



**HAL**  
open science

# Etude du profil en profondeur des modifications induites par irradiation aux ions sur substrat de saphir et du film mince GaN

Alexis Ribet

► **To cite this version:**

Alexis Ribet. Etude du profil en profondeur des modifications induites par irradiation aux ions sur substrat de saphir et du film mince GaN. Physique [physics]. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMC217 . tel-02364166v2

**HAL Id: tel-02364166**

**<https://theses.hal.science/tel-02364166v2>**

Submitted on 20 Aug 2020

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

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



Normandie Université

## THÈSE

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité PHYSIQUE**

**Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie**

**Etude du profil en profondeur des modifications induites par irradiation aux ions sur substrat de saphir et du film mince GaN**

**Présentée et soutenue par  
Alexis RIBET**

**Thèse soutenue publiquement le 04/10/2019  
devant le jury composé de**

M. AURÉLIEN DEBELLE	Maître de conférences HDR, Université Paris 11 Paris-Sud	Rapporteur du jury
M. PATRICK SIMON	Directeur de recherche au CNRS, CENTRE NAT RECH SCIENTIFIQUE	Rapporteur du jury
Mme CLARA GRYGIEL	Chercheur au CEA, Université Caen Normandie	Membre du jury
Mme NATHALIE MILLARD-PINARD	Maître de conférences HDR, Université Lyon 1 Claude Bernard	Membre du jury
M. XAVIER PORTIER	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Président du jury
Mme ISABELLE MONNET	Chercheur-ingénieur au CEA, 14 GANIL de CAEN	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par ISABELLE MONNET, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)**



UNIVERSITÉ  
CAEN  
NORMANDIE







# Sommaire

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>État de l'art</b>	<b>3</b>
2.1	Interaction ion-matière . . . . .	3
2.1.1	Pouvoir d'arrêt nucléaire . . . . .	4
2.1.2	Pouvoir d'arrêt électronique . . . . .	7
2.2	Comportement de l'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sous irradiation . . . . .	8
2.2.1	A basse énergie . . . . .	8
2.2.2	A haute énergie . . . . .	10
2.2.2.1	Cas du simple impact . . . . .	11
2.2.2.2	Cas de la haute fluence . . . . .	12
2.3	Comportement du GaN sous irradiation . . . . .	14
2.3.1	A basse énergie . . . . .	14
2.3.2	A haute énergie . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>21</b>
3.1	Expériences d'irradiation . . . . .	21
3.2	Techniques expérimentales . . . . .	23
3.2.1	Échantillons utilisés . . . . .	23
3.2.2	Techniques de caractérisation . . . . .	25
3.2.2.1	Diffraction des rayons X . . . . .	25
3.2.2.2	Nanoindentation . . . . .	32
3.2.2.3	Spectroscopie Raman . . . . .	34
3.2.2.4	Microscopie électronique en transmission . . . . .	36
3.2.2.5	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford en canalisation . . . . .	38

---

<b>4</b>	<b>Modifications induites par irradiation dans l'<math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>41</b>
4.1	Évolution des modifications structurales . . . . .	41
4.1.1	Évolution des paramètres de maille . . . . .	43
4.1.1.1	Observations des réflexions sous irradiation . . . . .	43
4.1.1.2	Méthode d'analyse . . . . .	45
4.1.1.3	Évolution de l'endommagement par l'étude de la déformation . . . . .	47
4.1.2	Cinétique de la déformation . . . . .	56
4.1.3	Étude de la texture . . . . .	58
4.2	Analyses microstructurales . . . . .	61
4.2.1	Par RBS/c . . . . .	61
4.2.2	Par MET . . . . .	62
4.3	Estimation des contraintes . . . . .	72
4.3.1	Calculs des contraintes à l'aide de la DRX . . . . .	72
4.3.2	Calculs des contraintes à l'aide de la spectroscopie Raman . . . . .	75
4.4	Profil de l'évolution de l'endommagement . . . . .	80
4.5	Conclusion . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Modifications induites par irradiation dans le GaN</b>	<b>87</b>
5.1	Évolution des modifications structurales . . . . .	87
5.1.1	Évolution des paramètres de maille . . . . .	89
5.1.1.1	Observations des réflexions sous irradiation . . . . .	89
5.1.1.2	Évolution de l'endommagement par l'étude de la déformation . . . . .	91
5.1.2	Étude de la texture . . . . .	98
5.1.3	Cinétique de la déformation . . . . .	100
5.2	Estimation des contraintes . . . . .	103
5.2.1	Calculs des contraintes à l'aide de la DRX . . . . .	103
5.2.2	Calculs des contraintes à l'aide de la spectroscopie Raman . . . . .	106
5.3	Analyses microstructurales . . . . .	111
5.4	Profil de l'évolution de l'endommagement . . . . .	118
5.5	Possible effet du film mince GaN sur le substrat $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sous irradiation . . . . .	122
5.6	Visualisation de l'effet du pouvoir d'arrêt nucléaire . . . . .	125
5.7	Conclusion . . . . .	131
<b>6</b>	<b>Évolution des propriétés mécaniques sous irradiation</b>	<b>133</b>
6.1	Introduction . . . . .	133
6.2	Évolution des paramètres mécaniques dans le GaN . . . . .	134
6.3	Évolution des paramètres mécaniques dans l'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	147

