



HAL
open science

Dopage de couches de GaN sur substrat silicium par implantation ionique

Aurélien Lardeau-Falcy

► **To cite this version:**

Aurélien Lardeau-Falcy. Dopage de couches de GaN sur substrat silicium par implantation ionique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAY024 . tel-01908693

HAL Id: tel-01908693

<https://theses.hal.science/tel-01908693v1>

Submitted on 30 Oct 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Aurélien LARDEAU-FALCY

Thèse dirigée par **Joël EYMERY** et co-encadrée par **Frédéric MAZEN**.

Préparée au sein du **CEA-LETI et DTSI**

dans l'**École Doctorale de physique de Grenoble**

Dopage de couches de GaN sur substrat silicium par implantation ionique

Thèse soutenue publiquement le **13 juillet 2018**

Devant le jury composé de :

M. Thierry BARON

Directeur de recherche, CNRS - LTM, Grenoble, Président du jury

M. Esidor NTSOENZOK

Professeur, Université d'Orléans, Orléans, Rapporteur

M. Farid MEDJDOUB

Chargé de recherche, CNRS-IEMN, Lille, Rapporteur

M. Frédéric MORANCHO

Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse, Examineur

M. Joël EYMERY

Ingénieur-chercheur, CEA-INAC, Grenoble, Directeur de thèse

M. Frédéric MAZEN

Ingénieur-chercheur, CEA-LETI, Grenoble, Encadrant





Table des matières

Remerciement :	7
Introduction générale :	9
Chapitre 1 : Dopage du GaN par implantation ionique	13
1 Le GaN dans l'électronique actuelle	13
1.1 Les applications en microélectronique du GaN.....	13
1.1.a Optoélectronique.....	13
1.1.b Electronique de puissance	14
1.2 Intérêt de l'implantation ionique dans les dispositifs à base de GaN	17
2 Propriétés physiques et croissance	18
2.1 Structure cristalline	18
2.2 La croissance du GaN.....	19
2.2.a Techniques de croissance du GaN	19
2.2.b Influence du substrat	21
3 Dopage et compensation dans le GaN.....	23
3.1 Activation du dopant dans un semi-conducteur	24
3.1.a Intégration du dopant dans la maille	24
3.1.b Activation du dopant	25
3.2 Les dopants du GaN.....	28
3.2.a Dopage n	28
3.2.b Dopage p	29
3.3 Défauts et impuretés post-épitaxie du GaN.....	32
3.3.a Défauts de croissance	32
3.3.b Les impuretés dans le GaN post-épitaxie	33
4 L'implantation dans le GaN	34
4.1 Généralités sur l'implantation ionique dans le GaN	35
4.1.a Principes de base de l'implantation ionique.....	35
4.1.b Endommagement de la maille pendant l'implantation.....	37
4.1.c Evolution de la défektivité en recuit	39
4.2 Endommagement et protection du GaN pendant les traitements thermiques.....	41
4.2.a Instabilité du GaN à haute température	41

4.2.b	<i>Couche de protection pour le traitement thermique</i>	42
4.3	Activation de Si implanté :.....	44
4.4	Activation du Mg implanté.....	45
Conclusion		48
Références :.....		50
Chapitre 2 : Couche protectrice et recuit du GaN		59
1	Protocole expérimental.....	60
1.1	Description de la structure des échantillons de GaN sur Si (111).....	60
1.2	Conditions de recuit	61
2	Protection de la surface du GaN pendant le traitement thermique	61
2.1	Protection par dépôt de couches déposées ex-situ	62
2.1.a	<i>Protection basée sur un dépôt de Si_3N_4 ou SiO_2</i>	62
2.1.b	<i>Introduction d'une couche d'AlN dans la protection</i>	64
2.2	Intégration de couches AlN, AlGaIn et SiN_x déposées in-situ dans la couche de protection ..	66
2.2.a	<i>Choix des matériaux de la couche de protection in-situ</i> :.....	66
2.2.b	<i>Tenue en recuit</i>	70
2.2.c	<i>Diffusion depuis les couches de protection</i>	71
2.3	Discussion	72
3	Techniques de retrait :	74
3.1	Gravure par ions réactifs (RIE).....	75
3.2	Gravure par faisceau d'ions (IBE)	76
3.3	Gravure chimique:.....	78
3.4	Conclusion sur les essais de gravure des couches de protection.....	79
4	Impact de l'implantation sur la tenue de la protection	79
4.1	Protocole expérimental des procédé d'implantation ionique	79
4.1.a	<i>Intégration de l'implantation ionique dans la production des échantillons</i>	79
4.1.b	<i>Protocole d'implantation</i>	80
4.2	Influence de l'implantation sur l'efficacité des couches de protection	82
Conclusion:		85
Références :.....		86
Chapitre 3 : Evolution en température de l'endommagement du GaN implanté		89

1	Caractérisation du GaN implanté par photoluminescence.....	89
1.1	Généralités sur la photoluminescence du GaN.....	89
1.2	Spectres de luminescence du GaN.....	92
1.2.a	<i>GaN non dopé</i>	92
1.2.b	<i>GaN dopé Mg</i>	93
1.3	Protocole expérimental.....	94
1.4	Luminescence d'échantillons implantés.....	97
1.4.a	<i>Interférences de Fabry-Pérot</i>	97
1.4.b	<i>Identification des pics caractéristiques d'échantillons implantés Mg par comparaison avec l'implantation de Si et de Ne</i>	99
1.4.c	<i>Evolution de la luminescence au cours du procédé d'activation des dopants</i>	100
1.4.d	<i>Comparaison de la Photoluminescence d'échantillons dopés Mg par MOVPE et implantation</i>	101
2	Caractérisation du GaN implanté par diffraction des rayons X.....	102
2.1	Présentation de la technique.....	102
2.2	Caractéristiques des échantillons étudiés.....	104
2.2.a	<i>Variation de la déformation sur un wafer</i>	104
2.2.b	<i>Mesure XRD d'un échantillon implanté</i>	105
3	Evolution de l'endommagement du GaN implanté avec la température de recuit.....	107
3.1	Etude systématique de l'évolution du GaN implanté en fonction de la température de recuit par caractérisation XRD et PL.....	108
3.2	Endommagement du GaN implanté après traitement thermique étudié par RBS et STEM.....	113
3.3	Discussion.....	117
4	Diffusion et agrégation du Mg pendant les traitements thermiques.....	118
4.1	Diffusion du dopant.....	119
4.2	Agrégation du Mg implanté pendant le recuit.....	120
4.3	Révélation de structures, par gravure, dans les échantillons implantés Mg et recuits.....	122
4.4	Discussion.....	125
	Conclusion.....	127
	Références.....	128
	Chapitre 4 : Voies technologiques pour l'activation du dopant.....	131
1	Evaluation de procédés d'implantation avancés pour le dopage p du GaN.....	131
1.1	Co-implantation d'azote et/ou d'hydrogène avec le magnésium.....	131

1.1.a	Co-implantation N	132
1.1.b	Co-implantation H et tri-implantation.....	134
1.1.c	Discussion	135
1.2	Implantation canalisée	135
1.3	Alternance Implantation/recuit.....	139
2	Recuits secondaires pour porter le GaN à très haute température	141
2.1	Recuits rapides	141
2.1.a	Présentation du recuit et des échantillons étudiés.....	141
2.1.b	Tenue des protections.....	142
2.1.c	Impact des recuits rapides sur l'endommagement du GaN implanté	144
2.2	Recuit laser	147
2.2.a	Présentation du procédé et des conditions expérimentales utilisées.....	147
2.2.b	Etat de surface post recuit laser	148
2.2.c	Discussion	152
2.3	Micro-onde	156
2.3.a	Présentation du recuit	156
2.3.b	Caractérisation des échantillons.....	156
	Conclusion	158
	Références.....	159
	Chapitre 5 : Vers la caractérisation électrique de couches de GaN dopées par implantation.....	161
1	Description des méthodes de caractérisation utilisées	161
1.1	Profil de mesure C-V par gravure électrochimique.....	161
1.2	Mesures 4 pointes	162
1.2.a	Mesure colinéaire	162
1.2.b	Mesure Van der Pauw et effet hall.....	163
2	Caractérisation électrique de couche de GaN dopées.....	166
2.1	Dopage n par implantation de Si.....	166
2.2	Dopage p en Mg obtenu lors de la croissance épitaxiale.....	170
	Conclusion :	171
	Références :	172
	Conclusion générale et perspectives:	175

Remerciement :

La thèse est une sorte de chaîne de montagne qu'il faut gravir. Ce trail émotionnel de 3 ans est parsemé de sommets et de vallées plus ou moins profondes et les cols ne sont pas toujours faciles à trouver. Heureusement, pour ma part, j'ai rencontré sur le chemin des gens qui ont pu m'accompagner et m'aider à progresser parfois au travers du blizzard. Ce n'est qu'à la fin, après avoir passé la ligne d'arrivée et au moment d'écrire ces pages du manuscrit, qui sont les plus personnelles, que je peux enfin vous dire Merci avec un grand M.

Tous d'abord, je tiens à remercier mes encadrants, Fred et Joël qui ont su me pousser tout au long de la thèse à progresser. Fred, tu as toujours été là pour me remotiver et m'aider à trouver des solutions quand je peinais à avancer. Joël, j'ai vraiment apprécié les discussions scientifiques sur les résultats et ton intérêt pour ce que je faisais quand je venais te trouver. Un de mes principaux regrets est peut-être de ne pas être venu te trouver plus souvent car je ressortais à chaque fois enrichi et remotivé de ces entretiens.

D'autres personnes que je tiens à remercier sont les SSURFeurs et SSURFeuses auprès desquelles j'ai passé 3 années très enrichissantes dans le meilleur environnement de travail possible. Joël plus spécialement, merci de ton aide et de ton soutien. Nos discussions autour d'un café ou d'un tableau vont me manquer et c'est en partie grâce à toi que j'ai aussi bien supporté la dernière année. Continue comme ça gadjo ! Tu gères ! Je tiens particulièrement à remercier les membres du bureau et IBS, Flo, Manu, Chaton, Sylvia, FX, Tonton, Kevin ! Vous avez été un soutien précieux ! Fred, merci de m'avoir fait découvrir plein de choses autour du vin ! On se boit une bouteille quand tu veux ! J'ai aussi une pensée particulière pour Marianne sans qui cette thèse ne serait pas allée aussi loin. Ce manuscrit te doit beaucoup ! Courage pour la suite avec le GaN et le nouveau thésard ! Je tiens aussi à remercier tous les ceux qui ont pu m'apporter leur expérience scientifique, Névine et Christophe de la PFNC, Erwan, Yaya, Jérôme, Sylvie...

La présence d'autres thésards a aussi été essentielle et c'est notamment auprès de ces derniers que j'ai pu créer des amitiés qui sont allées au-delà du travail ! Romain, Jérôme, Mickael, Marwan, Léa, Joris, Rémy, Alexandra, la Team GaN/GANEX, merci ! Même si ils n'étaient pas thésard, je rajoute aussi à cette liste Gaetan et Laurent que j'ai connu grâce à leur passage au SSURF !!

Le travail était une part importante de ma vie grenobloise mais ce sont les amis que je me suis fait pendant ces années qui en ont composés la colonne vertébrale. Outre ceux déjà cités, je pense à ceux que j'ai connu grâce à la thèse comme Damien, Aurore, Jocelyn, Rémi, Geoffrey, Seb... Mais aussi à ceux qui n'avaient (quasiment) rien à voir avec et qui aiment autant que moi un bon jeu de société bien compliqué de derrière les fagots. Du coup merci Thomas, Elodie, Oliv, Pilou, Olivier, Céline... Une pensée spéciale à Frousse, Cedric et Elora ! Je n'oublie pas non plus les proches qui m'ont soutenus de loin, Florent, Floris, Micka, Josh et plus généralement les amis de Haute Savoie, de Lille, de Singapour !

Enfin je tiens à remercier mes proches sans qui je n'en serais sûrement pas là. Je pense évidemment à Aleks qui m'a beaucoup aidé pour arriver à apporter le point final à ce manuscrit par son soutien et sa compréhension. Je veux aussi remercier mes cousins Capu, Jérem, Titi, Nono et Aliénor ainsi que George

Remerciement :

et Dominique qui m'ont toujours accueilli et soutenu. Et enfin et surtout mes parents. Papa, tu as été et tu restes un vrai modèle pour et merci d'avoir tenu bon malgré les difficultés et de m'avoir toujours présenté un exemple de l'homme que je peux et veux aspirer à être. Maman, je pense que tu serais fière de moi, comme tu as toujours voulu me le faire comprendre. Je vais poursuivre sur la voie que tu m'as montrée par l'exemple et garder comme objectif d'être une bonne personne. Merci pour tout, cette thèse est pour toi...

Sur ce, comme on dit par chez moi, A'rvî pâ et à bientôt !!

Introduction générale :

Le développement des technologies basées sur l'utilisation de matériaux III-N connaît un fort engouement depuis deux décennies. Ces matériaux possèdent des propriétés intrinsèques remarquables qui leur permettent de trouver un champ d'application très large allant de l'optoélectronique à l'électronique de puissance. Le cœur du marché des applications des III-N est porté par le développement des diodes électroluminescentes (LED pour l'anglais « Light Emitting Diode »). Les énergies d'émission à température ambiante variées des composés III-N, allant de 0,7 eV pour l'InN jusqu'à 6,2 eV pour l'AlN en passant par 3,39 eV pour le GaN, permettent théoriquement d'obtenir des LED couvrant l'ensemble du spectre visible, allant de l'UV jusqu'au proche infrarouge. Le développement de ces LED a connu un tournant au début des années 90 avec la démonstration de la première LED bleue. Son apparition a permis le développement de nouvelles technologies telles que, par exemple, le laser bleu pour le « Blu-ray » mais la vraie révolution se trouve dans le domaine de l'éclairage. En effet, cette émission à 405 nm a permis le développement de LED blanches présentant d'indéniables avantages au niveau de leur durée de vie, de leur faible consommation énergétique ou de leur compacité par rapport aux systèmes d'éclairage traditionnels. L'électronique de puissance à base de III-N est restée pour le moment relativement en retrait par rapport à l'engouement massif des applications optoélectroniques. Cependant, avec les limitations des technologies silicium qui se font de plus en plus sentir, on rencontre aujourd'hui un intérêt accru pour mettre à profit les propriétés exceptionnelles de bande interdite et de fort champ électrique de claquage du GaN (200 V/ μm) pour les applications haute fréquence et haute puissance. Des composants particulièrement performants sont ainsi envisagés comme des diodes de redressement Schottky (600-1200 V) ou des transistors à haute mobilité électronique (HEMT pour l'anglais « High Electron Mobility Transistor ») permettant de supporter des puissances largement supérieures à celles de la filière silicium et des fréquences de coupure allant jusqu'à 100 GHz. Ainsi, les promesses des dispositifs à base de GaN en font un secteur très dynamique, en particulier avec la nécessité de dispositifs d'électronique de puissance performant pour le développement des énergies renouvelables (onduleur solaire...) ou pour proposer des alternatives répondant aux problématiques d'économie d'énergie (batteries, voitures...) mais aussi avec l'avènement de l'ère de la communication massive rapide à longue distance (5G, satellites...).

On voit donc que les technologies à base de GaN répondent à de multiples enjeux stratégiques allant de la communication aux économies d'énergies. Cependant, l'évolution du marché et des technologies GaN est freinée par un problème de disponibilité du matériau. En effet, même si des progrès ont été effectués dans les deux dernières décennies, il reste compliqué de produire des substrats natifs à des prix et des diamètres compatibles avec une production industrielle. L'utilisation de substrats en saphir pour l'hétéroépitaxie du GaN a permis de contourner cette difficulté pour le moment. La faible concentration de dislocation des couches de GaN sur saphir a notamment permis le développement exponentiel du marché des dispositifs optoélectroniques à base de matériaux III-V (LED, laser,...). Cependant, devant l'augmentation de la demande et la volonté de réduire les coûts, l'utilisation du substrat silicium est devenue une option de plus en plus attractive. Ce dernier est moins cher, disponible

en grands diamètres et l'amélioration de la qualité des couches de GaN sur Si en font une alternative de plus en plus sérieuse au saphir. D'autre part, il présente l'intérêt de présenter une meilleure conduction thermique que le saphir ce qui permet aujourd'hui le développement de dispositifs industrialisables à base de GaN pour les applications haute puissance/haute fréquence. Tous ces avantages expliquent l'engouement et les efforts fournis dans le développement du « GaN-sur-Si ». Néanmoins, la filière en est encore à ses débuts et l'utilisation du GaN pour la fabrication de composants soulève des problématiques pour certaines briques technologiques encore mal explorées et/ou difficiles à appréhender.

Le dopage par implantation ionique est un procédé standard dans les technologies silicium. Son application aux dispositifs à base de GaN débloquerait et/ou faciliterait le développement d'architectures plus complexes en permettant la création de poches dopées localisées. L'application de ce procédé aux technologies GaN est le sujet d'études multiples depuis plusieurs décennies, cependant le manque de méthodes de caractérisation fiables et les propriétés intrinsèques du matériau apportent une complexité supplémentaire. Ce constat est particulièrement sensible pour le dopage p par implantation de Mg. En effet, le GaN présente un dopage intrinsèque de type n et induit une forte énergie d'ionisation pour les accepteurs. Cela signifie qu'à température ambiante, seuls quelques pourcents de la concentration d'accepteurs seront actifs électriquement. Il faut aussi souligner que le GaN est instable pour des températures supérieures à 850 °C, or l'activation du Mg introduit par implantation nécessite un recuit à très haute température (>1250 °C). Le traitement à haut budget thermique des couches de GaN implantées est donc difficile à mettre en place. Récemment, des procédés d'activation innovants ont été proposés. Ils ont permis d'obtenir des couches de GaN p actives électriquement ce qui a participé à la relance de l'intérêt pour le sujet. Il reste néanmoins de larges zones d'ombre concernant l'évolution de la couche et du dopant introduit pendant les recuits et le procédé n'a pas encore été utilisé avec succès pour le traitement de couches de GaN sur Si.

C'est dans ce contexte qu'un sujet portant sur le dopage par implantation ionique de couches de GaN sur substrat silicium a été proposé par le CEA LETI en 2015. Le financement de cette thèse a partiellement été supporté par le laboratoire d'excellence GANEX. L'objectif de ce travail était d'implémenter le procédé au sein du laboratoire avec un accent porté sur le dopage p par implantation de Mg. Il fallait pour cela identifier les enjeux et problématiques de l'implantation dans le GaN, mettre en place les procédés (ou partenariats) clefs permettant de répondre au mieux aux défis que présente l'implantation dans le GaN et étudier les couches implantées. Ce travail de thèse était donc largement exploratoire et nous en présentons les résultats dans ce manuscrit.

Ainsi, nous débiterons dans le premier chapitre par une réflexion assez large autour du GaN, de ses propriétés et de ses applications. Nous affinerons au fur et à mesure du chapitre notre réflexion en nous focalisant sur les méthodes de croissance puis plus spécifiquement sur les principales problématiques liées au dopage du GaN. Enfin, nous nous pencherons sur les problématiques rajoutées par l'introduction de l'implantation dans le procédé de dopage. Nous verrons que les défauts engendrés par l'implantation doivent être corrigés pendant le recuit d'activation et que ce dernier présente aussi un certain nombre de contraintes. Enfin nous présenterons l'état de l'art autour de l'étude de l'activation

du dopant implanté dans le GaN. Ce travail de réflexion nous a permis d'identifier les étapes clés de ce travail de thèse.

La première est le développement d'une couche de protection pendant les recuits pour le GaN implanté. Le deuxième chapitre portera donc sur le développement de cette encapsulation. Nous présenterons les différentes pistes que nous avons pu explorer et les couches déposées *in-situ* vers lesquelles nous nous sommes finalement tournés. Ces couches étant initialement destinées à être retirées une fois le traitement terminé, quelques options pour effectuer ce retrait seront présentées. Nous présenterons enfin comment nous avons intégré l'implantation dans la production des échantillons et nous illustrerons au passage l'impact du procédé d'implantation ionique sur la stabilité de ces couches d'encapsulation. Le développement de ces couches de protection était une étape nécessaire afin de débloquent l'étude à proprement parler du procédé d'activation du Mg implanté.

Le troisième chapitre portera sur l'étude du comportement de la couche implantée pendant la première étape du recuit d'activation : un recuit « conventionnel » avec des rampes lentes (<10 °C/min) pendant de longues durées (1 h) à des températures en dessous de 1100 °C. Ce recuit sera aussi appelé recuit « primaire » par la suite. Les principales méthodes de caractérisation utilisées pendant la thèse y seront présentées. Nous verrons notamment comment nous avons effectué la caractérisation de nos échantillons sur un banc de μ -PL (micro PhotoLuminescence) et par mesure XRD (de l'anglais « X-Ray Diffraction »). Nous étudierons ensuite l'évolution de la couche implantée en fonction de la température de recuit en analysant les cinétiques de guérison et en soulignant la nécessité d'effectuer des recuits à plus haute température. Finalement une étude plus approfondie de l'endommagement de la couche et du profil de dopant après cette première étape de recuit conclura cette partie en illustrant, notamment des problématiques de diffusion et de clusterisation du Mg.

Les traitements présentés dans le chapitre précédent ne sont pas suffisants pour obtenir une activation du Mg implanté. Le chapitre quatre est consacré à l'étude de voies technologiques pour obtenir cette activation. Pour cela nous avons commencé par étudier des options permettant de limiter la formation de défauts pendant l'implantation et/ou d'optimiser l'intégration du dopant après recuit. Les résultats de ces études seront suivis par l'analyse de plusieurs recuits secondaires dont l'objectif est de finaliser la correction de la maille et l'activation du dopant implanté. Ces recuits sont des traitements qui visent à maximiser la température atteinte par la couche implantée tout en limitant l'impact et les dégradations sur l'ensemble de l'empilement composant nos échantillons.

Enfin, le chapitre cinq présentera la mise en place et l'évaluation de méthodes de caractérisation de couches de GaN dopées au sein du CEA-LETI. Après un descriptif des méthodes de caractérisation utilisées, nous présenterons le résultat de mesures électriques effectuées sur des couches dopées par implantation et par épitaxie afin d'évaluer la fiabilité des mesures.

Un bilan de l'ensemble de cette étude conclura ce manuscrit. Celui-ci permettra de mettre en valeur les contributions et les enseignements apportés par ce travail de thèse. Il soulignera les pistes les plus prometteuses qui auront été identifiées tout en donnant des perspectives pour la poursuite des recherches.



Chapitre 1 : Dopage du GaN par implantation ionique

Ce chapitre présente le contexte et l'objet de cette étude. Nous allons commencer par présenter les principales applications en électronique qui motivent le développement des technologies à base de GaN et nous discuterons de l'intérêt de l'implantation ionique pour les dispositifs de puissance. Nous décrirons ensuite les caractéristiques fondamentales de ce matériau et sa technique d'élaboration. Les spécificités du dopage du GaN seront ensuite présentées en identifiant les dopants utilisés et leurs mécanismes spécifiques d'activation ou de compensation. Finalement nous nous concentrerons sur les enjeux et problématiques particuliers liés à l'utilisation de l'implantation ionique pour le dopage p du GaN. Ceci nous permettra de mettre en évidence l'intérêt des travaux présentés dans cette étude.

1 Le GaN dans l'électronique actuelle

1.1 Les applications en microélectronique du GaN

Le Nitrure de Gallium (GaN) est un semi-conducteur à grand gap direct appartenant à la famille des III-N. Nous allons voir dans cette partie que le développement des technologies à base de GaN est en plein essor et répond à des enjeux clés dans un grand panel de domaines, allant de l'optoélectronique jusqu'à l'électronique de puissance.

1.1.a *Optoélectronique*

Ces dernières décennies le marché de la diode électroluminescente (DEL ou LED pour l'anglais « Light Emitting Diode ») a explosé. En effet, avec le développement de plus en plus rapide de nouvelles technologies nécessitant des écrans comme les smartphones, les montres intelligentes ou la recherche de méthodes d'éclairage plus économes en énergie, le marché global de la LED aurait atteint près de 26 milliards de dollars en 2016 et on s'attend à ce qu'il dépasse les 50 milliards d'ici 2022 [1]. Le développement des LED à base de GaN et de nitrure est l'un des principaux moteurs de ce développement. En effet, le GaN peut être combiné avec l'AlN et l'InN afin de former une large panoplie de composés ternaires et quaternaires, dont les bandes interdites couvrent une large gamme d'énergie comme on peut le voir sur la Figure 1. Cela permet de produire notamment des LED ou lasers émettant des longueurs d'ondes allant du proche infrarouge jusqu'à l'ultraviolet en passant par le visible [2].

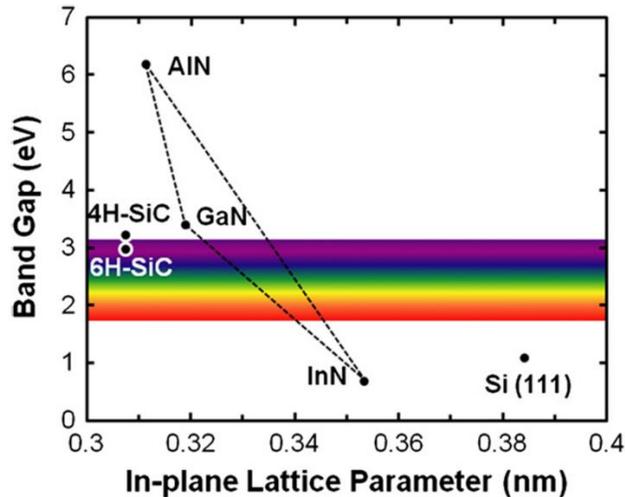


Figure 1 : Bande interdite et paramètre de maille de différents semi-conducteurs [3].

Les premières LED à base de GaN émettant dans le rouge ou le vert ont été mises au point dès les années 50 mais les chercheurs ont eu de grandes difficultés pour réussir à obtenir des LED émettant dans le bleu. Il a fallu attendre 1991 et la démonstration de la première LED bleue émettant à température ambiante à base de GaN dopé Mg par Amano et al. [4]. Cette découverte a révolutionné le marché de la LED à base de GaN. En effet, outre ses applications dans le domaine de la santé comme la stérilisation de l'eau, elle a ouvert la voie au développement des LEDs blanches, adaptées aux applications d'éclairages, qui permettra de réduire considérablement la consommation globale d'électricité, et au laser bleu, déjà utilisé dans les technologies Blu-Ray. Elle vaudra à Amano, Akasaki et Nakamura le prix Nobel de physique en 2014 et ce succès explique en grande partie pourquoi le marché de la LED constitue aujourd'hui le principal marché du GaN.

1.1.b Electronique de puissance

L'électronique de puissance est un autre marché très prometteur pour les technologies à base de GaN. En effet, pour ces dispositifs, la tendance actuelle est à l'augmentation de la puissance et de la fréquence de travail des composants, ce qui pose des problèmes de refroidissement ou de champ électrique critique avec les technologies silicium couramment utilisées. Comme on peut le voir sur la Figure 2 qui compare des caractéristiques clés pour la réalisation de composants pour les applications haute fréquence/haute puissance du Si, du GaN et du SiC (Carbure de silicium). Le schéma met clairement en évidence la supériorité du GaN et du SiC ce qui explique pourquoi on les considère aujourd'hui comme les héritiers du silicium pour ce type d'application. On présente souvent ces deux matériaux comme étant en compétition mais cette affirmation n'est vraie que pour une gamme de tension entre 600 et 900 V. Sinon les applications du GaN et du SiC sont au contraire complémentaires. En effet, en l'état actuel, le GaN pourrait permettre le développement de dispositifs de puissance à des tarifs compétitifs grâce au développement de la filière GaN-sur-Si pour des gammes de tension allant jusqu'à 600-650 V alors que le SiC, même s'il est plus coûteux, reste le meilleur choix au-delà de 1200 V. Le GaN est donc en compétition avec les structures Si de type MOSFET (de l'anglais « Metal Oxyde

Semiconductor Field Effect Transistor ») à super jonction alors que le SiC est plutôt en compétition avec les IGBT (de l'anglais « Insulate Gate Bipolar Transistor ») [5]–[8].

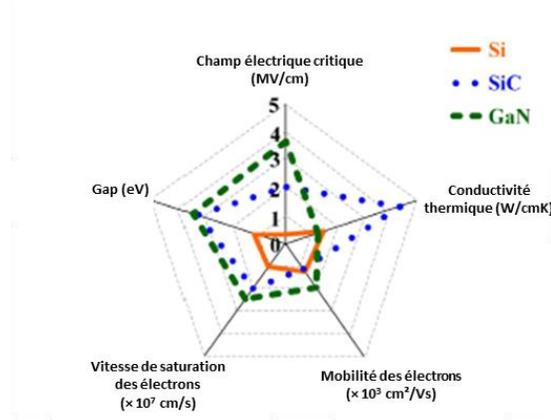


Figure 2 : Comparaison des propriétés du GaN, du Si et SiC (Adapté de [7]).

Les dispositifs de puissance à base de GaN sont variés allant des diodes (Schottky, p-n) aux transistors HEMTs (de l'anglais « High Electron Mobility Transistors ») aussi appelés HFET (de l'anglais « Heterojunction Field-Effect Transistor ») dont on peut voir un exemple sur la Figure 3.a. La structure de base d'un de ces transistors y est présentée. Cette dernière utilise une propriété particulière propre à l'hétérojonction AlGaN/GaN. Comme on le verra dans la suite, la différence d'électronégativité des atomes de Ga et de N crée une polarisation interne dans le cristal de GaN ainsi que dans les composés AlGaN. Lors de l'hétéroépitaxie d'AlGaN sur GaN, la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux provoque une mise en contrainte de l'AlGaN, ce qui induit une polarisation piézoélectrique supplémentaire. Ces effets de polarisation vont provoquer l'accumulation d'électrons à l'interface AlGaN/GaN comme on peut le voir sur le diagramme de bande en Figure 3.b. Cette accumulation de porteurs confinés est appelée 2DEG (de l'anglais « Two Dimensional Electron Gas ») et permet le passage du courant [9], [10]. Dans ce canal de conduction, les valeurs théoriques de la densité de porteur et de la mobilité sont respectivement de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} et $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et la résistance carré de $310 \Omega/\square$ [9]. Les propriétés de ce 2DEG en font ainsi la pierre angulaire du design des transistors à base de GaN qui sont adaptés pour travailler dans une large gamme de fréquence et de puissance comme présenté sur la Figure 4.a. Des exemples plus détaillés peuvent être trouvés dans une revue récente sur le sujet [7].

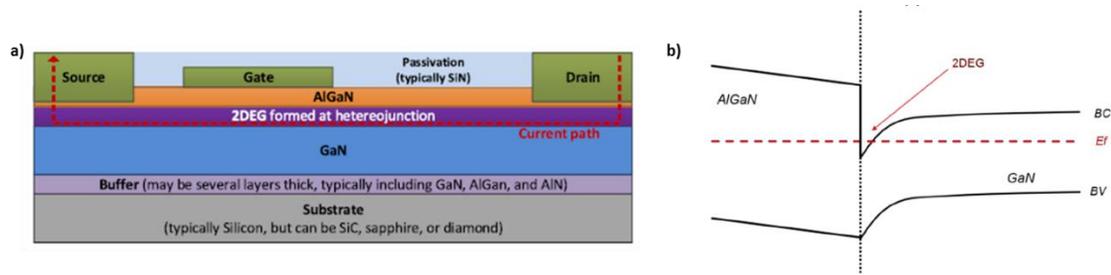


Figure 3 : a) Description basique d'une structure HFET latérale [7] et b) digramme de bande au niveau d'une hétérojonction AlGaIn/GaN.

Ainsi, les applications des dispositifs à base de GaN s'étendent sur une gamme de puissances et de fréquences inégalée par les autres matériaux (Figure 4.a) ce qui se traduit par une gamme toute aussi large d'applications. Au niveau des applications RF, comme on peut le voir sur la Figure 4.b, on peut retrouver le GaN dans tous les domaines, de la communication sans fil à la diffusion de données (satellites, télévision...) en passant par la défense (radar...), principalement au niveau des amplificateurs de puissance. Le développement de la filière GaN-sur-Si n'en étant qu'à ses débuts, les applications pour la puissance se concentrent pour le moment principalement sur les basses et moyennes tensions (alimentations, onduleurs solaires, système de contrôle de moteurs...) mais l'amélioration des performances des dispositifs et la réduction des coûts par rapport au SiC laissent une grande marge d'évolution au marché (éoliennes, trains, bateaux...). Les promesses des technologies à base de GaN en font donc un secteur très dynamique et en plein développement, en particulier avec les politiques actuelles d'économie d'énergie, de développement des énergies renouvelables ou encore l'arrivée de la 5G. Ce dynamisme est renforcé par les perspectives de diminution des coûts avec le développement des filières de GaN sur substrat Si. Ainsi, on prévoit une forte croissance du marché de la puissance du GaN, s'élevant en 2017 à environ 400 millions de dollars et qui pourrait atteindre les 1,3 à 1,8 milliards d'ici 2023 [11], [12].

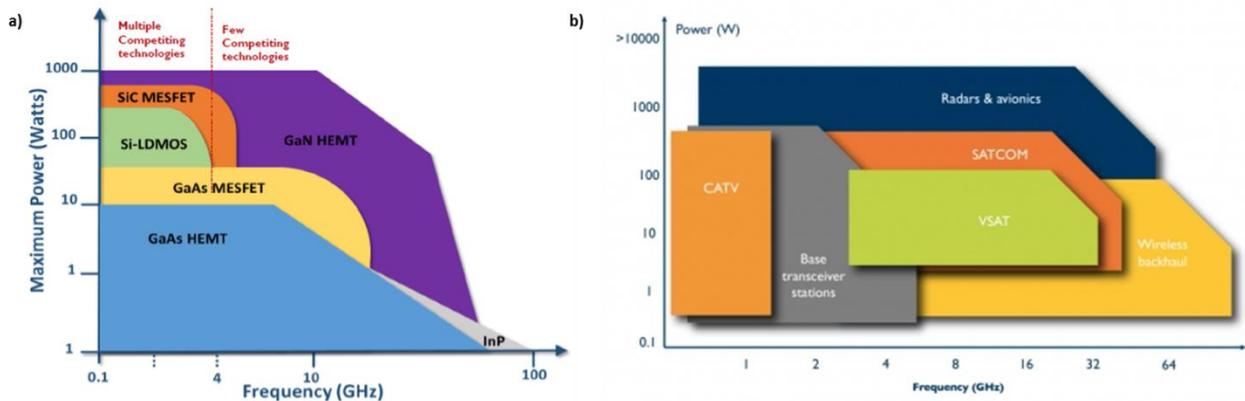


Figure 4 : a) Comparaison des gammes de fonctionnement de dispositifs à base de semi-conducteurs à grand gap [13]. Pour information MESFET correspond à l'anglais «Metal Semiconductor Field Effect Transistor» et LDMOS à l'anglais «Laterally Diffused Metal Oxide Semiconductor transistor» b) Exemples de marchés RF accessibles pour les dispositifs à base de GaN [14]. Pour information CATV correspond aux communications par câble pour la télévision. SATCOM (SATellite COMmunications) et VSAT (de l'anglais « Very Small Aperture Terminal ») correspondent à la communication avec les satellites.

1.2 Intérêt de l'implantation ionique dans les dispositifs à base de GaN

Le procédé d'implantation ionique est très polyvalent, pouvant être couplé à des procédés de lithographie simples afin de permettre un traitement localisé du matériau. Il peut ainsi être utilisé pour répondre à des problématiques variées et à différents niveaux de l'architecture des dispositifs. Nous allons illustrer cela dans cette partie en présentant succinctement les deux principales applications au procédé d'implantation dans le GaN : l'isolation et le dopage. Les problématiques liées à l'implémentation du procédé d'implantation pour le dopage dans les technologies GaN seront examinées plus en détails dans la suite de ce chapitre.

Il a été possible assez rapidement, dès la fin des années 90, de former des structures d'isolation pour séparer les dispositifs et guider le courant dans les dispositifs à base de GaN en induisant simplement des défauts dans le matériau par implantation ionique [15]–[17]. Cette méthode est néanmoins délicate à utiliser avec l'émergence des applications à haute puissance et haute température du GaN [18]. En effet, les hautes températures risquent d'induire une correction des défauts introduits par l'implantation et réduire ainsi l'efficacité de l'isolation. Une autre possibilité est l'implantation d'espèces actives induisant une isolation chimique [19]. Dans ce cas, la compensation nécessite une mise en site substitutionnel de l'espèce implantée par recuit, ce qui est censé entraîner une bonne stabilité en température [18]. Aujourd'hui des isolations performantes commencent à apparaître par implantation d'azote [20], de fer [21] ou encore de magnésium [22] qui par exemple a permis le développement de structures de type CAVET (pour l'anglais « Current Aperture Vertical Electron Transistor »).

L'autre application de l'implantation qui intéresse fortement la communauté du GaN est, bien entendu, l'introduction d'espèces dopantes dans le matériau. Il est actuellement réalisé presque exclusivement *in-situ* pendant l'épitaxie mais la possibilité de former simplement des poches de dopage localisées par implantation permettrait de débloquer et/ou faciliter le développement d'architectures de structures plus complexes et/ou d'en améliorer les performances. Le dopage n, utilisant principalement du Si, reste le mieux maîtrisé et a été utilisé pour des applications variées comme pour la formation de zones de RESURF ((de l'anglais « REduced SURface Field ») dans une structure MOSFET [23], pour améliorer la dissipation de chaleur dans des LED [24] ou encore pour améliorer les contacts de HEMT [25]. Cependant, le procédé de dopage par implantation ionique du GaN reste très contraignant et ce en particulier pour le dopage p par implantation de Mg.

Jusqu'à récemment, l'implantation de Mg dans le GaN n'était pas été utilisée pour la réalisation de zones actives (dopage électrique actif) dans les dispositifs de puissance. On peut cependant remarquer son utilisation dans la formation d'isolations, comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, ou pour compenser un dopage. On peut ainsi citer un brevet développé récemment au CEA LETI sur la création d'un canal d'inversion par compensation du dopage intrinsèque sous la grille de structure HEMT normally-off en utilisant une implantation de Mg canalisé [26]. Ce n'est que dans les quatre dernières années que les premiers dispositifs utilisant un dopage p par implantation ont été démontrés par les équipes de NRL (Naval Research Laboratory) avec par exemple une diode p-i-n [27] ou une structure JBS

(de l'anglais « Junction Barrier Schottky ») [28] (Figure 5). On peut d'ailleurs souligner que ce dernier exemple utilise également l'implantation de Mg pour former des structures d'isolation de type JTE (de l'anglais « Junction Terminaison Extensions »). On peut aussi rajouter aux résultats précédents la démonstration des premières jonctions p-n utilisant l'implantation de Mg en 2017 par les équipes de l'université de Hosei à Tokyo [29] et des laboratoires de Toyota [30].

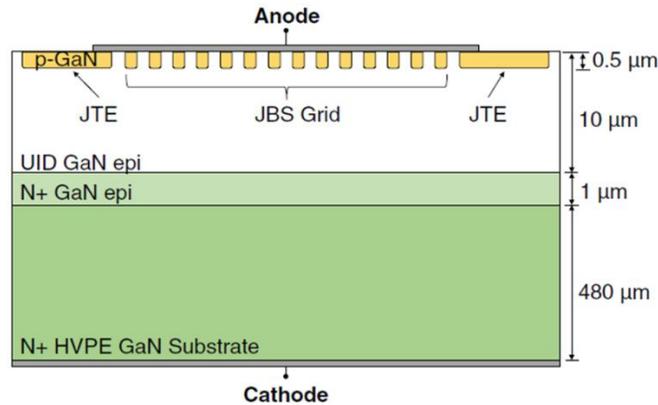


Figure 5 : Schéma en coupe d'une diode GaN JBS (de l'anglais « Junction Barrier Schottky ») verticale [28]. Les JTE (Junction Terminaison Extensions) sont des structures d'isolation.

Tous ces résultats mettent en valeur la polyvalence de l'implantation ionique dans le développement d'architectures complexes. Plusieurs dispositifs sont déjà proposés en utilisant ce procédé, certains l'ont été il y a quasiment deux décennies, mais l'engouement pour le dopage par implantation a considérablement augmenté dans les cinq dernières années, alimenté entre autre par la demande croissante en dispositifs pour l'électronique de puissance. Néanmoins, comme on va pouvoir s'en rendre compte dans ce travail, le GaN à un comportement complexe sous bombardement ionique et de nombreuses zones d'ombres persistent pour comprendre le comportement des défauts et des espèces introduites après implantation et pendant les traitements thermiques. Ce constat est particulièrement sensible pour le dopage des couches de GaN. Plus de travaux, comme ceux présentés dans ce manuscrit, sont donc nécessaires afin de lever ces interrogations et permettre une maîtrise plus poussée du procédé.

2 Propriétés physiques et croissance

2.1 Structure cristalline

Comme la plupart des composés à base de nitrures de Type III-N, le GaN peut présenter deux types de structure cristalline : la structure hexagonale compacte de type Wurtzite et une structure cubique de type Zinc-Blende (Figure 6). La structure Zinc-Blende est moins stable

thermodynamiquement [31] et comme pour les autres nitrures, le GaN possède généralement une structure Wurtzite. Cette dernière peut être décrite avec deux sous structures hexagonales compactes de Ga et de N décalées d'une translation u selon la direction c de $3c/8$, c étant le paramètre de maille dans la direction $\langle 0001 \rangle$. Le long de cette direction l'empilement se fait sous la forme de plans ABABA, la première et la troisième couche sont donc directement superposées. Les liaisons entre les atomes ont un fort caractère ionique et chaque cation (ou anion) est au centre d'un tétragone de l'autre espèce. Ce type de réseau possède un décalage entre le barycentre des charges positives et négatives, ce qui induit une polarisation interne dans le matériau. Sa maille n'est pas centro-symétrique et l'on ne peut pas trouver de centre d'inversion le long de l'axe c . On parle de structure polaire, par définition l'axe $+c$, défini par $[0001]$ est défini par un vecteur allant d'un ion Ga vers un ion N le long de l'axe. Les paramètres de maille ont été déterminés dans le cadre d'un cristal volumique, sans contrainte, avec une valeur pour c de 5.185 Å et pour a une valeur de 3.189 Å [32], [33].

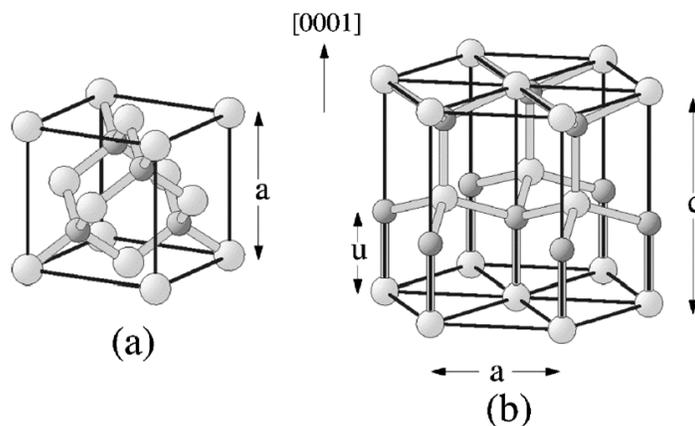


Figure 6 : Illustration de la structure de maille (a) Zinc-Blende et (b) Wurtzite [34].

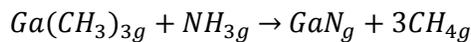
2.2 La croissance du GaN

2.2.a Techniques de croissance du GaN

Les principales techniques utilisées pour l'épithaxie de structures à base de GaN sont l'épithaxie par jet moléculaire, ou MBE (de l'anglais « Molecular Beam Epitaxy »), l'épithaxie en phase vapeur d'organométalliques ou MOVPE (de l'anglais « Metal Organic Vapor Phase Epitaxy ») et l'épithaxie en phase vapeur d'hydrures ou HVPE (de l'anglais « Hydrid Vapor Phase Epitaxy »). Ces méthodes présentent chacune des avantages et inconvénients. La croissance par MBE est réalisée sous ultravide et à relativement basse température (600-900 °C). Elle permet d'obtenir des cristaux de très bonne qualité et des interfaces entre couches très abruptes. Cependant les vitesses de croissance (inférieures au $\mu\text{m/h}$) sont jugées trop lentes pour les applications industrielles. La MOVPE est réalisée à relativement basse pression (50-500 mbar) et en général à plus haute température (1000-1200 °C) que la MBE. Ce type d'épithaxie permet d'atteindre des vitesses de croissance plus élevées (de 5 à 30 $\mu\text{m/h}$) mais pour une qualité cristalline inférieure. La croissance HVPE est réalisée aussi en général à haute température (1000-

1100 °C) et c'est la technique d'épithaxie permettant la croissance la plus rapide du GaN (>100 µm/h). Elle est de ce fait peu appropriée pour la croissance de couches minces et est plutôt utilisée afin de produire des substrats de GaN autoportés. Elle est complémentaire de la croissance ammonothermale (croissance sous forte pression à partir d'un germe cristallin). Plus d'informations sur ces méthodes de croissances de substrats de GaN peuvent être trouvées dans la référence [35].

Dans ce travail, nous utilisons des couches réalisées par la technique MOVPE. La MOVPE se base sur l'apport, via un gaz porteur (H₂ ou N₂ typiquement), à la surface du substrat de composés organométalliques contenant les atomes précurseurs de la croissance. Ainsi, dans le cas de la croissance du GaN, les composés contenant le Ga sont en général le TEGa (triéthylgallium) et le TMGa (Triméthylgallium). Ceux-ci sont portés à haute température (de l'ordre de 1000 ou 1200 °C) afin de les dissocier en surface du substrat. L'azote, lui, est amené via un hydrure, l'ammoniac (NH₃). La réaction globale qui a lieu en surface du substrat, avec l'exemple du TMGa, s'écrit :



En réalité, les phénomènes mis en jeu lors de la décomposition des précurseurs sont beaucoup plus complexes et mettent en jeu des réactions intermédiaires hors équilibre qui rendent la modélisation du phénomène de croissance très délicate. De nombreux paramètres procédés tels que la pression, la température, le mélange de gaz porteur, les rapports entre les organométalliques et les hydrures, etc... peuvent être modifiés pour obtenir les caractéristiques de la couche de GaN visées (vitesse de croissance, qualité cristalline...) Des contaminants risquent d'être introduits dans les couches de GaN par le procédé (ligands du précurseur, du gaz porteur, contamination involontaire) et peuvent avoir un impact sur les propriétés de la couche.

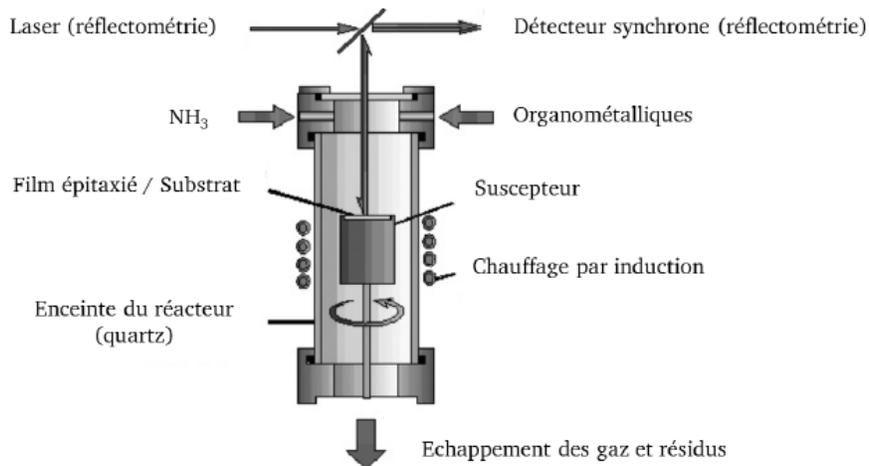


Figure 7 : Schéma de principe d'une chambre MOVPE (réacteur VEECO).

2.2.b Influence du substrat

L'homoépitaxie du GaN est la méthode permettant d'obtenir les couches de GaN de la meilleure qualité. Récemment, plusieurs sociétés comme SCIOCS, Mitsubishi Chemical, Sumitomo Electric ou encore Furukawa proposent des wafers de GaN crûs par HVPE. Cette méthode est souvent couplée avec le procédé de croissance ammonothermale et permet d'obtenir des wafers de GaN de très bonne qualité cristalline avec une densité de dislocation de l'ordre de 10^4 cm^{-3} [35] qu'il est difficile, voire impossible, d'obtenir directement en croissance MOVPE. Cependant la technique HVPE reste très onéreuse et les substrats obtenus sont de tailles assez limitées (2-4 pouces). Il était donc nécessaire de trouver un substrat convenable permettant d'obtenir une couche fonctionnelle de GaN par hétéroépitaxie sur de grandes surfaces et avec une qualité structurale compatible avec les composants de puissance. La nature du substrat a une influence directe sur la couche épitaxiée et par conséquent sur les propriétés physiques des composants (par exemple, le temps de vie des porteurs de charge, la conductivité thermique...). Les principaux candidats utilisés pour la croissance du GaN sont le substrat saphir (Al_2O_3), le silicium (Si) et le carbure de silicium (SiC). Le Tableau 1 rappelle quelques valeurs clés de la croissance du GaN sur ces différents substrats. D'autres ont pu être envisagés comme le GaAs ou le LiGaO_2 , mais restent peu étudiés au vu du développement des trois autres [36], [37]. Nous allons maintenant passer en revue de façon succincte les avantages et inconvénients des différents substrats.

Type de substrat	GaN	Al_2O_3	SiC	Si (111)
Désaccord du paramètre de maille (%)	0	Compression 15	Compression 3.1	Tension -17
CTE ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et contrainte résiduelle post épitaxie	5.59	7.5	4.7	2.58
	Aucune	Compression (forte)	Tension	Tension (forte)
Conductivité thermique ($\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	1.3-1.8	0.5	3.8	1.5
Propriétés électriques	n, p, semi-isolant	isolant	n, p, semi-isolant	n, p
Densité de dislocation minimale du GaN (cm^{-2})	10^4	10^8	10^8	10^{10}
Taille maximale du substrat (pouces)	4	6	6	12
Prix du substrat 2' (€)	1000-3000	30-40	600-3000	10-20

Tableau 1 : Caractéristiques des substrats pour la croissance du GaN. Inspiré de [38], [39].

Le saphir est le substrat historique pour la croissance du GaN épitaxié car il a permis d'obtenir les premières couches de GaN de bonne qualité [40]. Le saphir présente une très forte différence de paramètre de maille ($a=0,4765\text{nm}$ $c=1,2982\text{nm}$) avec le GaN (-33%) mais une rotation des axes a du GaN lors de la croissance permet de réduire cette différence (-15%). Les coefficients de dilatation thermique du saphir sont supérieurs à ceux du GaN, ce qui crée une contrainte de compression lors du refroidissement post croissance pouvant générer la formation de fortes courbures voire même des dislocations ou des fractures. Afin de faciliter la croissance, limiter l'impact de la différence de paramètre de maille et donc éviter une trop forte densité de dislocations, des couches « tampons », sont généralement intégrées entre le GaN et le substrat. Dans le cas du saphir on peut ainsi utiliser des couches d'AlN ou des couches de nucléation de GaN déposées à basse température [40], [41]. Malgré tout, la densité de dislocation dans la couche de GaN obtenue par l'utilisation de ce type de substrat pour la croissance reste de l'ordre de 10^8 cm^{-2} [41]. Ces approches présentent aussi des inconvénients au niveau des courants de fuite ou de la polarisation de la couche de GaN. Ces problèmes alliés à la faible conductivité thermique (0.4 W/cm.K à 300 K) et électrique ($>10^{-14}\text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ à 300 K) du substrat saphir le rendent peu propice aux applications du GaN (haute puissance et haute fréquence).[36], [42]

Le SiC est un substrat privilégié pour la croissance du GaN de par sa plus faible différence de paramètre de maille avec le GaN (-3.1%) que le saphir ainsi qu'une très bonne conductivité thermique (3.8 W/cm.K). Le SiC étant un semi-conducteur à grand gap, il peut être dopé pour pouvoir conduire l'électricité. Néanmoins la croissance du GaN est difficile sur SiC et nécessite la croissance d'une couche tampon à base d'AlN ou d'AlGaN [43] mais cela réduit les avantages de conductivité que procurait l'utilisation de ce substrat. La densité de dislocation des couches de GaN épitaxiées sur ce type de substrat reste de l'ordre de 10^8 cm^{-2} [44]. Il faut également prendre en compte le coût de production du SiC qui reste assez élevé comparé aux matériaux envisagés.

Le substrat Si est au contraire très mature technologiquement et disponible jusqu'à de grandes tailles, son prix est largement compétitif (Tableau 1). Réussir la réalisation de couches de GaN pour des applications de micro et nanotechnologie sur ce type de substrat permettrait une bonne intégration dans les chaînes de production développées pour la microélectronique silicium, diminuerait les coûts des dispositifs à base de GaN et ouvrirait le marché. De plus, il présente une bonne conduction thermique ($1,3\text{ W/cm.K}$) [36], [37] ce qui le rend très attractif pour le développement de dispositifs nécessitant une bonne évacuation de la chaleur. Cependant, le Si étant de structure Diamant, il est nécessaire d'utiliser du silicium orienté (111) pour obtenir une base pseudo-hexagonale qui permet la croissance d'un cristal Wurtzite (notons que la découpe la plus répandue est selon les plans (001)). La croissance de couche de GaN sur substrat Si (111) reste délicate à cause des larges différences de paramètre de maille (17 %) et de coefficient de dilatation thermique ($2,58.10^{-6}$ contre $5,59.10^{-6}\text{ K}^{-1}$ pour le GaN). De plus, l'interface GaN/Si est une zone de forte réactivité chimique entre le Ga et le Si et présente un effet de gravure réactive (appelé en anglais « Melt-back Etching ») pouvant amener à la quasi destruction de la couche de GaN [45].

La solution la plus commune pour pallier à ces limitations est l'utilisation de couches de nucléation entre le GaN et le Si. Ces couches « tampons » présentent le plus souvent une couche de nucléation d'AlN sur laquelle est rajouté un empilement dont le but est de gérer la contrainte liée à la

différence de paramètre de maille et ainsi réduire les déformations/courbures ainsi que la densité de dislocations finale dans la couche de GaN en surface. Cet empilement peut utiliser soit des couches intercalaires d'AlN [46], [47] soit un gradient d'AlGaIn décroissant en concentration d'Al [48], [49] dont un exemple est donné en Figure 8. Des traitements supplémentaires, comme l'utilisation de masques de SiN_x sont aussi parfois mis en œuvre pour permettre une diminution de la densité de dislocation dans le GaN (Figure 8). Néanmoins, malgré l'utilisation de ces buffers, les couches de GaN sur Si sont en général de moins bonne qualité que sur les autres substrats avec une densité de dislocation de l'ordre de 10¹⁰ cm⁻².

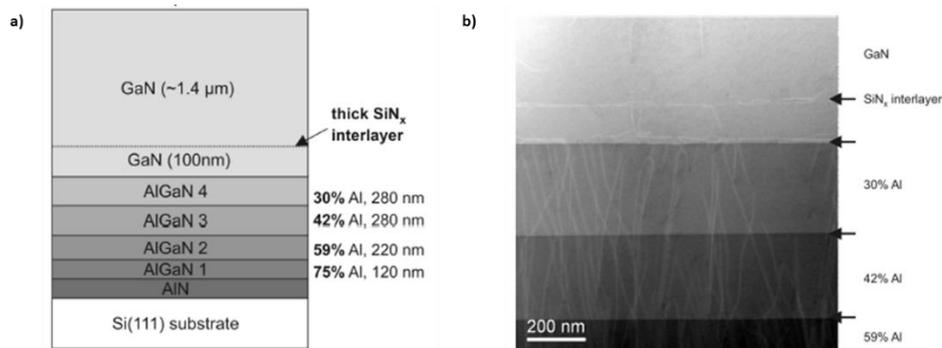


Figure 8 : a) Schéma de la structure d'une couche tampon avec un gradient d'AlGaIn et b) image STEM ADF mettant en évidence la diminution des dislocations [49].

3 Dopage et compensation dans le GaN

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps discuter des différents paramètres influençant l'efficacité du dopage dans un semi-conducteur :

- L'incorporation du dopant dans la maille : il faut s'assurer que le dopant se place dans le site où il aura le rôle souhaité (accepteur ou donneur de charges) et éviter les phénomènes d'auto compensation.
- L'énergie d'ionisation du dopant dans le matériau : cette valeur détermine la quantité de dopant contribuant à la formation de porteurs libres et dépend des caractéristiques intrinsèques du matériau.
- Les compensations diverses : défauts natifs, impuretés...
- La solubilité de l'espèce dopante dans le matériau : il faut notamment éviter la formation de phases secondaires dans lesquelles le dopant n'est pas actif.

Nous allons donc voir que le dopage du GaN présente des problématiques propres liées au matériau lui-même et que le choix de l'espèce dopante peut aussi apporter son lot de complications.

3.1 Activation du dopant dans un semi-conducteur

3.1.a Intégration du dopant dans la maille

Pour estimer la facilité d'incorporation d'un dopant dans une maille cristalline, on peut comparer leurs tailles caractéristiques [50]. Un atome ayant un rayon covalent proche de celui de l'espèce qu'il remplace génèrera moins de contrainte élastique dans la maille, demandera moins d'énergie pour se placer en site substitutionnel et aura donc plus de facilité à intégrer le site atomique. Le Tableau 2 donne comme exemple les rayons covalents de différentes espèces dopantes pour le GaN et sera utilisé comme référence par la suite.

Espèce	Rayon covalent (pm)
Ga	122 ±3
N	71 ±1
Mg	141 ±7
Be	96 ±3
Si	111 ±2
Ge	120 ±4
C	76 ±11

Tableau 2 : Rayon covalent de plusieurs espèces dopantes pour le GaN comparées à celui des composants élémentaires du matériau : Ga et N [51]. Les dopants p sont en bleu, les n sont en rouge et en violet les amphotères.

On peut définir l'énergie de formation de I_S^q correspondant à l'intégration de l'impureté I en site S dans l'état de charge q par la relation suivante [50]:

$$E_f(I_S^q) = E_{tot}(I_S^q) - E_{tot}(cristal\ bulk) - \mu_I + \mu_S + qE_F \quad (3.1.a.1)$$

avec μ_I et μ_S les potentiels chimiques respectivement de l'impureté I et de l'espèce habituellement dans le site S et $E_{tot}(I_S^q)$ est l'énergie totale de l'impureté dans le site S dans l'état de charge q . On peut trouver dans la littérature les calculs des énergies de formations de ces différents défauts en fonction des conditions de croissance [52]. On les représente souvent sous la forme d'un graphique simplifié avec en abscisse la valeur du niveau de Fermi, comme on peut le voir en exemple sur la Figure 9. La variation du niveau de Fermi avec le niveau de dopage dans les semi-conducteurs non dégénérés peut être exprimée en fonction du type de dopage selon les formules suivantes [53]:

Pour un dopage n :

$$E_C - E_F = k_B T \ln\left(\frac{N_C}{n}\right) \quad (3.1.a.2)$$

Pour un dopage p :

$$E_F - E_V = k_B T \ln\left(\frac{N_V}{p}\right) \quad (3.1.a.3)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, E_C , E_V et E_F respectivement les niveau d'énergie de la bande de conduction, de la bande valence et de Fermi, N_C et N_V les densité d'état effective de la bande de conduction et de valence et n et p les concentration de porteur de charges (respectivement électrons et trous). Ainsi plus un semi-conducteur est dopé p plus le niveau de Fermi est proche de la bande de valence, à l'inverse plus un semi-conducteur est dopé n, plus le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction.

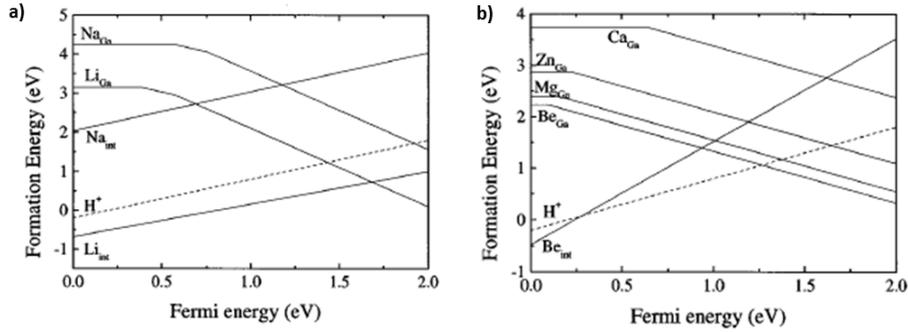


Figure 9 : Exemples de graphes d'énergie de formation en fonction du niveau de Fermi, ici présentant les accepteurs du GaN a) de la colonne I et b) de la colonne II du tableau périodique [50].

A partir de cette énergie de formation, on peut déterminer la concentration de dopants en équilibre thermique (N_D) dans une maille cristalline qui est donnée par la relation suivante [54]–[56] :

$$N_D = N_s e^{-\left(\frac{E_f}{k_B T_g}\right)} \quad (3.1.a.4)$$

N_s est le nombre de sites où le dopant peut être incorporé, T_g la température de croissance (ou température de recuit), k_B la constante de Boltzmann. En prenant comme exemple le dopage Mg du GaN et en comparant la Figure 9.b et l'équation 3.1.a.1, on se rend compte que plus on cherche à introduire des accepteurs actifs dans la maille, plus l'énergie de formation du $Mg_{(Ga)}$ est élevée et donc plus son intégration dans la maille est défavorisée.

3.1.b Activation du dopant

Dans le cas idéal, un aspect important à prendre en compte dans l'activation électrique des dopants est leur énergie d'ionisation (E_{ion}). Cette valeur correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour arracher le porteur de charge au dopant. Elle dépend de caractéristiques comme les masses effectives, la constante diélectrique du matériau ou encore de la température. Dans le cas du GaN, les calculs théoriques [52], [57], complétés par des mesures par effet hall et de photoluminescence, montrent que l'énergie d'ionisation est bien plus élevée pour les accepteurs (>150 meV) que pour les donneurs (< 40 meV) dans le GaN. Le dopage p est donc intrinsèquement plus difficile à réaliser que le dopage n.

Espèce	Type de dopant	Energie d'ionisation (E_{ion}) dans le GaN (meV)	Réf
Si	n	30	[17]
Ge	n	19	[58]
O	n	30	[17]
Ca	p	169 (260)	[17], [52]
Mg	p	170 (210-260)	[20], [53], [59]
Be	p	90 (230-550)	[60], [52], [59]

Tableau 3 : Energie d'ionisation de quelques dopants du GaN. Les valeurs entre parenthèse correspondent à des énergies obtenues par calculs théoriques.

L'effet de l'énergie d'ionisation sur l'activation électrique des dopants accepteurs dans le GaN peut être quantifiée par l'approximation de Boltzmann¹ [53]:

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A e^{(E_A - E_F)/k_B T}} \quad (3.1.b.1)$$

$$p = N_v e^{-(E_F - E_V)/k_B T} \quad (3.1.b.2)$$

avec N_A la concentration d'accepteurs, N_A^- la concentration d'accepteurs actifs électriquement, g_A le facteur de dégénérescence de l'état fondamental pour les accepteurs dans le GaN, E_f le niveau de fermi du matériau, E_A le niveau d'énergie introduit par l'accepteur dans le gap, k_B la constante de Boltzmann, T la température, p la concentration de trous dans le matériau, E_V le niveau d'énergie de la bande de valence et N_v la densité d'état effective de la bande de valence qui peut être exprimée de la façon suivante [53]:

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_{dh} kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.1.b.3)$$

avec h la constante de Planck et m_{dh} la masse effective de la densité d'état de la bande de valence. Dans le cas du GaN, l'application numérique donne [61]:

$$N_v = 4,6 \times 10^{19} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} \quad (3.1.b.4)$$

¹ A noter que la distribution de Fermi-Dirac utilisée pour cette approximation n'est vraie que lorsque $E_F \gg E_A$ à quelques $k_B T$ près ce qui correspond à des dopages plus faibles que la valeur de la densité d'état effective [52]. Dans le cas présenté ici, on a $N_v = 4,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K donc l'approximation de Boltzmann reste valable tant que p ne s'approche pas trop de cette valeur. Cette présentation n'est faite que dans le but de donner un ordre d'idée de la quantité d'accepteurs actifs électriquement.

Etant donné que les porteurs de charge fournis par les accepteurs sont les trous et si l'on considère que la compensation par les donneurs est négligeable, on peut considérer que l'on a égalité entre N_A^- et p . Cela nous permet, en utilisant l'équation (3.1.b.2) d'obtenir l'expression :

$$\frac{-(E_F - E_V)}{k_B T} = \ln\left(\frac{N_A^-}{N_A}\right) \quad (3.1.b.5)$$

En réinjectant cette expression dans l'équation (3.1.b.1) et en la simplifiant, on obtient une relation reliant simplement N_A^- et N_A :

$$\alpha(N_A^-)^2 + N_A^- - N_A = 0 \quad (3.1.b.6)$$

avec α dépendant de T :

$$\alpha = \frac{g_A e^{(E_A - E_V)/k_B T}}{N_V} \quad (3.1.b.7)$$

On peut noter que $E_A - E_V = E_{ion}$. En solutionnant simplement (3.1.b.6), on trouve une relation reliant N_A et N_A^- :

$$N_A^- = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\alpha N_A}}{2\alpha} \quad (3.1.b.8)$$

La Figure 10 montre la représentation graphique de la relation (3.1.b.8) dans l'exemple du meilleur accepteur du GaN, le Mg, en prenant comme énergie d'ionisation une valeur de 170 meV [17]. On peut voir qu'à température ambiante et pour de faibles concentrations, on a une bonne ionisation du dopant. Par contre, pour des concentrations supérieures à 10^{18} at/cm³, la proportion d'accepteurs ionisés chute fortement et ne dépasse pas les 10% ce qui vient rejoindre les prédictions qu'on peut trouver dans la littérature [17]. Une augmentation de la température permet d'avoir une meilleure ionisation des dopants mais on voit qu'à cause de cette forte énergie d'ionisation, même dans des conditions idéales, seul un faible pourcentage des dopants sera activé.

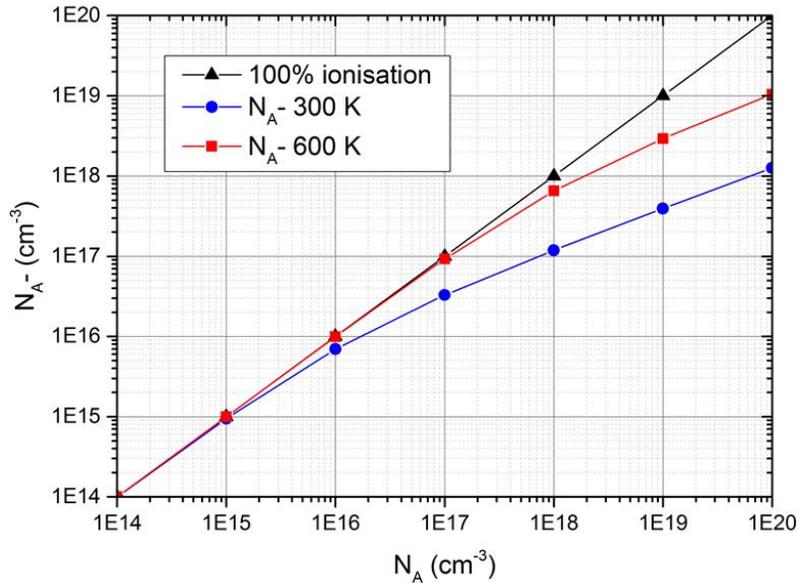


Figure 10 : Evolution de la concentration d'accepteur ionisé en fonction de la concentration totale dans le GaN dans le cas du Mg.

3.2 Les dopants du GaN

3.2.a Dopage n

Le dopage n est, comme on l'a vu, théoriquement le plus facile à réaliser dans le GaN. Le Si et le Ge sont les espèces en compétition pour obtenir la meilleure couche de GaN fortement dopée n (n^+). Le Si est le dopant le plus commun pour le dopage de type n du GaN aussi bien par implantation que par épitaxie. Il est très soluble avec un rayon covalent très proche de celui du Ga ce qui lui permet de se mettre facilement en site substitutionnel [62]. C'est aussi un donneur peu profond avec une énergie d'ionisation faible ce qui permet d'atteindre des niveaux de dopage élevés ($n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [63]. Cependant certaines études rapportent que son incorporation à de telles concentrations pendant l'épitaxie de GaN peut mener à une dégradation de la surface (Figure 11) et de la qualité de la couche. Le Ge, pour sa part, ne présenterait pas ces limitations [64], [65]. Il présente aussi un rayon covalent très proche de celui du Ga et une faible énergie d'ionisation. Il permet d'atteindre de très forts niveaux de dopage ($n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) sans dégradation apparente de la couche de GaN. Il est de plus en plus proposé comme un dopant n qui pourrait être un bon candidat de remplacement du Si [66], [67].

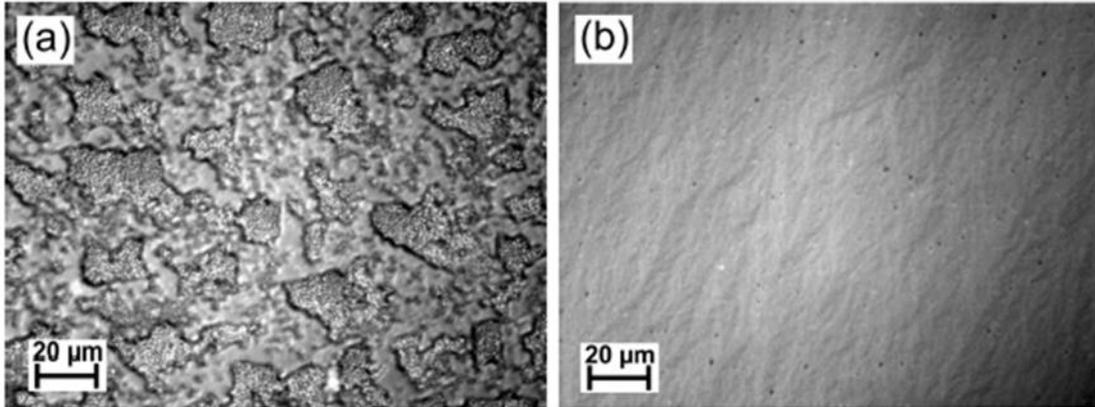


Figure 11 : Image prise au microscope Nomarski de la surface de couche de GaN dopées (a) Si et (b) Ge avec une concentration de porteurs de charge de l'ordre de $n \approx 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [65].

3.2.b Dopage p

Comme on a pu le voir dans la partie 3.1.b, le dopage p du GaN est théoriquement difficile à réaliser du fait des propriétés intrinsèques du matériau. Par ailleurs, comme nous le verrons par la suite, des difficultés additionnelles peuvent provenir des phénomènes de compensations ou de complexations diverses suite à des contaminations lors de la croissance ou des recuits par exemple.

Depuis le début des années 90, beaucoup de travaux ont été entamés afin d'obtenir une couche de dopage p active dans le GaN. De nombreux dopants ont été envisagés pour obtenir un dopage p du GaN (Li, Na, K, Zn, Ca, Cd, [52]), la plupart sans succès. Tous ces dopants se sont montrés moins performants que le Mg pour le dopage p du GaN, soit à cause d'une énergie de formation ou d'ionisation trop élevées, soit à cause de problèmes de solubilité dans les sites substitutionnels ou encore d'auto compensation suite à un placement dans les mauvais sites etc... Le seul élément ayant été envisagé comme un concurrent sérieux du Mg est le Béryllium (Be). Historiquement, les premiers calculs lui attribuaient une énergie d'ionisation du même ordre de grandeur que celle calculée pour le Mg à l'époque (230 meV) [54] et certaines études de photoluminescence lui attribuent même une valeur encore plus faible (90-100 meV) [60]. Ces résultats sont cependant encore sujets à discussion et des calculs récents indiquent au contraire une forte énergie d'ionisation de 550 meV [59]. D'autre part plusieurs paramètres rendent le Be moins attrayant que le GaN. En effet, l'atome de Be ayant un rayon covalent nettement plus petit que celui de Mg (Tableau 2), lorsque ce dernier se place en site Ga, il crée plus de contraintes dans le matériau [59]. De plus, les calculs montrent que le Be peut avoir tendance à se placer en site interstitiel et agir comme un donneur, ce qui entraîne une auto compensation, et de récentes études lui attribuent même un comportement amphotère [68]. Le Be reste malgré tout une piste d'étude aujourd'hui et des travaux se poursuivent, par exemple, sur la caractérisation de couches dopées Be ou sur des approches d'amélioration du dopage Mg en utilisant le Be en tant que co-dopant [60], [69].

