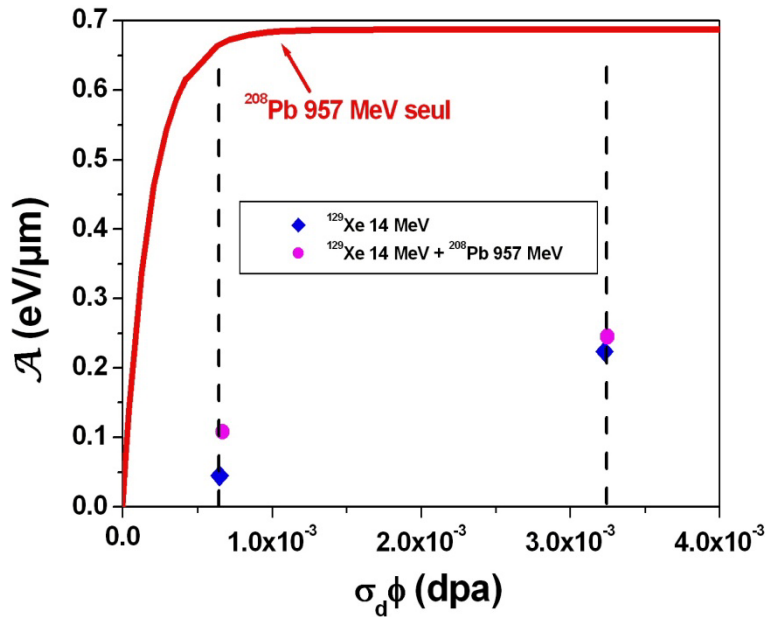


Figure III.17 : Aires de la bande d'absorption en fonction du nombre de dpa : les points en bleu représentent l'aire de la bande après la 1<sup>ère</sup> irradiation au <sup>129</sup>Xe 14 MeV, les points en magenta l'aire de la bande après les 2 irradiations successives (<sup>129</sup>Xe 14 MeV puis <sup>208</sup>Pb 957 MeV), la ligne continue représente l'aire de la bande que l'on attend si l'excitation électronique apportée par la seconde irradiation convertissait les défauts créés par chocs élastiques en défauts optiquement actifs.

S'il y avait une activation optique par l'irradiation 2 des défauts préalablement créés par l'irradiation 1, les points en rouge devraient se trouver proches de la courbe du modèle de synergie, ce qui n'est pas le cas. La synergie pour la création des défauts absorbants ne correspond donc pas à une activation optique par excitations électroniques des défauts créés par les chocs nucléaires.

L'affaiblissement des liaisons atomiques par les excitations électroniques qui faciliterait la création de défauts par chocs nucléaires, ou la non recombinaison des défauts grâce à l'action simultanée des excitations électroniques et des chocs nucléaires, expliquerait mieux la synergie observée. Dans le cas d'un affaiblissement des liaisons atomiques, celui-ci serait transitoire. En effet, en effectuant d'autres irradiations successives (irradiation haute énergie suivie d'une irradiation à basse énergie), nous avons montré que la synergie ne se manifeste que quand les excitations électroniques et les chocs nucléaires ont lieu simultanément.

Par ailleurs, avons nous remarqué que la concentration de défauts absorbants après les irradiations successives sur un même échantillon est inférieure à la somme des concentrations pour les mêmes irradiations effectuées sur deux échantillons distincts:

<sup>18</sup> Cette courbe est simplement l'évolution  $\mathcal{A} = \mathcal{A}_\infty (1 - \exp(-k \sigma_d \phi))$  avec  $k \sigma_d$  ajusté sur la courbe <sup>208</sup>Pb 957 MeV, et  $\mathcal{A}_\infty$  la valeur que nous avons retenue dans cette étude.

$$(\mathcal{A})_{\text{Se1+Se2}} < \mathcal{A}_{\text{Se1}} + \mathcal{A}_{\text{Se2}}.$$

La Figure III.18 représente l'aire de la bande d'absorption dans les cas où les deux irradiations sont faites sur un même échantillon ou sur deux échantillons.

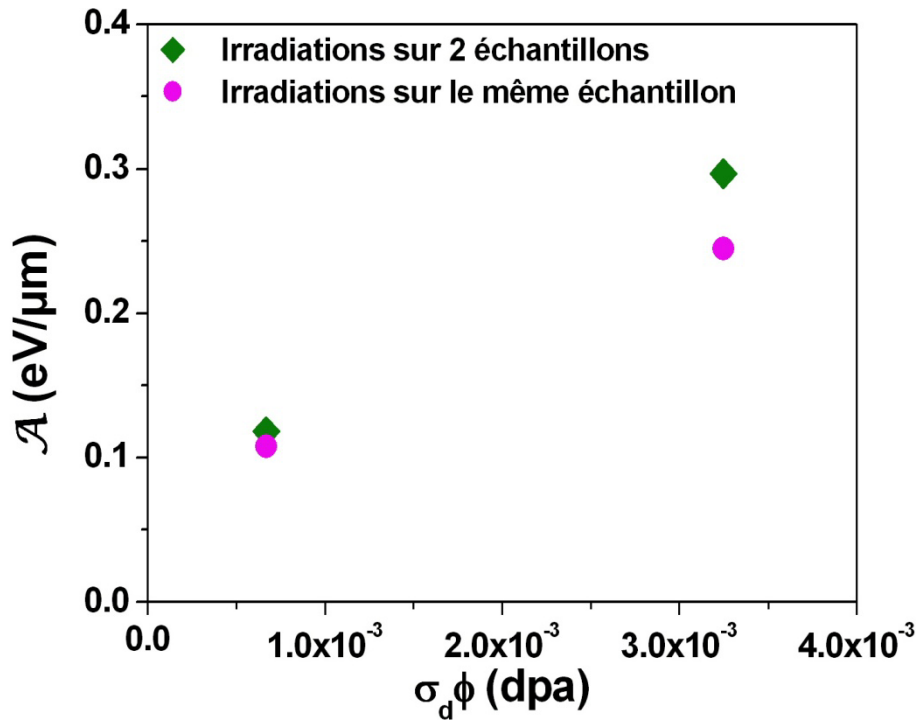


Figure III.18 : Aire de la bande d'absorption en fonction du nombre de dpa : en magenta les deux irradiations sont faites sur le même échantillon, en vert sur deux échantillons, dans ce cas l'aire reportée est la somme des aires des bandes des deux échantillons.

Cette différence d'aire de la bande d'absorption selon que les deux irradiations soient faites sur un même échantillon ou non, est évidemment, au moins en partie, liée à la saturation<sup>19</sup>. Pour vérifier si un autre phénomène (par exemple l'effet SHIBIEC<sup>20</sup> [82]) expliquerait la différence observée, nous avons reporté l'aire de la bande après l'irradiation 1 sur la courbe d'évolution de l'aire de la bande correspondant à l'irradiation 2 seule (Figure III.19), ce qui donne un dpa « équivalent » auquel on rajoute le nombre de dpa produit par la 2<sup>ème</sup> irradiation pour avoir le dpa total « équivalent ». La représentation de l'aire de la bande à la fin des deux irradiations avec le dpa calculé montre que celle-là se retrouve sur la courbe d'évolution de  $S_{e2}$ . Seul le phénomène de saturation est à l'origine de la différence observée.

<sup>19</sup> La saturation de l'aire de la bande d'absorption observée à forte dose d'irradiation implique une diminution de l'efficacité de création de défauts quand leur concentration augmente.

<sup>20</sup> Les excitations électroniques de la deuxième irradiation recuiraient les défauts créés par la première irradiation.

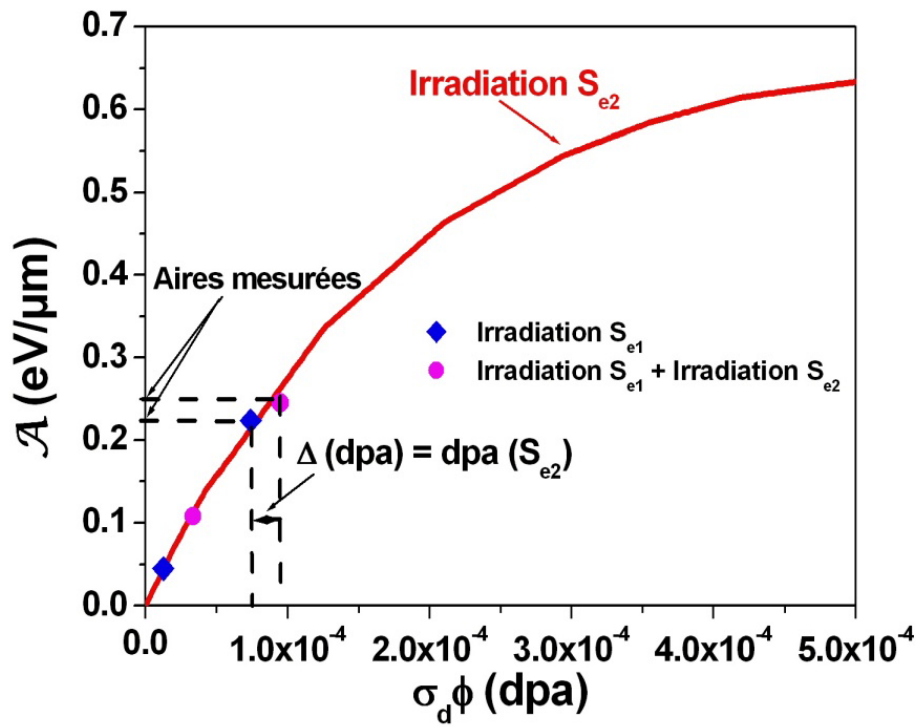


Figure III.19 : Irradiations successives : la ligne continue représente l'évolution de concentration dans le cas d'une irradiation  $S_{e2}$  seule. Les points en bleu sont les aires de la bande d'absorption après l'irradiation 1 reportées sur la courbe de  $S_{e2}$  seule, les points en rouge les aires après les deux irradiations. Les aires finales (points magenta) se retrouvent sur la courbe de  $S_{e2}$  seule confirmant ainsi l'hypothèse 2.



III.3. Modifications des propriétés optiques du GaN

La Figure III.20 montre des spectres d'absorption du GaN/Saphir irradié au  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV à différentes fluences.

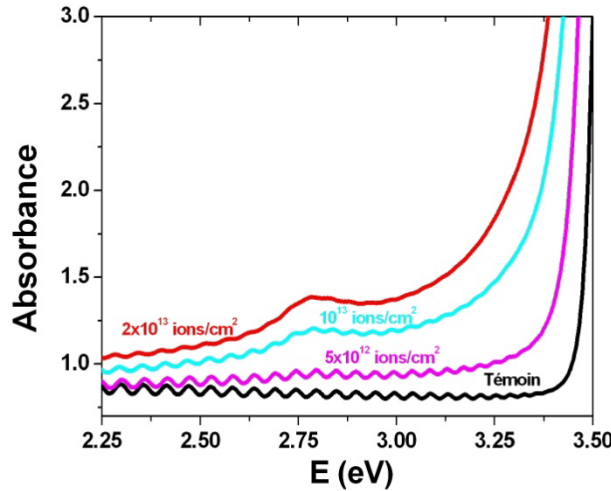


Figure III.20: Spectres d'absorption du GaN/Saphir irradié au  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV à différentes fluences.

L'irradiation induit un décalage vers les faibles énergies de la discontinuité d'absorption vers 3.4 eV correspondant à la bande interdite du GaN. S'il n'est pas dû à de la diffusion<sup>21</sup>, ce sont probablement des défauts absorbants dans le GaN<sup>22</sup> à des niveaux d'énergie proches des bandes de conduction ou de valence qui sont responsables de la fermeture apparente de la bande interdite. Pour caractériser la modification du gap optique par l'irradiation, nous allons utiliser la formule de Tauc [86] pour estimer celui-ci. Nos semiconducteurs étant à gap direct, nous avons dans la zone d'absorption:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_G) \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} \alpha: \text{ le coefficient d'absorption} \\ h: \text{ la constante de Planck} \\ \nu: \text{ la fréquence de la lumière incidente} \\ E_G: \text{ le gap du matériau} \\ B: \text{ un coefficient de proportionnalité dépendant du} \\ \text{matériau} \end{array}$$

Le coefficient d'absorption est déterminé à partir de nos mesures d'absorbance, nous partons de la formule approximée de la transmission [63, 87, 88]:

$$T = \frac{(1-r_1^2)(1-r_2^2)e^{-\alpha d}}{1+r_1^2r_2^2e^{-2\alpha d}+2r_1r_2e^{-\alpha d} \cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda}\right)}$$

Avec  $n$  : l'indice de réfraction du matériau en couche mince  
 $d$  : l'épaisseur de la couche mince  
 $r_1 = \frac{1-n}{1+n}$  et  $r_2 = \frac{n-n_{\text{substrat}}}{n+n_{\text{substrat}}}$  en incidence normale

<sup>21</sup> Les défauts créés par l'irradiation peuvent être à l'origine d'une éventuelle diffusion de type Rayleigh de la lumière incidente. Mais l'intensité de la diffusion Rayleigh variant en  $1/\lambda^4$  ( $\lambda$  longueur d'onde de la lumière incidente) rend peu probable cette hypothèse pour expliquer le décalage de l'absorption fondamentale observé sur les spectres.

<sup>22</sup> Aucune bande d'absorption n'est observée dans le saphir seul vers 3.4 eV. Les défauts responsables de la fermeture apparente du gap sont donc créés dans la couche mince de GaN.

$\lambda$  : longueur d'onde de la lumière incidente

Dans la zone de forte absorption (i.e. près du gap), la formule devient :  $T \approx (1 - r_1^2)(1 - r_2^2)e^{-\alpha d}$ .

En absorbance nous avons  $Abs = -\text{Log}(T) = -\text{Log}((1 - r_1^2)(1 - r_2^2)) + \alpha d * \log(e)$ .

Le terme  $\text{Log}((1 - r_1^2)(1 - r_2^2))$  est négligeable devant  $\alpha d * \log(e)$ , on a donc  $\alpha = \frac{Abs}{d * \log(e)}$ .

La Figure III.21 représente à titre d'exemple la caractéristique  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour le GaN non irradié à 15 K.

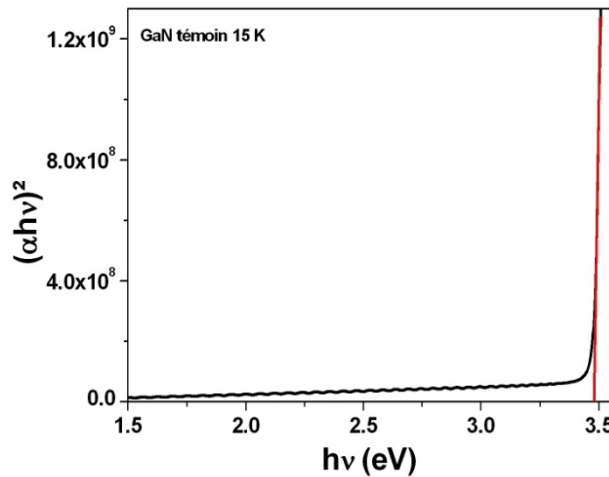


Figure III.21 : Caractéristique  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  du GaN témoin à 15 K

La partie linéaire de la courbe (ici représentée en rouge) permet de calculer le gap du matériau (valeur de l'énergie pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ). Nous pouvons ainsi suivre l'évolution du gap avec l'irradiation. Cependant, à cause de la saturation du détecteur du spectrophotomètre, la partie linéaire n'est pas toujours observable. Par conséquent la mesure du gap n'a été possible que pour certaines irradiations et souvent à faible fluence (Figure III.22).

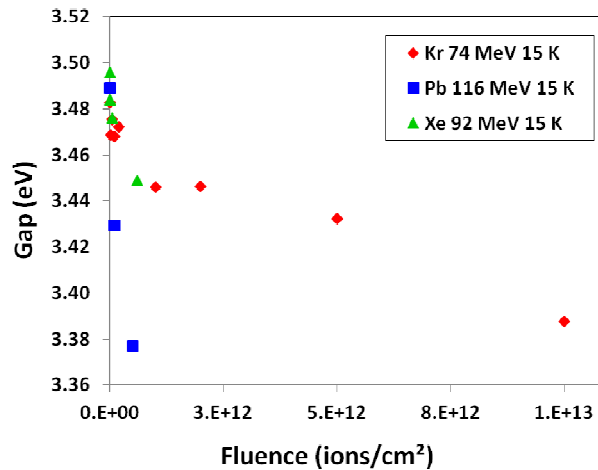


Figure III.22 : Variation du gap du GaN en fonction de la fluence pour plusieurs irradiations.

La Figure III.22 indique une diminution du gap en fonction de la fluence pour différents projectiles.

Par ailleurs, une bande d'absorption à 2.8 eV apparait après irradiation sur le spectre du GaN/Saphir. Cette bande a aussi été observée dans la littérature dans du GaN massif implanté aux ions  $^4\text{He}$  2 MeV [89]. De par son intensité, la bande n'a pas d'équivalent dans le saphir seul. Le centre  $\text{F}_2^{2+}$  du saphir [69], bien qu'absorbant à la même énergie, est à peine visible sur le spectre du saphir seul irradié dans des conditions produisant un endommagement beaucoup plus important que dans le substrat de saphir dans GaN/Saphir (Figure III.3). Nous négligerons sa contribution dans la bande d'absorption à 2.8 eV dans le GaN/Saphir. Par ailleurs, nous avons également observé la bande d'absorption dans le cas d'un échantillon implanté aux ions Eu 300 keV dans le GaN pour lequel le substrat de saphir n'a pas été irradié.

Plusieurs irradiations listées dans le Tableau III-3 sont effectuées pour étudier la formation des défauts absorbants dans le GaN. Les défauts absorbant à 3.4 eV ne recuissent pas thermiquement entre 15 K et 300 K et ne subissent pas non plus de recuit dynamique quand l'irradiation est faite à température ambiante, on pourra donc comme pour les défauts absorbants dans l'AlN, comparer les résultats in-situ avec les résultats ex-situ, du moment que les mesures d'absorption sont effectuées à 15 K.

Projectile	E (MeV)	E (MeV/u)	$\sigma_d$ ( $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> )	$T_{1/2}$ (keV)	$R_{n1/2}$ (nm)	$S_e$ (keV/nm)	$R_{e1/2}$ (nm)	ENSP
$^{129}\text{Xe}$	330	2.3	0.9	17	8	31	2.0	457
$^{208}\text{Pb}$	116	0.56	7.5	54	23	19.2	1.0	49
$^{129}\text{Xe}$	92	0.7	3.4	34	16	17.5	1.1	110
$^{238}\text{U}$	106	0.44	10.2	61	29	16.4	0.9	31
$^{86}\text{Kr}$	74	0.86	1.5	21	10	14.1	1.4	213
$^{84}\text{Kr}$	46	0.55	2.7	28	15	10	1.0	125
$^{129}\text{Xe}$	30	0.23	10.8	58	30	6.2	0.6	22
$^{20}\text{Ne}$	20	1	0.15	7	6	4.2	1.3	717
$^{12}\text{C}$	8	0.67	0.12	5	7	2	1.0	767
$^4\text{He}$	4.5	1.1	$4 \times 10^{-3}$	3	6	0.3	1.4	1250
Electron	1.5	-	-58 et 75 barns (Ga et N)	-	-	$8 \times 10^{-4}$	-	-
Electron	0.485	-	-0 et 52 barns (Ga et N)	-	-	$9 \times 10^{-4}$	-	-
Electron	0.18	-	-0 et 11 barns (Ga et N)	-	-	$1.2 \times 10^{-3}$	-	-

Tableau III-3 : Différentes irradiations du GaN pour l'étude des défauts absorbants. Les différents paramètres ont été définis dans le chapitre II.2. Pour les électrons  $\sigma_d$  dépend beaucoup de l'énergie de seuil de déplacement de l'élément considéré, énergies qui sont mal connues.

En plus des irradiations aux ions, nous avons utilisés des électrons de plusieurs énergies pour irradier des échantillons massifs<sup>23</sup> (~ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) de GaN. Les irradiations ont été faites dans l'accélérateur SIRIUS du LSI (Laboratoire des Solides Irradiés). Les énergies des électrons, 180 keV,

<sup>23</sup> Sachant que les électrons traversent la couche, nous produisons, pour une même fluence, beaucoup plus de centres absorbants dans un échantillon massif (100  $\mu\text{m}$ ) que dans une couche mince (3.5  $\mu\text{m}$ ). Cela permet de réduire le temps d'irradiation par un facteur 100/3.5. De plus, la création de centres absorbants dans le saphir (beaucoup plus épais que la couche de GaN), et qui contrairement aux irradiations aux ions est complètement irradié par les électrons, ne permettrait pas d'observer une éventuelle contribution du GaN.

425 keV et 1.5 MeV, ont été choisies de sorte à être respectivement sous le seuil de déplacement de l'élément azote, au dessus du seuil de l'azote et sous le seuil de déplacement de l'élément Ga, et enfin au dessus des seuils de déplacements des deux éléments (N et Ga). Cela avait comme objectif d'aider à déterminer le type de défaut (lacune de Ga, lacune d'azote ou défaut complexe) absorbant à 2.8 eV. L'annexe V.1 détaille, pour les électrons, le calcul des sections efficaces de déplacement élastique, des pertes d'énergie électronique et des parcours dans la matière.

### III.2.1. Nature des défauts absorbants dans le GaN

Nos irradiations aux électrons n'ont montré aucune bande d'absorption même après irradiation à des dpa supérieurs à ceux produits par les ions, et ceci y compris pour des électrons d'énergie 1.5 MeV (à une fluence  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) qui transfèrent, par chocs nucléaires, aux atomes (Ga et N) des énergies bien supérieures à leurs énergies seuil de déplacement. La formation des défauts absorbants dans le GaN ne se fait donc pas par un processus simple de collision élastique. Pour les irradiations aux ions, il y a donc soit un rôle des cascades de déplacement soit un rôle des excitations électroniques.

Pour savoir si le défaut absorbant dans le GaN serait une simple lacune/interstitiel de gallium ou d'azote ou un défaut complexe, nous avons, par l'approche des coordonnées de configuration [90], étudié la variation de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption (en forme de gaussienne) en fonction de la température. Cela permet d'estimer le couplage électron-phonon qui accompagne la transition responsable de l'absorption. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande d'absorption s'exprime comme :

$$FWHM = \sqrt{8 \ln(2)} \cdot \sqrt{S} \cdot hv \cdot \sqrt{\coth\left(\frac{hv}{2kT}\right)}$$

avec S le facteur de couplage, hv l'énergie du phonon, k la constante de Boltzmann et T la température de mesure.

La Figure III.23 représente les courbes expérimentale et théorique de la variation de la FWHM en fonction de la température.

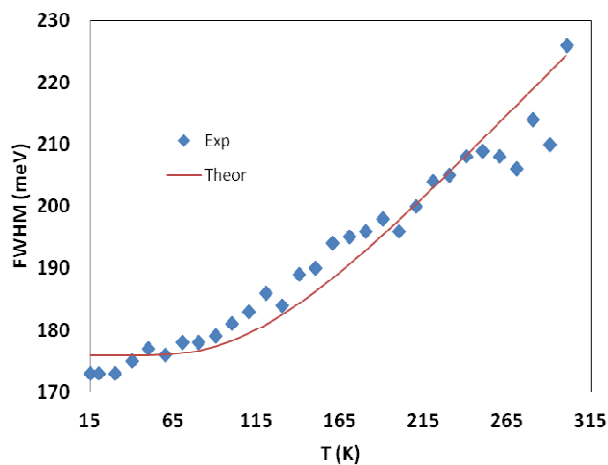


Figure III.23 : Variation de la FWHM de la bande d'absorption du GaN irradié au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV  $6 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> en fonction de la température.

Les paramètres de fit sont  $S = 4$  et  $h\nu = 37$  meV. Le déplacement de Franck-Condon vaut  $S \cdot h\nu = 147$  meV soit 5 % de l'énergie d'absorption. La transition responsable de l'absorption à 2.8 eV dans le GaN s'accompagne d'un couplage électron-phonon relativement faible. L'énergie du phonon à 37 meV est en parfait accord avec un des nouveaux modes de vibration à  $300\text{ cm}^{-1}$  observé sur le spectre Raman<sup>24</sup> après irradiation (Figure III.24). De plus, la Figure III.25 montre que le mode à  $300\text{ cm}^{-1}$  disparaît à la température de recuit du défaut absorbant (700 K).

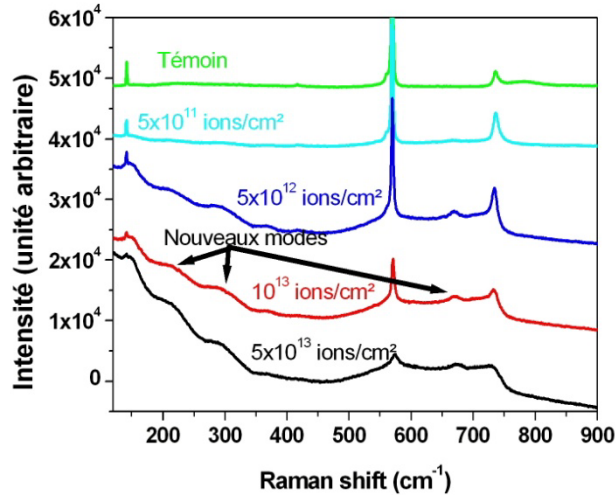


Figure III.24 : Spectres Raman de GaN non irradié et irradié au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV à différentes fluences.

Le mode vers  $300\text{ cm}^{-1}$ , lié au défaut absorbant, se trouve dans une zone de fréquences où la densité d'états de vibration est dominée par les mouvements d'atomes de Ga [91, 92]. Le défaut complexe absorbant pourrait donc être lié à l'élément Ga. De plus, le recuit thermique isochrone (30 min) du GaN montre que le défaut absorbant recuit entre 350 K et 700 K (Figure III.26). C'est la gamme de température typique de recuit des lacunes d'éléments accepteurs dans les semiconducteurs III-V [74]. Aussi le profil de recuit est semblable à celui de la lacune de Ga complexé à un autre élément (éventuellement de l'oxygène) détectée par annihilation de positrons par Saarinen et al [93] dans le GaN irradié aux électrons 2 MeV<sup>25</sup> (Figure III.26). Le défaut absorbant serait donc de type lacune de Ga mais complexée à d'autres éléments<sup>26</sup>.

<sup>24</sup> Les résultats obtenus par spectroscopie Raman sont détaillés en annexe 0.

<sup>25</sup> L'annihilation de positrons, technique plus sensible que l'absorption optique, peut détecter des défauts à concentration insuffisante pour être observés en absorption optique. Le défaut détecté après irradiation aux électrons, pourrait donc être le même défaut absorbant dans le GaN même si aucune bande d'absorption n'a été observée après notre irradiation aux électrons.

<sup>26</sup> Les lacunes natives de Ga recuisent à des températures plus élevées ( $> 1300\text{ K}$ ), ce défaut est probablement complexé à d'autres éléments.

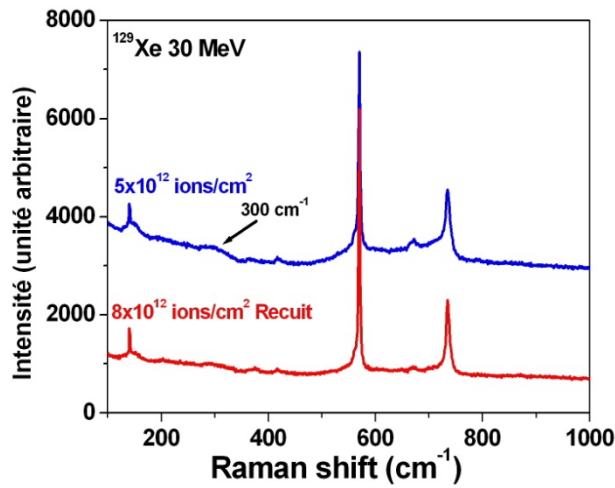


Figure III.25 : Comparaison de spectres Raman de GaN non recuit et recuit. Le recuit à 700 K fait disparaître le mode Raman à 300 cm<sup>-1</sup>.

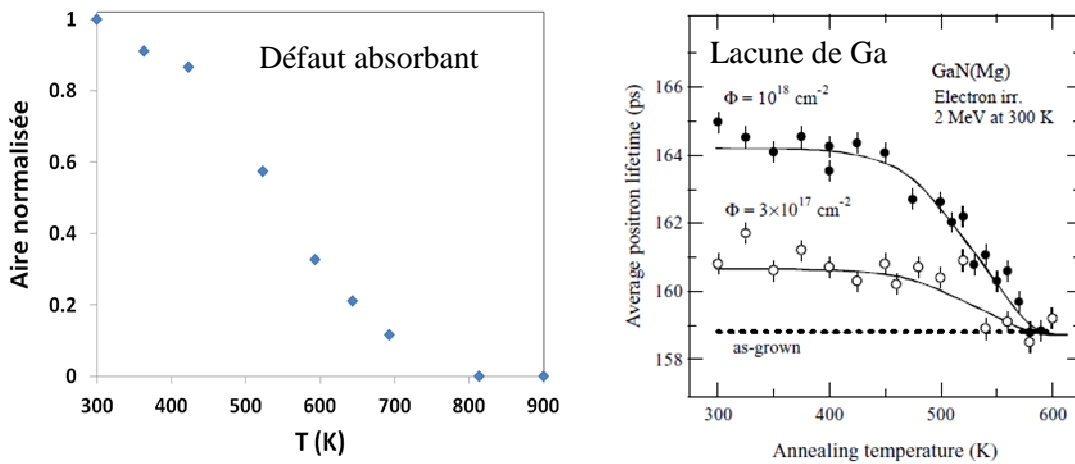


Figure III.26 : Profils de recuit thermique du défaut absorbant dans le GaN et de la lacune de Ga détectée par annihilation de positrons par Saarinen et al [93].

Dans la suite de ce chapitre, nous allons, comme pour les défauts absorbants dans l'AlN, étudier la part des excitations électroniques et la part des chocs nucléaires dans la formation des défauts absorbants dans le GaN.

### III.2.2. Mécanisme de formation des défauts absorbants dans le GaN

Afin d'étudier le mécanisme de formation des défauts absorbant à 2.8 eV dans le GaN, nous avons, comme dans le cas de l'AlN, réalisé des irradiations avec différents ions qui permettent de couvrir de larges gammes de  $S_e$ ,  $\sigma_d$  et ENSP (Tableau III-3). Nous pourrions ainsi étudier la part des excitations électroniques et des chocs nucléaires dans la création des défauts absorbants.

La Figure III.27 représente les spectres d'absorption du GaN/Saphir irradié par des ions de différents  $S_e$  à des fluences produisant des dpa similaires. Les ions au fort  $S_e$  ( $\sim 23$  keV/nm), induisent un décalage asymétrique de la ligne de base autour de la bande d'absorption à 2.8 eV. Cela est dû à de la diffusion ou de l'absorption liée à d'autres défauts créés par l'irradiation. En effet, comme nous le verrons dans le chapitre IV.2, les traces créées dans le GaN aux forts  $S_e$  ( $> 17$  keV/nm) produisent une couche fortement endommagée en surface quand la fluence devient importante ( $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>). Cette couche pourrait diffuser la lumière incidente ou contenir de multiples défauts absorbant dans une très large gamme d'énergie.

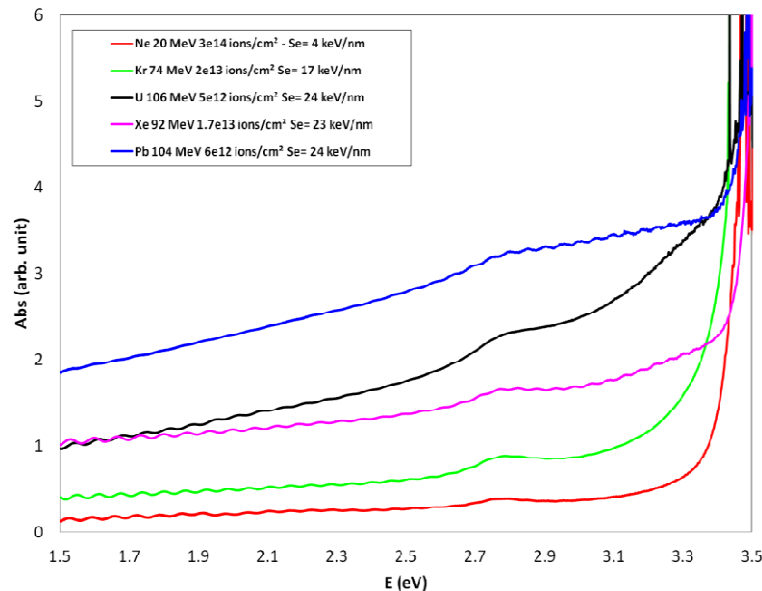


Figure III.27 : Spectres d'absorption du GaN/Saphir irradié par des ions de différents  $S_e$  produisant des dpa similaires.

Ce décalage asymétrique de la ligne de base autour de la bande d'absorption à 2.8 eV pourrait introduire un artefact dans l'étude de celle-ci. Par conséquent, aux forts  $S_e$  ( $> 17$  keV/nm), nous n'étudierons la bande qu'aux faibles fluences d'irradiation ( $< 5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>).

La Figure III.28 représente l'évolution de l'aire de la bande d'absorption à 2.8 eV en fonction de la fluence pour différents projectiles. Seuls les ions au  $S_e$  faible ( $\leq 17$  keV/nm) présentent des données aux fortes fluences.

Comme pour les défauts absorbants dans l'AlN, nous avons étudié l'influence des excitations électroniques dans la création des défauts absorbants à 2.8 eV dans le GaN. La Figure III.29 représente l'évolution de la section efficace  $\sigma$  ( $\mathcal{A}_\infty$  étant une constante) de création des défauts absorbants en

fonction de  $S_e$ . Clairement, il n'y a pas de relation entre  $\sigma$  et  $S_e$ . Les ions ayant des  $S_e$  et  $R_{e1/2}$  similaires (i.e. même efficacité du dépôt d'énergie électronique  $^{238}\text{U}$  106 MeV,  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV et  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV) ont des  $\sigma$  différents. Les excitations électroniques semblent ne pas être seules à l'origine de la création de la bande d'absorption dans le GaN. Comme dans l'AlN, les chocs nucléaires sont indispensables pour la création des défauts absorbants dans le GaN.

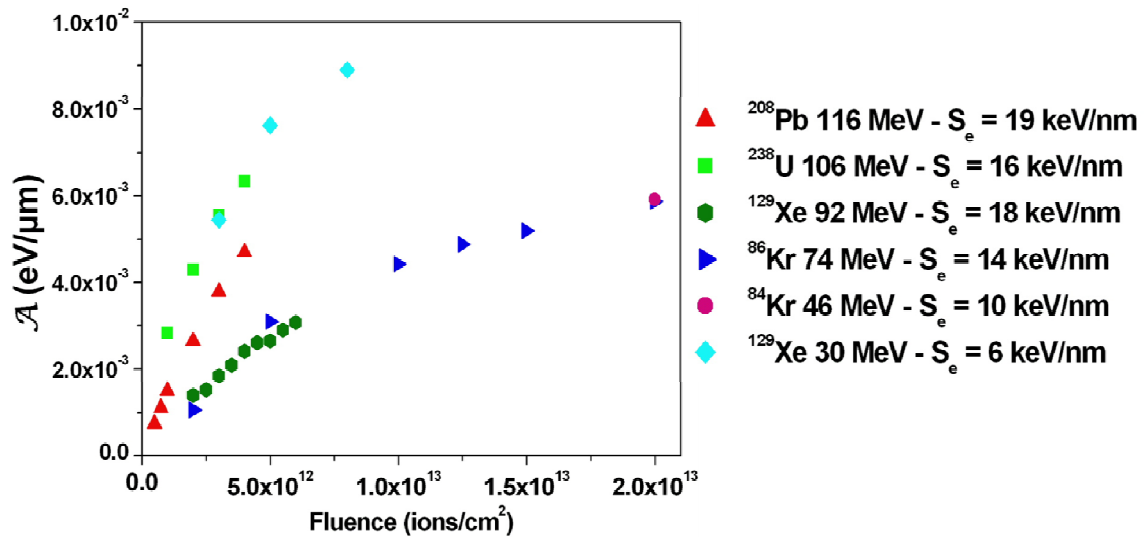


Figure III.28 : Evolutions de l'aire normalisée de la bande d'absorption à 2.8 eV dans le GaN en fonction de la fluence pour différents projectiles.

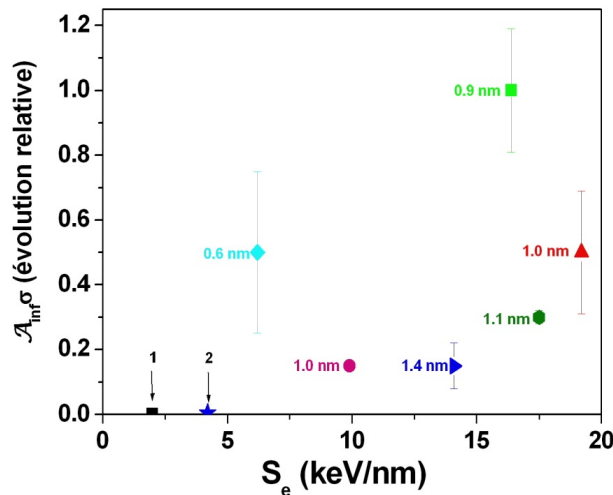


Figure III.29 : Evolution relative, en fonction de  $S_e$ , de la section efficace  $\sigma$  ( $A_\infty$  étant une constante) de création des défauts absorbants à 2.8 eV dans le GaN. Les données sont normalisées par la valeur pour  $^{238}\text{U}$  106 MeV,  $2 \times 10^{11}$  eV cm. Les symboles sont les mêmes que ceux de la Figure III.28. Pour apprécier l'influence de la distribution radiale de  $S_e$ , les valeurs de  $R_{e1/2}$  sont données. Les flèches 1 et 2 indiquent les cas du  $^{20}\text{Ne}$  20 MeV et du  $^{12}\text{C}$  8 MeV pour lesquels la bande d'absorption n'est visible qu'à forte fluence. Pour des raisons de clarté, ils ne sont pas représentés sur la Figure III.28.

La Figure III.30 représente l'évolution de l'aire de la bande d'absorption en fonction des dpa moyens dans la couche mince de GaN. Nous avons une superposition des évolutions pour la plupart des ions. Les différences observées pour différents ions pourraient être due à des variations du  $S_e$  ou encore à l'effet des cascades.



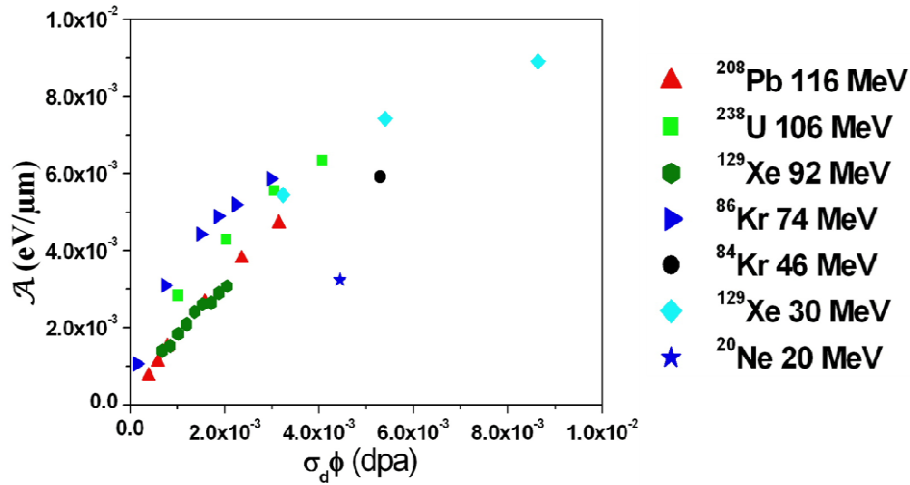


Figure III.30 : Evolutions de l'aire normalisée de la bande d'absorption dans le GaN en fonction du nombre de dpa pour différents projectiles.

En supposant toujours une évolution de l'aire sous la forme  $\mathcal{A} = \mathcal{A}_\infty (1 - \exp(-k \sigma_d \phi))$  (annexe V.3.2), nous avons représenté sur la Figure III.31 l'évolution de l'efficacité  $k$  de création de défauts par les chocs nucléaires, d'une part, en fonction de  $T_{1/2}$  pour étudier l'influence des cascades de déplacement et, d'autre part, en fonction de  $S_e$  pour étudier l'influence des excitations électroniques.

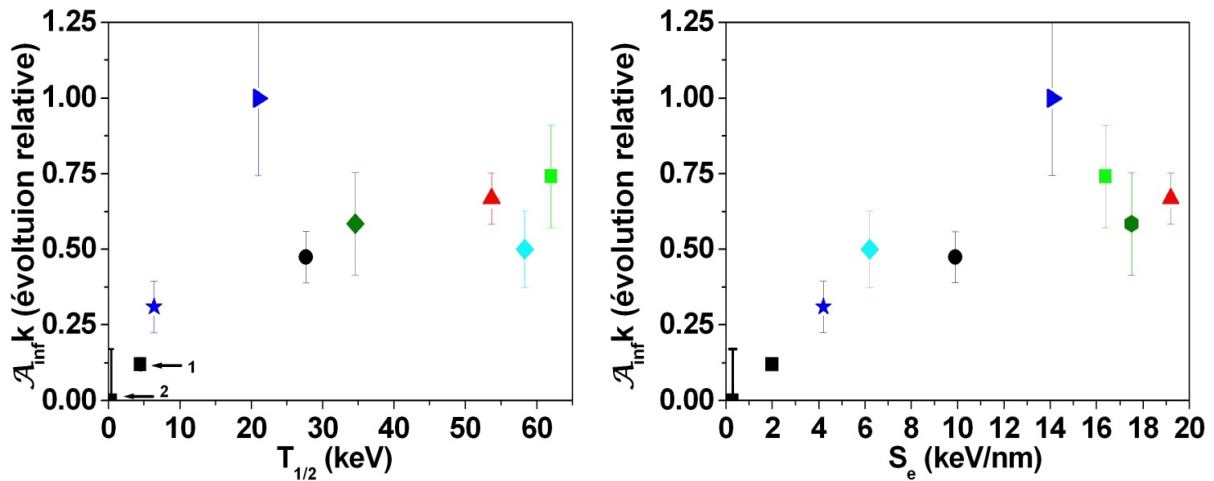


Figure III.31 : Evolution relative de la constante  $k$  ( $\mathcal{A}_\infty$  étant une constante) exprimant l'efficacité de création de défauts par les chocs nucléaires, d'une part, en fonction de la valeur de  $T_{1/2}$  et d'autre part en fonction du  $S_e$  moyen dans la couche mince. Les données sont normalisées par la valeur pour le  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV, 2.35 eV/μm. Les symboles sont les mêmes que ceux de la Figure III.30. Les flèches 1 et 2 indiquent les cas du  $^{12}\text{C}$  8 MeV et de  $^4\text{He}$  4.5 MeV pour lesquels la bande d'absorption n'est visible qu'à fort dpa. Pour des raisons de clarté, ils ne sont pas représentés sur la Figure III.30.

Des deux représentations en Figure III.31, celle de  $k$  en fonction de  $S_e$  montre une évolution un peu plus continue, mais il est difficile de conclure définitivement sur le rôle des cascades de déplacement et/ou des excitations électroniques.

Si on considère un rôle de  $S_e$ , il y aurait, comme pour l'AlN, une synergie entre les excitations électroniques et les chocs nucléaires pour la création des défauts absorbants dans le GaN. Mais contrairement au cas de l'AlN, où le coefficient de synergie augmente de façon exponentielle avec le pouvoir d'arrêt électronique, celui pour le GaN est relativement limité, il augmente aux faibles  $S_e$  (0 – 7 keV/nm) puis devient constant.

Par ailleurs, hormis le point du  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV (symbole triangle bleu), l'évolution de  $k$  en fonction de  $T_{1/2}$  est relativement continue. Il pourrait y avoir également un effet des cascades de déplacement dans la création des défauts par les chocs nucléaires.

### III.4. Modifications des propriétés optiques de l'InN

Nous avons réalisé des mesures d'absorption optique de l'InN, à température ambiante, à différentes fluences d'irradiation. Les échantillons utilisés sont issus du wafer de  $2\ \mu\text{m}$  d'épaisseur qui se délamine à une fluence de l'ordre de  $10^{12}$  ions/ $\text{cm}^2$ . Par conséquent, seules de faibles fluences ont été étudiées. La Figure III.32 représente le spectre d'absorption de l'échantillon non irradié. En plus de l'absorption fondamentale vers 1.8 eV, nous observons une absorption à saturation vers 0.5 eV qui est probablement liée aux nombreux défauts déjà présents dans la couche mince d'InN. Après irradiation, aucune autre bande d'absorption n'est observable (Figure III.33). Le seul changement notable est la fermeture de  $\Delta E_G$ . Nous n'avons pu calculer  $\Delta E_G$  à cause de la saturation du détecteur mais on peut qualitativement remarquer sa diminution avec la fluence.