6.4 Conclusion . . . . .	154
<b>7 Conclusion et perspectives</b>	<b>157</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>161</b>



Des recherches au sein du groupe MADIR (MAtériaux, Défauts et IRradiation) du CIMAP (Centre de recherche sur les Ions, les MAtériaux et la Photonique) sont effectuées depuis plusieurs années sur le sujet des nitrures (AlN, GaN, InN et alliages correspondants), les films minces hétéroépitaxiés sur un substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont étudiés sous diverses conditions d'irradiation. Au laboratoire, deux thèses réalisées par Mamour Sall (2010-2013) et Florent Moisy (2013-2016), ont fait l'objet d'études approfondies sur l'AlN et sur le GaN, principalement à l'aide de la microscopie électronique à transmission et par absorption optique.

Cette famille de nitrures est très présente aujourd'hui dans la composition des semiconducteurs, matériaux occupant une place très importante dans de nombreuses applications de la vie quotidienne. En effet, le paramètre clé des semiconducteurs est la valeur de leur bande interdite, qui correspond à l'énergie nécessaire à un électron pour qu'il puisse participer à la conduction électrique du matériau. L'AlN et l'InN possèdent une bande interdite d'une valeur de 6,2 eV et 0,7 eV respectivement. Ceci va alors permettre de couvrir un large domaine de longueurs d'onde, allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Le GaN, quant à lui, possède une bande interdite d'une valeur de 3,4 eV. Une attention particulière est portée sur ce matériau pour ses applications dans le domaine de l'éclairage basse consommation, avec l'utilisation des LED mais aussi des lasers et des composants électroniques de forte puissance.

Cependant, la fabrication de matériau GaN massif est assez complexe et onéreuse. La croissance d'un film mince sur un substrat est donc généralement utilisée. Différents substrats sont disponibles sur le marché mais l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme cristalline est généralement utilisé en raison de sa structure hexagonale et de ses propriétés diélectriques. En effet, la structure du GaN s'accommode aisément à celle de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puisqu'un faible désaccord de maille est présent entre les deux matériaux. De plus, outre ses compétences en tant que substrat, le saphir est important d'un point de vue technologique pour ses propriétés isolantes et pour sa résistance chimique (inerte et résistant à l'attaque des traitements tel que l'acide fluorhydrique). Il est aussi très employé dans l'industrie des abrasifs en raison de sa dureté (9 sur l'échelle de Mohs), des céramiques par sa large gamme en transmission optique (diodes lasers, réflecteurs, détecteurs, ...) ou encore des matériaux réfractaires (T<sub>f</sub> = 2300 K).

A l'heure actuelle, bons nombres d'applications du GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nécessitent l'incorporation d'éléments tel que des terres rares, afin d'améliorer les propriétés intrinsèques (considérés comme

dopants). L'implantation, qui consiste à bombarder le matériau avec des ions de faibles énergies (quelques dizaines à centaines de keV), est une des techniques utilisées. D'autre part, une partie des applications visées consiste également en l'intégration dans des dispositifs amenés à fonctionner en milieu hostile (satellite, aérospatial, environnement nucléaire, accélérateur de particules). En effet, dans l'espace, les dispositifs peuvent être soumis à des flux de particules venant des vents solaires (basses énergies) ou des rayonnements cosmiques (hautes énergies). Il est donc également important de connaître le comportement du GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous irradiation aux ions de hautes énergies (quelques dizaines voire centaines de MeV).