Le Mg est le dopant de type p qui fait consensus et les études à son sujet sont les plus nombreuses. L'incorporation de l'atome de Mg en site Ga n'est pas favorable car le Mg présente un rayon covalent proche de celui du Ga et les calculs montrent l'incorporation en site substitutionnel est la plus favorable [52], [70]. Néanmoins, nous avons vu que comme pour les autres accepteurs du GaN, son énergie d'ionisation est élevée à température ambiante. Les calculs théoriques avancent une valeur de l'ordre de 200 meV [52] alors que la valeur de consensus expérimentale se trouve plutôt autour de 170-185 meV pour un dopage par MOVPE [18], [71], [72]. Une explication à cette différence a été proposée par Brochen et al. qui considère que l'énergie d'ionisation du Mg dépend de la concentration de dopant N_A (soit le $Mg_{(Ga)}$ dans ce cas) [73]. Comme on a pu le voir, cela conduit théoriquement pour des doses au-delà de 10^{18} at/cm³ à une activation électrique du Mg limitée à seulement quelques pourcents de la concentration présente dans le matériau [74]. Ce résultat théorique a été validé par plusieurs études de dopage par épitaxie et il est constaté par les propriétés des composants réalisés en optoélectronique. Les mesure de concentrations de porteurs de charge (trous) en fonction de la concentration de Mg introduite mettent clairement en évidence une saturation la concentration de trous pour des concentrations de Mg de l'ordre de $2-3 \cdot 10^{19}$ at/cm³ [75]–[77]. Une augmentation de la concentration tend même à faire diminuer le dopage (Figure 12) ce qui indique qu'un mécanisme de compensation supplémentaire devient actif.

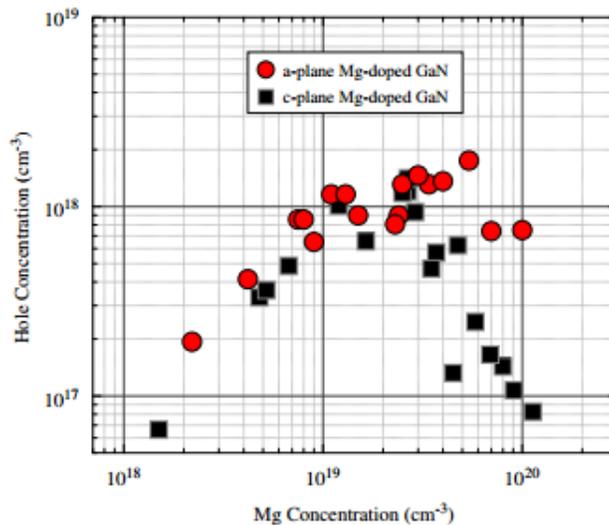


Figure 12 : Evolution de la concentration de trou dans le GaN en fonction de la concentration de Mg [75].

Le premier modèle avancé pour expliquer ce comportement se base sur la complexation du Mg avec les lacunes $V_{(N)}$ ($Mg_{(Ga)}-V_{(N)}$) ou par la présence de $V_{(N)}$ isolés [78]. Par la suite, des observations de microscopie électronique en transmission (TEM pour l'anglais « Transmission Electron Microscopy ») de couches MOVPE de GaN fortement dopées en Mg ($\approx 2 \cdot 10^{19}$ at/cm³) ont montré la formation de domaines d'inversion de polarité pyramidaux (PID pour l'anglais « Pyramidal Inversion Domain »), voir la Figure 13.a [79], [80]. Au niveau de ces domaines d'inversion, le Mg se trouve dans un rôle partiellement

donneur, ce qui entraînerait une auto compensation du dopage. En parallèle de ces observations, un phénomène de précipitation du Mg (Figure 13.b) a été mis en évidence par des études de sonde atomique tomographique (pour l'anglais « Atom Probe Tomography ») dans les couches fortement dopées ($\approx 10^{20}$ at/cm³) [81]. Ce phénomène d'agrégation à forte concentration, probablement lié à la formation de phase secondaire Mg₃N₂ [52] ou à la formation des PID précédemment évoquées, introduit une nouvelle limitation à l'intégration du Mg à haute dose dans le GaN en mettant en évidence une limite potentielle de solubilité de l'ordre de quelques 10¹⁹ at/cm³.

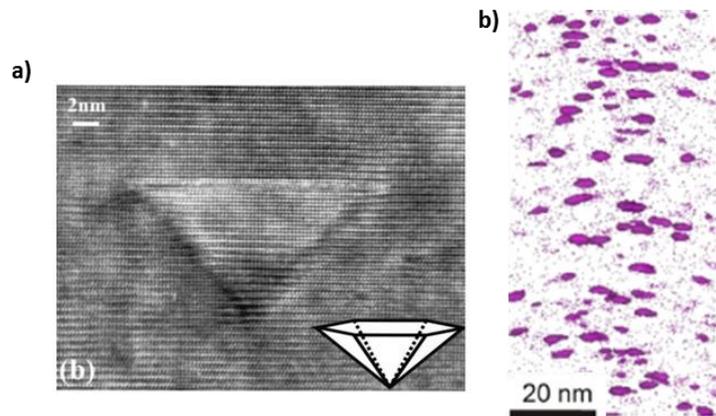


Figure 13 : a) Image TEM d'un domaine d'inversion pyramidal (PID) pour un échantillon de GaN dopé par épitaxie avec une concentration en Mg de l'ordre de $4 \cdot 10^{19}$ at/cm³ [82] et b) Reconstruction de la distribution atomique de Mg mesurée par sonde atomique tomographique pour un échantillon présentant une concentration de 10^{20} at/cm³ [81].

Enfin plus récemment l'idée que le Mg pourrait se placer en site interstitiel dans une configuration d'équilibre thermodynamique a été avancée [83], [84]. Comme on peut le voir sur la Figure 14, cette configuration Mg_(i) ne serait possible qu'à partir d'un certain niveau de dopage (i.e. lorsque le niveau de Fermi se déplace suffisamment vers la bande de valence). Or Le Mg_(i) présente un caractère double donneur (il fournit deux charges négatives au cristal) et sa formation entraînerait une auto compensation participant aux phénomènes décrits précédemment. Le placement en site interstitiel du Mg est d'ailleurs un des phénomènes envisagés dans la compensation induite au niveau des PID (Figure 13.a)[80].

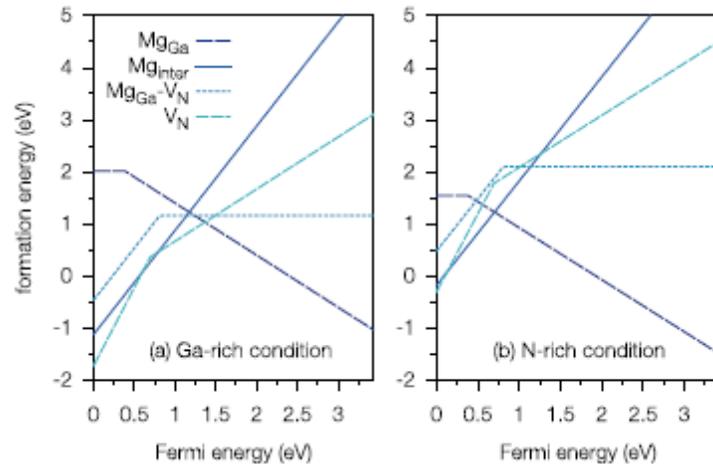


Figure 14 : Energie de formation des différentes configurations du Mg dans le GaN en fonction du niveau de Fermi et des conditions de croissance des couches GaN:Mg [83].

En 2016, une concentration de trous record a été reportée dans une couche de GaN:Mg crû par MBE. Okumura et al. rapportent une concentration de porteurs de charge de $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour une concentration de Mg introduite de $7 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$ [72]. Ces résultats impressionnants ont été obtenus grâce aux conditions très particulières de la croissance MBE. En effet, la croissance à basse température ($\approx 740 \text{ }^\circ\text{C}$) et une optimisation des paramètres de croissance permettent de limiter la formation de centres de compensation au dopage ($V_{(N), \dots}$) et d'intégrer de très fortes concentrations de Mg sans rencontrer les difficultés présentées ci-avant. Si on se rapporte au modèle proposé par Brochen et al., la possibilité d'intégrer de si fortes concentrations de Mg permet de réduire son énergie d'ionisation à quelques dizaines de meV [72], [73]. Cette diminution de l'énergie d'ionisation permet ainsi d'obtenir des concentrations de trous au-delà de 10^{19} cm^{-3} [72], [85]. Il faut néanmoins noter que l'obtention de tels résultats n'est possible que grâce aux conditions de croissance très particulières de la MBE, qu'il est impossible d'avoir dans un dopage par MOVPE ou bien entendu lors d'une implantation ionique.

3.3 Défauts et impuretés post-épitaxie du GaN

La croissance de couches de GaN, dopées ou non, peut induire la formation de défauts de croissance ou une contamination de la couche par les espèces contenues dans les gaz porteurs. Tous ces éléments peuvent jouer un rôle dans l'efficacité du dopage. Nous allons donc passer ici en revue succinctement leurs impacts respectifs.

3.3.a Défauts de croissance

La Figure 15 présente une synthèse des énergies de formation des défauts ponctuels dans le GaN [86]. Elle montre que les défauts natifs interstitiels ($\text{Ga}_{(i)}$ et $\text{N}_{(i)}$), substitutionnels ($\text{Ga}_{(\text{N})}$ et $\text{N}_{(\text{Ga})}$) et les lacunes en gallium ($\text{V}_{(\text{Ga})}$) ont une énergie de formation assez élevée dans des conditions de croissance normale, ce qui en impose une concentration assez faible. Le défaut natif le plus stable dans le GaN est la lacune en azote ($\text{V}_{(\text{N})}$). De plus, on peut constater que plus le dopage p est important (décalage du niveau de Fermi vers la bande de valence) plus l'énergie de formation de cette lacune est faible. Sa formation est donc clairement favorisée dans un GaN dopé p. Or $\text{V}_{(\text{N})}$ agit comme un donneur et peut être présent sous la forme de $\text{V}_{(\text{N})}^{3+}$ dans les GaN fortement dopés p. Il peut ainsi entraîner une compensation du dopage p [87]–[90]. Lors du dopage par épitaxie, des solutions sont proposées pour limiter ce phénomène soit en utilisant une forte pression partielle en azote, mais aussi en utilisant l'hydrogène pour passiver le $\text{Mg}_{(\text{Ga})}$ comme on le verra par la suite.

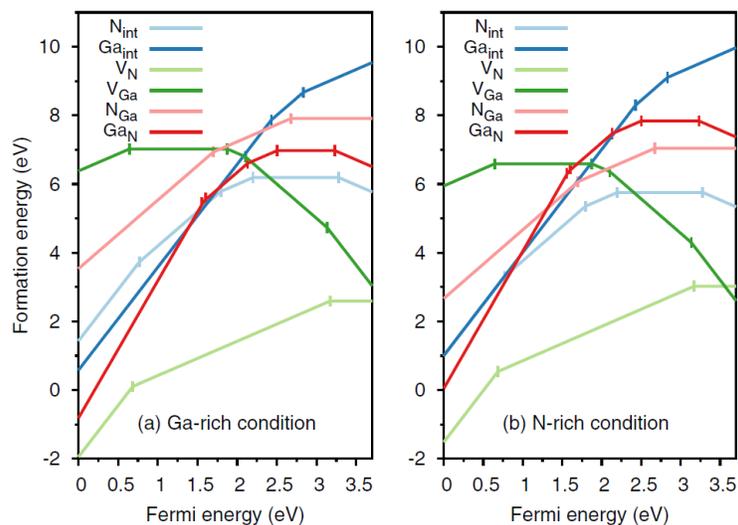


Figure 15 : Énergie de formation en fonction du niveau de Fermi et des conditions de croissance des défauts natifs du GaN [86].

Les défauts étendus formés suite à la croissance des couches de GaN peuvent aussi avoir un impact sur les propriétés électriques ou de diffusion de la couche. De manière générale, aujourd'hui encore, les propriétés électriques et l'impact précis des défauts étendus dans le GaN ou de manière plus générale dans les III-N ne font pas consensus et plus d'études sont nécessaires pour en approfondir la compréhension [91]. Certaines tendances semblent néanmoins avoir été identifiées. Par exemple, les dislocations traversantes peuvent agir comme des sites de piégeage à électron [92] et ont même été identifiées par simulation comme augmentant la mobilité du dopant dans des couches GaN:Mg [93].

3.3.b Les impuretés dans le GaN post-épitaxie

Les impuretés résiduelles présentes dans la couche de GaN épitaxiée peuvent aussi jouer un rôle important dans l'efficacité du dopage. Le Tableau 4 présente un résumé des principales espèces qu'on peut trouver dans la couche de GaN après croissance. La plupart de ces éléments ont été évoqués précédemment en tant que dopant du GaN et peuvent contaminer de différentes manières la couche de

GaN. La principale source de ces contaminants est la chambre de croissance elle-même. En effet, différentes espèces peuvent être présentes dans le réacteur et sont nécessaires à la croissance: gaz porteur, ligands des précurseurs du Ga et du N (principalement O, C et H)... L'atmosphère résiduelle du réacteur après certains procédés peut aussi être la source de contamination comme c'est le cas pour le dopage Mg. En effet on observe un fort effet mémoire de cet élément dans les chambres de croissance [94]. On verra aussi que pour des raisons technologiques, il peut être intéressant de réaliser une encapsulation in-situ du GaN avec des couches de nature différentes pouvant contenir certains de ces éléments comme le Si, ou l'O. La maturité et le niveau de maîtrise actuel de la croissance de couche de GaN fait que le risque de contamination pendant la croissance reste limité et est parfois même recherché, comme par exemple l'utilisation de l'hydrogène pendant le dopage p du GaN.

Espèce	Dopant	Site favorisé	Commentaires
Mg	p	Ga	Effet mémoire induisant une pollution du réacteur
Si	n	Ga	Si _(Ga) très stable, Si dopant n
O	n	N	Formation de complexes Mg _(Ga) -O _(N) , très soluble
C	Amphotère	N/Ga	Peut remplir les 2 sites et tend à compenser le dopage
H	Neutre	aucun	Peut complexifier avec le Mg _(Ga) et le passiver, peut être expulsé par recuit

Tableau 4 : Contribution d'impuretés communément introduites dans le cristal de GaN post épitaxie.

Ce dernier est présent dans les gaz porteurs et les précurseurs utilisés pendant la croissance du cristal de GaN (H₂, NH₃ et Ga(CH₃) entre autres). Il est donc présent en grande quantité pendant la croissance et est particulièrement soluble dans le matériau en particulier dans un GaN de type p [95]. Il peut créer des complexes avec les accepteurs Mg_(Ga)-H [96] (réciproquement Be_(Ga)-H) avec le Mg_(Ga) (réciproquement Be_(Ga)) ce qui entraîne une passivation du dopant. Initialement, cette passivation peut donc paraître néfaste pour le dopage p, cependant on s'est rendu compte qu'elle pouvait au contraire être bénéfique dans certains cas. En effet, en passivant le Mg_(Ga), il empêche la variation du niveau de Fermi vers des niveaux bas dans l'intervalle de bande et contribue ainsi à la prévention de la formation d'autres centres de compensation de type donneur comme par exemple les V_(N) [55]. Ainsi il aide aussi à l'incorporation des accepteurs en maintenant l'énergie de formation des Mg_(Ga) relativement basse. L'hydrogène est particulièrement mobile et des procédés de recuits post épitaxie basse température (600-850 °C) ont été proposés pour l'évacuer du p-GaN [97] afin d'obtenir des couches p-GaN actives.

4 L'implantation dans le GaN

Toutes les problématiques qui ont été présentées précédemment sur le dopage du GaN restent valables lorsqu'il est réalisé par implantation. A ces dernières, il faut ajouter les difficultés propres au procédé d'implantation lui-même, qui induit la formation de nombreux défauts suite à l'interaction entre

les ions incidents et le matériau. Nous allons maintenant développer les spécificités de l'application de ce procédé aux technologies GaN. Nous nous attarderons un peu plus sur les phénomènes liés à l'activation des dopants les plus courants du GaN (Si et plus particulièrement le Mg).

4.1 Généralités sur l'implantation ionique dans le GaN

4.1.a Principes de base de l'implantation ionique

Dans cette partie nous allons présenter succinctement les bases de l'implantation ionique. Plus de détails sur la théorie et la technique peuvent être trouvés dans des documents de référence tels que [98] ou [99]. Le principe de base de l'implantation ionique est l'extraction d'une espèce ionisée d'un plasma suivie par son accélération et son introduction dans un matériau cible.

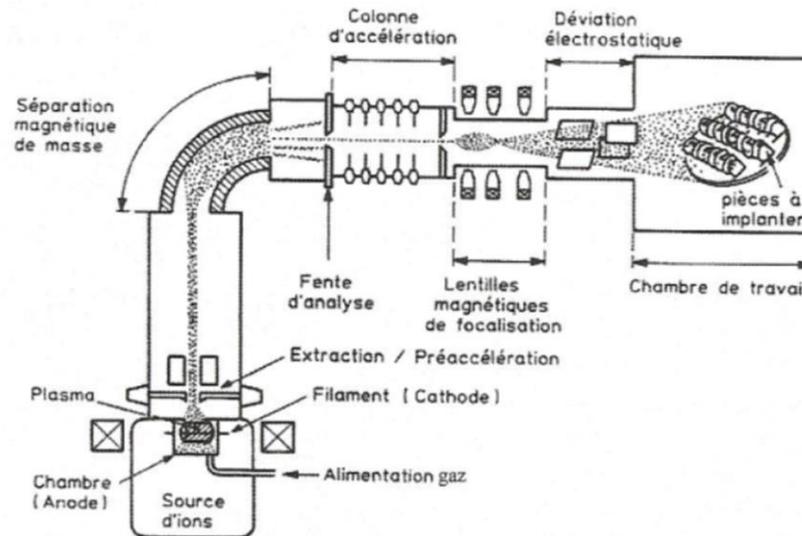


Figure 16: Schéma d'un implanteur ionique classique par faisceau d'ions [100].

Le schéma d'un implanteur classique par faisceau d'ion est présenté en Figure 16. L'espèce à implanter se trouve initialement au niveau de la source. Elle peut se trouver sous forme solide, et dans ce cas il faut la chauffer afin de la vaporiser, ou directement dans un gaz. Le gaz est ensuite ionisé afin de former un plasma dans la source d'ions, typiquement par interaction avec des électrons émis par un filament porté à très haute température. Un champ électrique est appliqué en sortie de source afin d'extraire les ions et de leur fournir une première accélération formant ainsi un faisceau d'ions. Un filtre de séparation magnétique de masse permet de discriminer les ions composant le faisceau en induisant une déviation dépendant de la masse ionique. On purifie ainsi le faisceau en sélectionnant l'espèce souhaitée qui va poursuivre sa route à travers la fente d'analyse. Le faisceau est à nouveau accéléré à l'énergie voulue et focalisé grâce à un jeu de lentilles quadripolaires et magnétiques. Il arrive enfin sur l'échantillon dans une chambre sous vide où un balayage électrostatique du faisceau et/ou un balayage mécanique permet d'obtenir une implantation uniforme sur toute la surface traitée.

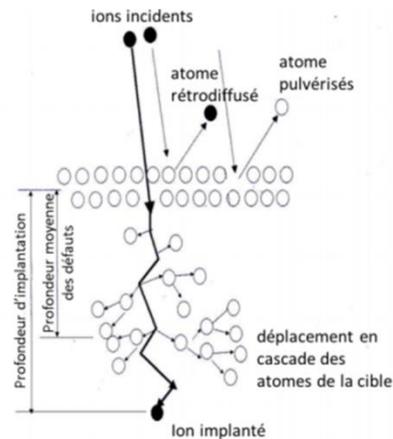


Figure 17: Schéma représentant les interactions d'ions implantés [101].

La Figure 17 résume de façon schématique le parcours des ions du faisceau décrit précédemment arrivant au contact du matériau cible. Ils vont alors interagir avec les atomes constituant la couche. Suite aux diverses collisions et interactions, une partie des ions peut être éjectée (ions rétrodiffusés) mais la majorité va perdre peu à peu son énergie cinétique avant de finir par s'immobiliser. Cette perte d'énergie est caractérisée par le pouvoir d'arrêt atomique du matériau $S(E)$ faisant intervenir deux types de freinage, le pouvoir d'arrêt nucléaire S_n et le pouvoir d'arrêt électronique S_e :

$$S(E) = S_n(E) + S_e(E) \quad (4.1.a.1)$$

S_e résulte des interactions entre l'ion implanté et les nuages électroniques des atomes de la cible. S_n correspond au transfert d'énergie cinétique lors des collisions élastiques entre les ions et les atomes du matériau. Si la quantité d'énergie cinétique transférée à l'atome de la maille lors de ces collisions dépasse son énergie de déplacement (E_d), il va à son tour se mettre en mouvement. Il se forme alors une paire de Frenkel composée d'un atome interstitiel (dans le cas du GaN $Ga_{(i)}$ ou $N_{(i)}$) et d'une lacune (respectivement $V_{(N)}$ ou $V_{(Ga)}$). L'atome en mouvement va alors interagir avec d'autres atomes de la maille ce qui peut engendrer la formation d'autres paires de Frenkel et ainsi de suite. Cela génère des cascades de collisions qui ne s'arrêtent que lorsque l'énergie cinétique de chacun des atomes déplacés et de l'ion soit inférieure à E_d . Une des conséquences de ce phénomène est qu'on se retrouve ainsi statistiquement avec une zone relativement riche en lacune près de la surface et riche en atomes interstitiels plus en profondeur.

Dans un matériau simple (composé d'un seul élément), la majorité des paires de Frenkel se recombinent pendant la cascade de collision. Dans le cas du GaN, on se place dans le cas d'un matériau composé de deux éléments dont les atomes ont une E_d différente dans la maille. Les valeurs diffèrent selon les études mais s'accordent sur la plus grande énergie nécessaire pour déplacer les atomes de Ga[102]–[104]. On semble néanmoins retenir les valeurs suivantes : $E_d(Ga) = 20,5$ eV et $E_d(N) = 10,8$ eV [103]. L'implantation aura donc plus facilement tendance à former des paires de Frenkel $V_{(N)}-N_{(i)}$. Un autre type de défaut peut aussi être généré lors des recombinaisons des paires de Frenkel qui est le positionnement dans le mauvais site de l'atome en déplacé ($N_{(Ga)}$ ou $Ga_{(N)}$). Le GaN présente donc des régimes d'accumulation de défauts particuliers qui sont encore aujourd'hui le sujet de nombreuses études comme nous le verrons dans la partie suivante.

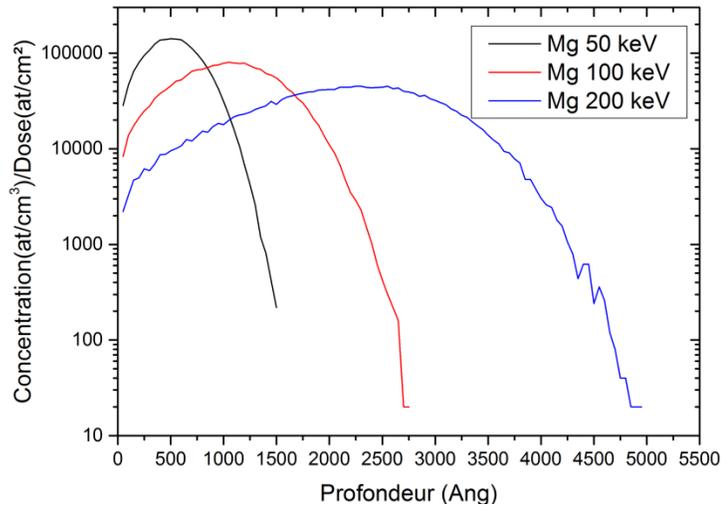


Figure 18: Simulation SRIM [105] du profil de concentration de Mg dans le GaN en fonction de la dose pour plusieurs énergies d'implantation.

Le profil final de concentration de l'espèce implantée est généralement assimilé, en première approximation, à une Gaussienne. Le contrôle de ce profil dépend principalement de la dose et de l'énergie d'implantation et des simulations Monte-Carlo via le logiciel SRIM/TRIM [105] permettent de prévoir le profil d'implantation dans la plupart des matériaux. La Figure 18 présente le résultat de simulations SRIM [105] du profil de Mg implanté dans le GaN en fonction de la dose implantée pour plusieurs énergies d'implantation. On voit que la dose va avoir une influence sur la concentration tandis que l'augmentation de l'énergie permet d'introduire le Mg sur une profondeur plus importante et un élargissement de la gaussienne. Le réglage de ces paramètres permet donc un contrôle précis du profil d'implantation.

4.1.b Endommagement de la maille pendant l'implantation

Les premiers travaux portant sur l'implantation dans le GaN remontent aux années 70. Pankove et Hutchby ont étudié l'impact de l'implantation de nombreuses espèces dans des couches de GaN sur les spectres de photoluminescence et ils ont notamment identifié le Mg comme étant l'accepteur le moins profond du GaN [106], [107]. Par la suite, de nombreuses études ont porté sur l'endommagement du GaN en fonction des conditions d'implantation [17], [108]–[115].

Une des principales caractéristiques du GaN et des autres composés de type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ est qu'ils présentent un fort effet de recuit dynamique pendant le procédé d'implantation. On regroupe sous le terme de recuit dynamique la mobilité et les interactions (agrégation, annihilation,...) des défauts ponctuels induits par le procédé suite au recouvrement des cascades de collisions pendant l'implantation. Cet effet se traduit par une forte résistance à l'amorphisation du GaN par rapport à d'autres matériaux (par exemple le Si) et à un régime d'accumulation des défauts particulier comme on le verra juste après. Les défauts ponctuels générés peuvent évoluer en défauts plus étendus tels que des boucles des dislocations (qui peuvent avoir un impact sur les propriétés électroniques de la couche)

[108] des clusters de défauts (Figure 19.a) [109] ou encore des défauts planaires correspondant probablement à des fautes d'empilement (Figure 19.c et d) [111], [112]. Cet effet n'est encore que partiellement compris et il a un impact direct sur la génération des défauts d'implantation.

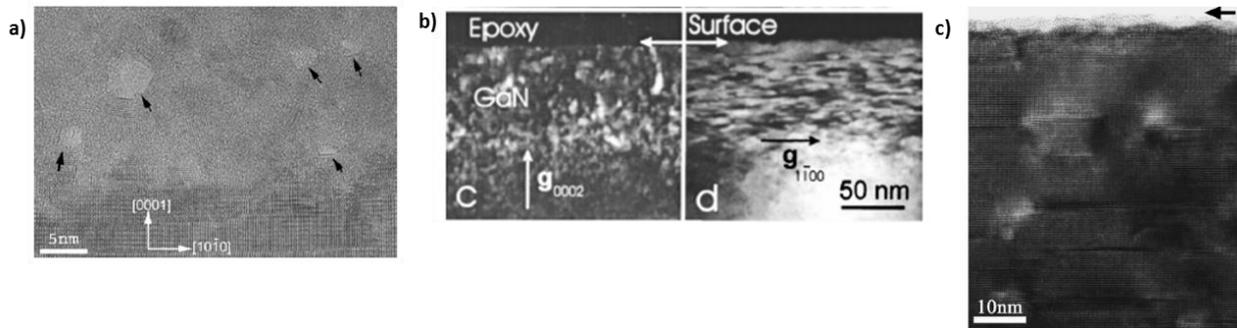


Figure 19 : Exemple d'image HRTEM de couches de GaN implantée a) à température ambiante avec une dose de $4.7 \cdot 10^{15}$ at/cm² de terre rare à 300 keV. Les flèches indiquent des clusters lacunaires. [109] b) à température ambiante avec une dose de $7 \cdot 10^{14}$ at/cm² d'or à 300 keV [111] et c) à 500 °C avec une dose de $8 \cdot 10^{15}$ at/cm² d'Eu à 300 keV [112].

Une étude récente effectuée par Faye et al. [110] sur l'implantation d'Ar à 200 keV à température ambiante dans des couches de GaN et AlGaIn, met en évidence par étude RBS les différents niveaux d'endommagement caractéristiques des matériaux présentant un fort recuit dynamique (Figure 20). Tout d'abord, pour des doses implantées faibles ($< 10^{14}$ at/cm²), les défauts formés sont principalement des défauts ponctuels résultant de cascades de collisions séparées les unes des autres et ils entraînent une augmentation linéaire du niveau d'endommagement mesuré par RBS. Une saturation de la formation de défauts est observée lorsqu'on augmente la dose depuis 10^{14} at/cm² jusqu'à environ 10^{15} at/cm². Elle provient d'un effet de recombinaison des défauts ponctuels induits par la superposition des cascades de collision. Des défauts plus importants, comme des clusters ou des fautes d'empilement peuvent aussi commencer à apparaître pour les doses les plus fortes de la gamme. Pour des doses supérieures à 10^{15} at/cm², le niveau de dégradation augmente à nouveau et la formation de clusters de défauts, de défauts étendus et de fautes d'empilement s'accélère jusqu'à à nouveau saturer pour des doses proches de $7 \cdot 10^{15}$ at/cm². Cette dégradation peut donner lieu à la formation progressive de nanocristaux désorientés et de cluster lacunaires (Figure 19.a) depuis la surface vers l'intérieur de la maille [109]. Le cinquième stade, correspondant à l'amorphisation de la couche, n'est pas observé dans toutes les études. Cette amorphisation est généralement observée au niveau d'une couche de surface lors d'implantation à température ambiante. L'apparition d'une couche amorphe enterrée est peu commune à moins d'effectuer une implantation à basse température [111], [115]. A noter que, comme l'ont montré Kucheyev et al. [111], l'évolution de la défektivité dépend de la taille de l'espèce implantée. Ainsi, les paliers seront atteints pour de plus faibles doses pour des ions dits « lourds » (Au, terres rares..) et à plus hautes doses pour des ions dits « légers » (C, Mg, Si...). Par exemple l'apparition d'une couche amorphisée enterrée dans le GaN peut être observée après une implantation avec une dose $> 3 \cdot 10^{16}$ at/cm² pour le C, $> 10^{16}$ at/cm² pour l'Ar et $> 10^{15}$ at/cm² pour l'Au [17], [111], [115], [116].

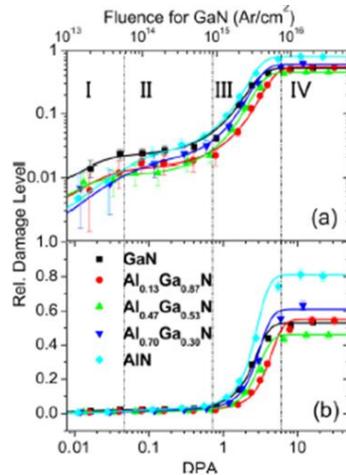


Figure 20 : Présentation de l'évolution du niveau de défaut extrait de mesure RBS suite à l'implantation d'Ar à 200 keV dans différents composés AlGaIn. a) échelle logarithmique b) échelle linéaire [110].

Quelques études portent plus spécifiquement sur l'implantation de Mg [117]–[120]. Certaines évaluent l'intérêt de l'implantation à chaud (<500 °C) pour réduire les défauts induits par le procédé mais soulignent le risque de formation de défauts stables pendant les recuits à haute [118], [119]. Wenzel et al. [118] n'identifient pas de variation significative de la dégradation de la couche avec une augmentation du flux d'implantation entre 0,20 et 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ils évaluent cependant que la majorité des défauts induits par l'implantation seraient des défauts ponctuels jusqu'à une dose critique de $2,5 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 . Une étude par annihilation de positron par Uedono et al. [120] montre aussi que la majorité des défauts induits par l'implantation de Mg dans le GaN seraient des lacunes de type $(V_{\text{Ga}})_2$ couplées à des V_{N} . On peut noter que ces résultats sont en accord avec l'étude de Faye et al. [110].

Ce qui ressort de ces études est que la génération de défauts dans les couches de GaN implantées est un phénomène complexe, dépendant de nombreux paramètres et qu'à notre connaissance, aucun modèle quantitatif n'a pu être proposé pour la décrire. Néanmoins, comme nous le verrons par la suite, les doses d'implantation utilisées pour le dopage du GaN ne dépassent généralement pas les quelques 10^{15} at/cm^2 afin d'atteindre des concentrations de dopant de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} at/cm^3 . Les espèces généralement utilisées pour ce procédé étant le Mg et le Si, et donc des ions relativement « légers », on s'attend à ce que les défauts induits par l'implantation soient majoritairement des défauts ponctuels et non pas des défauts étendus tels que ceux présentés en exemple sur la Figure 19.

4.1.c Evolution de la défektivité en recuit

Comme on vient de le voir, suite à l'implantation, la structure cristalline peut être très désordonnée avec de fortes concentrations de lacunes, d'interstitiels voire de défauts étendus. Dans le cadre d'un procédé de dopage, il est nécessaire de « remettre de l'ordre » dans la maille cristalline,

d'une part pour permettre au dopant de s'intégrer en site substitutionnel dans la maille, et d'autre part pour limiter la concentration de défauts. En effet, ceux-ci ont généralement des propriétés néfastes pour les performances des dispositifs (compensation des dopants, piégeage de charges), Une règle empirique stipule que pour activer les dopants et « guérir » les défauts après implantation dans un semi-conducteur, il est nécessaire de recuire ce dernier à une température de l'ordre des 2/3 de sa température de fusion en Kelvin [17]. La température idéale pour faire un recuit post implantation du GaN serait donc de l'ordre de 1850°C ($T_{\text{fusion}} = 2500^\circ\text{C}$). Dans la pratique, il est évoqué dans la littérature que pour corriger la plupart des dégâts produits par une implantation lourde, le recuit doit se faire à une température au-delà de 1400°C [18].

Comme on l'a dit dans la partie précédente, le dopage du GaN ne demande que des implantations à « faibles »² doses d'ions relativement « légers ». Les études indiquent que des recuits à des températures en dessous de 1200 °C peuvent permettre de réduire significativement les dommages induits par l'implantation mais pas de les éliminer intégralement comme on peut le voir sur la Figure 21 [17]. Des températures supérieures sont nécessaire pour favoriser la guérison des défauts ponctuels ainsi que la dissociation des complexes dopant-défauts et améliorer voire permettre (dans le cas du dopage p par exemple) l'activation électrique de la couche [17], [18], [113]. Seuls des recuits à 1500 °C sous forte surpression de N₂ (15 kbar) permettent, à priori, de résorber intégralement la dégradation structurelle induite par implantations [121].

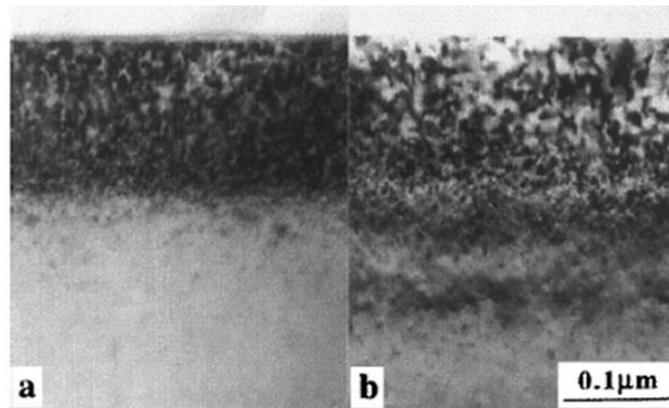


Figure 21 : Image TEM en champ clair de couche de GaN implantée avec une dose de Si de 6.10^{15} at/cm² à 90 keV à basse température a) avant et b) après un recuit de 30s à 1100 °C [17].

La nature même des défauts et plus particulièrement de ceux formés pendant les recuits est longtemps restée incertaine par manque de méthodes de caractérisation pour les identifier. Il s'agit pourtant d'une interrogation importante car comme on l'a vu précédemment, les défauts lacunaires des atomes constituant la maille ou interstitiels des dopants peuvent apporter des sources de compensation. Ce n'est qu'assez récemment que des études par annihilation de positron ont pu évaluer efficacement ces défauts et proposer des pistes de modèles d'évolution des défauts lacunaires pendant les recuits d'activation [120], [122]. Comme on l'a aussi vu précédemment dans le dopage par épitaxie, la nature même du dopant peut avoir une influence sur la formation de la maille ce qui explique notamment la

² On considère une dose faible ou élevée en fonction du niveau de défauts induit pendant l'implantation.

difficulté d'obtenir un dopage p. Ces difficultés se retrouvent aussi lors du dopage par implantation et c'est grâce à des études récentes de photoluminescence et d'annihilation de positron que la source de ces compensations ont pu être étudiées expérimentalement dans des couches de GaN implantées Mg [120], [123]. Les travaux d'Uedono et al. [120], complété par ceux Kojima et al. [123], mettent ainsi en évidence la stabilité et une tendance à l'agrégation des défauts lacunaires (V_{Ga} et V_{N}) induits par l'implantation pendant les recuits à haute température (1000 °C). Seuls des traitements thermiques à très hautes températures (>1100 °C) permettent de réduire la concentration de ces agrégats.

On voit ainsi que la dégradation engendrée par l'implantation nécessite de lourds traitements thermiques pour se résorber. Les défauts peuvent avoir tendance à s'agglomérer et rester stables jusqu'à de fortes températures. Comme leur formations et évolutions pendant les recuits sont influencées par l'espèce introduite pendant l'implantation, il est donc nécessaire de bien les identifier et d'étudier les cinétiques de guérison et de diffusion pendant le traitement thermique ce qui reste aujourd'hui encore compliqué. Dans ce travail de thèse nous avons donc cherché à analyser l'évolution de la couche implantée pendant les recuits en nous focalisant sur l'implantation de Mg et les résultats de cette étude seront présentés dans le chapitre 3.

4.2 Endommagement et protection du GaN pendant les traitements thermiques.

4.2.a Instabilité du GaN à haute température

Afin de corriger la dégradation induite par le procédé d'implantation, des températures de recuit très élevées sont donc nécessaires. Cependant dans des conditions normales de pression, le GaN est instable pour des températures supérieures à 850°C [124] et sa surface peut facilement se dégrader suite à la dissociation du matériau. La dégradation est caractéristique et très facilement observable à l'œil nu ou au microscope. Elle se traduit souvent par un blanchiment de la surface des échantillons suite à la décomposition de la couche et par la formation de défauts divers comme par exemple des puits hexagonaux [125]–[127]. La Figure 22 présente quelques exemples de surface de GaN dégradées suite à un recuit trop intense.

L'instabilité du GaN à haute température est liée à la dissociation du GaN en $\text{Ga} + \text{N}_2(\text{g})$ et il faut donc une forte pression partielle en N_2 à la surface du GaN pour assurer la stabilité du cristal à haute température [128], [129]. La Figure 23 présente le diagramme de phase du GaN à différentes températures et pressions de N_2 sur lequel on peut voir que l'augmentation de la pression de stabilité du GaN avec la température est exponentielle et plusieurs GPa sont nécessaires au-delà de 1250 °C. On retrouve cette contrainte lors de la croissance à haute température du GaN où de fortes pressions de N_2 sont nécessaires [128], [130] et la littérature identifie logiquement les recuits sous atmosphère N_2 comme étant ceux assurant la meilleure stabilité du GaN pendant les recuits à haute température [131], [132]. On peut aussi noter qu'à ces problèmes de stabilité en température du matériau viennent s'ajouter ceux de la stabilité du substrat. Par exemple, dans le cas d'une hétéroépitaxie GaN sur Si (111)

la température limite se trouve aux alentours de 1400 °C puisque la température de fusion du substrat est de 1410°C.

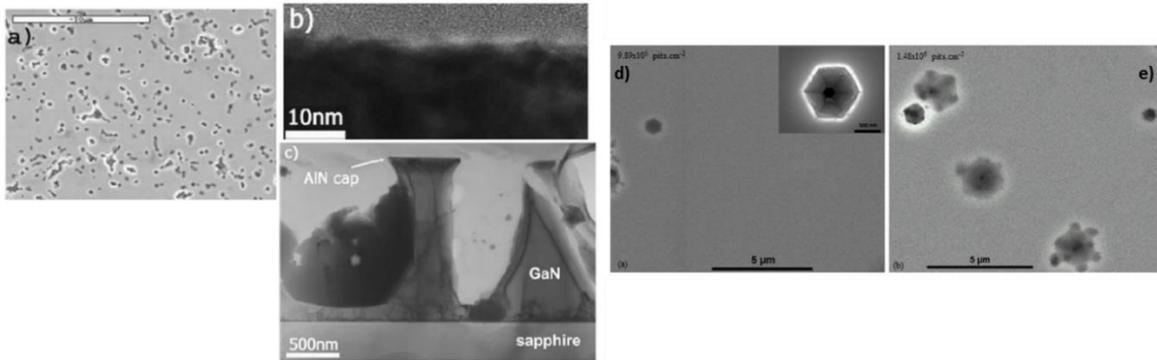


Figure 22 : Image a) SEM de la surface et b) c) HRTEM en coupe d'un échantillon implanté avec une dose de 4.10^{15} at/cm² en Eu à 300 keV et recuit 20 min à 1300 °C montrant des exemples de dissociation du GaN sur des échantillons encapsulé par une couche d'AlN de 10 nm [127]. Surface de couche de GaN non implantée protégée par une couche d'AlN de 30 nm d) après un RTA à 1150 °C pour 3 min et e) après un RTA MCRTA de 15 cycles avec une température maximale de 1180 °C [126].

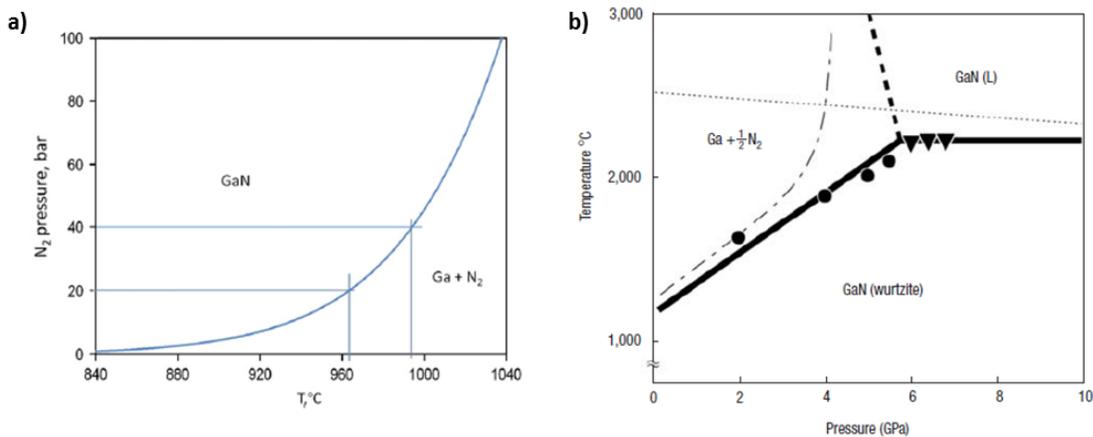


Figure 23 : Exemples de diagramme de phase du GaN a) pour des températures inférieures à 1050 °C [133] et b) au-delà [129].

Comme il a été mentionné auparavant, une solution possible pour le recuit à haute température du GaN est de l'effectuer sous une forte surpression de N₂ [124], [133], [134]. Les recuits sous forte pression et à haute température sont cependant très contraignants d'un point de vue technologique. Une autre solution très intéressante pour améliorer la stabilité de la surface du GaN pendant des traitements thermiques est de l'encapsuler avec des couches protectrices stables à haute température comme nous allons le voir par la suite.

4.2.b Couche de protection pour le traitement thermique

L'utilisation de couche de protection est la solution la plus explorée dans la littérature pour permettre le recuit à haute température des couches de GaN. Dans cet objectif, plusieurs matériaux et combinaisons de matériaux ont été proposés dans la littérature. Le Tableau 5 en présente une synthèse. Il ne se prétend pas exhaustif puisque chaque groupe tend à développer sa propre protection, mais il permet de se rendre compte de la variété des solutions envisagées tant du point de vue des matériaux que des méthodes de dépôt.

Protection	Méthode de dépôt	Budget thermique maximum	Réf.
SiN _x (100 nm)	PECVD	20 s à 1000 °C sous N ₂ (atm)	[135]
SiN (30 nm)	-	1 min à 1230 °C sous N ₂ (atm)	[29]
AlN (4 nm)	MOVPE	1 h 1050 °C sous N ₂ (20 bar) +MCRTA 40 cycles à T _{max} 1400 °C	[133]
AlN (4 nm) + AlN (25 nm)	MOVPE + Dépôt à basse température (600 °C)	30 min à 1200 °C sous N ₂ (24 bar)	[136]
AlN (250 nm)	Pulvérisation à température ambiante	30 min 1080 °C sous N ₂ (20 bar) + MCRTA 20 cycles à T _{max} 1400 °C	[137]
AlN (19 nm) + SiO ₂ (200 nm)	PVD + PECVD	3 min à 1150 °C sous N ₂ (atm)	[126], [138], [139]
GaO _x N _y (≈10 -20 nm) + TEOS (SiO ₂) (-)	Traitement plasma N ₂ O + PECVD	3 min à 1150 °C sous N ₂ (atm)	[140]
AlN (200 nm) MgO (200 nm) Graphite (-)	PLD Electron Beam Evaporation Spin-coating	Recuit micro-onde 5 s à 1500 °C Recuit micro-onde 5 s à 1300 °C délamination au-dessus de 1000 °C	[141]

Tableau 5 : Résumé de plusieurs empilements envisagés pour la protection du GaN à haute température.

Généralement, les protections se basent sur l'utilisation de couches simples ou d'empilements composés de nitrures comme l'AlN ou le SiN_x, d'oxydes comme le SiO₂ en passant par le GaO_xN_y, le MgO ou encore le graphite [29], [126], [133], [135], [137]–[142]. La plupart de ces protections présentent des limitations en budget thermique (durée et/ou température de recuit). Parmi toutes ces options l'AlN est la protection qui semble présenter les meilleurs résultats pour améliorer la stabilité en recuit. C'est aussi la solution la plus souvent utilisée dans la littérature (voir les exemples du Tableau 5). Elle présente plusieurs points forts :

- Même structure cristalline Wurtzite que le GaN
- Très bonne stabilité en température [128], [130]
- Pas de risque de contamination par diffusion d'espèces dopantes

Néanmoins, l'AlN présente une différence de paramètre de maille de l'ordre de 2.4% ce qui peut entraîner un effet de relaxation mécanique de la couche avec l'apparition de fissures lors du dépôt ou de la croissance de couches trop épaisses ce qui impacte directement la tenue en recuit de la protection [126], [137], [143]. Il est cependant possible d'utiliser l'AlN et d'éviter ce phénomène de fracture de la couche en utilisant par exemple des méthodes de dépôt à basse température [71], [126] ou en combinant un AlN très fin, en dessous de son épaisseur critique sur GaN (aux alentours de 3 nm)[133], avec d'autres couches de nitrures ou d'oxydes.

On a ainsi vu que de nombreuses solutions sont envisagées pour la protection des couches de GaN implantées à haute température. Même si l'AlN est le matériau le plus mis en avant en tant que couche de protection, le consensus n'est pas encore fait sur une encapsulation idéale. En effet les couches présentées sont souvent déposées dans des conditions spécifiques propres aux machines de l'équipe qui a développé l'encapsulation. D'autre part, les études présentent rarement l'état de surface des échantillons. Celles qui le font mettent pour la plupart en évidence des dégradations à partir d'un certain budget thermique ou suite à l'implantation qui dépendent de la protection utilisée [126], de l'implantation [125]... Nous avons donc été amenés à développer nos propres couches de protection qui seront détaillées dans le Chapitre 2.

4.3 Activation de Si implanté :

L'implantation du Si dans le GaN a permis dès les années 90 d'obtenir des couches actives électriquement [144]–[149]. Les problématiques liées au recuit à haute température du GaN se posent déjà dans le cadre du dopage Si car des températures supérieures à 1050 °C sont nécessaires afin d'obtenir une activation électrique du dopant implanté [144] comme on peut le voir sur la Figure 24. Des procédés de RTA pouvant être couplés à l'utilisation de couches de protection permettent d'effectuer le recuit d'activation. Comme on peut s'y attendre, une augmentation de la température de recuit amène à une meilleure activation du dopant [149], [150]. Le taux d'activation électrique du dopant reste cependant très variable et peut aller de quelques pourcents jusqu'à presque 100% de la concentration de Si introduite [150] en fonction de la dose implantée ou du recuit. Ainsi par exemple, Ronning et al. ont pu montrer que l'augmentation de la durée de recuit (15 s à 1 h) et/ou de la température (1100 °C et 1200 °C) permettent de favoriser l'activation du Si implanté [113].

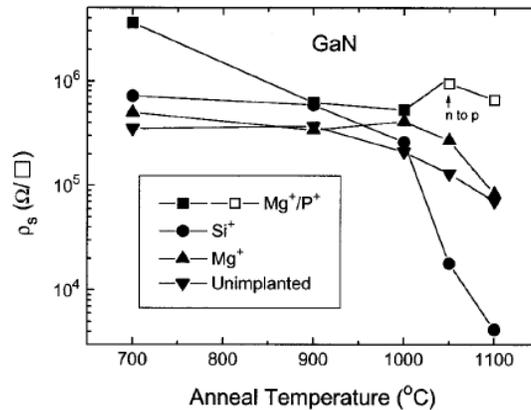


Figure 24 : Evolution de R_{sh} en fonction de la température de recuit pour différents types d'implantation dans le GaN [144].

Une autre tendance intéressante mais assez contre-intuitive qui se dégage de plusieurs de ces études est l'amélioration du niveau d'activation pour un recuit donné avec l'augmentation de la dose, et donc de la concentration maximale, de Si implantée (Figure 25). Plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène sont proposées comme des compensations diverses (contamination C, Si_N...), une activation partielle du dopant ou encore la formation d'une couche dégénérée suite au dépassement de la concentration de transition de Mott du n-GaN [145], [149], [151]. Ces hypothèses restent cependant à valider et à notre connaissance, la raison précise de cette activation partielle reste pour le moment inexpliquée. Malgré ces points d'ombre, récemment, des dispositifs utilisant ce type d'implantation ont été présentés [152].

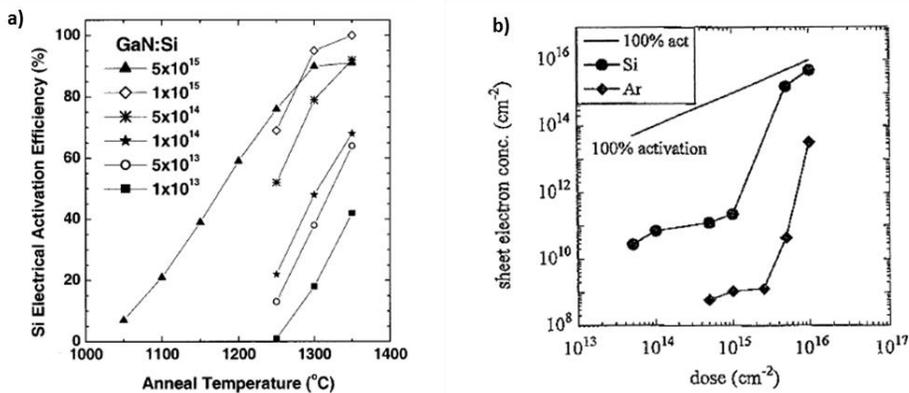


Figure 25 : a) Pourcentage d'activation électrique de Si implanté en fonction de la dose et de la température de recuit [149] b) Densité de porteurs en fonction de la dose implantée en Si ou Ar après un recuit à 1100 °C pour 15 s [145].

4.4 Activation du Mg implanté

Comme on l'a vu au long de ce premier chapitre, le dopage p du GaN par implantation ionique se heurte à de nombreux obstacles technologiques mais aussi à des difficultés liées aux propriétés intrinsèques au matériau. Cette difficulté se retrouve dans la littérature de par la faible quantité d'articles rapportant une activation électrique convaincante du Mg implanté. Le Tableau 6 présente un

résumé de l'état de l'art des méthodes ayant permis d'obtenir une activation du Mg implanté et ayant amenées à une caractérisation avancée des propriétés électriques de la couche à notre connaissance. Les caractéristiques électriques des couches sont présentées en fonction des informations disponibles.

Méthode d'activation	Concentration Mg max (at/cm ³)	R _{sh} (Ω/□)	Concentration de porteur de charge (cm ⁻³)	Mobilité (cm ² /Vs)	Substrat	Réf.
RTA standard	Dose: 5.10 ¹⁴ at/cm ²	-	Densité surfacique: 7.10 ¹² cm ⁻²	-	Saphir	[153]
Co-implantation Mg/P	Dose : 5.10 ¹⁴ at/cm ²	≈ 9.10 ⁵	Densité surfacique : 9,46.10 ¹¹ cm ⁻²	-	Saphir	[144]
Co-implantation Mg/N	5.10 ¹⁹	5,6.10 ³	4,8.10 ¹⁸	7.7	Saphir	[154]
RTA standard	Dose: 5.10 ¹⁴ at/cm ²	-	≈ 10 ¹⁶ at/cm ³			[155]
MCRTA	≈ 6.10 ¹⁹	4,26.10 ⁴ à 2,7.10 ³	8,5.10 ¹⁷ à 1,7.10 ¹⁸	5 à 40	Saphir	[71], [133]
Recuit laser	1.10 ²⁰	1,7.10 ³	Densité surfacique : 9,7.10 ¹³ cm ⁻²	40	Saphir	[156]
Implantation à chaud + RTA standard	Dose : 2,3.10 ¹⁴ at/cm ²	5,7.10 ⁴	2,1.10 ¹⁷	21	GaN	[157]

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des méthodes ayant permis d'obtenir une mesure électrique de l'activation du Mg implanté dans le GaN.

Dans les années 90, les équipes de l'Université de Floride ont été les premières à réussir la conversion de type de dopage n à p pour une couche implantée. Pour cela ils ont utilisé des méthodes de co-implantation Ca/P [158], Mg/P [144] ou de recuit RTA à haute température [153]. Les couches obtenues sont néanmoins très faiblement dopées avec moins de 1% des ions introduits activés à température ambiante. Cette faible activation est probablement due aux budgets thermiques limités qui réalisés avec des durées de 10 à 15 s et des températures maximales de 1150 °C [144], [158] ou 1400 °C [153].

Suite à ces premiers résultats, les publications évoquant l'utilisation de l'implantation de Mg pour le dopage se font relativement rares ou ne mettent pas en évidence d'activation électrique claire [159]. A notre connaissance, seules quelques études rapportent l'obtention d'une couche de GaN p active au cours des années 2000, soit par co-implantation Mg/N avec un surprenant taux d'activation du Mg proche de 10%, et donc proche d'une activation maximale du dopant, après un recuit à 1200 °C pendant 10 s [154] , soit à nouveau par simple RTA avec un recuit de 30 s à 1200 °C mais encore une fois

avec un faible taux d'activation en dessous de 1% estimé par SCM (de l'anglais « Scanning Capacitance Microscopy »)[155]. Le constat que l'on peut tirer de ces succès initiaux est la nécessité de pouvoir porter le GaN à des températures au-delà de 1000-1100 °C afin de favoriser l'intégration et l'activation du dopant ce qui n'était pas aisément faisable à l'époque. La faible quantité de résultats positifs et d'informations sur les caractéristiques des couches dopées semble d'ailleurs illustrer les difficultés rencontrées par les groupes de recherche pour obtenir de façon reproductible ces couches dopées p par implantation.

Dans les années 2010, l'amélioration des technologies GaN et l'intérêt croissant qui y fût porté vont mener à des améliorations des couches hétéro-épitaxiées et au développement de procédés d'activation innovants pour le dopage p du GaN par implantation ionique. La première innovation en matière de procédé d'activation a été proposée par les équipes du Naval Research Laboratory [133] en 2012. Le procédé utilisé peut se résumer par la combinaison de deux recuits :

- Un recuit « primaire » relativement long (>30min) à haute température (>900°C) et sous N₂.
- Un recuit « secondaire » plus court sous la forme d'un MCRTA (Multi Cycle Rapid Thermal Annealing) à très haute température (>1250 °C) et sous une surpression de N₂

Le rôle du recuit long est d'intégrer le dopant dans la maille ainsi que d'initier la correction des défauts créés par l'implantation [136]. En effet, certains défauts compensateurs restent stables jusqu'à de fortes températures (au-delà de 1100°C) [120], [136] et les couches de GaN ne peuvent que difficilement supporter des recuits conventionnels « longs » à de telles température même avec une couche de protection. Le recuit court (MCRTA) permet ainsi d'atteindre ces températures en minimisant la contrainte thermique sur la couche. La répétition de cycles rapides avec des rampes en température très abruptes (≈ 100 °C/s) permettent apparemment à la couche de mieux supporter les recuits et d'augmenter la durée cumulée à des températures au-delà de 1200 °C à plusieurs minutes. Si initialement les activations reportées par ce groupe étaient obtenues grâce à l'utilisation d'un procédé d'implantation à chaud (500 °C) [133], les procédés de dopage présentés plus récemment ont été réalisés avec des implantations à température ambiante [160].

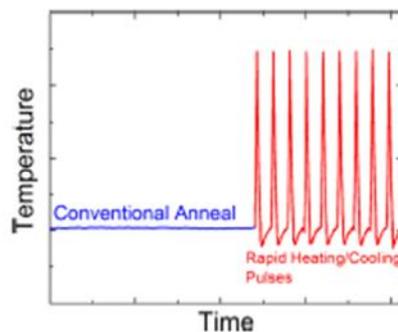


Figure 26 : Profil de température en fonction du temps du recuit d'activation du Mg implanté par NRL montrant les 2 étapes du recuit : un recuit conventionnel (bleu) et le MCRTA (rouge) [136].

Ce procédé de MCRTA était considéré jusqu'à il y a très récemment comme l'état de l'art de l'activation du Mg implanté dans le GaN. Lors des deux dernières années, d'autres activations de couches de GaN dopées Mg par implantation ont été présentées et sont venues étoffer ces premiers succès. Ainsi, l'utilisation d'une implantation à chaud (500 °C) couplée avec un recuit RTA standard de 20 s à 1250 °C a permis à Niwa et al. d'obtenir en 2017 un ratio d'activation de 2,3% du Mg implanté [157], soit à notre connaissance le plus haut taux mesuré pour un tel procédé. On pourrait aussi rajouter aux résultats précédents les jonctions p-n développées par les équipes de l'université de Hosei à Tokyo [29] et des laboratoires de Toyota [30]. Ces derniers revendiquent l'activation du Mg implanté par RTA au vu des performances de leurs diodes. Néanmoins les caractéristiques électriques détaillées des couches p obtenues n'étaient pas disponibles et ces résultats n'ont donc pas été introduits dans le Tableau 6.

D'autres procédés de recuits d'activation ont aussi été proposés utilisant des techniques plus récentes et innovantes comme les recuits laser et micro-ondes qui permettent une chauffe très localisée soit en profondeur soit sur les défauts du cristal, et limitent ainsi les contraintes sur le reste de la structure. Ces procédés sont très intéressants car ils permettraient de lever une partie des contraintes de tenue à haute température du GaN. Le recuit laser a initialement été testé pour l'activation de couches dopées par épitaxie [161], [162]. Les premiers signes d'activation par recuit laser de dopants implantés ont été obtenus avec une implantation de Be en 2005 par Wang et al [163]. Ils combinent un RTA à 1100 °C et un recuit laser utilisant un laser excimer KrF (248 nm). Mais les résultats montrent que l'activation est effective uniquement sur quelques dizaines de nanomètres à cause de la faible pénétration du laser. Récemment, un procédé semblable utilisant des recuits plus longs (700-900 °C pendant 20 min) et un laser YAG a permis d'obtenir l'activation de Mg implanté [156]. Le recuit micro-ondes a aussi permis d'obtenir l'activation du dopant dans des couches de GaN dopé Mg par épitaxie [141] et le procédé a été appliqué à des couches dopées par implantation mais sans succès [164].

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons mis en évidence l'intérêt croissant des technologies à base de GaN pour des applications variées allant de l'optoélectronique à l'électronique de puissance en remplacement ou en complément des technologies Si dont on se rapproche de plus en plus concrètement des limites. L'utilisation d'un nouveau matériau introduit cependant son lot de contraintes et certaines peuvent rendre compliquée l'adaptation de procédés pourtant maîtrisés dans des technologies conventionnelles. Le dopage par implantation ionique du GaN en est un excellent exemple. Ainsi, dans un premier temps, nous avons rappelé les problématiques liées au dopage lors de la croissance du GaN. Nous avons vu que le dopage p est particulièrement difficile à effectuer à cause des propriétés intrinsèques du matériau, et ce même avec le Mg qui est l'accepteur le plus favorable du GaN. Le procédé d'implantation vient rajouter une complexité supplémentaire en induisant la nécessité d'avoir recours à un recuit à haute température sur un matériau instable au-dessus de 850 °C. Dans le passé, ces contraintes ont été difficiles à surmonter et ce n'est que récemment, grâce à l'augmentation du niveau de maturité des technologies GaN et à l'utilisation de procédés de traitement thermique

innovants, que l'on a pu obtenir des couches p actives électriquement. Le procédé est cependant encore loin d'être parfaitement maîtrisé et il reste encore beaucoup de zones d'ombre sur le comportement des dopants et des défauts introduits par le procédé d'implantation ionique dans la couche de GaN. L'impact précis du recuit sur ces défauts et la source des diverses compensations restent relativement méconnus à cause de la difficulté de trouver des méthodes de caractérisation du matériau adaptées. Une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu pendant le traitement thermique de couches implantées pourrait ouvrir la voie à des optimisations du procédé et donc faciliter le dopage par implantation du GaN.

Le travail de cette thèse s'inscrit donc dans cette dynamique du développement des technologies GaN en se focalisant sur l'étude du dopage par implantation ionique et sur son implémentation pour des couches des GaN crûes sur un substrat silicium. Dans ce travail nous nous sommes principalement concentrés sur l'étude du dopage p par implantation de Mg qui est le procédé le moins bien compris et maîtrisé dans la littérature. Afin de pouvoir effectuer cette étude au sein du laboratoire nous avons dû répondre à plusieurs problématiques :

- Le développement de protections afin de protéger la couche de GaN pendant les traitements thermiques.
- La mise en place et/ou la prise en main de méthodes de caractérisation structurales et électriques adaptées afin d'évaluer l'état des couches implantées.
- L'étude des cinétiques de réorganisation de la maille en recuit et l'exploration de pistes nouvelles pour l'activation du Mg implanté.

Ce manuscrit présente les résultats de ce travail de recherche et s'organisera selon le plan suivant. Le chapitre 2 portera sur le développement de couches de protection permettant d'effectuer des recuits à fort budget thermique des couches de GaN implantées. Comme on l'a vu, ces encapsulations dépendent largement du groupe et/ou du laboratoire où elles sont développées et nous allons donc présenter la démarche que nous avons suivie au CEA-LETI. Le chapitre 3 s'orientera autour de l'étude de la correction des défauts engendrés par l'implantation lors de recuits dits « conventionnels » (rampes < 10 °C/min, durée de plusieurs dizaines de minutes, T < 1100 °C) afin de comprendre plus en détail les cinétiques de guérison du matériau. Les principales méthodes de caractérisation structurales utilisées y seront présentées. Le chapitre 4 traitera des pistes qui ont été explorées pour améliorer le procédé d'implantation et le procédé d'activation afin de favoriser une activation du Mg implanté. Enfin le chapitre 5 présentera les méthodes de caractérisation électrique qui ont été sélectionnées pour la caractérisation de couches implantées. Il regroupe les résultats électriques préliminaires qui ont pu être obtenus en fin de thèse avec la mise en place du procédé de caractérisation de couches de GaN dopées

Références :

- [1] « LED Lighting Market for Residential, Architectural and Outdoor Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis and Forecast, 2016 - 2022 », Zion Market Search, 2017.
- [2] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*. 2006.
- [3] S. W. Kaun, M. H. Wong, U. K. Mishra, et J. S. Speck, « Molecular beam epitaxy for high-performance Ga-face GaN electron devices », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 28, n° 7, p. 074001, 2013.
- [4] A. Isamu, A. Hiroshi, K. Masahiro, et H. Kazumasa, « Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN p-n junction LED », *J. Lumin.*, vol. 48-49, p. 666-670, 1991.
- [5] S. Taranovich, « Si vs. GaN vs. SiC: Which process and supplier are best for my power design? », 2013.
- [6] A. Avron, « The question is: Who really needs GaN or SiC power devices? », 2016. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.pntpower.com/question-really-needs-gan-sic-power-devices/>.
- [7] E. A. Jones, F. F. Wang, et D. Costinett, « Review of Commercial GaN Power Devices and GaN-Based Converter Design Challenges », *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Power Electron.*, vol. 4, n° 3, p. 707-719, 2016.
- [8] O. Deblecker, Z. De Grève, et C. Versèle, « Comparative Study of Optimally Designed DC-DC Converters with SiC and Si Power Devices », 2015.
- [9] O. Ambacher *et al.*, « Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 6, p. 3222-3233, 1999.
- [10] X.-G. He, D.-G. Zhao, et D.-S. Jiang, « Formation of two-dimensional electron gas at AlGaIn/GaN heterostructure and the derivation of its sheet density expression », *Chin. Phys. B*, vol. 24, n° 6, p. 067301, 2015.
- [11] Yole développement, « RF GaN market: Applications, Players, Technology and Substrates 2018-2023. », 2018.
- [12] Research and Markets, « GaN Power Device Market by Device Type, Voltage Range, Application, Vertical, and Geography - Global Forecast to 2023 », 2017.
- [13] Yole développement, « SiC, Sapphire, GaN... : What is the business evolution of the non-Silicon based semiconductor industry? », Semicon West, 2016.
- [14] Yole développement, « GaN RF devices market; Application, players, Technology and Substrates 2016-2022. », 2016.
- [15] H. Boudinov, S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, et G. Li, « Electrical isolation of GaN by MeV ion irradiation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 7, p. 943-945, févr. 2001.
- [16] S. C. Binari, H. B. Dietrich, G. Kelner, L. B. Rowland, K. Doverspike, et D. K. Wickenden, « H, He, and N implant isolation of n-type GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 78, n° 5, p. 3008-3011, sept. 1995.
- [17] S. O. Kucheyev, J. S. Williams, et S. J. Pearton, « Ion implantation into GaN », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 33, n° 2-3, p. 51-108, 2001.
- [18] S. J. Pearton, « Ion Implantation in Group III Nitrides », *Compr. Semicond. Sci. Technol.*, p. 25-43, 2011.
- [19] X. A. Cao *et al.*, « Creation of high resistivity GaN by implantation of Ti, O, Fe, or Cr », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 3, p. 1091-1095, févr. 2000.
- [20] H. Kasai, H. Ogawa, T. Nishimura, et T. Nakamura, « Nitrogen ion implantation isolation technology for normally-off GaN MISFETs on p-GaN substrate: Nitrogen ion implantation isolation technology

- for normally-off GaN MISFETs on p-GaN substrate », *Phys. Status Solidi C*, vol. 11, n° 3-4, p. 914-917, févr. 2014.
- [21] H. Umeda, T. Takizawa, Y. Anda, T. Ueda, et T. Tanaka, « High-Voltage Isolation Technique Using Fe Ion Implantation for Monolithic Integration of AlGaIn/GaN Transistors », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 60, n° 2, p. 771-775, févr. 2013.
- [22] S. Chowdhury, B. L. Swenson, et U. K. Mishra, « Enhancement and Depletion Mode AlGaIn/GaN CAVET With Mg-Ion-Implanted GaN as Current Blocking Layer », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 29, n° 6, p. 543-545, 2008.
- [23] Y. Niiyama *et al.*, « Si Ion Implantation into Mg-Doped GaN for Fabrication of Reduced Surface Field Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistors », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 7, p. 5409-5416, juill. 2008.
- [24] Y.-W. Cheng, H.-H. Chen, M.-Y. Ke, C.-P. Chen, et J. Huang, « On-chip very low junction temperature GaN-based light emitting diodes by selective ion implantation », 2008, p. 705805.
- [25] K. Nomoto, T. Tajima, T. Mishima, M. Satoh, et T. Nakamura, « Remarkable Reduction of On-Resistance by Ion Implantation in GaN/AlGaIn/GaN HEMTs With Low Gate Leakage Current », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 28, n° 11, p. 939-941, nov. 2007.
- [26] E. Morvan, « Method for forming an implanted area for a heterojunction transistor that is normally blocked », 2014.
- [27] T. J. Anderson, J. D. Greenlee, B. Feigelson, J. K. Hite, K. D. Hobart, et F. J. Kub, « (Invited) Vertical GaN p-i-n Diodes Formed by Mg Ion Implantation », *ECS Trans.*, vol. 69, n° 11, p. 99-103, 2015.
- [28] A. D. Koehler *et al.*, « Vertical GaN Junction Barrier Schottky Diodes », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, n° 1, p. Q10-Q12, 2016.
- [29] T. Oikawa, Y. Saijo, S. Kato, T. Mishima, et T. Nakamura, « Formation of definite GaN p–n junction by Mg-ion implantation to n–GaIn epitaxial layers grown on a high-quality free-standing GaN substrate », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, 2015.
- [30] T. Narita, T. Kachi, K. Kataoka, et T. Uesugi, « P-type doping of GaN(000-1) by magnesium ion implantation », *Appl. Phys. Express*, vol. 10, n° 1, p. 016501, 2017.
- [31] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, et A. Zunger, « Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 16, p. 10086-10097, 1992.
- [32] V. Darakchieva, B. Monemar, et A. Usui, « On the lattice parameters of GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 3, p. 031911, 2007.
- [33] B. Gil, « Physic of wurtzite nitrides and oxides », vol. 197, 2014.
- [34] C. Stampfl et C. G. Van de Walle, « Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 8, p. 5521-5535, 1999.
- [35] M. Bockowski, M. Iwinska, M. Amilusik, M. Fijalkowski, B. Lucznik, et T. Sochacki, « Challenges and future perspectives in HVPE-GaN growth on ammonothermal GaN seeds », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, n° 9, p. 093002, 2016.
- [36] L. Liu et J. H. Edgar, « Substrates for gallium nitride epitaxy », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 37, n° 3, p. 61-127, 2002.
- [37] S. A. O. Kukushkin A. V. Bessolov, V. N. Medvedev, B. K. Nevolin, V. K. Tcarik, K. A., « Substrates for epitaxy of gallium nitride: new materials and techniques. », *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 17, p. 1-32, 2008.
- [38] G. Laval, « Croissance sélective de pseudo-substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques », 2016.
- [39] N. Mante, « Hétéroépitaxie de GaN sur Si : De la nucléation à la relaxation des contraintes, étude par microscopie électronique en transmission », 2016.

- [40] S. Nakamura, « GaN Growth Using GaN Buffer Layer », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° Part 2, No. 10A, p. L1705-L1707, 1991.
- [41] W.-C. Huang *et al.*, « Investigations of GaN growth on the sapphire substrate by MOCVD method with different AlN buffer deposition temperatures », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 45, p. 1-8, 2016.
- [42] W. Wang, W. Yang, H. Wang, et G. Li, « Epitaxial growth of GaN films on unconventional oxide substrates », *J Mater Chem C*, vol. 2, n° 44, p. 9342-9358, 2014.
- [43] Z. Huang *et al.*, « Effects of AlN buffer on the physical properties of GaN films grown on 6H-SiC substrates », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, n° 2, p. 1738-1744, 2015.
- [44] Y. Tian *et al.*, « Direct growth of freestanding GaN on C-face SiC by HVPE », *Sci Rep*, vol. 5, p. 10748, juin 2015.
- [45] A. Dadgar *et al.*, « MOVPE growth of GaN on Si(111) substrates », *J. Cryst. Growth*, vol. 248, p. 556-562, 2003.
- [46] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, K. Fehse, A. Diez, et A. Krost, « Thick, crack-free blue light-emitting diodes on Si(111) using low-temperature AlN interlayers and in situ SiNx masking », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 20, p. 3670-3672, 2002.
- [47] R. Q. Jin, J. P. Liu, J. C. Zhang, et H. Yang, « Growth of crack-free AlGaIn film on thin AlN interlayer by MOCVD », *J. Cryst. Growth*, vol. 268, n° 1-2, p. 35-40, 2004.
- [48] M. Wei *et al.*, « Effect of high temperature AlGaIn buffer thickness on GaN Epilayer grown on Si(111) substrates », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, n° 8, p. 1028-1032, 2010.
- [49] M. Haerberlen, D. Zhu, C. McAleese, M. J. Kappers, et C. J. Humphreys, « Dislocation reduction in MOVPE grown GaN layers on (111)Si using SiNx and AlGaIn layers », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 209, p. 012017, 2010.
- [50] J. Neugebauer et C. G. Van de Walle, « Chemical trends for acceptor impurities in GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 5, p. 3003, 1999.
- [51] B. Cordero *et al.*, « Covalent radii revisited », *Dalton Trans*, n° 21, p. 2832-8, juin 2008.
- [52] C. G. Van de Walle, « First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, n° 8, p. 3851, 2004.
- [53] K. K. N. S.M. Sze, « Physics and properties of semiconductors », *Wiley*, vol. 3rd edition, 2007.
- [54] F. Bernardini, V. Fiorentini, et A. Bosin, « Theoretical evidence for efficient p-type doping of GaN using beryllium », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 22, p. 2990, 1997.
- [55] J. Neugebauer et C. G. Van de Walle, « Role of hydrogen in doping of GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, n° 13, p. 1829, 1996.
- [56] C. G. Van de Walle, C. Stampfl, et J. Neugebauer, « Theory of doping and defects in III-V nitrides », *J. Cryst. Growth*, vol. 189-190, p. 505-510, 1998.
- [57] A. Rogalski, B. Podor, K. Adamiec, et P. Madejczyk, « Thermal ionization energy of Mg acceptors in GaN: effects of doping level and compensation », vol. 4412, p. 299-303, 2001.
- [58] P. R. Hageman, W. J. Schaff, J. Janinski, et Z. Liliental-Weber, « n-type doping of wurtzite GaN with germanium grown with plasma-assisted molecular beam epitaxy », *J. Cryst. Growth*, vol. 267, n° 1-2, p. 123-128, 2004.
- [59] J. L. Lyons, A. Janotti, et C. G. V. de Walle, « Impact of Group-II Acceptors on the Electrical and Optical Properties of GaN », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, n° 8S, p. 08JJ04, 2013.
- [60] F. J. Sánchez *et al.*, « Luminescence of Be-doped GaN layers grown by molecular beam epitaxy on Si (111) », *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 3, p. e19, 2014.
- [61] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, et F. Ren, *Gallium Nitride Processing for Electronics, Sensors and Spintronics*. 2006.
- [62] H. Kobayashi et W. M. Gibson, « Lattice location of Si in ion implanted GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 10, p. 1406, 1998.