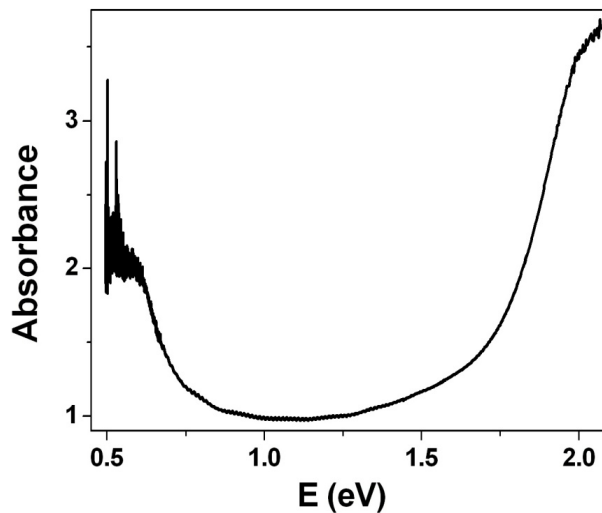


Figure III.32 : Spectre d'absorption optique de l'InN non irradié.

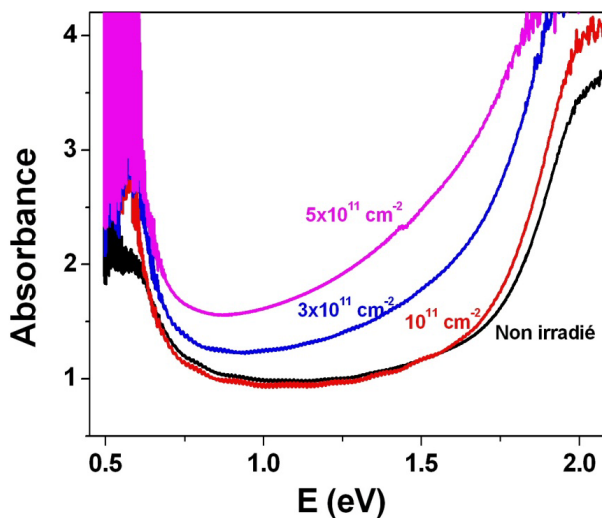


Figure III.33 : Spectres d'absorption de l'InN irradié au  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV à différentes fluences.

### III.5. Conclusion

L'irradiation crée dans le GaN et l'InN des défauts absorbants proches des bandes de conduction et/ou de valence. Ces défauts, dont la nature nous est inconnue, induisent une diminution apparente de la largeur de la bande interdite optique. Dans le GaN, nous avons en plus observé une bande d'absorption à 2.8 eV après irradiation. Le profil de recuit de la bande et l'énergie du phonon accompagnant l'absorption laissent penser qu'elle est probablement liée à un défaut type lacune de gallium (éventuellement complexée). Dans l'AlN, deux bandes d'absorption à 3.4 eV et 4.7 eV apparaissent après irradiation. L'absorption à 3.4 eV implique des lacunes d'azote et éventuellement des lacunes d'Al. En ce qui concerne la bande à 4.7 eV, elle implique un « manque » d'azote (atome en substitution à l'azote par exemple) mais ne peut être liée à une simple lacune d'azote. Dans la littérature, du carbone en substitution à l'azote est proposé pour expliquer une absorption à 4.7 eV, mais cette hypothèse n'est pas compatible avec nos résultats. Des études supplémentaires sont nécessaires pour voir si d'autres types de défauts notamment des bilacunes, lacunes d'azote complexées à d'autres éléments ou d'autres atomes (Si, O...) en substitution pourraient expliquer la bande observée à 4.7 eV.

Nous avons montré que les défauts absorbants à 4.7 eV dans l'AlN sont clairement créés par une synergie entre les excitations électroniques et les chocs nucléaires. Dans le modèle mathématique que nous avons proposé, le coefficient de synergie ( $\beta$ ) dépend très fortement du pouvoir d'arrêt électronique ( $S_e$ ). Par le seul effet de  $S_e$ ,  $\beta$  peut être augmenté de trois ordres de grandeur. Une telle synergie n'a jamais été reportée auparavant.

Quant aux défauts absorbants à 2.8 eV dans le GaN, deux mécanismes de création peuvent expliquer nos résultats : une synergie entre les excitations électroniques et les chocs nucléaires comme pour les défauts absorbants à 4.7 eV dans l'AlN (mais dans une moindre mesure), ou une création uniquement due aux chocs nucléaires mais avec un fort effet de la taille des cascades de déplacement.

**Chapitre IV:**  
Modifications structurales induites par  
l'irradiation.

---



## IV. Modifications structurales induites par l'irradiation

Dans cette partie, nous allons décrire les modifications structurales induites par l'irradiation aux ions de grande énergie dans les trois nitrures que nous avons pu observer par microscopie électronique en transmission (MET). La technique de préparation de nos échantillons, que ce soit pour les sections transverses (ST) ou pour les sections planes (SP) sont décrites en annexe V.2.1, ainsi que les différents modes d'observation MET que nous avons utilisés (diffraction, imagerie classique, haute résolution, faisceau faible).

Nous séparerons le régime des faibles fluences d'irradiation (**régime d'impact unique**), où nous pouvons étudier individuellement les modifications induites par un projectile, du régime des fortes fluences (**régime d'impacts multiples**) où nous avons un recouvrement des effets de plusieurs projectiles. Nous utiliserons également des résultats obtenus par d'autres techniques de caractérisation (spectroscopie Raman, annihilation de positron) qui permettent de confirmer les observations en MET.

Dans le régime d'impact unique, nous nous intéresserons essentiellement à la formation de traces latentes, en cherchant à déterminer, pour toutes les conditions d'irradiations pour lesquelles nous avons réalisé des lames minces, à la fois la structure (continue ou discontinue, amorphe ou cristalline) et le rayon de ces traces. Nous utiliserons pour cela les irradiations réalisées au GANIL, mais également des irradiations aux agrégats, qui permettent d'atteindre des  $S_e$  bien supérieurs à ceux des ions monoatomiques. Ces résultats expérimentaux seront ensuite utilisés pour tester les modèles de pointe thermique dans le cas de ces semi-conducteurs.

Dans le régime de recouvrement de trace, nous allons décrire succinctement les évolutions à plus fortes fluences. Dans ce régime, des examens complémentaires seront nécessaires pour disposer d'une description de toutes les évolutions structurales sous irradiation et pour déterminer leur origine (seules quelques fluences ont pu être observées dans le cadre de ce travail), mais nous avons pu obtenir quelques résultats nouveaux que nous décrivons au chapitre IV.2.

### IV.1. Régime d'impact unique

#### IV.1.1. Irradiation aux ions

Dans un premier temps nous allons décrire les modifications induites dans le saphir, substrat sur lequel sont déposées nos couches minces. Les modifications induites dans le saphir peuvent avoir une influence importante sur la couche mince, par exemple en induisant des contraintes lors du gonflement de la couche de saphir sous irradiation aux fortes fluences ou un mélange à l'interface. Il est donc important d'observer les modifications dans le substrat. De plus, dans la littérature, l'observation de traces latentes par MET, ainsi que le seuil en pouvoir d'arrêt pour la création de trace dans le saphir est

toujours discuté. Ayant à notre disposition de nombreux échantillons avec du saphir irradié, nous en avons profité pour traiter cette question de formation ou non de traces dans le saphir.

#### IV.1.1.1. Comportement du saphir sous irradiation

La Figure IV.1 montre des images MET en section transverse de AlN/Saphir et de GaN/Saphir irradiés au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV, correspondant respectivement à un pouvoir d'arrêt d'environ 21 keV/nm et 12 keV/nm au niveau de l'interface avec le saphir. Les traces dans le substrat de saphir sont bien visibles et sont discontinues. Nous observons les mêmes traces dans un monocristal de saphir irradié par du  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV qui a un  $S_e$  de 21 keV/nm (Figure IV.2).

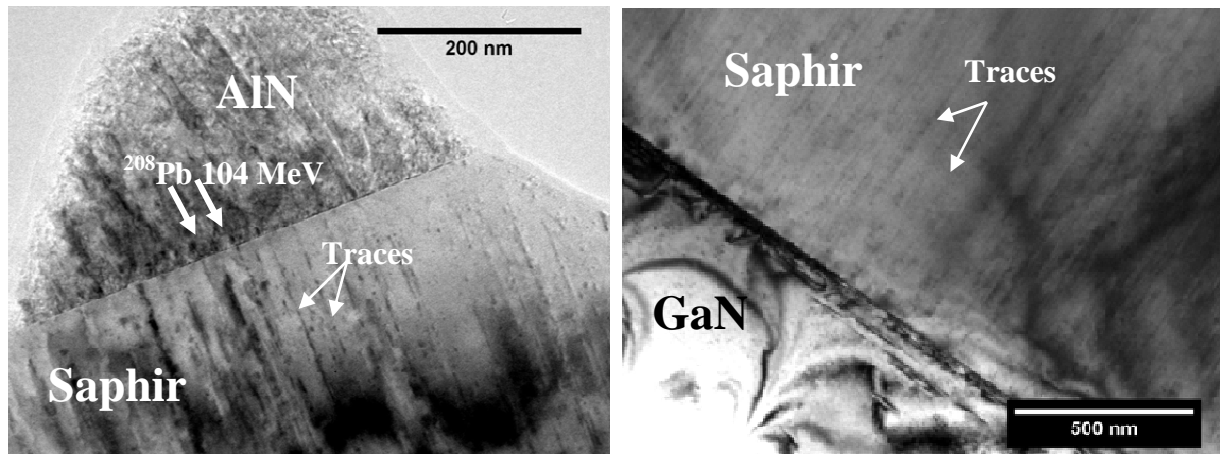


Figure IV.1 : Sections transverses d'AlN/Saphir (wafer 1) irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV,  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> et de GaN/Saphir irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV,  $5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>. Mise en évidence des traces d'ions dans le substrat de saphir.

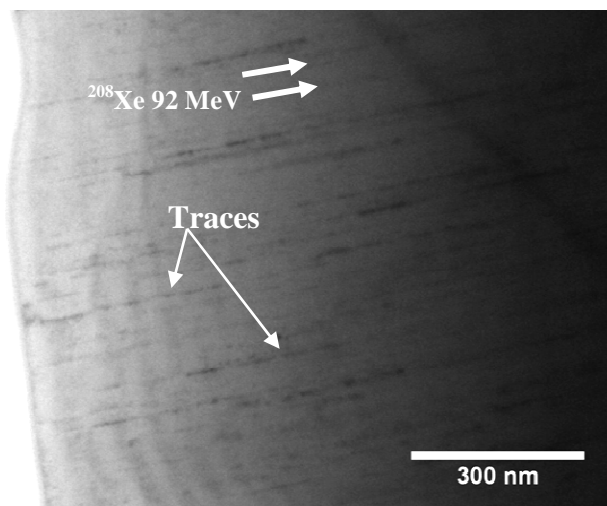


Figure IV.2 : Section transverse de saphir seul irradié au  $^{208}\text{Xe}$  92 MeV,  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Dans la littérature, la question de la formation de trace dans le saphir sous excitation électronique intense est toujours discutée. Ramos et al [94] ont utilisé des molécules de fullerènes, ce qui leur a permis d'observer la formation de traces amorphes pour des pouvoirs d'arrêt très importants (supérieur à 40 keV/nm). Ils ont également observé la recristallisation sous faisceau d'électrons du MET des traces à partir de l'interface cristal/amorphe, le seuil de création de trace à été estimé autour de 18 keV/nm dans le régime des basses vitesses. Skuratov et al [95], lors d'irradiation aux ions Bi de

710 MeV ( $S_e = 41$  keV/nm), observent en section plane des traces qui ne sont pas amorphes, mais on ne peut exclure dans cette étude soit une recristallisation sous faisceau d'électrons qui n'aurait pas été détectée par les auteurs du fait de la rapidité de ce phénomène, soit l'observation de cratères ou monticules en surface et non de réelles traces. Très récemment, Skuratov a également observé de telles traces discontinues en utilisant des sections transverses [96], il a estimé le seuil de création de traces à environ 9.5 keV/nm, ce qui est cohérent avec nos observations. Nous pouvons donc conclure que, en section transverse, des traces sont visibles en MET pour des pouvoirs d'arrêt supérieurs à un seuil autour de 9.5 keV/nm. Mais elles ne sont pas continues. La différence avec les résultats de Ramos et al. [94] qui, pour des projectiles de faibles vitesses, estimaient un seuil en pouvoir d'arrêt de 18 keV/nm (et qui serait donc encore plus important pour des grandes vitesses) peut s'expliquer de deux façons :

- Pour avoir des traces continues et amorphes (observées lors d'irradiation aux fullerènes), le seuil en pouvoir d'arrêt est plus important que pour avoir les traces discontinues que nous avons observées. Il se situe bien autour de 18 keV/nm dans le régime des basses vitesses.
- Dans l'étude effectuée avec des fullerènes, la recristallisation rapide des traces amorphes (après le passage de l'ion ou lors de l'observation) induit une erreur sur la mesure des rayons de traces, faussant l'estimation du pouvoir d'arrêt seuil déterminé à partir de ces observations.



IV.1.1.2. *Cas du GaN*

Nous avons préparé plusieurs échantillons de microscopie dans le régime d'impact unique, le tableau ci-dessous indique les conditions d'irradiation et les types d'échantillons préparés (section plane (SP) ou section transverse (ST)).

Ion	$S_e$ à l'entrée (keV/nm)	$S_e$ à la sortie (keV/nm)	Lames préparées
$^{208}\text{Pb}$ 930 MeV	46	46	SP et ST
$^{208}\text{Pb}$ 104 MeV	24	11	SP et ST
$^{238}\text{U}$ 106 MeV	24	10	ST
$^{86}\text{Kr}$ 74 MeV	17	10	ST

Tableau IV-1 : Echantillons de GaN irradiés dans le régime d'impact unique observés au MET.

IV.1.1.2.1. Observations en section transverse

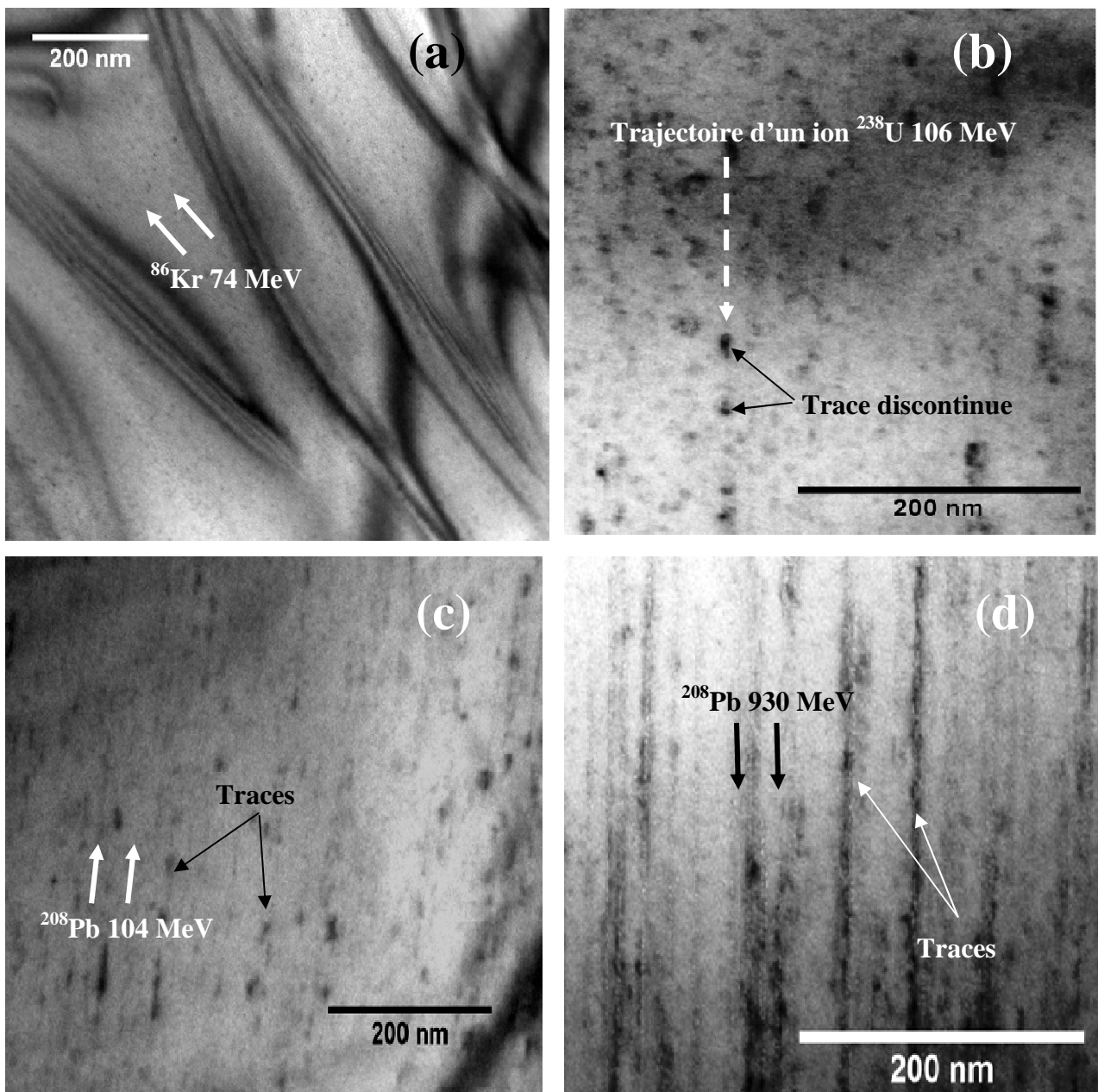


Figure IV.3 : Sections transverses de GaN irradié aux ions  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV (a),  $^{238}\text{U}$  106 MeV (b),  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV (c) et  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV (d).

Aucune trace n'est observée dans le cas d'irradiation avec des ions  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV ( $S_e = 17$  keV/nm) (Figure IV.3 (a)). Sur les échantillons irradiés avec des ions  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV ( $S_e$  variant de 24 à 11 keV/nm sur l'épaisseur de la couche) ou  $^{238}\text{U}$  106 MeV ( $24 < S_e < 10$  keV/nm), des traces discontinues sont observées, comme l'indique la Figure IV.3 (b-c). Le  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV ( $S_e = 46$  keV/nm) induit des traces quasi continues sur toute l'épaisseur de la couche mince (Figure IV.3 (d)). De plus, pour les plus forts pouvoirs d'arrêt, de petits chapelets de zone blanche apparaissent. Ils donnent lieu à des contrastes de Fresnel<sup>27</sup> et pourraient être constitués de poches amorphes, ou de cavités vides ou remplies de gaz.

Nous avons observé les traces d'ion par microscopie champ clair/sombre en faisceau faible, en utilisant des vecteurs  $g$  selon les directions caractéristiques qui permettent de mettre en évidence les différents types de défauts plans et linéaires dans les nitrures ( $g0002$ ,  $g01\bar{1}0$  et  $g\bar{2}110$ ) (Annexe V.2.2). La Figure IV.4 montre, dans le cas d'une irradiation à l' $^{238}\text{U}$  106 MeV (24 keV/nm), les images du GaN selon les différents  $g$ . Les traces discontinues sont uniquement observables en  $g01\bar{1}0$  et  $g\bar{2}110$ . Aucune trace n'est visible en  $g0002$ .

Dans le cas d'une irradiation au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV (46 keV/nm), les traces sont visibles quel que soit le  $g$  utilisé ( $g0002$ ,  $g01\bar{1}0$  ou  $g\bar{2}110$ ) (Figure IV.5). Cependant, elles apparaissent moins épaisses en  $g0002$  comme déjà montré par Kucheyev et al. [41] dans le cas d'une irradiation à l' $\text{Au}$  200 MeV (34 keV/nm).

Etant donné la géométrie particulière de l'irradiation dans le régime électronique (formation de cylindre le long du passage de l'ion), il est normal que le champ de déformation induit par la trace (lié à une différence de densité entre la trace et le reste du matériau) ne soit pas isotrope mais perpendiculaire à la trace de l'ion, ce qui explique que l'on voit moins de contraste en  $g0002$ . Sur la Figure IV.6, on observe de part et d'autre du cœur des traces des contrastes dans les directions perpendiculaires au trajet de l'ion. Ces contrastes dits en « aile de papillon », indiquent des champs de déformation induits par la trace de l'ion. Les observations sont cohérentes avec des contraintes radiales de symétrie cylindrique autour de la trace des ions. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans d'autres matériaux comme le quartz [97] ou le  $\text{YCO}_2$  [98]. Il pourrait expliquer la non-observation des traces d'ion  $^{238}\text{U}$  106 MeV en  $g0002$ . En effet, l'ion  $^{238}\text{U}$  106 MeV ( $S_e = 24$  keV/nm) ayant un  $S_e$  plus faible, produira des traces de taille plus petite que l' $\text{Au}$  200 MeV ( $S_e = 34$  keV/nm) et le  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV ( $S_e = 46$  keV/nm) qui pourraient ne pas apparaître en  $g0002$ . Cet effet de  $S_e$  sur la taille des traces sera étudié en détail dans le chapitre IV.1.3.

---

<sup>27</sup> Les contrastes de Fresnel apparaissent en noir ou blanc que l'on soit sous focalisé ou sur focalisé. Ils peuvent être dus à la présence de cavités vides ou remplies de gaz, un défaut de paramètre de maille, une dislocation parallèle au faisceau d'électrons, une « poche » de matériau de densité différente, un défaut en surface (nanodot par exemple) ou encore un joint de grain. C'est une différence de potentiel interne entre la matrice et le défaut qui permet de voir ces contrastes.

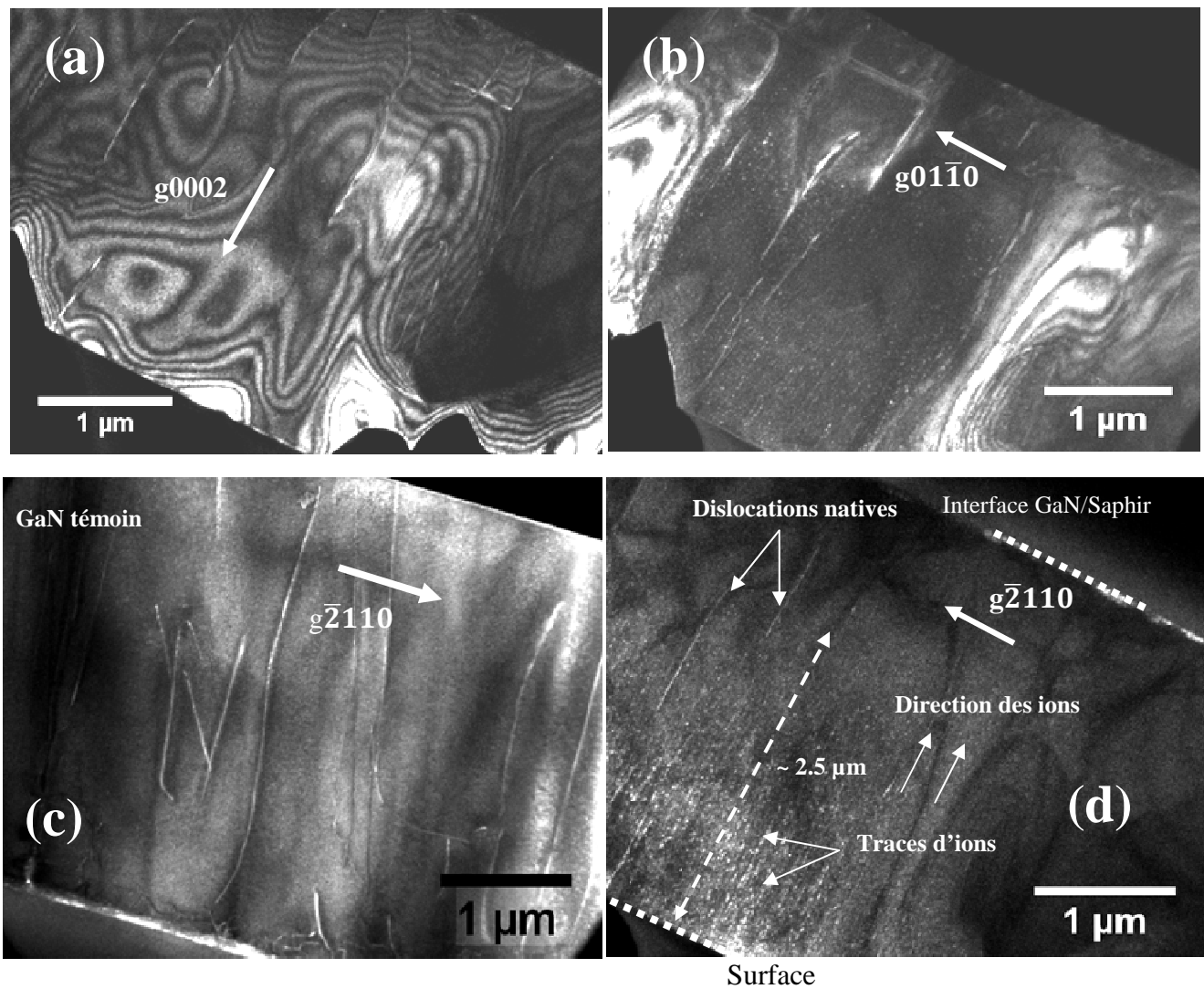


Figure IV.4 : Observations en microscopie champ sombre en faisceau faible selon (a)  $g_{0002}$ , (b)  $g_{01\bar{1}0}$  et (d)  $g_{\bar{2}110}$  sur une même zone de GaN irradié à  $^{238}\text{U}$  106 MeV,  $5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>. Pour comparaison, le GaN non irradié observé en  $g_{\bar{2}110}$  est représenté (c). Les traces d'ions observables en  $g_{01\bar{1}0}$  et  $g_{\bar{2}110}$  dans l'échantillon irradié ne sont visibles que sur 2.5 µm d'épaisseur.

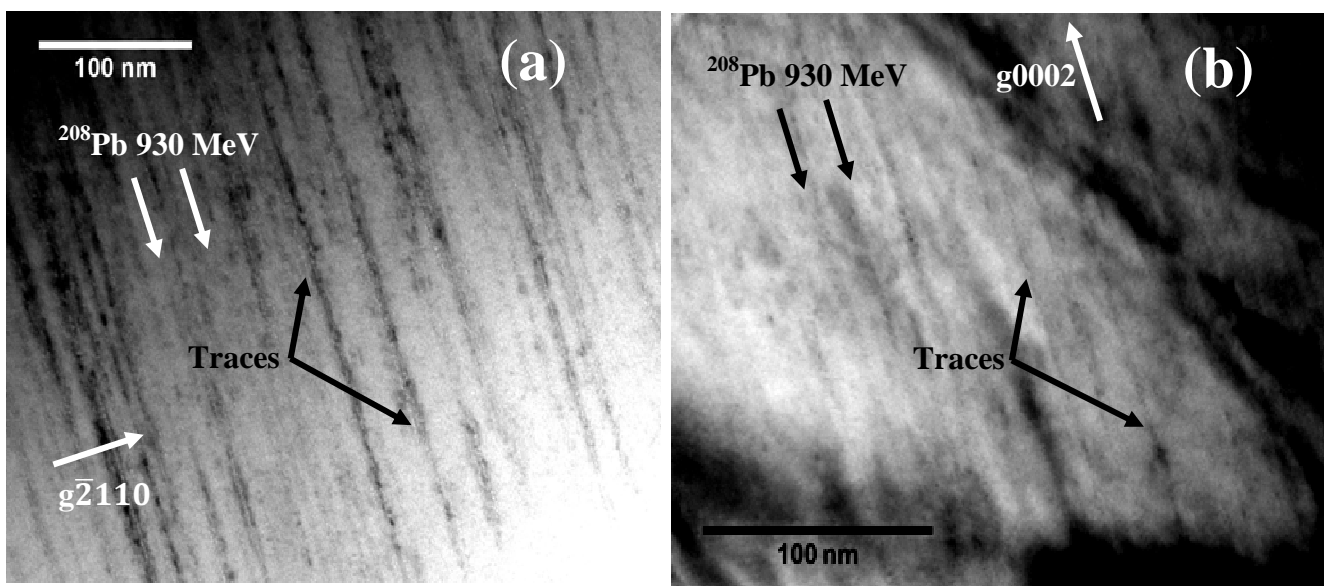


Figure IV.5 : Observations en microscopie champ clair en faisceau faible selon (a)  $g_{\bar{2}110}$  et (b)  $g_{0002}$  du GaN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV,  $2 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>.

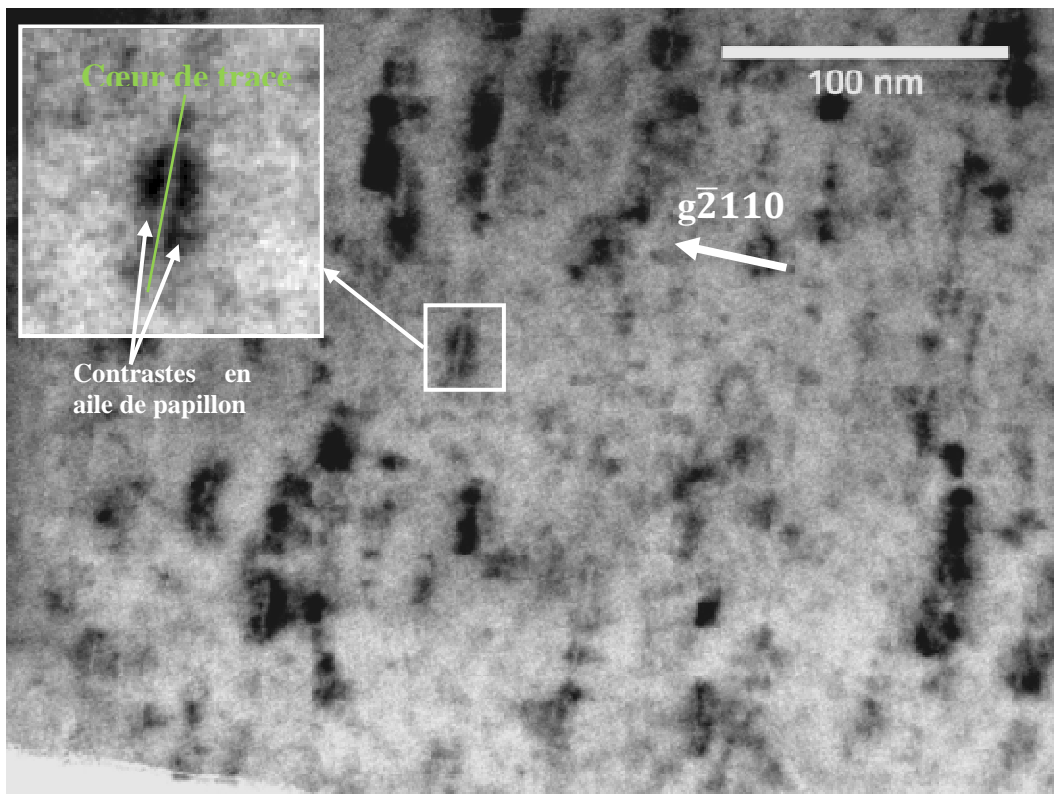


Figure IV.6 : Image MET de section transverse de GaN irradié à l' $^{238}\text{U}$  106 MeV,  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> : mise en évidence des contrastes en «aile de papillon».

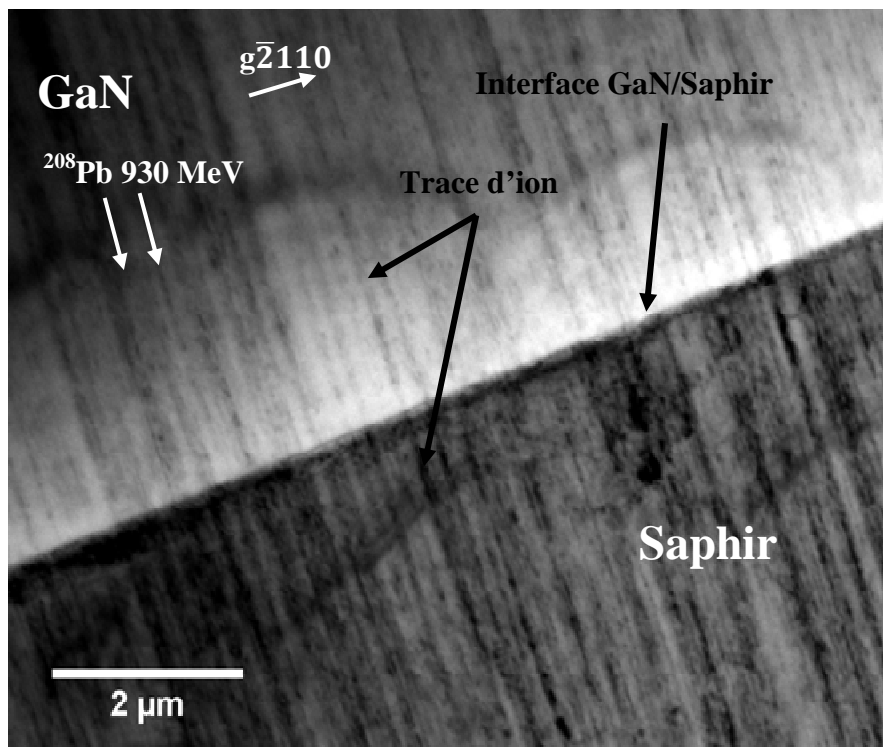


Figure IV.7 : GaN/Saphir irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV. Les traces d'ions se prolongent dans le substrat de saphir.

Par ailleurs, sur la Figure IV.4 (d), tandis que les dislocations apparaissent sur toute l'épaisseur de la couche mince attestant d'une bonne orientation pour la visualisation des défauts sur toute la zone observée, les traces d'ion  $^{238}\text{U}$  106 MeV n'apparaissent que sur  $\sim 2.5$   $\mu\text{m}$  d'épaisseur à partir de la surface. A la profondeur de 2.5  $\mu\text{m}$  dans le GaN, le pouvoir d'arrêt électronique des ions  $^{238}\text{U}$  106 MeV

est de  $\sim 15 \text{ keV/nm}^{28}$ , cela correspond donc au seuil en pouvoir d'arrêt pour créer des traces observables en MET. Dans le cas du  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV qui a un  $S_e$  de 46 keV/nm constant sur toute l'épaisseur de la couche mince, les traces sont visibles de la surface jusqu'à l'interface avec le substrat de saphir (Figure IV.7).

Nous avons également vérifié par MET le seuil de création de trace précédemment estimé au CIMAP [42] par l'utilisation d'irradiations en incidence rasante avec des ions  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV (17 keV/nm) (pas de modification de surface) et  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV (23 keV/nm) (observation d'alignements de nanodots en surface). Comme dans le  $\text{SrTiO}_3$ , cette observation permet de confirmer qu'il n'y a pas d'écart sensible en  $S_e$  seuil pour, d'une part, créer, par des irradiations en incidence rasante, des alignements de nanodots en surface et, d'autre part, créer des traces en volume [99]. Le seuil de création de traces dans le GaN doit donc être très proche de 17 keV/nm (pas de trace lors d'irradiation au  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV (17 keV/nm), mais traces observables jusqu'autour de 15 keV/nm pour des irradiations  $^{238}\text{U}$ ).

En résumé, l'observation en section transverse de GaN irradié aux ions de grande énergie montre des traces discontinues quand le pouvoir d'arrêt électronique est supérieur à un seuil se situant autour de 17 keV/nm. L'observation en microscopie champ clair/champ sombre en faisceau faible selon les trois directions caractéristiques ( $g0002$ ,  $g01\bar{1}0$  et  $g\bar{2}110$ ) a montré une orientation préférentielle des champs de déformation induits par les défauts. En effet, les traces d'ions apparaissent plus grandes en  $g01\bar{1}0$  et en  $g\bar{2}110$ . Même au dessus du seuil établi pour la création de trace, les traces peuvent ne pas être visibles en  $g0002$ .

En section transverse, il est très difficile de savoir si les traces sont amorphes ou non, pour cela nous avons réalisé des sections planes sur quelques uns des échantillons.

#### IV.1.1.2.2. Observations en section plane

La Figure IV.8 montre des images en section plane de GaN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV ( $S_e = 24 \text{ keV/nm}$ ) à  $2 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ . Des dislocations traversantes sont clairement visibles. Comme généralement dans les matériaux présentant des traces (amorphes ou non), des contrastes de Fresnel sont observés, ils sont liés à des modifications induites par l'irradiation car leur densité augmente proportionnellement avec la fluence.

Fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )	Densité des contrastes ( $\text{cm}^{-2}$ )	Pourcentage des ions produisant des impacts (%)
$5 \times 10^{11}$	$8 \times 10^{10}$	16
$2 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{11}$	25

Tableau IV-2 : Observation en section plane de GaN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV : fluence, densité des contrastes de Fresnel et pourcentage des ions produisant des impacts.

<sup>28</sup> Comme nous l'avons vu dans le chapitre II.2, le pouvoir d'arrêt diminue en fonction de la profondeur de pénétration de l'ion. De 24 keV/nm en surface, le  $S_e$  de l' $^{238}\text{U}$  106 MeV est de 15 keV/nm après un parcours de 2.5  $\mu\text{m}$  de l'ion dans le GaN.

Cependant, la densité observée correspond à environ 20 % de la fluence. Seuls ~ 20 % des ions produiraient donc des impacts visibles dans ces conditions.

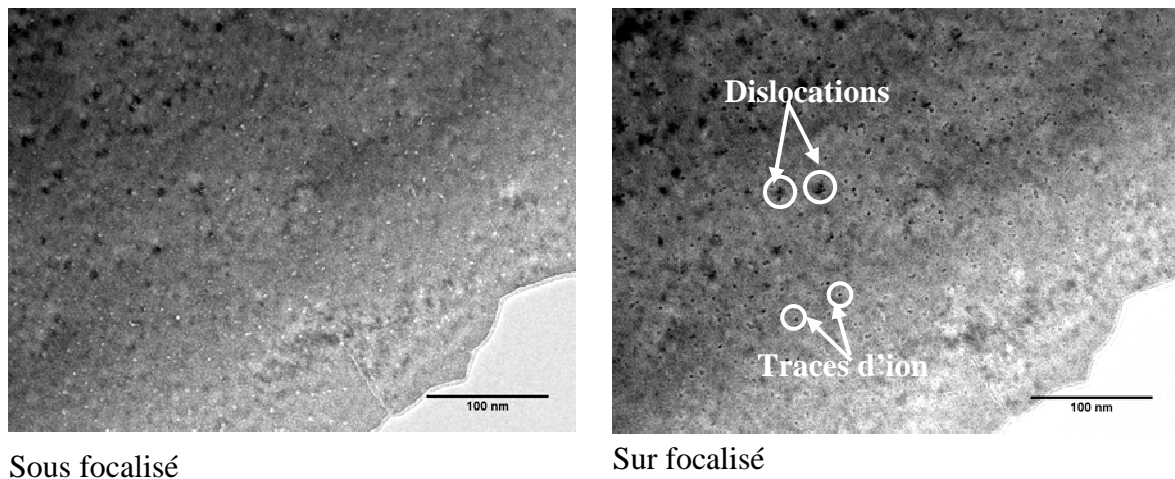


Figure IV.8 : Observations en section plane de GaN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV,  $2 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Mise en évidence des traces d'ions par les contrastes de Fresnel.

L'observation en MET haute résolution montre que les traces apparaissent amorphes dans les zones très minces et apparaissent très vite cristallines dès que l'épaisseur de la lame mince augmente (Figure IV.9). Le rayon de trace est de 1.5 nm.

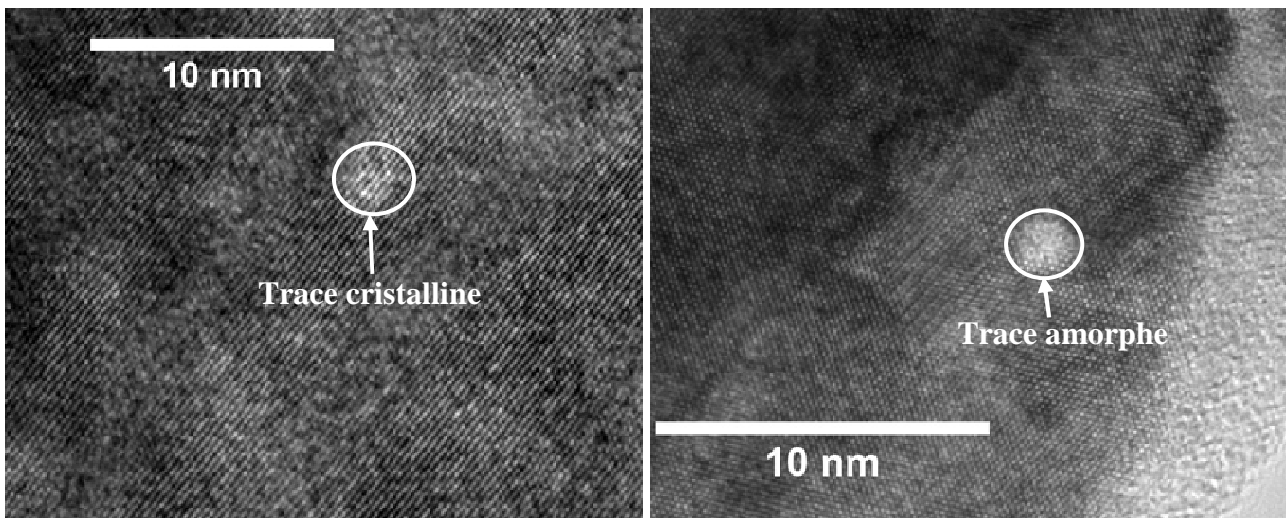


Figure IV.9 : Observations en MET haute résolution de sections planes de GaN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV. Les traces d'ions apparaissent amorphes en zone très mince.

En section plane, nous n'observons pas tous les impacts d'ions en surface (20 %) et la plupart des impacts apparaissent cristallins dans les zones épaisses comme schématisé sur la Figure IV.10. Cela s'explique par le caractère discontinu des traces. En effet, dans l'épaisseur de la lame mince (<50 nm), seule une partie de la trace est contenue. Selon que l'on intercepte une partie amorphe de la trace ou une partie non affectée, la trace peut, en section plane, apparaître amorphe ou cristalline (avec éventuellement une partie désordonnée) ou ne pas apparaître du tout.



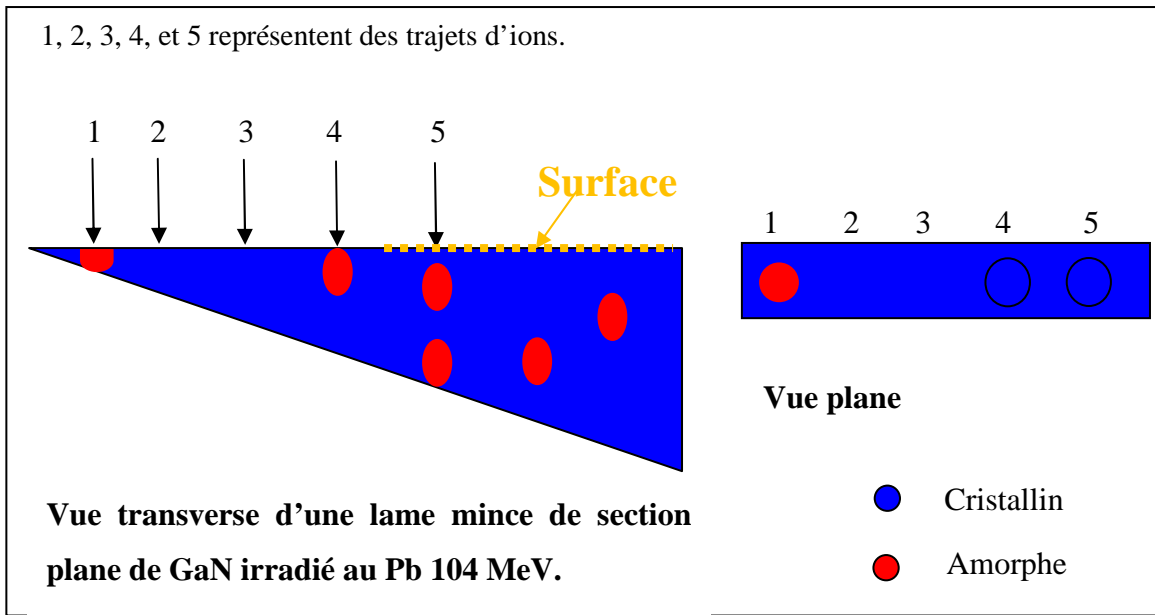


Figure IV.10 : Schématisation d'une vue transverse d'une lame mince de section plane de GaN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV. En observation en section plane, les traces dans la zone mince apparaissent amorphes. Dans la zone épaisse, les traces deviennent cristallines.