De nombreux défauts sont créés lors d'irradiation. Ces défauts vont engendrer la création de contraintes au sein du matériau. Les parties irradiées et non irradiées du substrat vont donc jouer un rôle important dans la formation de ces contraintes dans la couche mince. L'observation et la compréhension du comportement du saphir sous irradiation sont donc essentielles pour bien connaître, par la suite, les effets subits par le film mince. De plus, une étude fondamentale a été réalisée récemment au laboratoire par Clara Grygiel sur les évolutions structurales d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme polycristalline. Ainsi, l'étude de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme monocristalline est complémentaire à cette étude.

De nombreuses études ont déjà été effectuées concernant l'évolution de l'endommagement en fonction de l'irradiation au sein de ces deux matériaux (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et GaN). Cependant, ces études présentent des résultats principalement pour des irradiations de faible énergie et possédant, pour certaines, une faible résolution. De plus, de nouveaux équipements ont été récemment installés au CIMAP, grâce à l'Equipex GENESIS. Un diffractomètre de rayons X de dernière génération a été mis en place il y a quelques années dans les locaux. Il est équipé d'un mode haute résolution (monochromateur avant et analyseur arrière couplés à différents détecteurs) et dispose d'un berceau adapté pour la diffraction en incidence rasante. Ce dispositif va alors permettre des études structurales haute résolution dans différentes géométries.

L'objectif de cette thèse est de caractériser les modifications structurales induites sous irradiation aux ions lourds du GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) dans l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le GaN afin d'établir un profil de l'endommagement en fonction de la profondeur.

Après un état de l'art concernant le comportement de ces deux matériaux sous irradiation, une partie expérimentale est présentée, décrivant les conditions d'irradiation et les techniques de caractérisation utilisées. Les différents résultats obtenus lors des caractérisations, dans un premier temps sur l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puis sur le GaN, sont ensuite détaillés et discutés. Une étude très préliminaire des propriétés mécaniques est ensuite présentée, avant de synthétiser les résultats et de proposer quelques perspectives à ce travail.

# État de l'art | 2

## Sommaire

---

<b>2.1 Interaction ion-matière</b> . . . . .	<b>3</b>
2.1.1 Pouvoir d'arrêt nucléaire . . . . .	4
2.1.2 Pouvoir d'arrêt électronique . . . . .	7
<b>2.2 Comportement de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous irradiation</b> . . . . .	<b>8</b>
2.2.1 A basse énergie . . . . .	8
2.2.2 A haute énergie . . . . .	10
2.2.2.1 Cas du simple impact . . . . .	11
2.2.2.2 Cas de la haute fluence . . . . .	12
<b>2.3 Comportement du GaN sous irradiation</b> . . . . .	<b>14</b>
2.3.1 A basse énergie . . . . .	14
2.3.2 A haute énergie . . . . .	17