- [63] W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, et W. Imler, « Activation energies of Si donors in GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, n° 22, p. 3144, 1996.
- [64] L. T. Romano, C. G. Van de Walle, J. W. Ager, W. Götz, et R. S. Kern, « Effect of Si doping on strain, cracking, and microstructure in GaN thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 11, p. 7745, 2000.
- [65] S. Fritze *et al.*, « High Si and Ge n-type doping of GaN doping - Limits and impact on stress », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 12, p. 122104, 2012.
- [66] C. Nenstiel *et al.*, « Germanium - the superior dopant in n-type GaN », *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, vol. 9, n° 12, p. 716-721, 2015.
- [67] A. Ajay *et al.*, « Ge doping of GaN beyond the Mott transition », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 49, n° 44, p. 445301, 2016.
- [68] F. Tuomisto, V. Prozheeva, I. Makkonen, T. H. Myers, M. Bockowski, et H. Teisseyre, « Amphoteric Be in GaN: Experimental Evidence for Switching between Substitutional and Interstitial Lattice Sites », *Phys Rev Lett*, vol. 119, n° 19, p. 196404, nov. 2017.
- [69] A. Kawaharazuka, T. Tanimoto, K. Nagai, Y. Tanaka, et Y. Horikoshi, « Be and Mg co-doping in GaN », *J. Cryst. Growth*, vol. 301-302, p. 414-416, 2007.
- [70] J. L. Lyons, A. Janotti, et C. G. Van de Walle, « Shallow versus Deep Nature of Mg Acceptors in Nitride Semiconductors », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 15, 2012.
- [71] T. J. Anderson *et al.*, « Activation of Mg implanted in GaN by multicycle rapid thermal annealing », *Electron. Lett.*, vol. 50, n° 3, p. 197-198, 2014.
- [72] H. Okumura, D. Martin, M. Malinverni, et N. Grandjean, « Backward diodes using heavily Mg-doped GaN growth by ammonia molecular-beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, n° 7, p. 072102, févr. 2016.
- [73] S. Brochen, J. Brault, S. Chenot, A. Dussaigne, M. Leroux, et B. Damilano, « Dependence of the Mg-related acceptor ionization energy with the acceptor concentration in p-type GaN layers grown by molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 3, p. 032102, juill. 2013.
- [74] P. Kozodoy *et al.*, « Heavy doping effects in Mg-doped GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 4, p. 1832, 2000.
- [75] D. Iida, K. Tamura, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, et I. Akasaki, « Compensation effect of Mg-doped a- and c-plane GaN films grown by metalorganic vapor phase epitaxy », *J. Cryst. Growth*, vol. 312, n° 21, p. 3131-3135, 2010.
- [76] L. Sugiura, M. Suzuki, et J. Nishio, « p-type conduction in as-grown Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 14, p. 1748-1750, 1998.
- [77] J. S. Kwak, O.-H. Nam, et Y. Park, « Abnormal dependence of contact resistivity on hole concentration in nonalloyed ohmic contacts to p-GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 19, p. 3554-3556, 2002.
- [78] U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, et M. Maier, « Hole conductivity and compensation in epitaxial GaN:Mg layers », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 16, p. 10867-10872, 2000.
- [79] M. Leroux *et al.*, « Structural Defects and Relation with Optoelectronic Properties in Highly Mg-Doped GaN », *Phys. Status Solidi A*, vol. 192, n° 2, p. 394-400, 2002.
- [80] P. Vennéguès *et al.*, « Influence of high Mg doping on the microstructural and optoelectronic properties of GaN », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 93, n° 1-3, p. 224-228, 2002.
- [81] S. Khromov *et al.*, « Atom probe tomography study of Mg-doped GaN layers », *Nanotechnology*, vol. 25, n° 27, p. 275701, juill. 2014.
- [82] P. Vennéguès *et al.*, « Pyramidal defects in metalorganic vapor phase epitaxial Mg doped GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 6, p. 880-882, août 2000.
- [83] G. Miceli et A. Pasquarello, « Self-compensation due to point defects in Mg-doped GaN », *Phys. Rev. B*, vol. 93, n° 16, 2016.

- [84] G. Miceli et A. Pasquarello, « Migration of Mg and other interstitial metal dopants in GaN », *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, vol. 11, n° 7, p. 1700081, 2017.
- [85] G. Namkoong, W. A. Doolittle, et A. S. Brown, « Incorporation of Mg in GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 26, p. 4386-4388, 2000.
- [86] G. Miceli et A. Pasquarello, « Energetics of native point defects in GaN: A density-functional study », *Microelectron. Eng.*, vol. 147, p. 51-54, 2015.
- [87] S. Hautakangas *et al.*, « Gallium and nitrogen vacancies in GaN: Impurity decoration effects », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 376-377, p. 424-427, 2006.
- [88] M. G. Ganchenkova et R. M. Nieminen, « Nitrogen vacancies as major point defects in gallium nitride », *Phys Rev Lett*, vol. 96, n° 19, p. 196402, mai 2006.
- [89] K. Laaksonen, M. G. Ganchenkova, et R. M. Nieminen, « Vacancies in wurtzite GaN and AlN », *J Phys Condens Matter*, vol. 21, n° 1, p. 015803, janv. 2009.
- [90] J. Buckeridge *et al.*, « Determination of the Nitrogen Vacancy as a Shallow Compensating Center in GaN Doped with Divalent Metals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, n° 1, janv. 2015.
- [91] A. Minj, D. Cavalcoli, G. R. Mutta Popuri, A. Vilalta-Clemente, P. Ruterana, et A. Cavallini, « Electrical properties of extended defects in III-nitrides », *Acta Mater.*, vol. 89, p. 290-297, 2015.
- [92] G. Venturi *et al.*, « Dislocation-related trap levels in nitride-based light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 21, p. 211102, 2014.
- [93] K. Harafuji et K. Kawamura, « Magnesium Diffusion at Dislocation in Wurtzite-Type GaN Crystal », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 9A, p. 6495-6504, 2005.
- [94] Y. Ohba et A. Hatano, « A study on strong memory effects for Mg doping in GaN metalorganic chemical vapor deposition », *J. Cryst. Growth*, vol. 145, n° 1-4, p. 214-218, 1994.
- [95] J. Neugebauer et C. G. V. de Walle, « Chapter 11: Theory of Hydrogen in GaN », vol. 61, p. 479-502, 1999.
- [96] D. Lee, B. Mitchell, Y. Fujiwara, et V. Dierolf, « Thermodynamics and Kinetics of ThreeMg-H-VNComplexes in Mg:GaN from Combined First-Principles Calculation and Experiment », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, n° 20, 2014.
- [97] J. Yang *et al.*, « Influence of hydrogen impurities on p-type resistivity in Mg-doped GaN films », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 33, n° 2, p. 021505, 2015.
- [98] J. F. Ziegler, *Ion implantation science and technology*. 1984.
- [99] A. Baudrant, *Implantation ionique et traitements thermiques en technologie silicium (traité EGEM)*. Lavoisier, 2011.
- [100] D. Barakel, « Implantations d'ions H⁺ et BF₂⁺ dans du silicium par faisceau et immersion plasma. Application aux cellules solaires », 2004.
- [101] S. Merabet, « Simulation à l'aide d'un modèle dit de "« Monté Carlo »" des profils de bore implantés requis pour la réalisation des jonctions courtes utilisées dans les processus de haute densité d'intégration », 2009.
- [102] H. Y. Xiao, F. Gao, X. T. Zu, et W. J. Weber, « Threshold displacement energy in GaN: *Ab initio* molecular dynamics study », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 12, p. 123527, juin 2009.
- [103] S. J. Pearton, F. Ren, E. Patrick, M. E. Law, et A. Y. Polyakov, « Review—Ionizing Radiation Damage Effects on GaN Devices », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 5, n° 2, p. Q35-Q60, 2016.
- [104] A. Ionascut-Nedelcescu, C. Carlone, A. Houdayer, H. J. von Bardeleben, J.-L. Cantin, et S. Raymond, « Radiation hardness of gallium nitride », *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 49, n° 6, p. 2733-2738, déc. 2002.
- [105] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, et J. P. Biersack, « SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 268, n° 11-12, p. 1818-1823, 2010.

- [106] J. I. Pankove et J. A. Hutchby, « Photoluminescence of Zn-implanted GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 24, n° 6, p. 281-283, 1974.
- [107] J. I. Pankove et J. A. Hutchby, « Photoluminescence of ion-implanted GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 12, p. 5387-5390, 1976.
- [108] F. Gloux, T. Wojtowicz, P. Ruterana, K. Lorenz, et E. Alves, « Transmission electron microscopy investigation of the structural damage formed in GaN by medium range energy rare earth ion implantation », *J. Appl. Phys.*, vol. 100, n° 7, p. 073520, 2006.
- [109] P. Ruterana, B. Lacroix, et K. Lorenz, « A mechanism for damage formation in GaN during rare earth ion implantation at medium range energy and room temperature », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 1, p. 013506, 2011.
- [110] D. N. Faye *et al.*, « Mechanisms of Implantation Damage Formation in Al_xGa_{1-x}N Compounds », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 13, p. 7277-7283, 2016.
- [111] S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, et G. Li, « Damage buildup in GaN under ion bombardment », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 11, p. 7510-7522, sept. 2000.
- [112] F. Gloux, P. Ruterana, K. Lorenz, et E. Alves, « A comparative structural investigation of GaN implanted with rare earth ions at room temperature and 500°C », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 146, n° 1-3, p. 204-207, 2008.
- [113] C. Ronning, E. P. Carlson, et R. F. Davis, « Ion implantation into gallium nitride », *Phys. Rep.*, p. 39, 2001.
- [114] F. H. Teherani *et al.*, « Radiation damage formation and annealing in GaN and ZnO », vol. 7940, p. 794000, 2011.
- [115] S. O. Kucheyev, J. S. Williams, J. Zou, et C. Jagadish, « Dynamic annealing in III-nitrides under ion bombardment », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, n° 6, p. 3048-3054, 2004.
- [116] E. W. Katharina Lorenz, « Implantation Damage Formation in GaN and ZnO », *InTech*, 2012.
- [117] A. Suvkhanov *et al.*, « Doping of GaN by Ion Implantation: Does it Work? », *MRS Proc.*, vol. 512, 1998.
- [118] A. Wenzel, C. Liu, et B. Rauschenbach, « Effect of implantation-parameters on the structural properties of Mg-ion implanted GaN », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 59, n° 1-3, p. 191-194, 1999.
- [119] S. Whelan, M. J. Kelly, R. Gwilliam, C. Jeynes, et C. Bongiorno, « The dependence of the radiation damage formation on the substrate implant temperature in GaN during Mg ion implantation », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 1, p. 013515, 2005.
- [120] A. Uedono *et al.*, « Vacancy-type defects and their annealing behaviors in Mg-implanted GaN studied by a monoenergetic positron beam », *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.*, vol. 252, n° 12, p. 2794-2801, déc. 2015.
- [121] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, et F. Ren, « GaN: Processing, defects, and devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 1, p. 1, 1999.
- [122] A. Uedono *et al.*, « Annealing properties of vacancy-type defects in ion-implanted GaN studied by monoenergetic positron beams », *J. Appl. Phys.*, vol. 102, n° 8, p. 084505, 2007.
- [123] K. Kojima *et al.*, « Nitrogen vacancies as a common element of the green luminescence and nonradiative recombination centers in Mg-implanted GaN layers formed on a GaN substrate », *Appl. Phys. Express*, vol. 10, n° 6, p. 061002, 2017.
- [124] J. Unland, B. Onderka, A. Davydov, et R. Schmid-Fetzer, « Thermodynamics and Phase Stability in the Ga-N System », *J. Cryst. Growth*, vol. 256, n° 1-2, p. 33-51, 2003.
- [125] E. Nogales *et al.*, « Failure mechanism of AlN nanocaps used to protect rare earth-implanted GaN during high temperature annealing », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 3, p. 031902, 2006.
- [126] G. El-Zammar *et al.*, « Surface state of GaN after rapid-thermal-annealing using AlN cap-layer », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, p. 1044-1050, 2015.

- [127] F. Gloux, T. Wójtowicz, P. Ruterana, K. Lorenz, et E. Alves, « Behaviour of the AlN cap during GaN implantation of rare earths and annealing », *Phys. Status Solidi A*, vol. 203, n° 9, p. 2172-2175, 2006.
- [128] J. Karpiński, J. Jun, et S. Porowski, « Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN », *J. Cryst. Growth*, vol. 66, n° 1, p. 1-10, 1984.
- [129] W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki, et O. Shimomura, « Congruent melting of gallium nitride at 6 GPa and its application to single-crystal growth », *Nat Mater*, vol. 2, n° 11, p. 735-8, nov. 2003.
- [130] H. Morkoç, « Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Materials Properties, Physics and Growth », vol. 1, 2008.
- [131] M. A. Mastro, O. M. Kryliouk, M. D. Reed, T. J. Anderson, A. Davydov, et A. Shapiro, « Thermal Stability of MOCVD and HVPE GaN Layers in H₂, HCl, NH₃ and N₂ », *Phys. Status Solidi A*, vol. 188, n° 1, p. 467-471, 2001.
- [132] H. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, et M. Umeno, « Thermal stability of GaN on (111) Si substrate », *J. Cryst. Growth*, vol. 189-190, p. 178-182, 1998.
- [133] B. N. Feigelson *et al.*, « Multicycle rapid thermal annealing technique and its application for the electrical activation of Mg implanted in GaN », *J. Cryst. Growth*, vol. 350, n° 1, p. 21-26, 2012.
- [134] S. Porowski *et al.*, « Annealing of GaN under high pressure of nitrogen », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, n° 44, p. 11097-11110, 2002.
- [135] S. Cho Jhin, J. .. Kang, K. .. Byun, D. .. Koh, E. K., « Effects of a SiN_x capping layer on the properties of GaN treated by rapid thermal annealing », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 41, n° 6, p. 1008-1012, 2002.
- [136] J. D. Greenlee *et al.*, « Multicycle rapid thermal annealing optimization of Mg-implanted GaN: Evolution of surface, optical, and structural properties », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 6, p. 063502, 2014.
- [137] J. D. Greenlee, T. J. Anderson, B. N. Feigelson, V. D. Wheeler, K. D. Hobart, et F. J. Kub, « Comparison of AlN Encapsulants for Bulk GaN Multicycle Rapid Thermal Annealing », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, n° 12, p. P403-P407, 2015.
- [138] W. Khalfaoui *et al.*, « Impact of rapid thermal annealing on Mg-implanted GaN with a SiO_x/AlN cap layer », *Phys. Status Solidi A*, vol. 214, n° 4, p. 1600438, 2017.
- [139] F. Cayrel *et al.*, « Si implanted reactivation in GaN grown on sapphire using AlN and oxide cap layers », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 272, p. 137-140, 2012.
- [140] W. Khalfaoui *et al.*, « Gallium nitride surface protection during RTA annealing with a GaO_xNy cap-layer », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, n° 4, p. 045008, 2016.
- [141] S. G. Sundaresan *et al.*, « Characteristics of in situ Mg-doped GaN epilayers subjected to ultra-high-temperature microwave annealing using protective caps », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 22, n° 10, p. 1151-1156, 2007.
- [142] J. Derluyn *et al.*, « Improvement of AlGaIn/GaN high electron mobility transistor structures by in situ deposition of a Si₃N₄ surface layer », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 5, p. 054501, 2005.
- [143] A. Lardeau-Falcy *et al.*, « Capping stability of Mg-implanted GaN layers grown on silicon », *Phys. Status Solidi -Appl. Mater. Sci.*, vol. 214, n° 4, p. 1600487, avr. 2017.
- [144] S. J. Pearton, C. B. Vartuli, J. C. Zolper, C. Yuan, et R. A. Stall, « Ion implantation doping and isolation of GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, n° 10, p. 1435-1437, 1995.
- [145] J. C. Zolper *et al.*, « Electrical and structural analysis of high-dose Si implantation in GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 20, p. 2729-2731, 1997.
- [146] X. A. Cao *et al.*, « Ultrahigh Si⁺ implant activation efficiency in GaN using a high-temperature rapid thermal process system », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 2, p. 229-231, 1998.

- [147] R. D. Dupuis *et al.*, « Activation of silicon ion-implanted gallium nitride by furnace annealing », *J. Electron. Mater.*, vol. 28, n° 3, p. 319-324, 1999.
- [148] A. Edwards, M. V. Rao, B. Molnar, A. E. Wickenden, W. Holland, et P. H. Chi, « Ion implantation doping of OMCVD grown GaN », *J. Electron. Mater.*, vol. 26, n° 3, p. 334-339, 1997.
- [149] J. A. Fellows, Y. K. Yeo, R. L. Hengehold, et D. K. Johnstone, « Electrical activation studies of GaN implanted with Si from low to high dose », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 11, p. 1930, 2002.
- [150] Y. Irokawa, O. Fujishima, T. Kachi, et Y. Nakano, « Electrical activation characteristics of silicon-implanted GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 8, p. 083505, 2005.
- [151] Y. Irokawa, O. Ishiguro, T. Kachi, S. J. Pearton, et F. Ren, « Implantation temperature dependence of Si activation in AlGaIn », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 18, p. 182106, 2006.
- [152] K. Nomoto *et al.*, « (Invited) Ion Implantation into GaN and Implanted GaN Power Transistors », *ECS Trans.*, vol. 69, n° 11, p. 105-112, 2015.
- [153] R. G. Wilson *et al.*, « Redistribution and activation of implanted S, Se, Te, Be, Mg, and C in GaN », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 17, n° 4, p. 1226-1229, 1999.
- [154] K. T. Liu, Y. K. Su, S. J. Chang, et Y. Horikoshi, « Magnesium/nitrogen and beryllium/nitrogen coimplantation into GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 7, p. 073702, 2005.
- [155] F. Lucolano, F. Giannazzo, F. Roccaforte, V. Puglisi, M. G. Grimaldi, et V. Raineri, « Effects of thermal annealing in ion-implanted Gallium Nitride », p. 161-163, 2007.
- [156] S. R. Aid, T. Uneme, N. Wakabayashi, K. Yamazaki, A. Uedono, et S. Matsumoto, « Carrier activation in Mg implanted GaN by short wavelength Nd:YAG laser thermal annealing », *Phys. Status Solidi A*, p. 1700225, 2017.
- [157] T. Niwa, T. Fujii, et T. Oka, « High carrier activation of Mg ion-implanted GaN by conventional rapid thermal annealing », *Appl. Phys. Express*, vol. 10, n° 9, p. 091002, 2017.
- [158] J. C. Zolper, R. G. Wilson, S. J. Pearton, et R. A. Stall, « Ca and O ion implantation doping of GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, n° 14, p. 1945-1947, 1996.
- [159] D. G. Kent, M. E. Overberg, et S. J. Pearton, « Co-implantation of Be+O and Mg+O into GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 8, p. 3750-3753, 2001.
- [160] M. J. Tadjer *et al.*, « Selective p-type Doping of GaN:Si by Mg Ion Implantation and Multicycle Rapid Thermal Annealing », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 5, n° 2, p. P124-P127, 2015.
- [161] X. C. Wang, G. C. Lim, W. Liu, C. B. Soh, et S. J. Chua, « Effects of 248nm excimer laser irradiation on the properties of Mg-doped GaN », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 5, p. 2071-2077, 2005.
- [162] Y.-J. Lin, W.-F. Liu, et C.-T. Lee, « Excimer-laser-induced activation of Mg-doped GaN layers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 14, p. 2515, 2004.
- [163] H. T. Wang, L. S. Tan, et E. F. Chor, « Pulsed laser annealing of Be-implanted GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 9, p. 094901, 2005.
- [164] G. S. Aluri *et al.*, « Microwave annealing of Mg-implanted and in situ Be-doped GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 8, p. 083103, 2010.



Chapitre 2 : Couche protectrice et recuit du GaN

Comme on a pu le voir dans le chapitre introductif, un recuit post-implantation est nécessaire pour obtenir une correction des défauts liés au bombardement ionique de la couche ainsi que pour activer le dopant. Dans le cadre du dopage p du GaN, ce procédé doit avoir les caractéristiques suivantes:

- Porter à haute température la zone implantée
- Ne pas engendrer de dégradation ou de contamination du GaN
- Etre compatible avec l'intégration dans un dispositif

On a vu dans le chapitre 1 que les deux premières caractéristiques apparaissent contradictoires puisque l'activation du dopant requiert un fort budget thermique (au-delà de 1000°C) alors que le GaN se dégrade dès 850°C. La Figure 27 présente des exemples typiques, à différents niveaux d'observation, de la dégradation de couches de GaN n'ayant pas supporté un recuit à 1100 °C. On voit que la couche de GaN est complètement détruite. Il y a donc là un premier défi technologique à résoudre. Le développement d'une encapsulation de protection du GaN efficace est un enjeu majeur pour notre étude car plus le matériau sera stable en température, plus nous aurons de latitude pour tester des procédés de recuit «agressifs», susceptibles de permettre l'activation des dopants.



Figure 27: Images de couches de GaN dégradées par un recuit à haute température (1100 °C) à différents niveaux d'observation : a) photographie macroscopique, b) image de microscopie optique et c) image de microscopie électronique (MEB).

Ce chapitre présente donc nos études visant à développer une protection efficace pour le recuits de couches de GaN implantées. Plusieurs questions se posent alors pour y parvenir:

- Quel(s) matériau(x) choisir et quel empilement ?
- Quelle est la compatibilité avec le procédé d'implantation et une potentielle intégration dans d'un dispositif ?
- Comment éliminer cette encapsulation, si besoin, après utilisation?

Afin de répondre à ces problématiques, nous allons dans un premier temps présenter la structure des échantillons étudiés ainsi que le protocole expérimental que nous avons retenu pour faire nos tests. Suite à cela, les différentes structures de protection développées et étudiées au cours de ce travail

seront présentées et leurs performances en tant que couches de protection durant des recuits à haute température seront évaluées. Enfin nous verrons quelles possibilités existent pour retirer les couches de protections les plus efficaces. Dans une dernière partie, nous mettrons aussi en évidence l'impact de l'implantation de Mg sur leur stabilité.

1 Protocole expérimental

1.1 Description de la structure des échantillons de GaN sur Si (111)

La structure des échantillons étudiés est présentée en Figure 28.a. La croissance de l'empilement est réalisée avec un équipement MOCVD AIXTRON CRIUS-R en utilisant comme précurseurs le TMGa (Triméthylgallium) pour le Ga, le TMAI (Triméthylaluminium) pour l'aluminium, l'Ammoniac (NH_3) pour l'apport d'azote et le Cp_2Mg (Bis(cyclopentadienyl)magnésium) pour le dopage in-situ (type-p) du GaN avec du magnésium. Les croissances sont réalisées sous gaz vecteur Hydrogène (H_2). Le substrat de départ est une plaque de silicium orienté (111) de 200 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Une couche tampon composée d'une couche de nucléation d'AlN d'environ 200 à 300 nm puis de 1.6 μm de couches d'AlGaN : $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ est épitaxiée à la surface du Si(111). Sur cet empilement est crue une couche de GaN dopé carbone de 200 à 300 nm puis de GaN non intentionnellement dopé de 1 à 1,7 μm d'épaisseur. La densité de dislocations dans la couche supérieure est de l'ordre de 10^9 à 10^{10} at/cm^3 . La Figure 28.b présente une image AFM de la surface de la couche de GaN obtenue. La rugosité de surface est de l'ordre de 0,636 nm RMS (pour un balayage $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). La morphologie de surface est caractéristique de couches de GaN épitaxiées, avec les marches de croissances et les points d'émergence des dislocations de type vis (threading dislocation en anglais) nettement visibles. Le dopage intrinsèque de la couche de GaN non intentionnellement dopé est de type n et la couche présente une concentration de porteurs de l'ordre de 10^{13} à 10^{15}cm^{-3} .

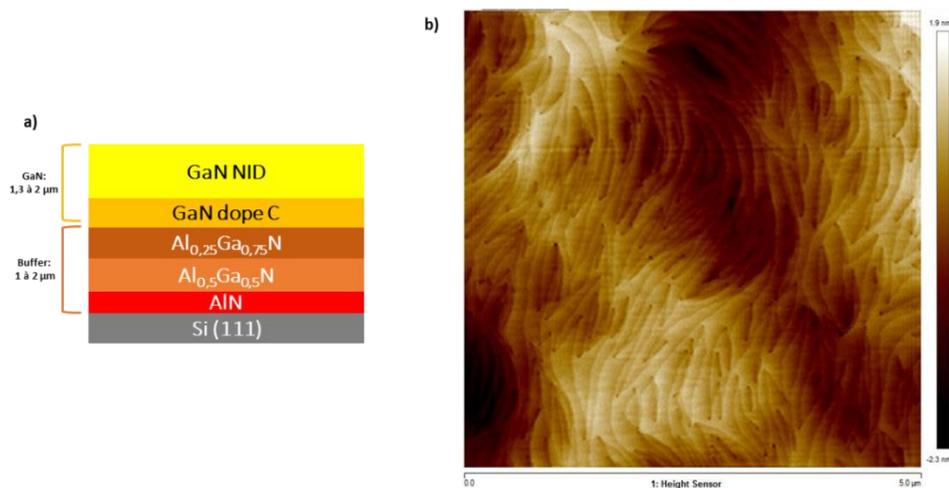


Figure 28: a) Représentation schématisée du type d'empilement utilisé dans l'étude et b) image AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la surface d'un échantillon.

La structure présentée ci-dessus est commune à tous les échantillons utilisés durant ce travail. Seules les couches de protection et les conditions d'implantation seront modifiées par la suite. Afin de pouvoir explorer les nombreux paramètres d'études, nous avons été amenés à travailler principalement avec des échantillons sous la forme de coupons issus du clivage ou de la découpe de plaques 200 mm.

1.2 Conditions de recuit

Les recuits utilisés pour étudier la stabilité en température des différentes protections ont été effectués dans des fours tubulaires de marque AET (100 mm) ou Tempress (200 mm). Les rampes en température sont limitées à un maximum de 10 °C/min pour une température maximale de 1200 °C. Les recuits sont faits sous un flux atmosphérique de N₂ afin de limiter la contamination par diffusion dans la couche et optimiser la stabilité du GaN à haute température. Il faut cependant noter que, pour les recuits au-dessus de 1000 °C un léger flux d'O₂ (1%) est introduit afin d'éviter une dégradation des portes-échantillons en quartz.

Comme on a pu le voir dans le chapitre 1, le procédé de recuit à priori le plus efficace pour obtenir une activation du Mg implanté consiste à maximiser le budget thermique auquel est soumise la couche implantée, en combinant un recuit primaire « de correction » long (>30 min) à relativement haute température (<1200°C) et un recuit secondaire d'activation à très haute température (>1200 °C) mais pour des durées beaucoup plus courtes (<15 min). Dans la partie qui suit, nous allons nous focaliser sur la tenue des protections pendant le recuit primaire. Plus de détails sur la tenue en température pendant les différents traitements d'activation secondaires seront présentés dans le chapitre 4.

Suite aux indications données par la littérature et détaillées dans le chapitre 1, nous avons décidé de définir un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ comme la limite minimale à partir de laquelle une couche de protection sera considérée comme pertinente pour la suite de l'étude. Comme on l'a vu dans le chapitre 1, ces températures de recuit ne sont pas forcément suffisantes pour finaliser l'activation du dopant néanmoins, en augmentant la durée de recuit nous espérons obtenir une amélioration de l'activation et/ou de la guérison de la maille. Des tests à plus longues durées (plusieurs heures) ou à plus haute température ont donc aussi été effectués pour discriminer les protections les plus performantes.

2 Protection de la surface du GaN pendant le traitement thermique

L'utilisation de couches de protection est nécessaire pour permettre la tenue à haute température des couches de GaN implantées. De nombreuses protections sont proposées dans la littérature, mais les méthodes de dépôts sont propres à chaque groupe, aux échantillons qu'ils étudient et aux équipements auxquels ils ont accès. Il nous était donc nécessaire de développer notre propre couche de protection. Dans cette partie, nous allons présenter les diverses structures de protections que nous avons pu tester

au sein du laboratoire afin de permettre aux couches de GaN dont nous disposons de ne pas se dégrader lors de recuits à forte température.

2.1 Protection par dépôt de couches déposées ex-situ

Au début de ce travail, la solution la plus évidente se présentant à nous était l'utilisation de couches déposées sur les échantillons après implantation. Nous présentons donc ici les performances de tenue en recuit à haute température de couches de protections déposées *ex-situ*, c'est-à-dire hors du bâti d'épitaxie, avec des équipements de LPCVD (de l'anglais « Low Pressure Chemical Vapor Deposition ») ou de PVD (de l'anglais « Physical Vapor Deposition »).

2.1.a Protection basée sur un dépôt de Si_3N_4 ou SiO_2

Le Si_3N_4 et le SiO_2 (aussi appelé HTO par la suite) déposés par LPCVD sont des matériaux couramment utilisés en microélectronique, disponibles au laboratoire et qui présentent une bonne stabilité en température. Ainsi, le Si_3N_4 amorphe est stable jusqu'à des températures supérieures à 1300 °C [1] et le SiO_2 déposé par cette méthode est couramment utilisé à des températures supérieures à 1000°C. Une représentation schématique des empilements de protections basés sur des dépôts de Si_3N_4 et SiO_2 est présentée en Figure 29. Les couches ont été déposées dans un équipement de type ASM VT400 à 750 °C. Les précurseurs gazeux utilisés sont le mélange dichlorosilane (SiH_2Cl_2)/ammoniac (NH_3), pour le nitrure, et silane (SiH_4)/protoxyde d'azote (N_2O), pour l'oxyde.

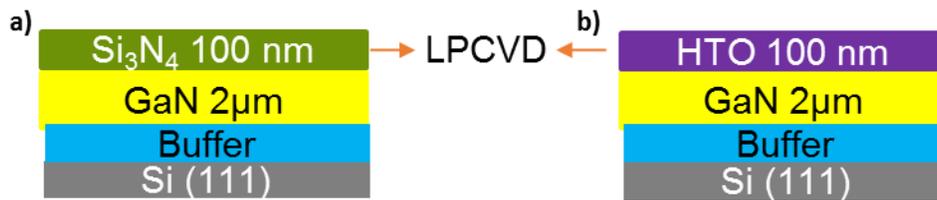


Figure 29: Schémas descriptifs des échantillons encapsulés par des couches de protection déposées par LPCVD composées de a) 100 nm de Si_3N_4 et b) 100 nm de HTO (SiO_2).

Les couches de GaN sur Si protégées par les couches présentées sur la Figure 29 ont montré une très bonne résistance à un recuit d'1 h à 1100 °C sous N_2 , ainsi aucune altération suite à ce type de recuit n'était mise en évidence par observation au microscope. Ces protections répondaient donc à notre critère de stabilité en température. En effet, il a fallu appliquer un budget thermique d'1 h à 1200 °C sous N_2 pour mettre en évidence la formation de défauts et/ou la dégradation de la surface comme on peut le voir sur la Figure 30. A cette température, l'intégrité des couches protégées par le HTO n'est plus assurée avec un blanchiment de la surface visible à l'œil nu. En comparaison, les couches protégées par le Si_3N_4 sont plus stables avec l'apparition de seulement quelques points de défaut localisés. Ce résultat met en évidence l'intérêt de la couche de Si_3N_4 déposée, dans l'optique d'une protection à plus haute température pour les recuits secondaires de l'activation du Mg implanté.

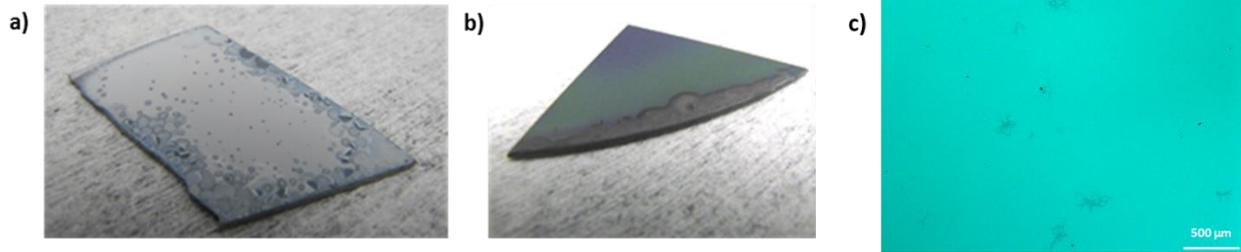


Figure 30: Photos d'échantillons encapsulés par un dépôt de a) HTO et b) Si_3N_4 déposé par LPCVD suite à un recuit d'1 h à 1200 °C sous N_2 . c) Images en microscopie optique de la surface de l'échantillon b).

Les protections présentées jusqu'ici ont pu répondre à nos critères de recuit, mais elles mettent en contact direct le GaN avec des couches riches en dopant n du GaN comme l'O ou le Si. Des études ont montré que la diffusion de ces espèces dans les couches de GaN pouvaient être mesurée pour des températures entre 800 et 1100 °C [2], [3]. Les dépôts des couches LPCVD étant faites à plus de 730 °C et les recuits d'activation pouvant monter à de plus hautes températures, il est important de vérifier l'impact de l'utilisation de ces couches sur la contamination, en particulier en Si de la couche de GaN sous-jacente.

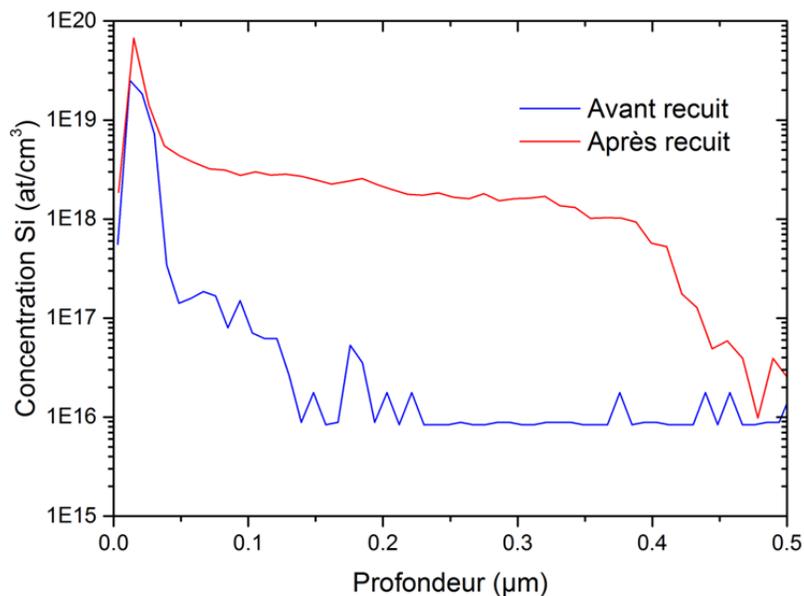


Figure 31: Profil SIMS de la concentration en Si avant et après un recuit à 1100 °C d'échantillons protégés par une couche de 100 nm de HTO. La protection a été retirée avant mesure.

La Figure 31 met en évidence ce risque de contamination par la couche de protection. Elle présente le profil SIMS de concentration en Si de couches de GaN protégées par une couche LPCVD de HTO avant et après un recuit à 1100 °C. La protection a été retirée avant la mesure SIMS. Le 0 de l'échelle de profondeur correspond donc à la surface du GaN. On observe avant recuit un pic résiduel de concentration de Si sur 50-100 nm qui est probablement lié à des résidus de protection restant en surface suite à la gravure. Après recuit par contre, on constate une diffusion importante du Si dans la

couche avec un palier de $2-3 \cdot 10^{18}$ at/cm³ sur plus de 500 nm. Dans ces conditions de procédé, l'application d'un fort budget thermique peut mener à une contamination de la couche de GaN.

Ainsi, si les protections présentées dans cette partie répondent de façon satisfaisante à notre critère de performance en tenue en température, elles présentent aussi le risque de contaminer la couche de GaN par diffusion d'espèces dopantes de type n. Cela nous a donc amené à chercher à intégrer une couche barrière dans l'empilement.

2.1.b Introduction d'une couche d'AlN dans la protection

Comme on a pu le voir, l'AlN est un candidat de choix en tant que couche de protection pendant les recuits haute température du GaN. Au vu des résultats de tenue en recuit des couches présentées précédemment, nous avons donc cherché à combiner une couche d'AlN déposée par PVD avec une couche de HTO ou Si₃N₄ déposée par LPCVD. L'idée est d'utiliser l'AlN comme une barrière de diffusion tout en maintenant ou améliorant la stabilité à haute température de la couche. Les protections étaient donc constituées des structures présentées en Figure 32.a et b avec une couche d'AlN de 10 nm déposée par PVD sur le GaN et le rajout par LPCVD d'une couche de Si₃N₄ ou HTO. Afin d'évaluer les performances en tant que couche de protection de l'AlN PVD, certains échantillons ont été recouverts par une couche épaisse unique d'AlN de 110 nm (Figure 32.c).

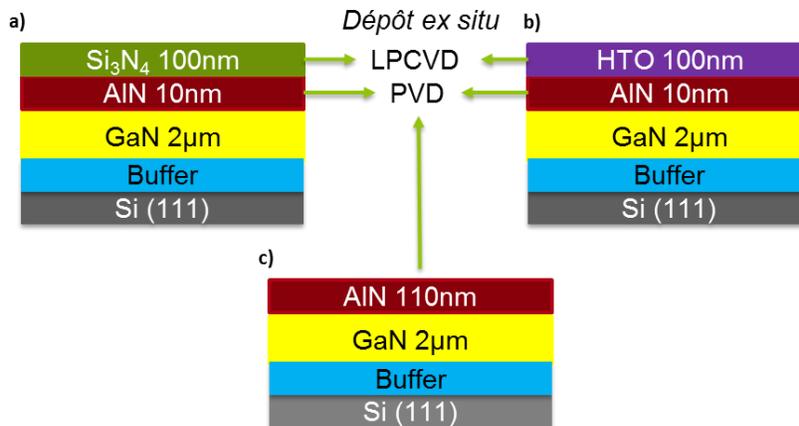


Figure 32: Schémas descriptifs des échantillons encapsulés par des couches de protection déposées par LPCVD et PVD composées d'empilements de a) 100 nm de Si₃N₄ sur 10 nm d'AlN, b) 100 nm de HTO (SiO₂) sur 10 nm d'AlN et c) 110 nm d'AlN.

La Figure 33 présente l'évolution de la dégradation des échantillons en fonction de la couche de protection et de la durée de recuit à une température de 1100 °C. La protection la moins efficace est l'empilement AlN/HTO puisqu'au bout de 4 h de recuit, un blanchissement de la surface visible à l'œil nu apparaît. Au bout de 12 h de recuit, l'échantillon protégé par la couche unique d'AlN présente à son tour une surface dégradée. La couche de protection la plus intéressante est donc l'empilement AlN/Si₃N₄ puisque, même après un budget thermique de 12 h à 1100 °C sous N₂ la surface ne présente pas de

dégradation visible. Il apparaît donc clairement qu’une combinaison de ces deux matériaux est la voie à suivre pour obtenir une protection particulièrement résistante aux forts budgets thermiques.

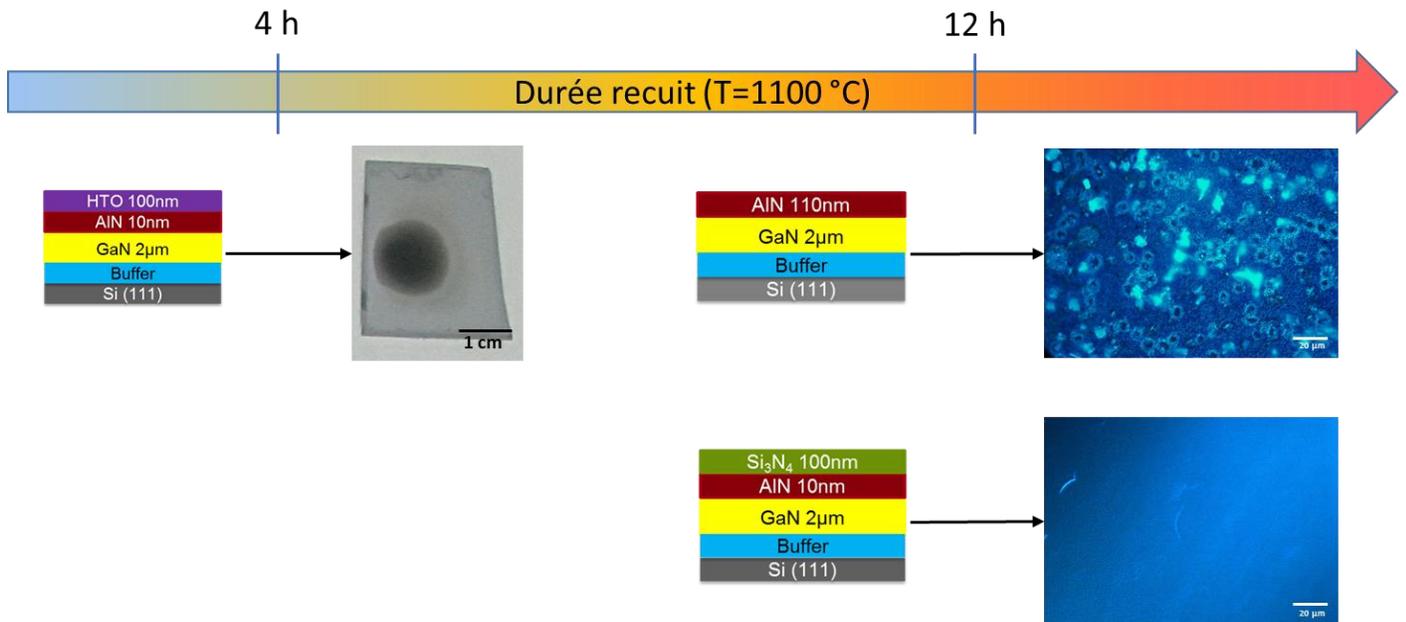


Figure 33: Evolution de la dégradation des échantillons en fonction de la durée et de l’empilement de protection d’un recuit à 1100 °C. L’échelle en bas des images de microscopie indique 20 µm.

Néanmoins l’utilisation de l’AlN PVD présente dans notre cas un autre problème. En effet, et comme on l’observe communément dans la littérature [4], [5], une couche d’AlN présente le risque de se fissurer lorsqu’elle est déposée sur du GaN si des conditions spécifique de dépôt ne sont pas réunies. Ces craquelures proviennent d’une relaxation mécanique provoquée par la différence de paramètre de maille et de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux. Afin de vérifier l’état de la couche d’AlN déposée, des observations MEB ont été effectuées sur des échantillons après dépôt d’une couche de 10 nm d’AlN. Comme on peut le voir sur la Figure 34.a, ces mesures ont mis en évidence la présence de fissures sur la surface. Des observations en coupe (Figure 34.b) montrent que les failles se propagent à travers toute la couche d’AlN et sur plusieurs dizaines de nanomètres dans le GaN. Elles sont aussi visibles après ajout d’une couche supplémentaire, comme avec l’empilement AlN/Si₃N₄ (Figure 34.c). Outre l’endommagement de la couche de GaN, la présence de ces fractures est problématique car cela créé des zones soit non protégées (dans le cas d’une couche unique d’AlN), soit en contact avec le Si₃N₄ ou SiO₂ (dans le cas des empilements AlN/Si₃N₄ ou AlN/HTO) ce qui risque de réduire l’efficacité de la couche d’AlN en tant que barrière de diffusion du silicium et de l’oxygène vers le GaN.

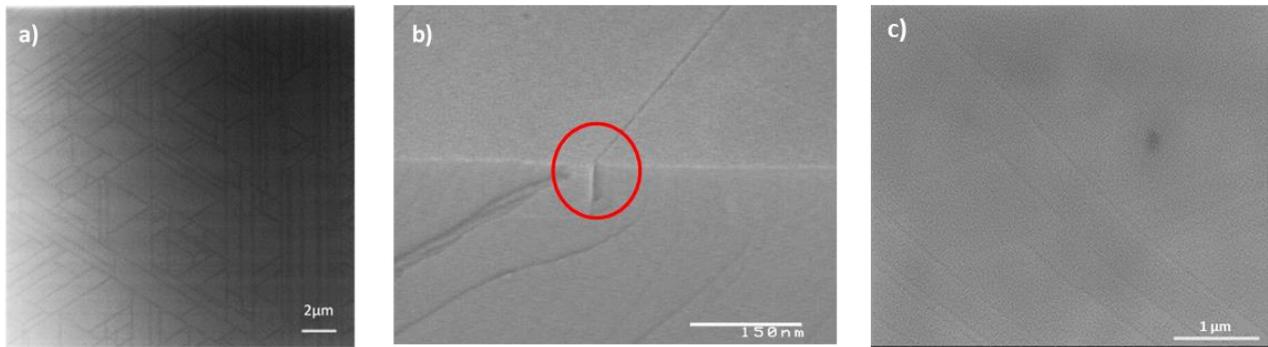


Figure 34: Image MEB et a) de la surface et b) en coupe d'échantillons recouverts par 10 nm d'AlN déposé par PVD et c) de la surface d'un échantillon encapsulé par l'empilement AlN/Si₃N₄.

Un autre problème présenté par les couches d'AlN déposées par PVD provient des impuretés qu'elles contiennent. Le Tableau 7 liste différents contaminants retrouvés dans ces couches ainsi qu'un ordre de grandeur de leur concentrations mesurées par SIMS. Ces espèces, passivantes ou compensatrices pour le dopage p du GaN, contenues dans la couche d'AlN PVD engendrent donc un risque de contamination de la couche de GaN alors que l'ajout de la couche visait justement à limiter une possible contamination depuis la couche de protection.

Espèce	H	O	C
Concentration (at/cm ³)	>10 ²¹	>10 ²¹	>10 ²⁰
Commentaire	Passive le Mg _(Ga)	Dopant n	Amphotère

Tableau 7: Concentration des contaminants contenus dans la couche d'AlN PVD mesurée par SIMS.

Cette étude a donc permis de mettre clairement en évidence que l'empilement AlN/Si₃N₄ était une couche de protection efficace pour le recuit à haute température du GaN. Malgré ces résultats, plusieurs limitations ont été identifiées. En effet, la fracture de l'AlN déposé induit une dégradation de la couche de GaN et sa forte concentration en contaminants laisse à craindre une diffusion de ces derniers dans la couche de GaN. D'autre part, ces dépôts induisent d'avantage d'étapes dans la fabrication des échantillons. Afin d'optimiser ces protections, nous avons donc exploré une autre piste dans le développement des couches d'encapsulation, avec l'utilisation d'un procédé de croissance *in-situ* après l'épitaxie de la couche de GaN.

2.2 Intégration de couches AlN, AlGa_n et SiN_x déposées *in-situ* dans la couche de protection

2.2.a Choix des matériaux de la couche de protection *in-situ*:

Les performances de résistance en température de l'empilement AlN/Si₃N₄ déposé *ex-situ* nous ont naturellement amené à considérer l'utilisation de couches à base de nitrure de silicium et de

composés AlN. Néanmoins, l'apparition de fissures lors du dépôt de couche d'AlN sur le GaN est un problème. Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été proposées pour obtenir des couches intègres d'AlN sur GaN comme le dépôt à basse température, rendre la surface de la couche de GaN plus rugueuse ou encore l'utilisation de méthodes de dépôts spécifiques (basse température...) [5], [6].

Une possibilité pour contourner ce problème est l'utilisation d'une couche ultra fine d'AlN d'épaisseur inférieure à l'épaisseur critique de l'AlN sur GaN. En effet, l'épaisseur critique d'un matériau m_1 déposé sur un matériau m_2 est l'épaisseur maximale qu'une couche uniforme de m_1 peut atteindre en restant sur-contrainte avant de devoir se relaxer. Cette relaxation s'effectue en général par la formation de dislocations et la fissuration de la couche [7]. La valeur théorique de l'épaisseur critique d'AlN sur GaN est normalement de quelques couches monoatomiques, cependant en pratique la littérature nous donne une épaisseur critique de l'ordre de 3 à 4 nm environ [8], [9].

Une autre option proposée par Medjdoub et al. est de profiter des conditions particulière de l'atmosphère et de température de la chambre de croissance MOVPE pour déposer une couche de SiN_x (Si_3N_4 déposé par MOVPE) pour stabiliser la couche d'AlN déposé sur le GaN [10]. L'ajout de cette couche supplémentaire permet d'éviter la relaxation par fissuration de la couche d'AlN pendant la descente en température. Au vu des résultats présentés dans la partie précédente, ce type d'empilement nous est apparu comme particulièrement intéressant.

Cela nous a donc amené à proposer l'utilisation d'encapsulations déposées *in-situ* comme brique de base de l'empilement de protection pour le recuit à haute température du GaN. Le détail des protections que nous avons étudiées est schématisé sur la Figure 35. La couche de protection à base d'AlGaN (24% d'Al) présentée en Figure 35.c n'a été envisagée que plus tard dans la thèse afin d'essayer d'améliorer la morphologie de la surface des échantillons tout en maintenant une bonne stabilité à haute température. Elle a principalement été utilisée en combinaison avec une couche de Si_3N_4 déposée par LPCVD.

Les empilements AlN/ SiN_x et AlGaN/ SiN_x , sont particulièrement intéressants car ils sont composés de couches « standards » utilisées couramment dans le développement de dispositifs de puissance utilisant les propriétés du 2DEG présent à l'interface entre le GaN et l'AlGaN. La couche de SiN_x est utilisée comme couche de passivation et de stabilisation de la surface des dispositifs ce qui permet d'améliorer leurs performances [11]. L'empilement AlN/ SiN_x est un peu moins courant mais des entreprises comme EpiGaN proposent déjà cette structure pour des applications dans l'électronique de puissance pour lesquelles des dispositifs fonctionnels ont été démontrés [12].

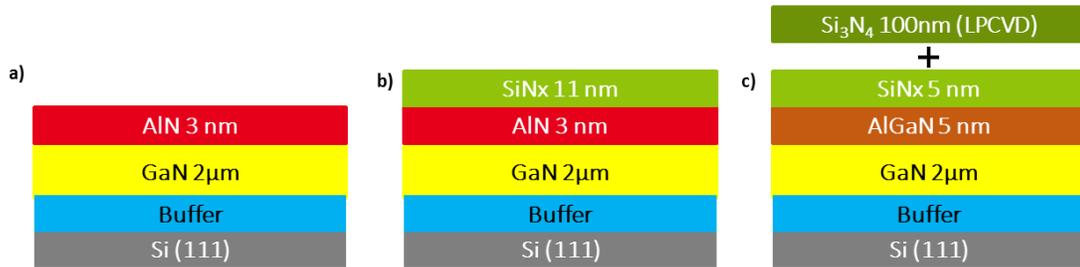


Figure 35: Schémas descriptifs des couches de protection testées obtenues par dépôt *in-situ* MOVPE.

Afin d'effectuer une première évaluation des couches de protection déposées *in-situ*, une étude morphologique de leur surface a été effectuée par AFM en sortie du réacteur d'épitaxie. Comme on peut le voir sur la Figure 36, la morphologie de surface est très différente d'une protection à l'autre. La rugosité des différentes surfaces est résumée dans le Tableau 8.

La couche simple d'AlN présente une surface très rugueuse ($R_{ms} = 1,76 \text{ nm}$) avec de nombreuses lignes de fractures. Il semble donc que l'on ait dépassé l'épaisseur critique. Une mesure en coupe au niveau des fissures par AFM met en évidence une profondeur pouvant dépasser les 8 nm ce qui indique que la fracture se propage nettement dans la couche de GaN.

L'ajout de la couche de SiN_x pendant la croissance change radicalement la morphologie de la surface. Cette dernière est plus uniforme et ne présente pas de fracturation généralisée comme sur la couche précédente ce qui semble confirmer l'effet stabilisateur de la couche de SiN_x déposée par MOVPE. Seuls des puits qui s'étendent latéralement sur quelques dizaines de nm sont visibles. Leurs profondeurs ne semblent pas dépasser les 4 à 5 nm. Ces défauts ne semblent donc pas remettre en question la couverture du GaN sous-jacent, mais il est difficile de conclure sur leur profondeur réelle avec la technique AFM (il faut être certain que la pointe puisse descendre au fond de la cavité). Néanmoins, la densité et la répartition de ces structures nous amène à penser qu'ils sont localisés aux points d'émergence des dislocations vis observés sur la surface d'une couche de GaN à nu. L'hypothèse la plus probable est que l'AlN déposé soit plus fragile au niveau de ces points au relief prononcé et forme ces défauts lors de la descente en température. Le SiN_x déposé par la suite, étant amorphe ou nanocristallisé, vient recouvrir uniformément la surface de l'échantillon et laisse ainsi visible le relief correspondant à ces points d'émergence. Une optimisation des conditions de croissance de cette couche pourrait peut-être permettre d'éliminer ces défauts.

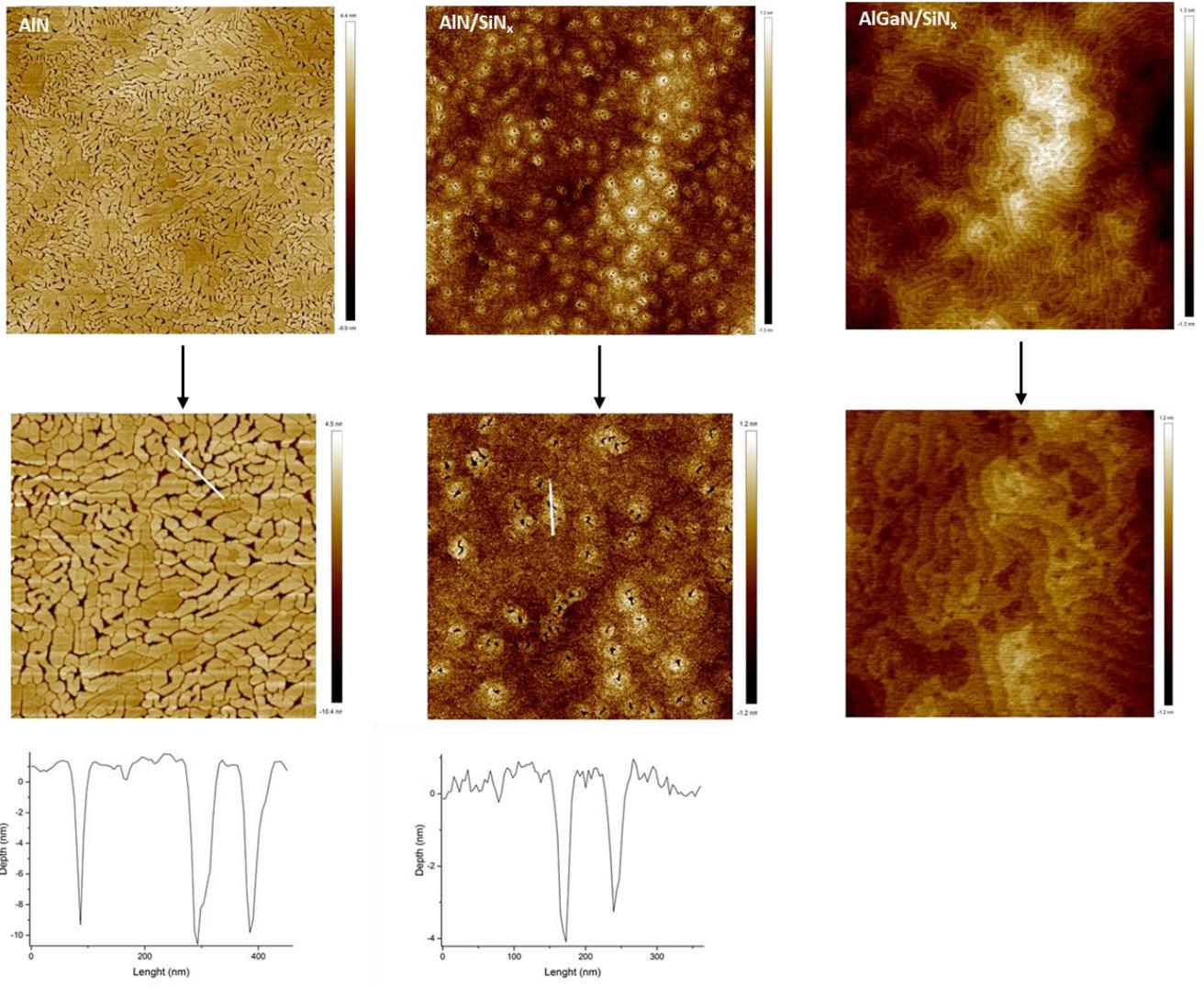


Figure 36: Mesure AFM de la surface d'échantillons protégés par les empilements de couches montrés sur la Figure 35. La première ligne correspond à des scans $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, la seconde à des scans $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ et la troisième aux profils en coupe sur les zones indiquées.

La morphologie de l'échantillon encapsulé par l'empilement AlGaIn/SiN_x est celle qui se rapproche le plus de celle du GaN à nu. On distingue encore clairement les marches de croissance et les points d'émergence des dislocations. Comme on pouvait s'y attendre, l'AlGaIn épouse facilement la morphologie du GaN sous-jacent et l'ajout de la couche amorphe de SiN_x semble permettre de réduire la rugosité de la surface ($R_{\text{ms}} = 0,419 \text{ nm}$). Cette couche présente donc la surface la plus conforme à la couche de GaN avec le moins de défauts, ce qui la rendrait très intéressante si elle répond aux autres critères d'une protection à haute température du GaN.

Protection	Rms (nm) (balayage 5x5 μm^2)
GaN nu	0,636
AlN (d)	1,76
AlN/SiN _x (a)	0,543
AlGaN/SiN _x	0,419

Tableau 8: Rugosité de la surface d'échantillons de GaN nu et protégé par différentes couches.

2.2.b Tenue en recuit

Comme on pouvait s'y attendre au vu de l'étude de la morphologie de surface présentée ci-avant, la protection basée sur une couche élémentaire d'AlN n'a pas supporté notre critère de recuit. En effet comme on peut le voir sur la Figure 37, la surface de l'échantillon est fortement dégradée. Cette couche n'est donc pas adaptée à la protection du GaN pour de fortes températures.

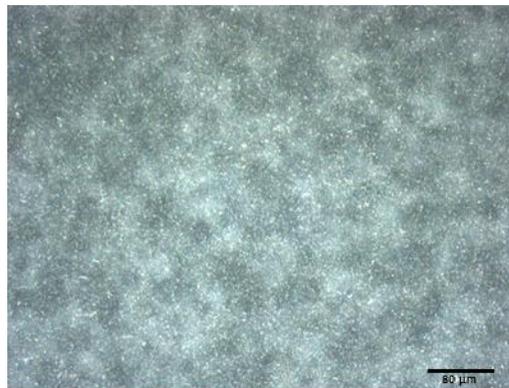


Figure 37: Image au microscope optique de la surface d'un échantillon de GaN protégé par une couche d'AlN après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂.

A l'inverse de la précédente, la protection basée sur l'empilement AlN/SiN_x s'est montrée très efficace. Comme on peut le voir sur la Figure 38.a, elle a supporté le recuit d'1 h à 1100 °C sans dégradation visuelle de la surface. Des mesures AFM après recuit ne montrent pas de modification de la morphologie de surface et une faible rugosité (0,224 nm sur une image 2x2 μm) Cette stabilité en température confirme que les défauts visibles sur les images AFM ne traversent pas l'empilement en exposant le GaN sous-jacent.

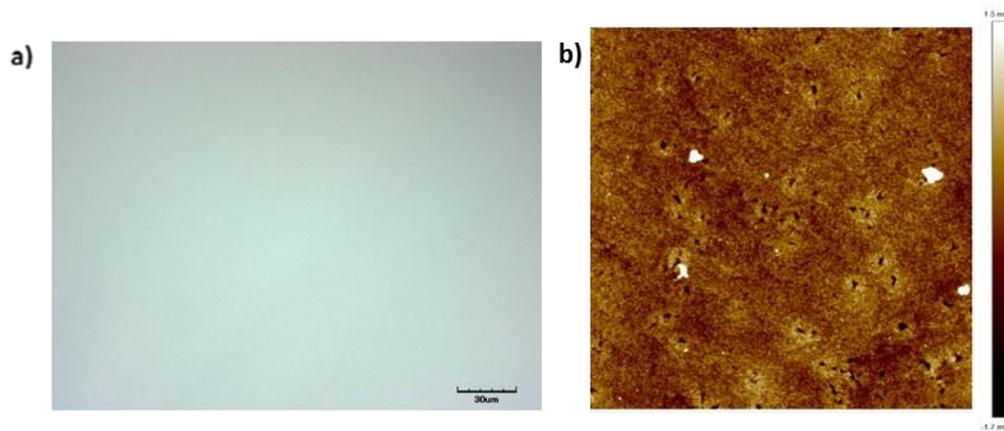


Figure 38: Images a) de microscopie optique et b) AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de la surface d'un échantillon recouvert par la protection AlN/SiN_x après implantation de Mg (10^{14} at/cm²) et un recuit de 1 h à 1100 °C sous N₂. Les points blancs sont des artefacts de mesure.

La protection basée sur l'empilement AlGa_x/SiN_x *in situ* avec une couche de Si₃N₄ déposée par-dessus supporte elle aussi très bien le recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ avec aucune apparition de défauts à la surface des échantillons comme on peut le voir sur la Figure 39.a. Des mesure AFM après retrait de la couche de nitrure de silicium de surface révèlent une morphologie quasi-identique à celle d'un GaN en sortie d'épitaxie. Cela montre que la couche de GaN sous-jacente est restée stable sous la protection. Cette protection a aussi pu supporter de plus forts budgets thermiques après implantation comme nous le verrons dans le chapitre 4. A notre connaissance ces protections sont les plus fines ayant permis à des couches de GaN de supporter un tel budget thermique.

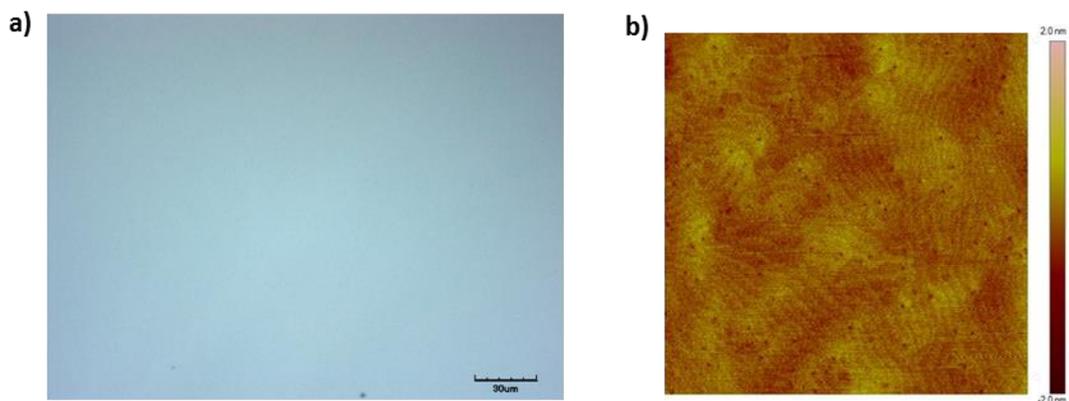


Figure 39: Image d'échantillons protégés par l'empilement AlGa_x/SiN_x/Si₃N₄ (LPCVD) après un recuit de 1 h à 1100 °C sous N₂ : a) Image au microscope optique de la surface d'un échantillon et b) image AFM $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ après retrait de la protection par RIE.

2.2.c Diffusion depuis les couches de protection

La couche de SiN_x présente l'inconvénient d'être une couche riche en contaminant ou en espèces passivantes pour le dopage p du GaN (Si, H, C, O..). Il faut donc s'assurer de l'absence de diffusion de ces

contaminants dans la couche de GaN pendant les recuits à haute température. La Figure 40 présente l'évolution du profil des contaminants obtenus par mesure SIMS avant et après un recuit à 1100 °C. La couche de SiN_x a été retirée par gravure HF avant la mesure et une couche d'or d'environ 20-30 nm a été déposée afin de s'affranchir des effets de charge électrostatiques. On observe une forte concentration de contaminant en surface qui décroît rapidement dans les 50 premiers nanomètres. Nous estimons que cette contamination est liée à la mesure de la couche d'or de surface. L'extension en profondeur apparente de la contamination vient probablement d'un effet d'entraînement dû à l'utilisation d'ions lourds (Cs⁺) et de forte énergie d'accélération (≈ 5 à 15 keV) pendant la mesure. L'absence d'évolution majeure des profils de concentration des contaminants avant et après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ témoigne de la stabilité des couches et exclut une diffusion pendant la croissance. Ainsi, bien qu'il nous soit compliqué d'affirmer l'absence de diffusion de contaminant depuis le SiN_x dans le GaN, nous estimons qu'elle est hautement improbable.

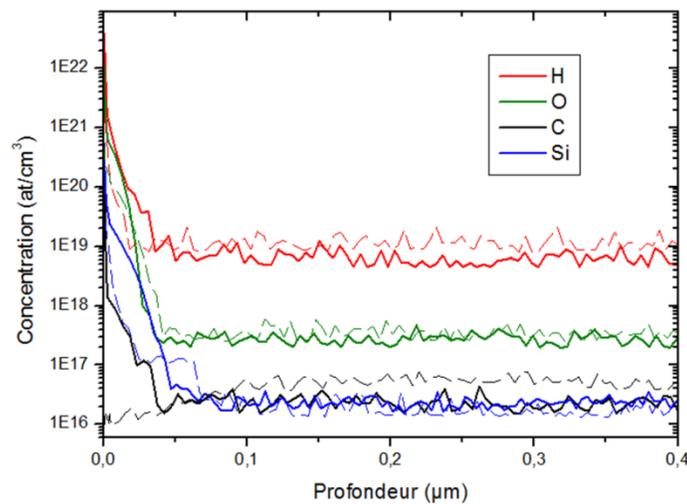


Figure 40: Mesure SIMS de la concentration de contaminant pour une couche de GaN protégée par l'empilement AlN/SiN_x implantée Mg avec une dose de 10¹⁵ at/cm² à 100 keV. Le SiN_x a été retiré avant mesure par gravure HF. Les courbes en pointillés montrent la mesure après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂.

2.3 Discussion

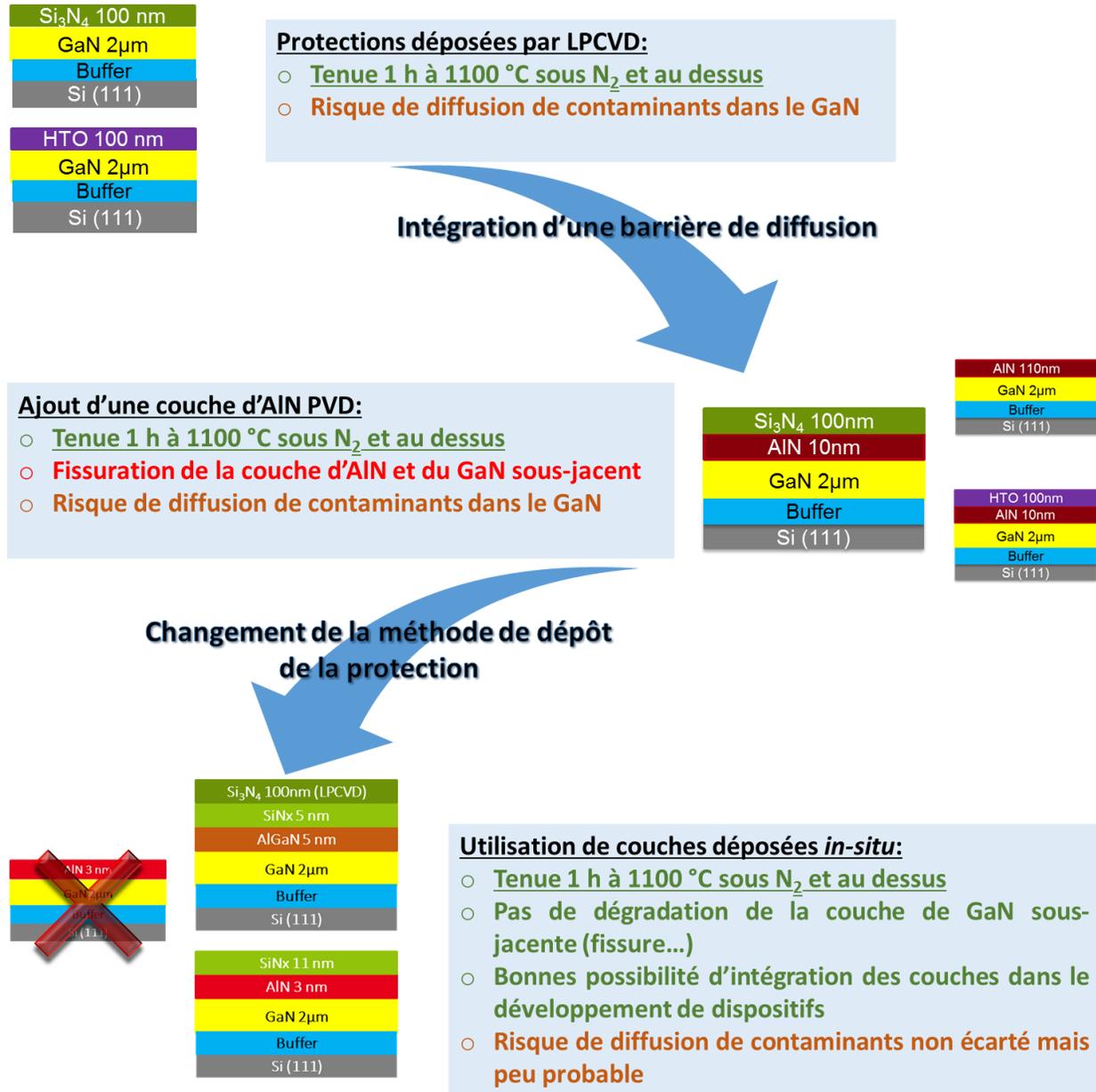


Figure 41: Résumé de l'évolution du développement de couches de protection pour le GaN à haute température.

Dans cette étude nous avons étudié différents empilements afin d'obtenir des couches de protection pour le recuit du GaN à haute température. La Figure 41 propose un résumé de ces différentes protections et de leurs performances. Les protections déposées par dépôt *ex-situ* se sont montrées résistantes à très fort budget thermique, mais des problèmes de diffusion de contaminants et de fracture de la protection ont été mis en évidence. Ce type de protection n'est donc pas adapté à la protection du GaN. Une autre piste étudiée a été l'utilisation de couches déposées *in-situ*, directement dans le bâti d'épitaxie. Cette étude a mené au développement des empilements AlN/SiN_x et AlGaIn/SiN_x/Si₃N₄ qui ont montrés une bonne tenue sous de forts budgets thermiques sans dégradation notable de la couche de GaN. Un autre intérêt de ces protections est la possibilité de les intégrer dans le

développement de dispositifs. Dans la suite de ce travail, nous allons donc privilégier l'utilisation des empilements AlN/SiN_x et $\text{AlGaIn}/\text{SiN}_x/\text{Si}_3\text{N}_4$. Des éléments de comparaison avec des échantillons utilisant d'autres protections seront parfois proposés.