Sur le schéma de la Figure IV.10, seule la trajectoire 1, en zone très mince, contient un cylindre amorphe, en section plane une telle trace apparaîtra donc amorphe. Pour les trajectoires 4 et 5, dans l'épaisseur de la lame mince il y a à la fois des zones cristallines et des zones amorphes. En section plane, les traces apparaîtront dans ce cas cristallines, même si elles contiennent des zones amorphes. Les impacts d'ions sur les trajectoires 2 et 3 ne seront pas visibles en section plane à cause de la discontinuité des traces en volume. Cela explique le fait que l'on ne voit que 20 % des impacts produits par les ions  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV.

Dans le cas des ions  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV ( $S_e = 46 \text{ keV/nm}$ ) qui produisent des traces quasi continues, nous observons en section plane  $\sim 90 \%$  des impacts d'ions (Figure IV.11). L'observation en haute résolution confirme qu'elles sont amorphes avec un rayon moyen de 2.4 nm.

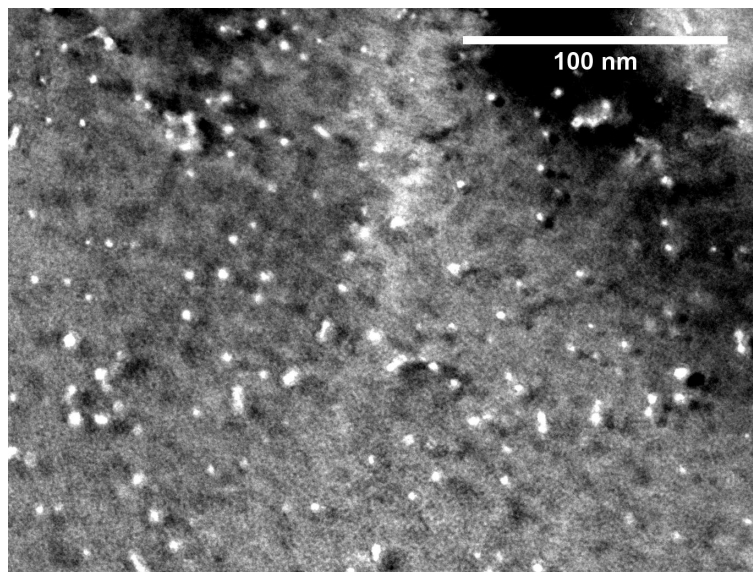


Figure IV.11 : Image sous focalisée de section plane de GaN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV,  $5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>.

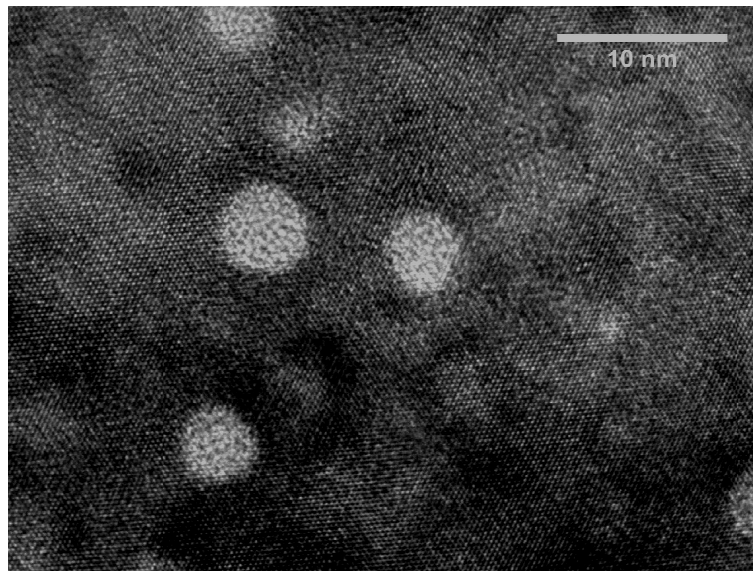


Figure IV.12 : Image haute résolution d'une section plane de GaN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV,  $5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>. Les traces sont amorphes.

En conclusion, l'irradiation aux ions de grande énergie produit, dans le GaN, des traces amorphes discontinues quand le pouvoir d'arrêt électronique est supérieur à 17 keV/nm. La discontinuité devient moins marquée quand  $S_e$  augmente. Pour un pouvoir d'arrêt de 46 keV/nm ( $^{208}\text{Pb}$  930 MeV), les traces sont quasi continues.

#### IV.1.1.3. Cas de l'InN

Comme pour le GaN, nous avons préparé plusieurs échantillons de microscopie dans le régime d'impact unique pour étudier les modifications structurales induites par l'irradiation dans l'InN. Le tableau ci-dessous indique les conditions d'irradiation et les types d'échantillon préparés (section plane (SP) ou section transverse (ST)).

Ion	$S_e$ à l'entrée (keV/nm)	$S_e$ à la sortie (keV/nm)	Lames préparées	Wafer
$^{208}\text{Pb}$ 930 MeV	43	43	SP et ST	2
$^{208}\text{Pb}$ 116 MeV	24	17	ST	2
$^{129}\text{Xe}$ 92 MeV	20	16	SP et ST	1 et 2
$^{86}\text{Kr}$ 74 MeV	15	13	ST	2
$^{20}\text{Ne}$ 20 MeV	4	4	ST	2

Tableau IV-3 : Echantillons d'InN irradiés dans le régime d'impact unique observés au MET.

##### IV.1.1.3.1. Observations en section transverse

Nos observations MET sur l'InN ont été principalement faites sur des échantillons issus du wafer 2. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II.1, ce wafer, synthétisé par HVPE, présente de nombreux défauts structuraux même avant irradiation. Cependant, comme nous le verrons, il a été possible d'observer les traces d'ion.



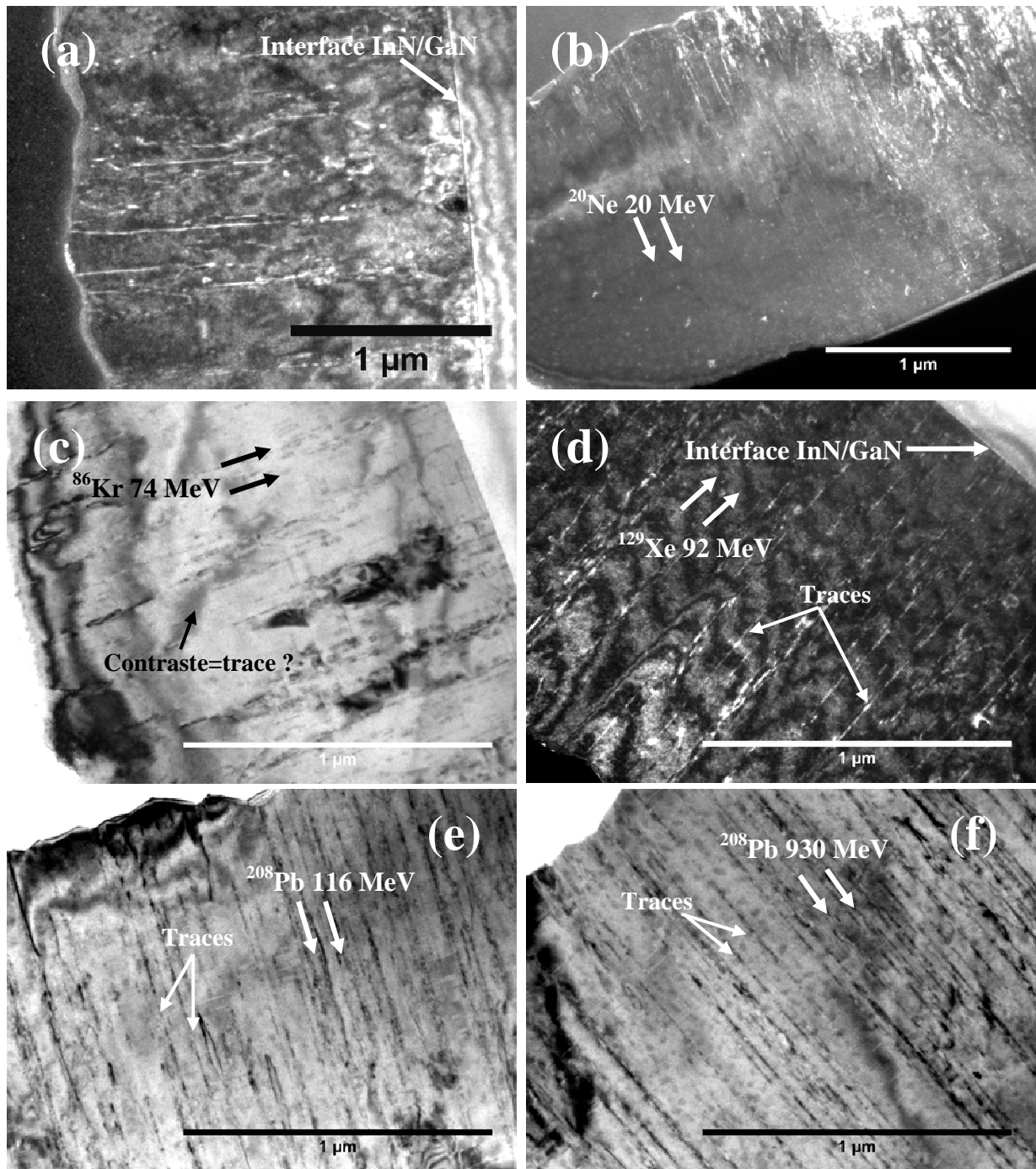


Figure IV.13 : Sections transverses d'InN non irradié et d'InN irradié aux différents ions présentés dans le Tableau IV-3.

La Figure IV.13 montre des images MET en section transverse d'InN non irradié et d'InN irradié aux différents ions présentés dans le Tableau IV-3. Dans l'échantillon irradié au  $^{20}\text{Ne}$  20 MeV ( $S_e = 4$  keV/nm, Figure IV.13 (b)), nous retrouvons les dislocations présentes dans l'échantillon non irradié Figure IV.13 (a). Aucune trace d'ion n'est observée. En ce qui concerne le  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV ( $S_e = 15$  keV/nm, Figure IV.13 (c)), en plus des dislocations natives, on observe quelques contrastes très fins rectilignes qui pourraient être des traces d'ion. Les ions  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV ( $S_e = 20$  keV/nm, Figure IV.13 (d)),  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV ( $S_e = 20$  keV/nm, Figure IV.13 (e)) et  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV ( $S_e = 20$  keV/nm, Figure IV.13 (f)) produisent des traces discontinues. La discontinuité diminue quand

$S_e$  augmente (Figure IV.14). D'ailleurs, dans le cas de l'irradiation au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV au  $S_e$  élevé (43 keV/nm), les traces sont quasi continues. La discontinuité apparente pourrait être due à la formation de « bulles » le long des traces comme indiqué sur la Figure IV.14.

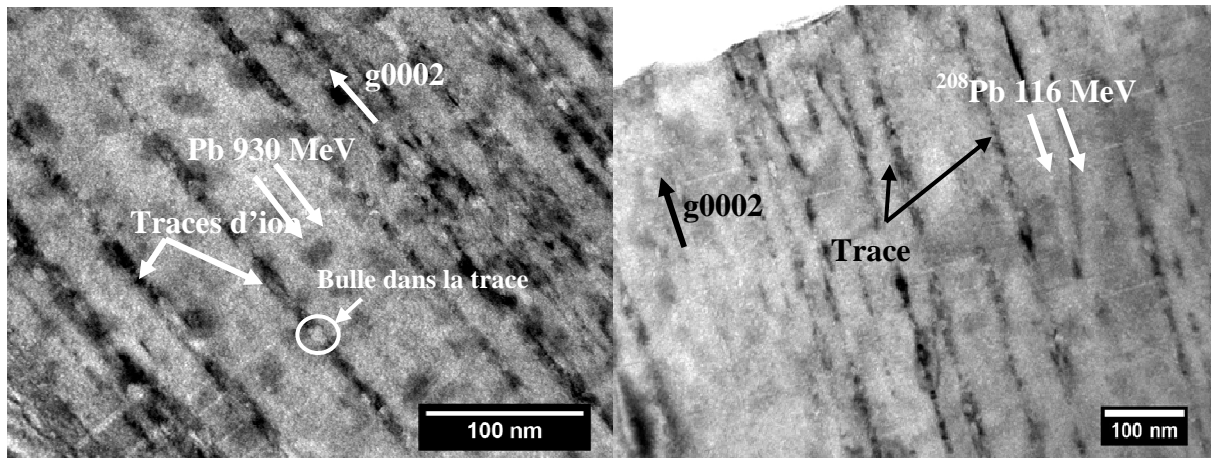


Figure IV.14 : Images champ clair g0002 d'InN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV et d'InN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV.

Les ions  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV produisant des traces sur toute l'épaisseur de la couche mince et ayant un  $S_e$  de 16 keV/nm au niveau de l'interface, nous en déduisons que le seuil de création de trace dans l'InN est inférieure à 16 keV/nm. Le seuil semble être proche du  $S_e$  (15 keV/nm) du  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV dont les traces sont à peine visibles.

Comme dans le GaN, l'observation en microscopie champ sombre en faisceau faible en g0002,  $\bar{g}2110$  et  $g01\bar{1}0$  montre que les traces dans l'InN apparaissent moins épaisses en g0002 qu'en  $\bar{g}2110$  ou  $g01\bar{1}0$ . Le champ de déformation induit par la trace est principalement perpendiculaire à la trajectoire de l'ion.

Pour déterminer la nature des traces dans l'InN, nous avons réalisé des sections planes sur quelques uns des échantillons.

#### IV.1.1.3.2. Observations en section plane

La Figure IV.15 montre une image en section plane d'InN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV à  $5 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>. Tous les impacts d'ions sont visibles (Figure IV.15).

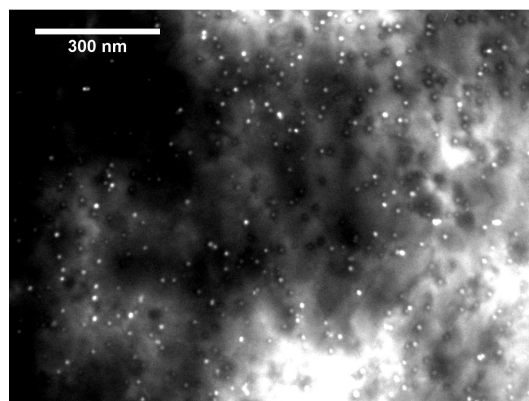


Figure IV.15 : Section plane d'InN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV,  $5 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>. Tous les impacts d'ions sont visibles.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que seulement 20 % des ions Pb 104 MeV produisent des impacts visibles en section plane dans le GaN. Afin de vérifier si l'InN se comporte ainsi aux plus faibles  $S_e$  ( $^{129}\text{Xe}$  92 MeV), nous avons irradié sous forme de lame mince en section plane un échantillon d'InN issu du wafer 1. Le comptage fait sur la Figure IV.16 indique que 70 % des ions  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV produisent des impacts visibles.

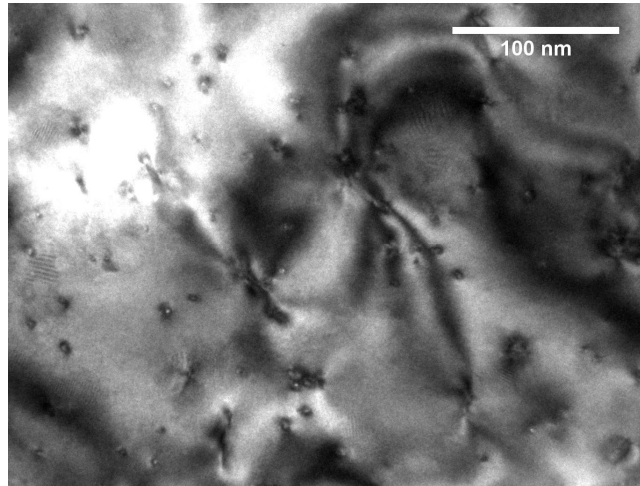


Figure IV.16 : Image de section plane d'InN irradié au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV,  $10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>.

L'observation en haute résolution indique que les traces d'ions  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV dans l'InN sont amorphes tandis que celles des ions  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV apparaissent partiellement cristallines probablement à cause de leur discontinuité (Figure IV.17), comme c'est le cas dans le GaN. Lors de l'observation en MET, il nous est apparu qu'il y avait peut être une recristallisation très rapide sous faisceau d'électrons, mais celle-ci se passe trop vite pour que l'on ait réussi à certifier le caractère amorphe des traces produites par  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV. Mais puisqu'il n'y a pas recristallisation dans le cas du  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV, il est probable que les traces ne soient pas continues et amorphes dans le cas du  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV.

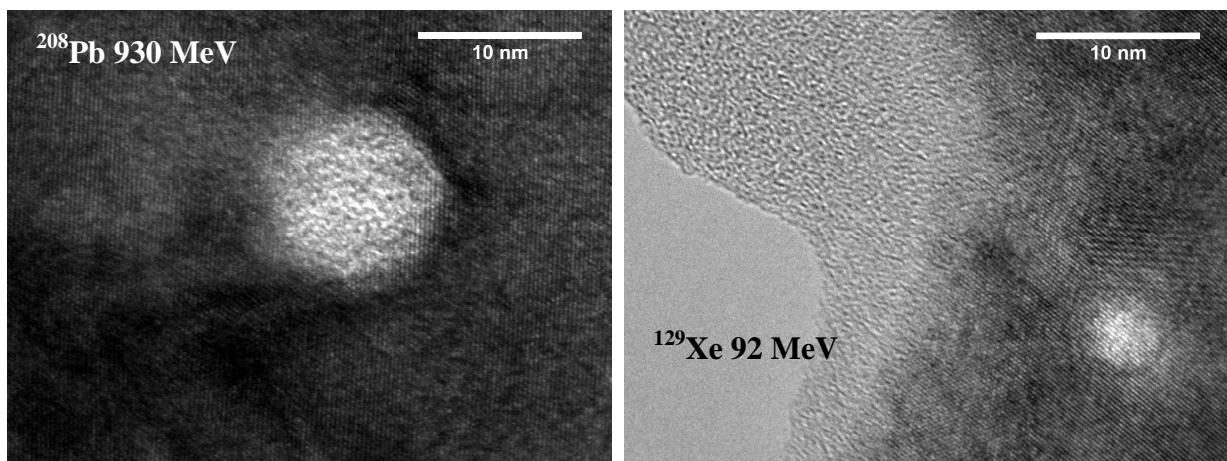


Figure IV.17 : Image MET haute résolution de sections planes d'InN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV (a) et d'InN irradié au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV (b).

#### IV.1.1.4. Cas de l'AlN

Nous avons vu dans le chapitre II.1 que nos échantillons d'AlN issus du wafer 2 présentent une grande densité de défauts tels des dislocations traversantes. Cette grande densité de défauts avant

irradiation, pourrait masquer d'éventuelles modifications structurales induites par l'irradiation. En effet, les images (Figure IV.18) en section transverse d'AlN non irradié et d'AlN irradié avec le plus fort  $S_e$  possible avec nos ions ( $^{208}\text{Pb}$  930 MeV –  $S_e = 33$  keV/nm (Tableau IV-4)) ne permettent pas de confirmer l'absence de trace annoncée par Zinkle et al [53], bien qu'aucun contraste pouvant ressembler à des traces n'ait été observé. Exceptionnellement, nous avons donc observé un autre échantillon d'AlN d'épaisseur plus faible (800 nm contre 2  $\mu\text{m}$ ) issu du wafer 1 et irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV. La faible épaisseur de la couche mince permet d'avoir une transparence du substrat de saphir aux électrons du MET. Nous pouvons ainsi également observer les modifications structurales le long des trajets d'ions dans le saphir. La Figure IV.19 est une section transverse d'AlN/Saphir d'épaisseur 800 nm irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV. Aucune modification n'est observée dans l'AlN dans le prolongement des traces d'ions dans le saphir. Nous en déduisons que le seuil de création de trace dans l'AlN est supérieur à 33 keV/nm, comme cela est reporté dans la littérature. De plus, comme on le verra dans le chapitre suivant, aucune modification importante n'est observée à plus forte fluence, jusqu'à  $5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, confirmant que les traces individuelles ne créent pas de défauts étendus.

Ion	$S_e$ à l'entrée (keV/nm)	$S_e$ à la sortie (keV/nm)	Lames préparées	Wafer
$^{208}\text{Pb}$ 930 MeV	33	33	ST	1 et 3
$^{208}\text{Pb}$ 104 MeV	19	18	ST	1

Tableau IV-4 : Echantillons d'AlN irradiés dans le régime d'impact unique observés au MET.

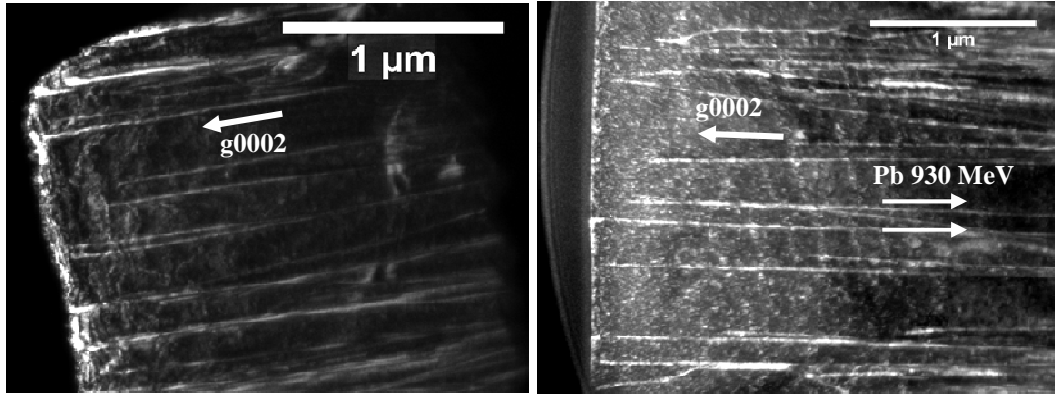


Figure IV.18 : Images de sections transverses d'AlN non irradié et d'AlN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV : observations en deux ondes g0002.

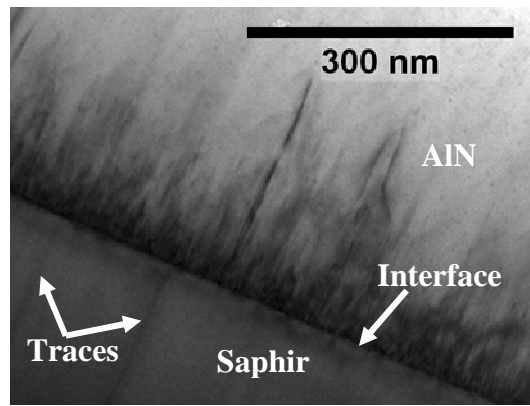


Figure IV.19 : AlN/Saphir (800 nm d'épaisseur) irradié au  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV. Aucune modification n'est observée dans la couche mince le long des prolongements des traces d'ions dans le saphir.

#### IV.1.1.5. Conclusion

La création de trace exige qu'un seuil de pouvoir d'arrêt électronique ( $S_e$ ) soit atteint. Dans le cas d'irradiations avec des ions monoatomiques de vitesse comprise entre 0.5 et 1 MeV/u, le seuil de création de trace est inférieur à 15 keV/nm pour l'InN, il se situe autour de 17 keV/nm pour le GaN. Quant à l'AlN, aucune trace n'ayant été observée quel que soit l'ion utilisé, nous ne pouvons situer le seuil de création de trace. Cependant, nous savons qu'il est supérieur à 19 keV/nm pour les ions monoatomiques de vitesse autour de 0.5 MeV/u, et 33 keV/nm pour les ions monoatomiques de vitesse autour de 4.5 MeV/u.

Les traces observées sont discontinues. Dans la littérature [100], la discontinuité, qui diminue quand  $S_e$  augmente, est expliquée par une fluctuation statistique de  $S_e$ . La discontinuité est moins marquée dans l'InN que dans le GaN, c'est ce qui fait que l'on observe en section plane plus d'impacts d'ion dans l'InN que dans le GaN.

L'observation en microscopie champ clair/sombre en faisceau faible a montré une orientation préférentielle du champ de déformation le long d'une trace d'ion. En effet, dans les deux matériaux InN et GaN, les traces (i.e. champs de déformation) apparaissent plus petites en  $g0002$  que pour  $g\bar{2}110$  ou  $g01\bar{1}0$ . Les champs de déformation sont plus importants dans le plan de base. L'irradiation aux ions de grande énergie produit donc des contraintes principalement dans le plan de base du GaN et de l'InN et donc perpendiculairement à la trajectoire de l'ion, ce qui est attendu pour les ions de grande énergie.

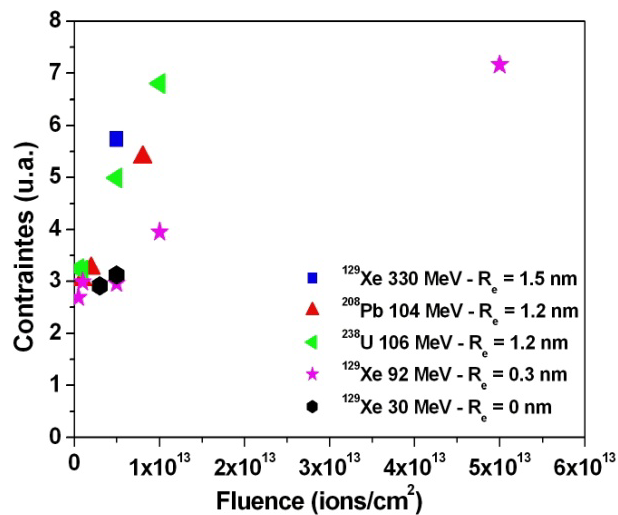


Figure IV.20 : Evolutions des contraintes biaxiales dans le plan de base du GaN en fonction de la fluence. Les rayons des traces produites par les différents ions sont indiqués.

Afin de vérifier cette conclusion issue d'observations MET et donc difficilement quantifiables, nous avons, par spectroscopie Raman (annexe V.4.1), étudié les contraintes biaxiales produites par l'irradiation dans le plan de base du GaN. Sur l'échantillon non irradié, nous observons des contraintes de compression liées à la différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche mince. Après irradiation, ces contraintes de compression deviennent plus importantes. La Figure IV.20 montre l'évolution des contraintes pour différents projectiles en fonction de la fluence. Pour les ions aux pouvoirs d'arrêt inférieurs au seuil de création de trace dans le GaN ( $\sim 15$  keV/nm), l'irradiation n'induit presque pas d'augmentation de contrainte. C'est une indication que cette contrainte biaxiale est fortement liée aux traces produites par excitations électroniques. Les ions ( $^{129}\text{Xe}$  330 MeV,  $^{238}\text{U}$  106 MeV et  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV) qui produisent des traces de tailles similaires<sup>29</sup>, présentent la même évolution de contrainte. Le  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV qui fait des traces de taille plus faible, induit des contraintes moins importantes.

Dans l'InN, des contraintes similaires à celles observées dans le GaN sont probablement induites par les défauts d'irradiation car les champs de déformation autour des traces d'ions ont une orientation préférentielle dans le plan de base. De plus, nous remarquons qualitativement l'augmentation avec la fluence de la fréquence du mode  $E_2$  de l'InN irradié au  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV, ce qui est synonyme de contraintes de compression dans le plan de base (annexe V.4.3).

Nous allons, dans le chapitre suivant, observer les modifications induites dans nos matériaux par des fullerènes qui permettent d'avoir des pouvoirs d'arrêts plus importants qu'avec des ions monoatomiques.

<sup>29</sup> Pour les ions  $^{129}\text{Xe}$  330 MeV,  $^{238}\text{U}$  106 MeV et  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV, les tailles de trace n'ont pas été mesurées expérimentalement mais calculées en appliquant le modèle de la pointe thermique inélastique (voir chapitre IV.3.1.1). Le modèle, comme nous le verrons plus bas, prédit des tailles de trace proches des valeurs expérimentales.

IV.1.2. Irradiation aux fullerènes

L'intérêt d'irradier avec des fullerènes réside principalement dans la possibilité d'avoir des pouvoirs d'arrêts électroniques beaucoup plus élevés qu'avec les ions de grande énergie. La perte d'énergie peut atteindre 60 keV/nm, ce que nous ne pouvons obtenir avec les ions monoatomiques (comme c'est le cas du GANIL). Pour le calcul de la perte d'énergie des molécules de fullerènes, nous allons utiliser l'approximation de Baudin [101]. Nous considérons un atome de carbone avec une énergie égale à l'énergie totale de la molécule divisée par le nombre d'atomes de carbone formant cette molécule. La perte d'énergie de la molécule est égale à la perte d'énergie de cet atome de carbone multipliée par le nombre d'atomes de carbone dans la molécule.

Les molécules de fullerènes ne restent compactes que sur un faible parcours (~100 - 200 nm) dans la matière, avant de se dissocier. L'irradiation a donc été faite sur des lames minces de microscopie préparées en section plane dont l'épaisseur est plus faible que le parcours des fullerènes intacts.

Le Tableau IV-5 récapitule dans le GaN et l'AlN<sup>30</sup>, les différentes grandeurs caractérisant les irradiations aux fullerènes effectuées au TANDEM de l'IPN d'Orsay.

Projectile	Energie (MeV)	S <sub>e</sub> dans GaN (keV/nm)	S <sub>e</sub> dans AlN (keV/nm)
C <sub>60</sub>	40	59	62
	30	50	54
	20	38	44
C <sub>20</sub>	12	19	20

Tableau IV-5 : Pouvoirs d'arrêt électroniques des molécules de fullerènes dans le GaN et l'AlN.

Les irradiations ont été faites en incidence normale, à température ambiante. Les fluences d'irradiation sont comprises entre  $5 \times 10^{10}$  agrégats/cm<sup>2</sup> et  $5 \times 10^{11}$  agrégats/cm<sup>2</sup> de sorte à toujours être dans le régime d'impact unique. Pour l'irradiation au C<sub>60</sub> 40 MeV, il y a une pollution au C<sub>20</sub> 12 MeV. Le faisceau délivré est donc un mélange de deux projectiles. La Figure IV.21 montre des images MET de GaN et d'AlN irradiés au C<sub>60</sub> 40 MeV et accessoirement au C<sub>20</sub> 12 MeV. Des traces de deux tailles différentes faites par les deux projectiles sont visibles.

<sup>30</sup> Nous avons également irradié l'InN. Nous n'observons plus d'InN après irradiation. Hélas, nous n'avons pas pu vérifier les lames avant donc il n'est pas possible de savoir si la couche a disparu à cause de l'irradiation ou pas. Par conséquent, nous n'aborderons pas l'InN dans ce chapitre.



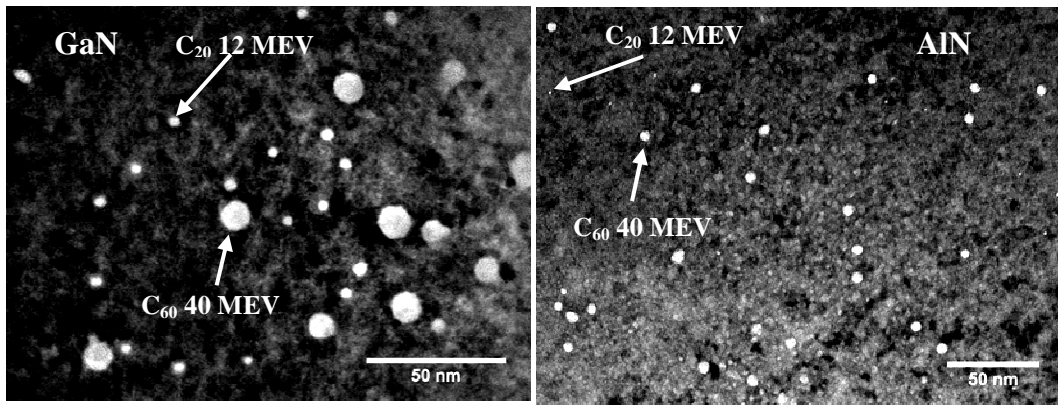


Figure IV.21 : Image MET de sections planes de GaN et d'AlN irradiés simultanément au C<sub>60</sub> 40 MeV et au C<sub>20</sub> 12 MeV. Les traces faites par les projectiles sont bien visibles.

Sur tous nos échantillons irradiés, nous avons fait de la microscopie haute résolution pour caractériser les traces produites par des fullerènes. Les figures ci-dessous (Figure IV.22 à Figure IV.27) montrent des images METHR de GaN et d'AlN irradiés avec nos différents projectiles. Les traces produites par les différents fullerènes sont mises en évidence. Dans le GaN, hormis le C<sub>20</sub> 12 MeV dont la trace peut apparaitre partiellement cristalline, tous les projectiles produisent des traces circulaires amorphes. Dans l'AlN, le C<sub>60</sub> 40 MeV, le C<sub>60</sub> 30 MeV et le C<sub>60</sub> 20 MeV produisent des traces amorphes. La petite taille de trace du C<sub>20</sub> 12 MeV rend difficile sa caractérisation car elles ne sont visibles qu'en sur ou sous focalisation.

Les tailles de trace ont été déterminées pour tous les projectiles en mesurant un important nombre de traces comme indiqué sur les histogrammes. Le Tableau IV-6 récapitule pour chaque projectile la taille de la trace produite dans chaque matériau.

Projectile	Energie (MeV)	Rayon de trace (nm)	
		GaN	AlN
C <sub>60</sub>	20	3.4	1.8
	30	4.1	1.7
	40	5.1	2.5
C <sub>20</sub>	12	1.6	0.6

Tableau IV-6 : Tailles des traces de fullerènes dans l'AlN et le GaN

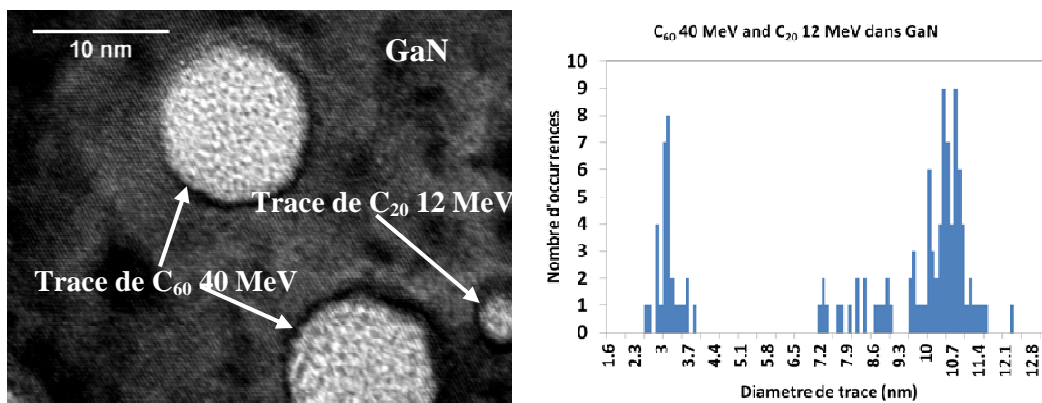


Figure IV.22 : Image METHR de section plane de GaN irradié au C<sub>60</sub> 40 MeV et C<sub>20</sub> 12 MeV et histogramme des tailles de traces.



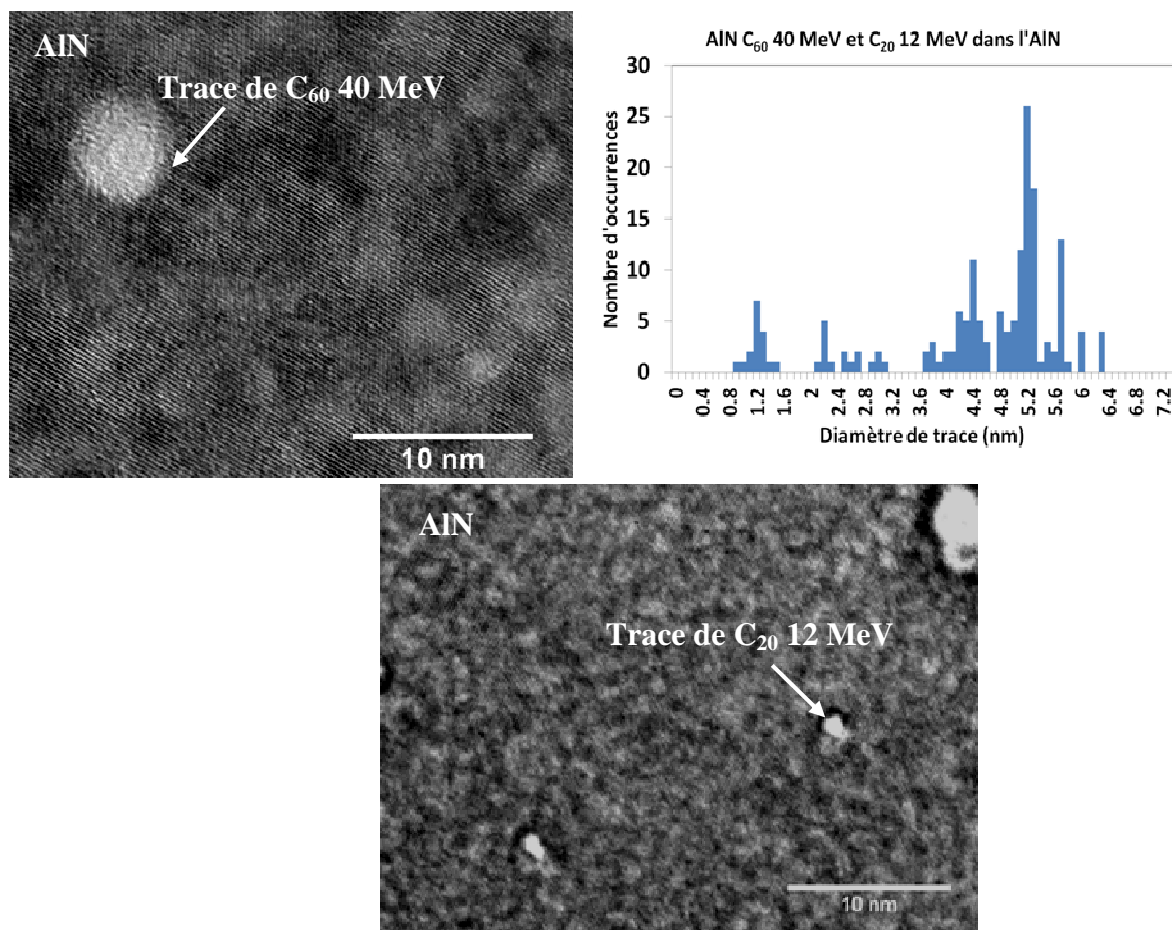


Figure IV.23: Images METHHR de section plane d'AlN irradié au  $C_{60}$  40 MeV et  $C_{20}$  12 MeV et histogramme des tailles de traces.

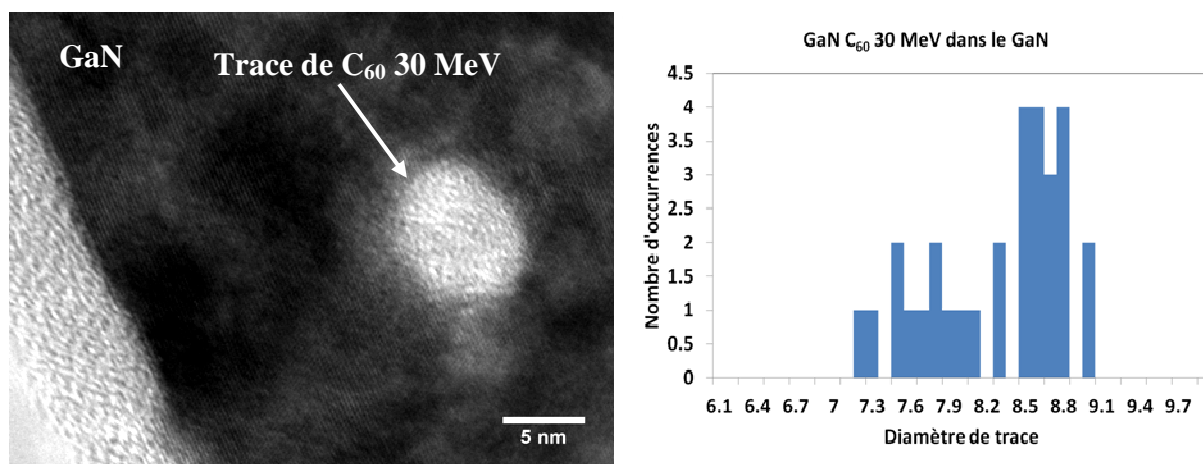


Figure IV.24 : Image METHHR de section plane de GaN irradié au  $C_{60}$  30 MeV et histogramme des tailles de traces.

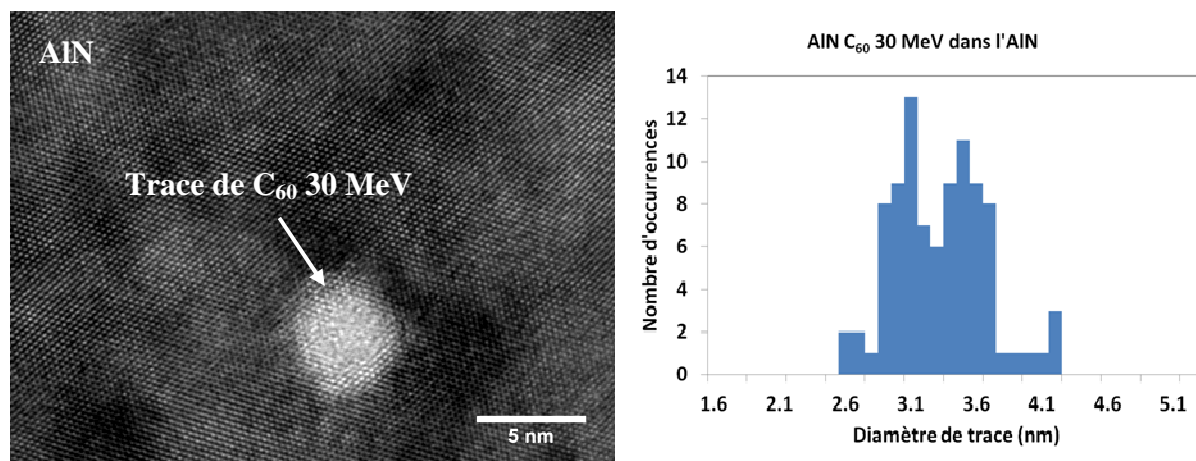


Figure IV.25 : Image MET HR de section plane d'AIN irradié au C<sub>60</sub> 30 MeV et histogramme des tailles de traces.