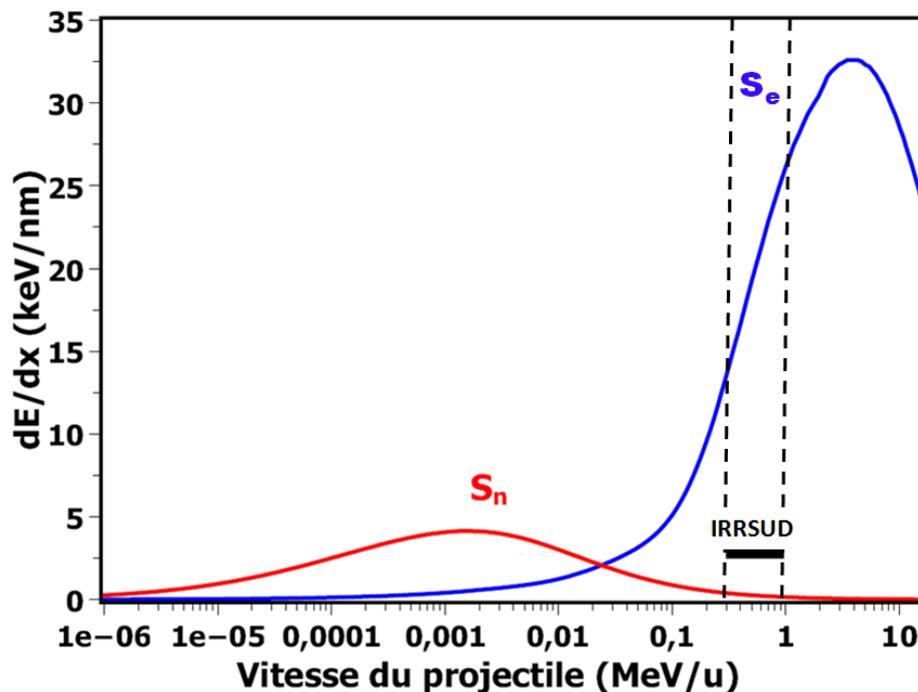
---

## 2.1 Interaction ion-matière

Lors d'une expérience d'irradiation, les ions vont pénétrer dans la matière et perdre de l'énergie tout au long de leur parcours suivant différents mécanismes, jusqu'à ce qu'ils se stoppent totalement dans la cible. Pour la gamme d'énergie des ions utilisés lors de cette thèse, deux régimes de perte d'énergie sont prépondérants : la perte d'énergie électronique, provoquée par les collisions inélastiques des ions avec les électrons (excitations électroniques) et la perte d'énergie nucléaire, provoquée par les collisions élastiques des ions avec les noyaux de la cible (interactions nucléaires). D'autres types d'interactions sont présents mais seront négligés par la suite en raison de leur très faible section efficace pour les gammes d'énergie utilisées.

Comme le montre la figure 2.1.1, chaque régime de perte d'énergie possède un domaine de prépondérance en fonction de l'énergie et donc de la vitesse des ions incidents (exprimée en MeV/u avec  $u$  le nombre de nucléons de l'ion). Il est observé que les pertes d'énergies nucléaires (appelées par la suite  $S_n$ ) sont beaucoup plus présentes à basse vitesse ( $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  MeV/u), alors que les pertes d'énergies électroniques (appelées par la suite  $S_e$ ) le sont à plus

haute vitesse (de  $10^{-1}$  et au delà de 10 MeV/u). Ces notions de pouvoir d'arrêt ( $S_e$  et  $S_n$ ) sont expliquées dans les paragraphes suivants. De plus, les valeurs des pouvoirs d'arrêt pour ces deux régimes sont assez équivalentes aux alentours de  $10^{-1}$  MeV/u. La ligne d'irradiation IRRSUD (IRRadiation SUD) du GANIL va être principalement utilisée durant les expériences d'irradiation de cette thèse. A cette énergie (entre 0,3 et 1 MeV/u), cela permet d'étudier l'endommagement provoqué dans la matière, aussi bien dans le régime des excitations électroniques où les effets sont très importants, que dans le régime des interactions nucléaires où cette contribution est assez faible mais non négligeable.



**Figure 2.1.1 :** Évolution des pertes d'énergies électroniques ( $S_e$ ) et nucléaires ( $S_n$ ) en fonction de la vitesse du projectile (ici le cas de l'ion  $^{129}\text{Xe}$  dans le GaN).

### 2.1.1 Pouvoir d'arrêt nucléaire

Les interactions nucléaires (collision d'un ion incident avec un noyau des atomes du matériau) se réalisent par chocs élastiques où la totalité de l'énergie cinétique du système est conservée lors du choc. La perte d'énergie nucléaire est notée  $S_n = -(dE/dx)_n$  avec  $x$  la distance parcourue par le projectile et  $E$  l'énergie du projectile.

Il est possible par la suite de déterminer l'énergie  $T$  transmise par les ions incidents aux atomes de la cible à l'aide de relation de la mécanique classique. Dans le cas de particules

chargées, le potentiel d'interaction adéquat se forme à partir d'un potentiel coulombien écranté par les électrons des deux particules étant en collision :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \varphi\left(\frac{r}{a}\right)$$

où  $Z_1$  et  $Z_2$  les numéros atomiques des deux particules,  $\varphi\left(\frac{r}{a}\right)$  la fonction d'écrantage avec  $a$  le rayon d'écran et  $r$  la distance entre les deux noyaux.

1. Pour les grandes vitesses (la vitesse projectile est grande devant la vitesse des électrons de la cible), les interactions sont purement coulombiennes et  $\varphi\left(\frac{r}{a}\right) = 1$ .
2. Dans le cas des faibles vitesses où l'écrantage est très important, un potentiel de sphères dures peut être appliqué :

$$\begin{cases} V(r) = \infty & \text{si } r < R_0 \\ V(r) = 0 & \text{si } r > R_0 \end{cases}$$

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

3. Pour le cas des vitesses intermédiaires, différentes expressions sont proposées pour la fonction d'écrantage. Pour décrire celle-ci, plusieurs approximations sont effectuées. Il sera utilisé ici celle proposée par Lindhard [1], étant l'expression la plus répandue :

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

La probabilité qu'un projectile transfère une énergie  $T$  à un noyau s'exprime par la section efficace de collision  $\sigma(T)$ . Finalement, il est important de noter que le pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_n$  est fonction à la fois de l'énergie moyenne transmise aux noyaux, ainsi que de la densité de la cible :

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

avec  $n_2$  la densité atomique de la cible et  $T_m$  l'énergie maximale pouvant être transmise au noyau.