3 Techniques de retrait :

Il est très probable que les couches de protections développées dans le cadre de ce travail ne pourront pas être conservées dans tous les schémas d'intégration dans lesquels le dopage par implantation ionique sera utilisé. Ainsi, pour compléter les procédés d'implantation et de recuit d'activation, il est nécessaire de proposer un moyen de les retirer en permettant de retrouver, après l'intégralité de ce procédé de dopage, une morphologie de surface la plus proche possible du GaN épitaxié (Figure 42). Nous avons donc testé plusieurs méthodes de gravure afin de retirer les couches de protection.

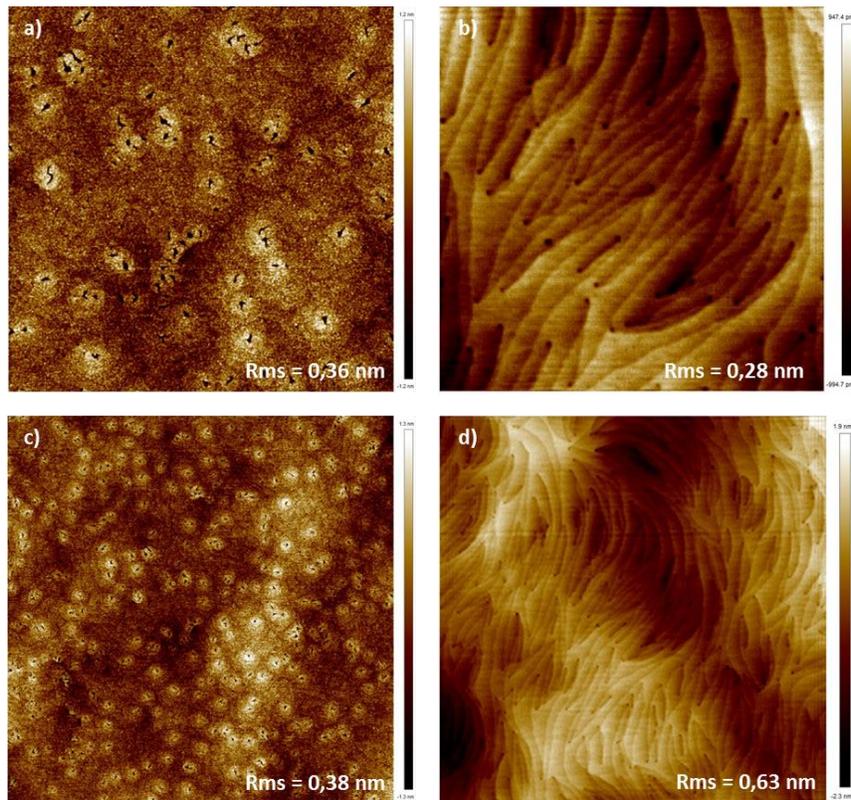


Figure 42: Image AFM a), b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ et c), d) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la surface d'échantillons b), d) de GaN à nu ou a), c) protégé par la couche AlN/SiN_x . La rugosité de chaque surface est indiquée en bas de chaque image.

3.1 Gravure par ions réactifs (RIE)

La gravure par ions réactifs (RIE pour l'anglais « Reactive Ion Etching ») est une technique de gravure sèche utilisant un plasma chimiquement réactif pour retirer les couches de surface. Afin de générer le plasma, la chambre est maintenue à faible pression et un champ électromagnétique est appliqué entre le plafond de la chambre et le support des plaques (Figure 43.a). Les ions sont accélérés et percutent les échantillons où ils vont graver les surfaces exposées en transférant leur énergie cinétique. Les réactions chimiques entre les ions et les espèces des couches superficielles facilitent la gravure. Suivant la direction d'accélération des ions, la RIE permet d'obtenir des profils de gravure très anisotropes contrairement à, par exemple la gravure humide (Figure 43.b). Le procédé présente cependant l'inconvénient d'induire un phénomène d'implantation des ions projetés sur l'échantillon et provoque donc une certaine contamination qui peut être problématique.

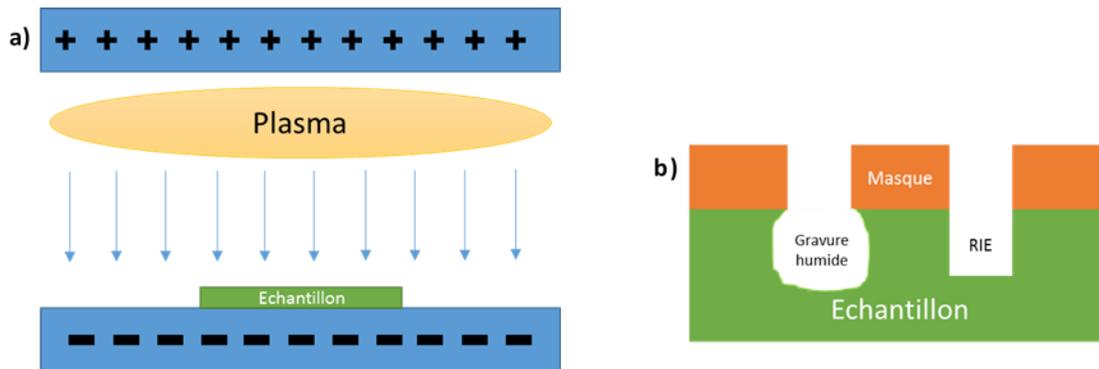


Figure 43: Schéma descriptif du procédé de RIE a) la chambre et b) comparaison gravure humide et RIE.

Le procédé que nous avons utilisé a été développé au LETI et permet de graver précisément la quantité de matière souhaitée sans dégrader la morphologie de la couche se retrouvant en surface. Une chimie de gravure fluoré ($\text{CH}_2\text{F}_2 + \text{O}_2 + \text{CF}_4 + \text{He}$) est utilisée pour les couches de nitrure de silicium et une chimie chlorée ($\text{BCl}_3 + \text{He}$) pour les couches de GaN. Les premiers tests de la gravure RIE ont été effectués sur l'empilement $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_x/\text{AlGaN}$. Comme on peut le voir sur les images AFM présentées sur la Figure 44, cette gravure permet de retrouver la morphologie de surface typique d'un AlGaN ou d'un GaN. La rugosité des surfaces d'arrêt reste en dessous de 0,4 nm (pour un scan $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) ce qui indique que la couche n'est pas dégradée par la gravure par rapport au GaN à nu ($R_{\text{ms}} \approx 0,64 \text{ nm}$ pour un scan $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). On peut noter que les points de sortie des dislocations vis ne semblent pas être des plans de gravure préférentiels car ils ne sont pas révélés même après une sur-gravure de 80 nm dans le GaN (Figure 44.b). Ce type de gravure semble donc particulièrement adapté à nos échantillons puisqu'elle permet une gravure uniforme et ne dégrade pas la morphologie de surface.

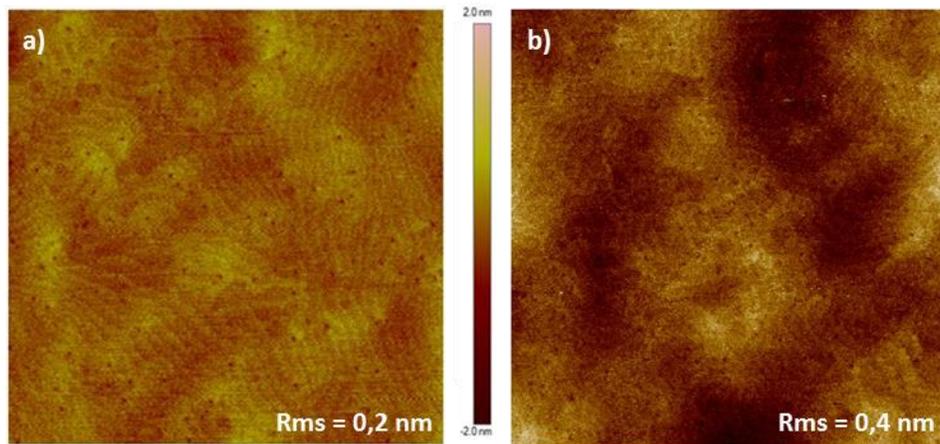


Figure 44: Image AFM a) $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ d'un échantillon de GaN avec la protection $\text{AlGaIn/SiN}_x/\text{Si}_3\text{N}_4$ gravé par RIE avec arrêt sur AlGaIn et b) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ d'un échantillon de GaN avec la protection $\text{AlGaIn/SiN}_x/\text{Si}_3\text{N}_4$ gravé par RIE avec une sur-gravure de 80 nm dans le GaN.

3.2 Gravure par faisceau d'ions (IBE)

La gravure par faisceau d'ions (IBE pour l'anglais « Ion Beam Etching ») est une technique de gravure proche de la RIE à la différence qu'elle n'utilise pas de réaction chimique particulière. Le principe de fonctionnement est similaire à celui d'un sablage, sauf qu'on utilise directement les atomes, ici en l'occurrence d'Argon, pour abraser la surface. Les échantillons sont montés sur une table tournante inclinée (Figure 45). Cela permet d'assurer un retrait uniforme de la matière et, dans le cas de l'utilisation d'un masque de résine, d'obtenir des flancs de gravure droit sans attaque sous le masque [13].

Ce type de gravure non sélective permet de graver facilement les éléments constituant les couches de protections. Pour cette étude nous nous sommes concentrés sur l'empilement AlN/SiN_x déposé par épitaxie. Plusieurs conditions ont été testées et les paramètres qui semblent permettre le meilleur contrôle de la gravure avec une faible vitesse d'érosion correspondent à l'utilisation d'une énergie de 200 eV avec un angle d'incidence de 60° . Un inconvénient de cette méthode de gravure est qu'il est compliqué d'estimer précisément l'épaisseur gravée. Pour le retrait total d'une couche, le spectromètre de masse peut permettre de repérer le début de la gravure de la couche suivante si sa composition est différente, mais cette méthode reste assez peu précise. Nous avons donc testé plusieurs durées de traitement en nous servant de la réapparition des marches de croissance caractéristiques du GaN comme repère (Figure 42.b et d).

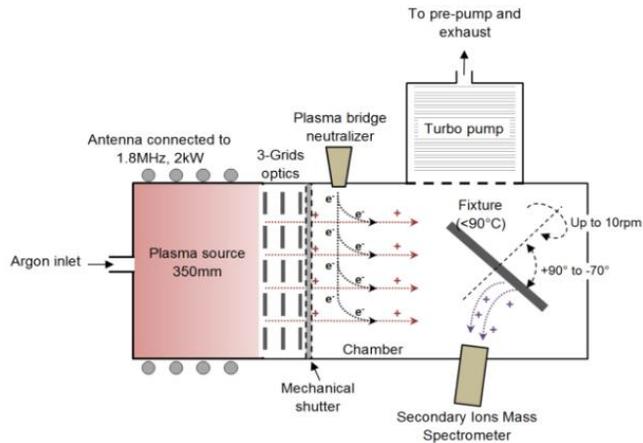


Figure 45: Exemple de schéma de structure d'un réacteur IBE
(source: <https://cmi.epfl.ch/etch/IBE350.php>).

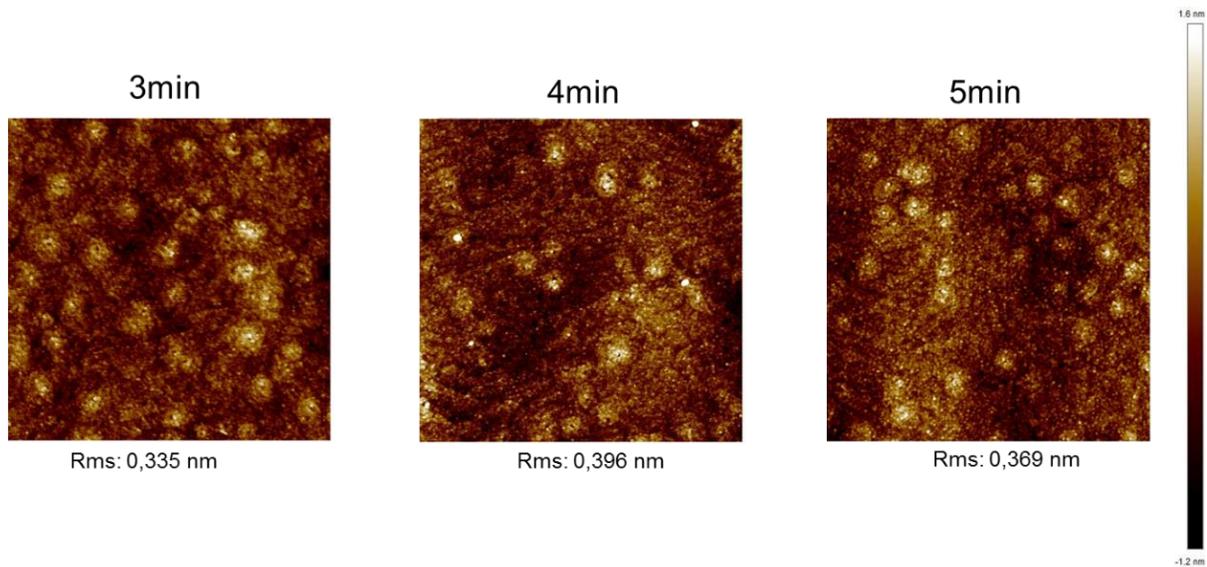


Figure 46: Images AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de la surface d'échantillons couverts de la protection AlN/SiN_x gravés par IBE à 200 eV en incidence 60°C pendant 3, 4 et 5 min.

La Figure 46 présente la surface de GaN après différentes durées de gravure IBE. Elle illustre 3 étapes de la gravure : une gravure partielle de la protection au bout de 3 minutes, une révélation de la surface du GaN avec la mise en évidence des marches de croissance après 4 minutes et finalement une gravure plus importante pénétrant dans la couche de GaN après 5 minutes. La vitesse de gravure de la protection dans ces conditions semble donc être de l'ordre de $3,5 \text{ nm/min}$. Il est intéressant de noter que le procédé ne révèle pas les défauts correspondant aux points de sorties des dislocations vis. L'IBE permet donc de retirer en quelques minutes la protection et/ou de graver la couche de GaN tout en conservant une surface avec une rugosité un peu dégradée ($0,3\text{-}0,4 \text{ nm}$ pour un scan $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) par rapport à une référence de GaN épitaxié ($0,2\text{-}0,3 \text{ nm}$ pour un scan $2 \times 2 \mu\text{m}^2$).

3.3 Gravure chimique:

L'utilisation de gravure chimique pour le retrait des protections a été étudiée en utilisant une solution d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) 30 % à chaud (130 °C). En effet, il n'existe pas de gravure chimique sélective entre l'AlGaIn et le GaN mais le H_3PO_4 à chaud permet de graver à la fois le SiN_x , l'AlN, l'AlGaIn et le GaN. Des tests ont été effectués sur des échantillons implantés avec une dose de 10^{15} at/cm² et recuits 1 h à 1100 °C sous N_2 . La Figure 47 montre des images AFM de la morphologie de surface d'échantillons après différentes durées de traitement. En suivant la même idée que pour la gravure IBE, on peut voir qu'au bout de 5 minutes de traitement, la couche de protection est retirée avec les marches de croissance du GaN qui sont révélées. On peut estimer la vitesse de gravure de la protection à environ 3 nm/min. Pour des durées de gravure jusqu'à 10 min, les points d'émergences des dislocations vis ne semblent pas être préférentiellement gravés. La rugosité est plus élevée après traitement (entre 0,3 et 0,4 nm) mais est comparable à celle obtenue par la gravure IBE. Les deux procédés semblent relativement équivalents pour de courtes durées de traitement. Cependant pour une gravure plus longue, (>25 min.) le bain chimique se montre nettement plus agressif avec une forte dégradation de l'état de surface. Cette gravure ne semble donc pas adaptée pour effectuer une gravure profonde du GaN.

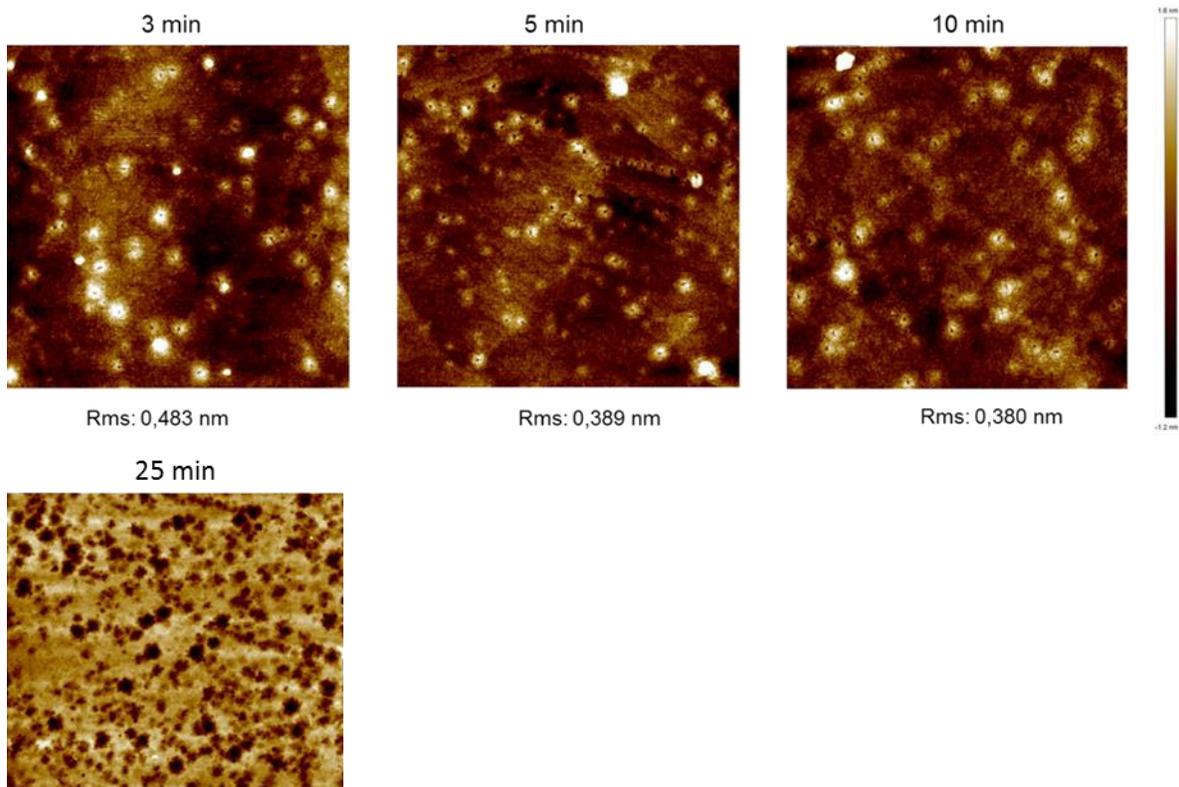


Figure 47: Images AFM $2 \times 2 \mu m^2$ de la surface d'échantillons implantés à 10^{15} at/cm² protégés par les couches AlN/SiN_x et gravés par un bain de H_3PO_4 à 130 °C pour différentes durées (3, 5, 10 et 25 min).

3.4 Conclusion sur les essais de gravure des couches de protection

Nous venons donc d'envisager trois gravures différentes pour le retrait de couches de protection. Chacune présente des forces et des faiblesses propres, mais toutes semblent appropriées pour le retrait simple des couches de protection. Néanmoins, comme on le verra dans la suite de ce travail, nous avons pu être amenés à vouloir graver la couche de GaN sous-jacente pour faciliter certaines caractérisations. L'IBE et la gravure chimique présentent ici des inconvénients au niveau du manque de contrôle de l'épaisseur retirée ou à cause d'une dégradation de la surface (Figure 47). La RIE, propose un procédé relativement bien contrôlé, n'induisant pas de dégradations majeures de la morphologie de surface. C'est donc ce procédé qui sera utilisé principalement dans le reste de ce travail.

4 Impact de l'implantation sur la tenue de la protection

4.1 Protocole expérimental des procédé d'implantation ionique

4.1.a Intégration de l'implantation ionique dans la production des échantillons

L'intégration de l'implantation dans la fabrication des échantillons peut être résumée simplement par le schéma de la Figure 48. Comme on peut le voir, dans un souci de simplification du procédé, les protections sont déposées dans le réacteur d'épitaxie avant que l'implantation ne soit faite. En effet, il est compliqué d'envisager une reprise d'épitaxie post-implantation pour déposer la couche de protection. L'implantation est donc ensuite effectuée à travers la couche de protection déposée. Nous verrons par la suite que ce choix n'est pas neutre tant au niveau de la résistance de la protection qu'au niveau de la maîtrise de l'implantation elle-même notamment lors de la canalisation du Mg.

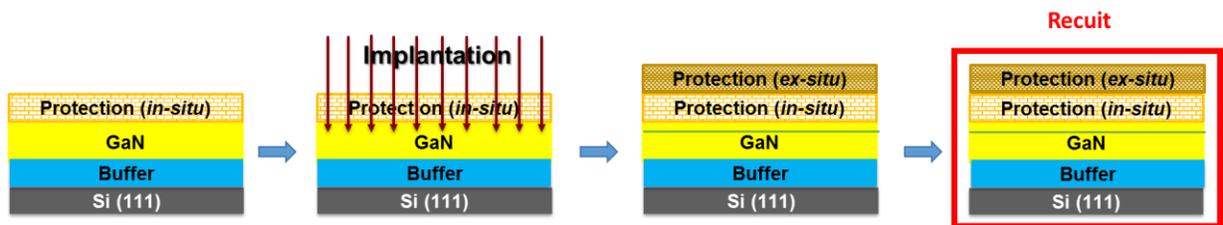


Figure 48: Schéma présentant l'intégration de l'implantation dans le processus de fabrication des échantillons.

Le dépôt de couche *ex-situ* (optionnel) se fait après implantation. Cela permet d'éviter d'implanter à travers une épaisseur de plusieurs dizaines de nm. Une telle implantation nécessiterait une forte énergie, ce qui induit un moins bon contrôle du profil de concentration du dopant et risquerait de provoquer une contamination par les espèces contenues dans la protection par entraînement. Ce risque

existe lors de l'implantation à travers la protection *in-situ*, mais les atomes entraînés se concentrent dans les 20-30 premiers nm (dans le cas d'une implantation à 100 keV) de la couche de GaN puis leur concentration diminue rapidement d'après les simulations SRIM en Figure 49.

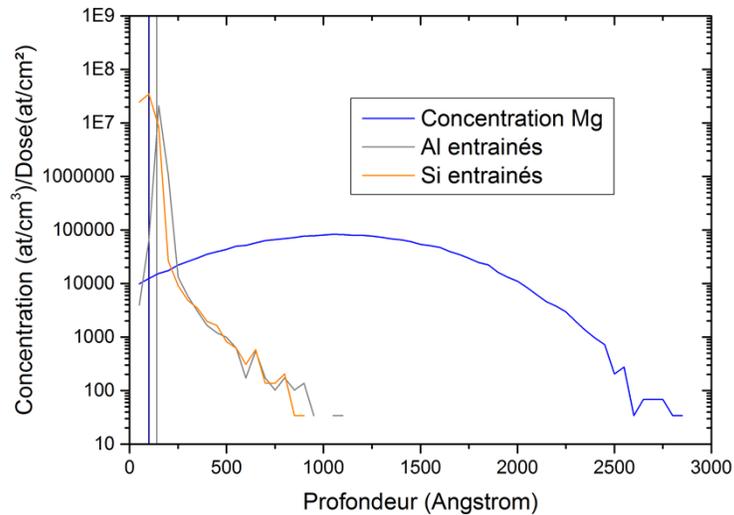


Figure 49: Exemple du profil d'entraînement des atomes de la protection AlN/SiN_x pour une implantation de Mg à 100 keV. Les lignes verticales bleue et grise indiquent la limite en profondeur des couches de SiN_x et d'AlN respectivement.

4.1.b Protocole d'implantation

Les échantillons étudiés dans ce travail de thèse ont été implantés sur un implantateur du type Varian E500 en utilisant une charge de Mg solide comme précurseur. Les doses utilisées dans cette étude sont comprises entre 10^{13} et 3.10^{15} at/cm². Les implantations ont été faites de sorte à obtenir un profil gaussien de concentration (implantation mono énergie) ou un profil plateau (implantation multi-énergie). Les implantations mono-énergies de cette étude ont été faites à 100 keV pour présenter un maximum de concentration à environ 100-110 nm de profondeur et une largeur à mi-hauteur du pic d'environ 110 nm. Les implantations multi-énergies ont été faites à 50, 100 et 200 keV afin de présenter un profil plateau à partir de 50 nm sous la surface et sur environ 200-250 nm de profondeur. Ces implantations ont été choisies pour conserver une couche tampon d'environ 50 nm entre la surface et les zones présentant une forte concentration en Mg afin de minimiser l'influence potentielle de la diffusion ou de l'entraînement de contaminants comme évoqué précédemment. Cette couche pourra ainsi être retirée par gravure au besoin. Un angle (aussi appelé tilt) de 7° a été utilisé entre le faisceau d'ions incidents et la surface pour limiter l'effet de canalisation du Mg dans le GaN. La densité de courant d'implantation a été en général maintenue entre 2.10^{11} et 2.10^{12} ions/cm²s. Les simulations SRIM [14] de différents profils de Mg obtenus sont présentées en Figure 50.

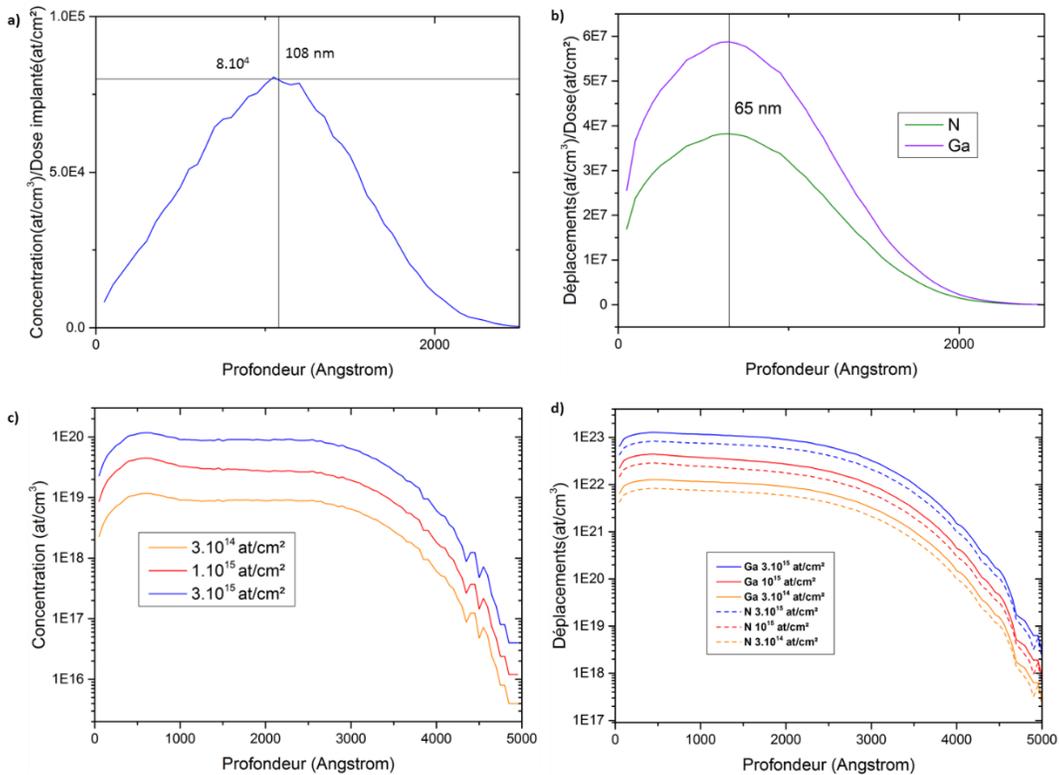


Figure 50: Profils d'implantation du Mg dans le GaN obtenus par simulation SRIM. a) Profil de concentration en fonction de la dose pour une implantation à 100 keV, b) déplacement des atomes de la maille de GaN en fonction de la dose pour une implantation à 100 keV, c) profils plateaux obtenus grâce à des implantations à 50, 100 et 200 keV et pour des doses totales de $3 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$ et $3 \cdot 10^{15}$ at/cm² et d) déplacements des atomes de la maille correspondants aux implantations plateaux.

Les profils de déplacements des ions en fonction de l'implantation sont aussi donnés dans la Figure 50. Ces profils sont à interpréter prudemment. En effet, les simulations SRIM considèrent que l'implantation se fait à 0 K, dans des matériaux amorphes et elles ne prennent pas en considération les phénomènes particuliers comme le recuit dynamique du GaN. Les profils présentés en Figure 50.b et d permettent donc seulement d'avoir un ordre d'idée du profil de défauts attendu dans les couches suite aux différentes implantations. On voit ainsi que la majorité des défauts obtenus lors d'une implantation mono-énergie se situe en amont du pic de concentration implanté (Figure 50.b) alors que pour une implantation plateau, le profil de dégradation est superposé au profil de concentration et s'étend donc dans la profondeur de la couche de GaN. Cependant, si on compare les conditions d'implantation utilisées dans ce travail aux régimes de génération de défauts présentée dans le chapitre 1, on s'attend à ce que ces défauts induit par l'implantation dans le GaN soient majoritairement des défauts ponctuels ou des fautes d'empilement.

Le Tableau 9 présente un résumé de la correspondance entre dose implantée et concentration pour les différentes conditions d'implantation présentées dans ce travail. Cette gamme de procédés permet de couvrir toute la gamme de concentration de dopants visée pour les applications présentées dans le chapitre 1. La plupart des études décrites dans la suite du manuscrit portent sur des échantillons implantés à mono énergie et quelques éléments de comparaison sont proposés avec les échantillons implantés en multi énergie.

Dose totale (at/cm ²)	Type d'implantation (mono ou multi énergies)	Concentration (at/cm ³)
10 ¹³	Mono	8.10 ¹⁷
10 ¹⁴	Mono	8.10 ¹⁸
3.10 ¹⁴	Mono	2,4.10 ¹⁹
10 ¹⁵	Mono	8.10 ¹⁹
3.10 ¹⁴	Multi (5.10 ¹³ à 50 et 100 keV+ 2.10 ¹⁴ à 200 keV)	10 ¹⁹
10 ¹⁵	Multi (2.10 ¹⁴ à 50 et 100 keV+ 6.10 ¹⁴ à 200 keV)	3.10 ¹⁹
3.10 ¹⁵	Multi (5.10 ¹⁴ à 50 et 100 keV+ 2.10 ¹⁵ à 200 keV)	10 ²⁰

Tableau 9: Tableau récapitulatif des différents types d'implantations de Mg dans le GaN effectuées et des concentrations correspondantes obtenues par simulation SRIM.

4.2 Influence de l'implantation sur l'efficacité des couches de protection

La morphologie de surface d'échantillons protégés par la couche AlN/SiN_x déposée par épitaxie a été étudiée en fonction des conditions de recuit et de la dose implantée. La Figure 51 montre des images prises au microscope optique de la surface d'échantillons implantés avec des doses allant de 10¹³ à 10¹⁵ at/cm² avec une énergie de 100 keV et recuits avec des températures et des durées de recuit sous N₂ variables. On peut voir que pour un recuit de 1 h à 1100 °C sous N₂, il n'y a aucune craquelure et seule une légère dégradation de la surface est visible pour les conditions d'implantation les plus dures, *i.e.* 10¹⁵ at/cm² implantés à 100 keV. Cependant, lorsqu'on augmente le budget thermique, des différences très nettes apparaissent en fonction de la dose. Une augmentation de la température de recuit à 1150 °C pour la même durée provoque une dégradation de l'échantillon le plus implanté. De même lorsqu'on augmente la durée du recuit, quelques défauts apparaissent cette fois pour les échantillons implantés à 10¹³ at/cm². Les échantillons implantés à 10¹⁴ at/cm² sont nettement plus marqués et une forte dégradation est visible pour ceux implantés à 10¹⁵ at/cm² avec la formation de défauts. Ces résultats illustrent clairement l'impact de la dose implantée sur la tenue des protections avec la possibilité d'une dégradation morphologique et/ou chimique induite par le procédé d'implantation.

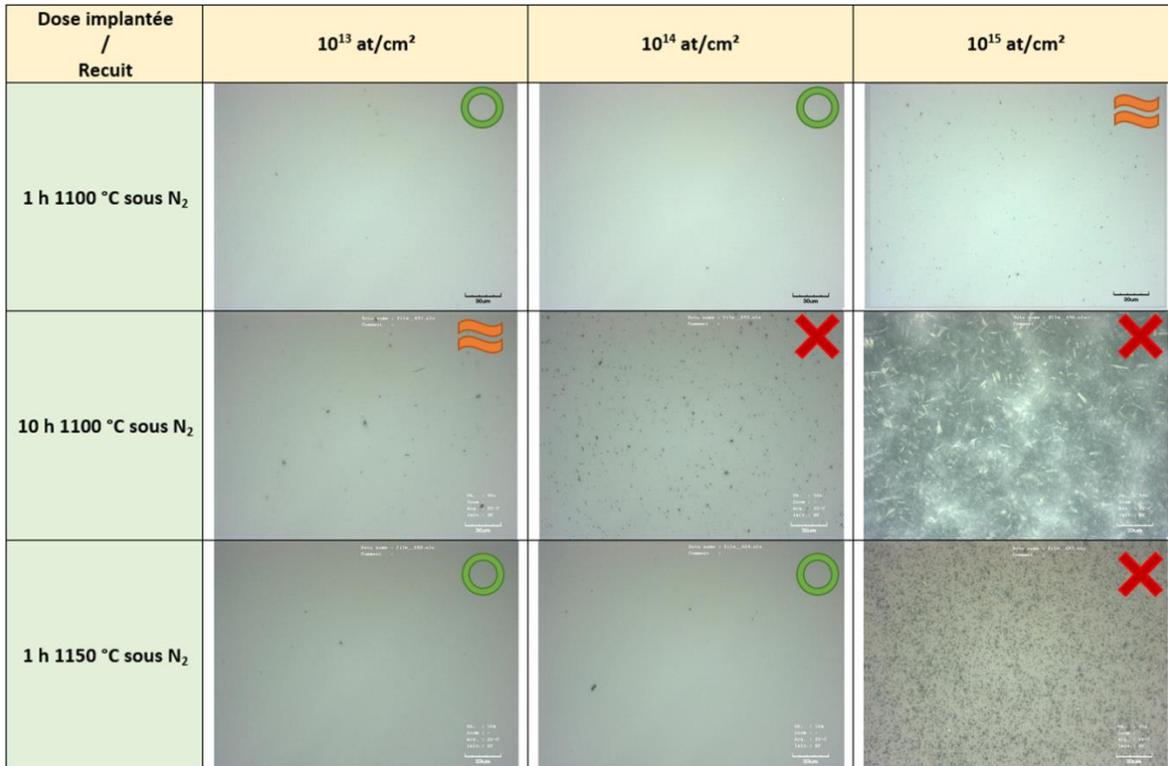


Figure 51: Image de microscopie optique montrant l'évolution de la surface d'échantillons protégés par l'empilement AlN/SiN_x implantés avec des doses entre 10^{14} et 10^{15} at/cm² et recuit sous différentes conditions. L'échelle en bas à droite de chaque image indique 30 µm.

Des observations MEB de la surface d'échantillons recuits à 1100 °C révèlent la formation de trous localisés d'environ 100-200 nm de diamètre dans la protection pour l'implantation à forte dose, mais de larges zones restent intactes (Figure 52.c) . Ce genre de défaut a déjà été étudié dans la littérature en condition limite de tenue des protections [4], [15]. Ils peuvent aussi être observés très ponctuellement sur les échantillons implantée à faible dose, mais comme on peut le voir sur la Figure 52.a et b, de très larges zones n'en présentent aucun. L'observation d'images AFM de la surface des échantillons implantés à 10^{14} et 10^{15} at/cm² avant et après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ (Figure 53) ne montre aucune réelle évolution de la morphologie de la surface. Cela indique que les défauts observés pour l'échantillon implanté à 10^{15} at/cm² sont sûrement dus à des points de faiblesse de la protection. Une amélioration de cette dernière pourrait mener à une meilleure stabilité. Néanmoins, nous avons considéré que ces protections étaient suffisamment stables pour l'ensemble des doses implantées pour la poursuite de l'étude.

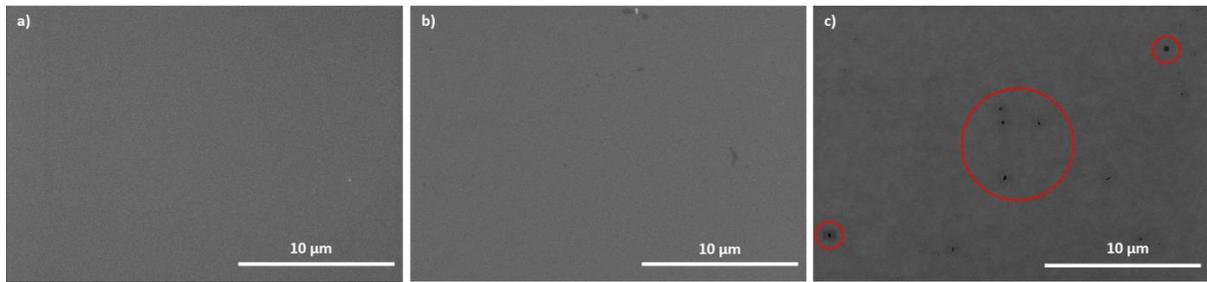


Figure 52: Observation MEB de la surface d'échantillons recuit 1 h à 1100 °C sous N₂ et implantés avec des doses de a) 10¹³ at/cm², b) 10¹⁴ at/cm² et c) 10¹⁵ at/cm² de Mg à 100 keV.

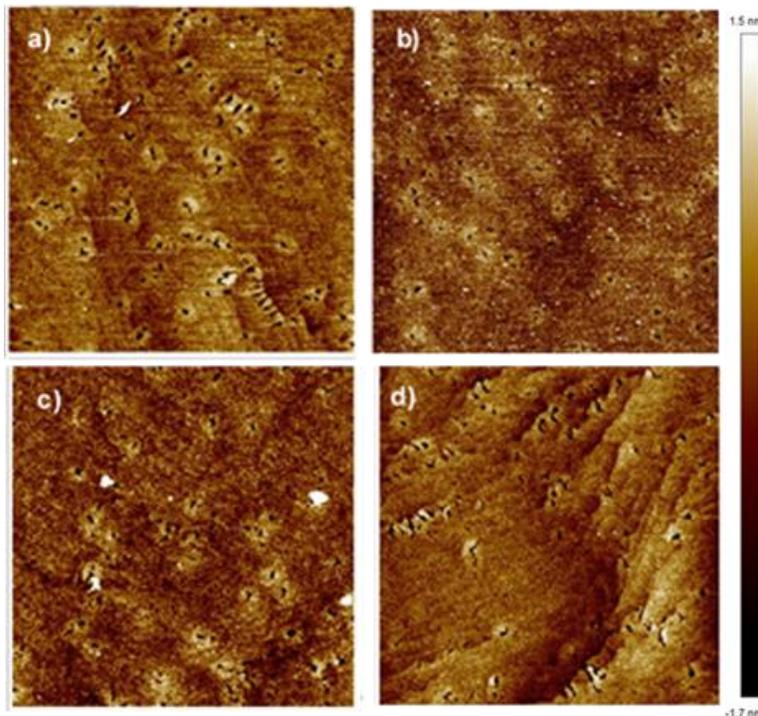


Figure 53: Image AFM (2x2 μm²) de la surface d'échantillons protégés par une couche AlN/SiN_x implantée avec deux doses : a) 10¹⁵ at/cm² non recuit, b) 10¹⁵ at/cm² recuit 1 h à 1100 °C sous N₂, c) 10¹⁴ at/cm² non recuit, d) 10¹⁴ at/cm² recuit 1 h à 1100 °C sous N₂.

On peut préciser ici que la protection basée sur l'empilement AlGaN/SiN_x/Si₃N₄ ne présente pas le même type de dégradation après recuit. Comme on peut le voir sur la Figure 54.b, la surface ne présente pas de défauts même après une implantation plus lourde que précédemment (plateau avec une dose de 3.10¹⁵ at/cm² en Mg) et un recuit de 1 h à 1100 °C sous N₂. Le rajout de la couche de Si₃N₄ permet donc aux échantillons de mieux supporter les traitements à fort budget thermique. Une étude AFM après retrait de la couche par RIE révèle la formation de structures particulières en fonction de la dose implantée. Un exemple de ces structures est présenté en Figure 54.c. L'interprétation de leur formation, qui n'est pas liée à la couche de protection, fait partie d'une étude plus détaillée qui sera présentée dans le chapitre 3.

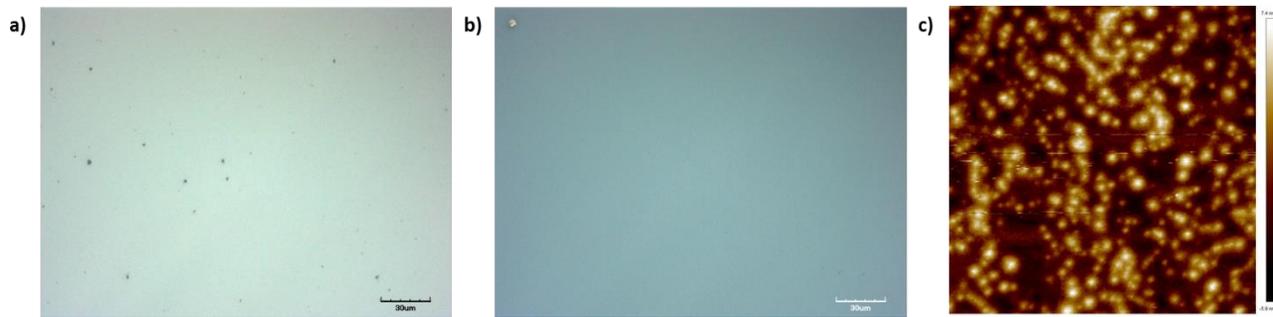


Figure 54: Comparaison au microscope optique après recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ entre un échantillon a) encapsulé par l'empilement AlN/SiN_x et implanté à 100 keV avec une dose de Mg de 10¹⁵ at/cm² et b) encapsulé par l'empilement AlGaIn/SiN_x/Si₃N₄ et implanté en plateau avec une dose de 3.10¹⁵ at/cm² de Mg. c) Mesure AFM 5x5 μm² de la surface d'un échantillon identique au b) après retrait de la protection par RIE. L'échelle en bas de chaque image de microscope indique 30 μm.

Conclusion:

Comme on a pu le voir dans le chapitre introductif, à cause des contraintes amenées par le matériau, le recuit post-implantation du GaN implanté avec du Mg consiste en deux étapes : un recuit « primaire » relativement long et à fort budget thermique visant à apporter une correction globale des défauts et un recuit secondaire permettant de finaliser l'activation du dopant. L'objectif initial dans le développement de cette couche était d'obtenir une protection permettant d'effectuer le recuit primaire afin de pouvoir analyser l'évolution des défauts induits par l'implantation de Mg lors du traitement thermique conventionnel du GaN implanté. Dans ce chapitre nous avons donc présenté les différentes couches que nous avons pu tester afin d'obtenir une protection de la couche de GaN implantée pendant les recuits de correction répondant le plus possible aux exigences suivantes :

- Stabilité à haut budget thermique : 1 h à 1100 °C sous N₂
- Pas de dégradation de la couche de GaN protégée (fracture...).
- Intégration aisée dans le développement de dispositifs et/ou méthode de retrait efficace de la protection

Nous avons donc testé différents matériaux avec un focus particulier sur l'utilisation d'AlN et de Si₃N₄ qui ont été initialement identifiés comme les couches les plus stables et intéressantes. Nous avons exploré différentes méthodes pour déposer ces couches sur le GaN : le dépôt *ex-situ* utilisant la PVD ou la LPCVD et le dépôt *in-situ* par MOVPE. Cette étude nous a menés au développement de deux protections particulièrement intéressantes basées sur des empilements AlN/SiN_x et AlGaIn/SiN_x déposés *in-situ*. Ces protections peuvent être combinées avec un dépôt épais de Si₃N₄ par LPCVD et ont pu supporter un recuit d'une heure à 1100 °C sous N₂. Ces protections présentent en outre l'intérêt d'être

couramment utilisées dans le développement de dispositifs de puissance. Ce seront donc ces empilements qui seront choisis dans la suite de cette thèse.

Nous avons aussi évalué différentes méthodes de retrait des protections par gravure RIE, chimique ou par IBE. La gravure RIE se distingue des autres par ses avantages au niveau de la conservation de la morphologie caractéristique de la couche gravée ainsi que dans sa flexibilité au niveau des épaisseurs et espèces à graver. Ce sera donc ce type de gravure qui sera utilisé notamment pour certaines caractérisations morphologiques présentées dans le chapitre 3 ou avant les caractérisations électriques présentées dans le chapitre 5.

Enfin nous avons aussi mis en évidence l'impact du procédé d'implantation sur la résistance des échantillons et des protections lors de recuits à forts budgets thermiques. L'utilisation de couches de protections *in-situ* implique une implantation à travers ces dernières. Nous avons vu que cette implantation peut donc fragiliser la couche de protection et réduire son efficacité. Les protections que nous avons développées peuvent néanmoins supporter un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ sans dégradation majeure (blanchiment, fracture,...) de la couche. Des points de faiblesse ont été mis en évidence suite à l'implantation des plus fortes doses mais la couche de GaN est restée intègre ce qui nous a permis de poursuivre l'étude de la guérison des couches implantées présentée dans le chapitre 3.

Références :

- [1] H. Schmidt, W. Gruber, G. Borchardt, M. Bruns, M. Rudolphi, et H. Baumann, « Thermal stability and crystallization kinetics of sputtered amorphous Si₃N₄ films », *Thin Solid Films*, vol. 450, n° 2, p. 346-351, 2004.
- [2] S. J. Pearton, H. Cho, J. R. LaRoche, F. Ren, R. G. Wilson, et J. W. Lee, « Oxygen diffusion into SiO₂-capped GaN during annealing », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 19, p. 2939-2941, 1999.
- [3] C. J. Pan, G. C. Chi, B. J. Pong, J. K. Sheu, et J. Y. Chen, « Si diffusion in p-GaN », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 22, n° 4, p. 1727, 2004.
- [4] G. El-Zammar *et al.*, « Surface state of GaN after rapid-thermal-annealing using AlN cap-layer », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, p. 1044-1050, 2015.
- [5] J. D. Greenlee, T. J. Anderson, B. N. Feigelson, V. D. Wheeler, K. D. Hobart, et F. J. Kub, « Comparison of AlN Encapsulants for Bulk GaN Multicycle Rapid Thermal Annealing », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, n° 12, p. P403-P407, 2015.
- [6] C. E. Hager, K. A. Jones, M. A. Derenge, et T. S. Zheleva, « Activation of ion implanted Si in GaN using a dual AlN annealing cap », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 3, p. 033713, 2009.
- [7] B. N. Feigelson *et al.*, « Multicycle rapid thermal annealing technique and its application for the electrical activation of Mg implanted in GaN », *J. Cryst. Growth*, vol. 350, n° 1, p. 21-26, 2012.
- [8] N. Grandjean et J. Massies, « GaN and Al_xGa_{1-x}N molecular beam epitaxy monitored by reflection high-energy electron diffraction », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n° 13, p. 1816-1818, 1997.
- [9] T. J. Anderson *et al.*, « Activation of Mg implanted in GaN by multicycle rapid thermal annealing », *Electron. Lett.*, vol. 50, n° 3, p. 197-198, 2014.

- [10] F. Medjdoub, M. Zegaoui, B. Grimbert, N. Rolland, et P.-A. Rolland, « Effects of AlGa_N Back Barrier on AlN/GaN-on-Silicon High-Electron-Mobility Transistors », *Appl. Phys. Express*, vol. 4, n° 12, p. 124101, 2011.
- [11] J. Derluyn *et al.*, « Improvement of AlGa_N/Ga_N high electron mobility transistor structures by in situ deposition of a Si₃N₄ surface layer », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 5, p. 054501, 2005.
- [12] F. Medjdoub, M. Zegaoui, N. Rolland, et P. A. Rolland, « Demonstration of low leakage current and high polarization in ultrathin AlN/GaN high electron mobility transistors grown on silicon substrate », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 22, p. 223502, 2011.
- [13] R. E. Lee, « Microfabrication by ion-beam etching », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, n° 2, p. 164-170, 1979.
- [14] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, et J. P. Biersack, « SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 268, n° 11-12, p. 1818-1823, 2010.
- [15] E. Nogales *et al.*, « Failure mechanism of AlN nanocaps used to protect rare earth-implanted GaN during high temperature annealing », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 3, p. 031902, 2006.



Chapitre 3 : Evolution en température de l'endommagement du GaN implanté

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'évolution de la couche de GaN implantée Mg pendant des procédés de recuits « conventionnels » en fours tubulaires (rampes < 10 °C/min, durée de plusieurs dizaines de minutes, $T < 1100$ °C) afin d'une part, d'identifier les conditions de procédé les plus intéressantes pour notre application et d'autres part, améliorer notre compréhension des mécanismes physico-chimiques pouvant influencer sur l'activation du Mg implanté. Pour ce faire, nous nous sommes tournés plus particulièrement vers l'utilisation de deux méthodes de caractérisation: la Photoluminescence (PL) et la Diffraction des Rayons-X (XRD). Nous allons donc commencer par présenter les méthodes de caractérisation en soulignant leur intérêt et leurs limitations pour notre problématique. Ces deux méthodes seront utilisées pour réaliser une étude systématique de l'évolution de la défektivité induite par l'implantation avec la température de recuit. Cela nous permettra de statuer sur l'efficacité de ce type de recuit long pour guérir les défauts et obtenir l'activation du dopant. Des caractérisations complémentaires (Sonde Atomique, TEM,...) seront ensuite réalisées pour améliorer notre compréhension du comportement du Mg et des défauts induits par l'implantation pendant les traitements thermiques. Elles nous permettront notamment de mettre en évidence la diffusion et l'agglomération du Mg implanté pendant ces procédés.

1 Caractérisation du GaN implanté par photoluminescence

La photoluminescence est une méthode de caractérisation complexe, mais qui permet d'accéder à des informations précieuses sur les matériaux présentant de nombreux phénomènes radiatifs comme le GaN. Elle peut permettre de remonter à des propriétés physico-chimiques comme, par exemple, l'évaluation de l'énergie d'ionisation d'un dopant, la présence de certains défauts radiatifs dans la matrice cristalline voire de leur concentration dans certaines conditions [1]. Ces deux derniers points nous ont particulièrement intéressés car les méthodes de caractérisation de défauts localisés dans le GaN sont rares et/ou compliquées à mettre en place. Nous allons voir, dans la partie qui suit, l'intérêt de cette méthode pour notre étude, mais aussi les difficultés rencontrées et les protocoles expérimentaux mis en places pour permettre une caractérisation la plus fiable possible de nos échantillons.

1.1 Généralités sur la photoluminescence du GaN

La caractérisation par spectroscopie de Photoluminescence (PL) permet d'étudier les défauts radiatifs d'un matériau. Le principe de la mesure est présenté en Figure 55. Lorsqu'on excite un semi-

conducteur avec un laser de longueur d'onde correspondant à une énergie supérieure à celle du gap (E_g), l'énergie apportée par le laser va être absorbée en venant arracher des électrons de la bande de valence (BV) et en les faisant passer dans la bande de conduction (BC), formant ainsi des paires électron-trou, ou excitons, avec une énergie de liaison d'environ 22 meV (correspondant à $k_B T$ à température ambiante) [2]. Ces excitons sont initialement des excitons libres, ou excitons de Wannier, et vont circuler dans la maille en se relaxant par des émissions de phonons jusqu'à leur recombinaison sous la forme d'un photon de longueur d'onde caractéristique du minimum d'énergie que va atteindre l'exciton. Cette transition sera caractéristique de différents niveaux de la structure de bande [3].

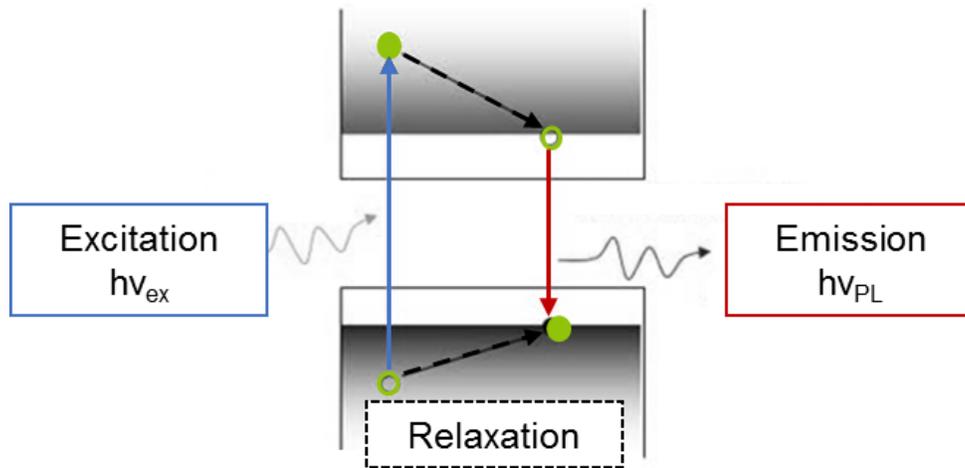


Figure 55: Principe de la mesure de photoluminescence.

Le premier chemin possible de désexcitation des excitons est une recombinaison se faisant au niveau des extrémités de la bande interdite du matériau. Lorsqu'un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande de valence, il va émettre un photon possédant une énergie caractéristique de l'ordre de E_g . Dans le cas du GaN, qui est un semi-conducteur à gap direct, c'est-à-dire que le minimum de la BC et le maximum de la BV sont tous les deux situés au centre Γ ($k=0$) de la zone de Brillouin, la BV est séparée en trois niveaux d'énergie (Figure 56) à cause de l'interaction spin-orbite et de la faible symétrie de la structure hexagonale. En fonction de la BV de provenance du trou, il existe donc trois excitons différents du GaN appelés A, B et C par ordre croissant d'énergie [4].

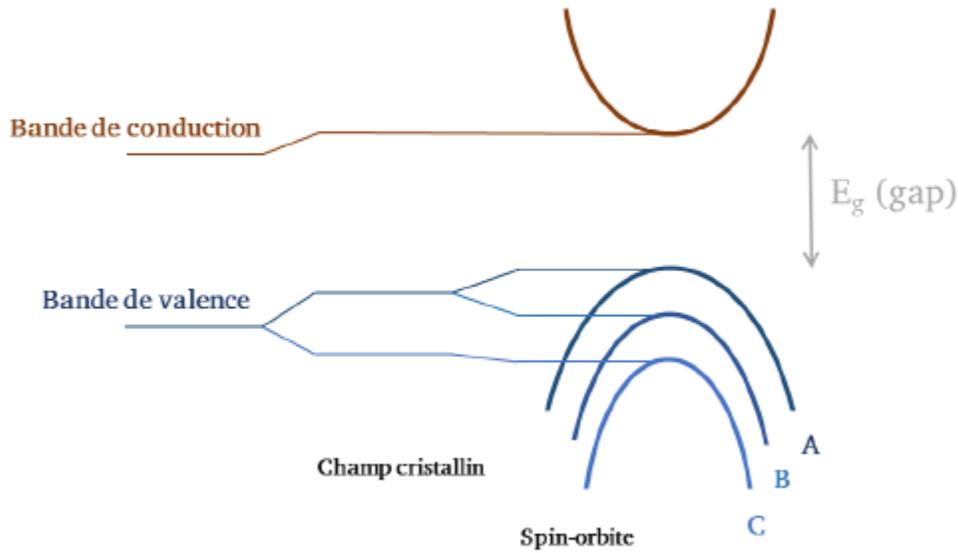


Figure 56 : Schéma de la structure de bande électronique du GaN de structure wurtzite au voisinage du centre de la zone de Brillouin ($k=0$) montrant le découpage de la bande de valence en 3 niveaux [5].

L'autre possibilité est que l'exciton formé va se lier à une impureté neutre ou ionisée présente dans le matériau. Les impuretés d'un semi-conducteur introduisent des niveaux intermédiaires dans la bande interdite et forment des puits ou pièges pour les excitons. En fonction de la nature de l'impureté, plusieurs transitions peuvent avoir lieu, correspondant à un exciton lié à un accepteur neutre (A_x^0) ou ionisé (A_x^-) ou à un donneur neutre (D_x^0) ou ionisé (D_x^+). Pour simplifier l'étude du spectre de photoluminescence, les mesures sont souvent faites à basse température afin d'éviter l'ionisation des accepteurs ou des donneurs qui peut avoir lieu à température ambiante. Un exciton peut aussi être lié à une paire donneur-accepteur neutres (DAP) et dans ce cas, son énergie suit la relation :

$$E_{DAP} = E_g - E_A - E_D + \frac{q^2}{\epsilon r} \quad (2.1.1)$$

avec E_A et E_D , respectivement les énergies d'ionisation de l'accepteur et du donneur et r , la distance séparant les deux impuretés.

Ces transitions d'énergie E peuvent interagir avec les phonons optiques longitudinaux du réseau (LO) et on peut voir apparaître des niveaux caractéristiques de basse énergie de type $E_n = E - nE_{LO}$ avec n , entier et $E_{LO} = 92$ meV dans le cas du GaN [4].

Enfin, il est également possible que des défauts soient présents dans le matériau et qu'ils forment des pièges pour les excitons. On les appelle alors des centres de recombinaisons non radiatives. La recombinaison de l'exciton au niveau de ces centres ne donne que des phonons (de la chaleur) et non un photon. C'est un phénomène de recombinaison qui rentre en concurrence avec les phénomènes de recombinaison radiatifs étudiés par PL.

1.2 Spectres de luminescence du GaN

1.2.a GaN non dopé

Le NBE (pour l'anglais « Near Band Edge ») est une émission optique caractéristique de certains semi-conducteurs. C'est une émission dont l'énergie est proche de la valeur du gap du matériau. Dans le cas du GaN, en fonction de la température, elle se trouve aux environs de 3,39 à 3,47 eV³ à 300 et 0 K respectivement. Elle est liée à plusieurs types de contributions. Il y a bien entendu les recombinaisons des excitons libres entre la BV et la BC comme on l'a vu précédemment, mais elle peut aussi intégrer la contribution de tous les excitons liés aux accepteurs et donneurs neutres présents dans le matériau et qui produisent des émissions décalées de quelques dizaines de meV. Le NBE est donc en réalité constitué d'une structure fine dont l'étude permet d'identifier certains dopants et/ou défauts présents dans le matériau [3]. Il faut cependant noter que la qualité cristalline a un fort impact sur la largeur des différents pics et, typiquement une étude de la structure fine n'est possible que sur les couches de GaN présentant des faibles niveaux de défektivité obtenues par MBE, HVPE, croissance ammonothermale ou homoépitaxie MOVPE par exemple.

Les défauts et impuretés dans le matériau peuvent aussi former des centres de recombinaison radiatifs ce qui engendre la présence d'autres bandes caractéristiques dans le spectre de luminescence du GaN. Elles peuvent être liées, par exemple, à un couple d'impuretés/défauts (ex : DAP), à une transition interne au niveau d'un de ces centres (ex : transition d'un état ionisé à un état neutre) ou encore à des recombinaisons caractéristiques au niveau des défauts étendus par exemple. Les niveaux d'énergie introduits par ces défauts se trouvant dans la bande interdite, les transitions vont être visibles à des énergies inférieures à celle de E_g. Reshchikov a récemment proposé un inventaire des principales bandes de PL qu'on pouvait rencontrer dans le GaN en fonction des conditions de mesures, des conditions de croissances de la couche et des principales contaminations pendant la croissance induisant une luminescence [1]. La Figure 57 est tirée de cette référence et permet de se rendre compte que de nombreuses bandes ont ainsi été observées dans le GaN. Cependant, leur présence dans le spectre dépend fortement des conditions de croissance, des contaminations potentielles et de la puissance d'excitation. L'identification précise de l'origine de la plupart des bandes d'émissions reste encore sujette à débat et à de nombreuses études [1]. Dans un souci de clarté, nous nous concentrerons dans cette étude sur les bandes caractéristiques d'échantillons dopés Mg.

³ http://matprop.ru/GaN_bandstr#Basic%20wurtzite

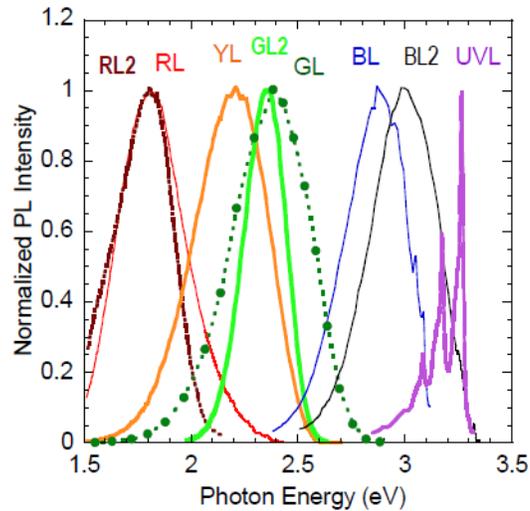


Figure 57: Bandes principales de PL caractéristiques de défauts dans le GaN non dopé à 18 K hors NBE [1]. Les sigles de chaque bande suivent la nomenclature suivante XLY avec X la « couleur » en anglais de la bande (R pour Red, UV pour UltraViolet...), L pour Luminescence et Y un chiffre rajouter si deux émissions de couleurs proches n'ont pas la même origine.

1.2.b GaN dopé Mg

L'étude du NBE de couches de haute qualité cristalline dopée peut permettre de distinguer des recombinaisons liées aux dopants accepteurs (ABE pour l'anglais « Acceptor Bound Exciton »). Ainsi, Monemar et al. identifient deux contributions distinctes de type ABE comme principales composantes du NBE de couches dopées Mg lors de l'épitaxie avec ABE1 à 3,466 eV lié au $Mg_{(Ga)}$ et ABE2 à 3,455 eV observé à plus forte énergie d'excitation et plus forte concentration en dopant. Cet ABE2 proviendrait de recombinaisons d'excitons lié au $Mg_{(Ga)}$ perturbées par des fautes d'empilement [6].

Hors du NBE, on identifie principalement quatre autres bandes luminescentes caractéristiques du GaN dopé Mg dans les énergies inférieures à E_g :

- Aux alentours de 1,73-1,8 eV, on peut trouver une large bande de luminescence rouge (RL). L'origine de cette émission reste relativement inconnue mais récemment, il a été avancé qu'elle pourrait être liée au couple $Mg_{(Ga)}-V_{(N)}$ [7].
- Une bande de luminescence verte (GL) présentant un maximum à 2,35 eV est souvent observée. Elle a été identifiée comme étant caractéristique de la présence de $V_{(N)}$ et proviendrait de la transition d'un $V_{(N)}^{2+}$ à un $V_{(N)}^+$ (ou +/0 en fonction de la température d'excitation) [8].
- Une bande de luminescence bleue (BL) peut être présente autour de 2.8 eV. Cette bande serait de type DAP et n'apparaît qu'à de fortes concentration de Mg incorporées *in situ* pendant la croissance de GaN par MOVPE [1], [9], [10]. A notre connaissance, elle n'a jamais été identifiée lorsque le procédé de dopage est réalisé par implantation. Son origine reste encore incertaine et elle a été initialement reliée à la présence de $Mg_{(Ga)}$ et éventuellement à

une complexation avec les $V_{(N)}$ [11] ou avec des atomes d'H [1], [12]. Certains l'attribuent à un autre accepteur profond et excluent le lien avec le $Mg_{(Ga)}$ [10]. Une autre hypothèse serait que l'apparition de cette bande serait liée à la formation de domaines d'inversion pyramidaux lors de la croissance de GaN dopé Mg [13]. Son observation à température ambiante a souvent été mise en relation avec une bonne conductivité des couches dopées. Néanmoins, à notre connaissance aucune étude n'a clairement relié les deux phénomènes.

- Enfin une forte bande UV caractéristique d'une émission de type DAP (désignée par DAP dans la suite) et présentant un maximum autour de 3,25-3,3 eV est systématiquement observée dans le GaN dopé Mg. Initialement on pensait cette bande liée à un complexe $Mg_{(Ga)}-H$ mais cette hypothèse a été exclue et on la pense aujourd'hui liée au $Mg_{(Ga)}$ et à un donneur peu profond non identifié pour le moment [14], [15]. Le Tableau 10 propose un résumé des différentes bandes caractéristiques des échantillons dopés Mg et de leur identification.

Bande	Energie (eV)	Identification
RL	1,81	Potentiellement $Mg_{(Ga)}-V_{(N)}$
GL	2,4	Transition interne à des $V_{(N)}$
BL	2,8-2,9	Présence de domaines d'inversion pyramidaux et/ou $Mg_{(Ga)}$ couplé avec un donneur profond et/ou autre accepteur profond et/ou $Mg_{(Ga)}-H...$
DAP	3,25-3,3	$Mg_{(Ga)}$ couplé avec un donneur

Tableau 10: Identification des principales bandes de luminescence observées dans le GaN dopé Mg.

Dans le cas d'échantillons implantés, les bandes les plus communément observées sont la GL, la DAP et le NBE. A notre connaissance, La BL n'a pour le moment jamais été mise en évidence dans la luminescence de couches de GaN implantées Mg et, comme on l'a vu, son origine reste encore incertaine. La RL est parfois observée mais très peu d'informations à son sujet sont disponibles et son origine précise reste relativement incertaine. De plus, lorsqu'elle est observable dans nos mesures, elle est superposée aux répliques d'ordre deux du laser (He-Cd 325 nm), du NBE et de la DAP ce qui la rend difficile à interpréter. Dans cette étude nous nous concentrerons donc sur l'étude des bandes luminescentes de la GL, DAP et du NBE.

1.3 Protocole expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures PL de cette étude est un banc de micro-photoluminescence Horiba LabRAM HR doté d'un laser He-Cd 325 nm d'une puissance de 1 mW et d'un cryostat refroidi à l'hélium liquide (5 K) pour les mesures à basse température.

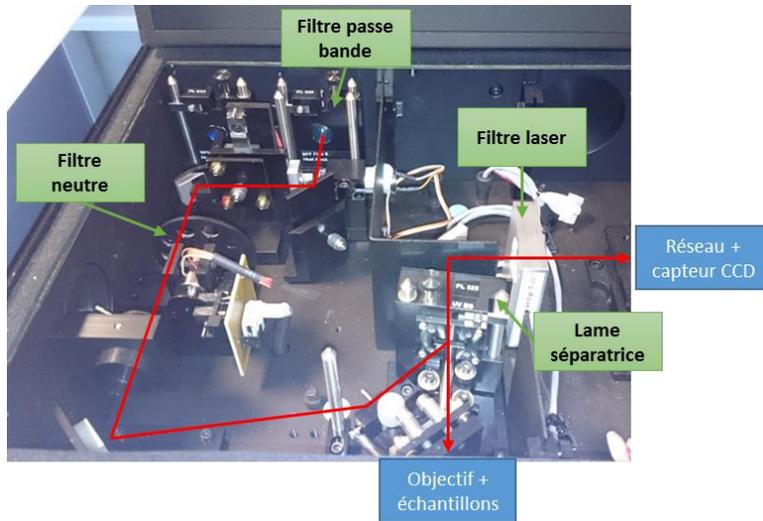


Figure 58: Description du dispositif de mesure de photoluminescence (PL).

Le faisceau laser est introduit dans le dispositif et guidé à travers un filtre neutre (absorbeur) qui permet de gérer l'intensité d'excitation du laser. Il est ensuite guidé sur une lame séparatrice qui redirige le laser à travers l'objectif du microscope sur l'échantillon à étudier. L'émission de l'échantillon et le faisceau laser réfléchi sur la surface repassent à travers l'objectif et sont envoyés à travers un filtre absorbant à 325 nm pour éliminer la contribution de la réflexion du laser de la mesure. L'émission est ensuite dirigée sur un réseau 100 l/mm et analysée par un capteur CCD.

La plupart des mesures de spectre de PL présentées dans ce manuscrit ont été faites à 5 K. Les mesures à basse température permettent d'éviter la saturation thermique des centres de recombinaison et l'ionisation des donneurs ou accepteurs par l'agitation thermique ($k_B T$) [3]. Lors de l'étude du dopage p de semi-conducteurs comme le GaN (intrinsèquement n et présentant une forte énergie d'ionisation des accepteurs), la mesure à basse température permet de favoriser les recombinaison de type DAP [16]. Ces conditions de mesures nous permettent donc d'avoir une intensité globale émise plus importante et d'avoir des émissions caractéristiques des accepteurs hors du NBE. Dans le cas d'échantillons implantés avec de nombreux défauts, il nous est difficile voire impossible d'étudier la structure fine du NBE. Les mesures à basse température sont donc particulièrement appropriées.

Théoriquement, la profondeur de pénétration d'un laser de longueur d'onde de 325 nm dans le GaN est de l'ordre de 80-90 nm [17] (plus de 90% du rayonnement est absorbé dans cette épaisseur). Dans le cas des implantations à 100 keV de cette étude, le profil d'implantation présente un maximum de concentration du Mg à environ 108 nm et de largeur à mi-hauteur (FWMH) de plus de 100 nm. Les mesures PL sur ces échantillons ne permettront donc qu'une étude partielle, mais représentative, de la zone implantée. D'autre part, sur un banc de mesure micro-PL, l'excitation laser est focalisée sur une petite surface correspondant à un point d'environ 10 μm de diamètre. Cette petite surface d'excitation est un avantage dans le cas de l'étude de structures localisées ou de cartographies. Cependant, dans le cas d'une étude de nos structures 2D, elle a plusieurs inconvénients. Tout d'abord, elle est fortement sensible aux inhomogénéités ponctuelles de la couche, ce qui peut entraîner des mesures de variations locales non représentatives de son état global. De plus, cette focalisation du laser produit une forte

puissance d'excitation surfacique de l'ordre de $1,2 \text{ kW/cm}^2$ lorsque l'intensité maximale du laser est envoyée sur l'échantillon (100% de P_{exc}). A ces niveaux d'excitation, les émissions excitoniques (NBE) sont favorisées et des modifications permanentes du spectre ont pu être observées sur des échantillons non encapsulés par des couches protectrices, comme on peut le voir sur la Figure 59. Ces modifications ont été attribuées à un effet de « recuit » de l'échantillon non protégé par l'excitation laser. Aucune évolution n'a été observée sur les échantillons présentant une couche protectrice. Il est donc probable que ces modifications soient liées à une instabilité de la surface du GaN révélée par gravure sous excitation laser.

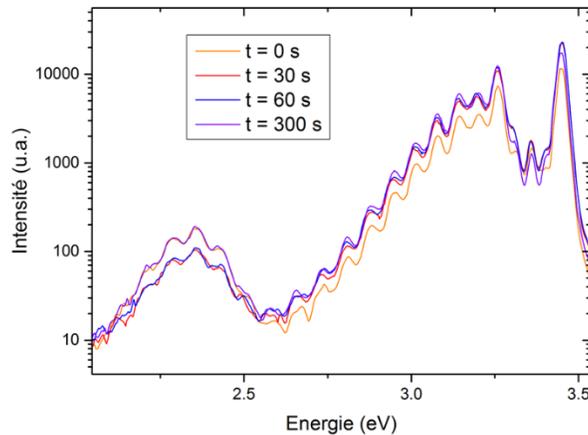


Figure 59: Evolution du spectre PL à 5 K d'un échantillon implanté en plateau avec une dose de $1,5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ en Mg en fonction de la durée d'exposition à 100% de P_{exc} . La protection de l'échantillon a été retirée par RIE.

Ces problématiques nous ont donc amenés à adapter le protocole de mesure afin que le spectre obtenu soit le plus représentatif possible de l'état global de la couche, indépendamment du procédé auquel l'échantillon a été soumis. Les mesures sont faites à des puissances d'excitation croissantes en utilisant le filtre neutre : 0,1, 1, 10 et 100% de P_{exc} . Pour chaque échantillon et chaque intensité, la mesure est faite en 9 points séparés de plusieurs centaines de micromètres les uns des autres en utilisant la fonction de cartographie de l'instrument, avec des durées d'acquisition courtes de l'ordre de 0,1 s. Cela permet de minimiser l'exposition au laser de chaque point de mesure et d'obtenir un spectre représentatif de l'échantillon en moyennant les spectres obtenus pendant le traitement des données. D'autre part, autant que possible, les spectres présentés seront comparés à des spectres de référence provenant de la même série d'échantillons.