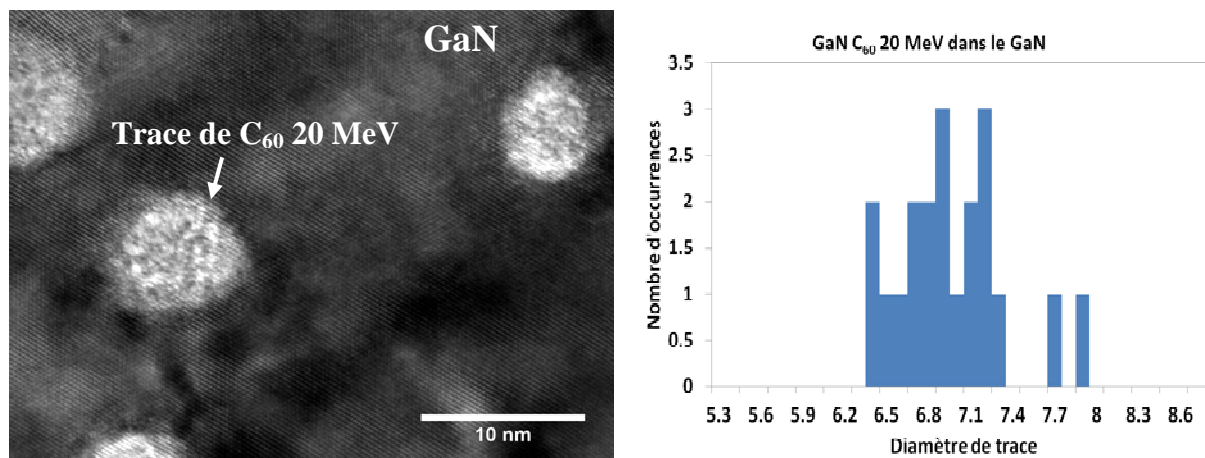


Figure IV.26 : Image MET HR de section plane de GaN irradié au C<sub>60</sub> 20 MeV et histogramme des tailles de traces

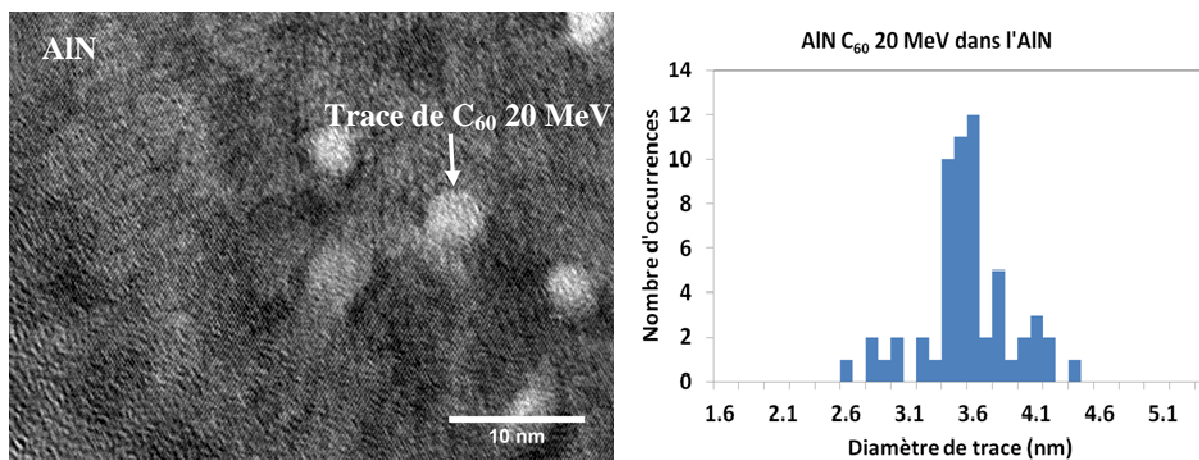


Figure IV.27 : Image MET HR de section plane d'AIN irradié au C<sub>60</sub> 20 MeV et histogramme des tailles de traces

La Figure IV.28 représente la variation des rayons ( $R$ ) de trace au carré en fonction du  $S_e$  des molécules de fullerènes dans le GaN et l'AlN.

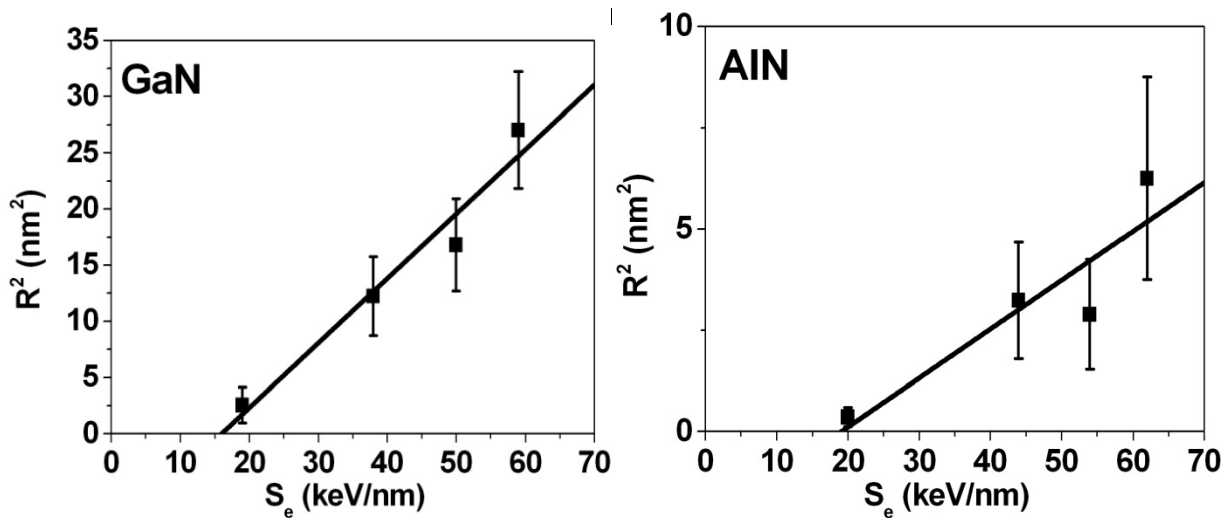


Figure IV.28 : Evolutions des carrés des rayons de trace de fullerènes dans le GaN et l'AlN en fonction de  $S_e$ . Les lignes continues représentent des ajustements linéaires.

Le carré du rayon de trace varie linéairement avec le  $S_e$  dans le GaN et l'AlN, comme déjà reporté dans d'autres matériaux [20, 59]. L'ajustement linéaire permet par extrapolation de déterminer le seuil de création de trace. Nous trouvons ainsi des seuils de 15 keV/nm et 19 keV/nm respectivement dans le GaN et l'AlN<sup>31</sup>. Le seuil du GaN est légèrement inférieur à celui estimé au moyen d'ions de 0.5 MeV/A ( $\approx 20$  keV/nm) (Chapitre IV.1.1). Le seuil dans l'AlN est nettement inférieur au  $S_e$  du <sup>208</sup>Pb 930 MeV ( $S_e = 33$  keV/nm) pour lequel aucune trace n'a été observée. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant avec l'application des modèles phénoménologiques sur la création de trace (pointes thermiques), la différence de seuils entre les ions monoatomiques et les fullerènes est probablement liée à l'effet de vitesse. Concernant nos résultats expérimentaux, s'il est indéniable que l'effet de vitesse est plus important dans l'AlN que dans le GaN, l'importance de cet écart est difficile à cerner, l'écart en vitesse est différent (0.05 MeV/A et 0.5 MeV/A pour le GaN et 0.05 MeV/A et 4.5 MeV/A pour l'AlN) et, pour l'AlN nous n'avons qu'une borne inférieure à la valeur du seuil pour les ions monoatomiques.

#### IV.1.3. Application des modèles de pointe thermique

En plus de la vitesse du projectile et de son pouvoir d'arrêt électronique dans le matériau, la formation de trace dépend de plusieurs autres paramètres intrinsèques au matériau. Plusieurs modèles phénoménologiques, parmi lesquels la pointe thermique [16-18, 59], sont proposés pour expliquer la formation de trace. Ces modèles, en particulier le modèle de la pointe thermique inélastique (i-TS) [16],

<sup>31</sup> Il est également possible que ce que l'on observe pour les fullerènes C<sub>20</sub> de 12 MeV dans l'AlN ne soit pas de véritables traces mais des effets en surface (pulvérisation par exemple). Pour toutes les autres énergies, en tiltant l'échantillon on voit clairement la formation d'un cylindre de matériau modifié, indiquant la formation d'une trace, mais pour C<sub>20</sub> de 12 MeV la taille des traces est trop faible pour pouvoir l'observer, on ne les voit que sur les images sous ou surfocalisées. Sans ce point, le seuil en pouvoir d'arrêt pourrait être bien supérieur.

permettent, dans les matériaux isolants, de calculer le rayon et les seuils de création de trace et de les comparer à ceux trouvés expérimentalement. Le modèle i-TS permet aussi de prendre en compte l'effet de vitesse. Par contre, dans le cas des semi-conducteurs, les prédictions de ces modèles ne sont pas toujours en accord avec l'expérience ou restent difficiles à interpréter. Il est intéressant de tester ces modèles dans notre cas, où nous avons trois matériaux de la même famille qui se comportent très différemment vis-à-vis des irradiations (avec l'AlN particulièrement insensible à la création de trace et l'InN très peu résistant). Le but de ce travail n'est pas de développer un modèle mais juste de tester différents modèles quantitatifs disponibles dans la littérature et fréquemment utilisés dans le cas des semi-conducteurs. Il s'agira des modèles de pointe thermique inélastique [16] et analytique (a-TS) [59].

#### IV.3.1.1. Application du modèle de pointe thermique inélastique

Le modèle i-TS [16] a permis de décrire avec succès la formation de trace dans les métaux [102, 103] et les isolants [19]. Le modèle considère le matériau cible comme un ensemble de deux sous-systèmes : le gaz d'électrons et le réseau d'atomes. A la suite d'interactions avec l'ion incident, les électrons transfèrent leur énergie au réseau atomique par interaction électron-phonon, ce qui permet un retour à l'équilibre entre les deux sous-systèmes, électrons (indice e) et atomes (indice a). La diffusion de la chaleur est décrite par un système classique d'équations de chaleur avec comme source de chaleur la perte d'énergie électronique. L'échange d'énergie est donnée par l'expression  $g(T_e - T_a)$  avec  $g$  le facteur de couplage et  $(T_e - T_a)$  la différence de température entre les deux sous-systèmes. La quantité de chaleur déposée localement peut permettre de dépasser la température de fusion du matériau. Un pseudo-liquide se forme sur le trajet de l'ion, s'en suit un refroidissement rapide, d'où la formation de trace. Le modèle suppose une trajectoire rectiligne de l'ion dans le matériau, les équations sont donc écrites suivant une géométrie cylindrique pour suivre l'évolution au cours du temps ( $t$ ) de la température des deux sous-systèmes à une distance radiale  $r$  du trajet de l'ion :

$$\text{Electrons} \quad C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) + A(r, t)$$

$$\text{Atomes} \quad C_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r K_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial r} \right] + g(T_e - T_a)$$

avec  $T$ ,  $K$ , et  $C$  respectivement les températures, les conductivités thermiques et les chaleurs spécifiques du sous-système électronique et du réseau atomique;  $\rho$  est la masse volumique du matériau et  $A(r, t)$  représente la distribution spatio-temporelle de l'énergie initialement cédée par l'ion au sous-système électronique. Une description détaillée de  $A(r, t)$  est donnée dans la référence [19]. La constante de couplage  $g$  est liée au libre parcours moyen ( $\lambda$ ) des électrons chauds par la relation  $g = \frac{C_e D_e}{\lambda^2}$ , avec  $D_e$  la diffusivité électronique.

Les différentes études faites sur des oxydes ont permis d'établir une relation empirique entre  $\lambda$  et la valeur de bande interdite de ces matériaux [19] (Figure IV.29). Nous utiliserons cette relation pour

estimer la constante de couplage électron-phonon pour appliquer le modèle à nos matériaux semiconducteurs.

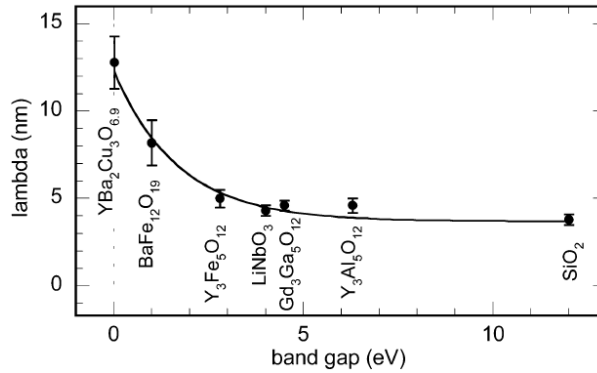


Figure IV.29 : Evolution expérimentale de  $\lambda$  en fonction du gap dans les oxydes [19].

L'application du modèle nécessite de connaître certaines caractéristiques thermiques du matériau. En ce qui concerne le système électronique, très peu de données existent sur les semiconducteurs. Nous supposons, par analogie avec des travaux antérieurs [16, 104], que la diffusivité électronique thermique  $D_e$  ( $D_e = K_e/C_e$ ) et la chaleur spécifique  $C_e$  sont constantes et égales respectivement à  $D_e = 2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $C_e = 1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ . Les valeurs de  $\lambda$ , estimées à partir de la courbe empirique d'évolution en fonction du gap (Figure IV.29), sont  $7.3 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ,  $4.7 \times 10^{-7} \text{ cm}$  et  $3.7 \times 10^{-7} \text{ cm}$  respectivement pour l'InN, le GaN et l'AlN. Les valeurs des conductivités thermiques et des chaleurs spécifiques en fonction de la température de l'AlN et du GaN sont extraites des références [105-108]. En ce qui concerne l'InN, il existe peu de données sur les propriétés thermiques. L'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température est tirée de la référence [109]. Quant à la conductivité thermique, faute de données en fonction de la température, nous la considérerons constante et utiliserons la valeur à température ambiante de  $1.76 \text{ W/cm/K}$  [110].

Dans le GaN, le calcul en fonction du temps de l'énergie déposée par une molécule de  $C_{60}$  40 MeV dans des cylindres de différents rayons est représenté en Figure IV.30. L'énergie nécessaire pour créer une trace ( $E_{tr}$ ) est égale au maximum de la courbe correspondant à un rayon égal au rayon expérimental de trace. Dans le GaN, les  $C_{60}$  40 MeV produisent des traces de rayon 5.1 nm, nous trouvons donc  $E_{tr} = 1.5 \text{ eV/atome}$ . Nous avons fait le calcul pour tous les projectiles de fullerènes aussi bien dans le GaN que dans l'AlN. Les énergies moyennes nécessaires pour créer des traces dans le GaN et l'AlN sont respectivement  $1.5 \pm 0.2 \text{ eV/atome}$  et  $4.2 \pm 0.5 \text{ eV/atome}$ . En ce qui concerne l'InN, l'énergie nécessaire pour faire une trace  $0.75 \pm 0.05 \text{ eV/atome}$  est estimée à partir des rayons de traces observées lors des irradiations aux ions du GANIL.

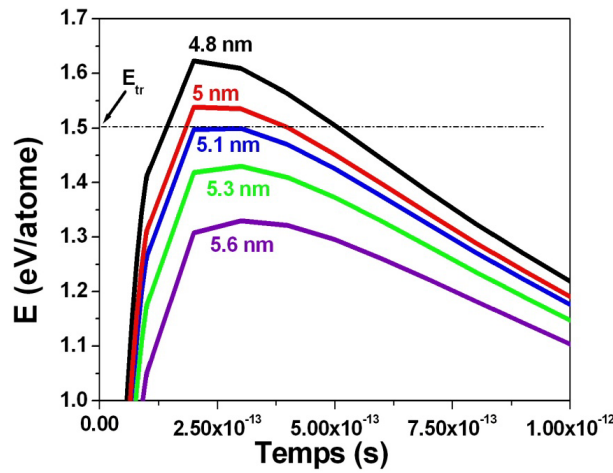


Figure IV.30 : Energie déposée en fonction du temps par une molécule de C<sub>60</sub> 40 MeV dans des cylindres de différents rayons dans le GaN. E<sub>tr</sub> correspond à l'énergie nécessaire pour créer une trace.

L'énergie nécessaire pour faire une trace connue, nous pouvons à priori estimer le rayon de trace produite par n'importe quel projectile dans nos matériaux. La Figure IV.31 représente les évolutions des rayons de trace en fonction du pouvoir d'arrêt électronique des fullerènes dans le GaN et l'AlN. Les lignes continues sont des prédictions du modèle en utilisant les valeurs de E<sub>tr</sub> calculées ci-dessus.

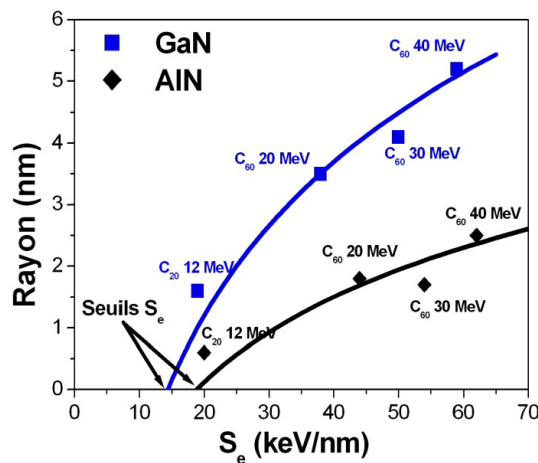


Figure IV.31 : Evolutions expérimentales et théoriques des rayons de trace en fonction du pouvoir d'arrêt électronique dans le GaN et l'AlN.

Les valeurs de E<sub>tr</sub> 1.5 eV/atome et 4.2 eV/atome, respectivement pour le GaN et l'AlN, permettent un bon ajustement des rayons expérimentaux des traces produites par les molécules de fullerènes. Les seuils théoriques de création de trace sont proches des seuils expérimentaux pour les faibles vitesses de projectile, 15 keV/nm et 19 keV/nm respectivement pour le GaN et l'AlN (figure IV.32).

Nous allons utiliser les valeurs de E<sub>tr</sub> déterminées avec les molécules de fullerènes pour estimer les rayons des traces produites par les ions monoatomiques dans le GaN et l'AlN. La Figure IV.33 représente l'énergie déposée, en fonction du temps, par un ion <sup>208</sup>Pb 930 MeV dans des cylindres de différents rayons dans l'AlN. L'énergie nécessaire pour faire une trace dans l'AlN (E<sub>tr</sub>=4.2 eV/atome)



n'est pas atteinte. D'après le modèle, l'ion  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV ( $S_e = 33 \text{ keV/nm}$ ) ne crée donc pas de trace dans l'AlN. Cela est en accord avec l'expérience où aucune trace n'a été observée au MET pour le plus grand  $S_e$  (33 keV/nm) obtenu avec nos ions.

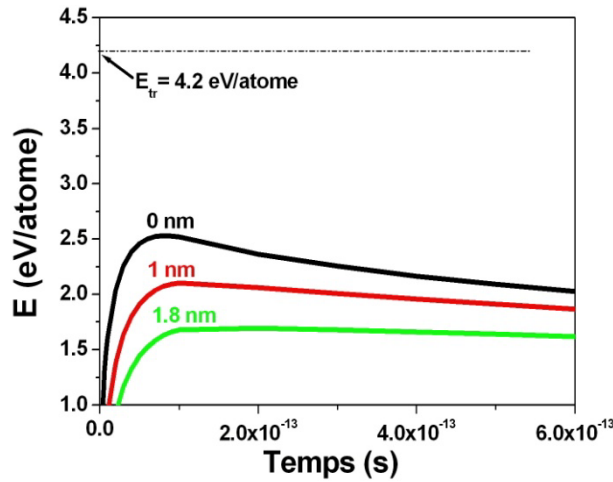


Figure IV.33 : Energie déposée en fonction du temps par un ion  $^{208}\text{Pb}$  930 MeV dans des cylindres de différents rayons dans l'AlN.

En prenant  $E_{tr}=4.2 \text{ eV/atome}$  pour l'AlN, le modèle de la pointe thermique confirme que le seuil de création de trace dans l'AlN est bien supérieur à 33 keV/nm pour les ions monoatomiques, comme l'indique la littérature. La grande différence entre ce seuil supérieur à 33 keV/nm et celui de 19 keV/nm obtenu avec les fullerènes s'explique par l'effet de vitesse. En effet, la faible vitesse des fullerènes permet un dépôt de l'énergie électronique plus concentré spatialement et donc plus efficace. Le code du modèle prend en compte l'effet de vitesse à travers la grandeur  $A(r, t)$  qui représente la distribution spatio-temporelle de l'énergie initialement cédée au sous-système électronique. Pour les faibles vitesses de projectile (vitesses des fullerènes), la distribution initiale de l'énergie est peu affectée par la vitesse [19], la taille de trace sera donc principalement liée au  $S_e$ . Ce qui n'est pas le cas pour les grandes vitesses, pour lesquelles une partie de l'énergie est transmise loin de la trajectoire de l'ion. Le Tableau IV-7 récapitule pour différentes vitesses de projectile les seuils expérimentaux et calculés (\*) de création de trace dans l'InN, le GaN et l'AlN. Les seuils calculés sont obtenus par le modèle i-TS en prenant les valeurs des  $E_{tr}$  indiquées ci-dessus. Le seuil dépend fortement de la vitesse du projectile. L'AlN est plus sensible à l'effet de vitesse (Figure IV.34). En effet, le rapport des  $S_{et}$  entre les irradiations  $^{208}\text{Pb}$  936 MeV et fullerènes est de 1.7, 2 et 2.6 pour respectivement InN, GaN et AlN.

Vitesses (MeV/u)	$\approx 0.05$ (fullerènes)	0.5 ( $^{208}\text{Pb}$ 104 MeV)	4.5 ( $^{208}\text{Pb}$ 936 MeV)
$S_{et}$ GaN (keV/nm)	15 (15*)	Entre 17 et 23 (22*)	< 46 (30*)
$S_{et}$ AlN (keV/nm)	19 (19*)	> 19 (35*)	> 33 (50*)
$S_{et}$ InN (keV/nm)	15*	< 16 (21*)	< 43 (27*)

Tableau IV-7 : Seuils de création de trace  $S_{et}$  dans l'InN, le GaN et l'AlN pour différentes vitesses de projectile. Les (\*) indiquent les  $S_{et}$  estimés en appliquant l'i-TS.

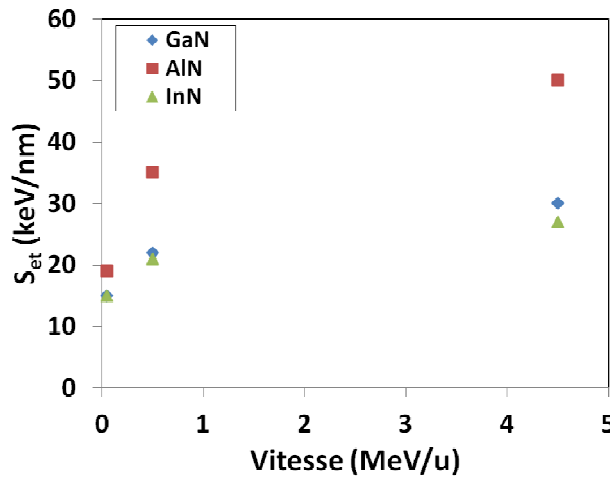


Figure IV.34 : Evolution du seuil de création de trace en fonction de la vitesse de projectile dans l'InN, le GaN et l'AlN.

Sur la Figure IV.35, nous montrons dans le cas de l'InN l'évolution en fonction de  $S_e$  des rayons de trace expérimentaux et calculés à partir de  $E_{tr} = 0.75$  eV/atome. Cette énergie nécessaire pour faire une trace permet, hormis le cas du  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV, de bien estimer les rayons de trace dans l'InN. La divergence observée dans le cas du  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV est probablement liée à la nature discontinue des traces. En effet, à cause de leur discontinuité, la taille des traces peut rester constante sur une large gamme de  $S_e$  [19].

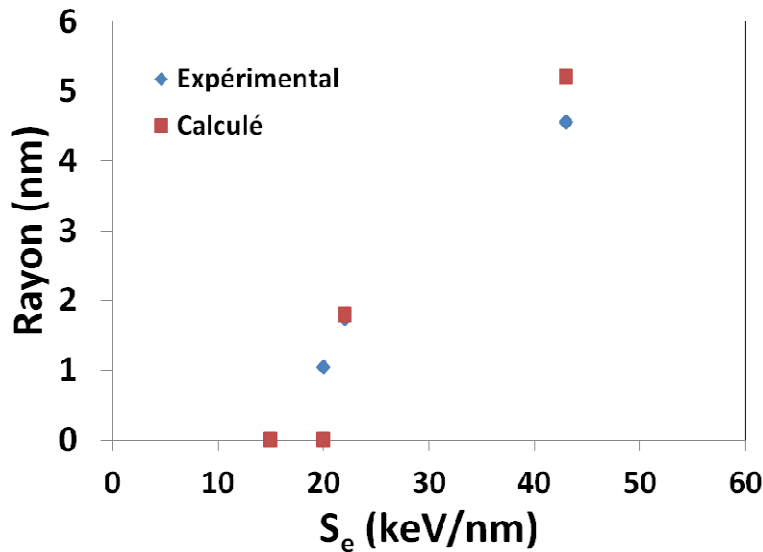


Figure IV.35 : Rayons expérimentaux et calculés de traces produites par des projectiles ioniques dans l'InN.

Sur la Figure IV.36, les rayons de traces, expérimentaux et calculés, produites par des projectiles monoatomiques dans le GaN sont indiqués. Le calcul a été fait en utilisant la valeur de  $E_{tr} = 1.5$  eV/atome déterminée grâce aux résultats avec les molécules de fullerènes. Dans le GaN, le modèle, en accord avec l'expérience, ne prévoit aucune trace pour le  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV. Les rayons de trace calculés pour le  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV et  $^{208}\text{Pb}$  936 MeV sont proches des rayons expérimentaux.



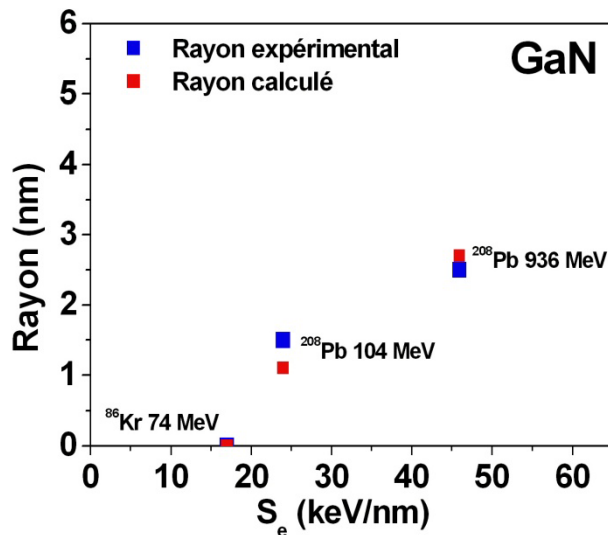


Figure IV.36 : Rayons expérimentaux et calculés de traces produites par des projectiles ioniques dans le GaN.

Le modèle de la pointe thermique inélastique permet de bien prédire les tailles de trace de projectile dans l'InN, le GaN et l'AlN en prenant des énergies  $E_{tr}$  respectives de 0.75 eV/atome, 1.5 eV/atome et 4.2 eV/atome. Dans le cas de l'InN et du GaN pour lesquels la nature discontinue des traces n'est pas prise en compte par le modèle<sup>32</sup>, les résultats bien qu'ils soient en accord avec l'expérience, doivent être pris avec précaution.

L'énergie  $E_{tr} = 1.5$  eV/atome pour créer une trace dans le GaN est proche de l'énergie nécessaire pour fondre<sup>33</sup> le matériau. L'étude sur le GaN permet donc de valider le critère de fusion de la pointe thermique. Par contre, pour l'AlN, l'énergie  $E_{tr} = 4.2$  eV/atome dépasse de loin l'énergie de fusion  $E_{fus} = 1.7$  eV/atome. On peut bien sûr prendre acte de cet écart important pour conclure que si la pointe thermique inélastique décrit bien les résultats expérimentaux, elle le fait avec des valeurs  $E_{tr}$  incompatibles avec les hypothèses du modèle et que donc le mécanisme réel de création de trace pourrait être radicalement différent de celui proposé. On peut aussi continuer à considérer que l'échauffement transitoire du réseau est bien à l'origine de la création de la trace mais que le modèle doit être sensiblement modifié. Pour qu'un modèle de type pointe thermique soit plus en accord avec l'expérience, nous pouvons proposer deux hypothèses :

- La fusion n'est pas le bon critère pour la formation de trace. Une recristallisation épitaxiale peut survenir juste après l'irradiation, ce qui ferait que la taille de trace mesurée au MET soit plus petite que la taille de la zone réellement fondue.

Une autre possibilité serait que la formation de trace requière la vaporisation du matériau et non seulement la fusion. Cela a été proposé pour expliquer la formation de trace dans le  $\text{CaF}_2$  par exemple [20].

<sup>32</sup> Le modèle suppose des traces continues quels que soient le matériau et le projectile. Les rayons calculés sont donc pour des traces continues.

<sup>33</sup> L'énergie pour fondre est égale à la somme de la chaleur latente de fusion et de l'énergie nécessaire pour porter le matériau jusqu'à sa température de fusion. Les paramètres thermodynamiques sont répertoriés dans le Tableau IV-8.

- Le libre parcours moyen des électrons  $\lambda$ , extrait de la relation empirique en fonction du gap établie grâce aux études sur les oxydes, ne serait pas applicable à ces semiconducteurs.

Pour avoir une équivalence entre l'énergie de fusion  $E_{fus}$  et l'énergie nécessaire pour créer une trace  $E_{tr}$  dans l'AlN, le paramètre  $\lambda$  doit être augmenté d'un facteur 2, ce qui le met hors de la courbe de variation établie grâce aux oxydes (Figure IV.37). Nous avons réalisé une étude plus large sur plusieurs semiconducteurs. Les calculs sont faits en utilisant les paramètres thermodynamiques du Tableau IV-8 et les rayons de trace produits par des molécules de fullerènes dans le Si, le Ge, l'InP et le GaAs donnés dans les références [61, 62, 78, 111]. Pour chaque semiconducteur, nous calculons le paramètre  $\lambda$  qui permet d'avoir une équivalence entre  $E_{fus}$  et  $E_{tr}$ .

Material	T <sub>fusion</sub> (K)	$\Delta H$ (J/g)	E <sub>fus</sub> (eV/atom)
InP	1335	630	0.7
InN	1373	450	0.5
Ge	1210	460	0.6
Si	1690	1800	0.8
GaN	2790	2220	1.5
GaAs	1510	750	0.9
AlN	3490	5900	1.7

Tableau IV-8 : Paramètres thermodynamiques des semiconducteurs étudiés : températures de fusion T<sub>fusion</sub> et chaleurs latente de fusion  $\Delta H$ . Les données ont été extraites des références [112-114].

La Figure IV.37 représente l'évolution empirique du paramètre  $\lambda$  en fonction de la valeur de la bande interdite pour les oxydes [19] et les valeurs de  $\lambda$  que nous avons calculées qui permettent d'avoir une équivalence entre  $E_{fus}$  et  $E_{tr}$  pour les semiconducteurs. Les valeurs de  $\lambda$  estimées à partir de la courbe empirique permettent de valider le critère de fusion de la pointe thermique dans l'InN, l'InP, le GaAs et le GaN. Par contre, pour le Si, le Ge et l'AlN, les valeurs de  $\lambda$  qui permettent d'avoir une équivalence entre  $E_{fus}$  et  $E_{tr}$  sont loin de la courbe de variation empirique des oxydes. Cette différence ne peut s'expliquer par un critère de vaporisation pour la création de trace. En effet, les énergies de vaporisation du Si et du Ge étant supérieures à 6 eV/atome [113], le critère de vaporisation placerait les valeurs de  $\lambda$  très en dessous de la courbe empirique établie à partir d'expériences sur les oxydes et fréquemment utilisée pour estimer  $\lambda$ .

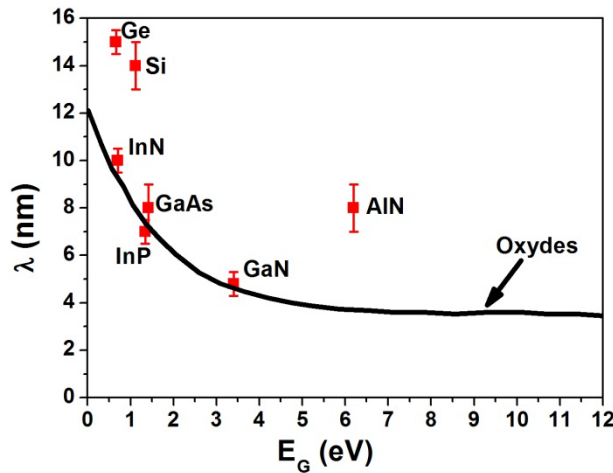


Figure IV.37 : Evolution du libre parcours moyen des électrons  $\lambda$  en fonction du gap. La ligne continue représente la variation empirique établie avec les oxydes [19], les points rouges représentent les valeurs de  $\lambda$  qui permettent d'avoir une équivalence entre  $E_{fus}$  et  $E_{tr}$  pour les semiconducteurs.

En résumé, le modèle de la pointe thermique inélastique permet de bien prédire la taille de trace de projectile dans l'AlN et le GaN en considérant des énergies de création de trace  $E_{tr}$  respectives de 4.2 eV/atome et 1.5 eV/atome. Dans le cas de l'AlN,  $E_{tr}$  très supérieure à l'énergie nécessaire pour fondre ne permet pas de valider le critère de fusion de la pointe thermique pour la formation de trace. Le même phénomène est observé dans le Si et le Ge. Si on considère que l'évolution empirique de  $\lambda$  en fonction du gap établie avec les oxydes est valable pour les semiconducteurs (cela est conforté par les résultats obtenus pour l'InN, l'InP, le GaAs et le GaN (Figure IV.37)), et sachant que la vaporisation ne permet pas d'expliquer la création de trace dans nos matériaux, la grande divergence entre  $E_{tr}$  et  $E_{fus}$  observée dans l'AlN, le Si et le Ge pourrait être due à une éventuelle recristallisation des traces juste après l'irradiation. Cela met sérieusement en question une hypothèse forte du modèle qui considère que la trace observée par MET est l'image exacte de la zone fondue. Pour être appliqué aux semiconducteurs, le modèle de la pointe thermique inélastique qui décrit bien la formation de trace dans les isolants et les métaux, doit être révisité.

#### IV.3.1.2. Application du modèle de pointe thermique analytique

Le modèle de la pointe thermique analytique (a-TS) [18], contrairement à l'i-TS, suppose que l'évolution de la température en fonction du temps n'a pas d'effet sur la formation de trace. Les transferts d'énergie entre le sous-système électronique et le réseau d'atomes ne sont donc pas suivis. Seul le réseau atomique est traité, à son maximum de température.

La distribution spatiale du maximum de température du réseau atomique est supposée de forme gaussienne. Les deux paramètres qui permettraient de décrire la formation de trace sont l'efficacité  $\epsilon$  du

dépôt d'énergie et la largeur initiale de la gaussienne de température  $a(0)$ . Le rayon de trace  $R_e$  s'exprime comme :

$$R_e^2 = a^2(0) \ln \frac{S_e}{S_{et}} \text{ pour } R_e < a(0)$$

$$R_e^2 = a^2(0) \frac{S_e}{2.7 S_{et}} \text{ pour } R_e > a(0)$$

Avec  $S_e$  le pouvoir d'arrêt de l'ion,  $S_{et}$  le seuil de création de trace qui est fonction de  $a(0)$  et  $\epsilon$ ,  $S_{et} = \frac{3\pi N k T_0 a^2(0)}{\epsilon}$  avec  $N$  la concentration atomique,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T_0$  l'augmentation de température jusqu'à la fusion.

Le modèle a été appliqué aux isolants et aux semiconducteurs :

- Application aux isolants

La largeur de la gaussienne est constante pour les isolants ( $a(0) = 4.5$  nm) tandis que l'efficacité du dépôt d'énergie  $g$  varie entre 0.17 pour les grandes vitesses de projectile ( $> 8$  MeV/u) et 0.4 pour les faibles vitesses ( $< 2.2$  MeV/u).

- Application aux semiconducteurs

L'efficacité du dépôt d'énergie dépend peu de la vitesse de projectile (0.15 – 0.22) mais  $a(0)$  dépend fortement du semiconducteur contrairement au cas des isolants. Une relation a été établie entre la valeur du gap  $E_g$  et  $a(0)$  [115].

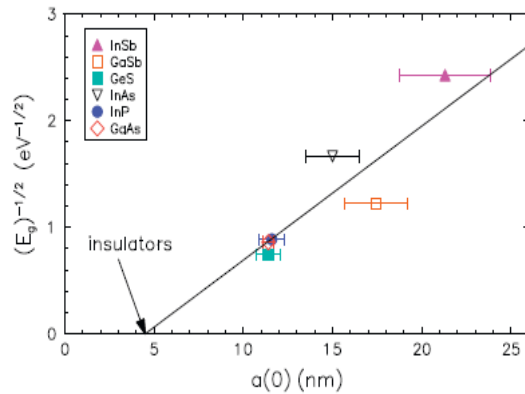


Figure IV.38 : Variation de  $a(0)$  en fonction du gap [115].

L'utilisation des valeurs de  $a(0)$  extraites de sa courbe de variation en fonction du gap ne nous permet pas, par l'a-TS, de retrouver les rayons produits par les fullerènes dans le GaN et l'AlN. Nous allons donc fitter nos résultats expérimentaux en laissant libre la valeur de  $a(0)$ . Il en sera de même pour l'efficacité  $\epsilon$  du dépôt d'énergie. Les résultats de fit sont représentés sur la Figure IV.39. Les paramètres de fit ainsi que le seuil calculé sont donnés dans le Tableau IV-9.

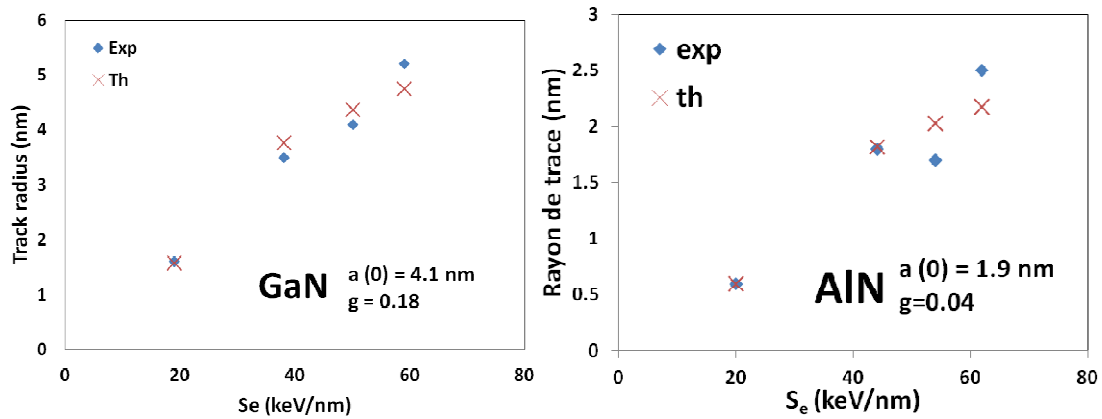


Figure IV.39 : Variation du rayon de trace en fonction de  $S_e$  : expérimental et calculé par le modèle a-TS,  $g$  et  $a(0)$  sont laissés libres pour le fit avec une contrainte sur la valeur de  $S_{et}$  inférieure ou égale à notre plus faible pouvoir d'arrêt de projectile faisant une trace.

	GaN	AlN
$a(0)$ (nm)	4.1	1.9
$\epsilon$	0.18	0.04
$S_{et}$ calculé	16	18
$S_{et}$ expérimental	15	19

Tableau IV-9 : Valeurs de  $a(0)$  et de  $\epsilon$  d'après le modèle a-TS et les seuils de création de trace expérimental et calculé pour le GaN et l'AlN irradiés aux fullerènes.

Les valeurs de  $a(0)$  et  $\epsilon$  du Tableau IV-9 permettent de retrouver des  $S_{et}$  pour l'AlN et le GaN compatibles avec les résultats expérimentaux aux faibles vitesses de projectile (vitesses des fullerènes). Nous allons utiliser ces mêmes valeurs de  $a(0)$ , paramètre intrinsèque au matériau, pour prédire les rayons des traces produites par les ions. Le paramètre  $\epsilon$  dépend de  $S_{et}$  et peut varier en fonction de la vitesse du projectile. Il est donc nécessaire de connaître  $S_{et}$  pour chaque vitesse de projectile pour appliquer le modèle. Quand  $S_{et}$  n'est pas connu expérimentalement, nous l'estimons en appliquant le modèle i-TS qui, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, permet de bien prédire les tailles de trace.

La Figure IV.40 représente la variation en fonction du  $S_e$  des rayons expérimentaux et calculés par a-TS de traces produites par des ions dans le GaN. Le modèle a-TS permet de bien prédire les rayons de traces dans le GaN mais à condition que le seuil de création de trace soit connu pour chaque vitesse de projectile.

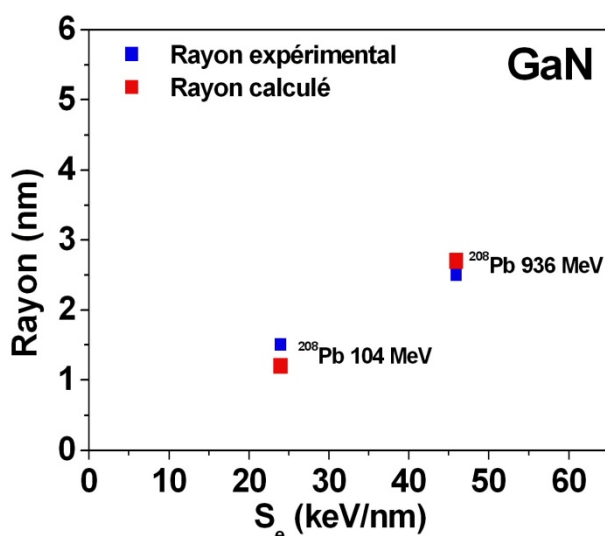


Figure IV.40 : Rayons expérimentaux et calculés par a-TS de traces produites par des projectiles ioniques dans le GaN.

Nous avons également appliqué le modèle à l'InN irradié aux ions. Les résultats de fit sont représentés sur la Figure IV.41.

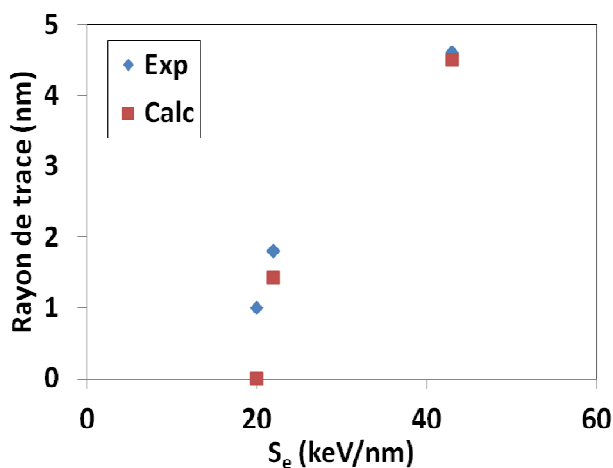


Figure IV.41 : Rayons expérimentaux et calculés par a-TS de traces produites par des projectiles ioniques dans l'InN.

Le Tableau IV-10 récapitule pour nos trois matériaux les valeurs de  $a(0)$  et de  $\epsilon$  pour différentes vitesses de projectile.

	$a(0)$ (nm)	$\epsilon$ (0.05 MeV/u)	$\epsilon$ (0.5 MeV/u)	$\epsilon$ (4.5 MeV/u)
InN	6.6	0.16	0.12	0.09
GaN	4.1	0.20	0.14	0.10
AlN	1.9	0.04	0.02	0.01

Tableau IV-10 : Valeurs de  $a(0)$  et de  $\epsilon$  dans l'InN, le GaN et l'AlN pour différentes vitesses de projectile.

Les valeurs de  $a(0)$  qui permettent, par a-TS, de retrouver les rayons expérimentaux de trace ne se retrouvent pas sur la courbe d'évolution en fonction du gap établie grâce aux études sur d'autres semiconducteurs. De plus, contrairement à ce qui est annoncé dans la littérature, l'efficacité  $\epsilon$  du dépôt d'énergie dépend fortement de la vitesse de projectile dans nos semiconducteurs. Dans le cas de l'AlN,  $\epsilon$  est très faible par rapport aux valeurs pour les autres matériaux (0.10 – 0.20).

La divergence observée sur  $a(0)$  a été reporté dans d'autres semiconducteurs comme le Si et le Ge connus pour leur grande capacité à recristalliser les traces [115]. Les faibles valeurs de  $a(0)$  pourraient donc être dues à une recristallisation des traces qui ferait que la taille de trace mesurée soit plus petite que la zone réellement fondue.

### **Conclusion sur l'application des modèles de pointe thermique**

Finalelement, quel que soit le modèle de pointe thermique appliqué, a-TS ou i-TS, le GaN suit, contrairement à l'AlN, la même tendance que les autres matériaux non métalliques. En ce qui concerne l'i-TS, la valeur du libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons qui valide le critère de fusion dans le GaN, se retrouve sur la courbe empirique d'évolution de  $\lambda$  en fonction du gap. Aussi l'application de l'a-TS donne pour le GaN des valeurs de  $\epsilon$  compatibles avec celles annoncées pour les autres semiconducteurs. Ce qui n'est pas le cas pour l'AlN.

Le comportement de l'AlN qui rejoint d'autres semiconducteurs comme le Si ou le Ge pourrait être du à une éventuelle recristallisation épitaxiale des traces juste après l'irradiation. On peut aussi essayer d'établir une autre relation pour  $\lambda$  et  $a(0)$  en fonction de la largeur de bande interdite. Mais reste alors à comprendre pourquoi le Si, le Ge et l'AlN ont une interaction électron phonon singulière par rapport aux oxydes et aux autres semiconducteurs.