Le premier atome rentrant en collision avec le projectile est appelé "atome primaire" ou PKA (Primary Knock-on Atom). Il existe une énergie seuil de déplacement des atomes nommée  $T_s$ . Lorsque  $T_s > T$ , l'atome retourne à sa position initiale après la collision et l'énergie est dissipée sous forme de chaleur (vibration du réseau). Toutefois, si  $T > T_s$ , l'atome est éjecté de manière définitive de son site, crée une lacune et va se positionner en interstitiel (formation d'une paire de Frenkel). De plus, si  $T \gg T_s$ , l'atome primaire peut déplacer d'autres atomes de

la cible, provoquant ainsi une cascade de déplacements. A l'aide du formalisme de Kinchin et Pease [2], modifié quelques années plus tard par Lindhard [1] pour le cas des chocs nucléaires, le nombre de déplacements moyen  $\bar{n}(T)$  induit par un PKA d'énergie  $T$  peut être calculé :

$$\bar{n}(T) = \begin{cases} 0 & \text{si } T < T_s \\ 1 & \text{si } T_s < T < 2,5T_s \\ 0,8 \frac{\hat{E}}{2T_s} & \text{si } 2,5T_s < T \end{cases}$$

avec  $\hat{E}$  l'énergie disponible pour la création de défauts.

La section efficace de déplacement totale  $\sigma_d(E)$ , pour des projectiles d'énergie  $E$ , est alors obtenue par intégration du produit  $\bar{n}(T)$  (calculé à l'aide de la relation précédente) par  $\sigma(T)$ , sur toutes les énergies transmises possibles (jusqu'à  $T_m$ ) :

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

Le terme principalement utilisé lors des différentes études pour caractériser l'endommagement par interaction nucléaire est le nombre de déplacements par atome (dpa) :

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

avec  $\phi$  la fluence qui correspond au nombre d'ions par unité de surface (ions/cm<sup>2</sup>).

Le nombre de dpa est calculé à l'aide du logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [3] basé sur la méthode Monte-Carlo. Deux méthodes peuvent être utilisées : celle qui utilise le formalisme de Kinchin et Pease, expliqué précédemment, ou la méthode dite "Full cascade". Cette dernière permet de suivre la trajectoire de chaque ion individuellement ainsi que les déplacements provoqués sur les atomes. L'ion perd alors de l'énergie et s'arrête lorsqu'elle celle-ci est nulle. Le code permet donc de calculer la perte d'énergie du projectile et sa profondeur atteinte dans le matériau ( $R_p$ ).

La méthode en "Full cascade" est utilisée par la suite pour une meilleure comparaison des nouveaux résultats avec les précédentes études réalisées au laboratoire. De plus, ces deux méthodes ne parviennent pas à calculer précisément le nombre de défauts. En effet, une différence est présente, provoquée par d'autres mécanismes, pouvant se produire au sein des cascades où la concentration des défauts est très importante (recombinaison et agglomération de défauts, influence du réseau cristallin, ...). Également, le nombre de dpa dépend de l'orientation cristalline, mais aussi beaucoup de la valeur de l'énergie seuil de déplacement des atomes  $T_s$ , qui n'est pas forcément connue très précisément.

### 2.1.2 Pouvoir d'arrêt électronique

Les interactions entre un projectile et les électrons des atomes cibles sont effectuées par chocs inélastiques où l'énergie cinétique du système n'est pas conservée après la collision. La perte d'énergie électronique, notée  $S_e = -(dE/dx)_e$ , dépend grandement de la vitesse du projectile. Les différents cas sont exposés par la suite :

1. Pour les grandes vitesses, la perte d'énergie est déterminée à l'aide de la formule de Bethe où un modèle coulombien de l'interaction est appliqué :

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

avec  $n_2$  la densité atomique de la cible,  $Z_1$  et  $Z_2$ , respectivement les numéros atomiques du projectile et des atomes de la cible,  $m_e$  la masse de l'électron,  $\langle I \rangle$  le potentiel moyen d'ionisation,  $\beta (=v_1/c)$  la vitesse relative du projectile et  $\epsilon_0$ , la permittivité diélectrique du vide.