Dans la suite de ce travail, sauf précision contraire, les spectres présentés seront par défauts ceux mesurés à 100% de P_{exc} à 5 K avec une durée d'acquisition de 0,1 s car cela permet d'obtenir les spectres les mieux définis, en particulier pour les échantillons les plus dégradés, en minimisant la saturation du capteur. Aucune différence notable, comme l'apparition ou la disparition de bandes différentes de celles étudiées, n'a été observée avec une variation de la puissance d'excitation dans la gamme disponible.

1.4 Luminescence d'échantillons implantés

1.4.a Interférences de Fabry-Pérot

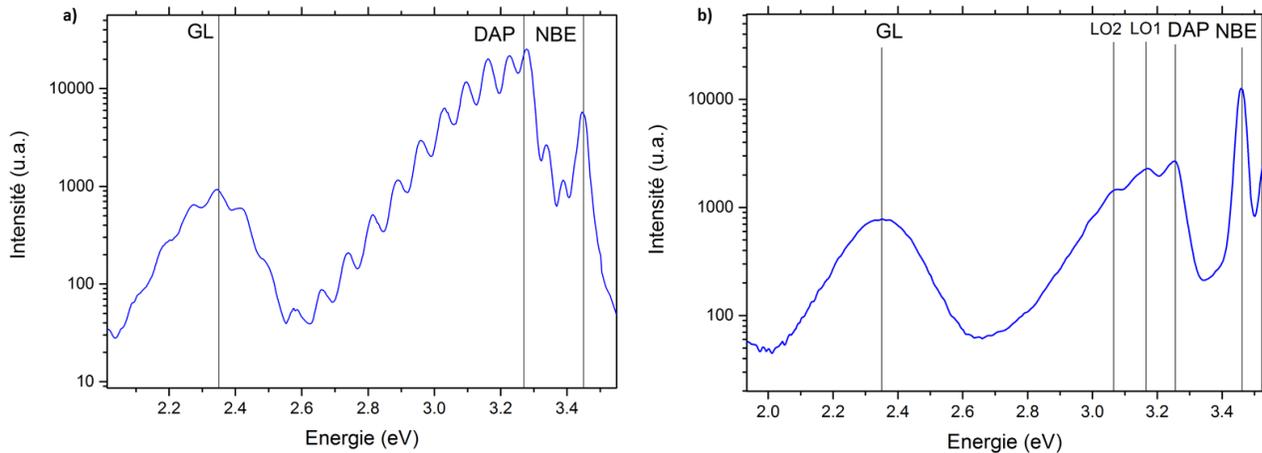


Figure 60: Spectre type d'un échantillon de GaN implanté Mg avec une dose de 10^{14} at/cm². a) Mesure faite avec une excitation normale à la surface et b) Excitation faite sur la coupe de l'échantillon.

Les mesures de photoluminescence des échantillons présentent en général des oscillations parasites de courtes périodes comme on peut le voir sur la Figure 60.a. Ces oscillations correspondent à des interférences de Fabry-Pérot provenant de l'empilement constituant nos échantillons et rendent l'interprétation des spectres plus compliquée. Des mesures PL réalisées sur la coupe d'un échantillon pourraient permettre d'éviter cette perturbation du signal en se mettant dans une géométrie où l'excitation laser perpendiculaire à l'empilement. Comme on le voit sur la Figure 60.b, ce type de mesure évite l'apparition des oscillations et permet l'observation des répliques phonons LO1 et LO2 de la bande de DAP. La mesure en coupe ne sera cependant pas celle utilisée dans la suite de ce travail, car elle est trop délicate à mettre en place sur de nombreux échantillons, à la fois à cause de la disposition du banc de mesure, mais aussi de la difficulté à obtenir un plan de coupe plan sur nos échantillons provenant de substrats Si (111). De plus, le diamètre du spot de focalisation de l'excitation ($\approx 10 \mu\text{m}$) est trop important par rapport à l'épaisseur de la couche de GaN ($1.5 \mu\text{m}$) et surtout à celle de la couche implantée (200 nm) pour profiter d'une résolution spatiale satisfaisante.

Ce type d'interférences a déjà été observé dans des études de photoluminescence à température ambiante de couches InGaN/GaN sur substrat Si par Hums et al. [18]. Ils proposent de l'associer à un modèle de cavité Si/(GaN/InGaN)/air à cause des fortes différences d'indice de réfraction entre le Si, les nitrures et l'air. Ils relient ainsi les oscillations à l'épaisseur de l'empilement de nitrures avec la formule

$$i \frac{1}{d} = \frac{2n(\lambda_{pic})}{\lambda_{pic}} \quad (1.4.a.1)$$

avec i , l'indice du pic (arbitraire), d l'épaisseur de l'empilement, $n(\lambda_{pic})$ l'indice de réfraction du matériau (pour la longueur d'onde du pic numéro i), λ_{pic} la longueur d'onde du pic numéro i et d l'épaisseur de l'empilement de nitrures.

Nous avons décidé d'adapter ce même modèle pour vérifier l'origine des interférences sur nos spectres. Pour cela nous proposons un modèle de cavité de type Si/(AlN/AlGaN/GaN)/air au vu de la composition de nos différents échantillons. Dans la gamme d'énergie en dessous de 3,5 eV, les indices de réfraction des différents nitrures de l'empilement sont compris entre 2 et 2,5 [19] alors que le Si présente un indice de réfraction supérieur à 4 [20]. Devant la faible variation des indices des nitrures et dans un souci de simplification, nous allons approximer l'indice de réfraction de l'empilement à celui du GaN. Cela nous permet de déterminer le $n(\lambda_{pic})$ en fonction de nos oscillations en se basant sur un modèle de fonction de Sellmeier pour la réfractivité du GaN à température ambiante proposé par Billeb et al. [21]

$$n(\lambda_{pic})^2 - 1 = \alpha(1 + \beta(E_{pic}/(E_{pic} - \gamma))^2) \quad (1.4.a.2)$$

avec $\alpha = 4,73$, $\beta = 0,0113$, $\gamma = 4$ eV et E_{pic} l'énergie d'émission correspondant à λ_{pic} . (Figure 61.a)

Dans l'exemple présenté en Figure 61, nous avons appliqué ces modèles à la luminescence d'un échantillon de GaN dopé Mg par croissance MOVPE (Figure 61.a) présentant un empilement de niture d'épaisseur attendue de 3,1 μm en cumulé. Les échantillons implantés ne présentaient pas une intensité lumineuse suffisante à température ambiante. Le tracé de la courbe correspondant à l'équation (1.4.a.1) nous permet ainsi de remonter à d , l'épaisseur de l'empilement (Figure 61.b). On obtient ainsi dans notre exemple une épaisseur de 3,087 μm . Cette différence de 0,4 % entre l'épaisseur mesurée et celle attendue valide notre modèle et identifie donc clairement l'origine des interférences de nos spectres de PL.

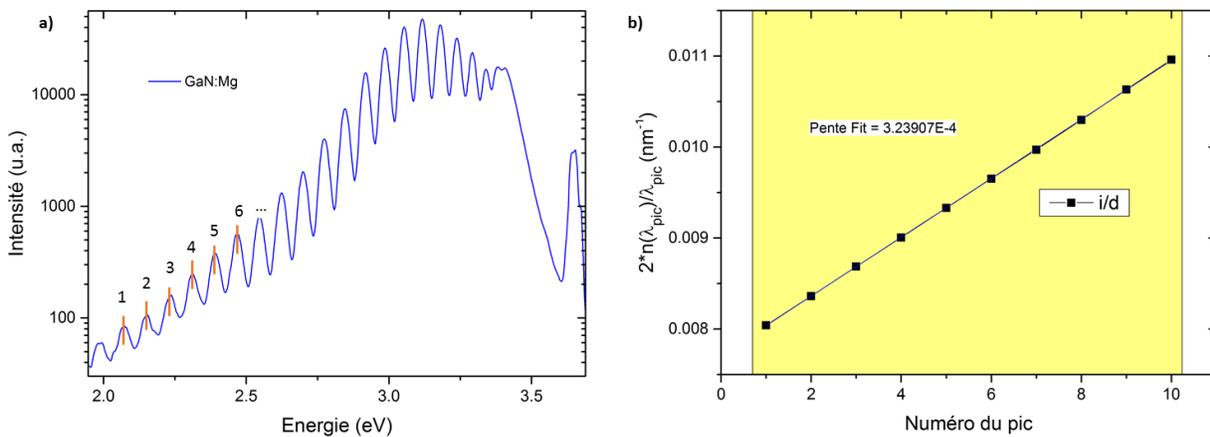


Figure 61: a) Spectre PL à température ambiante d'un échantillon de GaN dopé Mg par croissance MOVPE et b) correspondance de la position des pics de Fabry-Pérot en accord avec l'équation (1.4.a.1).

1.4.b Identification des pics caractéristiques d'échantillons implantés Mg par comparaison avec l'implantation de Si et de Ne

Afin de vérifier l'identification des pics caractéristiques de la luminescence de couches de GaN implantés Mg, nous avons effectué une comparaison du spectre de PL mesuré suite à l'implantation de différents éléments dans le GaN. Des implantations de Mg, Si et Ne ont ainsi été réalisées à des énergies de 50, 100 et 200 keV pour une dose totale de 10^{15} at/cm² afin d'obtenir des paliers de concentration de l'ordre de $5 \cdot 10^{19}$ at/cm³ sur 200 nm de profondeur. Tous les échantillons ont été recuits pendant 1 h à 1100 °C sous N₂ et caractérisés par PL. Les éléments Si et Ne ont été choisis pour leurs propriétés électriques (Si, dopant n et Ne, neutre pour le GaN) ainsi que pour leurs masses (20,18 g/mol pour le Ne, 24,31 g/mol pour le Mg et 28,09 g/mol pour le Si), proches de celle du Mg, ce qui permet d'obtenir un profil de défauts induits proche pour chaque échantillon.

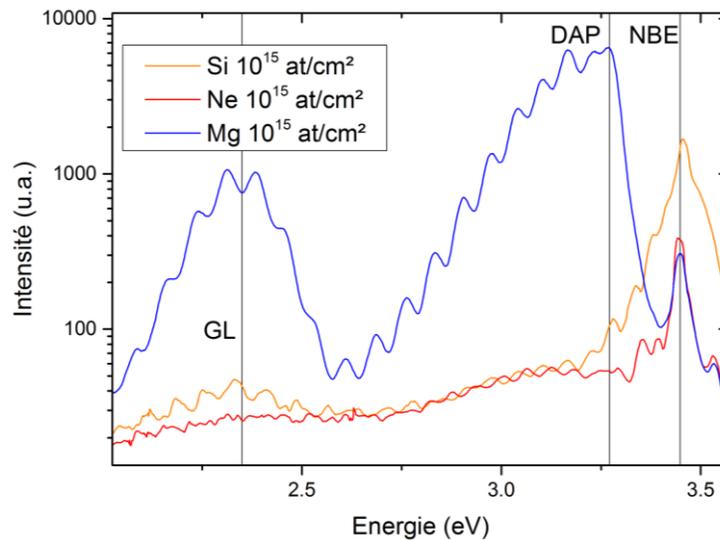


Figure 62: Spectre de PL à 5 K d'échantillons de GaN implantés avec différentes espèces après un recuit d'une heure à 1100 °C sous N₂.

Les spectres de PL obtenus sont présentés sur la Figure 62. On constate une nette différence entre les trois échantillons. La DAP étant représentative d'un couple Mg_(Ga)-donneur, on en retrouve un signal très fort dans l'échantillon implanté Mg et elle est logiquement absente des échantillons implantés Ne et Si.

La GL est faible, voire absente dans les échantillons implantés Si et Ne. Cependant, elle présente une émission intense dans l'échantillon implanté Mg avec un pic d'émission de deux ordres de grandeurs supérieur à celui de l'échantillon implanté Si. Cette bande étant caractéristique d'une transition interne aux V_(N), cette différence d'intensité suggère aussi que pour un niveau d'endommagement comparable, l'implantation de Mg induit une concentration significativement supérieure de V_(N) dans le GaN par rapport aux autres espèces. Cette différence peut être expliquée, comme on l'a vu dans le chapitre 1, par

la diminution de l'énergie de formation des $V_{(N)}$ dans un GaN de type p. Cette observation confirme donc l'identification de la GL comme une bande caractéristique d'échantillons implantés Mg.

Comparé aux deux autres échantillons, l'échantillon implanté Si présente clairement l'émission la plus intense au niveau du NBE. Cette différence peut être attribuée à une activation du dopant avec la formation de $Si_{(Ga)}$ et la contribution d'un DBE (Donor Bound Exciton) dans l'émission du NBE [4]. Dans le cas de l'échantillon implanté Mg, on observe un pic relatif au NBE centré autour de 3,45-3,46 eV et on s'attend à une contribution principale de type ABE. En prenant en considération les fortes énergies d'excitation utilisées, il pourrait donc être identifié comme le pic ABE2 à 3.455 eV identifié par Monemar et al. pour de fortes concentration de Mg dans le GaN [6]. Il est cependant compliqué d'attribuer l'émission du NBE à une pure contribution d'un ABE (Acceptor Bound Exciton) lié au $Mg_{(Ga)}$ puisque comme on peut le voir sur la Figure 62, les émissions NBE des échantillons implantés Mg et Ne sont du même ordre de grandeur. De plus, comme on l'a vu, on travaille avec une forte énergie d'excitation ce qui favorise les émissions excitoniques qu'on retrouve au niveau du NBE. Il faut donc être prudent en interprétant l'évolution de cette bande et il paraît délicat de relier l'augmentation de l'intensité du NBE dans les échantillons implantés à un pur signe de l'activation du dopant. Il reste cependant envisageable d'utiliser l'évolution de son intensité comme indicateur qualitatif de la variation de la quantité de défauts non radiatifs présents dans le GaN pour un procédé (implantation, recuit) donné.

1.4.c Evolution de la luminescence au cours du procédé d'activation des dopants

La Figure 63 présente les mesures de PL effectuées sur des échantillons à différentes étapes du procédé de dopage. Avant implantation, (en vert) le spectre présente les bandes caractéristiques du GaN non intentionnellement dopé. On retrouve la YL, caractéristique des défauts et des impuretés résiduels à l'épithaxie et le NBE. Après implantation (en rouge), les émissions optiques de l'échantillon disparaissent totalement. Ce changement provient de défauts induits par l'implantation qui constituent des centres de recombinaisons non radiatives. Grâce au recuit d'une heure à 1100°C sous N_2 (en bleu), on obtient à nouveau une forte signature optique et on distingue nettement la GL et la DAP, caractéristiques de nos échantillons. On constate aussi une nette modification du NBE avec une intensité beaucoup plus faible qu'avant l'implantation. Nous attribuons cette différence d'intensité à la dégradation cristalline du matériau associée à l'apparition de nouvelles bandes de PL.

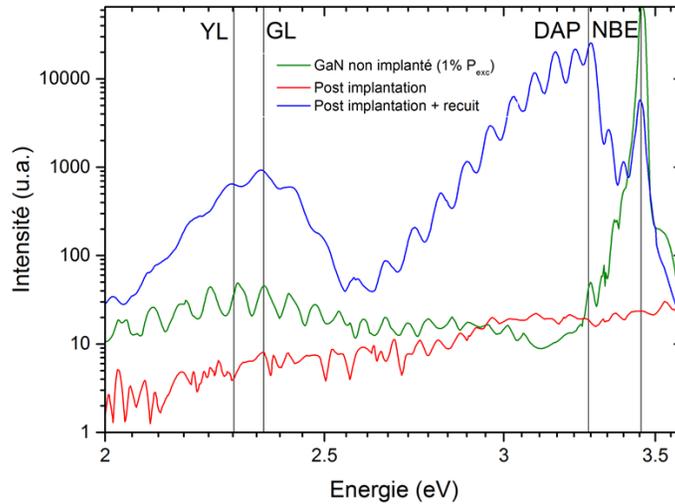


Figure 63: Evolution du spectre de PL à 5 K d'un échantillon implanté Mg à 100 keV avec une dose de 10^{14} at/cm².

1.4.d Comparaison de la Photoluminescence d'échantillons dopés Mg par MOVPE et implantation

La Figure 64 présente le spectre de PL d'un échantillon de GaN dopé lors d'une croissance épitaxiale MOVPE. La concentration de Mg, mesurée par SIMS, dans les 300 nm de surface de la couche de GaN est de $3,5 \cdot 10^{19}$ at/cm³. Sur la courbe bleue où la mesure est faite avec 100 % de P_{exc} , le signal NBE est bien identifiable, mais la bande de DAP est beaucoup plus large et le signal GL n'est pas distinguable. Des mesures à plus faible P_{exc} révèlent la présence d'une bande supplémentaire, non observée dans les échantillons implantés, autour de 2,8 eV et ne révèlent pas la présence du signal GL. La bande large de luminescence observée à plus forte énergie d'excitation correspond donc à la superposition de la DAP et de cette bande supplémentaire. On pourrait identifier cette dernière comme étant la BL. L'absence du signal de GL pour sa part indique une faible présence de $V_{(N)}$ dans la couche.

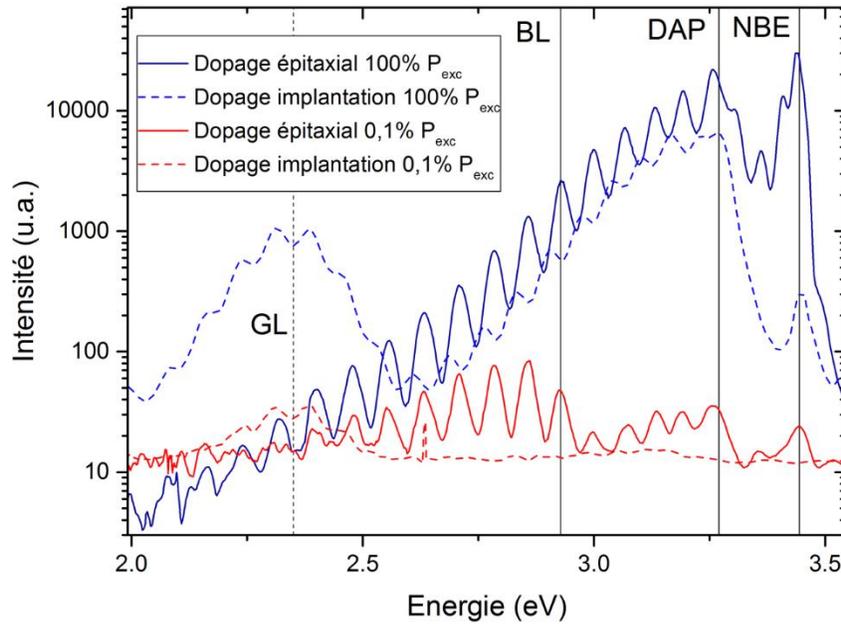


Figure 64: Spectre de PL à 5 K d'un échantillon dopé Mg par épitaxie ($[Mg] = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$) avec 100 % et 0,1 % de P_{exc} . A titre de comparaison sont ajoutés en pointillé les spectres d'un échantillon implanté en plateau avec une dose de 10^{15} at/cm^2 de Mg.

On a donc constaté une différence très nette entre le spectre de PL d'un échantillon implanté et celui d'un échantillon dopé pendant la croissance. Des mesures à plus faible excitation sur des échantillons implantés n'ont pas permis une mise en évidence claire de la présence de la bande BL dans les gammes de puissance d'excitation utilisées. Si elle est présente, sa contribution est relativement faible ou éclipsée par les bandes de DAP et de GL qui sont particulièrement intenses. L'absence de GL pour l'échantillon épitaxié vient encore une fois étayer l'idée que cette bande traduit la présence de $V_{(N)}$. En effet la croissance de ces couches dopées Mg est faite sous des conditions riches en azote et hydrogène, ce qui permet la passivation du $Mg_{(Ga)}$ et minimise ainsi la formation des $V_{(N)}$. En comparaison, le bombardement ionique pendant l'implantation conduit à la formation de fortes concentrations $V_{(N)}$ dans les échantillons.

2 Caractérisation du GaN implanté par diffraction des rayons X

Si la PL donne accès à des informations concernant les centres radiatifs, la diffraction des rayons X (XRD) permet d'évaluer la dégradation globale de la couche implantée en mesurant la déformation du réseau cristallin sur toute son épaisseur. Elle est donc complémentaire de la PL et nous allons donc détailler dans cette partie quelles informations nous pouvons tirer de ces mesures et les précautions que nous avons été amenées à prendre pour l'interprétation des résultats.

2.1 Présentation de la technique

La caractérisation par diffraction de rayons X est une technique d'analyse non destructive de la matière cristalline. Dans un cristal, les atomes composant la maille sont répartis de manière ordonnée sous la forme de plans parallèles et équidistants, appelés plans réticulaires, séparés d'une distance de l'ordre de quelques angströms et caractéristiques des atomes composant la maille cristalline (Figure 65.a). En éclairant le cristal sous différents angles d'incidence avec un faisceau de rayon X monochromatique et parallèle, on obtient par réflexion une figure d'interférence caractéristique des familles des plans du matériau. Cette figure répond à la loi de Bragg, c'est-à-dire que les interférences sont constructives et forment des pics de diffraction dans des directions spécifiques qui peuvent être déterminées en suivant la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1.1)$$

avec d la distance entre deux plans cristallographiques, θ le demi-angle de déviation, n un nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde du faisceau incident (Figure 65.a). Pour obtenir ces interférences, il faut que λ soit de l'ordre de d , c'est-à-dire quelques angströms et c'est donc pour cela que l'on utilise des rayons X.

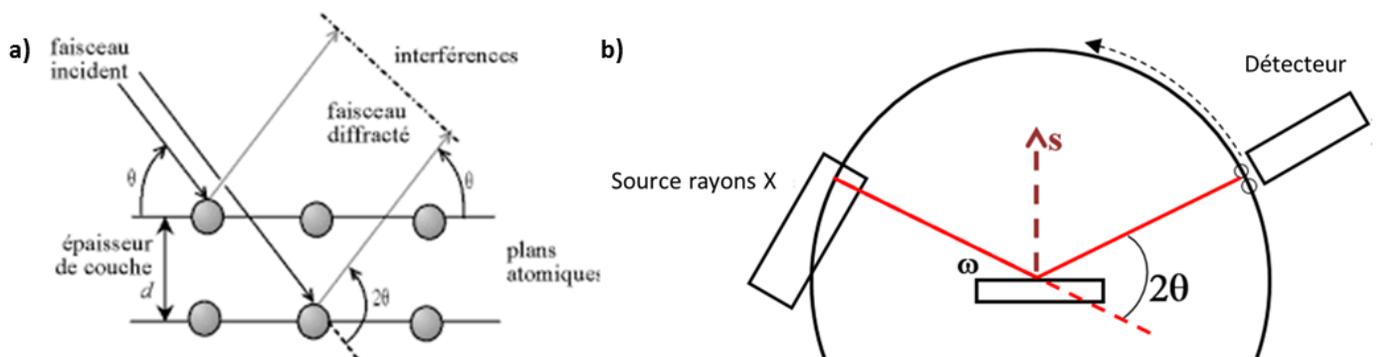


Figure 65: Schéma du principe de a) la loi de Bragg et b) la mesure XRD (inspiré de [22])

La distance entre les plans d varie en fonction de la composition du matériau ou de la contrainte à laquelle est soumis le cristal. L'étude des pics de Bragg peut donc nous donner accès à ces informations. Pour cela, il faut en général combiner des scans symétriques et asymétriques. Les scans symétriques, c'est-à-dire fait sur un échantillon non incliné ($2\omega=2\theta$ sur la Figure 65.b)), permettent d'accéder aux informations relatives aux plans parallèles à la surface. Les scans asymétriques sont faits en inclinant l'échantillon ($2\omega=2\theta+\text{tilt}$) et permettent d'observer d'autres plans, non parallèles. La combinaison de ces deux mesures permet de distinguer si la variation des pics de Bragg du matériau est liée à une évolution de la composition ou de la déformation dans la couche. Notons que pour une incidence rasante du faisceau, on peut aussi sonder les plans perpendiculaires à la surface grâce aux propriétés d'onde évanescente des rayons X dans la matière [23].

Pour nos échantillons implantés, les concentrations maximales introduites en Mg sont de l'ordre de 10^{20} at/cm³ contre une densité atomique du GaN d'environ $8,9 \cdot 10^{22}$ at/cm³. Les principales variations d'un spectre XRD viendront par conséquent de la variation de la déformation induite par les défauts liés à l'implantation. Comme c'est le cas d'une façon générale lors d'une implantation ionique, il a été montré que l'on peut mesurer une déformation de la maille dans la direction orthogonale à la surface dans le GaN [24], [25]. Nous nous sommes donc concentrés sur l'étude de la déformation induite par l'implantation dans la direction c ou $\langle 0001 \rangle$, c'est-à-dire orthogonale à la surface de nos échantillons, en effectuant des scans couplés " ω - 2θ " sur les pics de réflexions de Bragg symétriques du GaN. Dans la suite nous présenterons donc principalement des scans " ω - 2θ " des pics de Bragg (000N) du GaN avec N égal à 2, 4, 6 ou 8.

2.2 Caractéristiques des échantillons étudiés

2.2.a Variation de la déformation sur un wafer

Comme on l'a vu précédemment, la croissance de GaN sur Si(111) est particulièrement difficile à cause de la différence de structure cristalline et de paramètre de maille entre les deux matériaux. L'utilisation de la couche buffer entre le GaN et le substrat permet d'obtenir une couche de GaN théoriquement relaxée. En pratique néanmoins, à cause des variations des conditions de croissances imposées par le bâti d'épitaxie, on peut retrouver une légère variation de la déformation en fonction de la position sur le wafer. Cette variation se traduit dans la mesure XRD de la réflexion (0002) du GaN par un décalage de la position du pic et la déformation peut donc être déterminée par la formule

$$\varepsilon_{zz} = \frac{d(0002)_{mes} - d(0002)_{GaN}}{d(0002)_{GaN}} \quad (2.2.a.1)$$

$$d(0002)_{mes} = \frac{c_{mes}}{2} \text{ et } d(0002)_{GaN} = \frac{c_{GaN}}{2} \quad (2.2.a.2)$$

avec c_{mes} la valeur du paramètre de maille dans la direction c , calculé à partir de la loi de Bragg et de la position du pic mesuré, et c_{GaN} le paramètre de maille du GaN relaxé dans la direction c (ici 5,186 Å). La Figure 66 présente un exemple de cartographie de la variation de la déformation verticale d'une couche de GaN sur une plaque et le Tableau 11 présente un récapitulatif sur plusieurs plaques.

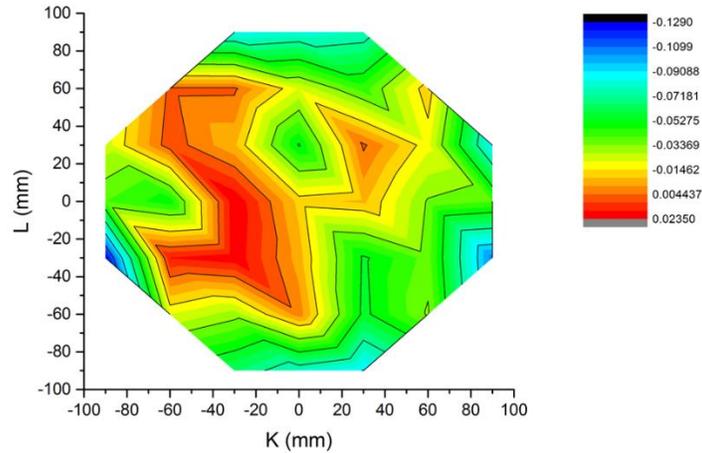


Figure 66: Exemple de variation de la déformation orthogonale à la surface (ϵ_{zz}) de la couche de GaN sur Si(111) sur une plaque 200 mm.

Wafer	Amplitude ϵ_{zz} (%)	ϵ_{zz} moyen sur la plaque (%)
1	0.1092 [-0.118 ; -0.008]	-0.0472
2	0.149 [-0.12553 ; -0.0232]	-0.0523
3	0.144 [-0.1225 ; 0.0215]	-0.0491

Tableau 11: Récapitulatif de la variation de ϵ_{zz} mesurée sur plusieurs plaques

Afin de maximiser le nombre de paramètres étudiés, nous avons été amenés à utiliser des échantillons sous la forme de coupons. Comme on peut le voir sur la Figure 66 et le Tableau 11, la déformation moyenne de la couche de GaN est relativement uniforme d'une plaque à l'autre. La couche est en légère tension avec un ϵ_{zz} moyen de l'ordre de -0.05 % et les variations les plus fortes sont rencontrées au niveau des bords de plaques. Ces zones sont les plus dures à contrôler lors de la croissance et sont celles qui présentent en général le plus de défauts. Dans notre étude, les échantillons ont donc été prélevés à plus de 1 cm du bord de plaque. D'autre part, dans les spectres XRD présentés par la suite, les pics n'indiquant pas une déformation par rapport à un GaN relaxé ($c = 5,186 \text{ \AA}$) supérieure à la variation sur un wafer (Tableau 11) seront alignés à une position de référence afin de faciliter la lecture et l'interprétation des résultats.

2.2.b Mesure XRD d'un échantillon implanté

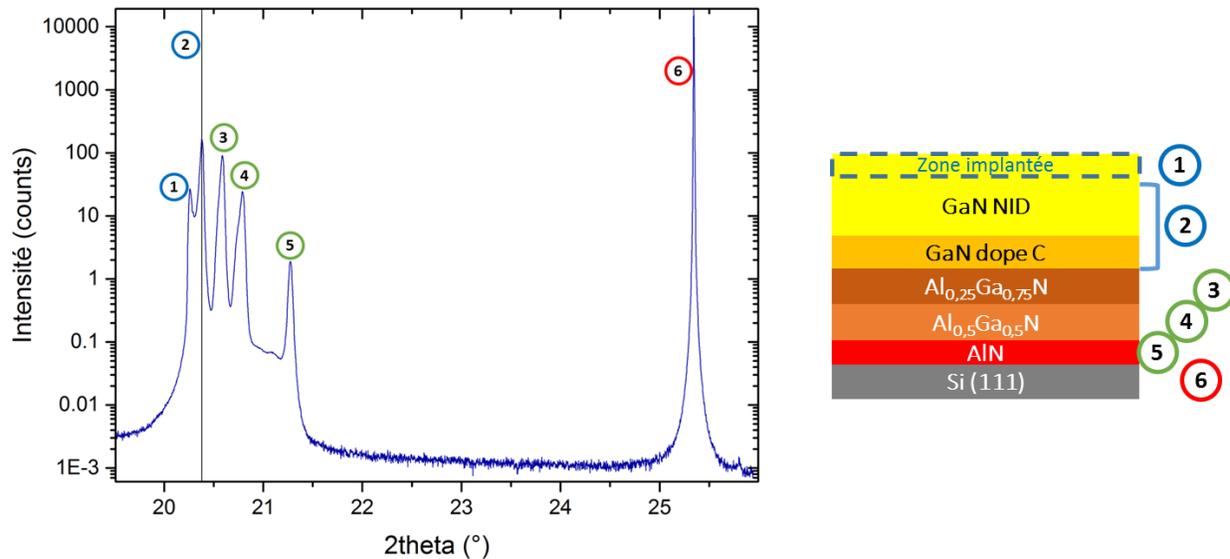


Figure 67: Balayage étendu autour de la réflexion de Bragg (0004) du GaN sur un échantillon implanté avec une dose de 10^{15} at/cm² en Mg. On observe en (1) le pic du GaN, en (2) la contribution de la déformation liée à l'implantation, en (3) le pic de l'AlGaN 25%, en (4) le pic de l'AlGaN 50%, en (5) le pic de l'AlN et en (6) le pic lié à la réflexion (333) du Si. Mesure effectuée à l'ESRF avec un rayonnement synchrotron.

Nos échantillons présentent un empilement complexe de couches de composition, donc de paramètres de maille, et de structures cristallines relativement proches. Le rayonnement X va sonder l'intégralité de la structure et cela se traduit par un spectre XRD particulièrement riche autour des angles de réflexions symétriques de nos échantillons comme on peut le voir sur la Figure 67. Autour de la réflexion du GaN, on distingue les réflexions correspondant aux couches AlGaN et AlN de la couche tampon. Ces couches présentent un paramètre de maille c plus petit que celui du GaN et ils présentent donc leurs réflexions (0004) à des angles plus importants que le GaN. La réflexion correspondant à la couche implantée se situe à des angles plus petits que le GaN ce qui indique une dilatation locale de la maille dans la direction orthogonale à la surface suite à l'implantation.

La Figure 68 présente la réflexion de Bragg (0002) d'échantillons de GaN implantés à 100 keV avec des doses de Mg de 10^{13} , 10^{14} et 10^{15} at/cm². Nous nous intéressons ici uniquement à la contribution du GaN et de l'implantation. Si l'échantillon implanté avec une dose de 10^{13} at/cm² ne présente pas de changement détectable par rapport à la référence, les échantillons implantés avec les plus fortes doses présentent des pics secondaires distincts correspondant à celui qu'on voit en (2) dans la Figure 67. Ces pics secondaires sont représentatifs de motifs de franges oscillatoires qui indiquent une région dans le cristal avec un élargissement du paramètre de maille dans la direction c . En repérant la position du maximum de l'oscillation, on peut remonter au paramètre de maille et donc à la déformation correspondante. On obtient donc une approximation de déformation maximale, correspondant à la position de la frange d'oscillation la plus extrême, dans la direction c ($\varepsilon_{zz}max^4$) suite aux implantations à

⁴ En reprenant les notations de l'équation (2.2.a.1), on pose $\varepsilon_{zz}max = \frac{d(0002)_{max} - d(0002)_{GaN}}{d(0002)_{GaN}}$ avec $d(0002)_{max}$ correspondant au paramètre de Bragg déduit de la position du maximum la frange d'oscillation la plus extrême (ici, à la position angulaire la plus petite)

10^{15} at/cm² et 10^{14} at/cm² de Mg de l'ordre de 0,57 et 0,37 % respectivement. A noter que de légères variations de ces valeurs ont été observées d'un échantillon à l'autre. Par conséquent par la suite nous présenterons les valeurs de $\epsilon_{zz,max}$ mesurées sur des échantillons provenant de la même série d'échantillon, comme pour la PL. Les caractéristiques du spectre (intensité, périodicité des oscillation) sont aussi reliées à celles de la couche impactée [24]⁵. Ces structures sont donc caractéristiques de la formation de couches déformées dans les échantillons à cause des défauts induits par l'implantation. La comparaison entre les différents spectres pour les différentes doses montre donc une dégradation plus importante avec une augmentation de la dose implantée.

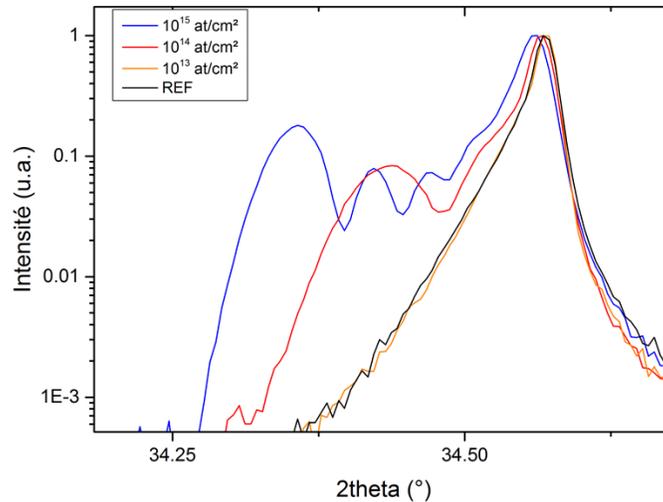


Figure 68 : Evolution de la réflexion de Bragg (0002) du GaN en fonction de la dose de Mg implantée à 100 keV. Balayages réalisés avec un rayonnement CuK α 1.

3 Evolution de l'endommagement du GaN implanté avec la température de recuit

Comme on l'a vu précédemment dans ce chapitre et dans le chapitre 1, après implantation, la couche implantée présente de nombreux défauts qui engendrent la disparition des émissions optiques mesurées par PL (Figure 63) et la formation de zones où la maille cristalline est déformée observables par XRD (Figure 68). Dans le procédé d'activation du Mg implanté, le premier rôle du recuit d'activation va donc être de « guérir » au mieux les défauts induits par l'implantation. Pour mieux comprendre les cinétiques et les mécanismes de guérison liés à ce recuit, des échantillons implantés Mg à différentes doses et recuits à différentes températures entre 400 °C et 1100 °C et ont été caractérisés systématiquement par XRD et PL. Suite aux résultats obtenus, l'étude a été complétée par des

⁵ En reprenant les notations de la référence, on a l'intensité qui est égale à la somme des amplitudes réfléchies par chaque plan atomique : $I = \left| \sum_i F_i \exp[-(\alpha \epsilon_{\perp i})^2] \exp \left[i q_z \sum_{j=1}^i a_{bragg} (1 + \epsilon_{\perp j}) \right] \right|^2$. On posera dans notre cas $q_z = 4\pi \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) / \lambda$ avec 2theta l'angle de mesure et λ la longueur d'onde du faisceau incident. Si on note δq_z l'espacement de la frange en position q_z , on relie l'épaisseur Δz de la couche déformée ayant un paramètre de Bragg $a_{bragg} = d_{(0002)} = 2\pi / q_z$ par la relation $\Delta z = 2\pi / \delta q_z$.

caractérisations de spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS pour l'anglais « Rutherford Backscattering Spectrometry») et TEM/STEM (de l'anglais « Transmission Electron Microscopy » et « Scanning TEM ») sur une sélection d'échantillon. Une discussion regroupera l'ensemble des résultats en fin de partie.

3.1 Etude systématique de l'évolution du GaN implanté en fonction de la température de recuit par caractérisation XRD et PL

La cinétique de relaxation des couches implantées a été étudiée par XRD. La Figure 69 montre l'évolution de la réflexion de Bragg (0002) d'échantillons de GaN implantés avec des doses de 10^{14} (Figure 69.a) et 10^{15} at/cm² (Figure 69.b) et recuits à différentes températures pendant 1 h sous atmosphère N₂. Dans un souci de lisibilité, la figure ne montre les spectres que jusqu'à disparition des franges caractéristiques de l'implantation. Des échantillons implantés avec une dose de Mg de 10^{13} at/cm² ont aussi été recuits, mais comme on l'a vu précédemment, aucune différence n'a été observée par rapport à des échantillons non implantés (Figure 68).

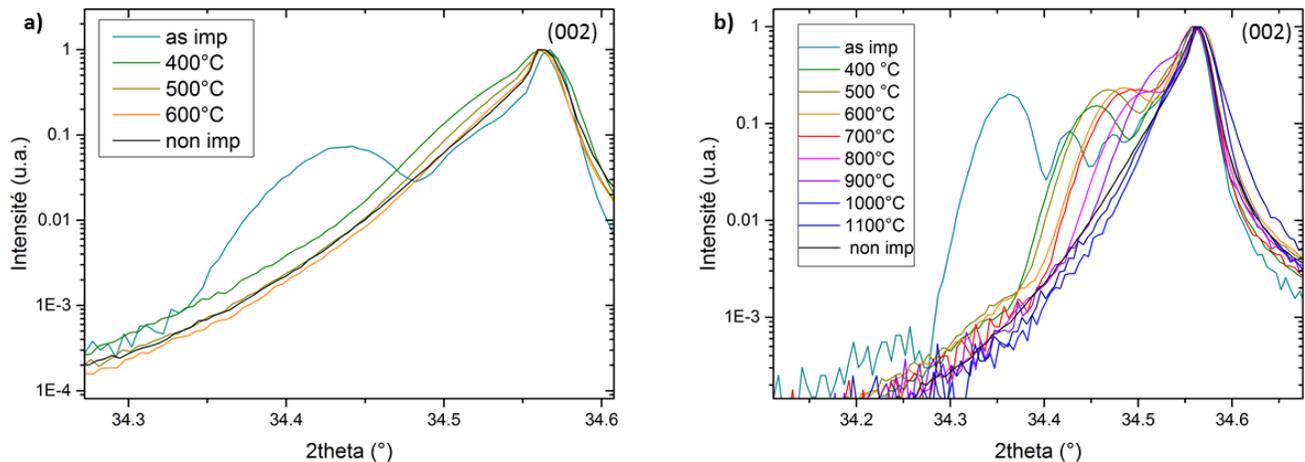


Figure 69 : Evolution avec la température de recuit du spectre XRD autour du pic de Bragg (0002) d'échantillons de GaN implantés avec des doses de a) 10^{14} at/cm² et b) 10^{15} at/cm² à 100 keV. L'évolution des spectres avec la température de recuit est montrée jusqu'à disparition des oscillations caractéristiques induites par l'implantation. Balayages réalisés avec un rayonnement CuK α 1.

Comme attendu, pour les deux doses étudiées, la déformation mesurée post implantation diminue progressivement avec la température du traitement thermique jusqu'à retrouver une signature quasi-équivalente à celle de l'échantillon non implanté. Cependant, les cinétiques d'évolution de cette déformation avec le recuit sont très différentes. En effet, pour la dose de 10^{14} at/cm², comme on peut le voir sur la Figure 69.a, des recuits à 400-500 °C induisent une nette réduction de la déformation qui n'entraîne plus qu'un faible élargissement du pic de diffraction. Après un recuit à 600 °C, le pic de

diffraction est quasiment identique au pic de référence ce qui indique une relaxation complète de la déformation. Cependant, pour l'échantillon implanté avec une dose de 10^{15} at/cm², les pics secondaires restent clairement visibles pour des recuits dans cette gamme de température (Figure 69.b). Pour cette dose, des recuits à 1000-1100 °C sont nécessaires pour obtenir une relaxation de la plus grande partie de la déformation induite par l'implantation. Néanmoins, on constate une augmentation de la FWHM de 0,0225 ° à 0,0329° et la persistance d'un léger épaulement sur le pic de Bragg. Ces derniers témoignent probablement d'une dégradation résiduelle de la qualité cristalline du matériau même après de tels budgets thermiques, où de la déformation d'une partie de la couche de GaN suite à l'intégration du Mg dans la maille.

On voit donc que la cinétique de relaxation des couches implantées dépend de la dose et que plus elle est importante, plus il est difficile d'en corriger la déformation résultante. Par analogie avec les travaux de Faye et al. [26], qui ont étudiés en détail la défektivité générée dans des couches de GaN implantées avec une autre espèce (Ar), mais dans des conditions expérimentales proches des nôtres, on peut faire l'hypothèse que la déformation mesurée post implantation provient majoritairement de la formation de défauts ponctuels comme des lacunes ou des atomes interstitiels et de petits clusters de défauts. Néanmoins, nous vérifierons plus loin par TEM qu'il n'existe pas une grande densité de défauts étendus plus ou moins stables de type boucles de dislocations, par exemple, qui peuvent générer eux-aussi une déformation résiduelle. Dans le cas de défauts ponctuels, la relaxation observée peut alors être due à deux mécanismes différents : la recombinaison de ces défauts et donc leur annihilation ou leur coalescence en des défauts étendus. De récentes études de spectroscopie par annihilation de positron tendent plutôt à confirmer la deuxième hypothèse [27].

La caractérisation par XRD, bien que très pertinente, n'offre qu'une vue partielle des défauts induits par l'implantation. En effet, les mesures des pics de diffraction de Bragg permettent une observation moyennée sur l'ensemble de la couche de GaN. Cela ne nous permet pas d'étudier en détails l'évolution des défauts ponctuels ce qui nous amené à comparer ces résultats avec des mesures de PL.

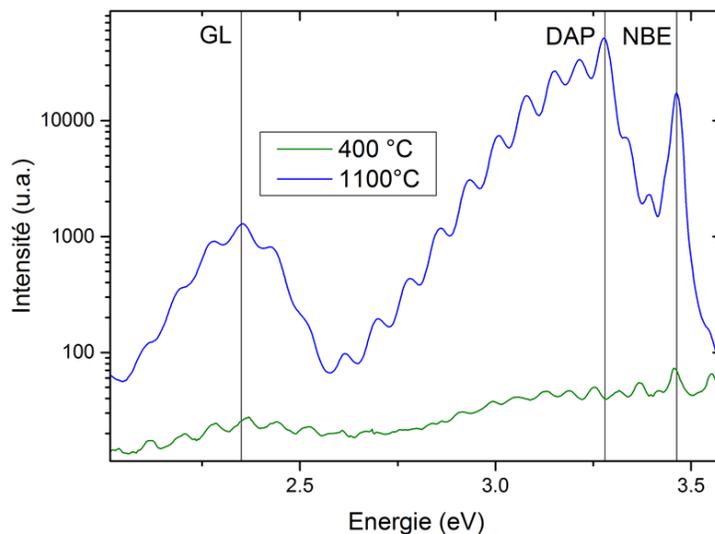


Figure 70: Spectres de PL à 5 K d'un échantillon implanté avec une dose de 10^{14} at/cm² en Mg après des recuits à 400 et 1100 °C.

La Figure 70 montre le spectre de PL de deux échantillons implantés avec une dose de 10^{14} at/cm² et recuits à différentes températures. Le premier échantillon a été recuit à une température de 400 °C pour laquelle on observait une importante correction de la déformation par XRD (Figure 69.a) et le second a été recuit à 1100°C. On peut observer une nette différence au niveau des intensités de PL mesurées sur les échantillons avec un spectre plus faible de plusieurs ordres de grandeur des bandes d'émission et peu différencié du bruit de fond pour l'échantillon recuit à 400 °C par rapport à celui recuit à 1100 °C. Cela traduit une concentration résiduelle de centres non radiatifs nettement plus importante dans l'échantillon recuit à plus faible température. On voit donc que si un budget thermique relativement faible est suffisant pour corriger une grande partie de la déformation induite par l'implantation mesurable par XRD, des recuits nettement plus importants sont nécessaires pour corriger les centres de recombinaisons non radiatives qui dégradent les propriétés optiques de la couche.

La Figure 71 montre l'évolution des spectres de PL en fonction de la dose implantée et de la température de recuit pour des couches de GaN implantées avec du Mg à 100 keV. On peut tout d'abord constater une augmentation générale, sur plusieurs ordres de grandeurs de l'intensité du spectre de PL pour les trois doses étudiées lorsqu'on augmente la température de recuit de 400 °C à 1100 °C. Cette augmentation peut être reliée à deux phénomènes simultanés : la correction de centres de recombinaison radiatifs et la formation des centres radiatifs caractéristiques des bandes observées comme les $V_{(N)}$ pour la GL et le $Mg_{(Ga)}$ pour la DAP.

L'échantillon implanté à 10^{13} at/cm² post-implantation conserve une contribution unique de PL sous la forme d'un faible NBE alors que les échantillons avec de plus fortes doses ne présentent aucune bande de PL. Cela met en évidence d'une part la plus faible densité de défauts pour l'échantillon faiblement implanté, mais aussi l'absence de centres radiatifs en quantité significative. La maille n'étant pas en équilibre thermodynamique après implantation, les centres radiatifs caractéristiques d'un dopage Mg ne sont pas encore formés. Après un recuit à 400 °C, le signal augmente globalement pour tous les échantillons. L'échantillon implanté à 10^{13} at/cm² présente un NBE bien défini et on peut commencer à distinguer la DAP et la GL. Pour les échantillons plus fortement implantés, des budgets thermiques plus importants sont nécessaires afin de pouvoir identifier les différentes émissions caractéristiques. A partir du recuit à 700 °C, on distingue nettement la DAP et la GL pour les échantillons implantés à moyenne (10^{14} at/cm²) et forte (10^{15} at/cm²) dose. Pour les températures de recuit supérieures, on voit une nette augmentation de l'intensité globale mesurée. De plus, après des recuits à plus de 700 °C, la DAP pour l'échantillon implanté à 10^{14} at/cm² et à la fois la DAP et la GL pour celui à 10^{15} at/cm² deviennent les émissions prédominantes par rapport au NBE. On voit donc que, par rapport à l'échantillon faiblement implanté, les émissions des défauts radiatifs tendent à prendre le pas sur le NBE. Cette évolution semble indiquer une formation rapide des $V_{(N)}$ et $Mg_{(Ga)}$ avec l'augmentation de la température et une plus lente correction des défauts non radiatifs.

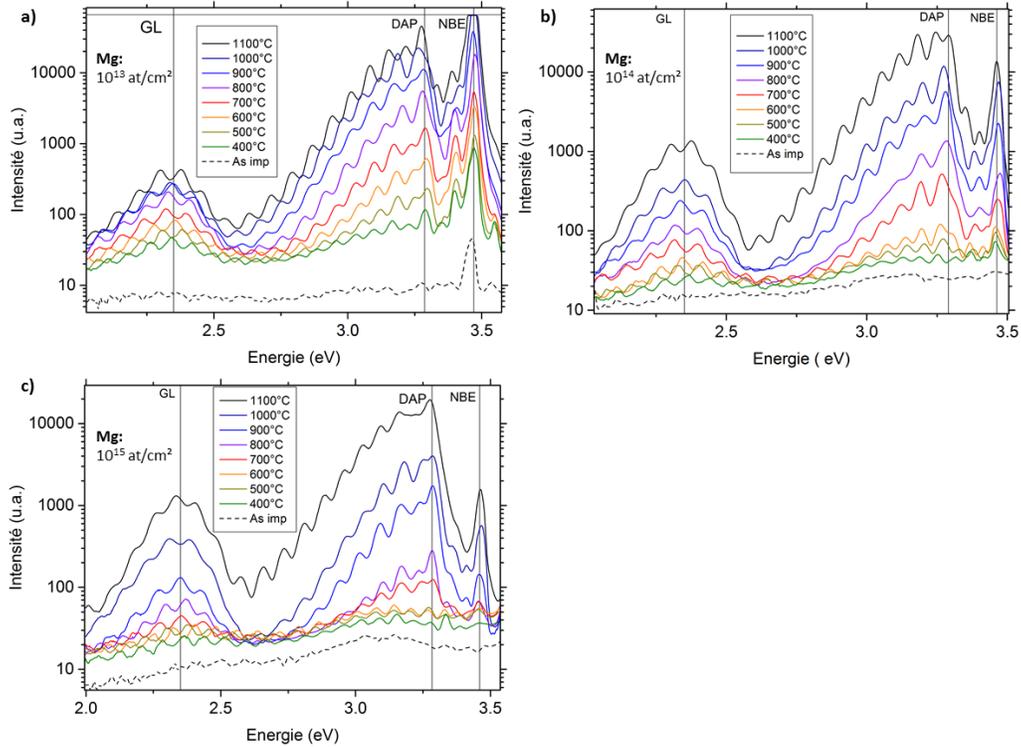


Figure 71: Evolution des spectres de photoluminescence à 5 K en fonction de la température de recuit d'échantillons implantés à 100 keV et aux doses de a) 10^{13} at/cm², b) 10^{14} at/cm² et c) 10^{15} at/cm². La ligne horizontale en a) indique la saturation du capteur.

La Figure 72 présente l'évolution de l'intensité intégrée de l'émission PL entre 2 et 3.55 eV des différents échantillons recuits. On peut distinguer deux régimes dans l'évolution de l'émission variant en fonction de la dose implantée. L'échantillon implanté à 10^{13} at/cm² présente une très faible intensité d'émission jusqu'à une température seuil autour de 700 °C. Au-delà, l'intensité lumineuse émise augmente fortement avec la température. La valeur de ce seuil augmente avec la dose implantée. Ainsi, l'échantillon implanté à moyenne dose présente un seuil vers les 800-900 °C et celui à forte dose vers les 900-1000 °C. Ce seuil est probablement lié à la différence de dégradation du matériau, après implantation, qui varie avec la dose. On voit donc que, plus la dose implantée est forte, plus il est nécessaire d'effectuer des recuits à haute température pour favoriser les émissions radiatives de la couche implantée.

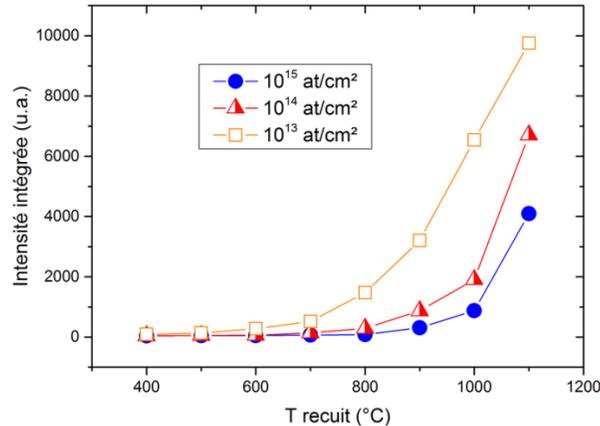


Figure 72: Evolution de l'intensité intégrée entre 2 et 3.55 eV de l'émission PL d'échantillons implantés avec des doses de 10^{13} , 10^{14} et 10^{15} at/cm² de Mg à 100 keV et recuits à différentes températures.

Afin de comparer plus précisément l'évolution de chaque bande avec la dose et la température, il est intéressant d'en extraire l'intensité intégrée. La Figure 73 présente l'évolution des différentes bandes de PL en fonction de la dose de Mg implantée et de la température de recuit. On peut voir des évolutions distinctes en fonction de la bande étudiée. La forte augmentation avec la température de recuit de l'intensité du NBE (Figure 73.c) pour l'échantillon le plus faiblement implanté illustre la faible densité initiale de défauts de la couche. En comparaison, dans les échantillons implantés à moyenne et forte doses, l'intensité du NBE reste faible même avec le plus fort budget thermique utilisé, ce qui est le signe d'une forte concentration de centres de recombinaisons non radiatives restante dans les couches étudiées. La Figure 73.a met en évidence qu'après un recuit à 1100 °C, les moyenne et forte doses présentent une intensité comparable en GL. De son côté, la dose la plus faible présente aussi l'intensité en GL la moins forte et on note une augmentation clairement moins marquée de l'intensité avec la température de recuit, ce qui tend à indiquer une saturation de la formation des $V_{(N)}$ avec une augmentation du budget thermique. Cette évolution particulière vient supporter l'idée que la formation des $V_{(N)}$ est favorisée dans un milieu cristallin riche en Mg que nous avons pu présenter précédemment et qui a été avancée récemment par Kojima et al [28]. On pourrait s'attendre à une évolution semblable de l'intensité de la DAP avec la dose de Mg implantée mais ce n'est pas le cas. Comme on peut le voir sur la Figure 73.b, les intensités respectives de la DAP pour les échantillons implantés à faible et moyenne doses sont équivalentes après un recuit d'une heure à 1100 °C sous N_2 alors que celle de l'échantillon implanté à 10^{15} at/cm² reste la plus faible. Il est probable que cette différence vienne de la différence d'endommagement résiduel après recuit entre les faibles et fortes doses comme on a pu le mettre en évidence en étudiant l'évolution du NBE. De plus, la pente des courbes relatives aux bandes de DAP et de GL augmente fortement pour les moyenne et forte doses avec la température de recuit lorsqu'elle est au-dessus de 900 °C. Il est donc probable que pour ces doses de Mg implanté, l'application d'un budget thermique encore plus élevé induirait de plus fortes augmentations d'intensités de ces deux bandes comparativement à la dose la plus faible. Pour cette dernière, le niveau maximum d'intensité semble proche d'être atteint (au moins pour la GL) après un recuit autour de 1000-1100°C.

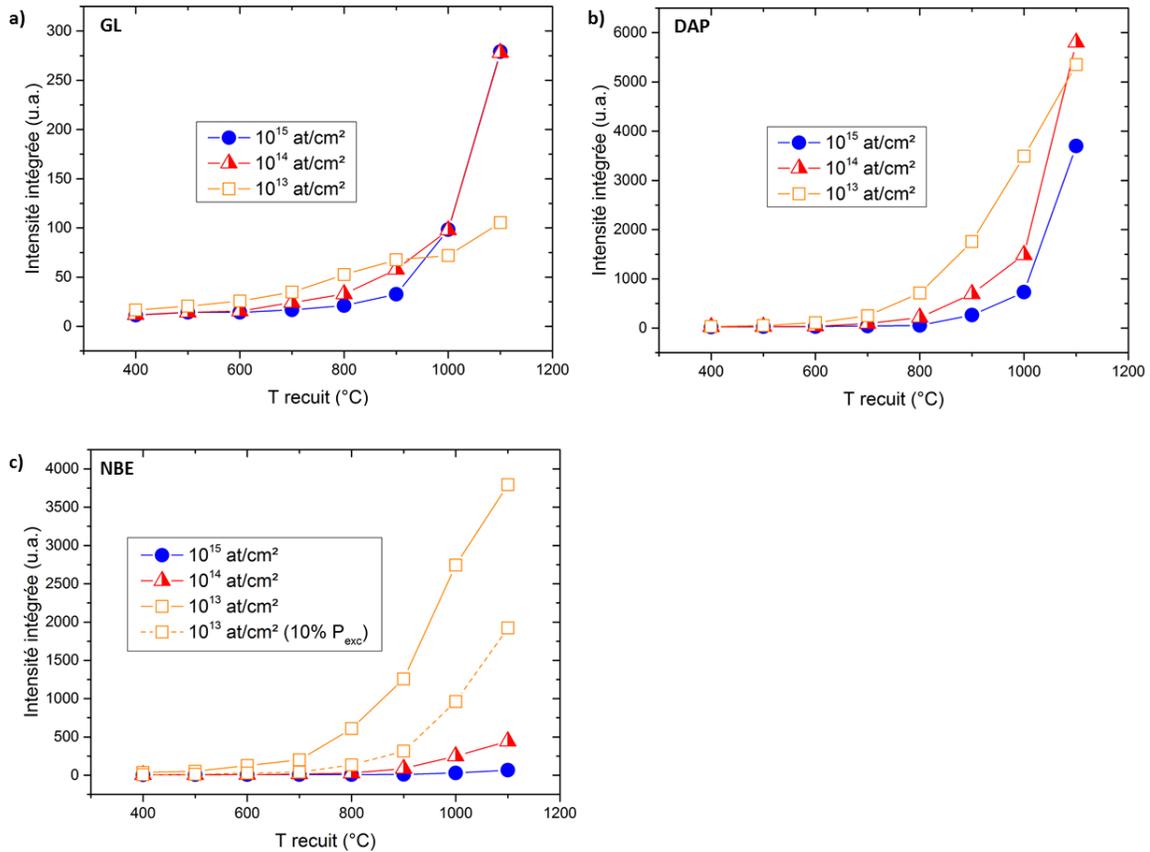


Figure 73: Evolution de l'intensité intégrée des bandes de PL de a) GL, b) DAP et c) NBE en fonction de la température de recuit pour des échantillons implantés avec des doses de 10^{13} , 10^{14} et 10^{15} at/cm² de Mg à 100 keV. Pour l'évolution de la NBE de l'échantillon implanté à 10^{13} at/cm², la courbe correspondant à 10% de P_{exc} a été rajoutée pour montrer la tendance de l'évolution sans l'impact de la saturation du capteur observée en Figure 71.a.

3.2 Endommagement du GaN implanté après traitement thermique étudié par RBS et STEM

Afin d'évaluer plus précisément l'endommagement de la couche avant et après traitement thermique, nous avons complété l'étude par des caractérisations par RBS et TEM/STEM des couches implantées. La RBS se base sur l'étude du phénomène de collisions élastiques entre un faisceau d'ions de haute énergie et les atomes d'une cible cristalline [29]. En se mettant en condition de canalisation par rapport à la maille cristalline de la cible, il est possible, en étudiant l'énergie des atomes réfléchis, de déterminer la nature et la position en profondeur de l'atome qui l'a renvoyé. Dans notre cas, nous avons utilisé des ions He^{2+} accélérés avec une énergie de 2 MeV. Il est aussi possible d'évaluer la dégradation du matériau en observant des effets de décanalisation se traduisant par une augmentation localisée en profondeur du nombre d'atomes réfléchis. Une valeur est souvent utilisée pour obtenir une information qualitative sur l'état du cristal à une profondeur donnée, il s'agit du χ_{min} qui est le rapport entre le nombre de coups à une énergie donnée mesuré sur l'échantillon en condition canalisée (ou alignée) et celui mesuré en condition de non canalisation (non alignement ou random). Ainsi un χ_{min} faible indiquera

une bonne qualité cristalline alors qu'un χ_{\min} de 100% indiquera une zone amorphisée. Il sera calculé ici autour du canal 745 qui correspond approximativement à la profondeur de notre pic d'implantation à 100 keV (≈ 100 nm).

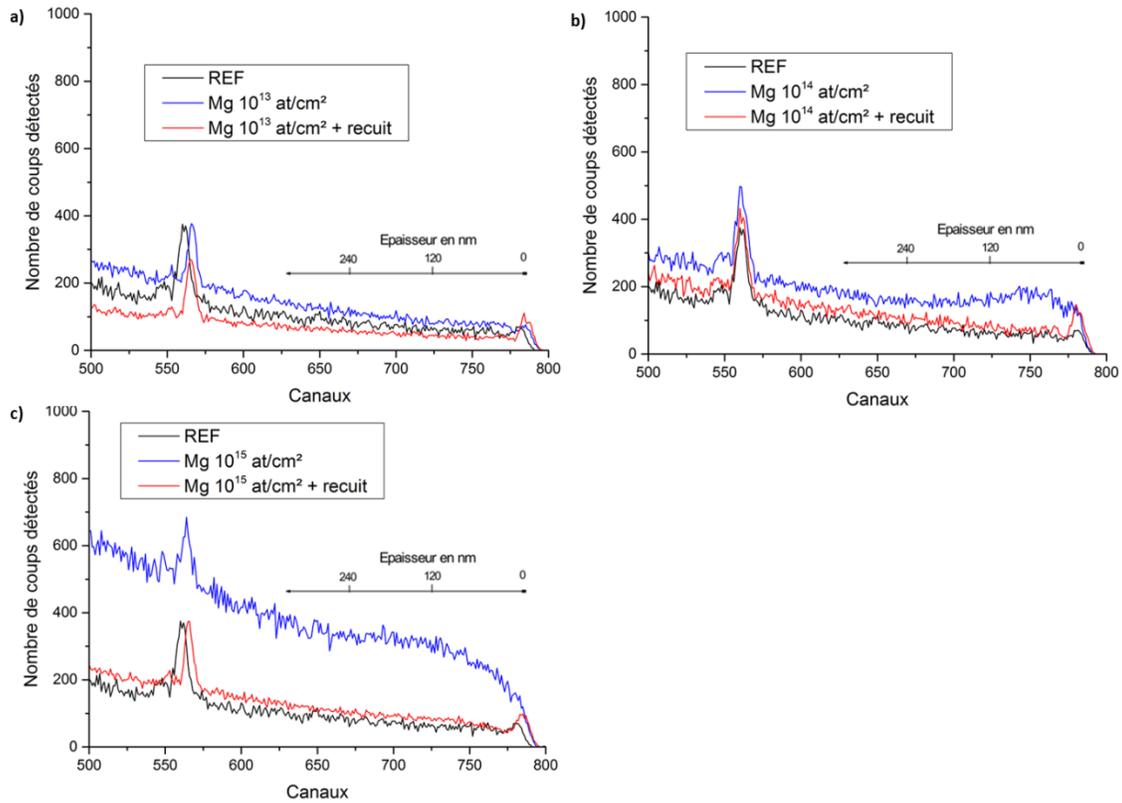


Figure 74: Spectres RBS canalisés d'échantillons implantés avec une dose de 10^{13} , 10^{14} et 10^{15} at/cm² de Mg à 100 keV dans le GaN. Les courbes bleues montrent le spectre après implantation, les courbes rouges le spectre après un recuit d'une heure à 1100 °C sous N₂.

Echantillons dopé Mg	χ_{\min} (± 0.5)		
	Non recuit	Recuit 1 h 500 °C N ₂	Recuit 1 h 1100 °C N ₂
Référence GaN non dopé	1.9%		
Dopé par épitaxie ($3,5 \cdot 10^{19}$ at/cm ³)	1.9%		
Implanté 100 keV (10^{13} at/cm ²)	4.7%	1.7%	2.1%
Implanté 100 keV (10^{14} at/cm ²)	5.5%	3.2%	2%
Implanté 100 keV (10^{15} at/cm ²)	14.9%	5.3%	4.5%

Tableau 12: Valeurs de χ_{\min} calculées autour du canal 745 (Figure 74) obtenues pour différents échantillons de GaN dopé Mg par épitaxie ou par implantation. Le tableau présente les valeurs mesurées sur des échantillons implantés et recuits à 500 et 1100°C.

La Figure 74 montre l'évolution des spectres RBS en mode canalisé d'échantillons implantés à 100 keV avec des doses de Mg de 10^{13} at/cm², 10^{14} at/cm² et 10^{15} at/cm². Les valeurs de χ_{\min} mesurées autour du canal 745 pour les différents échantillons sont présentées dans le Tableau 12. Les spectres RBS mettent clairement en évidence une augmentation de la dégradation avec la dose implantée qui se traduit par l'apparition d'une bande dégradée dans les 150 premiers nanomètres de la couche. Les mesures de χ_{\min} calculées retranscrivent bien cette évolution mais indiquent aussi que, même pour la plus forte dose implantée, la couche n'est pas amorphisée. Cette évolution est cohérente avec les résultats que l'on peut trouver dans la littérature sur l'étude de l'endommagement de couches de GaN implantées par RBS pour des ions relativement « légers » [30]. En effet les doses implantées ici sont nettement en dessous des doses d'amorphisation du GaN reportées pour d'autres espèces plus lourdes comme le Si ($\approx 2.10^{16}$ at/cm² à 100 keV à 77 K) ou le Ca et l'Ar ($\approx 6.10^{15}$ at/cm² pour une implantation à 180 keV à 77 K) [31]. Les profils mesurés après un recuit d'une heure à 1100 °C sous N₂, en rouge sur la Figure 74, montrent une disparition des pics de décanalisation pour les échantillons les plus fortement implantés. Cette évolution indique qu'une réorganisation de la maille a lieu et l'évolution du χ_{\min} confirme cette correction avec le recuit pour l'ensemble des échantillons étudiés. Une mesure sur des échantillons « intermédiaires » recuits 1 h à 500 °C sous N₂ (Tableau 12) met en évidence une évolution, à basse température, de l'endommagement « global » du GaN implanté cohérente avec nos mesures XRD. La réorganisation de la maille semble donc s'initier efficacement à relativement basse température. Seul l'échantillon implanté à 10^{15} at/cm² présente une valeur de χ_{\min} encore élevée après recuit à 1100°C ce qui montre une guérison incomplète des défauts induits par l'implantation.

L'étude TEM/STEM des couches implantées permet de mettre clairement en évidence cette différence au niveau de la détérioration résiduelle des couches implantées après recuit en fonction de la dose. La Figure 75 montre des images STEM en champ clair des couches supérieures d'échantillons implantés à 100 keV avec une dose de Mg de 10^{15} at/cm² avant et après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ et d'un échantillon implanté à 10^{14} at/cm² ayant été soumis au même recuit. On peut constater que post implantation (Figure 75.a), une couche contrastée est visible autour du pic de concentration du Mg implanté ce qui met en évidence la zone endommagée par l'implantation de l'ordre de 150 nm d'épaisseur depuis la surface. Une observation TEM focalisée sur la surface de l'échantillon (Figure 76.a) nous permet d'observer une couche cristalline présentant quelques fautes d'empilement mais aucun cluster ou défaut étendu majeurs. Globalement, ces analyse TEM/STEM sont en accord avec le modèle d'endommagement par une implantation d'ion légers à « faible » dose (\leq quelques 10^{15} at/cm²), sans défauts étendus, mis en évidence par plusieurs études [26], [32] et discuté auparavant.

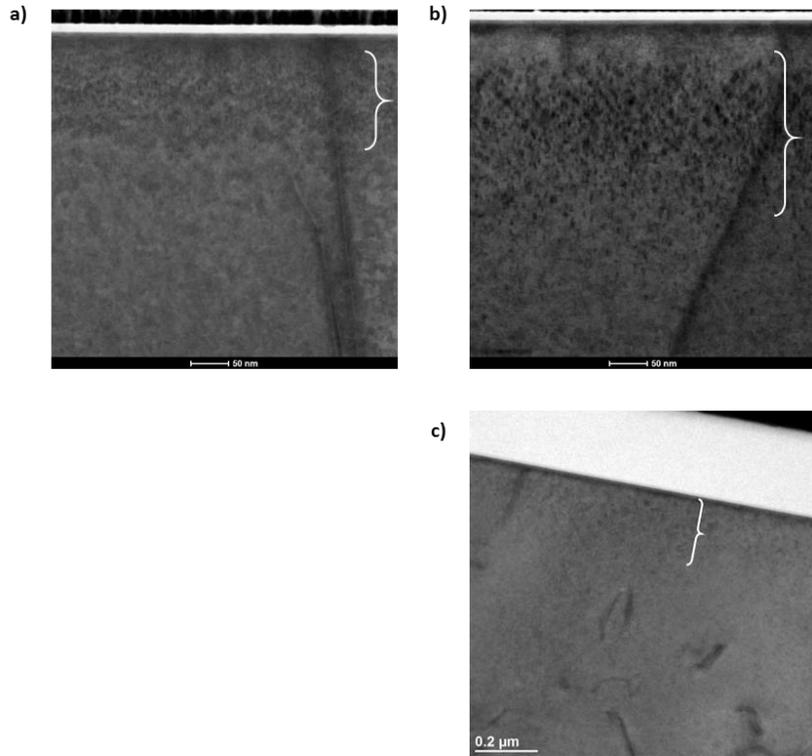


Figure 75: Image STEM (champ clair) d'échantillons implantés à 100 keV avec une dose de Mg de 10^{15} at/cm² a) avant recuit et b) après recuit 1 h à 1100 °C sous N₂. c) Image TEM d'un échantillon implanté à 100 keV avec une dose de Mg de 10^{14} at/cm² et recuit 1 h à 1100 °C sous N₂. Les accolades mettent en évidence les zones détériorées.

Après recuit (Figure 75.b), la zone dégradée a fortement évolué et des défauts étendus ou poches de défauts sont visibles sur une couche de plus de 200 nm d'épaisseur avec une plus forte densité au niveau du maximum de concentration en Mg (\approx 100-150 nm sous la surface). On observe ensuite un gradient décroissant jusqu'à 300 nm de profondeur environ. On peut donc penser que les défauts, en majorité ponctuels, issus du procédé d'implantation ont précipité pendant le recuit pour former des défauts étendus. L'échantillon implanté à 10^{14} at/cm² (Figure 75.c) présente lui aussi une couche contrastée après recuit même si elle reste beaucoup moins marquée qu'à plus forte dose. Des observations TEM et STEM en champ clair focalisées à proximité de la surface et de la zone dégradée de l'échantillon le plus fortement implanté permettent de mettre en évidence des fautes d'empilement (Figure 76.b et c). Les différences de contraste mettent en évidence des variations de la contrainte dans le matériau. On voit donc que le recuit provoque l'apparition de ces poches d'accumulation de contraintes localisées autour de la zone implantée qui sont probablement dues à une accumulation de défauts. Ces observations viennent donc confirmer la correction partielle de la maille après un recuit long d'1 h à 1100 °C comme évoqué dans la littérature [27], [31], [32].

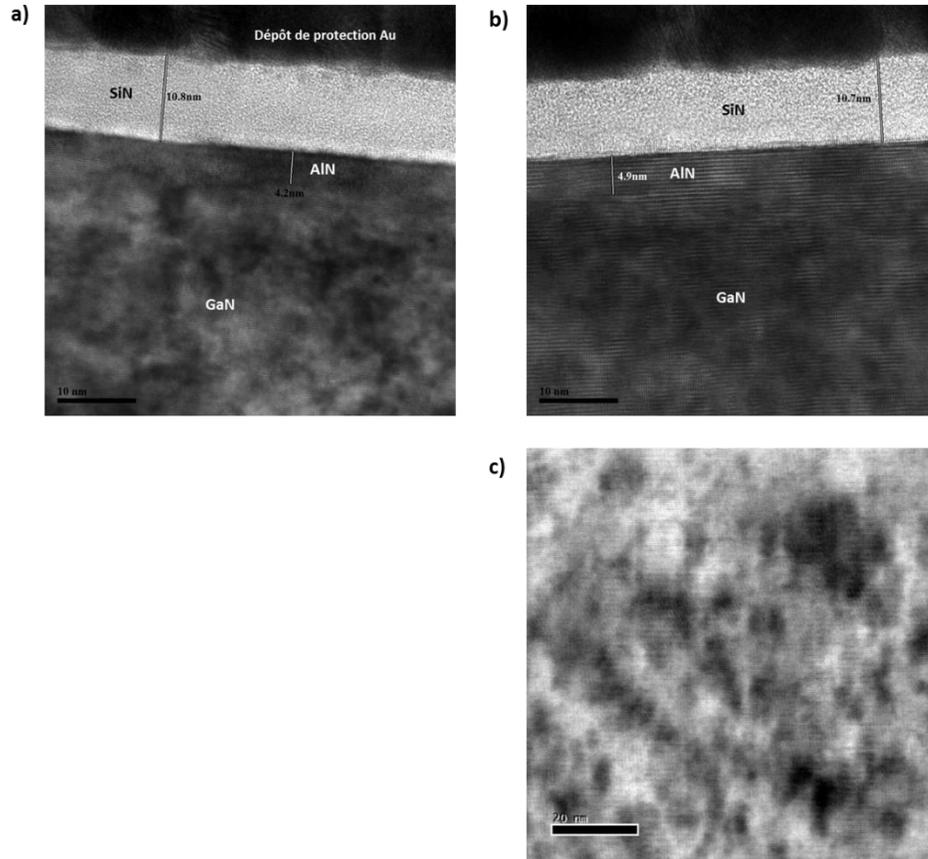


Figure 76: Image TEM de la surface d'échantillons implantés à 100 keV avec une dose de Mg de 10^{15} at/cm² a) avant recuit et b) après recuit 1 h à 1100 °C sous N₂. c) Image STEM en champ clair au niveau de la zone dégradée (\approx 100 nm de profondeur) de l'échantillon recuit.