Par ailleurs, le modèle de la pointe thermique, bien que permettant de bien prédire les tailles de traces, est sujet à discussion. En effet, le modèle utilise les propriétés thermodynamiques des matériaux à l'équilibre qui pourraient ne pas être justes dans les conditions de formation de trace c'est à dire dans des volumes nanométriques et à des temps très courts [116]. Aussi l'utilisation des équations de Fourier de diffusion de la chaleur, qui décrivent le transfert de chaleur entre le sous-système électronique et le réseau atomique, serait problématique quand le libre parcours moyen des électrons est du même ordre de grandeur que la taille des traces [117].

Comme pour d'autres semiconducteurs (Si, Ge par exemple), les modèles de la littérature qui permettent de décrire quantitativement de nombreux matériaux, sont mis en défaut. Les nouvelles données expérimentales obtenues au cours de ce travail, sur trois matériaux de la même famille ayant un gap différent devrait permettre d'améliorer les modèles existants ou de développer de nouveaux modèles.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser au comportement de nos matériaux dans le régime de recouvrement des effets des différents ions i.e. aux fortes fluences d'irradiation. Les éventuelles traces d'ions se superposent.





## IV.2. Comportement des nitrures aux fortes fluences

Aux fortes fluences d'irradiation, les traces d'ions ne sont plus isolées, il y a recouvrement et accumulation de dommage par le passage successif de plusieurs ions. Comme dans le régime d'impact unique, nous allons d'abord étudier le comportement du saphir, substrat sur lequel sont déposées nos couches minces.

### IV.2.1. Comportement du saphir

Aux fortes fluences d'irradiation, nous observons dans l'AlN/Saphir une amorphisation totale du substrat de saphir, à partir de l'interface, sur une épaisseur dépendant de l'ion et de la fluence (Figure IV.42).

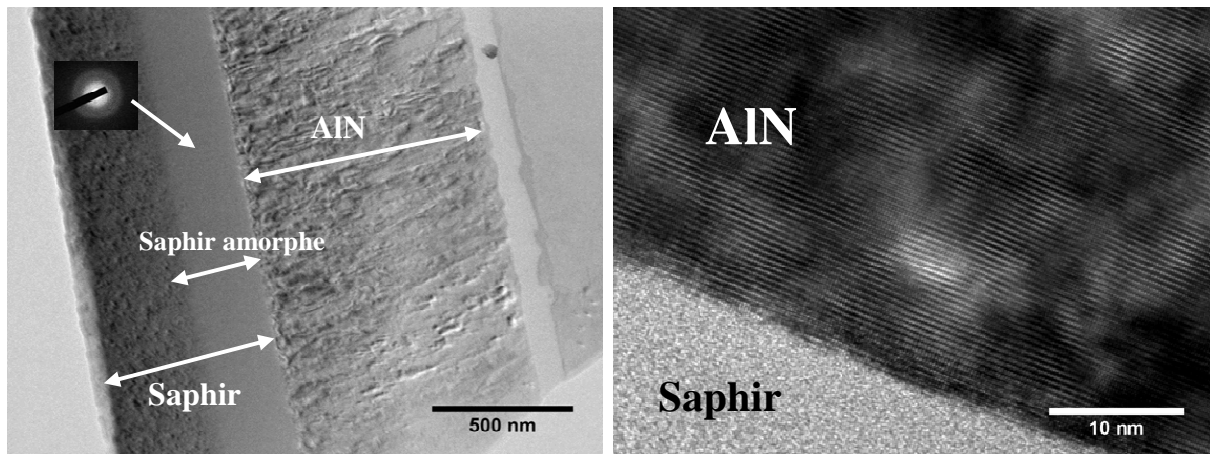


Figure IV.42 : Image MET de section transverse d'AlN/Saphir (wafer 1 (800 nm)) irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV,  $10^{14}$  ions/cm $^2$  : amorphisation du saphir sur 250 nm, la figure de diffraction de la zone amorphe est indiquée.

Cette couche amorphe recristallise rapidement sous faisceau d'électrons comme l'indique la Figure IV.43, la recristallisation est favorisée aux interfaces amorphe/cristal, mais elle peut également avoir lieu dans la zone amorphe si le faisceau d'électrons y est focalisé. La présence de cette couche amorphe pourrait induire d'importantes contraintes dans nos couches minces.

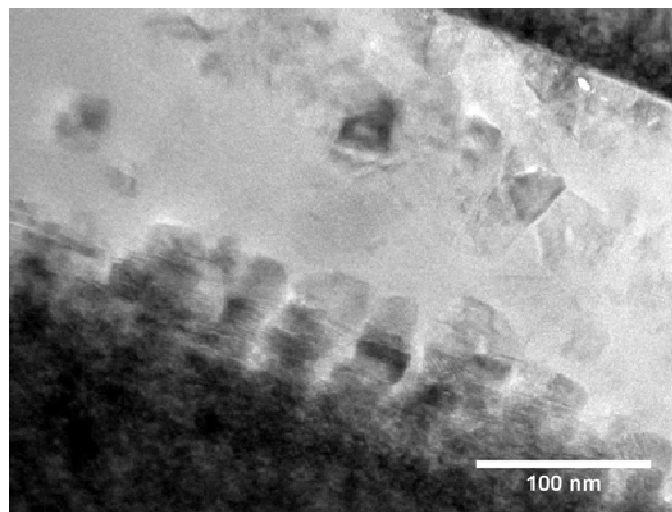


Figure IV.43 : Recristallisation du saphir amorphe sous faisceau d'électrons du MET.

L'observation du saphir seul irradié à plusieurs fluences a permis de vérifier que l'amorphisation s'effectuait à partir de la surface. D'autre part, l'épaisseur de la couche amorphe augmente avec la fluence (Figure IV.44). Cependant, les épaisseurs des couches amorphes que nous avons mesurées par MET sont très différentes de celles des couches amorphes détectées par RBS-c [118], ou par MET sur des polycristaux [119]. La formation de cette couche amorphe semble dépendre de la nature du substrat (mono ou polycristallin) mais aussi certainement d'éventuelles impuretés (différence entre RBS et MET). Des études complémentaires seraient nécessaires.

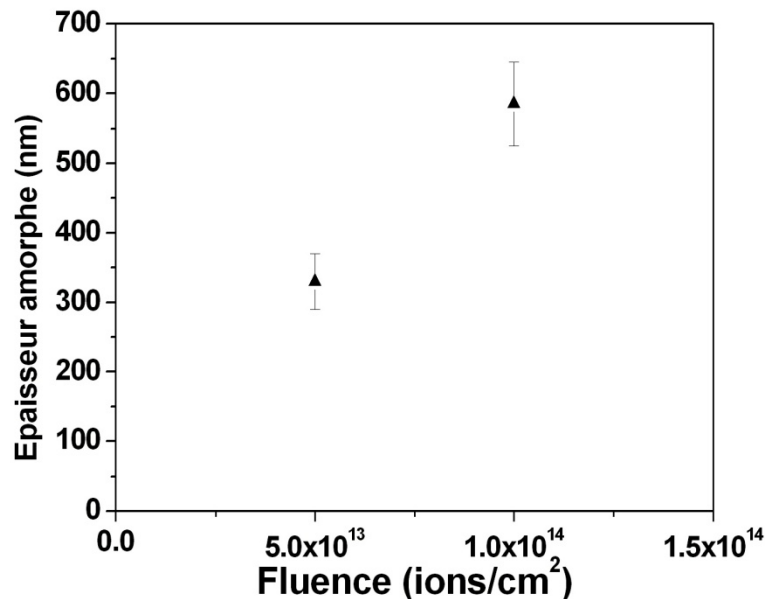


Figure IV.44 : Evolution en fonction de la fluence de l'épaisseur de la zone amorphe du saphir irradié au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV.

Pour nos irradiations ayant un  $S_e$  supérieur au seuil de création de trace dans le saphir, nous devons nous attendre à une augmentation avec la fluence de contraintes dans nos couches minces, contraintes dues au gonflement du substrat de saphir par amorphisation.

#### IV.2.2. Comportement du GaN aux fortes fluences

La Figure IV.45 montre des images de sections transverses de GaN irradié à l' $^{238}\text{U}$  106 MeV à différentes fluences. L'augmentation de la densité des traces discontinues avec la fluence d'irradiation est bien visible. Par ailleurs, nous remarquons que quelle que soit la fluence, l'endommagement n'apparaît que sur les ~ 2.5 premiers microns de la couche mince de GaN. Cette absence de traces dans le dernier micron de la couche mince, indépendamment de la fluence, confirme que nous sommes sous le seuil  $S_e$  de création de trace à cette profondeur comme nous l'avions annoncé plus haut.

L' $^{238}\text{U}$  106 MeV faisant des traces de 2.4 nm de diamètre<sup>34</sup>, le régime de recouvrement total des traces est atteint pour une fluence autour de  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Nous avons montré dans le chapitre IV.1.1.2 que les parties désordonnées dans les traces discontinues dans le GaN sont amorphes (Figure IV.46). Leur forte accumulation devrait donc se traduire par une amorphisation importante du GaN

<sup>34</sup> La taille de trace de l' $^{238}\text{U}$  106 MeV a été calculée en appliquant l'i-TS.

pour une fluence de  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Pourtant, le GaN présente, à forte fluence, une structure toujours cristalline dans la zone des traces (Figure IV.46). Le cliché de diffraction ne montre pas d'halo amorphe, ce qui indique que la proportion de phase cristalline est assez importante. Il semble donc que l'effet de chaque ion n'est pas conservé. A chaque passage d'un ion, il y a formation d'une trace discontinue, les zones préalablement désordonnées (par un ion précédent) pouvant être de nouveau cristallines. Le désordre moyen dans la couche augmente avec la fluence mais il y a saturation du désordre à partir d'une certaine fluence. Ce phénomène avait été observé par Kucheyev en RBS-c [41].

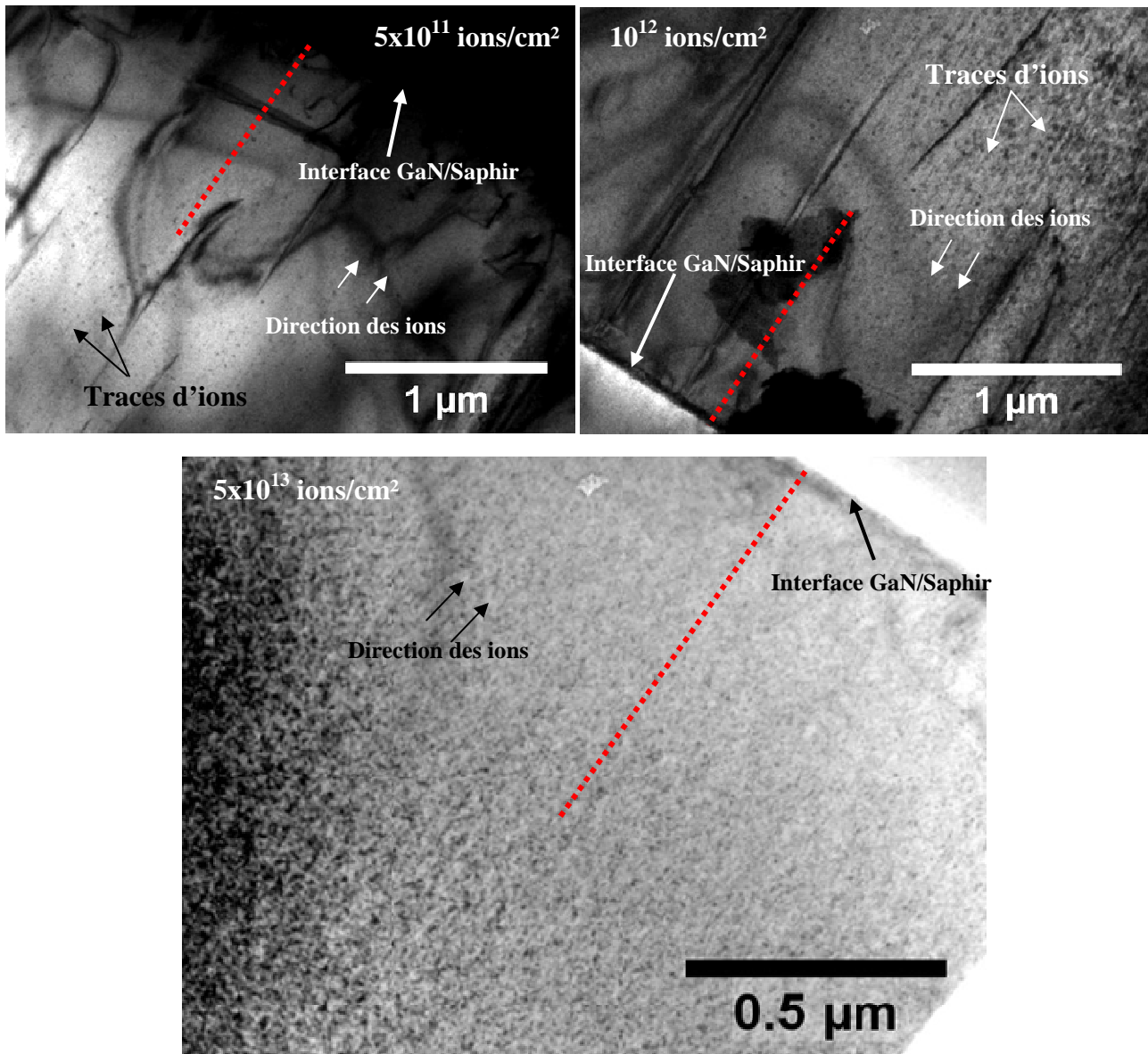


Figure IV.45 : Sections transverses de GaN irradié à l' $^{238}\text{U}$  106 MeV à différentes fluences. Les traits en pointillés rouges indiquent la partie du GaN, proche du substrat de saphir, exempt de trace.

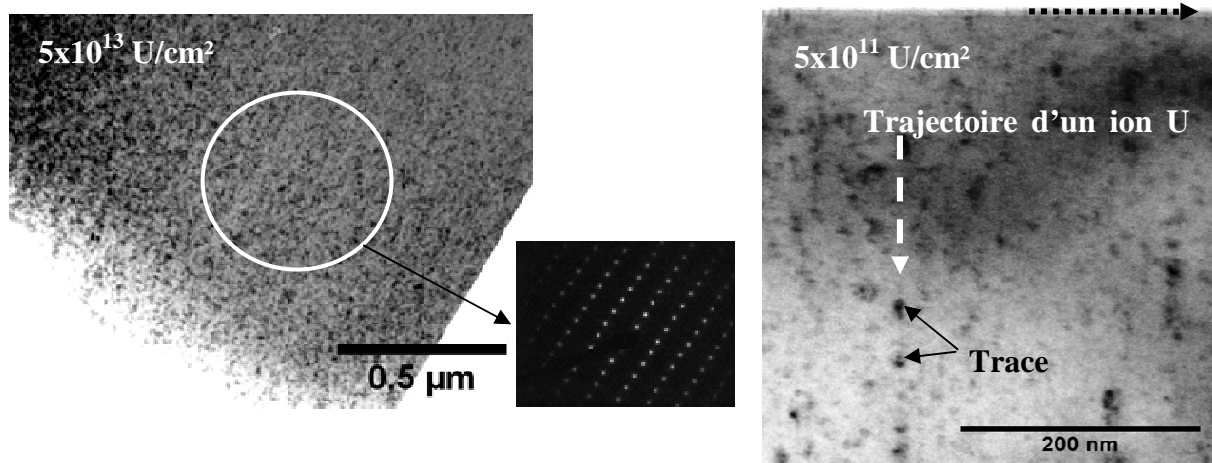


Figure IV.46 : Sections transverses de GaN irradiés à  $^{238}\text{U}$  106 MeV aux fluences de  $5 \times 10^{11}$  et  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. La figure de diffraction montre que la structure wurtzite est bien conservée après recouvrement et forte accumulation des défauts de chaque ion (fluence de  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>).

Par ailleurs, pour les fortes fluences, il y a apparition d'une zone en surface très différente du reste de la couche. Cette zone fortement endommagée (ZFE) en surface a une épaisseur qui augmente avec la fluence (Figure IV.47) de manière non linéaire.

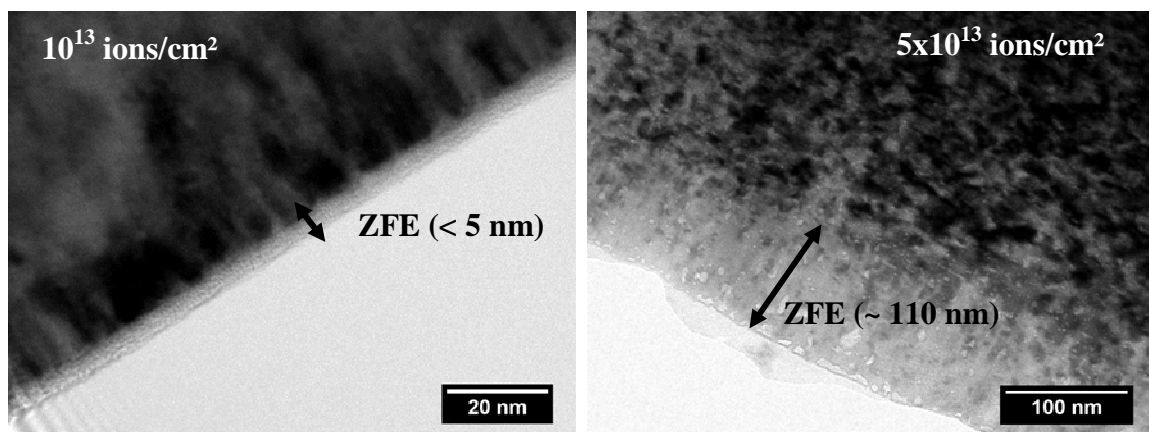


Figure IV.47 : Mise en évidence de la ZFE dans le GaN irradié à  $^{238}\text{U}$  106 MeV aux fluences  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> et  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>.

L'observation en haute résolution de la ZFE (Figure IV.48) indique qu'elle est partiellement cristalline.

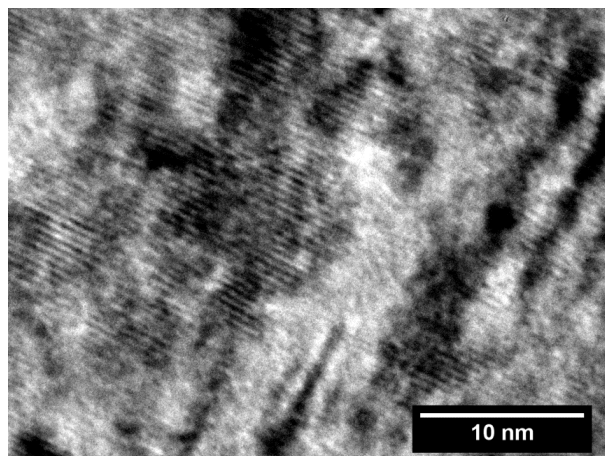


Figure IV.48 : MET haute résolution de la ZFE dans GaN irradié au  $^{238}\text{U}$  106 MeV,  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>.

L'étude de la ZFE, par RBS-c (Figure IV.49), réalisée par Bruno Canut à l'INL (Lyon, France), confirme l'existence d'une zone désordonnée en surface et indique un changement de stœchiométrie dans cette zone avec un déficit en azote (Ga (57%), N (43%)).

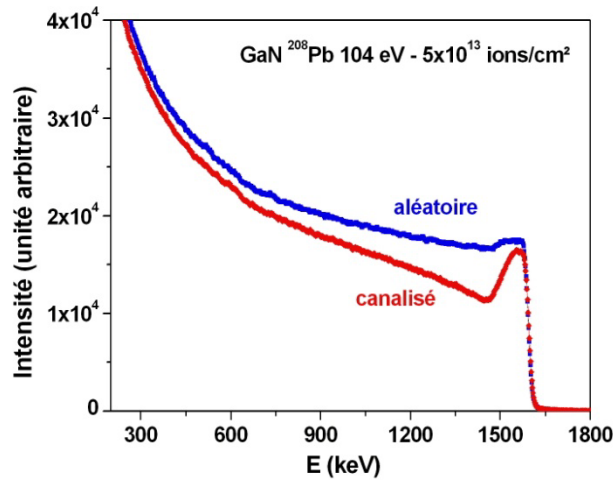


Figure IV.49 : Spectres RBS aléatoire et canalisé de GaN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV,  $5 \times 10^{13}$  ions/cm $^2$ .

Comme pour les irradiations à basse énergie, on observe, avec les ions de grande énergie, une saturation du dommage dans le « bulk » avec une formation d'une zone fortement désordonnée en surface. Des observations à d'autres fluences seraient nécessaires pour étudier la cinétique d'évolution de cette couche.

Nous avons également observé cette couche par annihilation de positrons (plus de détails en annexe V.5) au CEMTHI (Orléans, France). La Figure IV.50 montre la variation du moment S en fonction de l'énergie des positrons (i.e. en fonction de la profondeur dans l'échantillon) dans le cas d'une irradiation au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV à différentes fluences. La ZFE en surface devient visible à partir d'une fluence d'irradiation de  $8 \times 10^{12}$  ions/cm $^2$ . Elle est matérialisée par l'augmentation de S en surface dans les spectres d'annihilation de positrons (pic aux faibles énergies). Nous remarquons comme observé par MET, que la taille de la ZFE augmente avec la fluence d'irradiation.

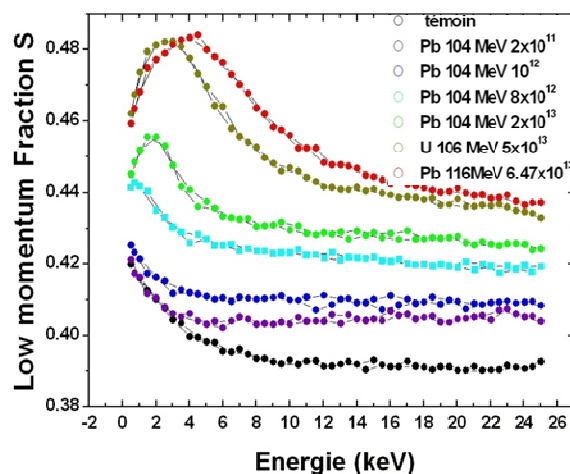


Figure IV.50 : Variation du moment faible S en fonction de l'énergie des positrons (i.e. en fonction de la profondeur dans le GaN) pour différentes irradiations. Le pic en surface aux fortes fluences indique la ZFE.

La Figure IV.51 représente l'évolution de la fraction d'annihilation de faible moment  $S$  en fonction de  $W$  de fort moment du GaN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV ou à l' $^{238}\text{U}$  106 MeV à différentes fluences.

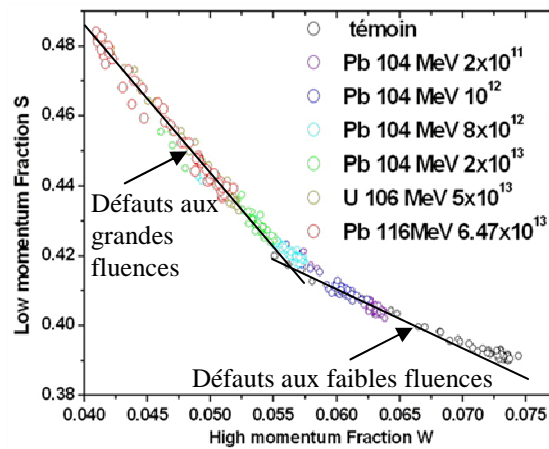


Figure IV.51 : Variation des fractions d'annihilation de faible moment  $S$  en fonction de la fraction d'annihilation de fort moment  $W$  dans différents échantillons de GaN irradiés. Les traits indiquent la discontinuité dans la variation de  $S = f(W)$  montrant la création d'au moins deux types de défauts lacunaires par l'irradiation.

La discontinuité observée autour de la fluence de  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> (~ fluence d'apparition de la ZFE) indique la formation d'au moins deux types de défauts par l'irradiation : un défaut aux faibles fluences probablement présent sur toute la zone irradiée, et un défaut lié à la ZFE.

IV.2.3. Comportement de l'AlN aux fortes fluences

L'AlN irradié à forte fluence contient lui aussi une zone différente en surface (Figure IV.52). Cette couche est amorphe et contient de l'oxygène (d'après la cartographie EDS). Contrairement au cas du GaN, il ne s'agit pas d'une modification de la couche d'AlN en surface, mais plus certainement d'une couche d'oxyde formée soit, sous irradiation, et ceci malgré que l'irradiation soit menée dans un vide légèrement inférieur à  $10^{-7}$  mbar, soit, post irradiation, la présence de défauts d'irradiation rendrait l'AlN plus réactif à l'oxygène. Cette oxydation en surface n'a pas été observée sur les échantillons non irradiés ou faiblement irradiés. Ce n'est donc pas un artefact lié à la préparation de la lame mince<sup>35</sup>. Notons toutefois que cette couche est très mince (20 nm).

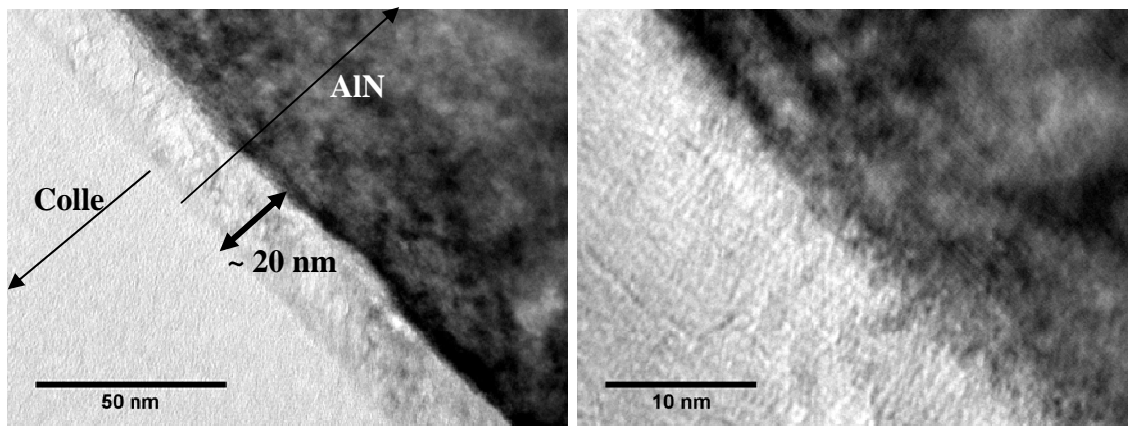


Figure IV.52 : Sections transverses d'AlN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV,  $4 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

En outre, l'irradiation aux fortes fluences agit sur les nombreuses dislocations initialement présentes dans l'échantillon non irradié. Comme indiqué sur la Figure IV.53, ce sont les dislocations de type vis visibles en microscopie faisceau faible/champ sombre en  $g0002$  et éteintes en  $g\bar{2}110$  qui apparaissent affectées. Sur toute l'épaisseur de la couche mince, elles subissent des déviations qui se manifestent par leur passage d'une structure linéaire avant irradiation à une structure hélicoïdale (ou en zig-zag) après irradiation. Ce comportement, qui a aussi été observé dans d'autres matériaux [120-124], est signe de leur interaction avec des défauts natifs ou créés par l'irradiation. Ce type de modification de la ligne de dislocation pour les dislocations vis sous irradiation a été étudié in-situ dans des microscopes à très haute tension, permettant le déplacement des atomes de leur site d'origine, par exemple dans le GaAs [124], les alliages Fe-Ni-Cr [121] ou le  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [123]. Il a été attribué à la montée des dislocations par nucléation préférentielle des boucles de dislocations prismatiques sur une partie et leur interaction avec l'autre partie, induisant la montée de la dislocation.

Un autre mécanisme envisageable est celui de l'interaction entre les dislocations vis et les boucles de dislocations (lors de déplacement des dislocations d'origine ou des boucles de dislocations). Le mouvement des dislocations pourrait être lié aux contraintes induites par le substrat de saphir

<sup>35</sup> L'utilisation du bombardement ionique pour l'amincissement d'échantillons pour la MET peut induire des dégâts importants en surface de certains matériaux par amorphisation et/ou oxydation.



(comme indiqué au chapitre IV.2.1, le saphir s'amorphise à forte fluence, ce qui induit un gonflement et donc des contraintes dans la couche mince d'AlN). Contrairement aux dislocations coin, les dislocations vis ont la capacité d'effectuer des glissements déviés pour changer de plan de glissement. Ce processus intervient à haute température et/ou sous l'effet d'une contrainte [125, 126]. Les agrégats de défauts créés par l'irradiation créent localement un champ élastique qui interagit avec les dislocations et peut les faire dévier. Après avoir glissé d'une distance qui dépend des contraintes locales dans le solide, les dislocations vis peuvent dévier à nouveau pour revenir dans leur plan d'origine. Cela leur permet de contourner les obstacles tels les défauts d'irradiation.

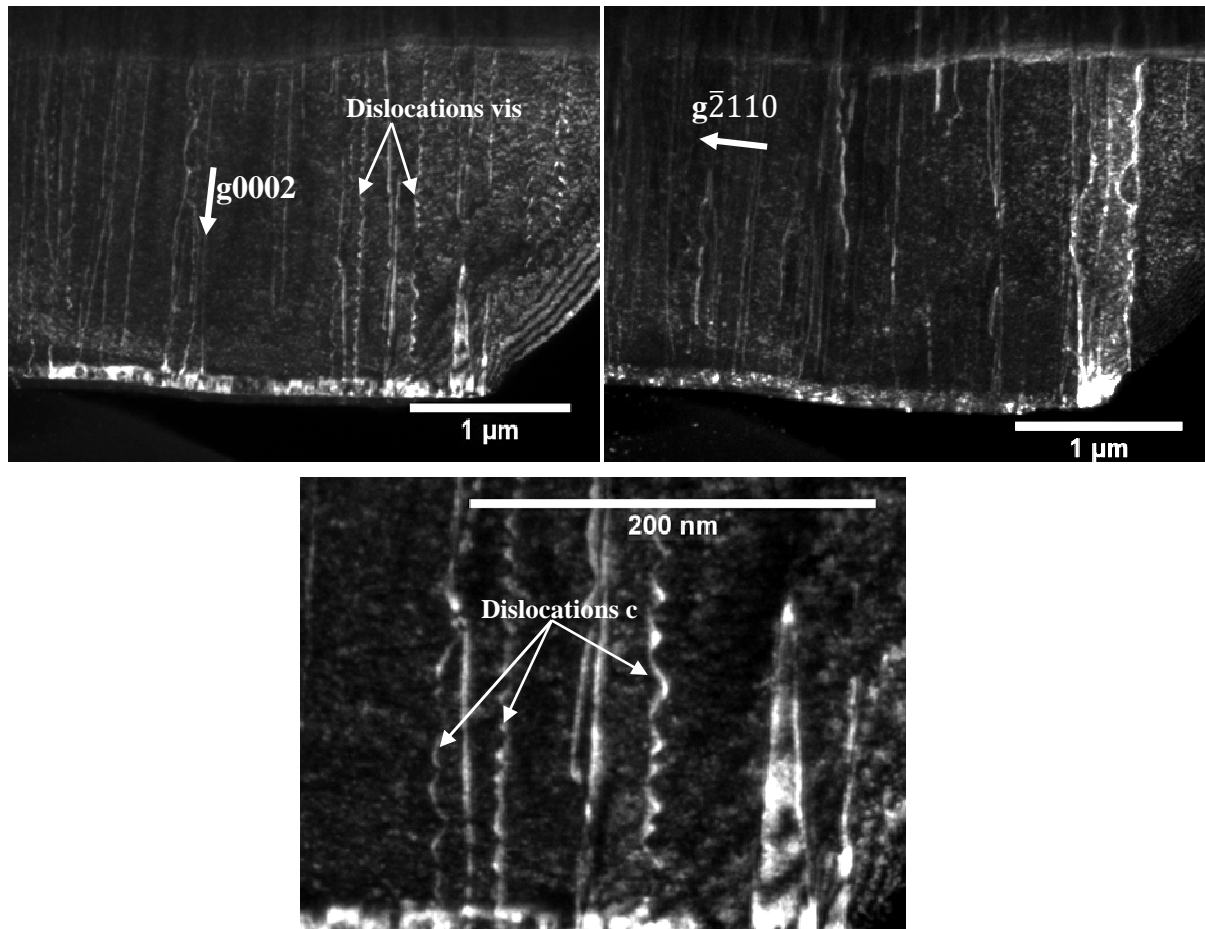


Figure IV.53 : Sections transverses d'AlN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV,  $4 \times 10^{14}$  ions/cm $^2$ . Montée des dislocations de type c.

La Figure IV.55 montre des images de sections transverses d'AlN non irradié et d'AlN irradié à  $^{238}\text{U}$  106 MeV aux fluences de  $5 \times 10^{13}$  ions/cm $^2$  et  $4 \times 10^{14}$  ions/cm $^2$ . A la fluence de  $5 \times 10^{13}$  ions/cm $^2$ , les dislocations vis ont déjà perdu leur caractère rectiligne et présentent une structure en zigzag. Aux plus fortes fluences d'irradiation, après plusieurs déviations successives autour des agrégats de défauts, les dislocations se présentent sous une structure hélicoïdale.

Des simulations par dynamique moléculaire pour étudier l'interaction des dislocations vis avec des boucles de dislocations dans des systèmes CFC [120], ont permis de voir que le processus décrit ci-dessus peut avoir pour conséquence l'absorption des défauts par les dislocations vis Figure IV.54.



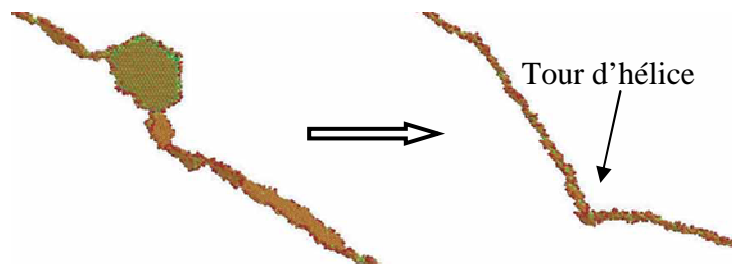


Figure IV.54 : Simulation par dynamique moléculaire de l'absorption d'une boucle de dislocation par une dislocation vis et formation d'un tour d'hélice [120].

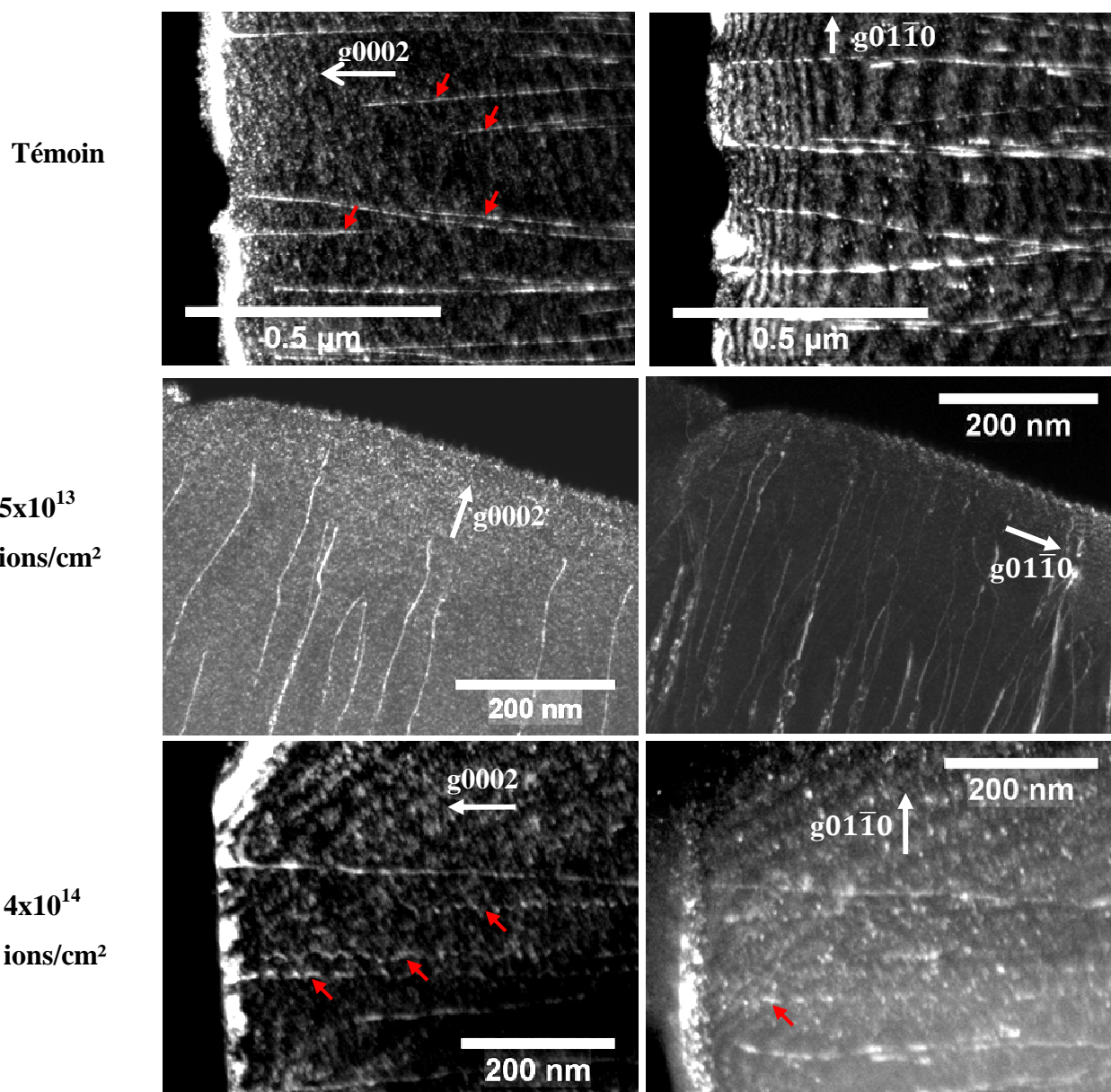


Figure IV.55 : Sections transverses d'AlN non irradié et d'AlN irradié à l' $^{238}\text{U}$  106 MeV à  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> et au  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV à  $4 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> observées en microscopie champ clair/champ sombre en faisceau faible  $g0002$  et  $g\bar{2}110$ . Quelques unes des dislocations vis observables en  $g0002$  sont indiquées par les flèches rouges.

Cependant, étant donné que les dislocations vis gardent une direction principale linéaire, il est probable qu'elles ne soient pas mobiles (ou sur des distances très faibles). Leur changement de

morphologie est donc certainement lié à l'élimination de défauts ou d'amas de défauts mobiles sur la dislocation et non à un mécanisme d'interaction dislocations/amas de défauts lors du mouvement des dislocations.

A notre connaissance, c'est la première fois que ce comportement des dislocations vis dans l'AlN est reporté, bien que le matériau ait été largement irradié à faible énergie (régime des chocs nucléaires) et observé par TEM par différentes équipes. Il semble donc que cette montée des dislocations ne soit présente (ou visible) que dans le régime des excitations électroniques intenses. Afin de le vérifier, nous avons observé un échantillon d'AlN irradié avec du  $^{84}\text{Kr}$  29 MeV ( $S_e = 7.5$  keV/nm) à une fluence de  $8.10^{14}$  cm $^{-2}$ , ce qui correspond à un taux de dpa comparable à celui induit par  $4.10^{14}$  cm $^{-2}$   $^{208}\text{Pb}$  116 MeV dans la couche d'AlN ( $S_e = 18$  keV/nm) (0.38 dpa). Aucune trace de montée de dislocation n'est observée dans le cas du  $^{84}\text{Kr}$  29 MeV (figure IV.2.5). Ce phénomène constitue :

- Une nouvelle preuve de l'efficacité des excitations électroniques à créer des défauts dans l'AlN bien que ce matériau ait été classifié insensible à la radiolyse. Mais ce serait des défauts différents de ceux créés dans le régime des chocs nucléaires ou alors des défauts identiques mais avec une concentration beaucoup plus grande.
- Une autre hypothèse serait que les excitations électroniques intenses augmentent considérablement la mobilité des défauts, qu'ils soient produits par collisions élastiques ou excitations électroniques, augmentant ainsi leur probabilité d'élimination sur les dislocations natives.

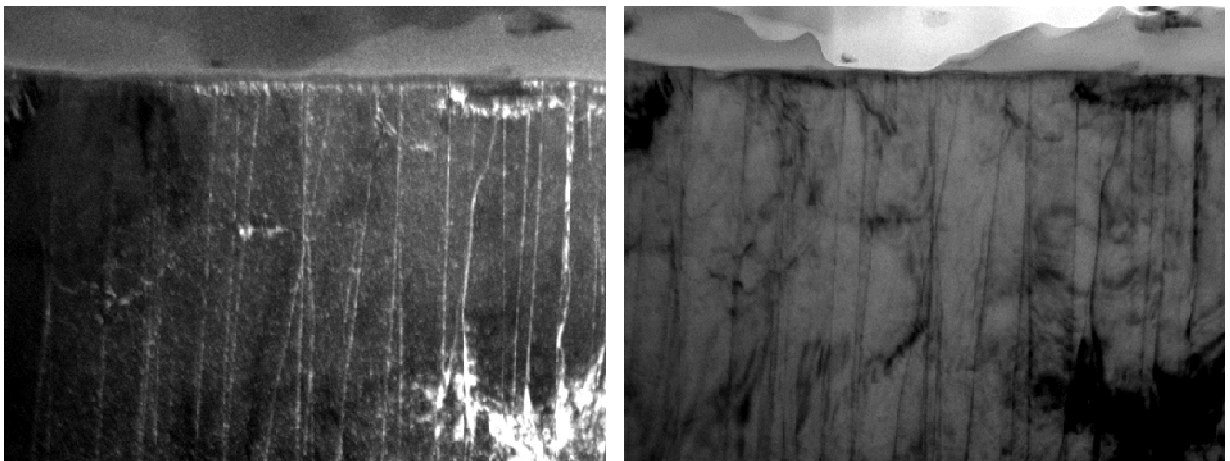


Figure IV.56 : Images (champ sombre, champ clair) d'AlN irradié au  $^{84}\text{Kr}$  29 MeV,  $8 \times 10^{14}$  ions/cm $^2$ . Les dislocations sont toujours rectilignes.

Afin de bien comprendre ce phénomène, des observations complémentaires seront nécessaires. En particulier, il serait intéressant d'étudier l'évolution des dislocations d'origine in-situ dans un microscope (soit un microscope électronique à très haute tension, ne créant que des défauts ponctuels, soit dans le microscope couplé aux implantateurs de Jannus-Orsay). Il n'y a malheureusement pas de microscope couplé à une ligne de faisceau délivrant des ions de forts pouvoirs d'arrêt électronique, des mesures ex-situ complémentaires seront donc nécessaires.

#### IV.2.4. Comportement de l'InN aux fortes fluences

En ce qui concerne l'InN, la couche mince commence à se délaminer du substrat de GaN dès une fluence comprise entre  $7 \times 10^{11}$  et  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> dans le cas d'une irradiation au <sup>86</sup>Kr 74 MeV, avant même que le régime de recouvrement ne soit atteint. La Figure IV.57 montre des photos d'échantillons d'InN irradié à plusieurs fluences. A la fluence de  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, l'InN (de couleur noire) ne couvre plus toute la surface du substrat de GaN et disparaît complètement à la fluence de  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>.

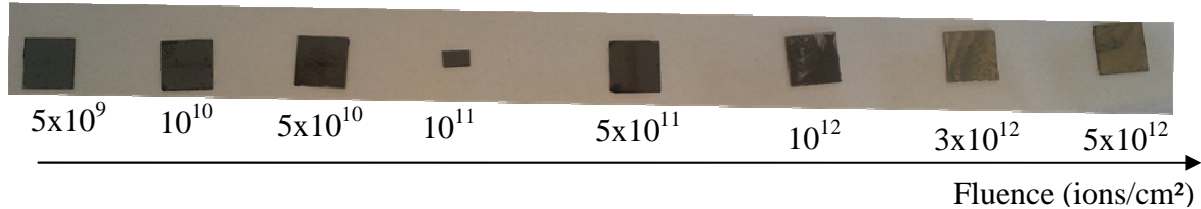


Figure IV.57 : Aspect des échantillons d'InN irradié au <sup>86</sup>Kr 74 MeV à différentes fluences.

L'observation au MET de l'InN irradié au <sup>86</sup>Kr 74 MeV à la plus grande fluence avant « délamination » ( $7 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>, Figure IV.58) montre des fissures dans le plan de base à  $\sim 0.5$   $\mu$ m de la surface. D'autres défauts dans le plan de base qui pourraient correspondre à des débuts de fissure sont également observés entre ces fissures « ouvertes » et le substrat. La taille de ces défauts diminue en s'approchant du substrat.

Les fissures observées pourraient conduire au détachement de la partie supérieure de la couche exempte de défauts ( $0.5$   $\mu$ m d'épaisseur), puis des autres parties jusqu'à délamination complète.