2. Dans le cas des projectiles de vitesses intermédiaires, l'ordre de grandeur de la vitesse du projectile est similaire à celui des électrons. La formule de Northcliffe est alors utilisée, où la charge  $Z_1$  de la formule précédente est remplacée par une charge effective  $Z_1^*$  :

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

3. Pour les faibles vitesses, le potentiel d'interaction devient fortement écranté par les électrons de valence des atomes de la cible. La relation du pouvoir d'arrêt, basée sur le modèle d'atome de Thomas-Fermi, s'exprime ainsi :

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

avec  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$  le rayon de Bohr.

Contrairement au cas des collisions nucléaires, le mécanisme de production des défauts par excitations électroniques est un processus indirect et est beaucoup moins compris dans le cas des matériaux non radiolysables. Plusieurs modèles sont proposés afin d'expliquer l'effet de la perte d'énergie électronique sur la formation de traces d'ions comme l'explosion coulombienne [4] ou encore la pointe thermique [5]. Le premier modèle met en avant qu'une importante densité de charges positives est présente le long du trajet de l'ion, provoquée par une forte ionisation provenant des excitations électroniques. La répulsion coulombienne entre les ions va alors produire un grand nombre de déplacements atomiques et créer des traces désordonnées au niveau du trajet des ions. Le second modèle est basé sur plusieurs phénomènes successifs : les électrons excités par les ions incidents transfèrent leur énergie au réseau d'atomes à l'aide

d'un couplage électron-phonon, modélisé par des équations de transfert de chaleur. Ensuite, la température augmente très fortement localement et peut ainsi dépasser la température de fusion du matériau. Enfin, un refroidissement très rapide se réalise, pouvant conduire à la formation d'une trace qui peut être amorphe, partiellement cristallisée ou avoir subi une transition de phase.

Ce dernier modèle a permis d'expliquer la formation de trace dans plusieurs matériaux isolants [6–8]. Concernant les semiconducteurs, la modélisation est un peu moins évidente mais cela permet, en outre, d'obtenir des informations quantitatives sur les effets des excitations électroniques.

Dans les parties qui vont suivre, concernant l'état de l'art de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du GaN sous irradiation, de nombreux résultats sont présentés. Les différentes études réalisées lors de cette thèse mettent en avant le comportement de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous sa phase monocristalline ainsi que du film mince GaN irradiés principalement dans le domaine de la haute énergie (ions Xe 92 MeV). Ainsi, la plupart des revues décrites par la suite, concernant ces deux matériaux, constituent des observations pour des irradiations à haute énergie. Cependant, plusieurs études effectuées dans le domaine de la basse énergie ainsi que pour d'autres mises en forme (comme les polycristaux pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont aussi brièvement présentées afin d'établir une vision assez complète du comportement des matériaux sous irradiation.

De plus, la littérature fait référence à de nombreuses techniques utilisées lors des caractérisations. Les résultats décrits par la suite à l'aide des différentes techniques de caractérisations vont apporter des informations importantes dans la compréhension des résultats obtenus lors de cette thèse.

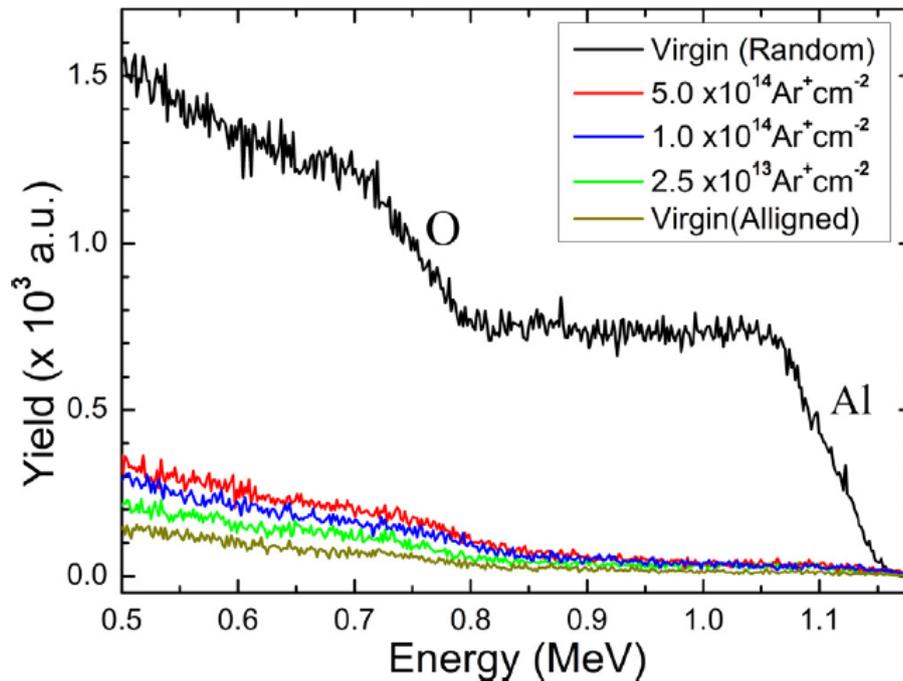
## 2.2 Comportement de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ sous irradiation