3.3 Discussion

Cette étude a donc permis de mettre en évidence deux cinétiques différentes dans l'évolution des couches implantées en fonction de la température de recuit. Les caractérisations XRD ont mis en évidence une « guérison » à relativement basse température (500-600 °C) de la maille implantée pour les faible et moyenne doses implantées. Pour la forte dose, même si des recuits à ces relativement basses températures permettent une atténuation nette de la déformation, des budgets thermiques plus importants (1 h à 1000-1100 °C sous N₂) sont nécessaires pour obtenir une correction du cristal. La RBS confirme une correction significative de la structure cristalline des échantillons à faible température (\approx 500 °C). On met ainsi en évidence une cinétique de réorganisation de la structure cristalline des échantillons de GaN implantés Mg à relativement basse température. La PL montre une évolution différente. Les bandes caractéristiques des centres radiatifs sont observables dès des températures de recuit relativement basses (700 °C) ce qui indique un début de formation à relativement faible budget thermique des Mg_(Ga) et V_(N). L'intensité globale mesurée reste cependant faible à ces températures, ce qui traduit la présence d'une forte concentration de centres de recombinaisons non radiatives dans la

maille. L'augmentation de l'intensité des différentes bandes avec la température de recuit jusqu'à 1100 °C indiquent une évolution favorisant les recombinaisons radiatives, qui pourrait se poursuivre à plus haut budget thermique. Il reste difficile de distinguer les cinétiques de correction des centres non radiatifs et de formation des centres radiatifs caractéristiques de couches de GaN implantées Mg. Cependant les observations TEM sur les échantillons implantés à moyenne et forte dose mettent clairement en évidence la persistance de poches contraintes qui indiquent une correction partielle de la maille. Des températures de recuit supérieures pourraient amener à une réduction de ces poches contraintes et donc de cet endommagement résiduel.

La dose implantée a aussi un effet important sur l'endommagement résiduel après recuit. On constate que plus la dose implantée est élevée, plus la couche implantée est difficile à guérir. Ainsi, si l'XRD semble indiquer une relaxation quasi totale de la déformation induite par l'implantation à 10^{15} at/cm² dans la couche, la RBS, le TEM et la PL mettent clairement en évidence une dégradation résiduelle plus importante par rapport aux doses plus faibles, et ce, même après un recuit d'1 h à 1100 °C. Wenzel et al. [33] ont observé un phénomène similaire. En effet, ils évoquent une dose de Mg implanté seuil de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{15}$ at/cm² (pour une implantation à 90 keV) au-delà de laquelle un endommagement critique est atteint. La maille implantée devient alors beaucoup plus difficile à guérir par recuit (dans l'exemple cité, 15 s à 1150 °C). Si on effectue à nouveau une analogie avec l'étude de Faye et al. [26] on peut probablement identifier ce seuil à la transition entre les étapes 2 et 3 c'est-à-dire entre un régime caractérisé par l'auto-annihilation des défauts induits par l'implantation à celui où les défauts tendent à s'accumuler sous forme d'agrégats ou de défauts étendus. Au vu de la similarité entre l'exemple cité et nos conditions d'implantation à forte dose, il est probable que l'on se trouve aussi à proximité de ce seuil. C'est donc cette transition entre deux régimes d'accumulation de défauts qui pourrait expliquer la dégradation résiduelle constatée sur ces échantillons.

4 Diffusion et agrégation du Mg pendant les traitements thermiques

Dans la littérature, les études d'activation du Mg se concentrent en général sur la maximisation du budget thermique supportable par les échantillons afin de corriger les défauts induits par le procédé d'implantation. Parmi ces études, peu font état du profil de concentration du dopant. Celles qui s'intéressent à cette problématique n'observent généralement presque aucun mouvement du Mg, même après des recuits à forte température (>1100 °C), ce qui a longtemps semblé indiquer une faible tendance à la diffusion du Mg implanté dans le GaN [32], [34]. Cependant, quelques publications mettent en évidence une redistribution du profil de Mg après recuit au-dessus de 1150 °C [35] et ce en particulier après des recuits long de quelques minutes [36]. Comme nous allons le voir dans cette partie, pendant notre étude, nous avons pu mettre en évidence cette diffusion du dopant pendant des recuits longs de plusieurs dizaines de minutes à 1100 °C. Cette diffusion pourrait être problématique dans le développement de dispositifs à cause de la perte de contrôle du profil de dopant. Nous avons donc cherché à comprendre ce phénomène qui semble particulièrement marqué dans nos couches de GaN sur Si, ce qui nous a amené à proposer un modèle de diffusion du Mg implanté dans nos échantillons.

4.1 Diffusion du dopant

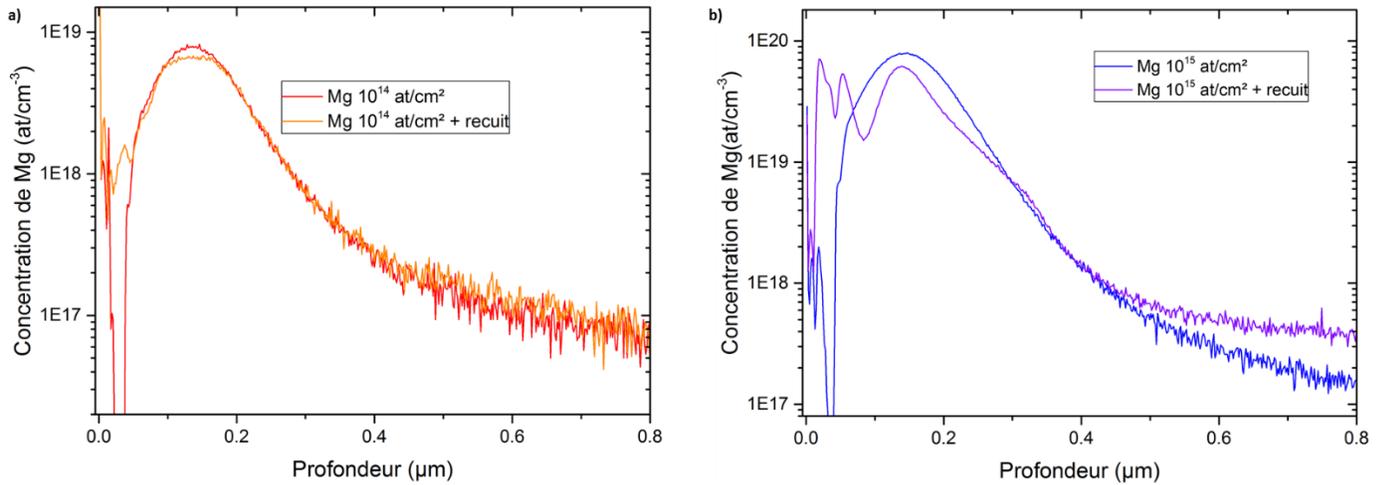


Figure 77: Profil SIMS de la concentration en Mg avant et après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ dans des échantillons protégés par l'empilement AlN/SiN_x implantés à 100 keV avec une dose de a) 10¹⁴ at/cm² et b) 10¹⁵ at/cm².

La Figure 77 présente les profils de Mg mesurés par SIMS implantés avec une énergie de 100 keV et des doses de Mg de 10¹⁴ et 10¹⁵ at/cm² avant et après un recuit d'une heure à 1100 °C sous N₂ et protégés par une couche AlN/SiN_x. On retrouve après implantation le profil gaussien attendu avec une concentration maximale de l'ordre de 8.10¹⁸ et 8.10¹⁹ pour les échantillons implantés respectivement à 10¹⁴ et 10¹⁵ at/cm². On peut voir que le recuit semble avoir un impact relativement peu important sur l'échantillon implanté à 10¹⁴ at/cm² avec une faible variation du profil de concentration. Une légère diffusion est visible avec une diminution de 8.10¹⁸ à 6.5.10¹⁸ at/cm³ du maximum de concentration mesurée et l'apparition d'un pic de surface avec une concentration de l'ordre de 10¹⁸ at/cm³. L'échantillon implanté à 10¹⁵ at/cm² met en évidence une diffusion du Mg nettement plus importante. Le pic principal de concentration est affiné avec une FWHM passant de 124 à 82 nm et le maximum de concentration diminue de 30%. On constate que des pics de concentration de l'ordre de 6 à 7.10¹⁹ at/cm³ sont mesurés dans le voisinage de l'interface entre le GaN et la couche protectrice ce qui confirme la diffusion du Mg vers l'interface de surface, qui est ici beaucoup plus marquée que pour l'échantillon implanté à plus faible dose. Enfin, on observe une nette augmentation de la concentration au niveau de la queue d'implantation autour de 5.10¹⁷ at/cm³ jusqu'à 800 nm de profondeur, ce qui indique aussi une diffusion du Mg vers l'intérieur de la couche. On voit donc que la diffusion à haute température du Mg est particulièrement marquée pour une concentration dépassant quelques 10¹⁹ at/cm³ au-delà de laquelle, le Mg diffuse fortement vers la surface et, dans une moindre mesure, dans la profondeur de la couche.

Une évolution du profil de Mg avec la température dans un échantillon implanté à 10¹⁵ at/cm² en fonction des conditions de recuit est présentée sur la Figure 78.a. En dessous de 900 °C, il n'y a aucun

changement du profil de Mg et, à 1000 °C, on ne distingue qu'une légère augmentation de la concentration en queue du profil. Il semble donc que la cinétique de diffusion soit fortement accélérée à partir d'une température > 1000 °C. On remarque que le profil n'évolue pas significativement entre un recuit de 20 min et 1 h à 1100 °C. Il semble donc qu'à cette température et pour cette concentration de Mg, il y ait une évolution assez rapide du profil de Mg en début de recuit et que cela conduise rapidement à un nouvel état où le Mg est de nouveau peu mobile.

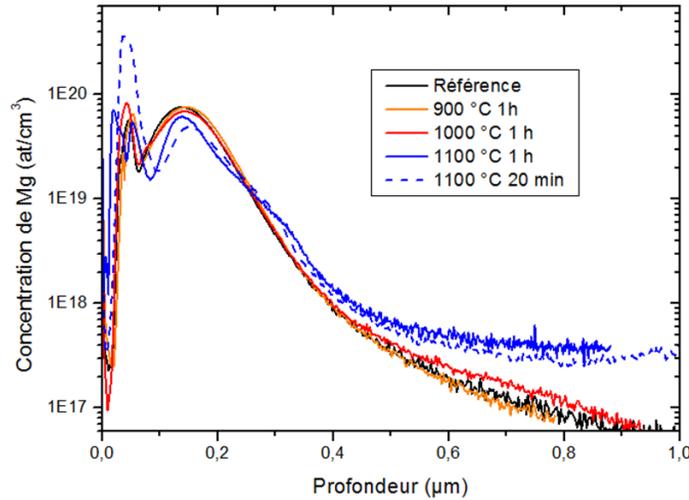


Figure 78: Profil SIMS de la concentration en Mg dans des échantillons implantés avec une dose de 10^{15} at/cm² en fonction du recuit.

4.2 Agrégation du Mg implanté pendant le recuit

La caractérisation par sonde atomique tomographique (APT pour l'anglais « Atom Prob Tomography ») est une technique d'analyse permettant d'observer la répartition spatiale des atomes constituant un matériau. Son principe se base sur l'évaporation des atomes d'une pointe très fine (\approx 100 nm de diamètre) taillée dans le matériau d'étude par exposition à un champ électrique intense. Les atomes sont évaporés sous la forme d'ions et collectés par un détecteur permettant de les identifier chimiquement et de déterminer leur position initiale. Via ces mesures, il est possible de reconstruire la pointe et d'obtenir une cartographie de la distribution des atomes dans l'échantillon avec une résolution atomique [37].

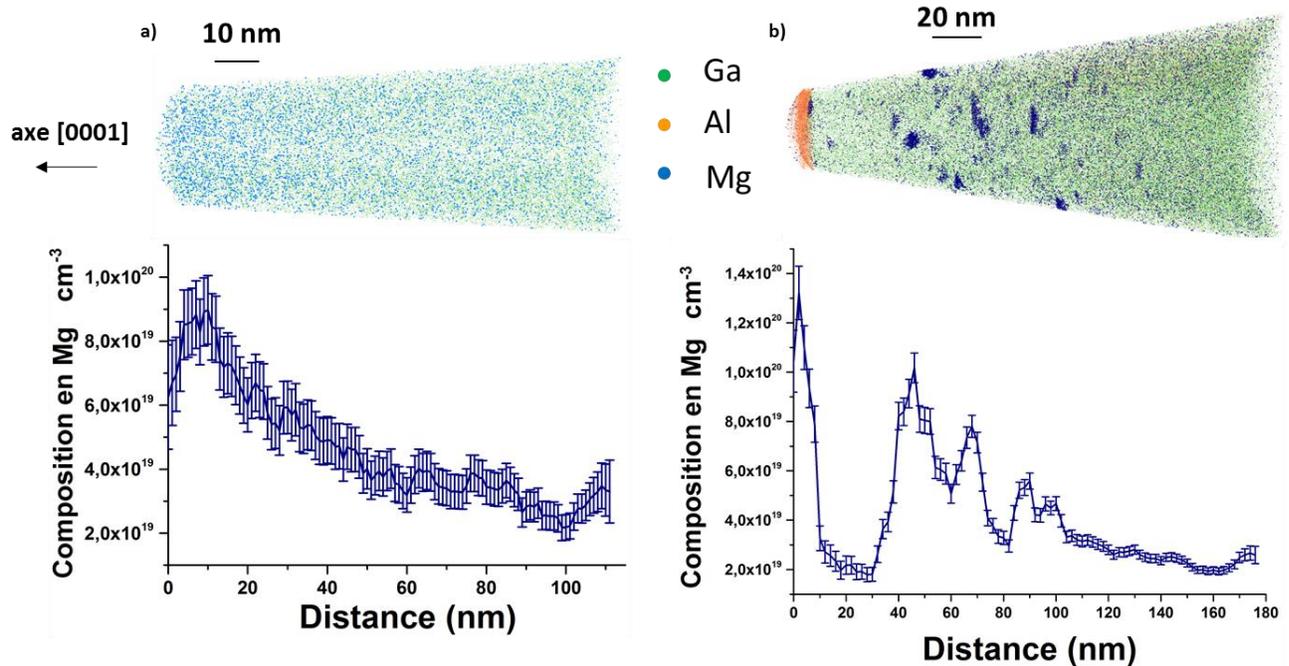


Figure 79: Reconstruction de la distribution des atomes de Ga, Al et Mg pour a) un échantillon implanté à 100 keV avec une dose de 10^{15} at/cm² dans une zone proche du pic d'implantation et b) un échantillon implanté à 100 keV avec une dose de 10^{15} at/cm² et recuit 1 h à 1100 °C sous N₂ depuis la couche de protection (orange) jusqu'au-delà du pic d'implantation. En dessous sont présentés les profils de concentration correspondants, mesurés par APT (collaboration L. Amichi).

La Figure 79 présente la reconstruction par APT de la distribution des atomes métalliques de pointes prélevées dans des échantillons implantés à 100 keV avec une dose de 10^{15} at/cm² en Mg avant et après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂. La pointe de l'échantillon non recuit (Figure 79.a) a été prélevée à proximité du maximum de concentration en Mg comme on peut le voir sur le profil de concentration Mg correspondant. Celle de l'échantillon recuit permet de voir l'ensemble du profil à partir de la couche de protection visible grâce à la détection de l'Al de la couche d'AlN en orange sur la Figure 79.b. Après implantation, aucun amas de Mg n'est visible. La concentration de Mg mesurée est proche des valeurs attendues par simulation SRIM et de celle mesurée en SIMS. Elle décroît progressivement comme attendu après le pic d'implantation.

Après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ on constate une nette modification de la répartition des atomes de Mg. Des amas de Mg se sont formés dans la couche implantée ainsi qu'au niveau de la couche de protection ce qui indique une migration du Mg vers l'interface AlN/GaN. Cette ségrégation a seulement lieu dans des zones où la concentration de Mg dans le GaN est au-dessus de 3.10^{19} at/cm³. On peut voir que dans les zones où cette concentration n'est pas atteinte, aucun cluster n'est observé. Comme on peut le voir sur la Figure 80, ces amas sont particulièrement riches en Mg et sont majoritairement composés d'une centaine d'atomes, mais ils peuvent aussi atteindre des tailles nettement plus importantes, jusqu'à plus de 650 atomes par amas. On constate donc qu'un recuit à fort budget thermique entraîne une migration du Mg vers la surface, ce qui est cohérent avec les mesures SIMS présentées précédemment, et une ségrégation dans les zones présentant une concentration supérieure à 3.10^{19} at/cm², ce qui semble mettre en évidence une limite de solubilité du Mg dans le GaN.

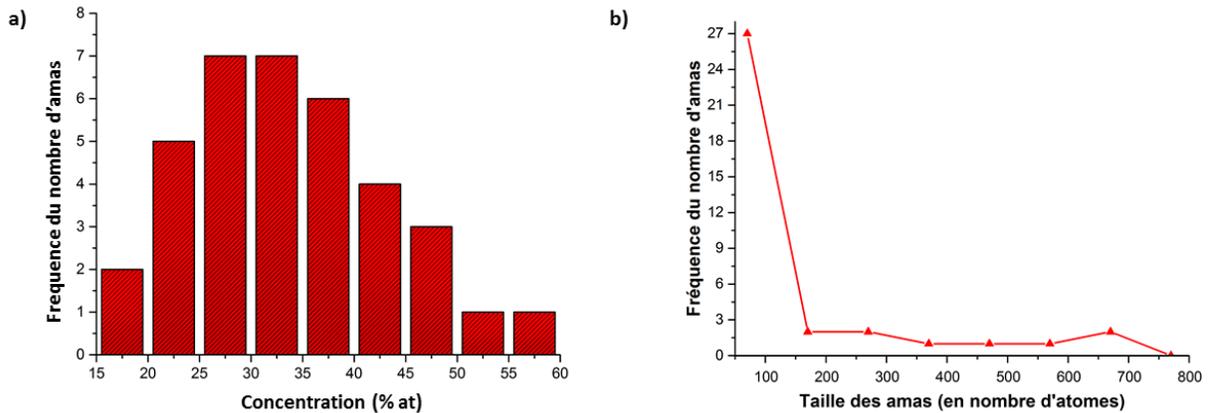


Figure 80: a) Concentration en pourcentage d'atomes métalliques de Mg mesurés dans les amas et b) distribution de la taille des amas dans l'échantillon implanté à 100 keV avec une dose de 10^{15} at/cm² en Mg et recuit 1 h à 1100 °C sous N₂.

La même caractérisation a été effectuée sur un échantillon recuit 1 h à 1100 °C sous N₂ mais implanté avec une dose de 10^{14} at/cm² et la reconstruction de la pointe est présentée en Figure 81. Pour cet échantillon, le pic de concentration en Mg mesurée par SIMS est de l'ordre de 8.10^{18} at/cm³ ce qui est proche de la limite de détection de l'équipement. Malgré tout, les amas présentant une concentration locale en Mg plus importante devraient ressortir s'ils étaient présents, or on n'en observe aucun. Les agrégats ne semblent donc se former que pour des concentrations au-dessus de quelques 10^{19} at/cm³.

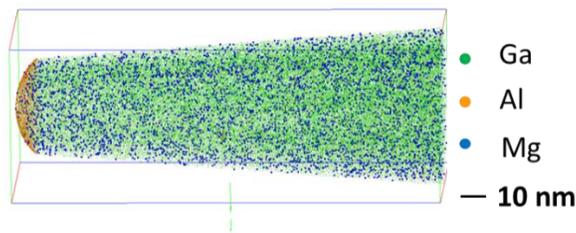


Figure 81: Reconstruction de la distribution des atomes de Ga, Al et Mg pour un échantillon implanté à 100 keV avec une dose de 10^{14} at/cm² et recuit 1 h à 1100 °C sous N₂.

4.3 Révélation de structures, par gravure, dans les échantillons implantés Mg et recuits

La Figure 82 présente des images AFM de la surface de ces échantillons après gravure RIE. Un premier échantillon a un profil de concentration en plateau de 200 nm pour une dose totale implantée de 3.10^{15} at/cm² (correspondant à un plateau de concentration à 10^{20} at/cm³). Les autres échantillons ont été implantés à 100 keV avec des doses de Mg de 10^{14} et 10^{15} at/cm². Ils ont été recuits pendant 1 h à 1100 °C sous N₂ et ont ensuite été soumis à un recuit RTA à 1300 °C (RTA2 cf. chapitre suivant). Les échantillons ont ensuite été gravés par RIE pour retirer la protection et une épaisseur d'environ 80 nm

de GaN afin d'atteindre une zone riche en Mg. On peut noter que l'échantillon le moins implanté présente la morphologie de surface caractéristique d'un échantillon gravé par RIE, comme on a pu le voir dans le chapitre 2. Les marches typiques et les points d'émergence des dislocations y sont clairement visibles. Les échantillons implantés à plus fortes doses mettent en évidence la présence de structures particulières en relief, isolées ou organisées linéairement. Leur taille et leur densité semble augmenter avec la dose.

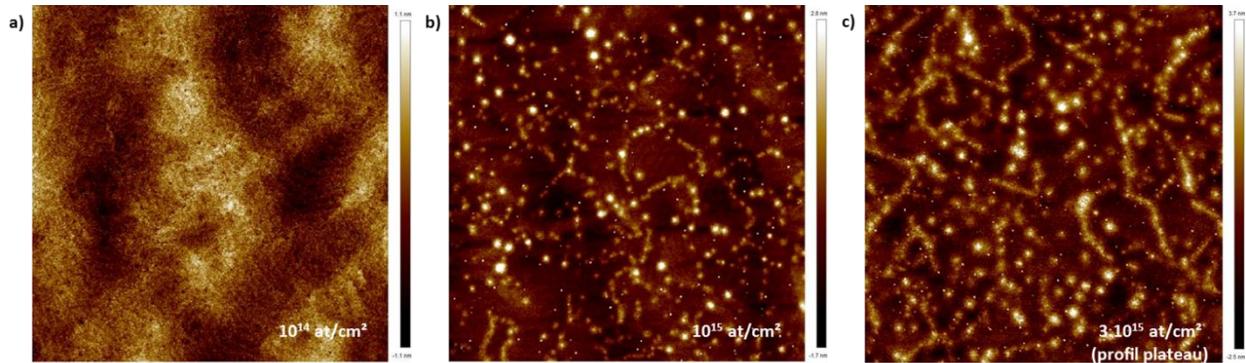


Figure 82: Images AFM 5x5 μm de la surface d'échantillons implantés Mg avec différentes doses a) 10^{14} at/cm² à 100 keV, b) 10^{15} at/cm² à 100keV et c) 3.10^{15} at/cm² avec un profil plateau sur 200 nm depuis la surface. Le GaN a été gravé sur 80 nm par RIE.

Afin d'identifier l'origine de ces structures, des échantillons ont été implantés avec du Mg, du Si et du Ne avec des doses totales de 3.10^{14} , 10^{15} et 3.10^{15} at/cm² en profil plateau sur 200 nm de profondeur. Les couches de protection sur ces échantillons sont des empilements AlGa_xN/Si_xN₄/Si₃N₄ pour le Mg et un simple dépôt de 100 nm de Si₃N₄ pour les deux autres espèces. Les échantillons ont été recuits 1 h à 1100 °C sous N₂ et la couche de protection a été retirée par RIE avant la mesure AFM. La Figure 83 présente des mesures AFM de la surface des différents échantillons après gravure, on peut constater que les échantillons implantés Mg se distinguent des autres échantillons. En effet, les échantillons implantés Ne ou Si présentent des morphologies de surface relativement similaires pour toutes les doses implantées. Leur surface est dégradée, toutefois ils ne présentent aucune structure en relief comme sur les échantillons implantés Mg⁶. Ces dernières ne sont visibles que sur les échantillons implantés Mg et leur taille augmente avec la dose entre 3.10^{14} et 10^{15} at/cm². Pour la dose supérieure, l'évolution est moins nette.

⁶ La différence de morphologie, outre l'absence des structures, notamment visible au niveau des références non implantées, vient probablement de la différence de la nature de la couche de protection.

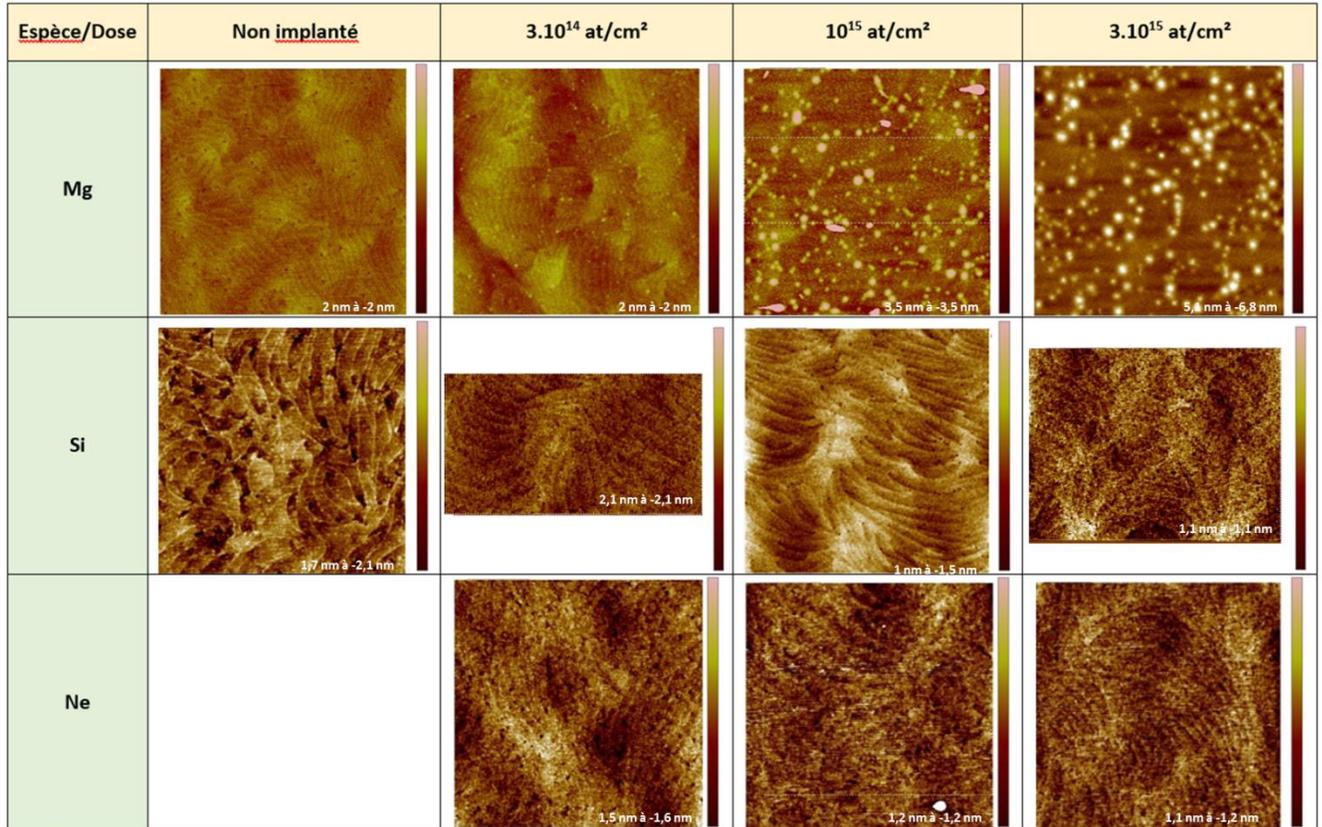


Figure 83: Images AFM 4x4 µm de la surface d'échantillons implantés avec du Mg, du Si et du Ne à différentes doses en profil plateau de 200 nm après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ et retrait de la couche de protection par RIE.

Il apparaît donc que ces structures sont propres aux échantillons dopés Mg par implantation ayant une concentration supérieure à 10^{19} at/cm³. Comme on peut le voir sur la Figure 84, elles ne sont pas observées après implantation même sur un échantillon fortement implanté, elles se forment donc lors du recuit. Etrangement, des observations MEB effectuées sur la surface des échantillons présentés ci-dessus n'ont pas permis d'observer ces agrégats. De plus, bien qu'ils paraissent clairement liés à une forte concentration en Mg dans la couche, des mesures EDX ne permettent pas de mettre en évidence une surconcentration locale de Mg sur la surface des échantillons. Une mesure approximative de la densité de ces structure via les images AFM nous permet d'obtenir un ordre de grandeur de 10^{13} cm⁻² ce qui correspond à la densité approximative des points d'émergence des dislocations sur un échantillon gravé non implanté (Figure 83). On peut aussi remarquer qu'aucun de ces points de sortie n'est visible sur l'échantillon implanté Mg avec une dose de 3.10^{14} at/cm². Ces observations semblent donc indiquer un lien entre les structures et les dislocations.

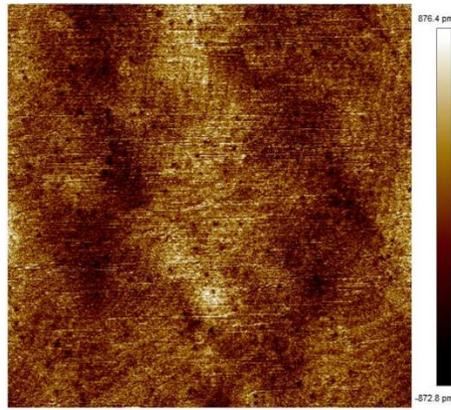


Figure 84: Image AFM $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ de la surface d'un échantillon implanté en plateau avec une dose de $3 \cdot 10^{15}$ at/cm² en Mg après retrait de la couche de protection par RIE. L'échantillon n'a pas été recuit.

4.4 Discussion

Les résultats présentés dans cette partie mettent en évidence un seuil de concentration en Mg à partir duquel le profil de dopant devient instable lors de traitements thermiques à haute température. Après des recuits au-dessus de 1000-1100 °C, si la concentration de Mg introduite dépasse quelques 10^{19} at/cm³, on observe par SIMS une redistribution rapide du dopant qui conduit à une diminution importante du pic de concentration implanté et une migration du Mg vers l'interface avec la protection, ainsi que vers la profondeur de la couche. Les mesures APT ont mis en évidence que cette diffusion s'accompagne de la formation d'agrégats riches en Mg au niveau de la zone du pic d'implantation et à l'interface avec la couche de protection. Il est d'ailleurs possible que la dégradation résiduelle de la structure cristalline mesurée par RBS pour l'échantillon implanté à 10^{15} at/cm avec un χ_{min} de 4.5% après recuit contre environ 2% pour la maille non implantée, traduise la présence de ces agrégats au niveau de la couche implantée.

La diffusion du Mg dans le GaN peut être observée lors de la croissance MOVPE de couches dopées p [38], [39] cependant des recuits à haute température après la croissance ne mettent en évidence qu'une diffusion négligeable du Mg [39]. Les phénomènes de diffusion que nous observons sont donc probablement liés à l'état « non thermodynamiquement stable » dans lequel se trouve la couche après implantation. Il est possible de retrouver des atomes de $\text{Mg}_{(i)}$ dans la couche irradiée comme le montre une étude récente de Wahl et al. qui met en évidence le positionnement en site interstitiel d'un pourcentage non négligeable (pouvant aller jusqu'à 30 %) de la dose de Mg implanté [40]. Or, des simulations identifient le $\text{Mg}_{(i)}$ comme une forme particulièrement mobile du Mg dans la maille de GaN. Ainsi, celles effectuées par Harafuji et al. indiquent une grande stabilité du $\text{Mg}_{(\text{Ga})}$ jusqu'à de fortes températures (de l'ordre de 1000 °C) et montrent une plus grande mobilité des $\text{Mg}_{(i)}$ [41], [42]. Les chemins de diffusion prédominants identifiés sont dans le plan (0001) ce qui indique probablement une diffusion plus faible dans la direction [0001] [41]. Plus récemment, des simulations par Miceli et al. tendent à contredire partiellement les hypothèses de directions de diffusion favorisées avancées par Harafuji et al. et indiquent une diffusion du $\text{Mg}_{(i)}$ isotrope dans la direction c et le plan (0001) [43]. Une barrière d'énergie de l'ordre de 2 eV en accord avec des résultats expérimentaux [38] est proposée.

Néanmoins, l'hypothèse qu'en l'absence de $V_{(Ga)}$, le $Mg_{(i)}$ est la forme stable du Mg dans le GaN ce qui peut mener à une forte diffusion dans la couche reste valable. Les simulations de Harafuji et al. montrent également que les dislocations dans la direction [0001], augmentent la mobilité des atomes de Mg dans cette direction. Ainsi, à 1000 K, la diffusivité des $Mg_{(i)}$ au niveau de la dislocation est de trois ordres de grandeur supérieure à celle des $Mg_{(i)}$ situé ailleurs dans la maille [42]. Des mesures APT sur des défauts que l'on suppose être des dislocations dans des échantillons de GaN dopé Mg par MBE montrent une concentration en Mg 10 fois supérieure à celle de matrice (Figure 85) (Pour plus de détails, voir la thèse à venir de Lynda Amichi). Cela semble aller dans le sens de l'identification des dislocations comme des centres d'agrégation et de diffusion privilégiés du Mg.

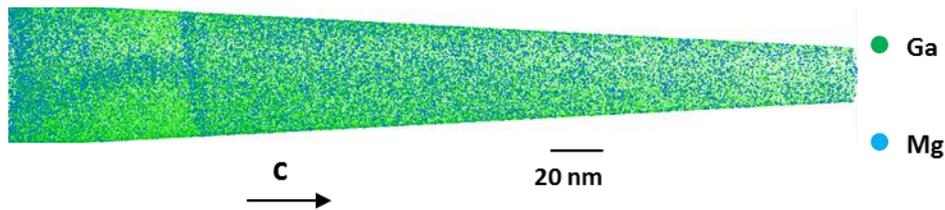


Figure 85: Reconstruction APT d'un échantillon dopé Mg par MBE au niveau d'une dislocation. La dislocation est visible dans la partie à gauche de la figure (image de L. Amichi).

On pourrait penser que c'est uniquement à cause de l'état non thermodynamiquement stable de la maille post implantation et la présence d'une forte proportion de $Mg_{(i)}$ qu'on observe ce phénomène de diffusion. Cependant dans ce cas, on s'attendrait à observer une redistribution tout aussi marquée et/ou une formation de cluster riches en Mg à plus faible dose implantée ce qui n'est pas le cas. Cette redistribution est particulièrement active lorsque la concentration de Mg introduite est supérieure à $2-3 \cdot 10^{19}$ at/cm³. Il est intéressant de noter, dans le cas de couches dopées *in-situ* par épitaxie avec une concentration de Mg comparable, une saturation, puis une décroissance, de la concentration de trous dans la couche dopée [44]. On semble donc mettre en évidence une espèce de limite de solubilité du Mg dans le GaN. Il est envisageable qu'en dépassant ce seuil, on amène à la formation de d'avantage de $Mg_{(i)}$.

L'ensemble des observations présentées dans cette partie nous amène donc à proposer un modèle de diffusion du Mg implanté dans le GaN. Dans ce modèle, nous proposons la formation de $Mg_{(i)}$, favorisée à forte concentration de Mg introduit, comme étant à l'origine de la redistribution du dopant. Nous identifions aussi les dislocations comme des chemins de diffusion privilégiés pour le Mg dans la direction [0 0 0 1] dans le GaN pendant les recuits haute température. Les interfaces avec les autres matériaux agissent comme des barrières de diffusion amenant à une accumulation locale en Mg. Dans ces zones riches en Mg (interfaces et pic d'implantation), la diffusion dans les plans (0 0 0 1) amènerait à la formation des agrégats observés en sonde atomique. Ce modèle pourrait aussi expliquer l'augmentation de la concentration de Mg dans la queue d'implantation observée en SIMS dans le cas de l'échantillon implanté à 10^{15} at/cm² qui serait liée à la migration du Mg dans les couches profondes via les dislocations. Il est aussi cohérent avec la présence des structures observées par AFM après révélation par RIE, et que nous pensons pouvoir faire correspondre aux points d'émergence des dislocations. Nous

n'expliquons cependant pas pourquoi nous n'avons pas vu ces structures au MEB et que la forte concentration de Mg qui devrait y être associée n'a pas été détectée par MEB-EDX. Des études complémentaires, comme par exemple des mesures APT avant et après recuit au niveau de ces dislocations, des interfaces et à différentes profondeurs dans des échantillons implantés Mg, ou bien d'imagerie ToF-SIMS sur de plus grandes échelles latérales [45] pourraient permettre de valider ce modèle mais n'ont pas pu être faites à ce jour.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude de l'évolution de la couche de GaN implantée Mg pendant le recuit « primaire » du procédé d'activation. Pour cela, nous avons commencé par présenter les principales méthodes de caractérisation, la PL et l'XRD, que nous avons utilisées dans nos études. L'XRD permet d'accéder à la déformation induite par l'implantation dans la couche de GaN et la PL permet de mettre en évidence par comparaison l'évolution de la correction des défauts non radiatifs et de l'activation du Mg. Ces méthodes de caractérisation non destructives permettent une comparaison de l'évolution des échantillons en fonction des paramètres d'implantation et de recuit. Nous avons aussi utilisé plusieurs caractérisations complémentaires telles que l'APT, le TEM, le SIMS ou encore la RBS qui permettent d'affiner l'analyse des couches implantées. Ces méthodes complémentaires n'ont hélas pas pu être utilisées de façon systématique dans l'ensemble de ce travail.

Une étude sur l'évolution de l'endommagement de la couche implantée avec la température de recuit a permis de mettre en évidence deux cinétiques distinctes d'évolution de la défektivité induite par l'implantation. Une correction globale de la déformation et de la maille peut être obtenue après des recuits à relativement basse température (par exemple 600 °C pour un échantillon implanté à 100 keV avec une dose de Mg de 10^{14} at/cm) cependant un budget thermique plus important est nécessaire afin de corriger les défauts non radiatifs et favoriser les émissions radiatives caractéristiques des couches implantées. Nous avons aussi montré que l'augmentation de la dose implantée va entraîner une augmentation de la température du recuit de guérison. Devant les contraintes de stabilité en température de la couche implantée, nous avons été limités à 1100 °C pour les recuits « conventionnel » étudiés dans ce chapitre et nous avons vu que ce genre de recuit n'est pas suffisant pour finaliser la guérison de la maille et l'activation du dopant. En effet, pour les échantillons implantés à forte dose, la couche implantée restait dégradée même après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N_2 .

Une étude matériau plus poussée sur les échantillons recuits à haute température et implantés à moyenne (10^{14} at/cm²) et forte (10^{15} at/cm²) dose a permis de mettre en évidence un phénomène de redistribution du dopant. Un modèle de diffusion du Mg implanté a été proposé. Il avance la formation de $Mg_{(i)}$ et l'augmentation de leur mobilité via les dislocations traversantes comme principal moteur de la redistribution du dopant. L'étude de l'évolution des couches implantées à différentes doses semble mettre en évidence une limite de solubilité du Mg implanté de l'ordre de 10^{19} at/cm³. Au-delà de cette concentration, le profil de Mg implanté est particulièrement instable après un recuit à 1100 °C et des agrégats riches en Mg se forment au niveau de la couche dopée et de l'interface avec la protection. Cette diffusion entraîne une perte du contrôle du profil d'implantation pendant le recuit d'activation et les

dopants agglomérés de peuvent pas être activés ce qui vient donc ajouter des difficultés supplémentaires au développement du procédé.

L'étape de recuit étudiée dans cette partie ne représente que la première du procédé d'activation du dopant. Comme on l'a vu dans le chapitre 1, des températures d'au moins 1250 °C sont nécessaires afin obtenir une activation électrique du Mg implanté. Ainsi, aucune activation électrique n'a été mesurée sur nos échantillons même après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂. Devant la limite de stabilité des couches de protection proposées dans ce travail pendant un recuit « standard », il nous est nécessaire de considérer l'utilisation de nouveaux procédés de recuits secondaires. L'étude de l'évolution des défauts et la comparaison de résultats de la littérature nous a aussi amené à envisager plusieurs pistes pour améliorer le procédé d'implantation afin d'optimiser l'intégration du Mg et éviter les effets de compensation par les défauts induits par l'implantation. Dans le chapitre suivant, nous présenterons donc les modifications du procédé d'implantation que nous avons envisagées et les procédés de recuit secondaire que nous avons pu tester.

Références

- [1] M. A. Reshchikov, « Point Defects in GaN », vol. 91, p. 315-367, 2015.
- [2] W. Shan *et al.*, « Binding energy for the intrinsic excitons in wurtzite GaN », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 23, p. 16369-16372, 1996.
- [3] I. Pelant et J. Valenta, « Luminescence spectroscopy of semiconductors », *Oxf. Univ. Press*, 2012.
- [4] M. A. Reshchikov et H. Morkoç, « Luminescence properties of defects in GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 6, p. 061301, 2005.
- [5] N. Mante, « Hétéroépitaxie de GaN sur Si : De la nucléation à la relaxation des contraintes, étude par microscopie électronique en transmission », 2016.
- [6] B. Monemar *et al.*, « Properties of the main Mg-related acceptors in GaN from optical and structural studies », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 5, p. 053507, 2014.
- [7] Q. Yan, A. Janotti, M. Scheffler, et C. G. Van de Walle, « Role of nitrogen vacancies in the luminescence of Mg-doped GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 14, p. 142110, 2012.
- [8] M. A. Reshchikov, D. O. Demchenko, J. D. McNamara, S. Fernández-Garrido, et R. Calarco, « Green luminescence in Mg-doped GaN », *Phys. Rev. B*, vol. 90, n° 3, 2014.
- [9] M. A. Reshchikov, J. D. McNamara, S. Fernández-Garrido, et R. Calarco, « Tunable thermal quenching of photoluminescence in Mg-doped p-type GaN », *Phys. Rev. B*, vol. 87, n° 11, 2013.
- [10] B. Monemar *et al.*, « Mg-related acceptors in GaN », *Phys. Status Solidi C*, vol. 7, n° 7-8, p. 1850-1852, 2010.
- [11] J.-B. Li *et al.*, « Thermodynamic analysis of Mg-doped p-type GaN semiconductor », *J. Alloys Compd.*, vol. 422, n° 1-2, p. 279-282, 2006.
- [12] J. L. Lyons, A. Janotti, et C. G. Van de Walle, « Shallow versus Deep Nature of Mg Acceptors in Nitride Semiconductors », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 15, 2012.
- [13] P. Vennéguès *et al.*, « Influence of high Mg doping on the microstructural and optoelectronic properties of GaN », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 93, n° 1-3, p. 224-228, 2002.
- [14] B. Monemar *et al.*, « Evidence for Two Mg Related Acceptors in GaN », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 23, 2009.

- [15] G. Callsen *et al.*, « Optical signature of Mg-doped GaN: Transfer processes », *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 7, 2012.
- [16] M. A. Reshchikov, « Temperature dependence of defect-related photoluminescence in III-V and II-VI semiconductors », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 1, p. 012010, 2014.
- [17] J. F. Muth *et al.*, « Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n° 18, p. 2572-2574, 1997.
- [18] C. Hums *et al.*, « Fabry-Perot effects in InGaN/GaN heterostructures on Si-substrate », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 3, p. 033113, 2007.
- [19] J. F. Muth *et al.*, « Absorption Coefficient and Refractive Index of GaN, AlN and AlGaIn Alloys », *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 4, n° S1, p. 502-507, 1999.
- [20] M. A. Green, « Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, n° 11, p. 1305-1310, 2008.
- [21] A. Billeb, W. Grieshaber, D. Stocker, E. F. Schubert, et R. F. Karlicek, « Microcavity effects in GaN epitaxial films and in Ag/GaN/sapphire structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 21, p. 2790-2792, 1997.
- [22] S. Speakman, « Introduction to High Resolution X-Ray Diffraction of Epitaxial Thin Films », <http://prism.mit.edu/xray/oldsite/3%20Introduction%20to%20HRXRD.pptx>.
- [23] J. Als-Nielsen et D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*. 2011.
- [24] N. Sousbie, L. Capello, J. Eymery, F. Rieutord, et C. Lagahe, « X-ray scattering study of hydrogen implantation in silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, n° 10, p. 103509, 2006.
- [25] M. S. Goorsky *et al.*, « (Invited) Novel Implantation Processing and Characterization for Scalable GaN Power Devices », *ECS Trans.*, vol. 80, n° 7, p. 251-260, 2017.
- [26] D. N. Faye *et al.*, « Mechanisms of Implantation Damage Formation in Al_xGa_{1-x}N Compounds », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 13, p. 7277-7283, 2016.
- [27] A. Uedono *et al.*, « Vacancy-type defects and their annealing behaviors in Mg-implanted GaN studied by a monoenergetic positron beam », *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.*, vol. 252, n° 12, p. 2794-2801, déc. 2015.
- [28] K. Kojima *et al.*, « Nitrogen vacancies as a common element of the green luminescence and nonradiative recombination centers in Mg-implanted GaN layers formed on a GaN substrate », *Appl. Phys. Express*, vol. 10, n° 6, p. 061002, 2017.
- [29] P. T. P. Trocellier, « Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie », *Tech. Ing.*, 2002.
- [30] J. C. Zolper, M. H. Crawford, J. S. Williams, H. H. Tan, et R. A. Stall, « High dose Si-and Mg-implantation in GaN: Electrical and structural analysis », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 127, p. 467-470, 1997.
- [31] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, et F. Ren, « GaN: Processing, defects, and devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 1, p. 1, 1999.
- [32] S. O. Kucheyev, J. S. Williams, et S. J. Pearton, « Ion implantation into GaN », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 33, n° 2-3, p. 51-108, 2001.
- [33] A. Wenzel, C. Liu, et B. Rauschenbach, « Effect of implantation-parameters on the structural properties of Mg-ion implanted GaN », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 59, n° 1-3, p. 191-194, 1999.
- [34] R. G. Wilson *et al.*, « Redistribution and activation of implanted S, Se, Te, Be, Mg, and C in GaN », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 17, n° 4, p. 1226-1229, 1999.
- [35] J. C. Zolper, S. J. Pearton, R. G. Wilson, et R. A. Stall, « Implant activation and redistribution of dopants in GaN », p. 705-708, 1997.
- [36] A. Edwards, M. V. Rao, B. Molnar, A. E. Wickenden, W. Holland, et P. H. Chi, « Ion implantation doping of OMCVD grown GaN », *J. Electron. Mater.*, vol. 26, n° 3, p. 334-339, 1997.

- [37] A. M. D. Blavette, « Microscopie ionique à effet de champ et sonde atomique », *Tech. Ing.*, 1989.
- [38] Z. Benzarti, I. Halidou, Z. Bougrioua, T. Boufaden, et B. El Jani, « Magnesium diffusion profile in GaN grown by MOVPE », *J. Cryst. Growth*, vol. 310, n° 14, p. 3274-3277, 2008.
- [39] K. Köhler, R. Gutt, J. Wiegert, et L. Kirste, « Diffusion of Mg dopant in metal-organic vapor-phase epitaxy grown GaN and Al_xGa_{1-x}N », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 7, p. 073514, 2013.
- [40] U. Wahl *et al.*, « Lattice Location of Mg in GaN: A Fresh Look at Doping Limitations », *Phys Rev Lett*, vol. 118, n° 9, p. 095501, mars 2017.
- [41] K. Harafuji, T. Tsuchiya, et K. Kawamura, « Molecular Dynamics of Magnesium Diffusion in Wurtzite-type GaN Crystal », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 2, p. 522-531, 2004.
- [42] K. Harafuji et K. Kawamura, « Magnesium Diffusion at Dislocation in Wurtzite-Type GaN Crystal », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 9A, p. 6495-6504, 2005.
- [43] G. Miceli et A. Pasquarello, « Migration of Mg and other interstitial metal dopants in GaN », *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, vol. 11, n° 7, p. 1700081, 2017.
- [44] D. Iida, K. Tamura, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, et I. Akasaki, « Compensation effect of Mg-doped a- and c-plane GaN films grown by metalorganic vapor phase epitaxy », *J. Cryst. Growth*, vol. 312, n° 21, p. 3131-3135, 2010.
- [45] N. Karar, R. Opila, T. Beebe, O. Toader, et F. Naab, « TOF-SIMS Analysis of InGaN/GaN for Expected Doping Profiles », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 1, n° 4, p. P164-P168, août 2012.

Chapitre 4 : Voies technologiques pour l'activation du dopant.

Dans le chapitre précédent, nous avons principalement étudié des procédés de recuits en four « conventionnels » pour l'activation du Mg implanté. Si les recuits utilisés pour le moment permettent, dans une certaine mesure, une correction des défauts induits par l'implantation et une intégration du Mg implanté dans la maille, nous avons montré que les durées de recuits de plusieurs dizaines de minute à des hautes températures (typiquement supérieures à 900°C) entraînent un stress important de la couche de GaN, même lorsqu'elle est encapsulée par un empilement de protection. Pour envisager de porter le GaN aux températures qui semblent nécessaires (> 1100°C) pour activer le Mg implanté, il faut donc combiner ces recuits en four conventionnels avec des procédés alternatifs. Nous identifions deux pistes à explorer pour ces traitements sur lesquelles nous allons porter notre attention dans ce chapitre : la modification de l'implantation et l'utilisation de procédés de traitements thermiques innovants. En effet, au vu des difficultés rencontrées pour guérir les défauts induits par l'implantation et l'impact négatif potentiel de ces défauts sur l'activation du Mg, nous avons cherché à modifier le procédé d'implantation afin de minimiser la formation de ces défauts. Dans un premier temps nous nous intéresserons donc à des procédés d'implantation avancés afin de limiter l'endommagement ou de changer la nature des défauts engendrés. Nous avons aussi vu qu'il est nécessaire de porter la couche de GaN implantée à de très fortes températures (> 1200 °C) afin de finaliser la guérison de la maille et l'activation du dopant. Pour cela il est possible d'utiliser certains types de recuits secondaires. Ainsi, dans un second temps, nous nous pencherons sur plusieurs types de recuits rapides, permettant de porter la couche implantée à très haute température et nous allons évaluer leur intérêt et les contraintes qu'ils apportent pour l'activation du Mg implanté.

1 Evaluation de procédés d'implantation avancés pour le dopage p du GaN

1.1 Co-implantation d'azote et/ou d'hydrogène avec le magnésium

L'idée initiale de la co-implantation pour obtenir une couche dopée p est d'implanter en même temps que les ions accepteurs d'autres éléments qui vont permettre une meilleure intégration du dopant p en site substitutionnel et/ou participer à la limitation de la formation de centre de compensation. L'utilisation d'ions donneurs en faible concentration est une piste qui a été explorée assez tôt pour le GaN [1]–[3]. La présence de ces ions donneurs va participer à la réduction de la formation de $V_{(N)}$ et à l'amélioration de l'intégration des dopants accepteurs dans la maille. Une autre piste qui peut être explorée est l'implantation d'espèces non dopantes. Ainsi, un procédé de co-

implantation utilisant le N avait été étudié par Liu et al et avait apparemment permis d'obtenir une couche p active électriquement en réduisant la formation de $V_{(N)}$ et en permettant une meilleure intégration du Mg en site substitutionnel [4].

La co-implantation Mg/H dans une couche de GaN de polarité N a été proposée plus récemment par Narita et al. et semble aussi mettre en évidence une amélioration des propriétés électriques de la couche [5]. Comme on l'a vu dans le chapitre 1, l'H peut se complexer avec le $Mg_{(Ga)}$ entraînant sa passivation ce qui empêche une variation du niveau de Fermi et permet donc d'espérer une diminution de la concentration de $V_{(N)}$ et une meilleure intégration du Mg dans la maille.

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons donc décidé d'étudier l'effet de la co-implantation de Mg avec du N et/ou du H dans nos échantillons. La Figure 86 présente les profils d'implantation des espèces utilisées en fonction de la dose et les déplacements des atomes de la maille de GaN correspondants simulés avec le logiciel SRIM. L'implantation de Mg a été faite à 100 keV et afin d'obtenir un recouvrement proche des profils de concentration en Mg, H et N implantés, les implantations en N et H ont été faites à 70 et 13 keV respectivement (Figure 86.a).

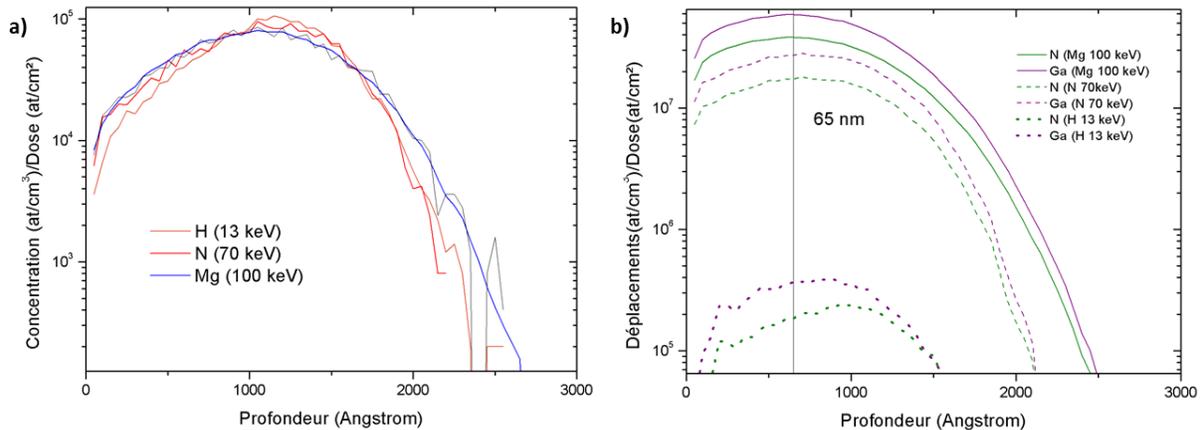


Figure 86: a) Profils d'implantation Mg 100 keV, N 70 keV et H 13 keV simulés en utilisant le logiciel SRIM. b) Déplacement des atomes de Ga et N correspondants.

1.1.a Co-implantation N

La Figure 87 présente les résultats des caractérisations XRD et PL d'échantillons co-implantés Mg/N avec une dose de 10^{15} at/cm² de Mg à 100 keV et des doses croissantes en N de 10^{13} à 10^{16} at/cm² et implantés à 70 keV. Comme on peut le voir sur la Figure 87.a, les profils XRD des échantillons implantés avec une dose de N inférieure ou égale à 10^{15} at/cm² sont semblables à celui d'un échantillon implanté seulement avec du Mg ce qui indique une dégradation comparable de la couche dans les différents cas. On ne constate qu'une faible amplification (<0,1 %) de la déformation maximale induite avec l'augmentation de la dose d'azote co-implantée, comme on peut le voir dans le Tableau 13. L'échantillon implanté avec une dose de 10^{16} at/cm² de N met en évidence une déformation induite par l'implantation nettement plus marquée ($\epsilon_{zz,max} = 2,69\%$) qu'un recuit d'1 h à 1100 °C ne permet pas de

relaxer intégralement. Cette différence est liée à la plus forte dégradation de la couche de GaN par l'implantation d'une forte dose d'ions comme on l'a vu dans le chapitre 1.

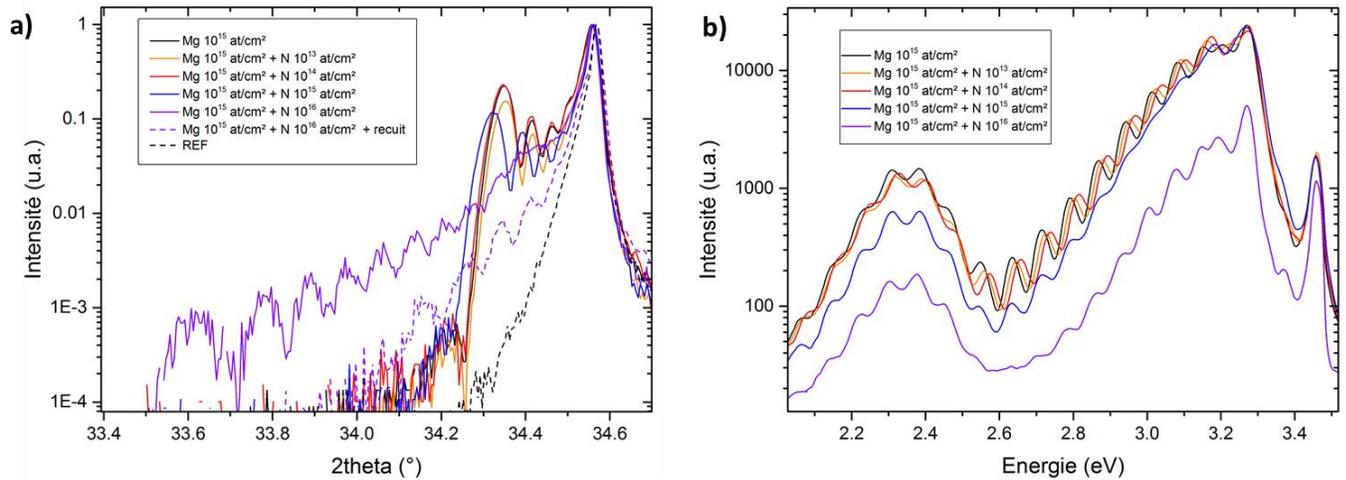


Figure 87: a) Spectre XRD autour du pic de Bragg (0002) du GaN d'échantillons co-implantés Mg/N. La courbe discontinue violette correspond à un échantillon recuit 1 h à 1100 °C sous N₂ et implanté avec une dose de 10¹⁶ at/cm² de N. b) spectre PL à 5 K des échantillons précédents recuit 1 h à 1100 °C sous N₂.

Dose en N (at/cm ²)	ϵ_{zz} max (%)
0	0,58
10 ¹³	0,58
10 ¹⁴	0,6
10 ¹⁵	0,67
10 ¹⁶	2,69

Tableau 13: Déformation maximale mesurée en fonction de la dose d'azote co-implantée avec une dose de 10¹⁵ at/cm² de Mg.

Les spectres de PL des échantillons recuits (Figure 87.b) révèlent peu de différences pour les échantillons implantés avec des doses en N en dessous de 10¹⁵ at/cm². La corrélation de l'intensité des bandes de NBE et de DAP entre les échantillons semble indiquer une correction des défauts non radiatifs et une intégration du Mg_(Ga) globalement similaire. Une différence notable est cependant observée au niveau de la bande de GL ou on peut voir que l'échantillon implanté avec une dose de 10¹⁵ at/cm² en N présente une intensité presque trois fois plus faible que les autres échantillons. Cette différence met en évidence une saturation de la formation des V_(N) après un recuit d'1 h à 1100 °C et indique donc une plus faible concentration de ces dernières dans la couche. La co-implantation Mg/N avec des doses similaires semble donc permettre de réduire la formation des V_(N) et pourrait donc réduire la compensation du Mg_(Ga) actif électriquement. Pour un échantillon implanté avec une dose en N de 10¹⁶ at/cm², la détérioration plus importante de la couche mise en évidence par XRD se traduit par une plus faible intensité de l'ensemble du spectre de PL même après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂. Un budget thermique plus important serait donc nécessaire pour mettre en évidence un éventuel effet de cette implantation sur la contribution de chaque centre radiatif.

1.1.b Co-implantation H et tri-implantation

Nous avons aussi exploré l'intérêt de la co-implantation du Mg avec de l'hydrogène et la combinaison avec de l'implantation N. La Figure 88 présente la comparaison de caractérisations XRD et PL d'échantillons co-implantés Mg/N, Mg/N et Mg/H/N. Les implantations de Mg et N sont similaires à celles utilisées dans la partie précédente et utilisent des doses de 10^{15} at/cm² pour les deux espèces. L'implantation H utilisée ici est effectuée avec une dose de 10^{16} at/cm² ce qui correspond à une concentration en pic de l'ordre de 10^{21} at/cm³ afin d'apporter une forte surconcentration en H dans le matériau. L'énergie d'implantation utilisée est de 13 keV afin de faire correspondre les profils de concentration des différentes espèces dans le matériau (Figure 86).

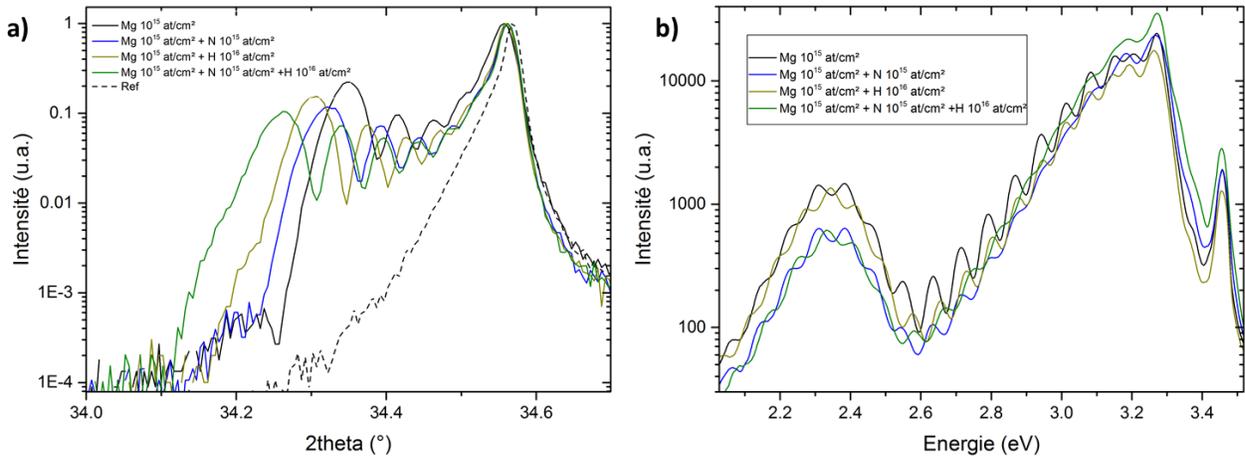


Figure 88: a) Spectres de XRD autour du pic de Bragg (0002) du GaN d'échantillons co-implantés Mg/H, Mg/N et Mg/H/N b) spectres de PL à 5 K des échantillons précédents recuit 1 h à 1100 °C sous N₂.

Espèces implantées (doses)	ϵ_{zz} max (%)
Mg (10^{15} at/cm ²)	0,58
Mg (10^{15} at/cm ²) + N (10^{15} at/cm ²)	0,67
Mg (10^{15} at/cm ²) + H (10^{16} at/cm ²)	0,72
Mg (10^{15} at/cm ²) + N (10^{15} at/cm ²) + H (10^{16} at/cm ²)	0,84

Tableau 14: Déformation maximale mesurée en fonction des doses des espèces implantées.

Comme on peut le voir sur la Figure 88.a et dans le Tableau 14, l'addition des contributions des implantations des différentes espèces provoque une augmentation de la déformation dans la couche de GaN par rapport à la référence. L'implantation d'une dose de 10^{16} at/cm² de H engendre cependant moins de déformation que l'implantation de la même dose de N (Figure 87.a). Cette différence vient de la différence de taille de l'atome d'H par rapport à l'atome de N qui va donc entraîner une dégradation plus faible du cristal de GaN ce qui était d'ailleurs attendu au vu des résultats des simulations SRIM (Figure 86.b). L'étude des spectres de PL après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ ne met pas en évidence d'évolution notable des spectres suite au rajout de l'implantation d'H. Ce procédé ne semble donc pas avoir d'influence sur l'intégration du Mg dans la maille ou sur la formation des V_(N).

1.1.c Discussion

Dans cette partie nous avons donc évalué l'intérêt de la co-implantation d'azote et d'hydrogène avec le Mg afin d'améliorer l'activation du dopant implanté et minimiser les compensations possibles. Si la co-implantation avec de l'hydrogène ne semble pas mener à une amélioration notable d'après nos résultats de PL, la co-implantation Mg/N a permis d'obtenir des résultats intéressants. En effet, on a vu qu'une implantation à dose égale de Mg et de N permet une diminution de la formation de $V_{(N)}$ dans la couche pendant le recuit. Ce type d'implantation permettrait donc de réduire la compensation de type n induite par les $V_{(N)}$. L'étude de Liu et al. [4] montrait le même type de résultat et avait permis d'obtenir une couche p active avec ce type d'implantation et dans le même ordre de grandeur de concentration. Ils mettaient aussi en évidence qu'un ratio de concentration Mg:N égal à 2 menait à une activation encore plus importante du Mg implanté. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude en variant les doses implanté dans une fourchette plus réduite afin d'optimiser l'effet observé et en la couplant à une étude électrique de la couche implantée.

1.2 Implantation canalisée

L'agencement atomique propre à la structure cristalline d'un matériau peut mener à la formation de canaux de canalisation ionique dans certaines directions. Comme on peut le voir sur la Figure 89, lorsqu'on observe la maille du GaN dans la direction c , l'agencement wurtzite des atomes de Ga et de N présente des canaux hexagonaux alignés dans la direction c (en jaune sur la figure) avec un rayon important ($R=1,84 \text{ \AA}$) par rapport à la taille d'un atome. A cause de la présence de ces canaux, un effet de canalisation peut avoir lieu pendant un procédé d'implantation ionique. Si le faisceau d'ions incidents présente un angle avec la normale à la surface de l'échantillon (aussi appelé tilt) inférieur à ce qu'on appelle l'angle critique de canalisation, les ions vont se propager au travers de ces canaux et se disperser dans le matériau cible. Dans ces conditions, les collisions entre les ions incidents et les atomes de la maille sont minimisées et on réduit ainsi les défauts induits dans la couche mais on perd aussi le contrôle du profil d'implantation. On cherche donc en général à éviter cet effet de canalisation en ajoutant un angle au-delà de l'angle critique de canalisation entre le faisceau d'ion et la cible. C'est ce que nous avons fait jusqu'à présent sur nos échantillons en utilisant un tilt de 7° .

L'intérêt de l'implantation canalisée dans le GaN pour réduire la dégradation de la maille a été mis en évidence dans plusieurs études [6], [7]. Concernant son utilisation pour l'introduction d'espèces dopantes comme le Mg, un élargissement du pic d'implantation a été mis en évidence [8] mais, à notre connaissance, il n'y a pas de résultats concrets sur l'activation de Mg implanté en condition de canalisation. Cela nous a amené à chercher à évaluer l'intérêt de la canalisation pour minimiser la formation de défauts durant le procédé d'implantation et faciliter l'activation du Mg implanté.

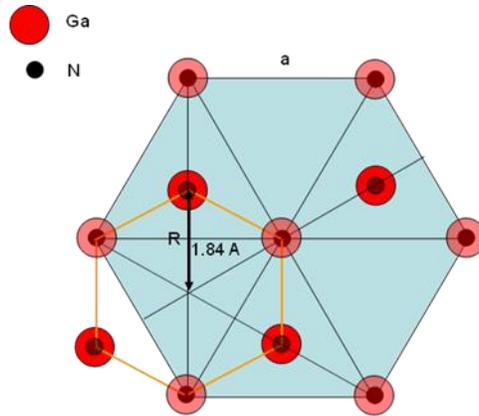


Figure 89: Vue dans l'axe c d'une maille de GaN (courtoisie E. Morvan).

Lors de cette étude les échantillons étaient protégés par la couche AlN/SiN_x présentée dans le chapitre 2. Les implantations de Mg effectuées sur ces échantillons ont été faites à des doses de 10^{13} , 10^{14} et 10^{15} at/cm^2 à 100 keV, un tilt de 0° (canalisé) et de 7° (standard). Un échantillon de GaN non protégé a aussi été implanté en condition de canalisation à une dose de 10^{14} at/cm^2 à 100 keV dans afin de servir d'élément de comparaison.

La Figure 90.a présente l'évolution des profils SIMS de Mg d'échantillons implantés avec des doses de 10^{14} et 10^{15} at/cm^2 à 100 keV. Les profils correspondant aux échantillons protégés par l'empilement AlN/SiN_x mettent en évidence une dispersion significative du dopant lors d'une implantation canalisée. En effet, si la position du pic principal de concentration en Mg reste constante, on observe une diminution de 25 % du maximum de concentration et une augmentation de la FWHM du pic passant d'environ 120 nm à 150 nm pour les deux doses présentées. Cette modification du pic principal s'accompagne d'une augmentation de la concentration de Mg dans la queue de distribution caractéristique du phénomène de canalisation.

La Figure 90.b présente en noir le profil correspondant à un échantillon implanté avec une dose de 10^{14} at/cm^2 à 100 keV. L'implantation a été faite exactement dans les mêmes conditions que l'échantillon correspondant à la courbe violette et la seule différence est l'absence de couche encapsulant le GaN. On observe dans ce cas un effet de canalisation extrêmement marqué. Le pic de concentration de Mg est diminué de 87,5 % par rapport à un échantillon standard avec un maximum de concentration passant de 8.10^{18} at/cm^3 à environ 10^{18} at/cm^3 et on observe une augmentation de la concentration de la queue d'implantation. Le pic d'implantation est beaucoup plus large (FWHM = 605 nm) et met donc en évidence une dispersion beaucoup plus importante du dopant.

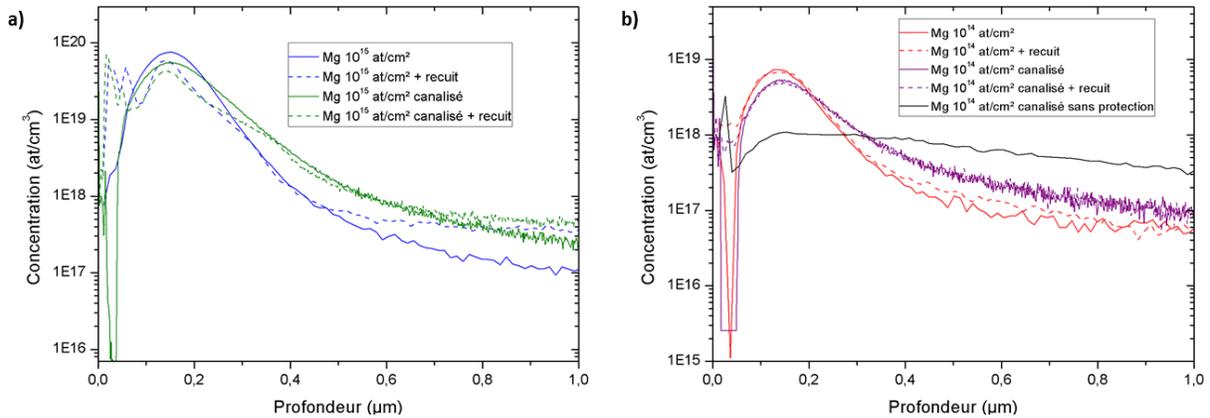


Figure 90 : Evolution du profil SIMS de la concentration de Mg dans des échantillons implantés à 100 keV avec une dose de a) 10^{15} at/cm² et b) 10^{14} at/cm² en fonction de la présence d'une protection et des conditions d'implantation. Les figures présentent en pointillés les profils correspondant à des échantillons ayant subi un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂.

Les différences observées entre échantillons protégés et non protégés mettent donc clairement en évidence l'impact de la couche de protection, même si elle est très fine dans ce cas, sur la canalisation du dopant implanté. Les ions catapultés sur la surface commencent par interagir avec la couche amorphe de SiN_x. Cette couche ne présente pas les canaux évoqués en introduction et les ions rentrent donc en collision avec les atomes composant la couche ce qui modifie leur trajectoire. Cela va entraîner un effet de décanalisation qui va inhiber la propagation des ions dans les canaux le long de l'axe c. Les ions ainsi décanalisés vont alors se comporter comme lors d'une implantation standard ce qui explique la similarité entre les échantillons protégés et la différence avec l'échantillon sans couche de protection.