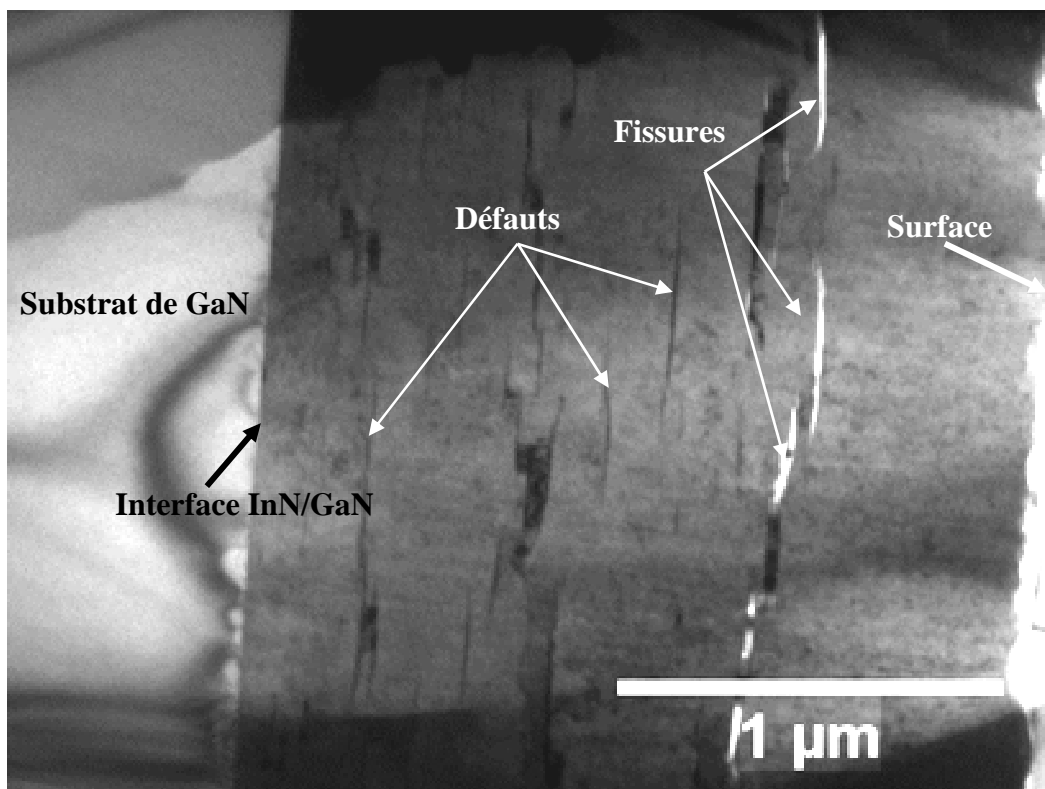


Figure IV.58 : Observation au MET d'InN irradié au <sup>86</sup>Kr 74 MeV à la fluence de  $7 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>.

L'observation en microscopie champ clair/champ sombre en faisceau faible ( $g0002$ ) indique que les défauts dans le plan de base qui pourraient initier les fissures diffractent quand leur taille est encore faible (i.e. quand la fissure n'est pas).

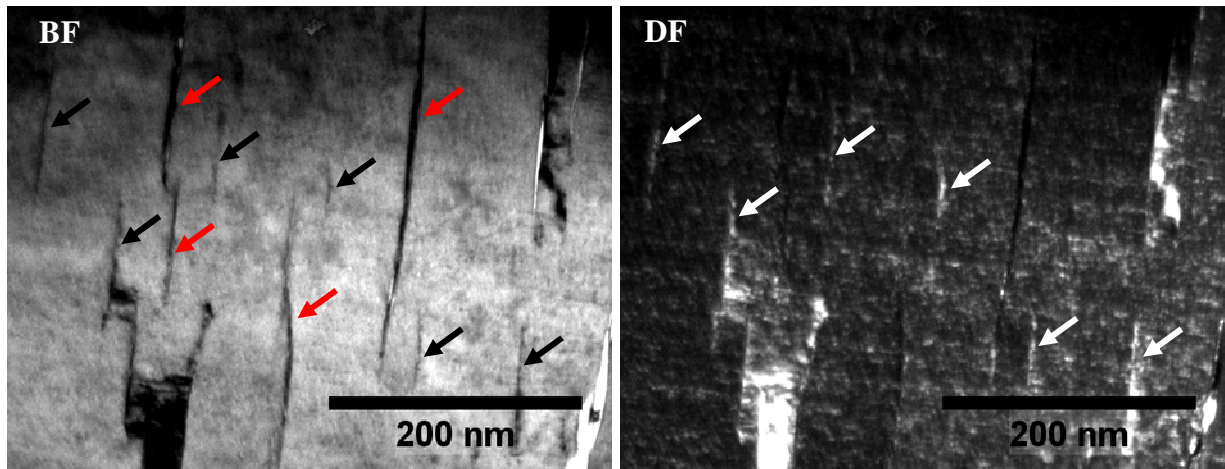


Figure IV.59 : Observation en microscopie champ clair/champ sombre en faisceau faible  $g0002$  de section transverse d'InN irradié au  $^{86}\text{Kr}$  74 MeV,  $7 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>. Les défauts initiateurs des fissures et diffractant sont indiqués par les flèches noire et blanche respectivement en champ clair (BF) et champ sombre (DF). Les flèches rouges indiquent les défauts qui ne diffractent pas, ils sont de taille plus grande que les défauts qui diffractent.



## Conclusion

---



## Conclusion

Les applications des matériaux semiconducteurs III-N se révèlent très nombreuses. Par exemple, elles concernent l'émission et la détection de lumière très efficaces sur la partie la plus étendue du spectre pour une seule famille de matériaux (de 6.2 eV (AlN) à 0.65 eV(InN)) soit de l'UV lointain jusqu'au-delà des longueurs d'onde des communications par fibres optiques), les alliages  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  permettant de réaliser des composants pour le visible.

Les domaines de prédilection sont actuellement l'éclairage grâce aux diodes blanches très faible consommation, le médical grâce aux détecteurs UV ou THz, les diodes lasers pour le stockage d'information très haute densité, etc. La mise au point grâce aux nitrides, de diodes électroluminescentes bleues, par ailleurs à la base de la technologie Blu-ray, a ouvert la voie à la réalisation de sources de lumière blanche et de dispositifs multicolores. Les nitrides sont aussi utilisés dans des composants électroniques de grande puissance dans le domaine des hyperfréquences.

Que ce soit au cours de leur élaboration ou de leur utilisation, les semiconducteurs III-N peuvent être soumis à différents types d'irradiation : l'implantation ionique pour modifier leurs propriétés opto-électroniques et l'irradiation à la fois avec des neutrons ou des ions de faibles énergies (protons) et avec des ions de grande énergie quand ils sont utilisés dans l'espace.

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement des semiconducteurs III-N (AlN, GaN, InN) sous l'effet de l'irradiation aux ions dans une large gamme d'énergie dans le but de déterminer la nature des défauts d'irradiation et comprendre leur mécanisme de formation. L'ambition de ce travail était de décrire les modifications induites dans le régime des excitations électroniques intenses. Mais afin de découpler les effets des excitations électroniques des effets des collisions élastiques, des irradiations dans d'autres conditions ont été nécessaires. Ce travail est structuré en deux grandes parties : l'étude des défauts ponctuels optiquement absorbants et l'étude des défauts étendus par microscopie électronique en transmission.

En ce qui concerne les défauts ponctuels, l'irradiation crée dans le GaN et l'InN des défauts absorbants proches des bandes de conduction et/ou de valence. Ces défauts dont la nature nous est inconnue, induisent une diminution apparente de la largeur de la bande interdite optique. Dans le GaN, nous avons en plus observé une bande d'absorption à 2.8 eV après irradiation. Le profil de recuit de la bande et l'énergie du phonon accompagnant l'absorption laissent penser qu'elle est probablement liée à un défaut type lacune de gallium (éventuellement complexée). Dans l'AlN, deux bandes d'absorption à 3.4 eV et 4.7 eV apparaissent après irradiation. L'absorption à 3.4 eV implique des lacunes d'azote et éventuellement des lacunes d'Al. En ce qui concerne la bande à 4.7 eV, elle implique un « manque » d'azote (atome en substitution à l'azote par exemple) mais ne peut être liée à une simple lacune d'azote. Dans la littérature, du carbone en substitution à l'azote est proposé pour expliquer une



absorption à 4.7 eV, mais cette hypothèse n'est pas compatible avec nos résultats. Des études supplémentaires sont nécessaires pour voir si d'autres types de défauts notamment des bilacunes, lacunes d'azote complexées à d'autres éléments ou d'autres atomes (Si, O...) en substitution pourraient expliquer la bande observée à 4.7 eV.

Plus qu'à la détermination de la nature des défauts, tâche qui va bien au delà de l'objectif de cette thèse et qui demande d'autres méthodes de caractérisation, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de formation des défauts absorbants. Nous avons montré que les défauts absorbants à 4.7 eV dans l'AlN sont clairement créés par une synergie entre les excitations électroniques et les chocs nucléaires. Dans le modèle mathématique que nous avons proposé, le coefficient de synergie ( $\beta$ ) dépend très fortement du pouvoir d'arrêt électronique ( $S_e$ ). Par le seul effet de  $S_e$ ,  $\beta$  peut être augmenté de trois ordres de grandeur. Une telle synergie n'a jamais été reportée auparavant.

Quant aux défauts absorbants à 2.8 eV dans le GaN, deux mécanismes de création peuvent expliquer nos résultats : une synergie entre les excitations électroniques et les chocs nucléaires comme pour les défauts absorbants à 4.7 eV dans l'AlN (mais dans une moindre mesure), ou une création uniquement due aux chocs nucléaires mais avec un fort effet de la taille des cascades de déplacement.

Les défauts absorbants responsables de la fermeture apparente des largeurs des bandes interdites de l'InN et du GaN semblent être principalement créés par les excitations électroniques.

L'autre partie de ce travail a consisté à étudier les défauts étendus dans les trois nitrures. Des traces sont créées le long des trajets des ions quand  $S_e$  est supérieur à une certaine valeur. Les ions monoatomiques créent des traces discontinues de nature amorphe dans l'InN et le GaN. La discontinuité diminue quand  $S_e$  augmente. Des chapelets de zones de densités différentes (amorphe, cavités ou bulles) apparaissent dans les traces pour les forts  $S_e$ , elles sont plus grandes dans l'InN que dans le GaN. Le GaN et l'InN ont des seuils de création de trace assez proches, de l'ordre de 17 keV/nm. Sous irradiation aux ions monoatomiques (vitesse entre 0.4 et 5 MeV/u), tandis que l'on observe des traces discontinues dans le GaN et l'InN, aucune trace n'est observée dans l'AlN avec le plus fort pouvoir d'arrêt (33 keV/nm). Il faut des fullerènes pour observer des traces dans l'AlN, et ceci quand  $S_e$  est supérieur à 19 keV/nm. L'énergie de ces fullerènes, quelques dizaines de MeV, est l'énergie maximale accessible sur les accélérateurs existants mais correspond malgré tout à des vitesses très faibles (0.05 MeV/u). L'AlN est particulièrement sensible à « l'effet de vitesse » qui fait que, à  $S_e$  égal, les projectiles de basse vitesse sont plus efficaces pour créer des traces. Les traces créées par les fullerènes sont amorphes dans tous les matériaux.

Nous avons testé les modèles de pointes thermiques inélastique (i-TS) et analytique (a-TS). Les modèles permettent de bien prédire la taille des traces dans nos matériaux mais avec des paramètres qui ne correspondent pas à ceux que l'on attend si l'on se base sur l'ensemble des résultats obtenus dans les

oxydes. Donc, ils doivent être revisités si on veut les appliquer aux semiconducteurs. En effet, dans leur forme actuelle, ni le critère de fusion ni le critère de vaporisation pour la formation de trace ne permettent d'estimer la taille des traces ou le seuil en pouvoir d'arrêt. Néanmoins, l'i-TS a permis de calculer les énergies nécessaires pour produire des traces dans l'AlN, le GaN et l'InN, elles sont respectivement de 4.2 eV/atome, 1.5 eV/atome et 0.8 eV/atome. Ces énergies montrent que les trois semiconducteurs, bien qu'appartenant à la même famille des nitrures avec la même structure atomique, ont des comportements très différents vis-à-vis de l'irradiation aux ions de grande énergie, comme c'est le cas lors d'implantations ioniques. Les résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail pourront servir de base pour développer des modèles adaptés au cas des semiconducteurs.

Aux fortes fluences d'irradiation, bien au-delà de la fluence conduisant à un recouvrement total des traces, le GaN n'est pas complètement amorphe, ce qui indique qu'il y a une saturation du dommage. Par contre en surface, il y a formation d'une couche différente du reste du matériau, une zone fortement endommagée. Sa formation n'intervient que pour des pouvoirs d'arrêt supérieurs au seuil de création de trace, elle est donc liée aux excitations électroniques intenses. Son épaisseur augmente avec la fluence d'une manière non linéaire. Elle est probablement le produit de l'agglomération de défauts créés aux plus faibles fluences et migrant vers la surface. Ceci est similaire à ce qui a été observé lors d'irradiations à basse énergie (formation d'une zone nanocristalline en surface par migration des fautes d'empilements créés en profondeur), même si la nature de la couche que nous obtenons est différente de celle observée lors d'une implantation.

Dans l'AlN, une fine couche amorphe oxydée de quelques dizaines de nanomètres est observée après irradiation aux très fortes fluences. En outre, l'irradiation aux fortes fluences agit sur les nombreuses dislocations initialement présentes dans l'échantillon non irradié. Leur interaction avec les défauts créés par l'irradiation les fait passer d'une structure linéaire à une structure hélicoïdale, induisant leur montée. Nos expériences ont montré que cette montée des dislocations n'est présente (ou visible) que dans le régime des excitations électroniques intenses.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Afin de compléter les résultats, plusieurs points seraient à approfondir :

- L'identification des défauts absorbants nécessite l'utilisation d'autres techniques expérimentales. Il est aussi important de faire des calculs de simulation afin de tester les différents types de défaut pouvant expliquer les bandes d'absorption observées. Dans le cas du GaN, des irradiations supplémentaires permettront de trancher entre un effet des cascades et une synergie entre  $S_e$  et  $S_n$  pour expliquer la formation des défauts absorbants à 3.4 eV.
- Dans ce travail, l'étude des défauts étendus a été principalement portée sur les traces d'ions. Hormis le cas de l'AlN irradié aux fortes fluences, nous n'avons pas étudié l'évolution avec l'irradiation des dislocations et des fautes d'empilement. Un examen de l'effet d'irradiation

aux ions de grande énergie sur ces défauts permettra d'étudier l'influence du  $S_e$  et du  $S_n$  sur leur formation, cela sera possible par comparaison avec les résultats de la littérature lors d'implantations ioniques. De même, le mécanisme de formation de la zone fortement endommagée en surface reste à déterminer. Des observations à différentes fluences et pour divers pouvoirs d'arrêt seront nécessaires. Cela fera l'objet de la thèse de Florent Moisy.

- Une fois l'effet de l'irradiation compris dans les III-N (AlN, GaN, InN), il serait intéressant d'explorer l'influence de la proportion de chaque élément (Al, Ga et In) sur le comportement sous irradiation des composés ternaires  $In_xGa_{1-x}N$  et  $Al_xGa_{1-x}N$  qui sont à la base des principaux composants optoélectroniques.

Annexes

---



## V. Annexes

### V.1. Irradiation aux électrons

Lors de l'interaction élastique d'un électron avec le noyau d'un atome, l'énergie maximale transmise par l'électron d'énergie  $E_1$  au noyau de masse  $m_2$  est obtenue grâce à un traitement relativiste:

$$T_{max} = 2 \frac{m_2 E_1 (E_1 + 2m_e c^2)}{(m_e + m_2)^2 c^2 + 2m_2 E_1}$$

Avec  $m_e$  la masse de l'électron et  $c$  la vitesse de la lumière.

La section efficace de collision est donnée par la relation de Mc Kinley-Feshbach :

$$\sigma(T, E_1) = 4\pi \left( \frac{Z_2 e^2}{8\pi\epsilon_0 v_1^2} \right)^2 (1 - \beta^2) \frac{T_{max}}{T^2} \left\{ 1 - \beta^2 \frac{T}{T_{max}} + \alpha\beta\pi \left( \frac{T}{T_{max}} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_{max}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}$$

Avec  $\alpha = \frac{Z_2 e^2}{2\pi\epsilon_0 h c}$ ,  $Z_2$  le numéro atomique de l'atome cible,  $e$  la charge de l'électron,  $v_1$  sa vitesse et  $\beta$  sa vitesse relative,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $h$  la constante de Planck.

En ce qui concerne la perte d'énergie par collisions inélastiques (perte d'énergie électronique), la formule de Bethe que nous avons utilisée pour les ions doit être modifiée afin de prendre en compte les effets relativistes dus à la vitesse des électrons:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = -\frac{2\pi e^4}{m_e v_1^2} n_2 Z_2 \left\{ \ln \left( \frac{m_e v_1^2 E_1}{2 \langle I \rangle^2 (1 - \beta^2)} \right) - \left( 2\sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2 \right) \ln 2 + (1 - \beta^2) + \frac{1}{8} \left( 1 - \sqrt{1 - \beta^2} \right)^2 \right\}$$

Avec  $\langle I \rangle$  le potentiel moyen d'ionisation et  $n_2$  la densité atomique de la cible.

Cette formule de perte d'énergie électronique n'est valable que pour des énergies supérieures à 10 keV. Par ailleurs, pour des énergies importantes ( $> 5$  MeV), il faudrait tenir compte du rayonnement de freinage dans le calcul de la perte d'énergie électronique.

A nos énergies d'irradiation comprises entre 100 keV et 2 MeV, la formule exprimée ci-dessus est valable.

Nos irradiations ont été réalisées au LSI (Laboratoire des Solides Irradiés, Palaiseau) sur des échantillons de GaN afin d'étudier la bande d'absorption à 2.8 eV observée après irradiation aux ions lourds rapides.

Le Tableau V-1 récapitule les seuils de déplacement extraits de la littérature [127, 128] des éléments Ga et N, ainsi que l'énergie maximale transmise aux deux éléments par des électrons de différentes énergies.

			Ga	N
Energie des électrons (keV)	Seuil de déplacement (eV)	minimum	20	11
		maximum	87	78
180	Energie transférée (eV)		5	26
485			17	87
1500			116	580

**Tableau V-1 : Energies seuil de déplacement des éléments Ga et N dans le GaN. Le seuil dépend fortement de la direction cristallographique, nous donnons les seuils maximum et minimum. L'énergie transférée aux deux atomes par des électrons de différentes énergies est également indiquée.**

Les sections efficaces de collision élastique des électrons sont extraites des tables d'Oen. Quant au calcul du pouvoir d'arrêt électronique et de la profondeur de pénétration dans la matière, nous avons utilisé le logiciel ESTAR.

Energie (keV)	$S_e$ (keV/nm)	$R_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{\text{Ga}}$ (barn)	$\sigma_{\text{N}}$ (barn)
1500	$8 \times 10^{-4}$	1600	58	75
485	$9 \times 10^{-4}$	300	0	52
180	$10^{-3}$	100	0	11

**Tableau V-2 : Irradiations du GaN aux électrons : perte d'énergie électronique, profondeur de pénétration  $R_p$  et section efficace  $\sigma$ .**

## V.2. La microscopie électronique en transmission

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une méthode d'analyse directe de la microstructure jusqu'à l'échelle atomique. Elle exploite le produit de l'interaction entre les électrons de haute énergie et un échantillon très mince d'un matériau pour recueillir des informations sur sa morphologie, sa cristallographie, sa composition chimique...

Lorsque les électrons traversent l'échantillon, ils peuvent diffracter ou diffuser inélastiquement. Plusieurs produits de réaction, tels les rayons X, les électrons secondaires, Auger, accompagnent l'interaction électron-matière. Ils sont notamment utilisés pour réaliser l'analyse chimique des échantillons.

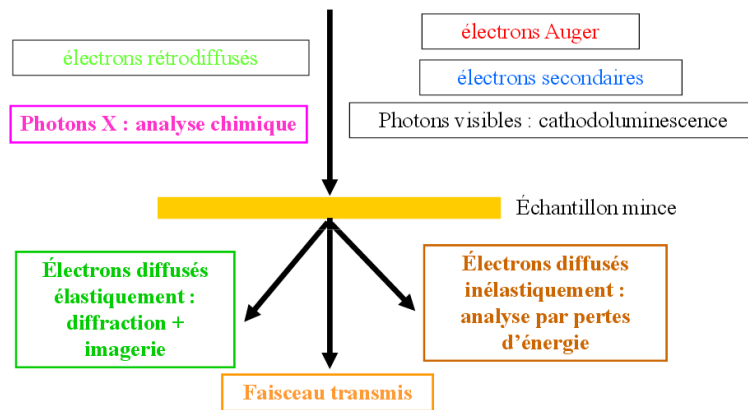


Figure V.1 : Processus élastiques et inélastiques durant l'interaction électron-matière [129].

La formation de l'image se fait grâce à la lentille objectif du microscope. On peut observer soit le plan focal de la lentille objectif, donnant accès à l'espace de Fourier (on visualise ainsi le cliché de diffraction), soit le plan image de la lentille qui permet d'avoir une image de l'échantillon.

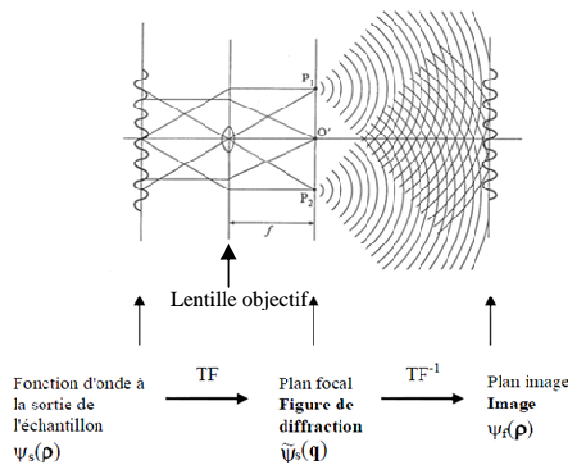


Figure V.2 : Principe de la formation de l'image [6].

Nous ne détaillerons ici que le principe de la MET conventionnelle et son application aux semiconducteurs III-N. Pour plus d'informations sur le principe de formation de l'image, l'imagerie haute résolution et sur l'analyse chimique, le lecteur peut se référer aux nombreux ouvrages qui y sont consacrés, par exemple [130].



L'observation d'échantillon au MET requiert des zones très minces de l'ordre de 200 nm pour la MET conventionnelle et inférieures à 50 nm pour la MET haute résolution. L'obtention de ces zones minces est possible grâce à un amincissement du matériau.

### V.2.1. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour une observation au MET est une étape importante et délicate. La préparation conditionne considérablement la qualité de l'image et est spécifique au type d'image recherché (vue plane ou vue transverse).

Lors d'une observation en vue plane de nos échantillons irradiés, le faisceau d'électrons est plus ou moins parallèle à la trajectoire des ions. Dans ce cas, nous obtenons, à partir de la surface de l'échantillon, des informations sur les modifications induites par les ions. En section transverse, le faisceau est perpendiculaire à la trajectoire des ions et donc permet de suivre les modifications induites par les ions sur toute l'épaisseur du matériau.

Pour les deux types d'observation, les échantillons sont d'abord amincis par polissage mécanique sur des disques diamantés jusqu'à une épaisseur très faible puis sont bombardés par des ions Argon jusqu'à la formation d'un trou. Les zones observables en MET sont celles au bord du trou, il est donc nécessaire de le réaliser sur la zone d'intérêt.

L'amincissement mécanique peut se faire suivant deux méthodes différentes : l'amincissement classique ou la méthode dite du tripode.

#### V.2.1.1 Amincissement mécanique classique

Les films minces de nitrures étudiés sont déposés sur du saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) suivant la direction [0001]. Pour une préparation en vue plane, un échantillon de 2 mm de côté est découpé (Figure V.3). Le côté du substrat de saphir est ensuite aminci sur des disques diamantés jusqu'à une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . L'amincissement par la face arrière se poursuit grâce à un dimpler, appareil qui permet de réaliser une cuvette par polissage concave au centre de l'échantillon, jusqu'à obtenir une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  au centre de la pastille.

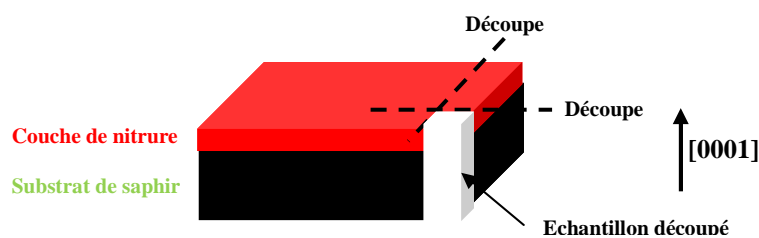


Figure V.3 : Découpe d'échantillon pour la préparation d'échantillon en vue plane.

Pour la préparation en section transverse, les échantillons sont découpés suivant des barrettes d'environ 2.8 mm de largeur selon deux directions à 90° de manière à obtenir des sections transverses observables dans les deux directions  $\langle \bar{2}110 \rangle$  et  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$  (Figure V.4).

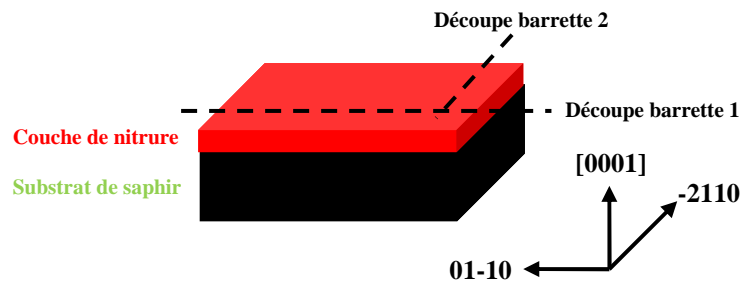


Figure V.4 : Découpe de barrettes pour une section transverse.

Les deux barrettes sont ensuite collées de part et d'autre d'une lame de silicium de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur; le sandwich formé est inséré et collé entre une fourche, le tout est ensuite introduit dans un tube en laiton ou en inox enduit de colle et de 3 mm de diamètre (Figure V.5).

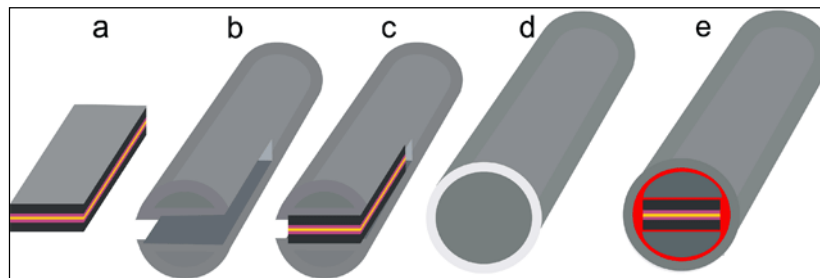


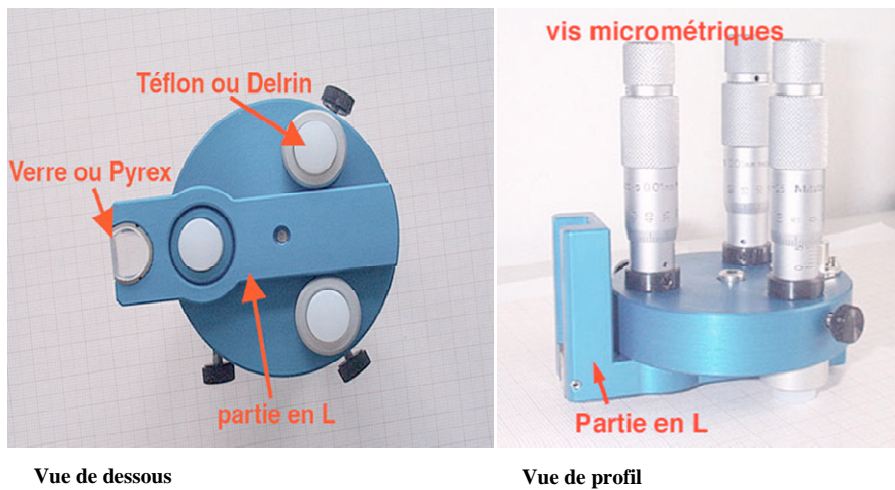
Figure V.5 : Schéma de l'insertion du sandwich dans le cylindre: a) sandwich; b) cylindre évidé; c) sandwich inséré dans le cylindre évidé; d) cylindre creux diamètre 3 millimètres; e) montage final.

Le cylindre est ensuite coupé en disques d'environ 700  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, que l'on polit des deux côtés sur des papiers diamantés jusqu'à une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . Puis l'amincissement par les deux côtés au dimpler permet d'obtenir une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  au centre du disque.

Quelques unes de nos sections transverses ont été préparées en utilisant la méthode dite du tripode.

#### V.2.1.2. Méthode du tripode

Dans ce cas, le sandwich formé des deux barrettes n'est pas monté dans une fourche. Le sandwich est collé sur un verre d'un support goniométrique (Figure V.6) et aminci à vitesse lente sur des disques diamantés dont la taille de grains diminue au fur et à mesure.



**Figure V.6 : Vues de dessous et de profil du support goniométrique pour la préparation d'échantillon au tripode.**

Cette technique permet d'avoir une épaisseur constante sur une large zone de l'échantillon. Ce qui est primordial pour l'étude des défauts tels que les dislocations. De plus, ce type d'amincissement mécanique permet de réduire considérablement le temps nécessaire pour l'obtention du trou par bombardement ionique. Sont donc réduits les éventuels défauts d'endommagement dus au bombardement ionique. L'InN, très sensible au bombardement ionique, a toujours été préparé par la méthode du tripode.

### V.2.1.3. L'amincissement ionique

Tous nos échantillons amincis mécaniquement ont ensuite subi un bombardement ionique qui, par pulvérisation, permet d'obtenir un biseau d'épaisseur nulle (trou). L'amincisseur GATAN PIPS (Precision Ion Polisher System) que nous avons utilisé, possède deux canons à ions argon dont l'énergie et l'angle d'incidence sont choisis par l'utilisateur. Pour nos échantillons, l'énergie des ions est fixée à 5 keV et l'angle d'attaque à 5°. Une fois le trou fait, nous procédons à un nettoyage de l'échantillon avec une énergie des ions de 0.7 keV et un angle de 6°. Pour les sections transverses, les échantillons ont été bombardés par les deux côtés, mais dans le cas des sections planes, les deux canons ont été dirigés sur la face non irradiée.

Dans le cas de l'InN, qui peut s'amorphiser sous bombardement ionique, l'amincissement ionique a été fait à la température de l'azote liquide.

### V.2.2. Les différents modes d'imagerie utilisés

Les interactions entre les électrons et l'échantillon pouvant induire des changements à la fois dans l'amplitude et dans la phase de la fonction d'onde électronique, donnent naissance à une image. L'intensité homogène du faisceau incident d'électrons se transforme lors du passage dans l'échantillon en une intensité non homogène, qui induit donc du contraste sur l'écran de visualisation (ou la caméra). Pour obtenir du contraste (autre que le simple contraste d'épaisseur ou de masse) on peut sélectionner

(ou exclure) une partie des électrons arrivant sur le système de visualisation. Le diaphragme objectif du microscope permet de sélectionner soit le faisceau transmis, soit un des faisceaux diffractés pour la visualisation. Cela permet de mettre en évidence les défauts dans les matériaux cristallins.

Dans l'**image en champ clair**, où le faisceau transmis est sélectionné, les zones du cristal en condition de diffraction apparaissent sombres sur fond clair. Dans l'**image en champ sombre**, où un des faisceaux diffractés est sélectionné, seules les parties du cristal se trouvant en position de diffraction pour ce faisceau apparaissent claires sur fond sombre. Les défauts qui provoquent localement une déformation des plans atomiques (zones de l'échantillon qui diffèrent du cristal parfait) peuvent être mis en évidence. En utilisant un diaphragme objectif permettant de sélectionner plusieurs faisceaux diffractés on obtient une **image haute résolution** qui provient des interférences entre les divers faisceaux diffractés.

Pour la visualisation des défauts (dislocations, fautes d'empilement) le cristal est orienté de sorte à avoir une seule rangée d'une famille de plans  $g$  allumée. En **mode deux-ondes**, les spots de diffraction en  $000$  et  $hkl$  ( $+g$ ) sont les plus intenses (Figure V.7).

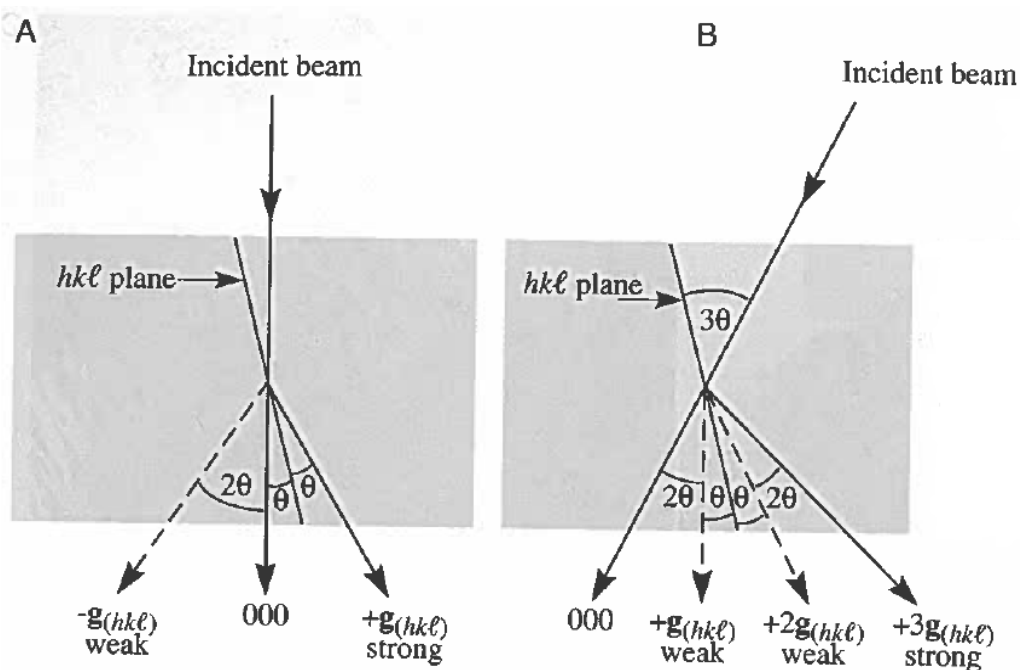


Figure V.7 : A) Condition standard de deux ondes, avec les spots  $000$  et  $g$  ( $hkl$ ) intenses ( $hkl$  exactement en position de Bragg) et B) condition de faisceau faible : faisceau incident tilté de  $2\theta$  pour que le spot  $g$  ( $hkl$ ) se retrouve sur l'axe optique. L'intensité de  $g$  ( $hkl$ ) diminue fortement et le  $g(3h3k3l)$  devient fortement excité [130].

A partir de ce mode deux ondes, quand le faisceau diffracté  $+g$  ( $hkl$ ) est ramené sur l'axe optique du microscope, l'intensité de ce spot décroît et le spot  $3h3k3l$  devient fortement excité. C'est la condition d'imagerie dite en '**faisceau faible**'. Dans ce cas, la tache de diffraction  $g$  est faiblement allumée alors qu'une réflexion d'ordre  $n$  est excitée (ordre 3 dans le cas précédent, mais on peut tilter l'échantillon pour avoir un spot de diffraction d'ordre supérieur excité). On amène ainsi en position de diffraction les plans les plus déformés donc proches du cœur du défaut. Les images en champ sombre

sont réalisées en sélectionnant la réflexion  $g$  de faible intensité. La désignation du faisceau faible utilisé est alors  $(g, n.g)$ . On gagne avec cette méthode un facteur 10 sur les largeurs apparentes des lignes de défauts.

La déformation induite par un défaut cristallin peut être décrite par un champ de déplacement local  $R$ . Un défaut ne sera pas en contraste si le produit  $g.R$  est nul. Si on trouve deux réflexions  $g$  pour lesquelles le contraste du défaut n'existe pas, on détermine la direction de  $R$  et on peut remonter à la nature du défaut cristallin. Les critères de visibilité des fautes d'empilement et des dislocations sont respectivement  $g.R \neq \text{entier}$  et  $g.b \neq 0$  avec  $R$  le vecteur déplacement de la faute d'empilement et  $b$  le vecteur de Burgers de la dislocation.

### Application aux nitrures de structure wurtzite

Les semiconducteurs III-N cristallisent naturellement dans la structure wurtzite qui est composée de deux sous réseaux hexagonaux compacts (élément III, N) décalés de  $3/8$  selon l'axe cristallographique  $[0001]$  (Figure V.8). L'empilement des plans  $(0001)$  dans la direction  $[0001]$  est du type ABABAB.

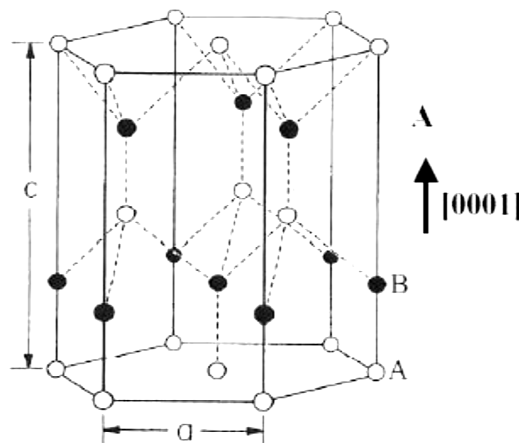


Figure V.8 : Structure atomique de la structure wurtzite[6].

Dans la structure wurtzite, les dislocations ont des vecteurs de Burgers identiques à ceux de la structure hexagonale compacte. Elles sont récapitulées dans le Tableau I-1. Les vecteurs  $g$   $[0001]$ ,  $[\bar{2}110]$  et  $[01\bar{1}0]$  permettent, en appliquant le critère de visibilité  $g.b \neq 0$ , de caractériser toute dislocation observée dans les nitrures (Tableau V-4). Les dislocations  $c$  sont uniquement visibles en  $g0002$ , les dislocations  $a$  uniquement en  $g01-10$  ou  $g-2110$ , et les dislocations  $a+c$  seront visibles dans les trois  $g$ .

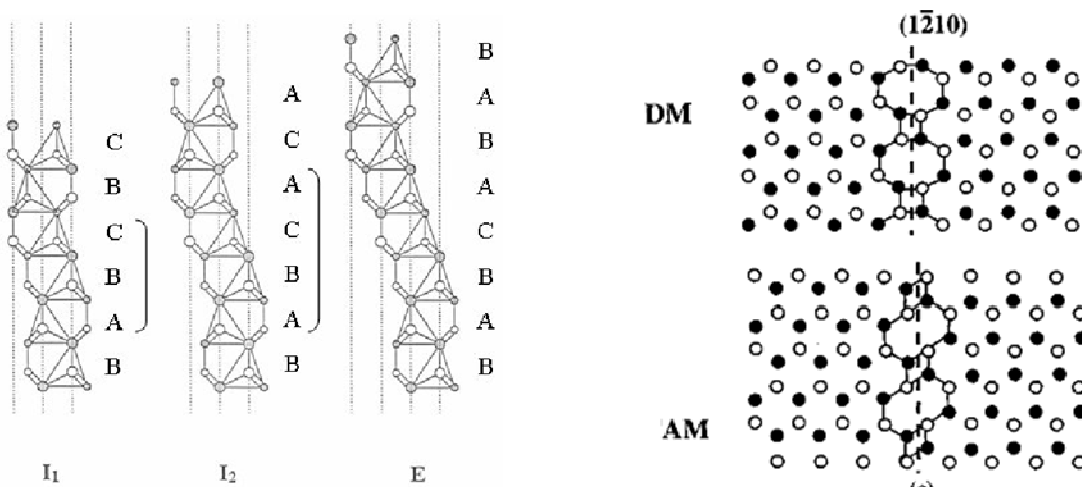
Dislocations		Fautes d'empilement	
Type	Vecteur de Burgers	Type	Vecteur déplacement
Dislocations parfaites	$1/3 \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$	Basal (0001) I1	$1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$
	$1/3 \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$	Basal (0001) I2	$1/3 \langle \bar{1}100 \rangle$
	$\langle 0001 \rangle$	Basal (0001) E	$1/2 \langle 0001 \rangle$
Dislocations partielles	$1/3 \langle \bar{1}100 \rangle$	Prismatique $\{11\bar{2}0\}$	$1/2 \langle 10\bar{1}1 \rangle$ ou $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$
	$1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$		
	$1/2 \langle 0001 \rangle$		

Tableau V-3 : Différents types de dislocations et de fautes d'empilement mises en évidence dans la structure wurtzite [1, 6].

Type	Dislocations				g.b		
	b				g= 0 0 0 2	g= 0 1 -1 0	g= -2 1 1 0
Parfaite a	1/3	-1	2	-1	0	1	1
		-1	-1	2	0	-1	1
		2	-1	-1	0	0	-2
Parfaite a+c	1/3	1	1	-2	2	1	-1
		-2	1	1	2	0	2
		1	-2	1	2	-1	-1
Parfaite c		0	0	0	1	2	0
Partial Shockley	1/3	-1	1	0	0	1/3	1
		0	-1	1	0	-2/3	0
		1	0	-1	0	1/3	-1
Partial Frank-Shockley	1/6	2	0	-2	1	1/3	-1
		-2	2	0	1	1/3	1
		0	-2	2	1	-2/3	0
Partial Frank	1/2	0	0	0	1	0	0

Tableau V-4 : Application du critère de visibilité g.b aux dislocations dans les nitrures. Les dislocations sont allumées quand  $g \cdot b \neq 0$  (indiqué en vert).

Les fautes d'empilement sont de type basal ou prismatique (Figure V.9). Elles sont récapitulées dans le Tableau I-1.



Basales projetées selon  $[11\bar{2}0]$

Prismatiques projetées selon  $[0001]$

Figure V.9 : Différents types de fautes d'empilement dans les nitrures wurtzite.

Nous appliquons le critère de visibilité des fautes d'empilement  $g.R \neq$  entier en utilisant les mêmes  $g$  que pour les dislocations (Tableau V-5).

Fautes d'empilement				g.R							
Type		R			g= 0 0 0 2		g= 0 1 -1 0		g= -2 1 1 0		
FEB 11	1/6	2	0	-2	3	1		1/3			-1
		-2	2	0	3	1		1/3			1
		0	-2	2	3	1		-2/3			0
FEB 12	1/3	1	0	-1	0	0		1/3			-1
		-1	1	0	0	0		1/3			1
		0	-1	1	0	0		-2/3			0
FEB E	1/2	0	0	0	1	1		0			0
FEP Drum	1/2	1	0	-1	1	1		1/2			-1 1/2
		-1	1	0	1	1		1/2			1 1/2
		0	-1	1	1	1		-1			0
FEP Amelinckx	1/6	2	0	-2	3	1		1/3			-1
		-2	2	0	3	1		1/3			1
		0	-2	2	3	1		-2/3			0

**Tableau V-5 : Application du critère de visibilité  $g.R$  aux fautes d'empilement dans les nitrures. Les fautes sont allumées quand  $g.R \neq$  entier (indiqué en vert).**

Les directions caractéristiques  $g0002$ ,  $g01\bar{1}0$  et  $g\bar{2}110$  permettent d'observer les défauts plans et linéaires dans les nitrures wurtzite. Nous allons utiliser les mêmes  $g$  pour observer les défauts d'irradiation dans nos matériaux.

### V.3. Absorption optique

#### V.3.1. Calcul de l'épaisseur optique

Les oscillations sur nos spectres d'absorption sont dues aux interférences dans la couche mince de nitrure. Nous allons les utiliser pour estimer l'épaisseur de nos couches minces. D'abord, à partir des spectres d'absorption (Abs), nous remontons aux spectres de transmission ( $T = 10^{-Abs}$ ). Ensuite, nous considérons la formule de Manifacier et al. [63] pour le calcul de l'épaisseur ( $t$ ) à partir des interférences sur le spectre de transmission :

$$t = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2[\lambda_2 n(\lambda_1) - \lambda_1 n(\lambda_2)]}$$

avec  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $n$  les longueurs d'onde et indices correspondant à deux maxima ou deux minima de franges d'interférences,  $M$  le nombre d'oscillations entre les deux extrema ( $M=1$  entre deux maxima ou minima consécutifs).