### 2.2.1 A basse énergie

A l'aide de la spectroscopie d'absorption optique, la formation de bandes d'absorption après irradiation a été mise en évidence. Après une irradiation aux ions  $\text{Ar}^+$  170 keV pour des fluences atteignant  $5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, trois bandes d'absorption caractéristiques du saphir sont relevées [9]. Chaque bande peut être ensuite associée soit à des centres  $\text{F}^+$  (lacune anionique possédant un électron), soit à des centres F (lacune anionique possédant deux électrons) [10,11]. L'aire sous les bandes augmente en fonction de la fluence, ce qui est en lien avec le nombre de défauts créés au sein du matériau.

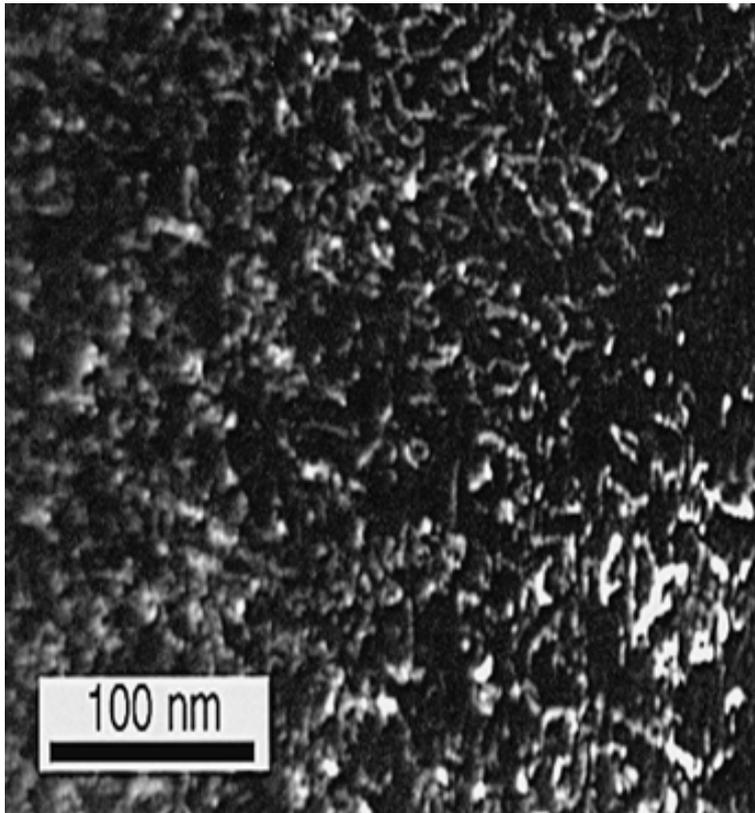
Cependant, il est observé des variations sur le comportement de chaque bande d'absorption sous irradiation, ce qui implique différents régimes d'endommagement. L'origine de ces centres

colorés a été déterminée par RBS (Rutherford BackScattering) en géométrie de canalisation (figure 2.2.1 [9]). Les résultats ont mis en évidence que l'irradiation provoque un faible endommagement dans les sous réseaux d'aluminium alors que celui provoqué dans les sous réseaux d'oxygène est beaucoup plus important. La cinétique d'évolution de ce centre coloré est décrite comme étant la conséquence de la compétition entre la création de défauts dans le sous réseau oxygène et la recombinaison provoquée par la mobilité des paires de Frenkel (par l'augmentation de la température localement pendant l'irradiation).



**Figure 2.2.1 :** Spectres de RBS/c obtenus sur les échantillons d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  irradiés à l'Ar 170 keV à plusieurs fluences [9].