L'analyse des spectres XRD des différents échantillons souligne l'impact de cet effet de canalisation et la différence apportée par la présence de l'encapsulation. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 91.a, les spectres XRD des échantillons avec protection indiquent une déformation induite par l'implantation canalisée inférieure à celle induite par une implantation en condition de décanalisation (Tableau 15). Sur la Figure 91.b, on peut voir que pour une même dose, ici 10^{14} at/cm², la déformation induite par l'implantation canalisée sans protection est beaucoup moins marquée et le pic secondaire caractéristique ne se traduit que par la formation d'un épaulement sur le pic du GaN. Cela est cohérent avec les profils SIMS présentés sur la figure 4, dans le cas de l'échantillon non protégé, le Mg se répartit dans une très large bande et son parcours dans les canaux limite fortement la formation de défauts dans la couche. On voit donc que l'implantation canalisée sur échantillon non protégé permet bien de réduire drastiquement l'endommagement lié à l'implantation de Mg. Cependant, d'un point de vue technologique, il a deux limitations majeures : un faible contrôle du profil implanté et l'incompatibilité avec des protections déposés in situ, ce qui nous a empêchés d'étudier ce type de procédé couplé avec des traitements thermiques.

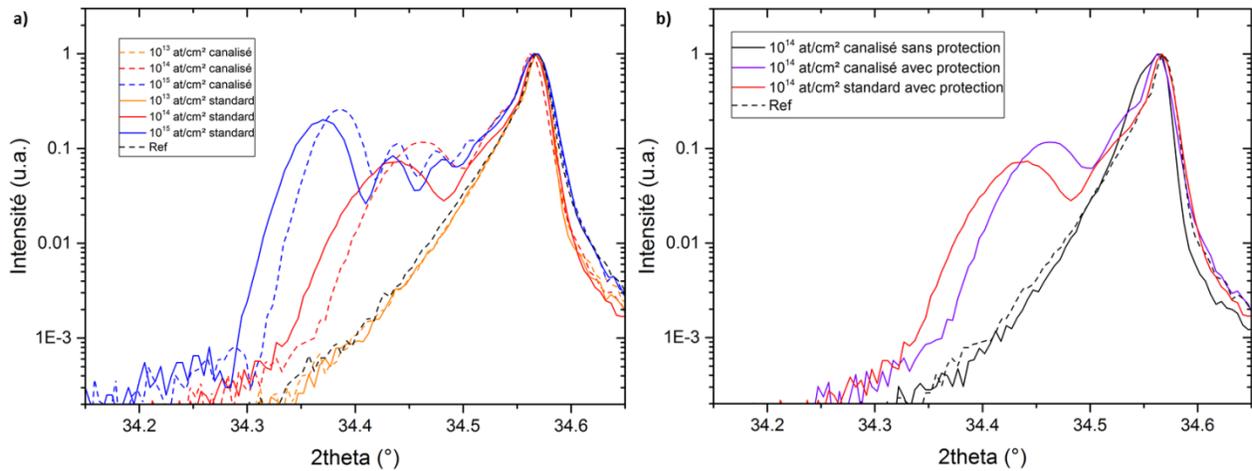


Figure 91: Spectres de XRD autour du pic de Bragg (0002) du GaN a) échantillons protégés par une couche AlN/SiN_x implantés en condition de canalisation (tilt=0°) et en condition standard (tilt= 7°) pour des doses de 10¹³, 10¹⁴ et 10¹⁵ at/cm² à 100 keV ; b) mise en évidence de l'impact de la protection pour une dose de 10¹⁴ at/cm² à 100 keV.

Description échantillon	ϵ_{zz} max (%)
Mg (10 ¹⁵ at/cm ²) non canalisé	0,56
Mg (10 ¹⁵ at/cm ²) canalisé	0,51
Mg (10 ¹⁴ at/cm ²) non canalisé	0,37
Mg (10 ¹⁴ at/cm ²) canalisé	0,30

Tableau 15 : Déformation maximale mesurée en fonction des conditions d'implantation pour des échantillons protégés par l'empilement AlN/SiN_x.

Pour les échantillons implantés avec une protection « fine » AlN /SiN_x, l'implantation à tilt 0° permet de réduire de façon significative la déformation du GaN mesurée par XRD. Ils ont donc été recuits pour évaluer un impact éventuel de ce paramètre sur la diffusion du Mg et le spectre de PL. Les profils en pointillés de la Figure 90 présentent l'évolution des profils de concentration du Mg après un recuit d'une heure à 1100 °C sous N₂. Les résultats sur la diffusion du dopant suite au recuit sont similaires à ceux présentés dans le chapitre précédent et ne montre donc pas de réelle différence entre les échantillons implantés en condition de canalisation et les échantillons standards. Des mesures de PL, dont les spectres sont présentés en Figure 92, ne mettent pas non plus en évidence de réelles différences entre l'implantation canalisée et l'implantation « standard » pour ce qui est de la formation de V_(N) ou de Mg_(Ga). Seule une légère diminution de l'intensité du NBE pour les échantillons implantés en condition de canalisation à moyenne et forte dose peut être relevée. Étrangement, cela pourrait indiquer une plus grande quantité de centres de recombinaisons non radiatives dans ces derniers.

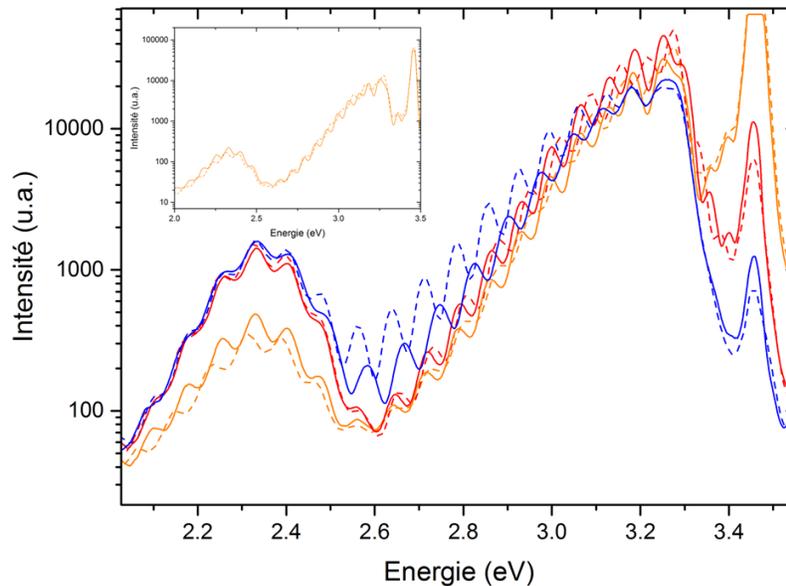


Figure 92: Spectre de PL à 5 K d'échantillons recuits 1 h à 1100 °C sous N₂ et protégés par un empilement AlN/SiN_x. Les échantillons ont été implantés à 100 keV avec des doses de 10¹³, 10¹⁴ et 10¹⁵ at/cm² en condition d'implantation canalisée (pointillé) et standard (trait plein). L'insert correspond au spectre de l'échantillon implanté à 10¹³ at/cm², mais avec P_{exc} = 10% pour éviter la saturation du détecteur.

Le but de l'utilisation d'un tel procédé d'implantation canalisée est de minimiser les défauts induits par l'implantation afin de limiter la formation de défauts compensateurs et ainsi de faciliter l'obtention d'une couche implanté Mg active électriquement. Nous avons vu que la présence d'une couche de protection amorphe en surface, même très fine, provoque une décanalisation qui semble venir compenser l'effet recherché. Les mesures de PL n'ont d'ailleurs pas montré d'amélioration majeure de la luminescence des couches, avec protection fine, implantées en condition de canalisation et semblent même indiquer une moins bonne intégration du dopant dans la maille. Les empilements de protection présentant une ou des couches amorphes comme ceux développés dans ce travail ne sont donc pas adaptés pour une intégration de ce type d'implantation.

En conclusion, l'implantation canalisée de Mg dans le GaN semble effectivement permettre de limiter la déformation et la formation de défauts dans la couche. Néanmoins, l'utilisation de ce type d'implantation demande le développement de couches de protections spécifiques et un procédé d'activation adapté.

1.3 Alternance Implantation/recuit

L'alternance entre implantation et recuit est un procédé qui consiste à réaliser une succession d'implantations à faible dose et de recuit de guérison. En effet, comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, l'implantation à plus faible dose induit une dégradation plus faible de la couche ce qui permet une meilleure correction pour un même budget thermique. Ainsi, le cumul des cycles implantation/recuit permettrait d'obtenir une concentration finale équivalente à une implantation à forte dose tout en ayant

induit moins de défauts dans le matériau. Cette méthode appliquée à l'implantation du Mg dans le GaN a été proposée par Suvkhanov et al [9], puis étudiée par RBS par Usov et al [10]. Ils ont mis en évidence une diminution de la détérioration de la couche implantée avec un procédé de multi-implantation par rapport au procédé standard pour une même dose totale implantée et le même budget thermique total. Nous avons donc cherché à adapter ce procédé sur nos échantillons et à évaluer son efficacité via des caractérisations PL et XRD.

La Figure 93 présente l'évolution des caractérisations PL et XRD d'un échantillon implanté et recuit en plusieurs cycles. Les implantations ont été faites à 100 keV avec des doses de $3,3 \cdot 10^{14}$ at/cm² de Mg pour une dose totale finale de 10^{15} at/cm². Les recuits effectués entre chaque implantation sont des recuits de 20 min à 1100 °C sous N₂ pour une durée totale de 1 h à 1100 °C. Trois cycles implantation + recuit ont donc été effectués.

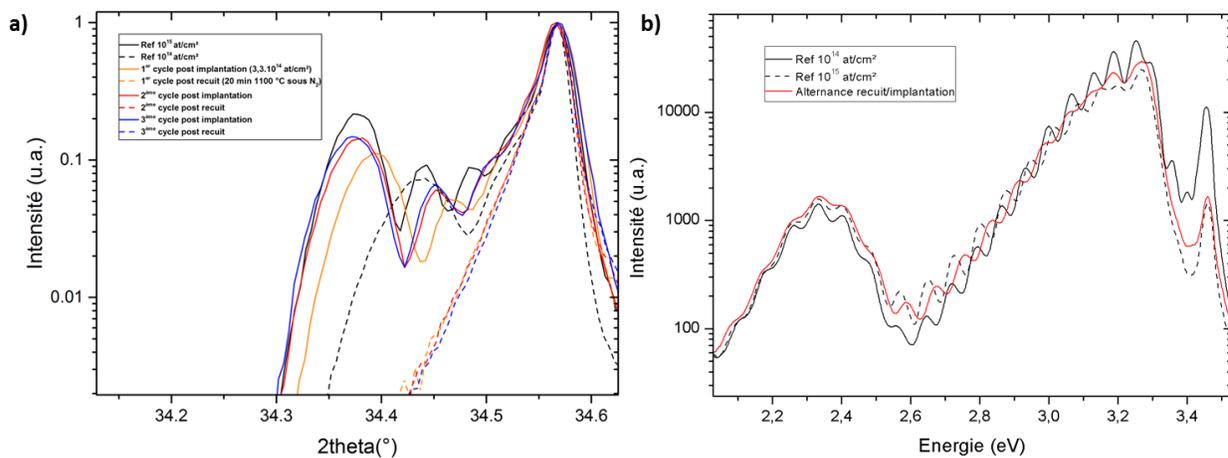


Figure 93: a) Spectre de XRD autour du pic de Bragg (0002) du GaN d'échantillons ayant subi plusieurs cycles « implantation Mg $3,3 \cdot 10^{14}$ at/cm² + recuit ». Le recuit est de 20 min à 1100 °C sous N₂. b) Spectre de PL à 5 K après le procédé total comparé à des références.

Echantillon	ϵ_{zz} max (%)
Référence : Mg 10^{15} at/cm ²	0,54
1 ^{ère} implantation à $3,3 \cdot 10^{14}$ at/cm ²	0,48
2 ^{ème} implantation à $3,3 \cdot 10^{14}$ at/cm ²	0,52
3 ^{ème} implantation à $3,3 \cdot 10^{14}$ at/cm ²	0,54

Tableau 16: Evolution de la déformation en fonction de l'étape du procédé d'implantation.

La Figure 93.a montre que comme on peut s'y attendre, l'implantation d'une dose de $3,3 \cdot 10^{14}$ at/cm² induit dans la couche une déformation intermédiaire entre celles induites par les implantations de doses 10^{15} at/cm² et 10^{14} at/cm². Les recuits intermédiaires de 20 min à 1100 °C permettent une bonne correction de la déformation après chaque implantation avec la disparition des franges d'oscillations caractéristiques. Cependant, il est surprenant de constater une augmentation progressive de la déformation induite par l'implantation avec les implantations successives alors que le recuit intermédiaire semble permettre une relaxation quasi-intégrale de la couche (Tableau 15). La caractérisation PL ne montre pas vraiment d'évolution significative du signal de luminescence liée à ce

procédé. Le signal de PL de l'échantillon multi-implanté est quasiment identique à celui de la référence. La multi-implantation ne semble donc pas permettre une meilleure intégration du Mg dans la maille ou de réduire la formation des $V_{(N)}$ ou des centre de recombinaisons non radiatives.

2 Recuits secondaires pour porter le GaN à très haute température

L'objectif de la réalisation de recuits secondaires en complément des recuits « conventionnels » présentés au chapitre 3, est de permettre de finaliser l'activation du dopant et la correction des défauts persistants dans la couche de GaN et ce, bien sûr, sans engendrer de nouveaux endommagements. Pour cela, plusieurs procédés sont envisageables et comme on l'a vu dans le chapitre 1, certains ont été utilisés avec succès dans la littérature pour l'activation du Mg implanté dans le GaN comme les recuits MCRTA [11] ou le recuit laser [12]. Cependant aucune de ces études ne porte sur des échantillons implantés de GaN sur substrat Si et de nombreuses zones d'ombre persistent sur l'effet de ces traitements sur les couches implantées. Nous avons fait le choix d'étudier l'impact de trois de ces recuits sur nos échantillons : le recuits RTA et MCRTA, le recuit laser et le recuit micro-ondes.

2.1 Recuits rapides

2.1.a Présentation du recuit et des échantillons étudiés

Le principe d'un recuit RTA (de l'anglais « Rapid Thermal Annealing ») est de minimiser les durées de montée et de descente en température en utilisant des rampes de plusieurs dizaines de degrés par seconde. Cela permet de porter des échantillons à des températures où le matériau est instable lors de recuits de trop longues durées, tout en évitant la dégradation de la couche. Dans le cas de l'activation du Mg implanté dans le GaN, à notre connaissance, les seules méthodes permettant une activation du dopant avec un RTA le combine avec des optimisations du procédé d'implantation comme la co-implantation [4] ou l'implantation à chaud [13]. Cette difficulté pour obtenir une activation en utilisant un procédé RTA standard vient probablement du fait que les durées auxquelles le GaN reste stable à des températures au-delà de 1250 °C malgré les protections ne sont pas suffisantes pour finaliser l'activation. Un procédé de MCRTA (de l'anglais « Multi Cycle RTA ») sous forte pression de N_2 a été proposé avec succès pour l'activation du Mg implanté d'abord en utilisant une implantation à 500 °C [11] et plus récemment avec une implantation à température ambiante [14]. L'idée de ce procédé est qu'un recuit composé de plusieurs cycles très courts de montée/descente entre une température où le matériau est stable et une haute température (par exemple respectivement 900 et 1300 °C) permettrait de réduire la dégradation induite par la décomposition du GaN lors du recuit, tout en augmentant la durée cumulée à haute température et permettre ainsi l'activation du Mg implanté [11].

Recuit	T _{max} (°C)	Nombre de cycles	Temps total au-dessus de 1200 °C (s)
RTA1	1250	1	5
RTA2	1300	1	8
RTA3	1300	20	156

Tableau 17: Description des recuits RTA effectués.

Les recuits de cette étude ont été effectués dans le four c.RAPID200 de Centrotherm dont le système chauffant est composé d'un quadrillage de lampes halogènes. Dans cet équipement, les recuits sont réalisés sous flux d'azote à pression atmosphérique. Nous avons étudié une série d'échantillons implantés avec des doses de Mg de 10^{13} , 10^{14} et 10^{15} at/cm² à 100 keV. Deux protections différentes ont été utilisées dans cette étude, l'empilement AlGaN/SiN_x/Si₃N₄ et l'empilement AlN/SiN_x. Les différents procédés testés sont résumés dans le Tableau 17. Les caractéristiques de rampe d'un cycle de recuit sont détaillées sur la Figure 94. Afin d'évaluer l'efficacité de la combinaison d'un recuit long et d'un recuit RTA sur la correction des défauts et l'intégration du Mg dans la maille, la moitié des échantillons ont subi un pré-recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ appelé recuit « primaire » par la suite. Une série d'échantillons complémentaire a été implantée en plateau avec une dose totale de 3.10^{15} at/cm² en Mg. Ces échantillons ont été soumis à un recuit primaire + RTA3 et étaient protégé par l'empilement AlGaN/SiN_x/Si₃N₄.

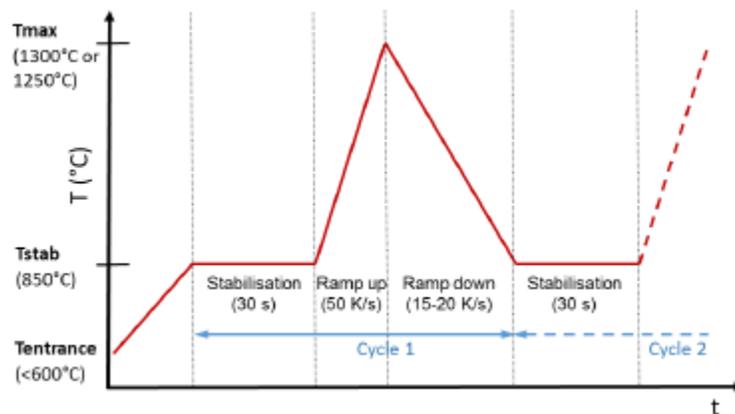


Figure 94: Description d'un cycle de RTA.

2.1.b Tenue des protections

La Figure 95 présente des images microscope optique de la surface d'échantillons après implantation et traitement d'activation en fonction de la protection utilisée. Les images présentées correspondent aux échantillons ayant été soumis aux conditions d'implantation⁷ et de recuit les plus lourdes conservant une surface intègre et ne présentant pas de dégradation majeure de la surface

⁷ Il faut noter que les échantillons protégés par l'empilement AlN/SiN_x n'ont pas été implantés en plateau avec une dose totale de 3.10^{15} at/cm² au vu des limites de tenue de cette protection mis en évidence dans le chapitre 2.

(blanchiment, formation de structures, de trous...). Les échantillons protégés par la couche AlN/SiN_x et implantés à 10¹⁵ at/cm² n'ont pas supporté l'accumulation 1 h à 1100 °C sous N₂ + RTA3 ce qui vient confirmer les limites de cette protection, déjà mises en évidence dans le chapitre 2. Les autres échantillons de l'étude ne présentaient pas de défauts majeurs à part en des points très localisés comme indiqués sur la Figure 95.a. Ces défauts localisés sont probablement dus à des points de faiblesse de la protection et ne remettent pas en question la capacité des protections à maintenir l'intégrité globale de la couche de GaN implantée suite au traitement d'activation.

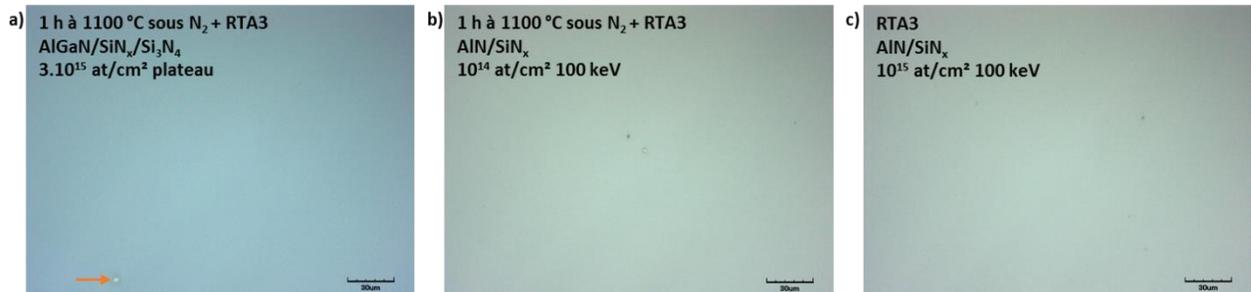


Figure 95: Images au microscope optique de la surface d'échantillons en fonction des conditions d'implantations, des protections et de recuit. L'échelle en bas de chaque image indique 30 μm.

La morphologie de surface des échantillons protégés par la protection AlN/SiN_x a été étudiée à l'échelle micrométrique par AFM. Pour une dose implantée inférieure à 10¹⁴ at/cm², aucune modification de la morphologie n'est constatée y compris lors des recuits les plus agressifs comme on peut le voir sur la Figure 96. Pour une dose de 10¹⁴ at/cm², on peut commencer à distinguer l'apparition de structures linéaires. Ces structures deviennent clairement visibles sur un échantillon implanté à 10¹⁵ at/cm² et soumis à RTA3. Il est probable qu'il s'agisse de défauts structuraux de type « cross hatch » liés au glissement de dislocations de type **a+c** le long du système 1/3<-1 -1 2 3>/{1 1 -2 -2} du GaN. Nous verrons que ces structures seront aussi observées lors d'un recuit laser. Une étude plus poussée a été menée sur ces échantillons et plus de détails concernant l'identification et l'origine de ces « cross hatch » seront présentés par la suite. Les mesures AFM montrées sur la Figure 96 mettent en évidence la dépendance de l'apparition de ces structures avec la dose implantée ce qui pourrait être lié à l'augmentation la contrainte appliquée par le procédé. On pourrait aussi suspecter qu'un effet chimique puisse jouer un rôle. En effet, dans une étude récente de Chen et al. [15] il est mis en évidence une diminution de l'énergie nécessaire au glissement de dislocation de type **a** et **c** dans le GaN avec une augmentation de la concentration de Mg. Ce point reste à éclaircir dans un travail futur.

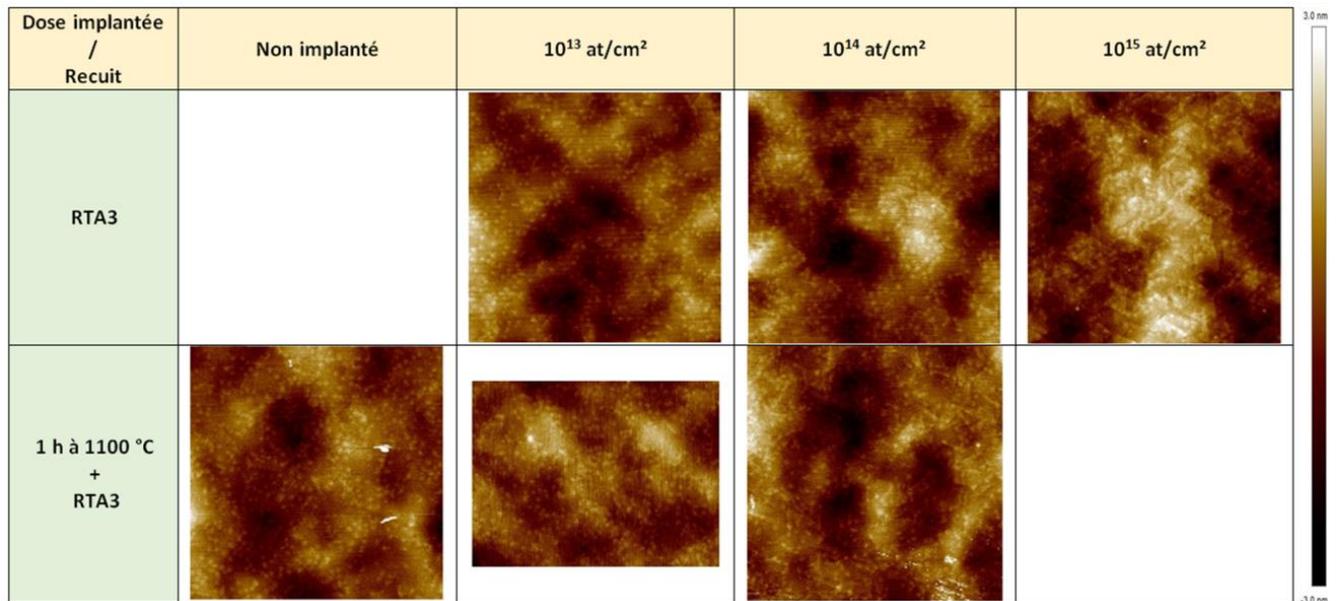


Figure 96: Mesures par AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de la surface d'échantillons protégés par l'empilement AlN/SiN_x en fonction du traitement thermique et de la dose de Mg implantée à 100 keV.

2.1.c Impact des recuits rapides sur l'endommagement du GaN implanté

La Figure 97 présente l'évolution du spectre XRD en fonction du procédé de recuit RTA et des conditions d'implantation. Comme vu au chapitre 3, l'implantation à 10^{13} at/cm² ne présente aucune modification du spectre et aucune déformation ou dégradation de la couche n'est observée suite aux différents traitements thermiques. Les spectres des échantillons implantés à 10^{14} at/m² témoignent d'une relaxation de la déformation induite par l'implantation pour l'ensemble des recuits testés y compris avec un cycle simple RTA à 1250 °C. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la température de stabilisation utilisée dans les cycles de recuit de 850 °C est supérieure aux températures pour lesquelles on avait pu obtenir une relaxation de la déformation dans le chapitre 3. Il faut cependant noter que cette fois, la durée totale du recuit est de l'ordre de quelques minutes seulement contre 1 h auparavant. Ce résultat témoigne donc que la cinétique de relaxation de la déformation est rapide, tout au plus quelques minutes, et ne nécessite donc pas forcément de recuit de longue durée (plusieurs dizaines de minutes). Les spectres XRD des échantillons implantés à 10^{15} at/cm² présentés en Figure 97.c illustrent également la rapidité de la relaxation la déformation induite par l'implantation. Les profils XRD après les différents RTA sont similaires et ne présentent qu'un léger épaulement résiduel. La combinaison avec un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ permet de réduire encore cet épaulement. La Figure 97.d présente le spectre XRD après recuit d'échantillons implantés en plateau avec une dose totale de $3 \cdot 10^{15}$ at/cm². La déformation résiduelle sur ce type d'échantillon, même après une combinaison recuit primaire/RTA, est beaucoup plus marquée avec un doublement de la largeur à mi-hauteur du pic de GaN passant de 0,03 ° à environ 0,058 ° et la persistance d'un épaulement. Cet élargissement du pic de GaN provient probablement de la variation locale du paramètre de maille suite à la diffusion et à l'intégration du Mg implanté sur une épaisseur de plusieurs centaines de nm.

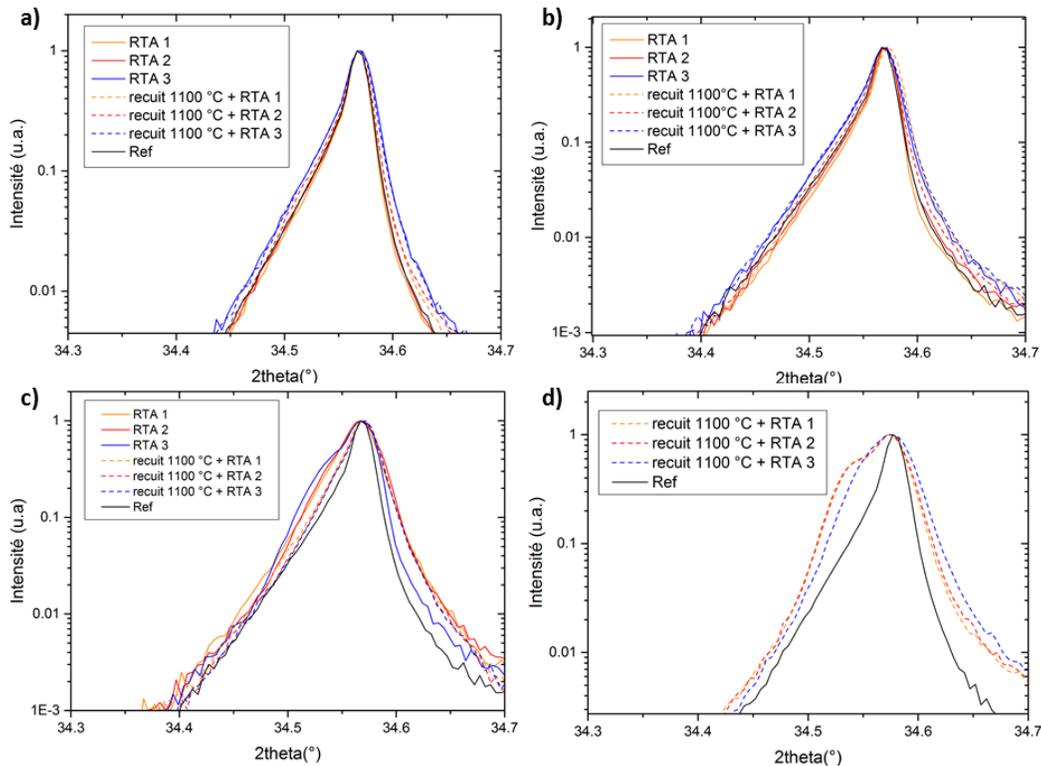


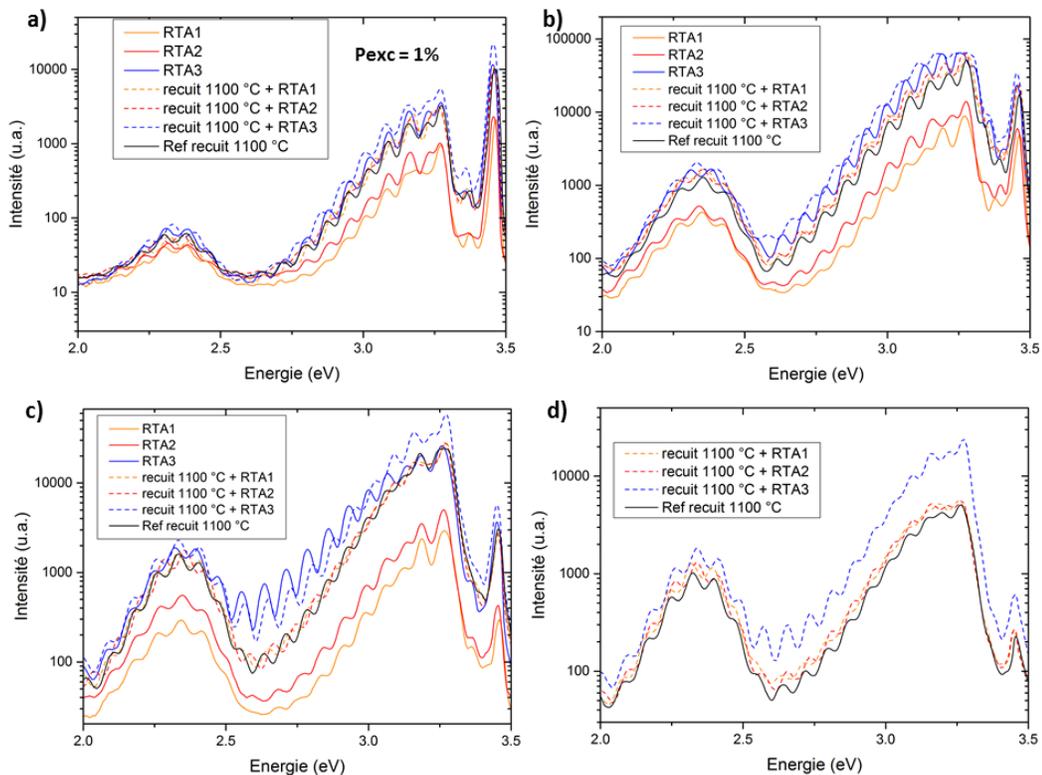
Figure 97: Evolution en fonction des conditions de recuit des spectres XRD autour de la réflexion de Bragg (0002) du GaN d'échantillons implantés à 100 keV avec des doses de Mg de a) 10^{13} , b) 10^{14} et c) 10^{15} at/cm² et d) implantés en plateau avec une dose totale de 3.10^{15} at/cm².

L'évolution des spectres de PL des différents échantillons présentée en Figure 98 met en évidence plusieurs tendances:

- Les RTA monocycles (courbes orange et rouge sur les figures) seuls permettent de retrouver une émission radiative caractéristique des échantillons implantés. Cependant l'intensité globale des spectres reste nettement inférieure, de quasiment un ordre de grandeur, par rapport à celle d'une référence recuite 1 h à 1100 °C sous N₂ et ce malgré un recuit à une température maximale plus importante. Cette observation vient souligner à nouveau la distinction entre les cinétiques de relaxation de la déformation observée par XRD (Figure 97) et celles liées à l'intégration du Mg dans la maille et à la correction des centres de recombinaisons non radiatives.
- La combinaison des RTA 1 et 2, avec un recuit primaire d'1 h à 1100 °C sous N₂ ne mettent pas en évidence de modification sensible de l'intensité des différentes bandes d'émission optique. Les durées de ces recuits à des températures au-dessus de 1200 °C ne sont donc pas suffisantes pour avoir un impact significatif sur l'intégration du Mg ou la correction des défauts observable par PL par rapport au recuit « conventionnel ».
- La comparaison des signaux de PL obtenus suite à RTA 3 et RTA 2, permet de se rendre compte qu'une répétition des cycles (menant à une augmentation de la durée cumulée à haute température) est particulièrement efficace pour favoriser les émissions radiatives des échantillons. Cette brusque augmentation de l'intensité du signal de PL avec le nombre de cycles

semble indiquer une cinétique rapide de correction des défauts et d'intégration du Mg dans la maille dans les premières minutes d'un recuit à haute température.

- Les spectres de PL des couches recuites par RTA3 et par un simple recuit primaire sont très similaires ce qui semble indiquer un impact comparable sur la luminescence. Au vu de la faible durée cumulée au-dessus de 1200 °C du RTA3 (2 min 40 s environ), la température maximale atteinte semble être le facteur déterminant de l'efficacité du budget thermique appliqué pour la correction des défauts induits par l'implantation.
- On constate que la combinaison du recuit primaire et du RTA 3 permet d'obtenir l'intensité lumineuse la plus forte (Figure 98.c,d). Cette observation est particulièrement notable pour les échantillons implantés à de fortes doses (1.10^{15} at/cm² en mono implantation et 3.10^{15} at/cm² en plateau). Cette augmentation est probablement due principalement à la correction de centres de recombinaisons non radiatives dans ces échantillons.



- **Figure 98:** Evolution en fonction des conditions de recuit des spectres de PL à 5 K d'échantillons implantés à 100 keV avec des doses de Mg de a) 10^{13} , b) 10^{14} et c) 10^{15} at/cm² et d) implantés en plateau avec une dose totale de 3.10^{15} at/cm². Le spectre de a) est donné pour une P_{exc} de 1% pour éviter une saturation du capteur.

On voit donc que l'utilisation d'un procédé de type RTA permet d'améliorer l'intégration du dopant dans la maille ainsi que de réduire la quantité de défaut non radiatifs tout en permettant aux couches implantées de supporter des recuits à très fortes températures. Au vu de l'amélioration de la qualité structurale et optique observée par XRD et PL après l'application d'un procédé de MCRTA (RTA3) seul, il

pourrait aussi être intéressant d'essayer de diminuer la température ou la durée du recuit primaire, voire de le supprimer complètement afin de limiter la diffusion du dopant. Une poursuite logique de cette étude serait bien sûr d'augmenter le nombre de cycle ou d'essayer d'effectuer des recuits continus afin d'étudier plus en détails les limites de stabilité des couches implantées.

2.2 Recuit laser

2.2.a *Présentation du procédé et des conditions expérimentales utilisées*

Le principe d'un recuit laser est d'exposer la surface d'un échantillon à un flash laser ayant une longueur d'onde absorbée par le matériau cible. Contrairement à un recuit classique, seule la surface de la cible connaît une importante montée en température localisée au niveau de la zone irradiée par le laser. En faisant varier la puissance du laser, il est donc possible de chauffer fortement les couches de surface d'un échantillon tout en maintenant les couches enfouies relativement "froides". Ce type de recuit est utilisé pour des applications de recristallisation ou d'activation de dopants dans les semi-conducteurs. Plus de détails sur les applications, variations et principes de ce type de recuit peuvent être trouvés dans le livre suivant [16].

Dans cette étude, les essais ont été réalisés avec des couches de GaN encapsulées par une couche de protection de type AlN/SiN_x. Avant de subir le recuit laser, l'échantillon a été implanté à 100 keV avec une dose de 10¹⁵ at/cm² en Mg et recuit 1 h à 1000 °C sous N₂. Le recuit laser a été effectué en utilisant un système LASSE LT3100 de marque SCREEN. Cet équipement est basé sur un laser excimer Xe-Cl de longueur d'onde 308 nm. Les durées de chaque flash était de 160 ns et dans le cas de recuits multi-pulses, la fréquence de répétition est fixée à 4 Hz afin de permettre au matériau de redescendre en température entre chaque irradiation. La zone traitée dans chaque cas est un carré de 15x15 mm² et la gamme de puissance d'énergie étudiée s'étend de 0,9 à 2,5 J/cm². Des simulations, présentées sur la Figure 99, indiquent que dans cette gamme, la température atteinte par le GaN en surface va de 900 à 2500 °C. Ces simulations ont été effectuées en utilisant le logiciel LIAB (Lasse Innovation Application Booster), disponible sur le bâti de recuit laser. Lorsque la surface du GaN atteint des températures de plus de 1000 °C suite au recuit laser, la surface du silicium est 500 °C moins chaude. On voit donc que théoriquement, en utilisant le recuit laser, il est possible d'amener les couches de surface à très haute température pour de courtes durées tout en limitant la température atteinte par les couches enterrées et par le substrat. Ceci est très intéressant pour notre structure car cela veut dire qu'il nous est potentiellement possible d'élever la couche de GaN à des températures supérieure à 1400 °C sans pour autant risquer de faire fondre le substrat silicium.

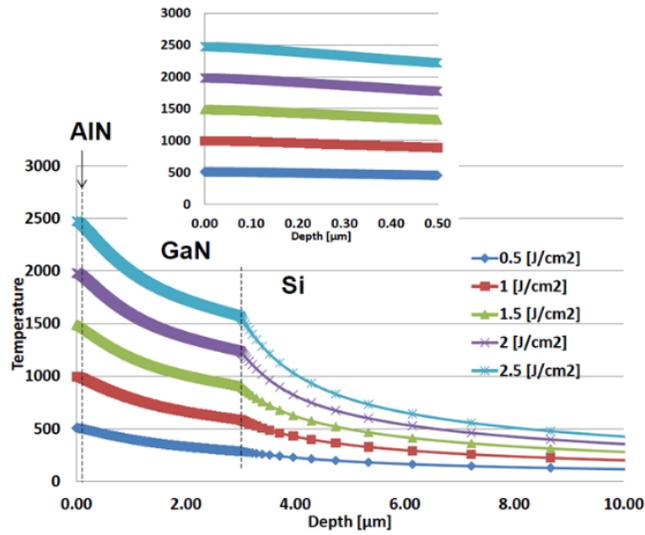


Figure 99: Simulation de la température atteinte par le GaN sous une irradiation laser excimer 308 nm à différentes puissances d'énergie. L'insert est un zoom sur les 500 premiers nm de la couche de GaN (crédit Benoit Mathieu).

2.2.b Etat de surface post recuit laser

Puissance / Nombre de flashes	1,1 J/cm ²	1,2 J/cm ²	1,3 J/cm ²	1,4 J/cm ²
1				
10				
100				

Figure 100: Images prises au microscope optique de la surface d'échantillons implanté à 100 keV avec une dose de 10^{15} at/cm² de Mg. Les échantillons ont été recuits 1 h à 1000 °C sous N₂ et ont ensuite subi un recuit laser. Le nombre de flashes et la puissance de chaque flash sont indiqués respectivement en ordonnée et en abscisse du tableau. La ligne blanche en bas de chaque image indique une échelle de 320 μm. Les pointillés blanc mettent en évidence certaine fissures.

Les images de microscopie optique de la Figure 100 donnent un aperçu de la surface de l'échantillon soumis à un recuit laser en fonction des conditions d'irradiation. La gamme de puissances d'excitation présentée se limite entre $1,1 \text{ J/cm}^2$ et $1,4 \text{ J/cm}^2$ car aucune modification de la surface des échantillons n'a été observée au microscope optique pour des puissances d'excitation inférieures. A l'inverse, la surface était complètement dégradée pour des puissances supérieures.

Après un flash à $1,1 \text{ J/cm}^2$, la surface est encore intacte et ne présente pas de modification particulière. Une augmentation de la puissance d'excitation amène à la formation de lignes de fractures macroscopique de densité croissante avant une dégradation progressive de l'état de la surface. Finalement à $1,4 \text{ J/cm}^2$, une couche d'apparence métallique se forme et correspond probablement à une exsudation de Ga suite à la dissociation du GaN.

Une augmentation du nombre de flashes à $1,1 \text{ J/cm}^2$ provoque l'apparition des mêmes lignes de fractures que celles observées après un flash unique à $1,2 \text{ J/cm}^2$. Cependant, aucune variation de l'état de surface n'est observée entre 10 et 100 flashes. La couche de GaN, même après fissuration de la couche de protection semble donc rester stable sous une irradiation de $1,1 \text{ J/cm}^2$. Pour des puissances d'excitation supérieures, l'augmentation du nombre de flashes provoque une importante dégradation de la surface et l'exsudation du Ga. Cet effet est particulièrement bien visible sur les échantillons irradiés à $1,2 \text{ J/cm}^2$. La Figure 101 montre un zoom de l'image de la surface des échantillons ayant subi 10 et 100 flashes. On y voit que le Ga semble avoir exsudé à partir des fissures ou il tend à coalescer après de multiples irradiations.

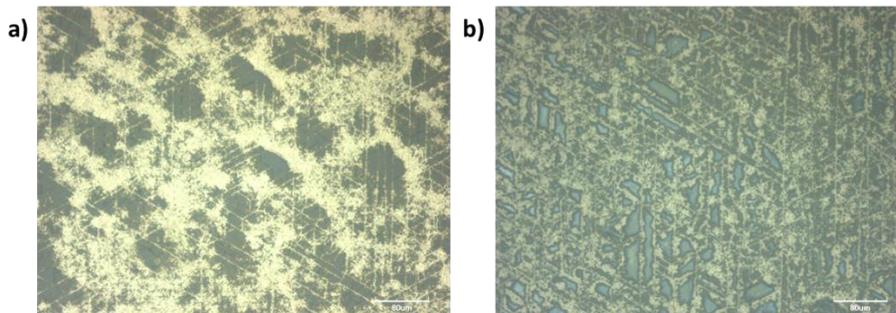


Figure 101: Zoom au microscope optique sur la surface d'échantillons de la Figure 100 ayant subi un recuit laser de a) 10 flashes et b) 100 flashes à $1,2 \text{ J}$. La ligne blanche en bas de chaque image indique une échelle de $80 \mu\text{m}$.

Les lignes de fractures traduisent une relaxation mécanique entre deux couches de l'empilement lors la brusque variation de température pendant le recuit laser. Des observations MEB-FIB en coupe des échantillons comme celle présentée en Figure 102 ont montré que les lignes de fractures pouvaient se propager très profondément dans l'empilement en allant jusqu'au substrat de silicium. Une telle extension en profondeur tend à exclure l'origine de la relaxation d'une différence de CTE au niveau de la couche de protection comme on a pu en avoir l'exemple dans le chapitre 2. Il est plus probable que les fractures se forment suite à la relaxation d'une couche plus épaisse de l'empilement de nitrure ou au niveau de l'interface avec le substrat de Si.

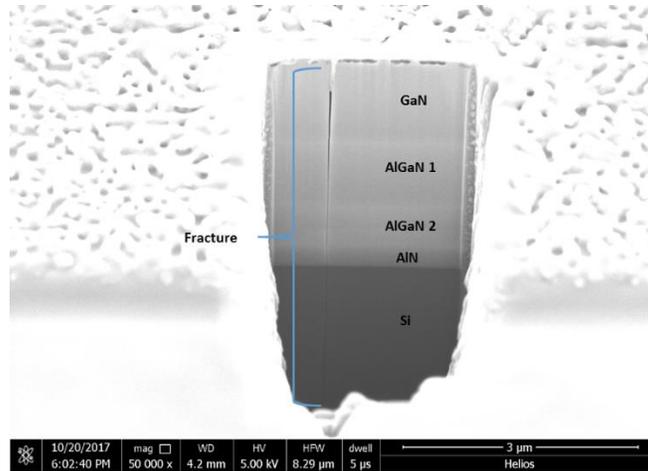


Figure 102: Images MEB d'une coupe FIB effectuée au niveau d'une fracture dans une zone ayant subi 1 flash de 1,4 J.

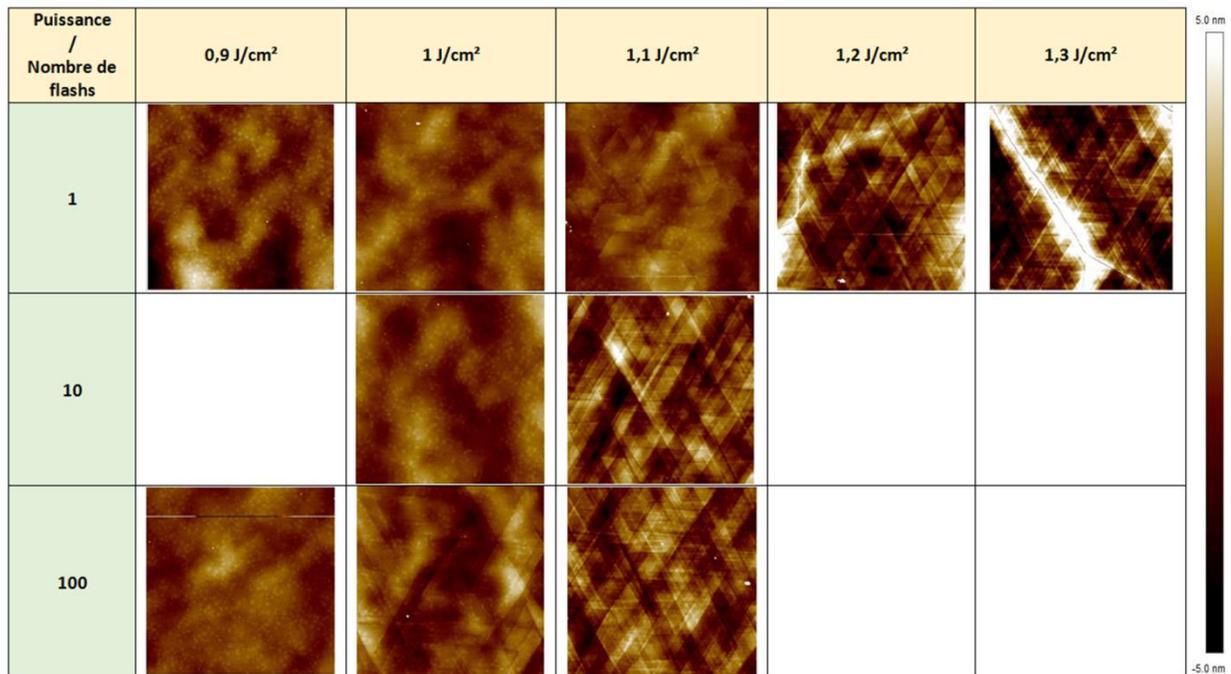


Figure 103: Images AFM 10x10 µm² de la surface d'échantillons implantés à 100 keV avec une dose de 10¹⁵ at/cm² de Mg. Les échantillons ont été recuits 1 h à 1000 °C sous N₂ et ont ensuite subi un recuit laser. Le nombre de flashes et la puissance de chaque flash sont indiqués respectivement en ordonnée et en abscisse du tableau.

L'observation de la surface des zones irradiées par AFM a permis de mettre en évidence la formation d'un autre type de structure suite au recuit laser. Comme on peut le voir sur la Figure 103, à partir de 100 flashes à 1 J/cm² ou 1 flash à 1,1 J/cm² la morphologie de la surface est modifiée par l'apparition de structures linéaires. Leur densité augmente drastiquement avec l'augmentation du nombre de flashes ou de la puissance d'excitation. Une légère rotation de l'échantillon pendant la mesure (Figure 104.a) permet de mettre clairement en évidence une organisation des structures selon trois

directions décalées de 60 ° les unes par rapport aux autres. Une mesure du profil de surface dans une direction parallèle à l'une de ces directions dévoile que cette structuration de la surface induit la formation de marche de 1 à 2 nm de haut. Ce type de formation pourrait correspondre à des structures de type "cross-hatch" qui apparaissent par exemple sur la surface de films SiGe [17] adaptées à une structure hexagonale. Les "cross-hatch patterns" se forment suite à une recombinaison de dislocations, de fautes d'empilement et à une évolution de la maille selon les plans de glissement du cristal concerné.

La transformée de Fourier de l'image AFM qui est présentée en Figure 104.b permet de visualiser les directions d'alignement des structures de défauts. On constate aussi que chaque branche est dédoublée. L'origine précise de ce dédoublement est encore à déterminer par une analyse en microscopie électronique en transmission. Il est possible qu'il provienne de l'interaction entre deux familles de dislocations ou alors de leurs dissociations.

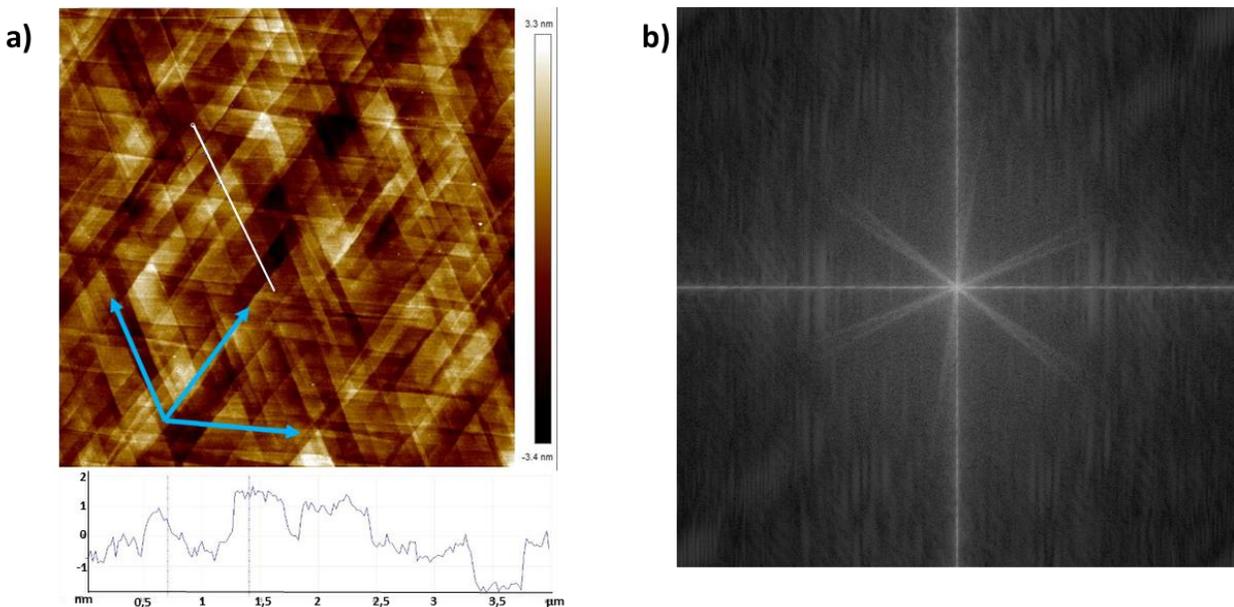


Figure 104: a) Image AFM 10x10 µm² et profil extrait de la mesure de la surface d'un échantillon implanté à 100 keV avec une dose de 10¹⁵ at/cm² de Mg et recuit 1 h à 1000 °C sous N₂. L'échantillon a subi un recuit laser de 1 flash à 1,2 J/cm² et l'image est inclinée afin de mieux distinguer les trois directions d'alignement des structures. b) image transformée de Fourier de l'image a).

Une observation MEB de la surface d'échantillon recuit avec un flash à une puissance d'excitation de 1,2 et 1,4 J/cm² est présentée par la Figure 105.a,b. On distingue clairement les structures observée en AFM sur la zone irradiée à 1,2 J/cm². Sur l'autre zone à la surface fortement dégradée, on distingue des alignements de défauts allongés dans les directions correspondantes à celles des structures. Une observation en coupe des échantillons ne révèle pas de modification particulière sur l'échantillon recuit à 1,2 J/cm² cependant sur la zone fortement irradiée, on constate que des cavités se sont formées dans la couche de GaN sous la couche de protection. Ces cavités sont profondes (> 50 nm) et peuvent être large de plusieurs centaines de nm. Notre hypothèse sur l'origine de ces cavités est que le décalage de l'ordre de 2 nm suite à la formation des structures observées en AFM provoque l'apparition de lignes de faiblesse au niveau de la protection AlN/SiN_x qui n'est épaisse, on le rappelle, que d'environ 14 nm. Lors d'une irradiation trop intense, la protection ne peut empêcher la dissociation

du GaN sous-jacent au niveau ces lignes de faiblesse et l'exsudation du Ga liquide ce qui amène à la formation des défauts et cavités de la Figure 105.b et d.

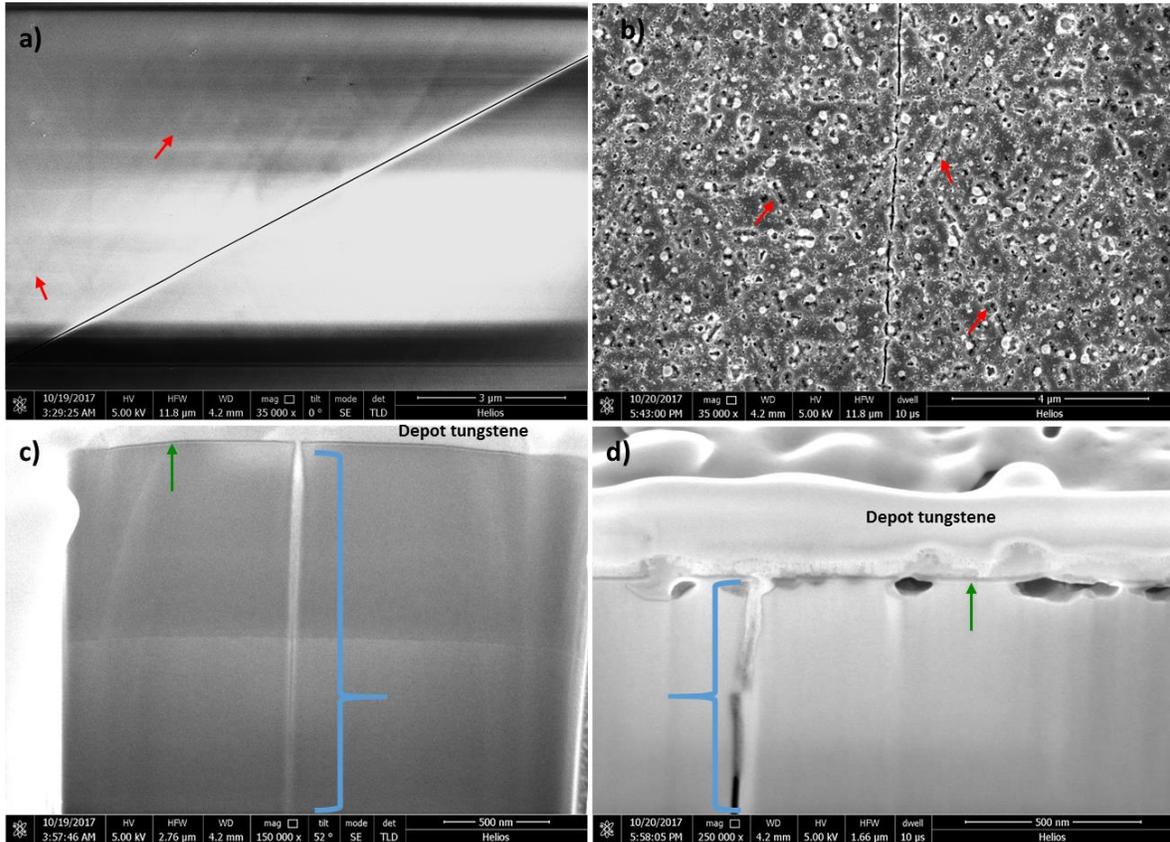


Figure 105: Image MEB de a),b) la surface et c),d) de coupes FIB au niveau des fissures macroscopiques (signalées par les accolades bleues) d'échantillon irradiés avec un flash d'une puissance d'excitation de a),c) 1,2 J/cm² et b),d) 1,4 J/cm². Les flèches rouges de a) et b) indiquent quelques exemples de ce qui peut être identifié comme correspondant aux structures microscopiques observée en AFM. Les flèches vertes de c) et d) pointent la couche de protection AlN/SiN_x.

2.2.c Discussion

Cette étude a montré que, dans nos conditions expérimentales, des recuits laser avec une puissance d'excitation au-dessus de 1 J/cm² engendrent des dégradations importantes de la couche de GaN. Si on se rapporte aux simulations présentées en Figure 99, cela veut dire que la couche de GaN n'est pas portée au-delà de 1000-1100 °C et il y a donc peu de chance d'obtenir une modification significative de l'état du magnésium implanté ou de l'endommagement de la couche. Cela est en accord avec les mesures de PL présentées sur la Figure 106 qui ne montre aucune modification significative du spectre même après une exposition à 100 flashes à 1 J/cm² ou 1 flash à 1,1 J/cm². La Figure 106 met même en évidence une diminution de l'intensité des bandes de PL pour les couches exposée à 10 et 100 flashes à 1,1 J/cm² ce qui indique une dégradation de la couche de GaN. Cette dégradation n'est pas surprenante puisque, comme on l'avait vu sur la Figure 100, les surfaces soumises à ces recuits avaient fissuré.

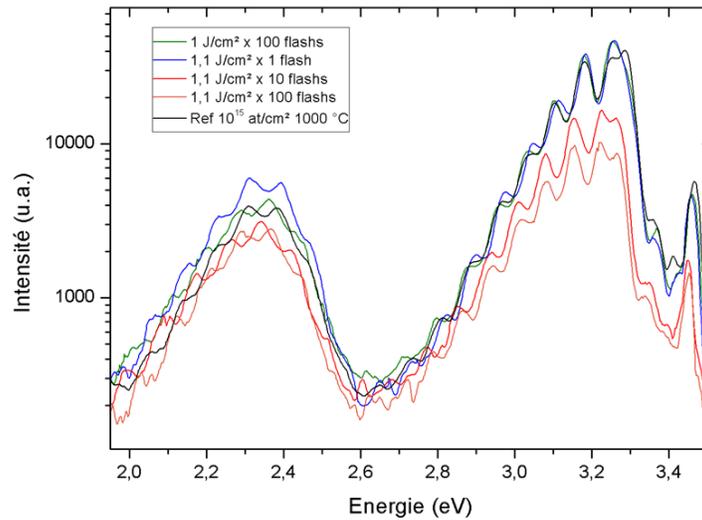


Figure 106: Spectre de PL à 5 K d'échantillons implantés avec une dose de Mg de 10^{15} at/cm² à 100 keV et recuit à 1000 °C après différents recuits laser.

Dans les conditions actuelles, le recuit laser dans nos conditions expérimentales ne semble donc pas adapté pour un recuit secondaire d'activation du Mg implanté à cause de deux phénomènes limitant la stabilité de la surface à haute puissance d'excitation:

- L'apparition de failles macroscopiques caractéristiques d'une relaxation mécanique.
- La formation d'une texturation de la surface probablement liée à la recombinaison de dislocations et/ou de fautes d'empilements qui se traduit par la formation de structure en marche semblables à des "cross-hatch patterns".

L'extension en profondeur des fissures macroscopiques tend à indiquer qu'elles se forment suite à une relaxation mécanique due à différence de CTE dans l'empilement. Comme on peut le voir sur la Figure 107, la comparaison de l'alignement de ces fractures et de l'orientation du cristal de GaN indique que les failles se propagent selon la famille de direction cristalline $\langle 1\ 1\ -2\ 0 \rangle$. Or, cette famille de direction correspond à l'intersection entre les plans de clivage du GaN, les plans $\{1\ -1\ 0\}$ et la surface (orthogonale à la direction c). Il est possible que le choc du recuit et le gradient soudain de température provoque cette relaxation par fracture de la couche de GaN.

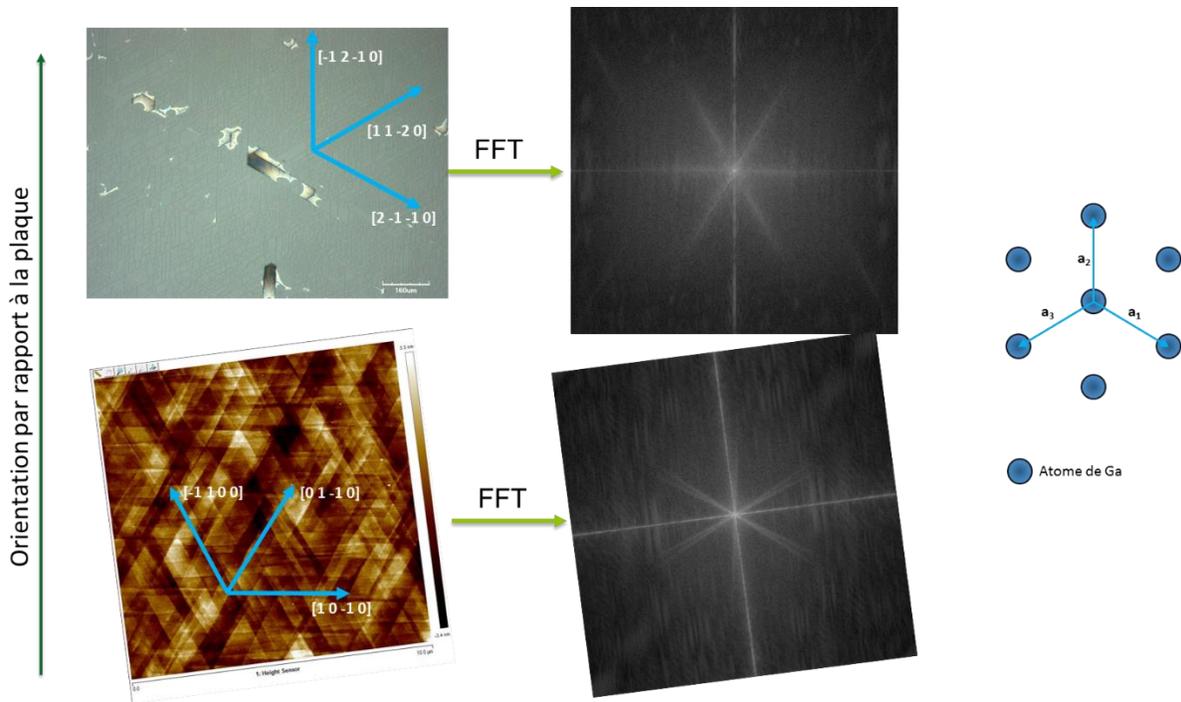


Figure 107: Comparaison des transformées de Fourier d'une image de microscopie optique d'une surface de GaN fracturée et d'une image AFM 10x10 μm^2 de la surface du GaN après recuit laser orientées par rapport au cristal de GaN.

En ce qui concerne les formations observées à l'AFM, leur origine reste encore incertaine. Si elles correspondent bien à une structure de type « cross-hatch », elles devraient correspondre à l'intersection entre les plans de glissement pour les dislocations du matériau et de la surface du GaN. Les structures semblent se propager dans les directions appartenant à la famille $\langle -1\ 1\ 0\ 0 \rangle$ par rapport à la maille du GaN. Ils pourraient alors s'agir des plans inclinés du type $\{1\ 1\ -2\ 2\}$ qui font partie des plans de glissement dans la maille hexagonale du GaN [18]. L'origine la plus probable de ces structures correspondrait donc au glissement de dislocations de type $\mathbf{a+c}$ selon le système $1/3\langle -1\ -1\ 2\ 3 \rangle / \{1\ 1\ -2\ -2\}$ qui est le système de glissement de dislocations le plus favorable et actif dans le GaN [19]. Néanmoins, à notre connaissance ce système de glissement n'a jamais été observé auparavant lors de recuits de couche de GaN. Des observations TEM dans le plan $(1\ 0\ -1\ 0)$ viennent soutenir ces hypothèses. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 108.a, elles révèlent de nombreuses bandes de dislocations dans le GaN. Ces dernières sont orientées selon une direction inclinée de 58° par rapport au plan (0001) ce qui correspond à l'angle attendu entre les plans $(1\ 1\ -2\ 2)$ et $(0\ 0\ 0\ 1)$ [19]. Le système de glissement proposé est donc bien actif dans nos échantillons. Des observations au niveau de l'interface entre le GaN et la première couche de buffer AlGaIn montrent une différence de l'orientation des dislocations dans le GaN et l'AlGaIn (Figure 108.b). On peut donc faire l'hypothèse que le recuit laser apporte au système cristallin une énergie suffisante pour induire le glissement de dislocations de type $\mathbf{a+c}$ selon le système $1/3\langle -1\ -1\ 2\ 3 \rangle / \{1\ 1\ -2\ -2\}$ dans la couche de GaN depuis l'interface avec l'AlGaIn jusqu'à leur interaction avec la surface.

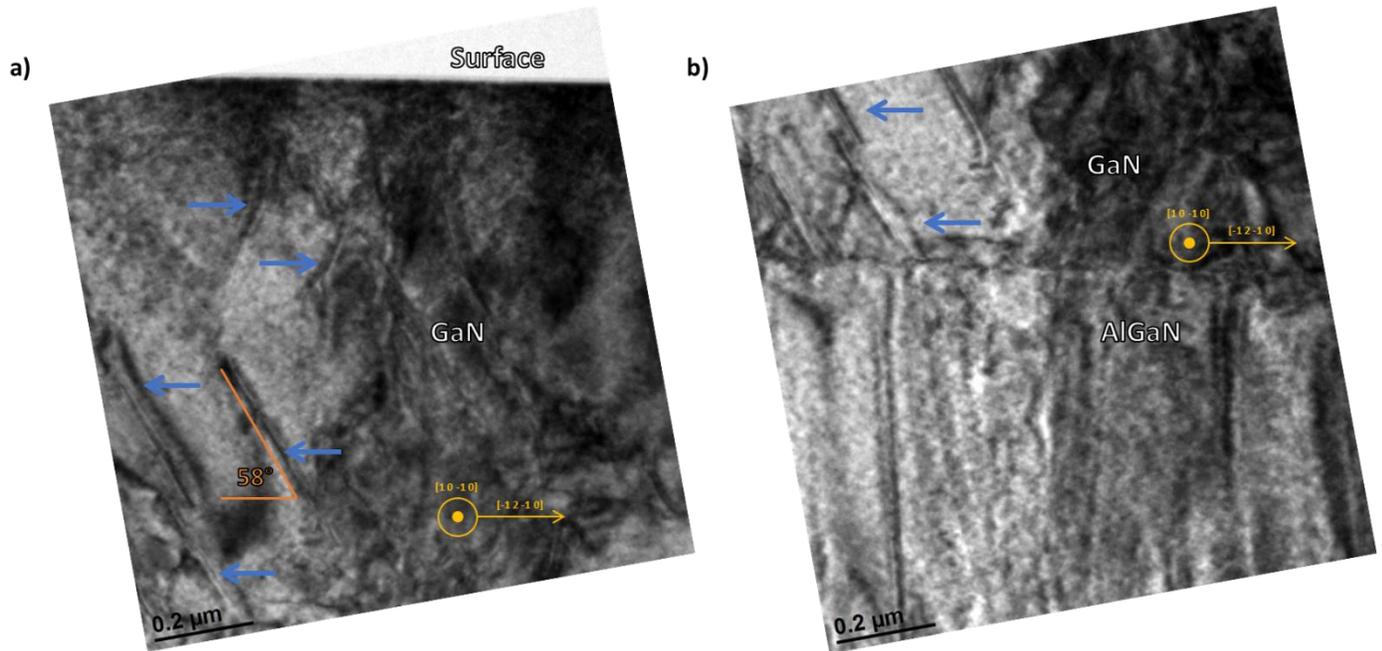


Figure 108: Observations TEM dans le plan (1 0 -1 0) d'échantillons implanté avec une dose de 10^{15} at/cm² de Mg et recuit par la combinaison d'un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ et d'un recuit laser de 1 flash à 1,2 J/cm². a) Image prise en surface de l'échantillon et b) image prise à l'interface entre le GaN et la première couche tapon d'AlGaN. Les flèches bleues indiquent les probables dislocations **a+c**. Les repères jaunes sont orientés par rapport aux directions indiquées dans la Figure 107.

On voit donc que le recuit laser semble fournir une énergie suffisante pour induire le glissement de dislocations depuis l'interface avec les couches tampon jusqu'à la surface du GaN. Ce phénomène induit la formation de « cross-hatch » et ce sont probablement les mêmes structures qui ont pu être observées sur les échantillons recuits par RTA. La corrélation éventuelle entre l'augmentation de la dose de Mg implanté et l'apparition de ces « cross hatches » pourrait être validée par un traitement laser d'échantillons implantés à différentes doses. Cela n'a cependant pas pu être finalisé pendant ce travail de thèse.

Bien que sur le papier, le recuit laser présente des caractéristiques potentiellement très intéressantes pour l'activation du Mg implanté, nos résultats montrent que de nombreuses études et des adaptations importantes du procédé sont nécessaires pour pouvoir utiliser cette technologie. La puissance d'excitation limite à laquelle la couche irradiée reste stable doit être augmentée et cette limite de stabilité pendant le traitement ne semble pas directement dépendre du procédé d'implantation mais plutôt de l'empilement des couches de nitrures sur Si et/ou de la couche de protection. Des améliorations doivent donc être explorées afin de limiter la formation de fractures de relaxation et la décomposition de la surface de la couche de GaN. L'utilisation d'une protection plus épaisse en rajoutant une couche de Si₃N₄ LPCVD pourrait peut-être aider à prévenir ce type de dégradation. Il faut aussi mieux comprendre l'impact du glissement des dislocations observé pendant le recuit sur les propriétés de la couche et la répartition du dopant. Enfin il faudra aussi vérifier l'impact de ce type de recuit pour d'autres doses et sans le recuit primaire afin de mieux évaluer son effet sur l'activation du dopant et la correction de la maille.

2.3 Micro-onde

2.3.a Présentation du recuit

Le recuit micro-onde se base sur l'exposition des échantillons à un rayonnement incident d'onde électromagnétique de longueur d'onde de l'ordre du millimètre. L'énergie de ces ondes est plus faible ($h\nu \approx 10^{-3}$ eV) que celle du laser de l'étude précédente, mais les rampes de montée en température peuvent encore atteindre plusieurs centaines de degrés par seconde [20], [21]. D'autre part, ce recuit permet une chauffe plus uniforme car l'énergie est absorbée directement dans le volume de la plaque et évite ainsi l'apparition d'un gradient de température important. Plus de détails sur la description de ce type de recuit peuvent être trouvés dans les références [20], [22]

Le recuit micro-onde de couches implantées reste une piste relativement nouvelle et peu explorée pour l'activation de dopant dans le GaN. Les études portant sur l'activation du Mg sont rares et aucune ne rapporte la formation de couche actives électriquement après implantation [21], [23]. Afin d'explorer cette piste, nous avons pris contact avec l'entreprise DSG Technologies pour effectuer des tests de recuit micro-onde sur leur équipement AXOM. C'est le seul équipement actuellement en développement pour application en microélectronique basé sur un chauffage par micro-ondes. Le Tableau 18 présente les différents recuits effectués par notre partenaire ainsi que quelques conditions expérimentales. La complexité de ce type de recuit est qu'il est difficile d'avoir une idée précise de la température à laquelle est porté l'échantillon qui est très différente de celle de la chambre environnante. Pour ces tests, nous avons utilisé la puissance maximale de l'équipement qui est de 2500 W. Deux temps de recuit et deux atmosphères ont été testés qui d'après, l'équipementier, devrait conduire à des très hautes températures ($> 1000^\circ\text{C}$) dans la zone implantée. Les échantillons recuits étaient protégés par l'encapsulation AlN/SiN_x et ont été implantés à 100 keV avec des doses de Mg de 10^{14} et 10^{15} at/cm².

Dénomination	Durée de traitement	Température dans la chambre	Atmosphère de recuit
MW1	300 s	430 °C	N ₂
MW2	300 s	430 °C	Air ambient
MW3	600 s	430 °C	Air ambient

Tableau 18: Conditions de recuits micro-onde effectués par l'entreprise DSG.