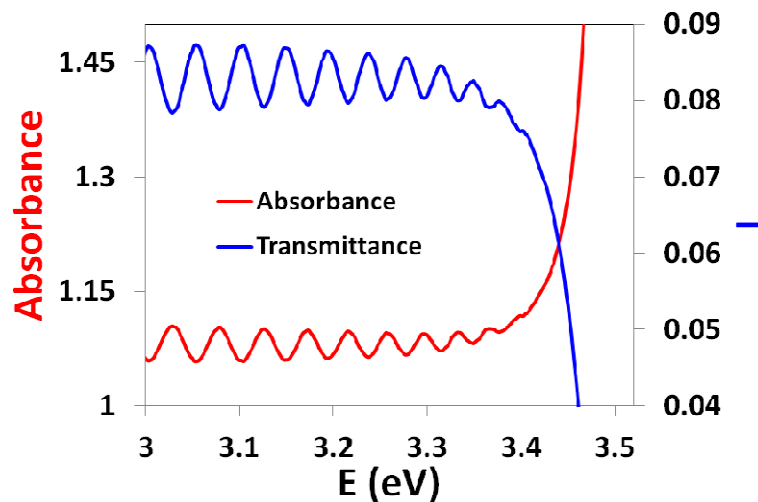


Figure V.10 : Spectres d'absorbance et de transmission du GaN témoin à 15 K.

Nous utilisons les interférences aux longueurs d'onde où l'indice est constant. Dans le GaN par exemple, l'indice peut être considéré constant entre 600 et 800 nm. L'indice  $n=2.61$  (à 15 K) est déterminé à partir d'un échantillon étalon dont l'épaisseur est bien connue. Cette valeur d'indice permet de déterminer, pour tout échantillon, l'épaisseur exacte à l'endroit où la mesure d'absorption est faite. Le Tableau V-6 donne, à titre d'exemple, le calcul détaillé de l'épaisseur d'un échantillon de GaN. Pour tous nos échantillons de GaN, les épaisseurs calculées sont proches de celle donnée par le fabricant ( $3.5 \mu\text{m}$ ).

En ce qui concerne l'AlN, Nous avons utilisé un indice  $n=2.59$  (à 15 K) calculé à partir d'un échantillon étalon. Par ailleurs, contrairement au cas du GaN, l'épaisseur de la couche mince n'est pas constante sur toute la surface du wafer.



$\lambda$ (nm)	n	t (M=1)	t (M=2)	t (M=3)	t (M=4)	t (M=5)
634.6	2.61					
656.6	2.61	3628				
681.4	2.61	3456	3540			
707.6	2.61	3525	3490	3535		
735.8	2.61	3537	3531	3506	3536	
767.4	2.61	3423	3479	3494	3485	3513
t moyenne (nm)		3512				
Ecart type (nm)		46				

Tableau V-6 : Calcul de l'épaisseur d'un échantillon de GaN par la méthode des interférences de Manifacier et al.

V.3.2. Modélisation de l'évolution de l'aire de la bande

L'aire de la bande d'absorption (proportionnelle à la concentration de défauts absorbants) présente une évolution linéaire aux faibles fluences puis une saturation aux fortes fluences (Figure V.11).

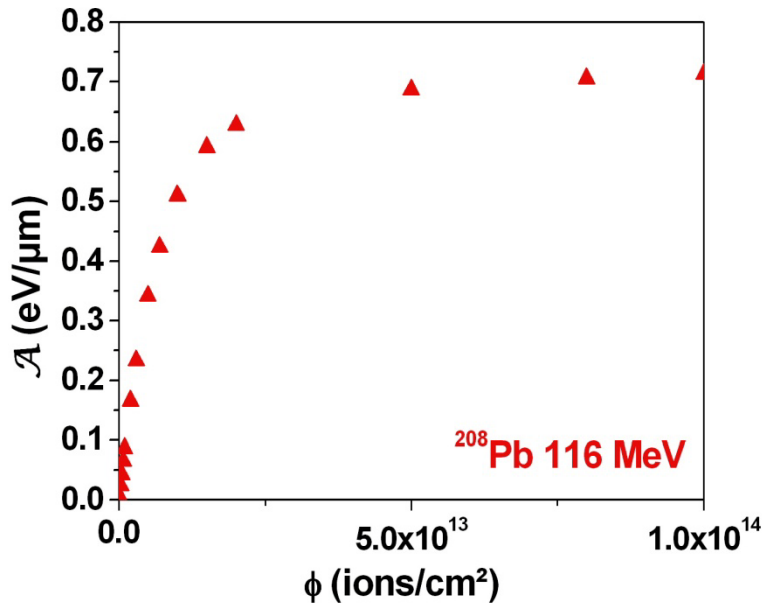


Figure V.11 : Evolution de l'aire de la bande d'absorption en fonction de la fluence  $\Phi$  dans l'AlN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV.

La concentration (C) de défauts peut être modélisée en considérant une création d'ordre zéro et une destruction d'ordre un :

$$\frac{dC}{d\phi} = k_1 - k_2 C, \text{ avec } k_1 \text{ et } k_2 \text{ des constantes.}$$

Pour résoudre cette équation, nous posons  $C' = 1 - qC$  avec  $q = \frac{k_2}{k_1}$ .

$$\Rightarrow -\frac{1}{q} \frac{dC'}{d\phi} = k_1 C' \Rightarrow \frac{dC'}{C'} = -q k_1 d\phi$$

$$\Rightarrow \text{Ln}(C') = -q k_1 \phi + \text{constante}$$

$$\Rightarrow \text{Ln}(1 - qC) = -q k_1 \phi + \text{constante}$$

$$\Rightarrow C = \frac{1}{q} (1 - \exp(-q k_1 \phi + \text{constante}))$$

Les conditions aux limites en  $\Phi = 0$  et  $\Phi \rightarrow \infty$  donnent  $\text{constante}=0$  et  $\frac{1}{q} = C_\infty$  avec  $C_\infty$  la concentration de défauts à saturation.

$$\text{La concentration s'exprime } C = C_\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_1}{C_\infty} \phi\right) \right].$$

L'aire de la bande est proportionnelle à  $C$ ,  $A = \varepsilon C$ .

$\Rightarrow A = A_\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_1 \varepsilon}{A_\infty} \phi\right) \right]$  i.e.  $A = A_\infty [1 - \exp(-\sigma \phi)]$  avec  $\sigma = \frac{k_1 \varepsilon}{A_\infty}$ , proportionnelle à la section efficace de création de défauts.

D'une façon similaire, l'évolution de l'aire de la bande d'absorption en fonction du nombre de dpa peut être modélisée par la fonction suivante :

$$A = A_\infty [1 - \exp(-k \cdot \text{dpa})], \text{ avec } k \text{ une constante.}$$

$\Rightarrow A = A_\infty [1 - \exp(-k \sigma_d \Phi)]$ , avec  $\sigma_d$  la section efficace de déplacement élastique d'un ion donné.

### V.3.3. Preuve de la non additivité de $S_e$ et $S_n$ pour la création de défauts absorbants dans l'AlN

Pour un ion donné, l'aire de la bande est proportionnelle à la fluence ( $\Phi$ ) quand celle-ci est faible (Figure V.12). En supposant une addition de défauts créés par chocs nucléaires et de défauts créés par excitations électroniques, on peut l'exprimer comme :  $A = \alpha \Phi + \gamma \Phi$  avec  $\alpha$  la section efficace de création de défauts par  $S_e$  et  $\gamma$  la section efficace de création de défauts par  $S_n$ .

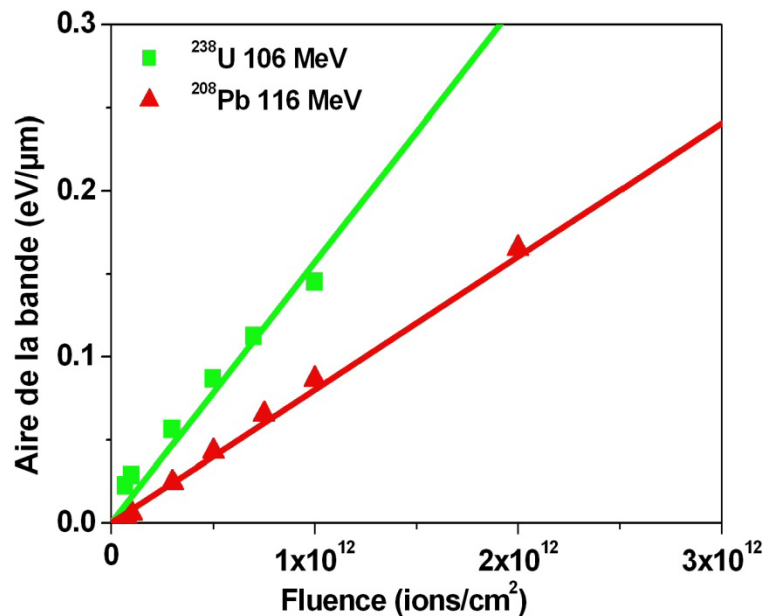


Figure V.12 : Evolutions de l'aire de la bande d'absorption à 4.7 eV dans l'AlN en fonction de la fluence pour l'<sup>238</sup>U 106 MeV et le <sup>208</sup>Pb 116 MeV.

Considérons deux ions qui ont des  $S_e$  similaires et par conséquent la même section efficace de création de défauts par excitations électroniques ( $\alpha$ ). C'est le cas du  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV et de l' $^{238}\text{U}$  106 MeV.

Notons  $\beta$  le rapport des pentes d'évolution de l'aire avec la fluence pour ces 2 ions :  $\beta = \frac{A_1}{A_2}$

On a  $A_1 = \alpha \Phi + \gamma_1 \Phi$  et  $A_2 = \alpha \Phi + \gamma_2 \Phi$ , donc  $\beta = \frac{\alpha + \gamma_1}{\alpha + \gamma_2} \leftrightarrow \alpha = \frac{\gamma_2 \beta - \gamma_1}{1 - \beta}$

La variance de  $\alpha$  vaut  $\sigma^2(\alpha) = \left(\frac{\beta}{1-\beta}\right)^2 \sigma^2(\gamma_2) + \left(\frac{1}{1-\beta}\right)^2 \sigma^2(\gamma_1) + \left(\frac{\gamma_2(1-\beta) + \gamma_2\beta - \gamma_1}{(1-\beta)^2}\right)^2 \sigma^2(\beta)$

Le Tableau V-7 donne la valeur de  $\alpha$  et son incertitude calculée à partir du  $\beta$  expérimental et de  $\gamma$  calculé par SRIM. L'incertitude sur  $\alpha$  a été calculée en supposant une incertitude de 20 % sur  $\gamma$  et  $\beta$ .

	Valeurs	Incertitudes
$\beta$	1.95	0.39
$\gamma_1$ (cm <sup>2</sup> )=	$3.56 \times 10^{-16}$	$7.12 \times 10^{-17}$
$\gamma_2$ (cm <sup>2</sup> )=	$2.65 \times 10^{-16}$	$5.30 \times 10^{-17}$
$\alpha$ (cm <sup>2</sup> )=	$-1.70 \times 10^{-16}$	$1.37 \times 10^{-16}$

Tableau V-7 : Récapitulatif des valeurs de  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\alpha$ .

La valeur de  $\alpha$  est toujours négative, même en prenant en compte l'incertitude. Nous en déduisons qu'une simple addition des effets de  $S_e$  et de  $S_n$  ne peut pas expliquer la création des défauts absorbants dans l'AlN.

#### V.3.4. Estimation de l'énergie d'activation des défauts absorbants

En supposant une cinétique du premier ordre, la concentration de défauts absorbants (C) à une température donnée (T) varie en fonction du temps (t) sous la forme [131]:

$$\frac{dC}{dt} = -a(T)C, \quad (1)$$

Avec  $a(T)$  la vitesse de recuit qui s'exprime comme :

$$a(T) = v \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) = \frac{v_0}{N} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right),$$

Avec  $v_0$  la fréquence de vibration du réseau atomique,  $N$  le nombre moyen de « sauts » avant l'annihilation,  $\Delta S$  l'entropie associée au processus d'annihilation,  $\Delta H$  l'énergie d'activation et  $k$  la constante de Boltzmann.

Le calcul de  $a(T)$  se fait généralement en étudiant l'évolution de la concentration de défauts en fonction du temps à température constante (recuits isothermes). Afin d'obtenir  $\Delta H$ , l'opération est faite à différentes températures et donc sur plusieurs échantillons.

Cette méthode, quand elle n'est pas faite in-situ<sup>36</sup>, est très chronophage. De plus elle nécessite beaucoup d'échantillons.

Nous allons estimer l'énergie d'activation à partir de nos recuits isochrones réalisés sur un seul échantillon. Pour cela, nous allons utiliser l'équation (1) pour ajuster nos courbes de recuit, avec  $\nu$  et  $\Delta H$  les paramètres de fit. La Figure V.13 représente les profils de recuit expérimental et calculé de la bande d'absorption à 4.7 eV dans l'AlN. Dans un premier temps, nous avons laissé libres les paramètres  $\Delta H$  et  $\nu$ , ce qui permet d'ajuster les données expérimentales avec la courbe continue. Les valeurs de  $\Delta H$  et  $\nu$  sont respectivement 0.7 eV et  $600 \text{ s}^{-1}$ . Dans un second temps, pour avoir une idée de la sensibilité de l'ajustement à la valeur de  $\Delta H$ , nous avons varié  $\Delta H$  en laissant libre le paramètre  $\nu$ . L'examen des courbes sur la Figure V.13 permet de voir l'influence de  $\Delta H$  quand on passe de 0.3 eV à 1.2 eV. Les deux courbes encadrent largement la courbe ajustée avec  $\Delta H = 0.7 \text{ eV}$ , montrant que la valeur réelle de  $\Delta H$  est comprise dans un intervalle autour de 0.7 eV plus petit que 0.3 - 1.2 eV.

Par ailleurs sachant que la fréquence de vibration des atomes  $\nu_0$  est de l'ordre  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , la valeur de  $\nu = 600 \text{ s}^{-1}$  implique  $\frac{\exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)}{N} \sim 10^{-10}$ . Un important nombre de sauts  $N$  a lieu avant l'annihilation du défaut absorbant.

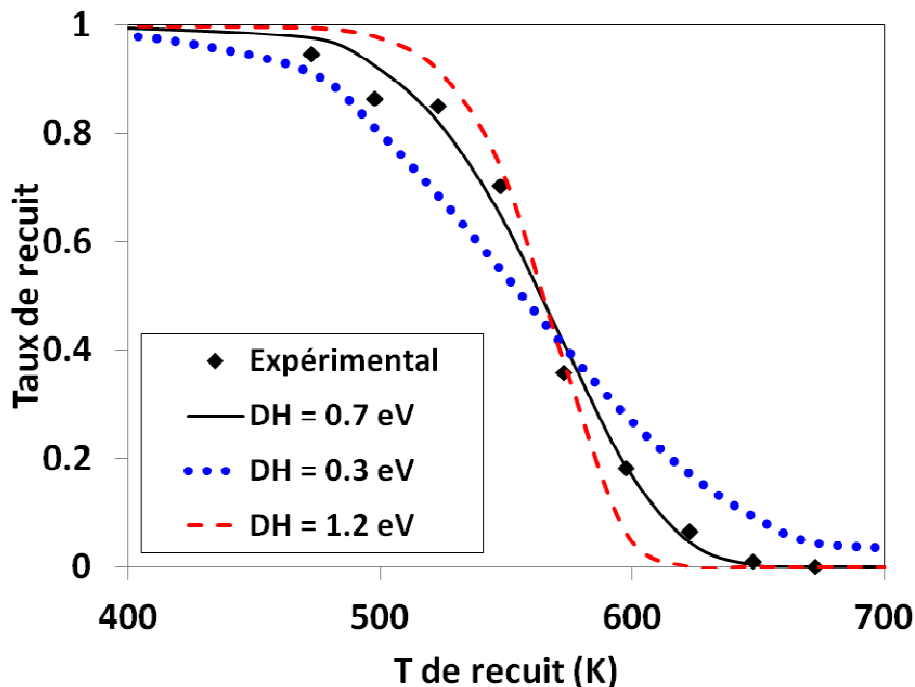


Figure V.13 : Profils de recuit expérimental et calculé de la bande d'absorption à 4.7 eV dans l'AlN pour différentes valeurs de  $\Delta H$ .

Les profils de recuit expérimental et calculé de la bande d'absorption à 3.4 eV sont représentés sur la Figure V.14. Le profil de recuit expérimental est extrait de l'étude de Atobe et al. [71]. Nous

<sup>36</sup> Pour l'instant, le dispositif d'absorption optique ne permet pas de faire des recuits in-situ aux températures supérieures à 300 K.

trouvons une énergie d'activation de 0.7 eV. Elle est égale à l'énergie d'activation du défaut absorbant à 4.7 eV mais la valeur de  $\nu$  est bien plus grande pour le défaut absorbant à 3.4 eV ( $10^4 - 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). Le processus d'annihilation du défaut absorbant à 3.4 eV est donc moins complexe que celui pour le défaut absorbant à 4.7 eV. Le défaut absorbant à 3.4 eV (lacune d'azote selon Atobe et al.) est plus simple que le défaut absorbant à 4.7 eV. C'est une indication que le défaut absorbant à 4.7 eV dans l'AlN ne peut être une simple lacune d'azote.

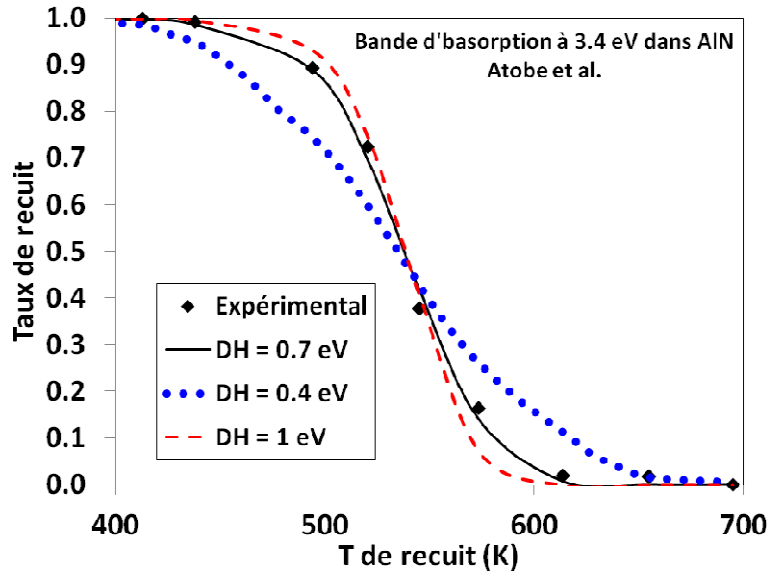


Figure V.14 : Profils de recuit expérimental et calculé de la bande d'absorption à 3.4 eV dans l'AlN pour différentes valeurs de  $\Delta H$ .

En ce qui concerne la bande d'absorption à 2.8 eV dans le GaN, l'énergie d'activation est autour de 0.2 eV (Figure V.15). La grandeur  $\nu$  est de l'ordre de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

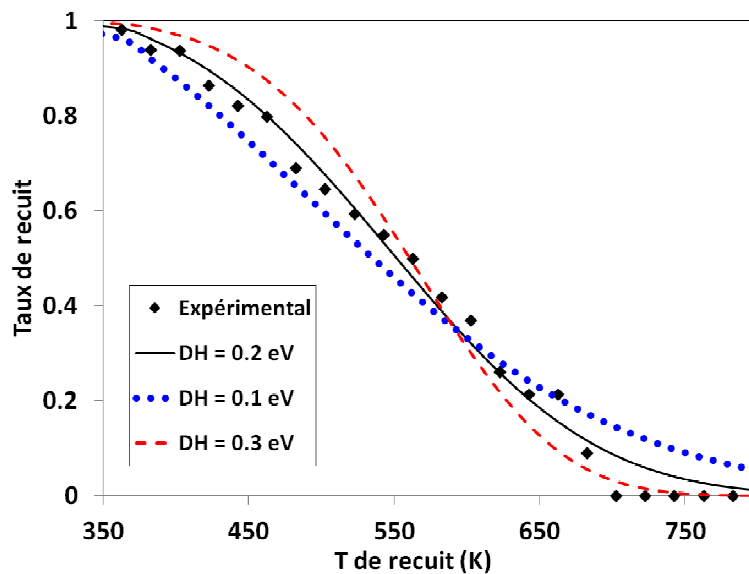


Figure V.15 : Profils de recuit expérimental et calculé des bandes d'absorption à 2.8 eV et 3.4 eV respectivement dans le GaN et l'AlN.

V.4. Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman utilise la diffusion inélastique de la lumière par la matière lorsqu'un ensemble d'atomes en vibration est excité par une onde électromagnétique. Le principe consiste à envoyer une lumière monochromatique sur un objet et à analyser la lumière diffusée. Les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié. Ceci peut être schématisé de la façon suivante (processus Stokes) :

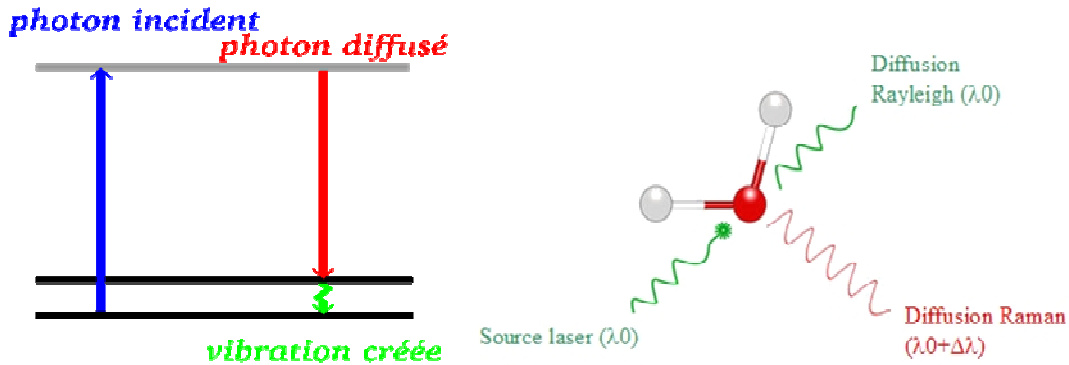


Figure V.16 : Schématisation du principe de la spectroscopie Raman [132, 133].

Seuls les modes de vibration capables de moduler la susceptibilité électrique du matériau sont actifs en spectroscopie Raman. Cela dépend de la symétrie cristalline du matériau et de la nature de l'interaction électron-phonon.

Dans la structure wurtzite, la théorie des groupes prévoit 6 modes de vibration en centre de zone de Brillouin ( $A_1 + 2 B_1 + E_1 + 2 E_2$ ) dont les déplacements atomiques associés sont représentés sur la Figure V.17.

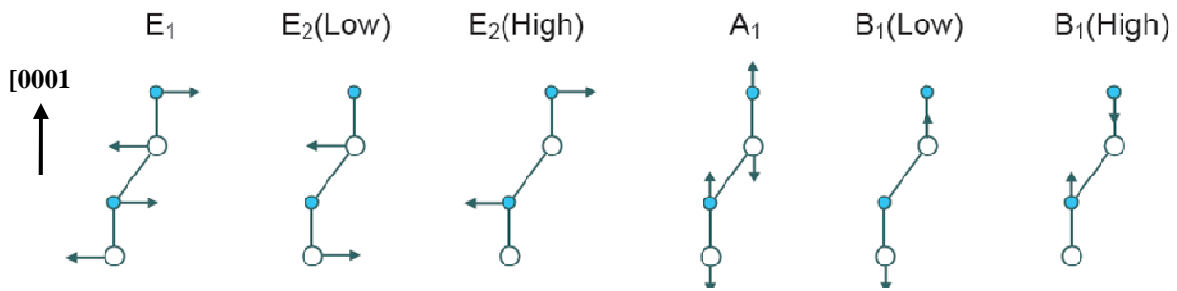


Figure V.17 : Modes de vibrations dans la structure wurtzite

Tous ces modes actifs ne seront pas forcément vus dans un spectre Raman, leur présence dépend de la configuration expérimentale choisie  $\vec{k}_i (\vec{e}_i, \vec{e}_d) \vec{k}_d$  avec  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_d$ ,  $\vec{e}_i$  et  $\vec{e}_d$  respectivement les directions et polarisations des ondes incidente et diffusée.

En configuration de rétrodiffusion selon l'axe [0001] avec les polarisations des faisceaux incident et diffusé parallèles (configuration  $Z(XX)\bar{Z}$ ), seuls les modes  $E_2$  et  $A_1$  (LO) sont observables en spectroscopie Raman. C'est la configuration qui sera utilisée dans cette étude.

### V.4.1. Etude du GaN

Les échantillons de GaN étudiés sont issus d'un wafer de 3.5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposé sur un substrat de saphir selon [0001]. Ils sont dopés n au Si à la concentration de  $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . L'échantillon non irradié présente en plus des modes autorisés ( $E_2$  et  $A_1$  (LO)), certains modes de vibration du substrat de saphir à cause de la transparence du GaN et le mode  $E_1$  (TO) de la structure wurtzite visible en configuration  $X(ZY)\bar{X}$ . Les raies larges  $L_{pp}^+$  et  $L_{pp}^-$  correspondent au couplage des modes polaires  $A_1$  (LO) et  $A_1$  (TO) avec le plasma d'électrons [134]. Le couplage est intense à cause du fort dopage du GaN ( $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

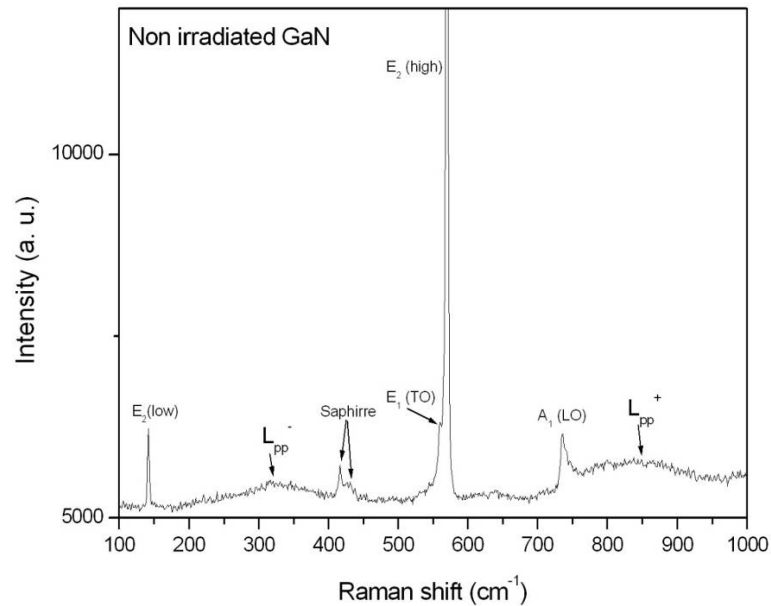


Figure V.18 : Spectre Raman de GaN/Saphir non irradié

La présence du mode  $E_1$  (TO) indique une désorientation du réseau cristallin probablement à l'interface avec le substrat. Néanmoins, la présence de tous les modes autorisés avec des intensités relativement importantes témoigne de la bonne qualité de la couche mince.

L'irradiation au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV montre un changement considérable du spectre du GaN avec la fluence (Figure V.19).

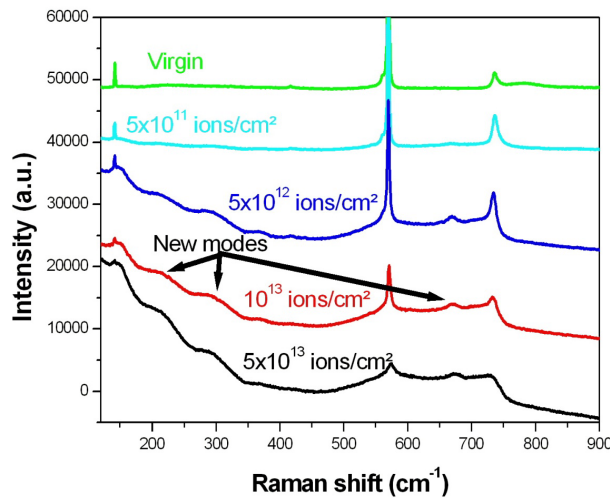


Figure V.19: Spectres Raman de GaN irradié au  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV à différentes fluences

De nouveaux modes de vibration apparaissent après l'irradiation vers 200, 300 et 670  $\text{cm}^{-1}$ . Les modes à 300  $\text{cm}^{-1}$  et 670  $\text{cm}^{-1}$  ont déjà été reportés après implantation de GaN par des ions de basse énergie [135, 136]. Le mode à 670  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à des défauts type lacune d'azote créés par l'irradiation. Le mode à 300  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être dû à de la diffusion Raman activée par le désordre [135, 136] car il se trouve dans une gamme d'énergie où la densité d'états vibrationnels dans le cristal parfait est assez importante (Figure V.20). En effet, quand la densité de défauts devient importante, les règles de sélection ne s'appliquant plus, tous les phonons participent à la diffusion Raman. D'ailleurs, aux fortes fluences d'irradiation ( $10^{13}$  et  $5 \times 10^{13}$  ions/ $\text{cm}^2$ ), les spectres Raman ressemblent fortement à la densité d'états de vibration.

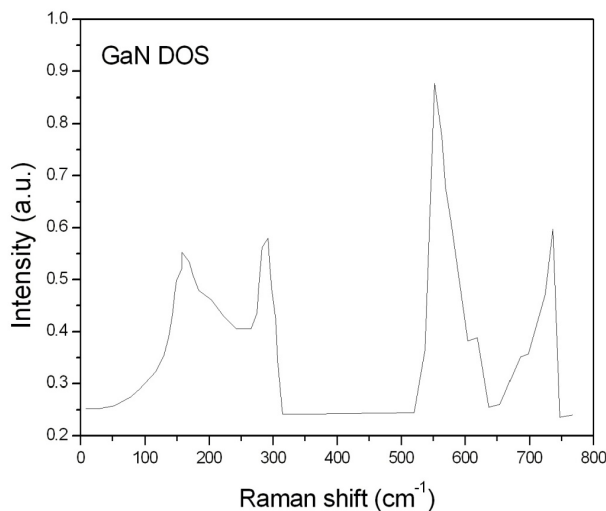


Figure V.20: Densité d'états de vibration de GaN [64].

Le nouveau mode à 300  $\text{cm}^{-1}$  pourrait aussi être dû à un défaut type lacune de Ga car la densité d'états aux basses énergies est dominée par les mouvements d'atome de Ga [137]. Cette dernière hypothèse est plus en accord avec nos résultats obtenus en absorption optique où la transition responsable de la bande d'absorption à 2.8 eV dans le GaN probablement due à un défaut lacunaire



s'accompagne d'un couplage électron-phonon à  $300\text{ cm}^{-1}$ . De plus, à la température de recuit du défaut absorbant (700 K), l'intensité du mode de vibration est fortement diminuée (Figure V.21).

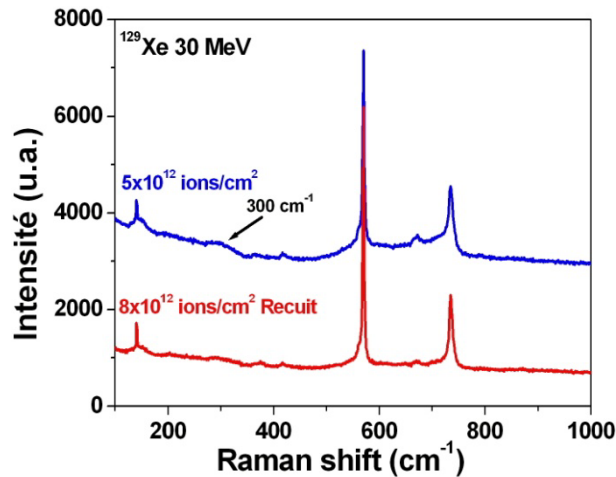


Figure V.21 : Comparaison de spectres Raman de GaN non recuit et recuit. Le recuit à 700 K fait disparaître le mode Raman à  $300\text{ cm}^{-1}$ .

En plus de l'apparition de nouveaux modes Raman dus aux défauts créés par l'irradiation, nous remarquons une augmentation, avec la fluence, de la fréquence du mode  $E_2$ . Ce mode non polaire est très sensible aux contraintes dans le matériau. La variation de sa fréquence est directement proportionnelle aux contraintes dans le plan de base [138]. L'augmentation de sa fréquence avec l'irradiation indique une augmentation des contraintes de compression biaxiales dans le plan de base. Cette augmentation de contraintes a été vue aussi bien dans le cas d'implantation d'ions de basse énergie [135] où ce sont les chocs nucléaires qui dominent que dans le cas d'irradiation aux ions lourds rapides [46, 47] où les excitations électroniques sont majoritaires. Dans la présente étude on utilise le décalage en position du mode  $E_2$  avec l'irradiation pour savoir si ce sont les excitations électroniques ou les chocs nucléaires qui sont à l'origine des contraintes dans la couche mince de GaN. La fréquence du mode  $E_2$  dans du GaN massif considéré sans contrainte est à  $566.76\text{ cm}^{-1}$ . La Figure V.22 représente l'évolution du décalage du mode  $E_2$  (i.e. contraintes biaxiales dans le plan de base) en fonction de la fluence pour différents ions et énergies. Pour les ions aux pouvoirs d'arrêt inférieurs au seuil de création de trace dans le GaN ( $\sim 15\text{ keV/nm}$ ), l'irradiation n'induit presque pas de contrainte supplémentaire (par rapport à celles induites dans la couche mince lors de la croissance). C'est une indication que les contraintes biaxiales sont fortement liées aux traces produites par excitations électroniques. Les ions ( $^{129}\text{Xe}$  330 MeV,  $^{238}\text{U}$  106 MeV et  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV) qui produisent des traces de tailles similaires, présentent la même évolution de contrainte. Le  $^{129}\text{Xe}$  92 MeV qui fait des traces de taille plus faible, induit des contraintes moins importantes.

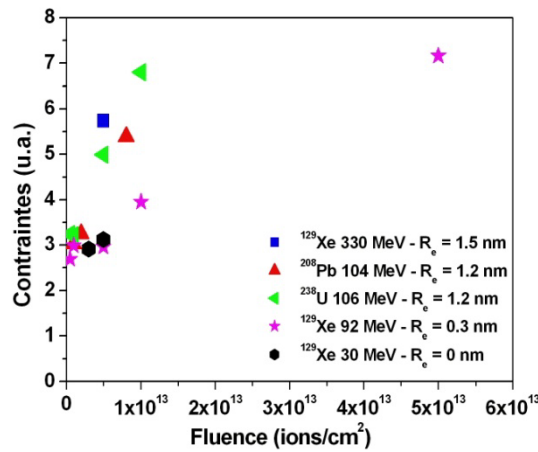


Figure V.22 : Evolutions des contraintes biaxiales dans le plan de base du GaN en fonction de la fluence. Les rayons des traces produites par les différents ions sont indiqués<sup>37</sup>.

#### V.4.2. Etude de l'AlN

Les échantillons d'AlN sont issus de deux types de wafer de 800 nm et 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La Figure V.23 représente les spectres Raman d'échantillons d'AlN issus des wafers 1 et 2. Les spectres Raman montrent les modes autorisés ( $E_2$  et  $A_1$  (LO)) avec une grande intensité et certains modes du substrat de saphir. Le wafer de 2  $\mu\text{m}$  présente en plus un mode diffus autour du mode  $A_1$  (LO), indiquant qu'il est de moins bonne qualité que le wafer de 800 nm. Cependant, les fréquences des modes autorisés ne changent pas d'un wafer à l'autre, les contraintes dans le plan de base des deux wafers sont donc équivalentes. Le mode  $E_2$  est décalé de  $-4\text{ cm}^{-1}$  de sa position dans un échantillon massif (Tableau II-1), de fortes contraintes subsistent dans le plan de base après la croissance.

Mode de vibration	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Position dans littérature ( $\text{cm}^{-1}$ )
$E_2$ (Low)	247	248-249
$E_2$ (High)	653	657
$A_1$ (LO)	887	890

Tableau V-8 : Positions des modes Raman dans l'AlN [64, 65]

La Figure V.24 représente les spectres Raman de GaN (800 nm) non irradié et irradié au <sup>208</sup>Pb 104 MeV à la fluence de  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Après irradiation, nous retrouvons tous les modes autorisés. Et, contrairement au cas du GaN, les règles de sélection Raman restent valables dans l'AlN même aux très fortes fluences d'irradiation. Le pic intense près du mode  $E_2$  dans le spectre de densité d'états de vibration (DOS, Figure V.25) n'est toujours pas visible sur le spectre Raman à  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> et le mode  $E_2$  émerge de façon très nette du bruit de fond. L'ordre dans l'AlN est peu altéré par l'irradiation.

Par ailleurs, le décalage de la ligne de base du spectre après irradiation ne nous a pas permis de suivre correctement l'évolution de la fréquence du mode  $E_2$  (i.e. évolution des contraintes).

<sup>37</sup> Pour les ions <sup>129</sup>Xe 330 MeV, <sup>238</sup>U 106 MeV et <sup>129</sup>Xe 92 MeV, les tailles de trace n'ont pas été mesurées expérimentalement mais calculées en appliquant le modèle de la pointe thermique inélastique. Le modèle, comme nous l'avons vu dans le manuscrit, prédit des tailles de trace proches des valeurs expérimentales.

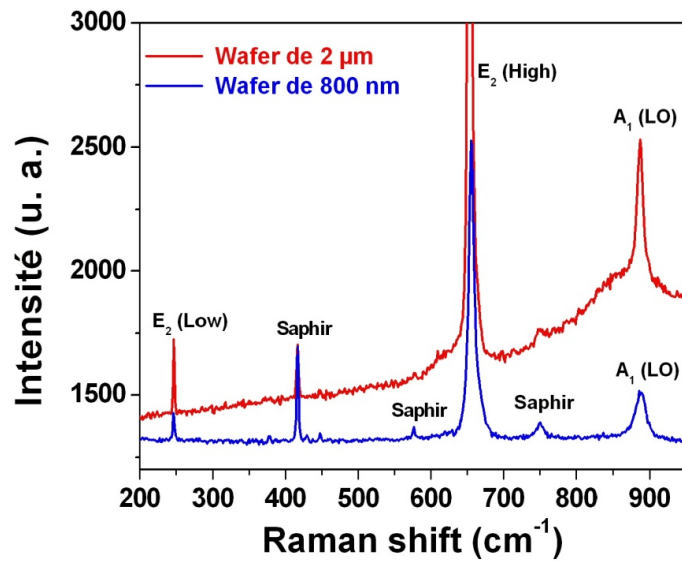


Figure V.23 : Spectres Raman d'AlN/Saphir issu des wafers 1 et 2.

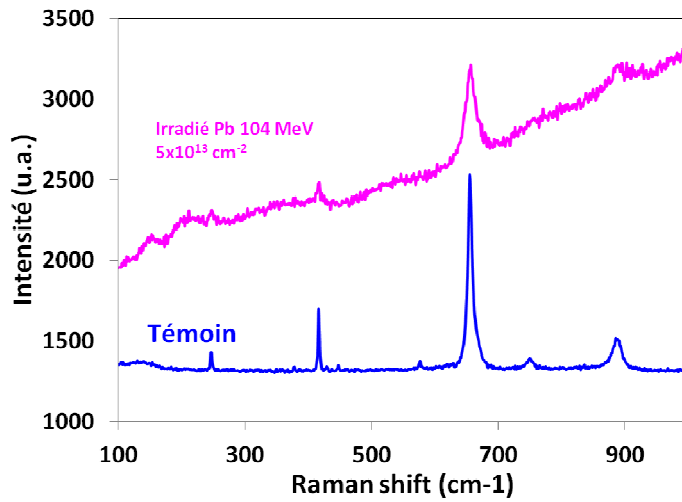


Figure V.24 : Spectres Raman d'AlN non irradié et d'AlN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV,  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>.

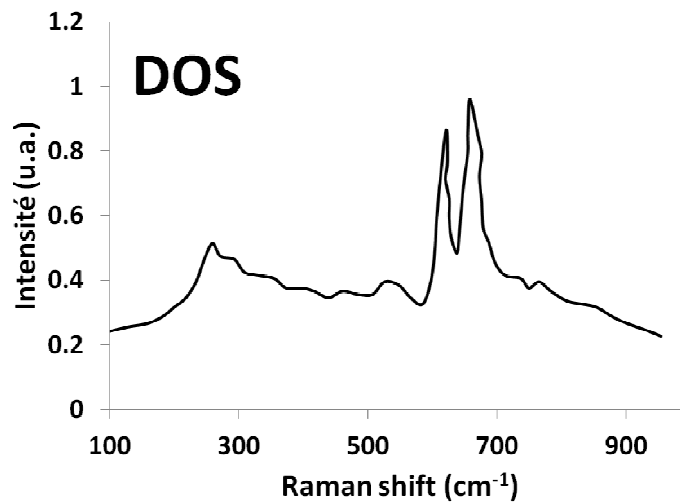


Figure V.25 : Densité d'états de vibration de l'AlN [139].

### V.4.3. Etude de l'InN

Nous avons travaillé sur deux types de wafer d'InN de 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La Figure V.26 représente les spectres Raman d'échantillons d'InN issus des deux wafers. Dans le spectre de l'échantillon issu du wafer de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (wafer 1), nous retrouvons les modes Raman autorisés ( $E_2$  et  $A_1$  (LO)) de la structure wurtzite. Le deuxième spectre Raman montre que le deuxième wafer de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (wafer 2) est de très mauvaise qualité cristalline. De tous les modes autorisés, seul le mode  $E_2$  (High) est à peine visible. A la place du mode  $A_1$  (LO), on retrouve un mode diffus qui pourrait être du à de la diffusion Raman activée par le désordre. De plus, on retrouve un mode ( $A_1$  (TO) ou  $E_1$  (TO)) normalement éteint dans nos conditions de mesure.

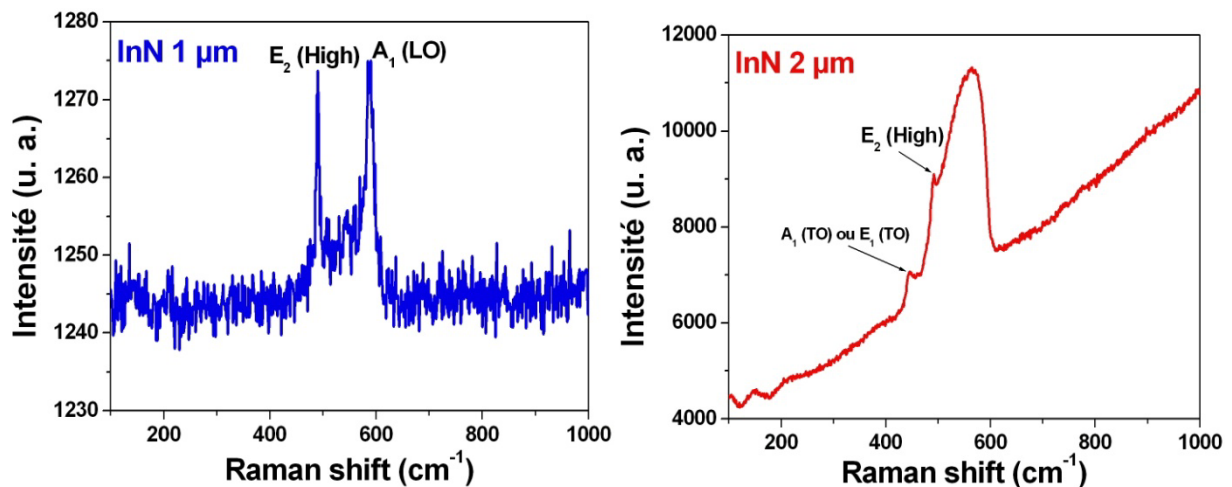


Figure V.26 : Spectres Raman d'échantillons d'InN issus des wafers de 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Les spectres Raman d'échantillons, issus du wafer 1, irradiés au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV, à différentes fluences, sont représentés sur la Figure V.27. La structure cristalline est fortement affectée dès une fluence de  $5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>, le mode  $A_1$  (LO) devient diffus. Aux fluences de  $4 \times 10^{12}$  et  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, la forte concentration des défauts d'irradiation détruit les règles de sélection Raman, aucun pic n'est décelable.

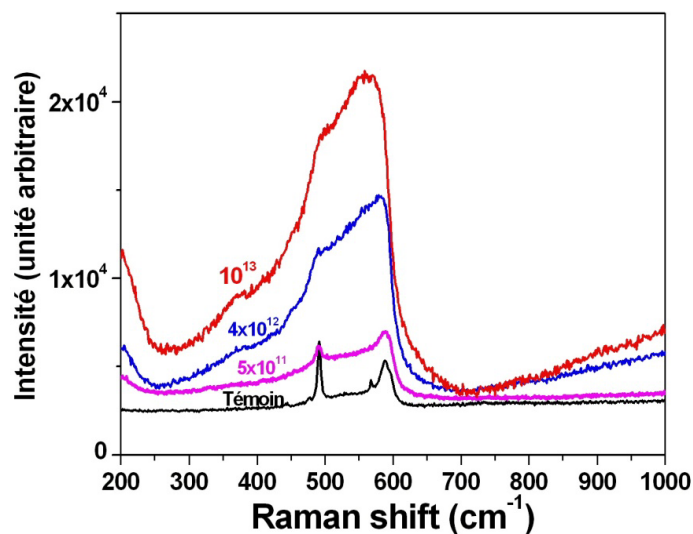


Figure V.27 : Spectres Raman d'échantillons d'InN, issus du wafer 1, irradiés au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV, à différentes fluences (ions/cm<sup>2</sup>).

Les échantillons issus du wafer 2 sont de très mauvaise qualité. Leur spectre Raman ressemble fortement aux spectres des échantillons, issus du wafer 1, irradiés aux fortes fluences (i.e. quand la concentration des défauts d'irradiation devient importante). La couche mince d'InN disparaît dès une fluence de  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> dans le cas d'une irradiation au <sup>86</sup>Kr 74 MeV. Pour les plus faibles fluences, les spectres Raman sont représentés sur la Figure V.28. Aucune modification importante n'est observée pour ces faibles fluences. On peut qualitativement remarquer la faible augmentation de la fréquence du mode E<sub>2</sub> avec la fluence, synonyme d'une augmentation avec l'irradiation des contraintes dans le plan de base de l'InN, comme dans le GaN.

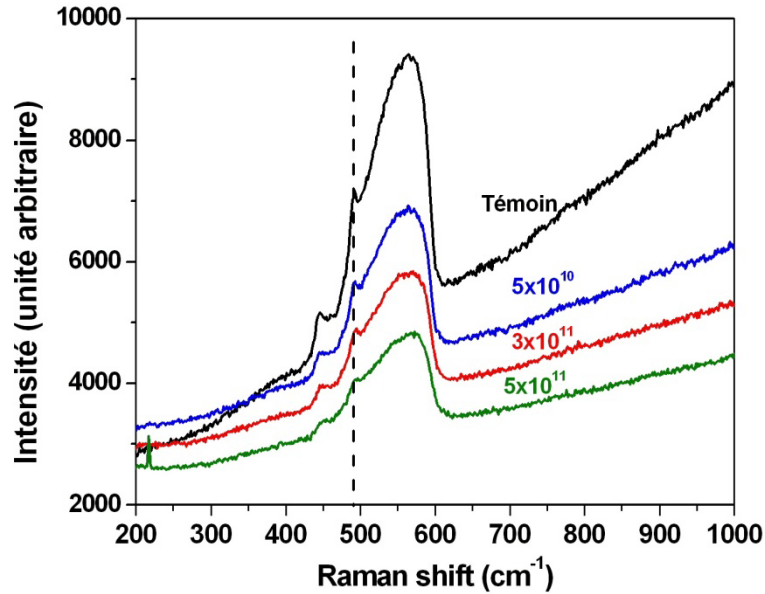


Figure V.28 : Spectres Raman d'échantillons d'InN, issus du wafer 2, irradiés au <sup>86</sup>Kr 74 MeV, à différentes fluences (ions/cm<sup>2</sup>).

### V.5. Spectroscopie d'annihilation de positrons

La spectroscopie d'annihilation de positrons (PAS) utilise l'interaction d'un positron avec un électron, son antiparticule. Cette interaction conduit à l'annihilation des deux particules avec émission de photons gamma emportant l'énergie et la quantité de mouvement de la paire électron-positron. Nous ne donnerons ici qu'une description succincte de la spectroscopie d'annihilation de positrons. Pour plus de détails, l'auteur pourra se référer aux nombreux ouvrages consacrés à cette technique [140, 141].

Les études d'annihilation de positrons sur nos matériaux ont été réalisées par l'équipe de Marie-France Barthe au laboratoire CEMHTI (Orléans, France). Les positrons d'énergie de 540 keV émis par une source radioactive de  $^{22}\text{NaCl}$ , sont thermalisés par un modérateur (0 – 25 keV) afin de pouvoir étudier les échantillons de faible épaisseur. Les profils d'implantation des positrons dans le GaN et l'AlN sont représentés sur la Figure V.29. Aux faibles énergies, le profil est étroit puis s'élargit quand l'énergie augmente. A 25 keV, les profondeurs sondées sont 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  respectivement dans le GaN et l'AlN.

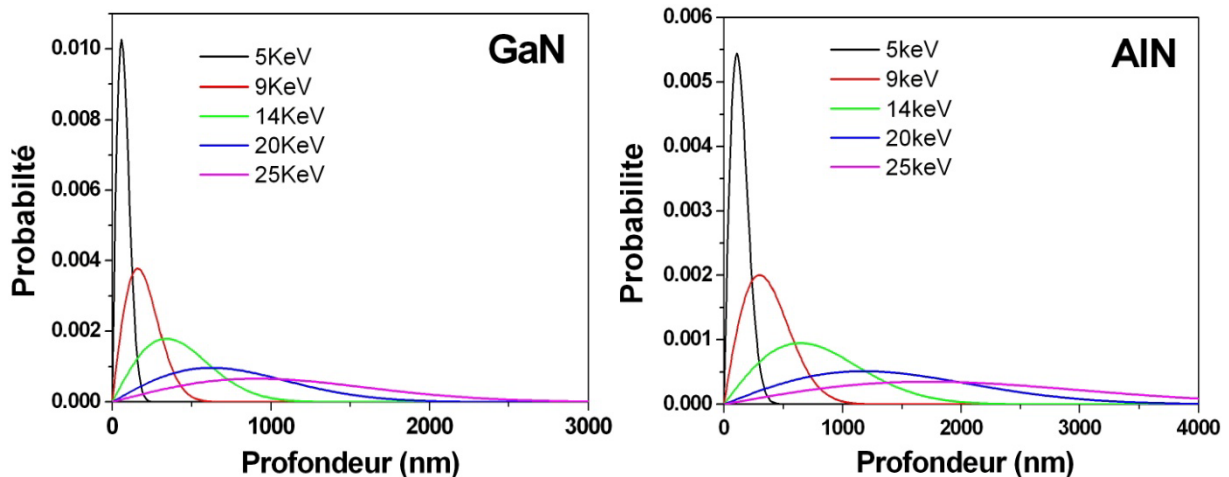


Figure V.29 : Profils d'implantation des positrons (0 – 25 keV) dans le GaN et l'AlN

Une fois le positron implanté, il diffuse dans la région interatomique à cause du potentiel positif des noyaux des atomes. Le positron pénètre donc peu dans les couches électroniques, il ne rencontre à priori que les électrons les moins liés. L'annihilation d'une paire électron-positron s'accompagne de l'émission caractéristique de photons gamma d'énergie  $511 \text{ keV} \pm \Delta E$ . La variation  $\Delta E$  de la raie 511 keV représente la distribution des moments des paires électron-positron qui s'annihilent. On définit les grandeurs  $S$  et  $W$  comme les fractions d'annihilations respectivement aux faibles moments (i.e. faible écart à l'énergie d'annihilation de 511 keV) et aux forts moments ( $\Delta E$  élevée). Dans un défaut lacunaire, la densité électronique vue par le positron est plus faible que dans le réseau, la distribution des moments devient donc plus étroite ( $S_L > S_R$  et  $W_L < W_R$ , les indices L et R référant respectivement au défaut lacunaire et au réseau). La Figure V.30 représente les variations de  $S$  et de  $W$  en fonction de l'énergie des positrons (i.e. en fonction de la profondeur dans la couche mince) dans l'AlN irradié au

$^{208}\text{Pb}$  104 MeV à différentes fluences. L'irradiation induit une augmentation de S et une diminution de W attestant la création de défauts lacunaires.

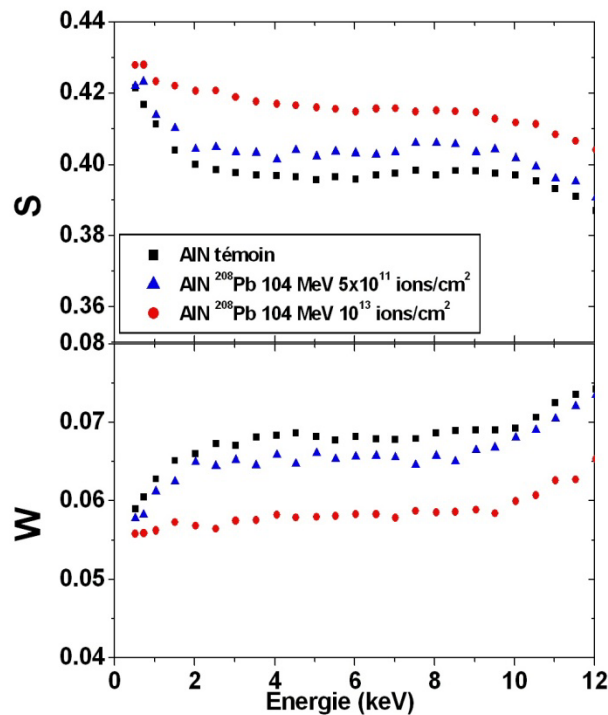


Figure V.30 : Evolutions des fractions de faible moment S et de fort moment W d'annihilation dans l'AlN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV à différentes fluences.

Dans le GaN, l'irradiation induit aussi une augmentation de la fraction de faible moment d'annihilation (Figure V.31). Cependant, contrairement au cas de l'AlN, l'évolution de S n'est pas uniforme sur toute l'épaisseur de la couche mince. Aux fortes fluences d'irradiation, on observe une particularité à la surface (« bosse » dans les évolutions de S) liée soit à la composition locale du matériau ou à des défauts lacunaires différents de ceux du volume. Nous avons observé par MET la formation d'une zone fortement endommagée (ZFE) en surface du GaN sous irradiation. L'épaisseur de cette zone augmente avec la fluence d'irradiation. La largeur de la « bosse » observée en PAS augmente avec la fluence, confirmant que la zone différente en surface s'élargit avec la fluence (Figure V.31).

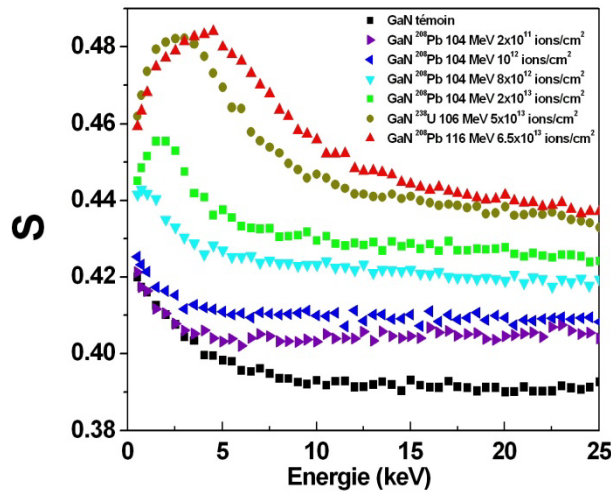


Figure V.31 : Evolution de S en fonction de la profondeur dans le GaN irradié aux ions lourds à différentes fluences.

Les ions  $^{238}\text{U}$  106 MeV et  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV produisent le même nombre de dpa aux fluences respectives de  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> et  $6.5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Cependant, la taille de la ZFE est plus grande dans le cas du  $^{208}\text{Pb}$  116 MeV que dans le cas de l' $^{238}\text{U}$  106 MeV (Figure V.31). Cela montre que la formation de la ZFE est principalement liée aux excitations électroniques.

Les évolutions des fractions d'annihilation de faible moment S en fonction de W de fort moment du GaN irradié au  $^{208}\text{Pb}$  104 MeV ou à l' $^{238}\text{U}$  106 MeV à différentes fluences, sont représentées en Figure V.32. La caractéristique S en fonction de W d'un type de défaut donné est une droite. Sur la Figure V.32, la discontinuité observée autour de la fluence de  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> indique la formation d'au moins deux types de défauts par l'irradiation. Le deuxième défaut est probablement le produit de l'agglomération des défauts plus simples qui sont produits aux faibles fluences d'irradiation (régime d'impact unique). Ce défaut complexe qui commence à apparaître autour de  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> pourrait être à l'origine de la formation de la ZFE qui aussi commence à apparaître autour de cette fluence.



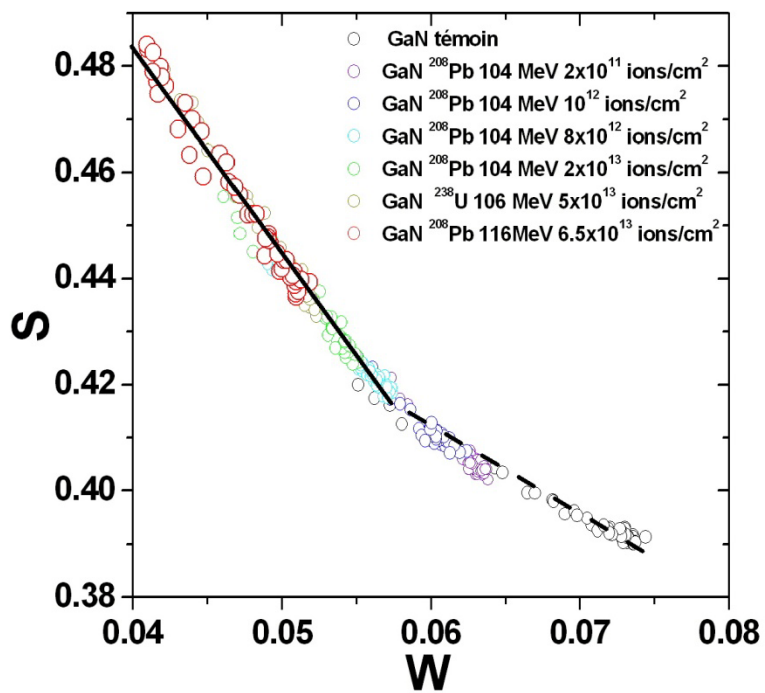


Figure V.32 : Variation des fractions d'annihilation de faible moment  $S$  en fonction de la fraction d'annihilation de fort moment  $W$  dans différents échantillons de GaN irradiés. Les traits indiquent la discontinuité dans la variation de  $S = f(W)$  montrant la création d'au moins deux types de défauts lacunaires par l'irradiation.

## Références

- [1] B. Gil, Group III Nitride Semiconductor Compounds: Physics and Applications, Clarendon Press, 1998.
- [2] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap, *physica status solidi (b)*, 229 (2002) r1.
- [3] H. Morkoç, Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth, Wiley, 2008.
- [4] S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, The Blue Laser Diode: The Complete Story, Springer, 2000.
- [5] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, W. Shan, J.W. Ager, E.E. Haller, L. Hai, W.J. Schaff, W.K. Metzger, S. Kurtz, Superior radiation resistance of In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N alloys: full-solar-spectrum photovoltaic material system, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 6477.
- [6] F. Gloux, Comportement des semiconducteurs de structure wurtzite à base d'azote sous implantation d'ions terres rares de moyenne énergie, in, Caen Basse-Normandie, Caen, 2006.
- [7] M. Fuchs, J.L.F. Da Silva, C. Stampfl, J. Neugebauer, M. Scheffler, Cohesive properties of group-III nitrides: A comparative study of all-electron and pseudopotential calculations using the generalized gradient approximation, *Physical review. B, Condensed matter and materials physics*, 65 (2002).
- [8] A.S. Verma, B.K. Sarkar, V.K. Jindal, Cohesive energy of zincblende (AIIIBV and AIIBVI) structured solids, *Pramana*, 74 (2010) 851-855.
- [9] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler, SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter, SRIM Company, 2008.
- [10] E. Balanzat, S. Bouffard, Materials under irradiation, *Solid State Phenomena*, 1992.
- [11] J. Lindhard, M. Scharff, *Physical Review*, 124 (1961).
- [12] W.H. Barkas, Nuclear research emulsions, Academic Press Inc, New York, 1963.
- [13] B. Gervais, S. Bouffard, Simulation of the primary stage of the interaction of swift heavy ions with condensed matter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 88 (1994) 355.
- [14] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, E.L. Hubbard, Criterion for Registration in Dielectric Track Detectors, *Physical Review*, 156 (1967) 353.
- [15] P. Stampfli, Electronic excitation and structural stability of solids, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 107 (1996) 138.
- [16] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 166 - 167 (2000) 903.
- [17] A. Kamarou, W. Wesch, E. Wendler, A. Undisz, M. Rettenmayr, Swift heavy ion irradiation of InP: Thermal spike modeling of track formation, *Physical Review B*, 73 (2006) 184107.
- [18] G. Szenes, General features of latent track formation in magnetic insulators irradiated with swift heavy ions, *Physical Review B*, 51 (1995) 8026.
- [19] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, F. Studer, C. Trautmann, Experimental Phenomena and Thermal Spike Model Description of Ion Tracks in Amorphisable Inorganic Insulators, *Mat. Pys. Medd.*, 52 (2006) 263.
- [20] M. Toulemonde, A. Benyagoub, C. Trautmann, N. Khalfaoui, M. Boccanfuso, C. Dufour, F. Gourbilleau, J.J. Grob, J.P. Stoquert, J.M. Costantini, F. Haas, E. Jacquet, K.O. Voss, A. Meftah, Dense and nanometric electronic excitations induced by swift heavy ions in an ionic CaF<sub>2</sub> crystal: Evidence for two thresholds of damage creation, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 85 (2012) 054112.

- [21] M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balanzat, K. Hjort, A. Weidinger, Track formation and fabrication of nanostructures with MeV-ion beams, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 216 (2004) 1.
- [22] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, S.J. Pearton, Ion implantation into GaN, *Materials Science & Engineering*, 33 (2001) 51.
- [23] F.R. Ding, W. He, A. Vantomme, Q. Zhao, B. Pipeleers, K. Jacobs, I. Moerman, Zn channeled implantation in GaN: damages investigated by using high resolution XTEM and channeling RBS, *Materials Science & Engineering B (Solid-State Materials for Advanced Technology)*, B98 (2003) 70.
- [24] W. Jiang, W.J. Weber, L.M. wang, K. Sun, Amorphization processes in Au ion irradiated GaN at 150-300 K, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 218 (2004) 427.
- [25] Y.G. Wang, J. Zou, S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, G. Li, Nature of planar defects in ion-implanted GaN, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (2003).
- [26] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, G. Li, Damage buildup in GaN under ion bombardment, *Physical Review B (Condensed Matter)*, 62 (2000) 7510.
- [27] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, J. Zou, C. Jagadish, G. Li, Ion-beam-induced dissociation and bubble formation in GaN, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 3577-3579.
- [28] M.C. Ridgway, S.E. Everett, C.J. Glover, S.M. Kluth, P. Kluth, B. Johannessen, Z.S. Hussain, D.J. Llewellyn, G.J. Foran, G.d.M. Azevedo, Atomic-scale structure of irradiated GaN compared to amorphised GaP and GaAs, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 250 (2006) 287.
- [29] F.R. Ding, W.H. He, A. Vantomme, Q. Zhao, B. Pipeleers, K. Jacobs, I. Moerman, Lattice expansion induced by Zn channeled implantation in GaN, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 5 (2002) 511.
- [30] W. Jiang, W.J. Weber, L.M. Wang, K. Sun, Amorphization processes in Au ion irradiated GaN at 150-300 K, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 218 (2004) 427.
- [31] F. Gloux, T. Wojtowicz, P. Ruterana, K. Lorenz, E. Alves, Transmission electron microscopy investigation of the structural damage formed in GaN by medium range energy rare earth ion implantation, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 1.
- [32] P. Ruterana, B. Lacroix, K. Lorenz, A mechanism for damage formation in GaN during rare earth ion implantation at medium range energy and room temperature, *Journal of Applied Physics*, 109 (2011) 013506.
- [33] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, G. Li, A.I. Titov, Effect of ion species on the accumulation of ion-beam damage in GaN, *Physical Review B*, 64 (2001) 035202.
- [34] K. Lorenz, E. Alves, F. Gloux, P. Ruterana, M. Peres, A.J. Neves, T. Monteiro, Optical doping and damage formation in AlN by Eu implantation, *Journal of Applied Physics*, 107 (2010) 023525.
- [35] S. Leclerc, B. Lacroix, A. Declercq, K. Lorenz, P. Ruterana, Mechanisms of damage formation in Eu-implanted AlN, *Journal of Applied Physics*, 112 (2012) 073525.
- [36] J.S. Williams, Ion implantation of semiconductors, *Materials Science and Engineering: A*, 253 (1998) 8.
- [37] B. Lacroix, M.P. Chauvat, P. Ruterana, K. Lorenz, E. Alves, A. Syrkin, The high Sensitivity of InN Under rare Earth ion Implantation at Medium Range Energy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44 (2011) 295402.
- [38] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, V. Fiorentini, First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 64 (2001) 045208/045201.
- [39] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, J. Zou, C. Jagadish, Dynamic annealing in III-nitrides under ion bombardment, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 3048.

- [40] E. Wendler, W. Wesch, E. Alves, A. Kamarou, Comparative study of radiation damage in GaN and InGaN by 400 keV Au implantation, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 218 (2004) 36.
- [41] S.O. Kucheyev, H. Timmers, J. Zou, J.S. Williams, C. Jagadish, G. Li, Lattice damage produced in GaN by swift heavy ions, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 5360.
- [42] S. Mansouri, P. Marie, C. Dufour, G. Nouet, I. Monnet, H. Lebius, Z. Benamara, Swift heavy ion effects in gallium nitride, *Acta Electrotehnica*, 49 (2008).
- [43] C.H. Zhang, Y. Song, Y.M. Sun, H. Chen, Y.T. Yang, L.H. Zhou, Y.F. Jin, Damage accumulation in gallium nitride irradiated with various energetic heavy ions, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 256 (2007) 199.
- [44] A.P. Pathak, G. Devaraju, N. Sathish, I. Kyriakou, Ion beam studies of multi-quantum wells of III-nitrides, *Vacuum*, 84 (2010) 1049.
- [45] V. Suresh Kumar, M. Senthil Kumar, P. Puviarasu, J. Kumar, T. Mohanty, D. Kanjilal, K. Asokan, A. Tripathi, M. Fontana, A. Camarani, Investigations on the 100 MeV Au  $7+$  ion irradiation of GaN, *Semiconductor Science and Technology*, 22 (2007) 511.
- [46] G. Devaraju, A.P. Pathak, N. Sathish, N. Srinivasa Rao, V. Saikiran, A.I. Titov, Electronic stopping dependence of ion beam induced modifications in GaN, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 269 (2011) 890.
- [47] S.M. Basha, K. Asokan, P. Sangeetha, V. Ramakrishnan, J. Kumar, Micro Raman analysis of MOCVD grown gallium nitride epilayers irradiated with light and heavy ions, *Materials Chemistry and Physics*, 132 (2011) 494.
- [48] P. Perumal, S. Ganaprakasam, B. Krishnan, Optical properties of high energy tin ( $\text{Sn}^{5+}$ ) ion irradiated metal-organic chemical vapor deposition grown GaN on sapphire, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 (Regular Papers, Short Notes & Review Papers)*, 43 (2004) 4150.
- [49] V. Suresh Kumar, P. Puviarasu, K. Thangaraju, R. Thangavel, V. Baranwal, F. Singh, T. Mohanty, D. Kanjilal, K. Asokan, J. Kumar, Effect of swift heavy ions of silver and oxygen on GaN, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 244 (2006) 145.
- [50] L.M. Zhang, C.H. Zhang, L.Q. Zhang, X.J. Jia, T.D. Ma, Y. Song, Y.T. Yang, B.S. Li, Y.F. Jin, Structural and optical study of irradiation effect in GaN epilayers induced by 308MeV Xe ions, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 269 (2011) 1782.
- [51] S. Suresh, V. Ganesh, M. Balaji, K. Baskar, K. Asokan, D. Kanjilal, Structural Characteristics of 70 MeV  $\text{Si}^{5+}$  ion Irradiation Induced Nanoclusters of Gallium Nitride, *International Journal of Nanoscience*, 10 (2010) 823.
- [52] S. Mansouri, P. Marie, C. Dufour, G. Nouet, I. Monnet, H. Lebius, Swift heavy ions effects in III-V nitrides, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266 (2008) 2814.
- [53] S.J. Zinkle, V.A. Skuratov, D.T. Hoelzer, On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 191 (2002) 758.
- [54] P.I. Gaiduk, Discontinuous tracks in relaxed SiGe alloy layers: Formation and thermal evolution, *Vacuum*, 78 (2005) 375.
- [55] A. Kamarou, W. Wesch, E. Wendler, A. Undisz, M. Rettenmayr, Radiation damage formation in InP, InSb, GaAs, GaP, Ge, and Si due to fast ions, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 78 (2008) 054111.
- [56] J. Vetter, R. Scholz, D. Dobrev, L. Nistor, HREM investigation of latent tracks in GeS and mica induced by high energy ions, in, Elsevier, Place of Publication: Knoxville, TN, USA. Country of Publication: Netherlands., 1998, pp. 747.
- [57] W. Wesch, O. Herre, P.I. Gaiduk, E. Wendler, S. Klaumunzer, P. Meier, Damage formation in InP due to high electronic excitation by swift heavy ions, in, Elsevier Comm. l'Energie Atom. Comm.

- l'Energie Atom., Place of Publication: Berlin, Germany. Country of Publication: Netherlands., 1998, pp. 341.
- [58] F.F. Komarov, P.I. Gaiduk, L.A. Vlasukova, A.J. Didyk, V.N. Yuvchenko, Track formation in germanium crystals irradiated with superhigh-energy ions, *Vacuum*, 70 (2003) 75.
- [59] G. Szenes, Z.E. Horvath, B. Pecz, F. Paszti, L. Toth, Tracks induced by swift heavy ions in semiconductors, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 65 (2002) 045206/045201.
- [60] M. Murat, A. Akkerman, J. Barak, Can swift heavy ions create latent tracks in silicon?, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269 (2011) 2649.
- [61] A. Colder, B. Canut, M. Levalois, P. Marie, X. Portier, S.M.M. Ramos, Latent track formation in GaAs irradiated with 20, 30, and 40 MeV fullerenes, *Journal of Applied Physics*, 91 (2002) 5853.
- [62] B. Canut, N. Bonardi, S.M.M. Ramos, S. Della-Negra, Latent tracks formation in silicon single crystals irradiated with fullerenes in the electronic regime, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 146 (1998) 296.
- [63] J.C. Manifacier, J. Gasiot, J.P. Fillard, A simple method for the determination of the optical constants  $n$ ,  $k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 9 (1976) 1002.
- [64] V.Y. Davydov, Y.E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A.M. Tsaregorodtsev, A.N. Smirnov, A.O. Lebedev, V.M. Botnaryk, Y.V. Zhilyaev, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, O.K. Semchinova, Phonon spectrum of wurtzite GaN and AlN: Experiment and theory, *Journal of Crystal Growth*, 189-190 (1998) 656.
- [65] O. Lancry, Étude par microspectrométrie Raman de matériaux et de composants microélectroniques à base de semi-conducteurs III-V grand gap, in, Lille 1, 2009.
- [66] C. Pierre, W. Su-Huai, Band structure parameters of the nitrides: The origin of the small band gap of InN, *AIP Conference Proceedings*, 772 (2005) 287-288.
- [67] Z.C. Feng, *III-Nitride Devices and Nanoengineering*, Imperial College Press, 2008.
- [68] M.P.R. Waligorski, R.N. Hamm, R. Katz, The radial distribution of dose around the path of a heavy ion in liquid water, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 11 (1986) 309.
- [69] Y. Chen, M.M. Abraham, D.F. Pedraza, Radiation damage in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals implanted with 3.8 MeV Fe<sup>2+</sup> ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 59-60, Part 2 (1991) 1163.
- [70] B. Canut, A. Benyagoub, G. Marest, A. Meftah, N. Moncoffre, S.M.M. Ramos, F. Studer, P. Thevenard, M. Toulemonde, Swift-uranium-ion-induced damage in sapphire, *Physical Review B*, 51 (1995) 12194.
- [71] K. Atobe, M. Honda, N. Fukuoka, M. Okada, M. Nakagawa, F-type centers in neutron-irradiated AlN, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 (Regular Papers & Short Notes)*, 29 (1990) 150.
- [72] J.M. Maki, I. Makkonen, F. Tuomisto, A. Karjalainen, S. Suihkonen, J. Raïsaïnen, T.Y. Chemekova, Y.N. Makarov, Identification of the VAl-ON defect complex in AlN single crystals, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 84 (2011) 081204.
- [73] R. Collazo, J. Xie, B.E. Gaddy, Z. Bryan, R. Kirste, M. Hoffmann, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, T. Nagashima, Y. Kubota, T. Kinoshita, A. Koukitu, D.L. Irving, Z. Sitar, On the origin of the 265 nm absorption band in AlN bulk crystals, *Applied Physics Letters*, 100 (2012) 191914.
- [74] Q. Zhou, M.O. Manasreh, M. Pophristic, S. Guo, I.T. Ferguson, Observation of nitrogen vacancy in proton-irradiated Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 2901.
- [75] P. Boguslawski, E.L. Briggs, J. Bernholc, Native defects in gallium nitride, *Physical Review B*, 51 (1995) 17255.
- [76] Q. Zhou, M.O. Manasreh, Thermal annealing effect on nitrogen vacancy in proton-irradiated Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 2072-2074.
- [77] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, Evidence of ionization annealing upon helium-ion irradiation of pre-damaged fluorapatite, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 132 (1997) 447.

- [78] A. Colder, O. Marty, B. Canut, M. Levalois, P. Marie, X. Portier, S.M.M. Ramos, M. Toulemonde, Latent track formation in germanium irradiated with 20, 30 and 40 MeV fullerenes in the electronic regime, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 174 (2001) 491.
- [79] A. Kamarou, W. Wesch, E. Wendler, S. Klaumunzer, Damage formation and annealing in InP due to swift heavy ions, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 225 (2004) 129.
- [80] T. Som, O.P. Sinha, J. Ghatak, B. Satpati, D. Kanjilal, MeV heavy ion induced recrystallization of buried silicon nitride layer: role of energy loss processes, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 34912.
- [81] I.-T. Bae, W.J. Weber, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, Effect of ionization rates on dynamic recovery processes during electron-beam irradiation of 6H-SiC, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 121910.
- [82] A. Benyagoub, A. Audren, Mechanism of the swift heavy ion induced epitaxial recrystallization in predamaged silicon carbide, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 083516.
- [83] A. Dunlop, D. Lesueur, P. Legrand, H. Dammak, J. Dural, Effects induced by high electronic excitations in pure metals: A detailed study in iron, in, *Place of Publication: London, Ont., Canada. Country of Publication: Netherlands.*, pp. 330.
- [84] S.M. Evans, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G.A. Slack, S.B. Schujman, L.J. Schowalter, Electron paramagnetic resonance of a donor in aluminum nitride crystals, *Applied Physics Letters*, 88 (2006).
- [85] V.A. Soltamov, I.V. Ilyin, A.A. Soltamova, D.O. Tolmachev, E.N. Mokhov, P.G. Baranov, Identification of the deep-level defects in AlN single crystals: EPR and TL studies, *Diamond and Related Materials*, 20 (2011) 1085.
- [86] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *physica status solidi (b)*, 15 (1966) 627.
- [87] Ritter, D, Weiser, K, Suppression of interference fringes in absorption measurements on thin films, Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS, 1986.
- [88] R. Swanepoel, Determining refractive index and thickness of thin films from wavelength measurements only, *Journal of the Optical Society of America A (Optics and Image Science)*, 2 (1985) 1339.
- [89] W. Walukiewicz, J.W.A. III, K.M. Yu, Z. Liliental-Weber, J. Wu, S.X. Li, R.E. Jones, J.D. Denlinger, Structure and electronic properties of InN and In-rich group III-nitride alloys, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (2006) R83.
- [90] M. Brousseau, *Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs*, 1988.
- [91] J.M. Zhang, T. Ruf, M. Cardona, O. Ambacher, M. Stutzmann, J.M. Wagner, F. Bechstedt, Raman spectra of isotopic GaN, *Physical Review B (Condensed Matter)*, 56 (1997) 14399.
- [92] W. Pollard, Vibrational properties of amorphous GaN, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 283 (2001) 203.
- [93] K. Saarinen, T. Suski, I. Grzegory, D.C. Look, Ga vacancies in electron irradiated GaN: introduction, stability and temperature dependence of positron trapping, *Physica B: Condensed Matter*, 310 (2001) 77.
- [94] S.M.M. Ramos, N. Bonardi, B. Canut, S. Bouffard, S. Della-Negra, Damage creation in  $\hat{\Gamma}$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by MeV fullerene impacts, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 143 (1998) 319.
- [95] V.A. Skuratov, S.J. Zinkle, A.E. Efimov, K. Havancsak, Swift heavy ion-induced modification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO surfaces, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 203 (2003) 136.
- [96] V.A. Skuratov, in: *Conference Radiation effects in insulators*, 2013.
- [97] D.M. Follstaedt, A.K. Norman, P. Rossi, B.L. Doyle, F.D. McDaniel, E.M. Bringa, High-energy ion tracks in thin films, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 242 (2006) 79.
- [98] M. Ghidini, J.P. Nozières, D. Givord, A. Liénard, B. Gervais, E. Dooryhée, Structural analysis of ferromagnetic latent tracks in RCo<sub>2</sub> thin films (R = Y,Tm,Ce) by means of X-ray diffraction, *Nuclear*

- Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 107 (1996) 344.
- [99] M. Karlusic, S. Akcoltekin, O. Osmani, I. Monnet, H. Lebius, M. Jaksic, M. Schleberger, Energy threshold for the creation of nanodots on SrTiO<sub>3</sub> by swift heavy ions, *New Journal of Physics*, 12 (2010) 043009.
- [100] M. Toulemonde, G. Fuchs, N. Nguyen, F. Studer, D. Groult, Damage processes and magnetic field orientation in ferrimagnetic oxides Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> irradiated by high-energy heavy ions: a Mossbauer study, *Physical Review B (Condensed Matter)*, 35 (1987) 6560.
- [101] K. Baudin, A. Brunelle, M. Chabot, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Gardes, P. Hakansson, Y. Le Beyec, A. Billebaud, M. Fallavier, J. Remillieux, J.C. Poizat, J.P. Thomas, Energy loss by MeV carbon clusters and fullerene ions in solids, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, B94 (1994) 341.
- [102] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors, *Physical Review B*, 46 (1992) 14362.
- [103] C. Dufour, E. Paumier, M. Toulemonde, A transient thermodynamic model for track formation in amorphous metallic alloys, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 126 (1993) 119.
- [104] I.A. Baranov, Y.V. Martynenko, S.O. Tsepelevich, Y.N. Yavlinskii, Inelastic sputtering of solids by ions, *Soviet Physics Uspekhi*, 31 (1988) 1015.
- [105] J.C. Nipko, C.K. Loong, C.M. Balkas, R.F. Davis, Phonon density of states of bulk gallium nitride, *Applied Physics Letters*, 73 (1998) 34.
- [106] G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, J.W. Vandersande, The intrinsic thermal conductivity of AlN, *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, 48 (1987) 641.
- [107] V.I. Koshchenko, Y.K. Grinberg, A.F. Demidenko, Thermodynamic properties of AlN (5-2700K), GaP (5-1500K), and BP (5-800K), *Inorganic Materials*, 20 (1984) 1550.
- [108] E.K. Sichel, J.I. Pankove, Thermal conductivity of GaN, 25-360K, *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, 38 (1977) 330.
- [109] V.Y. Davydov, V.V. Emtsev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, V.D. Petrikov, V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, S.V. Ivanov, M.B. Smirnov, T. Inushima, Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN, *Applied Physics Letters*, 75 (1999) 3297-3299.
- [110] S. Krukowski, A. Witek, J. Adamczyk, J. Jun, M. Bockowski, I. Grzegory, B. Lucznik, G. Nowak, M. Wróblewski, A. Presz, S. Gierlotka, S. Stelmach, B. Palosz, S. Porowski, P. Zinn, Thermal properties of indium nitride, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59 (1998) 289.
- [111] A.P. Pathak, S. Dhamodaran, A. Dunlop, G. Jaskierowicz, S. Della Negra, Energetic cluster irradiation of InP, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 256 (2007) 229.
- [112] S. Adachi, *Handbook of Physical Properties of Semiconductors*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [113] W. Dietze, E. Doering, P. Glasow, W. Langheinrich, A. Ludsteck, H. Mader, A. Muhlbauer, W. Munch, H. Runge, L. Schleicher, *Technology of Si, Ge, and SiC / Technologie von Si, Ge und SiC*, Springer, 1983.
- [114] O. Madelung, U. Rossler, M. Schulz, Indium nitride (InN), density, melting point, thermodynamical parameters, vaporization, in: *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties*, Springer Berlin Heidelberg, 2002, pp. 1-4.
- [115] G. Szenes, Thermal spike analysis of ion-induced tracks in semiconductors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269 (2011) 2075.
- [116] G. Szenes, Comparison of two thermal spike models for ion-solid interaction, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 269 (2011) 174.
- [117] S. Klaumunzer, Thermal-Spike Models for Ion Track Physics: A Critical Examination, *Mat. Pys. Medd.*, 52 (2006) 293.

- [118] A. Kabir, A. Meftah, J.P. Stoquert, M. Toulemonde, I. Monnet, Amorphization of sapphire induced by swift heavy ions: A two step process, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 266 (2008) 2976.
- [119] T. Aruga, Y. Katano, T. Ohmichi, S. Okayasu, Y. Kazumata, Amorphization behaviors in polycrystalline alumina irradiated with energetic iodine ions, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 166 (2000) 913.
- [120] T. Nogaret, C. Robertson, D. Rodney, Atomic-scale plasticity in the presence of Frank loops, Philosophical Magazine, 87 (2007) 945.
- [121] S.L. King, M.L. Jenkins, M.A. Kirk, C.A. English, Weak-beam imaging of dissociated dislocations in HVEM-irradiated Fe-Ni-Cr alloys, Journal of Nuclear Materials, 205 (1993) 467.
- [122] Decamps, B, Cherns, D, Condat, M, The climb of dissociated dislocations in a quenched Cu-13.43 at. % Al alloy, *Anglais*, 48 (1983).
- [123] Veysiere, P, Westmacott, H. K, In situ observations of partial dislocation climb in Ni[3]Al, *Anglais*, 53 (1986).
- [124] Cherns, D, Feuillet, G, The mechanism of dislocation climb in GaAs under electron irradiation, *Anglais*, 51 (1985).
- [125] J.L. Martin, Dislocations et plasticité des cristaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2000.
- [126] B. Devincere, Études de la plasticité des solides cristallins par dynamique des dislocations à l'échelle mésoscopique, in, Université Paris XI-Orsay, 2005.
- [127] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove, R.L. Jones, R.J. Molnar, Defect Donor and Acceptor in GaN, Physical Review Letters, 79 (1997) 2273.
- [128] H.Y. Xiao, G. Fei, X.T. Zu, W.J. Weber, Threshold displacement energy in GaN: Ab initio molecular dynamics study, Journal of Applied Physics, 105 (2009) 123527.
- [129] <http://www.crhea.cnrs.fr/crhea/cours/met.pdf>, in.
- [130] D.B.A. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science., Springer, 1996.
- [131] D. Pons, A. Mircea, J. Bourgoïn, An annealing study of electron irradiation-induced defects in GaAs, Journal of Applied Physics, 51 (1980) 4150-4157.
- [132] [http://www.raman.univ-lyon1.fr/spip.php?article145&var\\_recherche=raman](http://www.raman.univ-lyon1.fr/spip.php?article145&var_recherche=raman), in.
- [133] <http://www.ifremer.fr/ic/fr/raman.htm>, in.
- [134] P. Perlin, J. Camassel, W. Knap, T. Taliercio, J.C. Chervin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, INVESTIGATION OF LONGITUDINAL-OPTICAL PHONON-PLASMON COUPLED MODES IN HIGHLY CONDUCTING BULK GAN, Applied physics letters, 67 (1995) 3.
- [135] M. Katsikini, K. Papagelis, E.C. Paloura, S. Ves, Raman study of Mg, Si, O, and N implanted GaN, Journal of applied physics, 94 (2003) 6.
- [136] W. Limmer, W. Ritter, R. Sauer, B. Mensching, C. Liu, B. Rauschenbach, Raman scattering in ion-implanted GaN, Applied Physics Letters, 72 (1998) 2589.
- [137] J.M. Zhang, T. Ruf, M. Cardona, O. Ambacher, M. Stutzmann, J.M. Wagner, F. Bechstedt, Raman spectra of isotopic GaN, Physical Review B, 56 (1997) 14399.
- [138] C. Kisielowski, J. Kruger, S. Ruvimov, T. Suski, J.W. Ager, III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E.R. Weber, M.D. Bremser, R.F. Davis, Strain-related phenomena in GaN thin films, Physical Review B, 54 (1996) 17745.
- [139] V.Y. Davydov, Y.E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, R.A. Evarestov, Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN, Physical Review B, 58 (1998) 12899.
- [140] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies, Springer, 1999.
- [141] P.G. Coleman, Positron Beams and Their Applications, World Scientific, 2000.







## **Irradiation par des ions de grande énergie de semiconducteurs III-N (AlN, GaN, InN) : création de défauts ponctuels et étendus.**

### **Résumé**

Les matériaux semiconducteurs III-N (AlN, GaN, InN) présentent des propriétés intéressantes pour la micro et l'opto-électronique. Ils peuvent être soumis à différents types d'irradiation dans une large gamme d'énergie de projectile.

Dans l'AlN, initialement considéré insensible aux excitations électroniques ( $S_e$ ), nous avons mis en évidence une synergie inédite entre  $S_e$  et les chocs nucléaires ( $S_n$ ) pour la création de défauts absorbants à 4.7 eV. Par ailleurs, un autre effet du  $S_e$  est mis en évidence dans l'AlN : les dislocations vis subissent, sous l'effet du  $S_e$ , une montée aux fortes fluences d'irradiation.

Dans le GaN, deux mécanismes de création peuvent être à l'origine des défauts absorbants à 2.8 eV : une synergie entre  $S_e$  et  $S_n$ , ou une création uniquement due à  $S_n$  mais avec un fort effet de la taille des cascades de déplacement.

L'étude, par MET, des effets de  $S_e$  dans les trois matériaux, montre un comportement très différent d'un matériau à l'autre bien qu'ils appartiennent à la même famille des nitrures avec la même structure atomique. Sous irradiation aux ions monoatomiques (vitesse entre 0.4 et 5 MeV/u), tandis que l'on observe des traces discontinues dans le GaN et l'InN, aucune trace n'est observée dans l'AlN avec le plus fort pouvoir d'arrêt électronique (33 keV/nm). Il faut des fullerènes pour observer des traces dans l'AlN. Le modèle de la pointe thermique inélastique a permis de calculer les énergies nécessaires pour produire des traces dans l'AlN, le GaN et l'InN, elles sont respectivement de 4.2 eV/atome, 1.5 eV/atome et 0.8 eV/atome.

Cette différence de sensibilité aux effets de  $S_e$ , se retrouve également aux fortes fluences d'irradiation.

## **High energy ion irradiated III-N semiconductors (AlN, GaN, InN): study of point defect and extended defect creation**

### **Abstract**

Nitride semiconductors III-N (AlN, GaN, InN) have interesting properties for micro-and opto-electronic applications. In use, they may be subjected to different types of radiation in a wide range of energy.

In AlN, initially considered insensitive to electronic excitations ( $S_e$ ), we have demonstrated a novel type of synergy between  $S_e$  and nuclear collisions ( $S_n$ ) for the creation of defects absorbing at 4.7 eV. In addition, another effect of  $S_e$  is highlighted in AlN: climb of screw dislocations under the influence of  $S_e$ , at high fluence.

In GaN, two mechanisms can explain the creation of defects absorbing at 2.8 eV: a synergy between  $S_e$  and  $S_n$ , or a creation only due to  $S_n$  but with a strong effect of the size of displacement cascades.

The study, by TEM, of the effects of  $S_e$  in the three materials, exhibits behaviors highly dependent on the material while they all belong to the same family with the same atomic structure. Under monoatomic ion irradiations (velocity between 0.4 and 5 MeV/u), while discontinuous tracks are observed in GaN and InN, no track is observed in AlN with the highest electronic stopping power (33 keV/nm). Only fullerene clusters produce tracks in AlN. The inelastic thermal spike model was used to calculate the energies required to produce track in AlN, GaN and InN, they are 4.2 eV/atom, 1.5 eV/atom and 0.8 eV/atom, respectively. This sensitivity difference according to  $S_e$ , also occurs at high fluence.

### **Mots clés**

Irradiation, ions lourds rapides, semiconducteurs, nitrures, AlN, GAN, InN, microscopie électronique en transmission (MET), trace d'ion, dislocation, absorption optique, défauts ponctuels.