2.3.b Caractérisation des échantillons

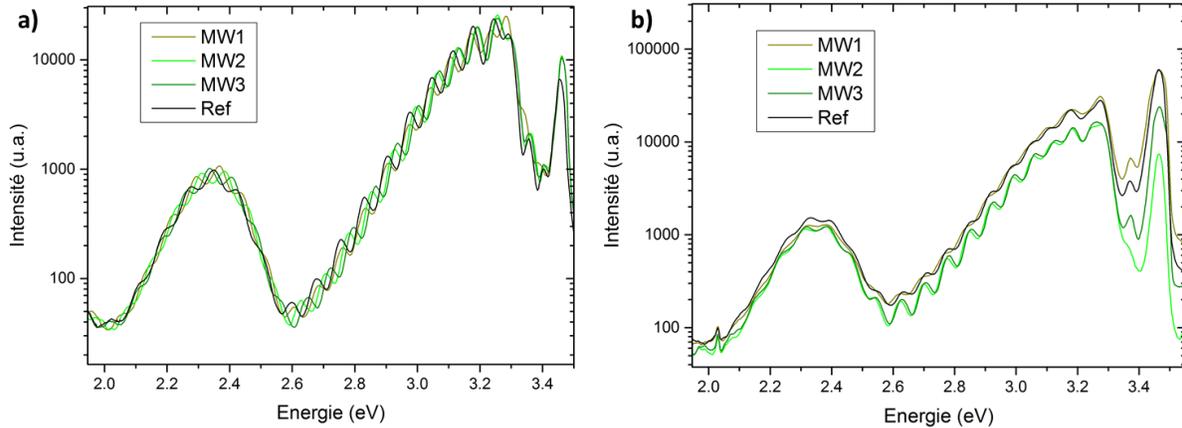


Figure 109: Spectres de PL à 5 K d'échantillons implantés à a) 10^{14} at/cm² et b) 10^{15} at/cm² recuits 1 h à 1100 °C sous N₂ et ayant subi les recuits micro-ondes du Tableau 18.

La Figure 109 présente les spectres de PL d'échantillons ayant été recuits en deux étapes : un recuit primaire d'1 h à 1100 °C sous N₂ puis le recuit micro-ondes. Les échantillons implantés à 10^{14} at/cm² ne mettent pas en évidence d'évolution significative du spectre par rapport à la référence à part une légère augmentation de l'intensité de la bande NBE. L'analyse des spectres des échantillons implantés avec une dose de 10^{15} at/cm² semble indiquer une dégradation des échantillons recuit sous air ambiant avec une diminution de l'intensité du signal. Cette observation n'est pas complètement comprise pour le moment. L'addition des différents recuits micro-ondes au procédé de recuit des échantillons ne semble donc pas permettre d'amélioration significative de l'intégration du Mg dans la maille.

La Figure 110 présente les spectres XRD et PL d'échantillons ayant été soumis seulement aux différents recuits micro-ondes après implantation. Les spectres ne montrent pas de différences majeures les uns par rapport aux autres. Leurs intensités sont plus faibles de plusieurs ordres de grandeur par rapport à celles d'échantillons ayant été soumis à un recuit primaire ce qui témoigne d'une moins bonne correction des centres de recombinaisons non radiatives. La comparaison avec des spectres d'échantillons de référence recuits à différents paliers de températures permet d'établir une équivalence des traitements micro-ondes avec un recuit d'1 h à 700 °C sous N₂. Concernant les mesures XRD, les échantillons implantés avec une dose de 10^{14} at/cm² montrent une relaxation de la déformation. Ce n'est pas le cas pour les échantillons implantés à 10^{15} at/cm² pour lesquels on observe une forte similarité des profils des échantillons recuits micro-ondes avec celui d'un échantillon de référence recuit 1 h à 700 °C sous N₂.

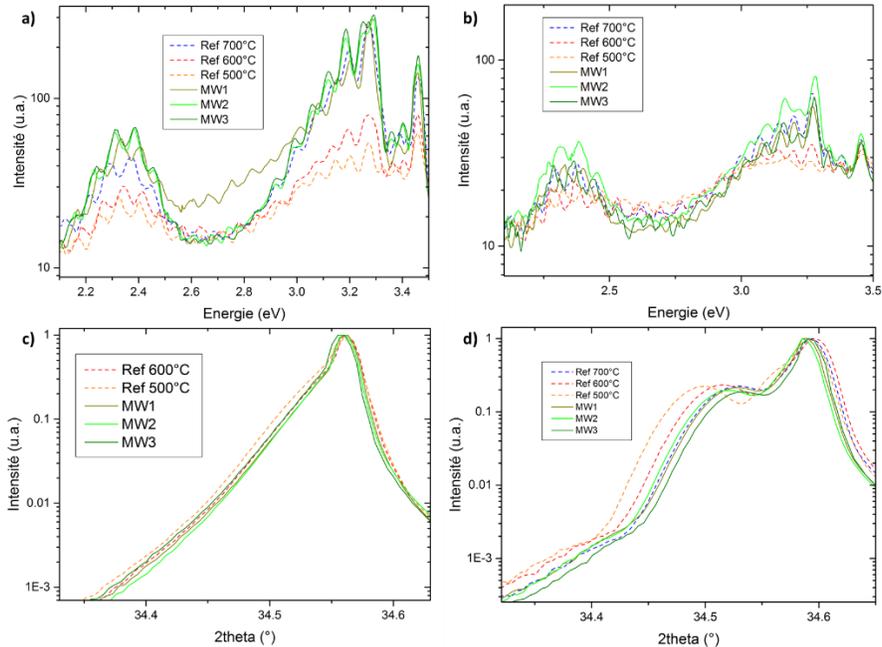


Figure 110: a), b) Spectres de PL mesurés à 5 K et c), d) spectre XRD autour de la réflexion de Bragg (0002) du GaN d'échantillons implantés avec une dose de a),c) 10^{14} at/cm² et b),d) 10^{15} at/cm² de Mg. Les spectres d'échantillons implantés aux mêmes doses et recuits 1 h aux températures indiqués sont ajoutés à titre de comparaison.

Les mesures semblent indiquer que l'effet d'un recuit micro-ondes sur les échantillons implantés est similaire à celui d'un recuit d'1 h à 700 °C sous N₂ ce qui explique le peu d'évolution observée de la signature en photoluminescence des échantillons ayant eu la combinaison recuit primaire + recuit micro-ondes. Ce procédé semble donc le moins prometteur des recuits secondaires étudiés dans ce travail. Il faut cependant noter qu'il est encore en plein développement et que de nombreux paramètres auxquels nous n'avons pas eu accès dépendent de la machine utilisée pour le recuit. Il se peut donc qu'il existe des variantes de choix de longueur d'onde du rayonnement ou de la puissance du réacteur pouvant amener à un point de fonctionnement plus efficace pour traiter ce type d'échantillons.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré plusieurs pistes pour améliorer les propriétés des couches implantées Mg dans l'optique de favoriser son activation. Concernant l'optimisation du procédé d'implantation, si l'alternance implantation/recuit d'activation n'a pas semblé mener à des résultats très concluants, la co-implantation et l'implantation canalisée ont permis d'ouvrir des pistes de réflexion intéressantes. La co-implantation Mg/N est une piste très prometteuse à explorer car on a pu mettre en évidence une diminution de la quantité de V_(N) post recuit d'activation et donc une réduction probable de la compensation du Mg_(Ga) activé. Le rajout d'une implantation d'H n'a apparemment pas permis d'améliorer l'intégration du dopant dans la maille ni d'amener à une réduction des V_(N) ou des centres non radiatifs. L'intérêt de cette implantation n'est pas à exclure mais elle demandera une meilleure

compréhension du procédé d'activation et probablement une adaptation des recuits d'activation (plus basse température initiale pour permettre une réorganisation de la maille tout en évitant une expulsion précoce du H). L'implantation canalisée peut sembler intéressante puisqu'elle induit une déformation de la couche inférieure au procédé d'implantation standard. Néanmoins, on a mis en évidence deux limitations technologiques de cette approche : la perte du contrôle du profil du dopant après implantation et l'impact des couches de protection qui réduisent fortement l'effet recherché.

Des procédés d'activation secondaires ont aussi été envisagés. Le recuit micro-onde, dans les conditions opératoires accessibles, n'a pas permis d'améliorer l'activation du dopant ou la guérison du cristal. Les recuits lasers n'ont pour le moment pas non plus mis en évidence d'amélioration nette de l'activation. Au contraire, une dégradation de la couche de GaN est induite lorsqu'on augmente la puissance d'excitation. Cette étude a aussi permis de mettre en évidence un mécanisme de glissement des dislocations suite au recuit à forte puissance d'excitation. Ce mécanisme a aussi été mis en évidence suite aux recuits RTA et il semble influencé par la dose de Mg implantée. Ce mécanisme pourrait être propre au traitement de GaN sur substrat Si car il semble provenir de l'interface entre le GaN et la couche tampon. L'impact de ces glissements sur les propriétés électriques ou la répartition du dopant est pour le moment incertain. Ces premiers résultats sont donc peu encourageants et des développements technologiques supplémentaires doivent être envisagés pour appliquer le recuit laser au traitement d'activation de couches implantées de GaN sur Si.

Les recuits RTA et MCRTA ont permis de mettre en évidence plusieurs résultats intéressants. La relaxation de la déformation du matériau, des centres de recombinaisons non radiatives et l'activation du dopant semblent pouvoir être réalisés par des traitements thermiques moins lourds. En effet, l'application de recuits RTA sans traitement « conventionnel » permettent de favoriser les émissions PL ainsi que de réduire la déformation de la couche induite par l'implantation. La comparaison entre un recuit conventionnel long, des recuits RTA monocycles et un traitement de MCRTA semblent indiquer que la durée de recuit, tant qu'elle reste de l'ordre de quelques minutes, est un paramètre secondaire du procédé d'activation. La température maximale atteinte possède, au contraire, une influence majeure sur l'activation du dopant. Ce constat permet d'envisager une optimisation du traitement thermique d'activation par la réduction de la température ou la suppression du recuit primaire à condition que les protections permettent aux couches implantées de supporter le RTA ou le MCRTA au-delà de 1200 °C. L'utilisation de tels procédés pourrait ainsi partiellement palier au risque de diffusion du Mg mis en évidence dans le chapitre 3.

Références

- [1] T. Yamamoto et H. Katayama-Yoshida, « Materials Design for the Fabrication of Low-Resistivity p-Type GaN Using a Codoping Method », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, n° Part 2, No. 2B, p. L180-L183, 1997.
- [2] S. J. Pearton, C. B. Vartuli, J. C. Zolper, C. Yuan, et R. A. Stall, « Ion implantation doping and isolation of GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, n° 10, p. 1435-1437, 1995.

- [3] D. G. Kent, M. E. Overberg, et S. J. Pearton, « Co-implantation of Be+O and Mg+O into GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 8, p. 3750-3753, 2001.
- [4] K. T. Liu, Y. K. Su, S. J. Chang, et Y. Horikoshi, « Magnesium/nitrogen and beryllium/nitrogen coimplantation into GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 7, p. 073702, 2005.
- [5] T. Narita, K. Kataoka, M. Kanechika, T. Kachi, et T. Uesugi, « Ion implantation technique for conductivity control of GaN », p. 87-90, 2017.
- [6] J. Nord, K. Nordlund, B. Pipeleers, et A. Vantomme, « Implantation angle dependence of ion irradiation damage in GaN », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 105, n° 1-3, p. 111-113, déc. 2003.
- [7] B. Pipeleers, S. M. Hogg, et A. Vantomme, « Defect accumulation during channeled erbium implantation into GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 12, p. 123504, déc. 2005.
- [8] A. Wenzel, H. Karl, C. Liu, et B. Rauschenbach, « Distribution of Ion Implanted Dopants in Gallium Nitride », p. 4, 2000.
- [9] A. Suvkhanov *et al.*, « Doping of GaN by Ion Implantation: Does it Work? », *MRS Proc.*, vol. 512, 1998.
- [10] I. O. Usov, D. Koleske, et K. E. Sickafus, « Ion implantation damage recovery in GaN », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 267, n° 17, p. 2962-2964, 2009.
- [11] B. N. Feigelson *et al.*, « Multicycle rapid thermal annealing technique and its application for the electrical activation of Mg implanted in GaN », *J. Cryst. Growth*, vol. 350, n° 1, p. 21-26, 2012.
- [12] S. R. Aid, T. Uneme, N. Wakabayashi, K. Yamazaki, A. Uedono, et S. Matsumoto, « Carrier activation in Mg implanted GaN by short wavelength Nd:YAG laser thermal annealing », *Phys. Status Solidi A*, p. 1700225, 2017.
- [13] T. Niwa, T. Fujii, et T. Oka, « High carrier activation of Mg ion-implanted GaN by conventional rapid thermal annealing », *Appl. Phys. Express*, vol. 10, n° 9, p. 091002, 2017.
- [14] T. J. Anderson *et al.*, « Activation of Mg implanted in GaN by multicycle rapid thermal annealing », *Electron. Lett.*, vol. 50, n° 3, p. 197-198, 2014.
- [15] C. Chen, F. Meng, et J. Song, « Effects of Mg and Al doping on dislocation slips in GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 119, n° 6, p. 064302, févr. 2016.
- [16] W. Skorupa et H. Schmidt, *Subsecond Annealing of Advanced Materials*. 2014.
- [17] H. Chen *et al.*, « Crosshatching on a SiGe film grown on a Si(001) substrate studied by Raman mapping and atomic force microscopy », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 23, 2002.
- [18] J.-M. Bethoux, « Relaxation des contraintes dans les hétérostructures épaisses (Al,Ga)N : une piste originale pour la réalisation de diodes électroluminescentes à cavité résonante », 2004.
- [19] J. A. Floro, D. M. Follstaedt, P. Provencio, S. J. Hearne, et S. R. Lee, « Misfit dislocation formation in the AlGaIn/GaN heterointerface », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 12, p. 7087-7094, 2004.
- [20] J. M. Kowalski, J. E. Kowalski, et B. Lojek, « Microwave Annealing for Low Temperature Activation of As in Si », p. 51-56, 2007.
- [21] S. G. Sundaresan *et al.*, « Characteristics of in situ Mg-doped GaN epilayers subjected to ultra-high-temperature microwave annealing using protective caps », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 22, n° 10, p. 1151-1156, 2007.
- [22] B. Lojek, « Low temperature microwave annealing of S/D », p. 201-209, 2008.
- [23] G. S. Aluri *et al.*, « Microwave annealing of Mg-implanted and in situ Be-doped GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 8, p. 083103, 2010.

Chapitre 5 : Vers la caractérisation électrique de couches de GaN dopées par implantation

La mise en évidence d'une activation électrique de Mg implanté était un des objectifs les plus ambitieux de ce travail de recherche. Il se trouve que la caractérisation électrique de couches dopées de GaN par des méthodes simples communément utilisées pour les technologies silicium n'est pas non plus une tâche aisée. Nous avons donc cherché dans un premier temps à évaluer et/ou adapter différentes méthodes de caractérisation électrique disponibles au CEA-LETI pour étudier l'activation des dopants : en particulier, la mesure de profil C-V par gravure électrochimique (ECVP pour l'anglais « Electrochemical C-V Profiling »), les mesures de résistance carré R_{sh} et des mesures par effet Hall. Devant la difficulté à obtenir des couches de GaN dopées p par implantation ionique, nous décidés de tester ces procédés sur des échantillons pour lesquels l'activation est avérée : des échantillons dopés n par implantation de Si et des échantillons dopés p en Mg lors de la croissance épitaxiale. Ce chapitre va ainsi présenter les différentes méthodes de caractérisation utilisées et les mesures des propriétés électriques des couches obtenues.

1 Description des méthodes de caractérisation utilisées

1.1 Profil de mesure C-V par gravure électrochimique

La mesure ECVP est une technique qui permet de mesurer un profil de concentration des porteurs de charges activés dans un semi-conducteur, en fonction de la profondeur [1]. C'est une gravure par dissolution électrolytique du semi-conducteur dopé entre chaque mesure qui permet d'obtenir un profil en profondeur. L'électrolyte utilisé dans notre cas est le KOH. Une cellule de mesure typique d'ECVP est présentée en Figure 111. Pour effectuer la mesure, on utilise un contact Schottky électrolyte/semi-conducteur pour créer une zone de déplétion agissant comme une capacité. La mesure de cette dernière en fonction de la tension appliquée permet de remonter aux accepteurs ou donneurs ionisés en utilisant la formule suivante :

$$N_s = \frac{1}{q\epsilon_0\epsilon_r A^2} \times \frac{C^3}{dC/dV} \quad (1.1.1)$$

avec N_s la concentration de porteurs de charge, q la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité de l'espace libre, ϵ_r la permittivité relative du semi-conducteur, A la surface de contact (correspondant ici à la

surface de gravure) et C la capacitance de la jonction de déplétion. C et dC/dV sont obtenus pendant la mesure.

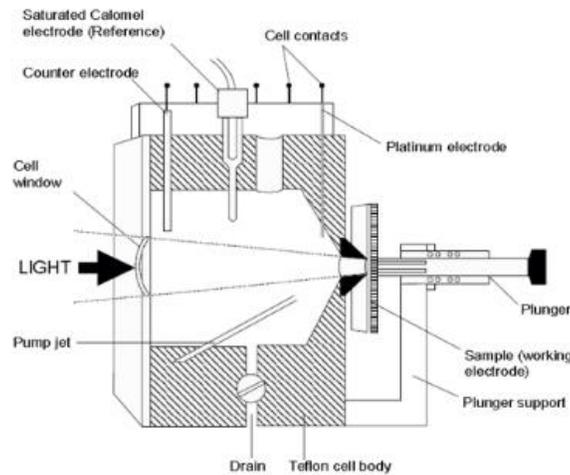


Figure 111: Cellule ECVP (crédit Probion: <https://www.probion.fr/en/tutorials/ecvp/ecvprofiling.html>)

1.2 Mesures 4 pointes

Afin de caractériser les couches dopées de nos échantillons, nous avons aussi réalisé des mesures 4 pointes. Ces méthodes de mesures ont été adaptées à la caractérisation d'empilements de nitrures AlGaN/GaN dans le cadre des travaux de J. Lehmann [2] et de I. Nifa [3]. Elles nécessitent la création d'un chemin de conduction entre la couche dopée et les électrodes ce qui peut être réalisé en utilisant un procédé de claquage à forte tension [2], [4]. Cette méthode peut ainsi par exemple permettre d'effectuer des mesures en s'affranchissant du dépôt de contacts métalliques [5]. Nous avons été amenés à mesurer deux caractéristiques électriques de nos couches dopées, le R_{sh} (La résistance de couche en Ω/\square) par mesure colinéaire ou Van der Pauw et N_s (la densité de porteur de charge en cm^{-2}) par effet Hall. Les mesures ont été faites sur un bâti 4 pointes de marque SIAM. Nous allons ici rapidement présenter chaque méthode de mesure. Les détails expérimentaux et théoriques de ces méthodes de mesures peuvent être trouvés dans les références [2] et [3].

1.2.a Mesure colinéaire

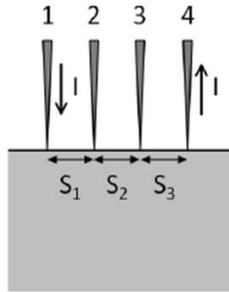


Figure 112: Dispositif de mesure colinéaire du R_{sh} [2].

La mesure colinéaire du R_{sh} se base sur un dispositif de mesures de tension dans un demi-plan infini à quatre électrodes comme on peut le voir sur la Figure 112. Le courant I est injecté dans l'électrode 1 et extrait par l'électrode 4. Le courant est maintenu nul dans les électrodes 2 et 3 et c'est sur ces dernières que l'on va effectuer la mesure de la tension $V(I)$. Si les électrodes sont séparées par la même distance, c'est-à-dire $S_1=S_2=S_3=s$, on montre que l'on peut obtenir une expression de la résistivité r de la couche [2]:

$$r = \frac{V(I)}{I} 2sF\pi \quad (1.2.a.1)$$

avec F un facteur de correction qui peut être exprimé dans la mesure de la résistivité d'une couche mince d'épaisseur d par la formule [2] :

$$F = \frac{\frac{d}{s}}{2\ln(2)} \quad (1.2.a.2)$$

en combinant ces deux expressions, on a donc

$$R_{sh} = \frac{r}{d} = \frac{V(I)}{I} \frac{\pi}{\ln(2)} \quad (1.2.a.3)$$

1.2.b Mesure Van der Pauw et effet hall

Van der Pauw a proposé une méthode de caractérisation électrique permettant d'extraire avec un même dispositif de mesure le R_{sh} et le N_s d'un échantillon de forme quelconque [6]. Il faut pour cela que plusieurs conditions soient réunies :

- L'échantillon est plat et de même épaisseur en tout point
- L'échantillon n'a pas de trou isolé
- L'échantillon est homogène et isotrope
- Les contacts sont situés sur les bords de l'échantillon
- L'aire de contact doit être au moins inférieure d'un ordre de grandeur à l'aire de l'échantillon

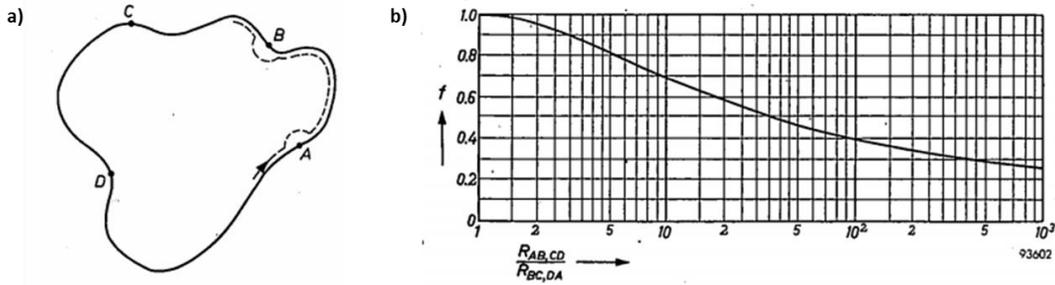


Figure 113: a) exemple d'échantillon de forme arbitraire et b) loi d'évolution du facteur de forme f en fonction du rapport $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ [6].

Dans ces conditions, et en prenant par exemple l'échantillon présenté en Figure 113.a, on peut alors exprimer la résistivité de l'échantillon par la formule suivante [6]:

$$r = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \left(\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right) \cdot f \quad (1.2.b.1)$$

avec d l'épaisseur de la couche, $R_{AB,CD}$ ($R_{BC,DA}$) la résistance correspondant à la différence de potentiel $V_D - V_C$ ($V_A - V_B$) entre les contacts D et C (D et A) par unité du courant imposée à travers les contacts A et B (B et C) et f un facteur de forme dépendant du rapport $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ selon la loi présentée en Figure 113.b.

Dans notre étude, nous avons appliqué cette méthode en gravant des structures carrées avec une pointe diamant sur nos échantillons avant d'effectuer la mesure selon les deux configurations présentées en Figure 114. Dans le cas présenté sur la Figure 114.a, on injecte un courant I dans l'électrode 1 et on l'extrait par l'électrode 2 tout en maintenant un courant nul aux électrodes 3 et 4 où on mesure la différence de potentiel V_{34} ce qui donne accès à $R_A = V_{34}/I$. R_B est obtenue selon la même méthode en utilisant la configuration présentée en Figure 114.b.

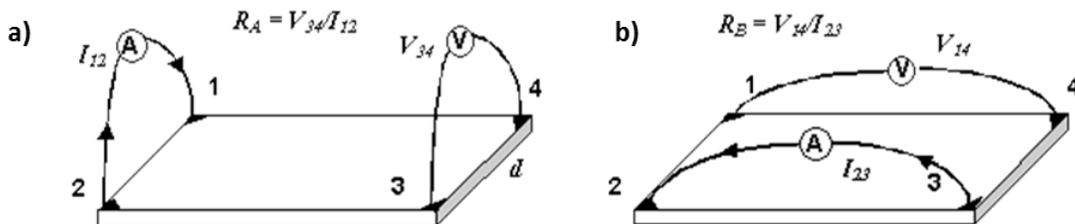


Figure 114: Configurations des mesures effectuées pour la caractérisation Van der Pauw des couches dopées(extrait de [7]).

Nous avons ensuite calculé le R_{sh} par la formule :

$$R_{sh} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) \cdot f \quad (1.2.b.2)$$

On notera que dans notre étude, des contacts métalliques ont été ajoutés par évaporation pour faciliter la mesure Van der Pauw et l'isolation a été faite par une gravure manuelle à la pointe diamant. Les résultats de R_{sh} obtenus par mesure Van der Pauw ont été comparés à des mesures de R_{sh} colinéaires afin de valider la fiabilité des résultats présentés.

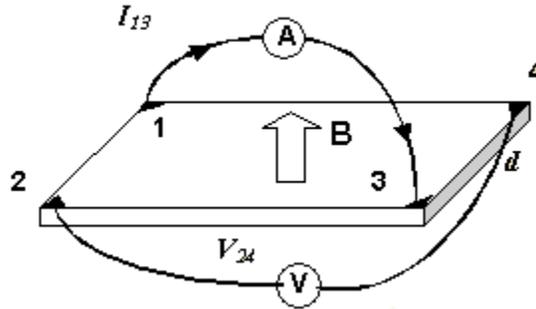


Figure 115: Configuration utilisée pour la mesure par effet Hall (extrait de [7]).

Une mesure par effet Hall peut ensuite être effectuée selon la configuration présentée sur la Figure 115. Cette fois, on injecte un courant I par l'électrode 3 et on l'extrait par l'électrode 1 tout en maintenant un courant nul dans les électrodes 2 et 4 et on mesure la tension V_{24} . La mesure par effet Hall se base sur l'évolution de cette tension V_{24} avec l'application d'un champ magnétique B . L'application de B sur une couche riche en porteurs de charge va engendrer une variation de V_{24} , à un courant injecté I donné, appelée tension de Hall (V_H) avec $V_H(I) = V_{24}(I, B \neq 0) - V_{24}(I, B = 0)$. Dans le cas où cette variation est linéaire avec le courant injecté, il est possible de remonter simplement à N_s avec la formule suivante [5]:

$$N_s = \frac{B \cdot I}{q \cdot V_H(I)} \quad (1.2.b.3)$$

avec q la charge des porteurs de charge majoritaires attendus. Dans cette étude, le champ magnétique était mis en place par l'utilisation d'un aimant permanent induisant un champ magnétique de 0,37 T au niveau de l'échantillon. Les mesures ont été faites en utilisant les deux faces de l'aimant et donc sous champ magnétique positif et négatif. Une fois N_s et R_{sh} connus, il est aisé de remonter à μ_s (la mobilité des porteurs en cm^2/Vs) puisqu'ils sont reliés par la formule [6] :

$$\mu_s = \frac{1}{q \cdot R_{sh} \cdot N_s} \quad (1.2.b.4)$$

On voit donc qu'avec cette méthode de mesure, il est possible d'effectuer facilement les mesures des principaux paramètres électriques de nos couches.

2 Caractérisation électrique de couche de GaN dopées

2.1 Dopage n par implantation de Si

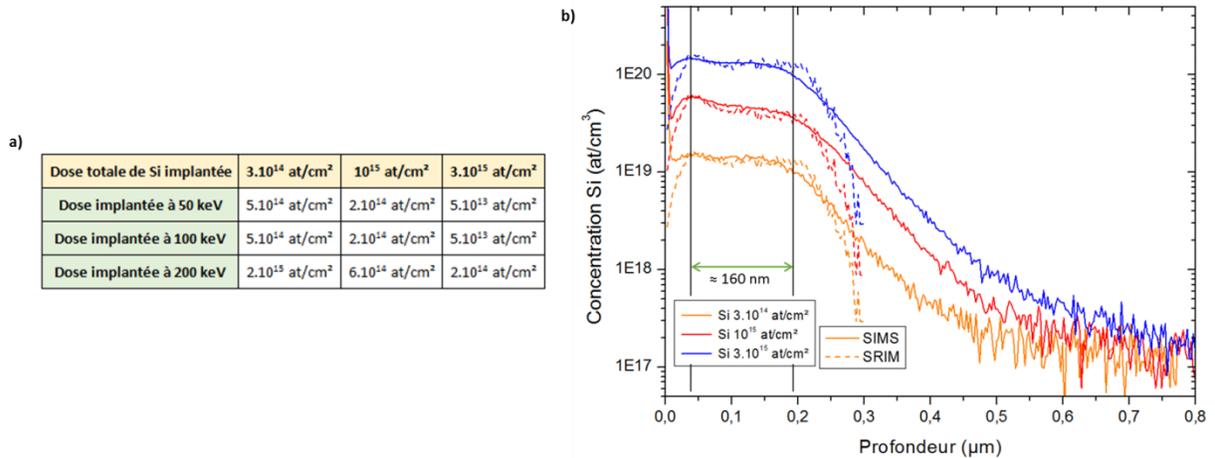


Figure 116: a) Conditions d'implantation des échantillons dopés Si. b) Comparaison entre le profil de concentration en Si implanté simulé par SRIM (traits discontinus), celui mesuré par SIMS après un recuit d'1 h à 1100 °C sous N₂ (traits pleins).

Pour cette étude, des échantillons ont été implantés en trois étapes successives afin d'obtenir un profil plateau selon les conditions présentées dans le tableau de la Figure 116.a. Les profils de concentration simulés par SRIM se trouvent en Figure 116.b. Les échantillons ont ensuite été recuits 1 h à 1100 °C sous N₂. On peut noter avec la mesure SIMS du profil de dopant après recuit, toujours sur la Figure 116.b, la bonne cohérence des profils simulés et mesurés, ce qui témoigne d'une très faible diffusion de Si dans ces conditions de recuit. On obtient ainsi des plateaux de concentration en Si autour de $1,35.10^{20}$ et $1,35.10^{19}$ at/cm³ pour respectivement les implantations de 3.10^{15} et 3.10^{14} at/cm². L'implantation à 10^{15} at/cm² a donné un plateau décroissant entre 6 et 4.10^{19} at/cm³. On estime que le plateau de concentration va avoir une influence prédominante sur les mesures et on considèrera pour l'interprétation des données que la couche dopée fait environ 160 nm d'épaisseur. Après gravure de la protection par RIE, les échantillons ont été caractérisés électriquement par ECVP et par mesure de R_{sh} colinéaire (sans contacts métalliques). Les résultats sont présentés sur la Figure 117.

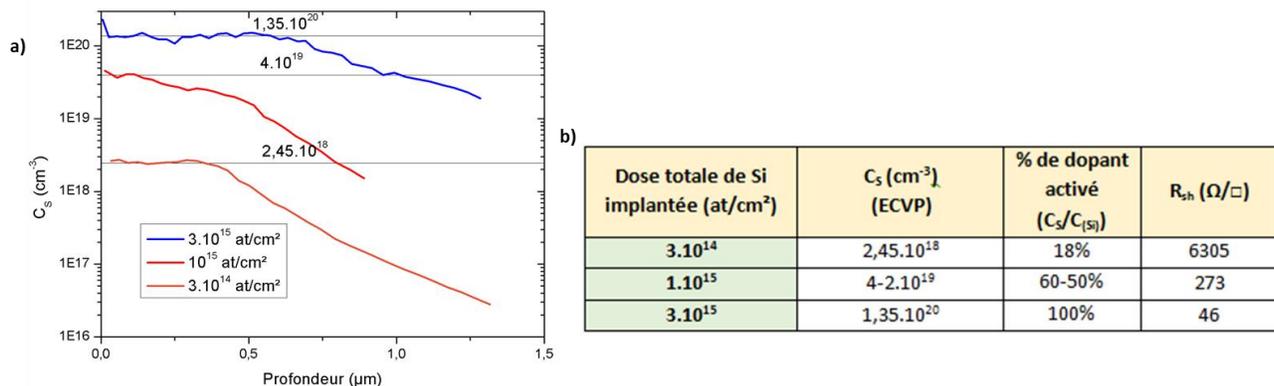


Figure 117: a) Profils de concentration de porteurs de charge (ici des électrons) mesurés par ECVP et b) résumé des mesures ECVP et R_{sh} colinéaire. Le pourcentage de dopant activé indiqué a été calculé au niveau correspondant au plateau de dopant

On voit que l'ECVP permet d'obtenir une estimation du profil de concentration de porteurs de charge. La mesure est très imprécise au niveau du profil en profondeur, cependant on identifie bien les plateaux de concentration. On mesure un niveau d'activation croissant du Silicium avec la dose implantée : il est de quasiment 100% pour la plus forte dose alors qu'il est de l'ordre de 60-50% pour la dose intermédiaire et de 18% pour la plus faible dose. Ce résultat est surprenant mais a déjà été observé dans la littérature[8], [9]. Comme on a vu dans le chapitre 1, son origine reste mal comprise entre compensation, activation partielle... Le R_{sh} obtenu par mesure colinéaire suit la même tendance de décroissance avec l'augmentation de la dose implantée. Il faut néanmoins interpréter les résultats d'ECVP avec précaution car même si on semble bien discerner les plateaux d'implantation avec la mesure, comme on le voit en comparant la Figure 117.a et la Figure 118, il y a une forte différence entre les profondeurs de gravure estimées et les fonds de gravure réels mesurés par profilomètre mécanique. Les profils estimés par ECVP vont de 750 nm jusqu'à plus de 1,25 μm de profondeur alors que les mesures au profilomètre sont en moyenne autour de 400 à 750 nm. Ces derniers présentent en plus une forte irrégularité avec des variations pouvant aller jusqu'à plus de 800 nm sur le diamètre du point de gravure.

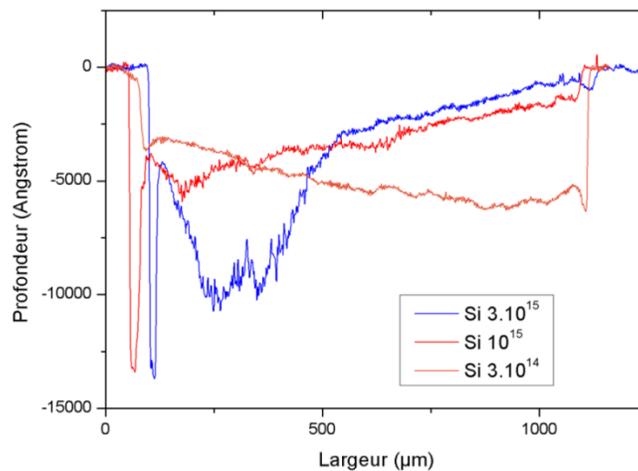


Figure 118: Profils de surface sur les zones de gravure ECVP pour les différents échantillons mesurés par profilomètre mécanique.

Les mêmes échantillons ont été caractérisés par mesure 4 pointes par méthode Van der Pauw pour le R_{sh} et par effet Hall pour la densité de porteurs de charge. Des contacts Ti(10 nm)/Au(30 nm)/Al(200 nm) ont été utilisés pour ces mesures et les caractéristiques $I(V)$ mesurées au point d'injection du courant peuvent être trouvées en Figure 119. Comme on peut le voir les contacts ne sont pas ohmiques pour les échantillons implantés à moyenne et forte dose, mais ils ont quand même permis d'effectuer la caractérisation électrique. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le Tableau 19.

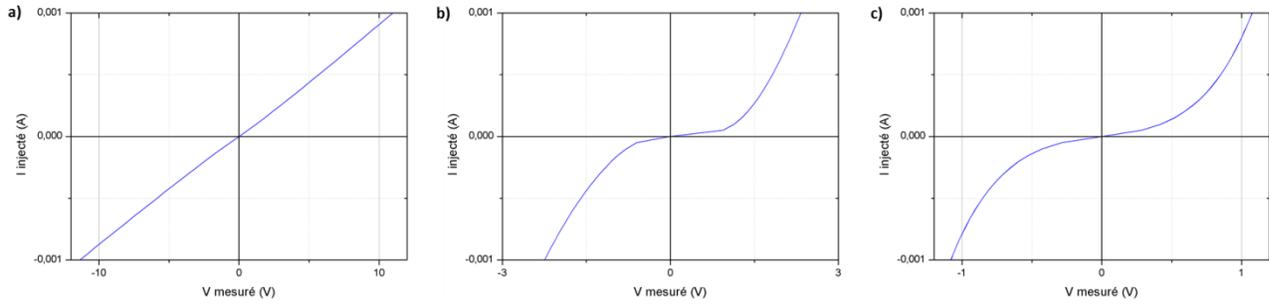


Figure 119: Caractéristiques I(V) des contacts au niveau de l'électrode d'injection pour les échantillons implantés Si en plateau avec des doses de a) 3.10^{14} at/cm², b) 10^{15} at/cm² et c) 3.10^{15} at/cm².

Dose totale de Si implantée (at/cm ²)	N_s (cm ⁻²) (C_s approximé correspondant en cm ⁻³)	R_{sh} (Ω/□)	Mobilité (cm ² /Vs)	% de dopant activé : $N_s/dose$ (C_s/C_{Si})
3.10^{14}	$1,7.10^{13}$ ($1,1.10^{18}$)	6365	58,3	5,6 (8,1)
1.10^{15}	4.10^{14} ($2,5.10^{19}$)	275	58,7	39 (41,6-62,5)
3.10^{15}	$1,9.10^{15}$ ($1,2.10^{20}$)	48	75	60 (88,9)

Tableau 19: Caractéristiques électriques obtenues par mesure 4 pointes de la couche de GaN en fonction de la dose de Si implantée.

Si on compare les mesures présentées dans le Tableau 19 aux mesures précédentes (Figure 117.b), on peut tout d'abord constater que les valeurs de résistance de couche mesurées par méthode colinéaire et Van der Pauw sont très proches. Cela vient donc confirmer qu'une augmentation de la dose implantée peut permettre d'obtenir des couches très peu résistives comparées par exemple au 2DEG (typiquement mesuré à ≈ 300 Ω/□ avec le même bâti). De plus, on constate la même augmentation de l'activation du Si implanté avec la dose avec la mesure par effet Hall qu'avec la mesure ECVP. Les méthodes utilisées semblent donc relativement équivalentes pour permettre d'obtenir la caractérisation des couches implantées. La valeur précise de C_s reste cependant assez difficile à estimer et on ne peut donc en obtenir qu'un ordre de grandeur

On peut néanmoins noter que la différence entre la concentration maximale de Si sur les plateaux implantés et le C_s mesuré est relativement constante et de l'ordre de 1 à 2.10^{19} cm⁻³. Cette constatation est vraie pour toutes les doses implantées et pour les deux méthodes de caractérisation (à part le 3.10^{15} at/cm² par ECVP). Il se pourrait que cette activation partielle provienne d'un effet de compensation indépendant de l'implantation. La compensation par contamination carbone évoqué par Zolper et al. [8] est peu probable dans ce cas, car la couche en présente une faible concentration ($\leq 10^{18}$ at/cm² vérifié par SIMS). L'étude d'échantillons recuits à plus haute température pourrait permettre de vérifier si cette compensation reste stable ou si elle diminue comme cela a pu être observé dans l'étude de Fellow et al. [9].

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, les résultats concernant l'activation du Si implanté dans la littérature sont très distribués et dépendent fortement du traitement thermique appliqué. On peut

retrouver dans la littérature plusieurs résultats concernant l'activation électrique de couche implantées Si à des températures de l'ordre de 1100 °C [8], [10]–[13]. Hélas, la comparaison des valeurs de R_{sh} , N_s , μ ou encore de pourcentage d'activation reste très compliquée devant la diversité des conditions d'implantation (dose, énergie et température d'implantation, implantation plateau...) et de recuit (RTA ou four conventionnel, durée de recuit...). La variété des résultats et les valeurs parfois surprenantes de certaines mesures publiées viennent souligner la difficulté d'effectuer une caractérisation électrique précise des couches implantées car elle peut être perturbée par l'état de la couche. En général il est difficile d'être sûr du volume dans lequel passe le courant injecté. Ceci est particulièrement vrai sur des échantillons avec un empilement aussi complexe que les nôtres. A titre indicatif, le Tableau 20 regroupe quelques résultats obtenus pour des recuits à des températures de l'ordre de 1100-1150 °C pour les comparer à ceux de notre étude. Les couches que nous avons mesurées semblent en général présenter une résistivité faible, une forte activation et une mobilité dans la moyenne supérieure par comparaisons aux résultats rapportés. On constate aussi que les résultats que nous avons obtenus sont compatibles avec l'idée qu'une augmentation de la durée de recuit à 1100 °C permet une meilleure activation du dopant. Cela avait déjà été remarqué par Ronning et al. [13]. Malgré tout, et comme le souligne plusieurs de ces études, une augmentation de la température de recuit reste pour le moment la solution la plus efficace pour améliorer cette activation.

Condition d'implantation (dose croissante)	Condition de recuit		R_{sh} (Ω/\square)	N_s (cm^{-2})	μ (cm^2/Vs)	Si activé (%)	Réf
10^{14} at/cm ² 200 keV (650 °C)	1 h	1100 °C	1770	$1,12 \cdot 10^{14}$	31.51	112	[13]
10^{14} at/cm ² plateau sur 400 nm (RT)	5 min		$\approx 3,5 \cdot 10^5$	$\approx 9 \cdot 10^{10}$	≈ 225	< 1	[10]
$3 \cdot 10^{14}$ at/cm ² plateau sur 160 nm (RT)	1 h		6365	$1,7 \cdot 10^{13}$	58,3	5,6	Ce travail
$5 \cdot 10^{14}$ at/cm ² 200 keV (RT)	10 s		≈ 4500	$4 \cdot 10^{13}$	nd	≈ 93	[11]
10^{15} at/cm ² 200 keV (RT)	1 h		167	$5,33 \cdot 10^{14}$	70.24	53,3	[13]
10^{15} at/cm ² 200 keV (650 °C)			227	$4,88 \cdot 10^{14}$	56.42	48,8	
10^{15} at/cm ² plateau sur 160 nm (RT)		275	$4 \cdot 10^{14}$	58,7	39	Ce travail	
10^{15} at/cm ² 150 keV (RT)	30 s	1150 °C	870-2200	$2-1,5 \cdot 10^{14}$	36-20	20-15	[12]
$3 \cdot 10^{15}$ at/cm ² plateau sur 160 nm (RT)	1 h	1100 °C	48	$1,9 \cdot 10^{15}$	75	60	Ce travail
$5 \cdot 10^{15}$ at/cm ² 200 keV (RT)	5 min		nd	$\approx 3,5 \cdot 10^{15}$	≈ 10	≈ 6	[9]

Tableau 20: Caractéristiques électriques de couches implantées Si en fonction des conditions d'implantation et de recuit pour une température de recuit de l'ordre de 1100 °C.

On a donc pu montrer que la caractérisation de couches implantées est possible grâce à des méthodes de mesures complémentaires, relativement simples à mettre en place et ne nécessitant pas forcément de contacts métalliques. L'ECVP présente néanmoins, comme on l'a vu, une incertitude assez forte au niveau de la précision et de la fiabilité de la mesure. La mesure 4 pointes étant adaptée pour permettre une première évaluation des paramètres électriques de couches dopées, elle sera donc privilégiée par la suite.

2.2 Dopage p en Mg obtenu lors de la croissance épitaxiale

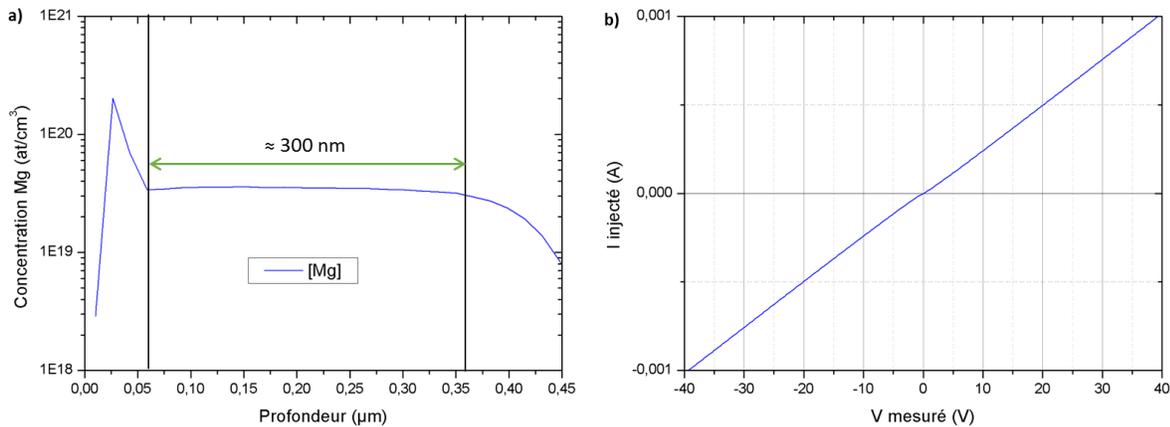


Figure 120: a) Profil SIMS de la concentration de Mg dans un échantillon dopé p lors de la croissance. b) Caractéristiques I(V) des contacts obtenus sur la même couche.

Afin de valider la possibilité de caractériser une couche de GaN dopée Mg, les premières mesures ont été effectuées sur des échantillons dopés p lors de la croissance épitaxiale. Le profil de concentration en Mg de l'échantillon étudié est présenté en Figure 120.a. Ce dernier présente un palier de concentration en Mg de $3,5 \cdot 10^{19}$ at/cm³ sur environ 300 nm depuis la surface. Les mesures ont été effectuées avec l'ajout de contacts métalliques Ni(30 nm)/Au(50 nm) obtenus par évaporation sous vide et recuits 5 min à 500 °C sous atmosphère ambiante. La caractéristique I/V des échantillons contactés est présentée en Figure 120.b. Elle montre que l'on dispose d'un contact ohmique, sans qu'un procédé de claquage n'ait été nécessaire. Les caractéristiques électriques mesurées par effet hall et mesure Van der Pauw sont présentées dans le Tableau 21. Comme on peut le voir sur la Figure 121, la concentration de porteurs de charge mesurée est comparable aux résultats obtenus par Iida et al. [14] pour la même concentration de Mg introduite. Le R_{sh} est élevé et la mobilité est assez faible mais ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des valeurs attendues au vu du dopage et des valeurs obtenues par exemple par Anderson et al. après activation de Mg implanté [15]. Ces résultats montrent donc qu'il est possible de caractériser avec cette méthode les couches de GaN dopées et d'obtenir des valeurs cohérentes si le Mg introduit est activé.

Concentration Mg (at/cm ²)	Densité de porteur de charge (cm ⁻²)	Concentration de porteurs de charge (cm ⁻³)	Résistance carrée (kΩ/□)	Mobilité (cm ² /Vs)	% de dopant activé
3,5.10 ¹⁹ at/cm ²	2,2.10 ¹³	7,9.10 ¹⁷	26,9	10,6	2,3

Tableau 21: Caractéristiques électriques d'un échantillon dopé p par épitaxie.

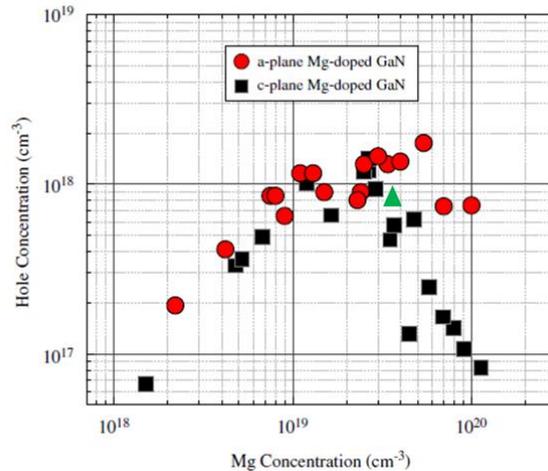


Figure 121: Evolution de la concentration de trous en fonction de la concentration de Mg. Le triangle vert positionne notre mesure par rapport aux résultats de la référence [14].

Par la suite, nous avons essayé d'appliquer ces méthodes de caractérisation à des échantillons implantés Mg. Comme les résultats de la littérature s'accordent sur la nécessité d'effectuer un recuit au-delà de 1250 °C pour obtenir une activation électrique du Mg implanté, nous avons caractérisé les échantillons à notre disposition ayant reçu les traitements thermiques les plus poussés (ceux correspondant aux procédés de RTA présentés dans le chapitre 4). Les échantillons n'ont cependant pas pu être caractérisés car aucun courant ne pouvait être injecté dans les couches implantées et ce même après un procédé de claquage à haute tension. La couche semble donc rester trop dégradée et/ou compensée même après un traitement thermique d'une heure à 1100 °C couplé à RTA3 (20 cycles à 1300 °C). Il faut cependant prendre en compte le fait que ces échantillons n'ont subi au maximum que 20 cycles à 1300 °C ce qui reste relativement faible par rapport aux procédés de MCRTA ayant permis une activation du dopant [15]. Il est donc fortement probable que les couches soient encore compensées et que l'activation nécessite un procédé d'activation plus long et/ou à plus haute température.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons donc cherché au sein du CEA LETI à évaluer et mettre en place une méthode fiable de caractérisation de couches de GaN dopées. Pour cela nous avons exploré plusieurs pistes allant de l'ECVP jusqu'à l'adaptation de méthodes de plusieurs types de mesures 4 points. Les

études que nous avons pu réalisées n'ont pas pu être appliquées à beaucoup d'échantillons, mais elles ont permis de mettre en place les premières étapes du procédé de mesure. Elles ont montré la difficulté de caractériser les couches de GaN dopées et illustrent la complémentarité des différentes méthodes de caractérisation envisagées. L'ECVP permet d'avoir une idée de la forme du profil de dopants activés en fonction de la profondeur ainsi que d'un ordre de grandeur de la densité de porteurs de charges dans la couche. La méthode est cependant peu précise en profondeur et compliquée à appliquer de façon fiable à des échantillons dopés p par exemple. Les mesures 4 pointes sont très intéressantes car elles peuvent être appliquées des couches dopées n ou p et permettent d'obtenir sur un même bâti des mesures relativement fiables du R_{sh} et du N_s . Une étude plus poussée du chemin de passage du courant dans l'empilement compliqué composant nos échantillons pourrait probablement permettre une meilleure interprétation de l'activation du dopant. L'absence de mesure d'activation sur des échantillons dopés p par implantation de Mg indique une activation insuffisante du dopant et/ou la présence d'une trop forte compensation dans la couche. Il apparaît donc comme nécessaire d'améliorer encore les procédés d'activation présentés dans le chapitre précédent ou de combiner plusieurs méthodes. En ce sens, différents échantillons ont été produits en toute fin de thèse et n'ont pas pu être intégralement caractérisés au moment de la rédaction de ce manuscrit. L'étude du procédé de dopage se poursuit donc actuellement au sein du laboratoire et pourrait mener prochainement à des résultats mettant en évidence la première activation de Mg implantés dans des couches de GaN sur substrat Si(111).

Références :

- [1] P. Blood, « Capacitance-voltage profiling and the characterisation of III-V semiconductors using electrolyte barriers », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 1, n° 1, p. 7-27, 1986.
- [2] J. Lehmann, « Caractérisation électrique d'hétérostructures AlGaIn/GaN pour des applications de puissance », Grenoble Alpes, 2015.
- [3] I. Nifa, « Caractérisation et modélisation du gaz 2D des dispositifs MIS-HEMTs sur GAN », Grenoble Alpes, 2018.
- [4] J. Lehmann *et al.*, « Novel sheet resistance measurement on AlGaIn/GaN HEMT wafer adapted from four-point probe technique », *Int. Conf. Microelectron. Test Struct.*, 2015.
- [5] I. Nifa *et al.*, « Characterization of 2DEG in AlGaIn/GaN heterostructure by Hall effect », *Microelectron. Eng.*, vol. 178, p. 128-131, juin 2017.
- [6] L. J. van der Pauw, « A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape », *Philips Res Rep*, vol. 13, p. 1-9, 1958.
- [7] A. Bouazzi, « CHARACTERISATION DES SEMI-CONDUCTEURS: La méthode Van der Pauw ». .
- [8] J. C. Zolper *et al.*, « Electrical and structural analysis of high-dose Si implantation in GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 20, p. 2729-2731, 1997.
- [9] J. A. Fellows, Y. K. Yeo, R. L. Hengehold, et D. K. Johnstone, « Electrical activation studies of GaN implanted with Si from low to high dose », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 11, p. 1930, 2002.
- [10] Y. Irokawa, O. Fujishima, T. Kachi, et Y. Nakano, « Electrical activation characteristics of silicon-implanted GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 8, p. 083505, 2005.
- [11] S. J. Pearton, C. B. Vartuli, J. C. Zolper, C. Yuan, et R. A. Stall, « Ion implantation doping and isolation of GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, n° 10, p. 1435-1437, 1995.
- [12] S. Matsunaga, « Silicon implantation in epitaxial GaN layers: Encapsulant annealing and electrical properties », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, n° 5, p. 2461, 2004.

- [13] C. Ronning, E. P. Carlson, et R. F. Davis, « Ion implantation into gallium nitride », *Phys. Rep.*, p. 39, 2001.
- [14] D. Iida, K. Tamura, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, et I. Akasaki, « Compensation effect of Mg-doped a- and c-plane GaN films grown by metalorganic vapor phase epitaxy », *J. Cryst. Growth*, vol. 312, n° 21, p. 3131-3135, 2010.
- [15] T. J. Anderson *et al.*, « Activation of Mg implanted in GaN by multicycle rapid thermal annealing », *Electron. Lett.*, vol. 50, n° 3, p. 197-198, 2014.



Conclusion générale et perspectives:

Le nitrure de gallium (GaN) possède des propriétés électriques et physiques qui en font un matériau clé pour le développement de dispositifs variés, allant de l'optoélectronique avec les diodes électroluminescentes (LED) à l'électronique de puissance avec les transistors à forte mobilité électronique (HEMT). On le retrouve ainsi dans un large panel de technologies s'étendant de l'éclairage public aux objets connectés, en passant par les véhicules ou encore les convertisseurs de tension pour les énergies renouvelables. Pour répondre à la demande croissante et diminuer les coûts de production, on se tourne de plus en plus vers l'utilisation de couches de GaN hétéroépitaxiées sur substrat silicium. Le développement de la filière GaN-sur-Si est donc particulièrement dynamique mais le développement d'architectures de dispositifs avancés demande l'utilisation de certaines briques technologiques qui restent encore mal maîtrisées aujourd'hui. Le dopage par implantation ionique des couches de GaN en fait partie. Ce travail a porté sur le développement de ce procédé appliqué au traitement de couches de GaN épitaxiées par MOVPE sur substrat Si. Nous nous sommes plus particulièrement orientés vers l'étude du complexe dopage p du GaN avec pour objectif ambitieux d'obtenir la première activation électrique de Mg implanté sur un tel substrat. Ces travaux effectués au sein du laboratoire du CEA LETI ont été rendus possibles notamment grâce au financement du laboratoire d'excellence GANEX. Pendant cette thèse, nous avons cherché à mettre en place les bases de ce procédé au sein CEA LETI. Pour cela nous avons commencé par identifier les problématiques liées au dopage par implantation du GaN. Ces difficultés proviennent des contraintes du procédé d'implantation (formation de défauts, nécessité de recuits à haute température...) couplées aux propriétés intrinsèques du matériau (dopage n intrinsèque, instabilité au-dessus de 850 °C...). Nous avons ensuite exploré plusieurs axes de recherche autour du développement de couche de protection, de la mise en place de méthodes de caractérisation adaptées et de l'étude du procédé d'activation à proprement parler.

La première étape sur laquelle nous avons dû porter notre attention est le développement d'une encapsulation de protection pour le traitement à haute température de nos couches de GaN implantées. En effet, l'implantation engendre de nombreux défauts dans la couche irradiée et le dopant n'est pas forcément intégré directement dans les bons sites de la maille cristalline. Un recuit d'activation est donc nécessaire afin de remédier au désordre induit par l'implantation et, dans le cas du GaN, on estime qu'il devrait idéalement être effectué au-delà de 1500 °C. Ceci est problématique pour ce matériau car il présente un phénomène de désorption de l'azote au-dessus de 800-850 °C se traduisant par une dégradation de la couche. Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature pour parer à cet inconvénient, et la solution la plus répandue et exploitable technologiquement est l'utilisation de couches de protection. Nous avons donc évalué différentes méthodes de dépôt et différents matériaux afin d'obtenir une encapsulation efficace du GaN. Les couches épaisses de Si_3N_4 ou SiO_2 déposées par LPCVD ont présenté de bonnes performances en tenue en température mais elles exposaient aussi la couche de GaN à un risque de diffusion d'espèces contaminantes, ce qui peut s'avérer problématique pour un dopage p. Le rajout d'une couche d' AlN déposée par PVD dans l'empilement de protection a été

une option intéressante pour contrer ce risque de contamination mais des fissurations de la couche induisant une dégradation du GaN sous-jacent ont été mises en évidence. Finalement, nous nous sommes tournés vers le dépôt MOVPE de couches de protection directement dans le bâti de croissance, avec deux empilements fins (<15 nm) prometteurs : AlN/SiN_x et AlGaIn/SiN_x. Ces couches sont communément utilisées dans le développement de dispositifs de puissance et permettent au GaN de supporter de très forts budgets thermiques (1 h à 1100 °C sous N₂) sans contamination par diffusion. Ces performances n'ont, à notre connaissance, pas d'équivalent dans la littérature pour des protections aussi fines. L'inconvénient de ces couches déposées *in-situ* est que l'implantation doit être effectuée au travers. Nous avons montré que cela peut induire une diminution de leurs performances. Néanmoins, elles peuvent être combinées avec une couche épaisse de Si₃N₄ déposée par LPCVD afin de permettre au GaN, même implanté à forte dose, de rester stable à des températures au-delà de 1100 °C. Nous avons aussi évalué plusieurs méthodes pour retirer ces couches et nous avons montré plus particulièrement les avantages du procédé de gravure RIE développé au CEA LETI.

Le développement de ces couches de protection nous a permis d'enchaîner sur la deuxième étape de ce travail qui s'orientait sur la caractérisation des couches implantées. L'objectif de cette partie du travail est la mise en place de bases de compréhension des mécanismes et cinétiques actifs pendant le recuit « primaire » du traitement d'activation consistant en un recuit « conventionnel » (rampes < 10 °C/min, durée de plusieurs dizaines de minutes, T < 1100 °C). Nous avons présenté les caractérisations μ -PL et XRD que nous avons principalement utilisées pendant ce travail et les contraintes liées à ces méthodes de caractérisation. La caractérisation XRD permet d'accéder à la déformation induite par l'implantation dans la couche tandis que la PL est un outil très intéressant pour évaluer l'évolution des défauts radiatifs dans les couches implantées. Grâce à ces méthodes de caractérisation, nous avons pu mettre clairement en évidence deux cinétiques distinctes et dépendantes de la dose de la guérison des défauts engendrés par l'implantation. On a ainsi pu observer une réduction de la déformation à relativement bas budget thermique alors que, pour une dose donnée, l'évolution du spectre PL des échantillons indique que la correction des centres non radiatifs et/ou l'activation du dopant ne sont pas finalisées et ce même après un recuit d'1 h à 1100 °C. Ces observations étaient particulièrement nettes pour les échantillons implantés à moyenne et forte dose (10^{14} et 10^{15} at/cm²) et viennent donc valider la nécessité d'effectuer des recuits à très haute température pour améliorer l'activation du Mg implanté. Des caractérisations supplémentaires de RBS et TEM ont permis de compléter cette étude. Le TEM, notamment, a permis d'étudier plus en détails l'évolution des couches suite au recuit. On remarque ainsi que si la déformation et la cristallinité semblent globalement corrigées, des poches dégradées persistent et ce en particulier dans les échantillons implantés avec la plus forte dose (10^{15} at/cm²). Des mesures SIMS ont mis en évidence un effet de diffusion du Mg particulièrement actif pour les échantillons implantés à forte dose (10^{15} at/cm²) et pour des températures de recuit de l'ordre de 1000-1100°C. Des mesures APT complémentaires montrent que cette redistribution s'accompagne de la formation d'agrégats riches en Mg dans les couches de concentrations supérieures à quelques 10^{19} at/cm³. Ces mesures illustrent une instabilité, probablement liée à une limite de solubilité, du Mg dans le GaN. Des mesures AFM après gravure RIE semblent indiquer que cette diffusion serait assistée par les dislocations traversantes de la couche. On voit donc que malgré la course aux hautes températures, il reste des cinétiques et des mécanismes à comprendre plus en détail lors des recuits « primaires » et dont l'impact

doit être évalué dans l'optique du développement de dispositifs. Les variations de déformation au sein de la couche implantée suite à l'implantation puis au traitement d'activation n'a pas eu d'effet observable sur les échantillons de petite taille sur lesquels nous avons travaillé mais elles pourraient avoir un impact lors du traitement de plaques entières 200 mm. De même, le mécanisme de redistribution du Mg implanté n'a, à notre connaissance, que très peu été illustré dans la littérature mais il est problématique. En effet, un des principaux intérêts du dopage par implantation est de pouvoir maîtriser le profil de concentration et la répartition du dopant. Il apparaît donc comme essentiel d'étudier plus en détail les cinétiques liées à ce phénomène de diffusion pendant les recuits à haute température afin de conserver le contrôle du profil de dopant implanté.

Un simple recuit d'1 h à 1100 °C couplé à une implantation standard ne permettent pas d'obtenir une conversion de type p de la couche. Nous avons donc été amenés à évaluer l'intérêt de différentes méthodes pour favoriser l'activation du Mg implanté. Pour cela nous pouvons agir sur deux étapes du procédé, l'implantation elle-même ou le recuit d'activation. Dans un premier temps nous avons donc exploré plusieurs méthodes d'implantation afin de limiter la formation des défauts et favoriser l'activation du Mg implanté. L'utilisation d'une implantation canalisée semble prometteuse car elle permet de limiter la déformation de la couche implantée. Cette solution n'est cependant pas compatible avec l'utilisation des couches de protection que nous avons développées car la fine couche amorphe de SiN_x de surface est suffisante pour provoquer une forte décanalisation, et compenser ainsi l'effet recherché. La co-implantation a aussi mis en évidence des résultats encourageants, en particulier la co-implantation Mg/N qui semble permettre de limiter la formation des V_(N), potentiellement responsables d'une partie de la compensation du dopage p. La co-implantation Mg/H n'a pas mis en évidence de bénéfices particuliers. De même, l'alternance recuit/implantation n'a pas conduit à une amélioration quelconque de l'activation du Mg ou de la correction des défauts. Dans un second temps, nous avons exploré l'utilisation de recuits secondaires pour permettre de finaliser l'activation du dopant. Les recuits RTA et MCRTA ont ainsi permis de porter les échantillons à des températures au-delà de 1200 °C avec nos protections, et les caractérisations effectuées mettent en évidence une meilleure intégration du dopant. Cette étude a aussi mis en évidence que des recuits courts à haute température peuvent être suffisants pour corriger la déformation induite par l'implantation et activer optiquement la couche implantée. Néanmoins les recuits testés n'ont pour le moment pas permis de mettre clairement en évidence une activation électrique du Mg. Un autre procédé qui a attiré notre attention est le recuit laser qui permet de chauffer la surface des échantillons tout en limitant la température atteinte par le reste de l'empilement. Ce procédé est donc particulièrement intéressant pour le traitement des couches de GaN sur substrat Si. Cependant les échantillons ont présenté d'importantes dégradations pour des irradiations que les simulations indiquent équivalentes à un traitement thermique à une température de 1100 °C. Ces dégradations semblent liées à la nature de l'empilement composant nos échantillons. Un phénomène de glissement de dislocations a aussi été mis en évidence par une étude structurale des couches traitées. Aucune amélioration de l'activation n'a été observée pour le moment sur les couches de GaN traitées avec le bâti de recuit laser à notre disposition. Enfin, des recuits micro-ondes ont aussi été expérimentés mais n'ont pas amené à des résultats concluants. Il ressort de ces études que même si certains résultats sont peu encourageants, plusieurs pistes d'amélioration du procédé ont été mises en évidence et une combinaison de ces méthodes pourrait mener à une activation du Mg implanté.

Finalement nous avons cherché à mettre en place une méthode de caractérisation électrique fiable au sein du laboratoire afin de permettre une étude systématique des échantillons produits. Pour cela, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de caractérisations ECVP mais aussi de mesures 4 pointes pour lesquelles un procédé de claquage a été adapté afin de faciliter la création d'un chemin pour le courant entre les électrodes de mesure et les couches dopées. Les caractérisations ont été effectuées sur des échantillons dopés n par implantation de Si et sur des couches GaN:Mg obtenues par MOVPE. Les résultats électriques des couches obtenues sont comparables à ce qui est décrit dans la littérature pour le même type d'échantillon et/ou de traitements thermiques. L'application de cette caractérisation à des échantillons de GaN implantés Mg n'a hélas pas permis de mettre en évidence d'activation électrique et ce même après notre traitement d'activation maximal. Cela prouve que l'activation n'est toujours pas finalisée dans nos échantillons et qu'un traitement d'activation plus intense est nécessaire. Il est aussi possible qu'une combinaison d'optimisation du procédé d'implantation couplée à une variation des traitements d'activation par certaines méthodes présentées dans le chapitre 4 pourrait permettre de faciliter l'activation électrique du Mg implanté.

Le travail exposé dans cette thèse a donc été très varié et s'est attaqué à de nombreuses problématiques du dopage p par implantation du GaN. Il s'agissait d'un travail largement exploratoire laissant donc place à des marges de progression. Ainsi, les protections pourraient être améliorées, peut-être via l'optimisation de l'épaisseur des couches ou de la morphologie de surface en travaillant sur les paramètres de croissance. Une amélioration de la tenue en température permettrait une plus grande liberté de variation des paramètres dans les procédés dont l'intérêt a été identifié dans le chapitre 4 comme, par exemple les recuits secondaires MCRTA et surtout le recuit laser. Les promesses de ces recuits pour l'activation du Mg implanté nécessitent de tels développements.

Les études structurales pendant les recuits primaires ont permis de confirmer la nécessité d'un recuit à haute température pour guérir la maille et activer le dopant. Cependant, comme on l'a dit, il faut aussi prendre en compte l'impact de l'évolution de la couche implantée pendant le traitement d'activation sur l'ensemble de l'empilement afin d'éviter une dégradation des futurs dispositifs. Concernant la déformation, il faut s'assurer de la compatibilité du procédé global d'activation avec le traitement de plaques entières. Pour ce qui est du phénomène de diffusion, il faut s'assurer des causes et cinétiques de cette redistribution (limite de solubilité, formation de $Mg_{(i)}$, diffusion via les dislocations...) afin d'essayer d'y apporter une solution. Il est possible que l'utilisation de procédés de traitements thermiques rapides (RTA, recuits laser) permettent d'éviter une trop forte diffusion du dopant cependant nous n'avons pas pu le vérifier pendant cette thèse.

Nous pouvons aussi proposer, suite à ce travail, une procédure quasi systématique de caractérisation utilisant microscopie optique, AFM, XRD, μ -PL, mesure 4 pointes et éventuellement SIMS pour évaluer l'état de la couche implantée suite au traitement d'activation. Des résultats complémentaires peuvent bien entendu être obtenus en utilisant des caractérisations APT, TEM, RBS ou MEB mais certaines caractérisations utilisées peuvent aussi être améliorées afin de permettre une analyse plus poussée de l'état de la couche. Ainsi, pour la PL par exemple, une caractérisation à plus faible énergie d'excitation sur un banc de PL standard et des mesures de temps de vie avec un laser adapté pourraient être utilisées afin d'envisager une étude quantitative des défauts radiatifs. Cela

nécessiterait néanmoins une amélioration/adaptation des modèles existants, une compréhension approfondie des cinétiques de recombinaison des excitons et de travailler sur des échantillons traités avec un procédé d'activation optimisé. On peut aussi noter que la proposition d'un modèle pour le passage du courant dans l'empilement complexe de nos échantillons pourrait permettre une meilleure compréhension des résultats de caractérisation électrique et de mieux évaluer l'activation des couches dopées.

Enfin et bien évidemment, il serait intéressant d'essayer de produire et d'étudier des échantillons optimisés, combinant les conclusions des études structurales des chapitre 3 et 4. On peut, par exemple, imaginer un échantillon implanté avec un profil de concentration de Mg en plateau autour de 10^{19} at/cm³ afin de maximiser la concentration en Mg tout en restant en-dessous de la limite de solubilité que nous avons mis en évidence. Une co-implantation d'azote à une dose similaire et selon le même profil permettrait de limiter la formation des $V_{(N)}$ pendant le procédé d'activation. L'échantillon serait ensuite initialement traité avec un recuit primaire à 1000 °C pour limiter les risques de redistribution du dopant. Un recuit secondaire de type MCRTA au-delà de 1300 °C sur un nombre conséquent de cycles (plus de 20) permettrait de finaliser l'activation du Mg. Ce procédé pourrait potentiellement, en mettant à profit l'ensemble des résultats de cette thèse, mener à l'obtention de la première mesure électrique d'une couche de GaN sur Si dopée p par implantation.





Dopage de couches de GaN sur substrat silicium par implantation ionique

Les dispositifs à base de GaN et ses alliages sont de plus en plus présents dans notre quotidien avec le développement exponentiel des diodes électroluminescentes (LED). Bien que la majorité des productions commerciales soient pour le moment effectuées sur substrat saphir, le silicium, disponible en de plus grands diamètres et pour un coût moindre, est de plus en plus pressenti comme le substrat d'avenir pour le développement des technologies GaN. L'utilisation de ce substrat devrait aussi permettre le développement du marché de l'électronique de puissance du GaN basée sur les transistors à haute mobilité électronique (HEMT) dont les performances dépassent les limites des technologies silicium. Néanmoins, afin de permettre ou faciliter le développement de dispositifs avancés, certaines briques technologiques sont nécessaires comme le dopage par implantation ionique. L'utilisation du GaN soulève des problématiques nouvelles pour ces briques technologiques.

Au cours de cette thèse nous avons donc cherché à implémenter le procédé de dopage par implantation ionique du GaN et son étude au sein du CEA-LETI en nous focalisant principalement sur le dopage p par implantation de Mg. Nous avons identifié les principales problématiques liées aux propriétés intrinsèques du matériau (difficulté du dopage p, instabilité à haute température...) et les solutions les plus prometteuses de la littérature. Nous avons ensuite cherché à mettre en place notre propre procédé en développant des couches de protection déposées in-situ pour permettre les traitements thermiques à haute température des couches implantées. Cela a rendu possible l'étude des cinétiques d'évolution des couches implantées pendant des recuits « conventionnels » (rampes < 10 °C/min, durée de plusieurs dizaines de minutes, $T < 1100$ °C) en utilisant notamment des caractérisations de photoluminescence (μ -PL) et de diffraction des rayons X (XRD). Nous avons aussi mis en évidence un effet de diffusion et d'agrégation à haute température du Mg implanté. Nous avons ensuite cherché à modifier le procédé d'implantation (implantation canalisée, co-implantation) pour favoriser l'intégration du dopant et limiter la formation de défauts. En parallèle nous avons évalué l'intérêt de recuits secondaires (recuits rapides (RTA), recuit laser, micro-ondes) afin de finaliser l'activation du dopant. Finalement nous avons aussi mis en place un procédé de caractérisation électrique de couche de GaN dopées au sein du laboratoire.

Ion implantation doping of GaN-on-silicon layers

GaN-based devices and their alloys are increasingly present in our daily lives with the exponential development of light-emitting diodes (LEDs). Although the majority of commercial production is currently carried out on sapphire substrates, silicon, available in larger diameters and at a lower cost, is increasingly seen as the substrate of the future for the development of GaN technologies. The use of this substrate should also allow the development of the GaN power electronics market based on high electron mobility transistors (HEMTs) whose performances exceed the limits of silicon technologies. Nevertheless, in order to allow or facilitate the development of advanced devices, specific processes are necessary such as doping by ion implantation. The use of GaN raises new problems for these technological bricks.

During this thesis we therefore sought to implement the ion implantation doping process of GaN and its study within the CEA-LETI while focusing mainly on p doping by Mg implantation. We have identified the main issues related to the intrinsic properties of the material (difficulty of p-doping, instability at high temperatures...) and the most promising solutions in the literature. We then sought to implement our own process by developing in-situ protective layers to allow high temperature annealing of the implanted layers. This enabled the study of the evolution kinetics of the implanted layers during "conventional" annealing (ramps < 10 °C/min, duration of several tens of minutes, $T < 1100$ °C) using photoluminescence (μ -PL) and X-ray diffraction (XRD) characterizations. We also evidenced a diffusion and aggregation effect at high temperature of the implanted Mg. We then sought to modify the implantation process (channeled implantation, co-implantation) to promote the integration of the dopant and limit the formation of defects. In parallel we evaluated the interest of secondary annealing (Rapid thermal annealing (RTA), laser annealing, microwave) in order to finalize the activation of the dopant. Finally we also set up an electrical characterization process for doped GaN layers in the laboratory.