Il a aussi été mis en évidence par microscopie électronique en transmission (MET), que le saphir s'endommage suivant différents régimes. Zinkle et al. [12] ont mis en évidence sur des échantillons d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  polycristallins sous irradiation aux ions Ar 4 MeV que l'amorphisation dépend fortement de la température. A 80 K, le matériau est assez difficile à amorphiser ou seulement à très forte dose. A plus haute température (200 K), aucune formation de couche amorphe ou de cavité/défauts étendus n'est obtenue. Cependant à 300 K, le matériau ne s'amorphise pas, mais des boucles et des réseaux de dislocations sont présents (figure 2.2.2). Ces boucles de dislocations vont alors provoquer un gonflement de la maille. Également, ce phénomène dépendant de la température, provient de la mobilité plus ou moins importante des défauts : la mobilité des défauts augmente en fonction de la température.



**Figure 2.2.2** : Coupe MET d'un échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié à l'Ar 4 MeV à 10 dpa à 300K. Ce cliché représente une image en champ sombre suivant l'axe de zone  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  [12].

A basse énergie, il va donc être très difficile d'amorphiser l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à part sous certaines conditions bien spécifiques. L'irradiation va alors créer différents types de défauts au sein du matériau (défauts ponctuels, boucles de dislocations,...) et provoquer du désordre et du gonflement de la maille. De plus, il a été montré que ce désordre était beaucoup plus ciblé sur les sous réseaux des atomes d'oxygène que sur les sous réseaux des atomes d'aluminium.

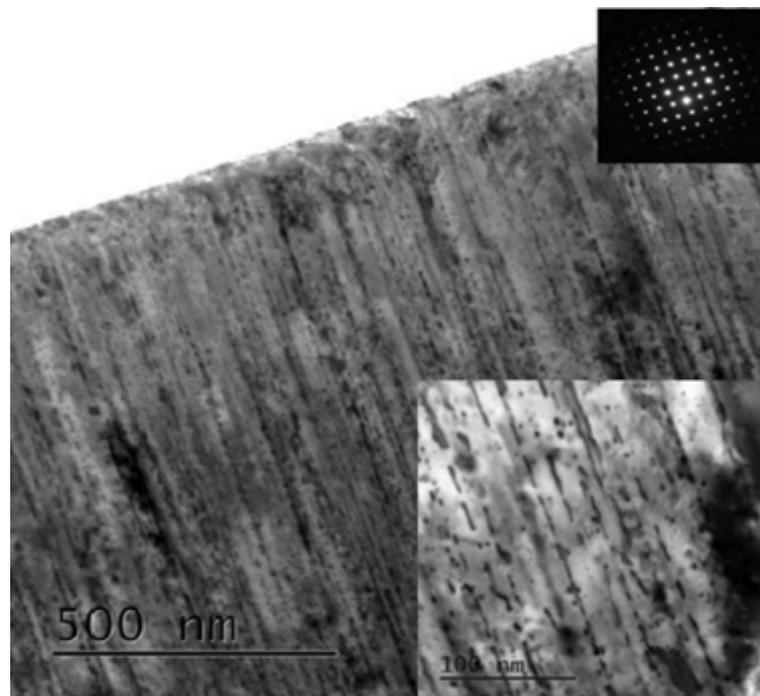
### 2.2.2 A haute énergie

Différents domaines sont étudiés, concernant la haute énergie, suivant la fluence utilisée. Le cas du simple impact (basse fluence) décrit le fait qu'un seul ion ne parcourt le matériau sur chaque zone irradiée. Le cas de la haute fluence correspond au recouvrement des ions, où plusieurs ions ont parcouru la même zone d'irradiation.

### 2.2.2.1 Cas du simple impact

Dans le régime des hautes énergies, de nombreuses études par MET ont révélé la présence de traces discontinues sur le trajet des ions. Cette formation de traces au sein du matériau dépend du pouvoir d'arrêt électronique (Se) des ions incidents [13]. Cette valeur de seuil de formation de trace a été estimée expérimentalement au microscope à force atomique (AFM) et en MET entre 9,8 et 10,5 keV/nm [13–15]. Ce résultat est en accord avec le modèle théorique de la pointe thermique inélastique [5, 15, 16].

De plus, la concentration des traces discontinues observées diminue avec la profondeur (figure 2.2.3). A partir de ces observations, le diamètre des traces a été déterminé entre 2 et 4 nm dans le cas des ions Xe 167 MeV ( $Se = 25$  keV/nm). O'connell et al. [17] ont estimé plus récemment, à l'aide d'une simulation Monte Carlo, un diamètre des traces compris entre 1,7 et 2,1 nm pour ce même cas. L'utilisation de l'approche théorique est d'autant plus intéressante puisque les résultats expérimentaux sont en accord. Par ailleurs, une dépendance a été constatée entre la valeur du Se des ions et celle du diamètre des traces [13, 18, 19].

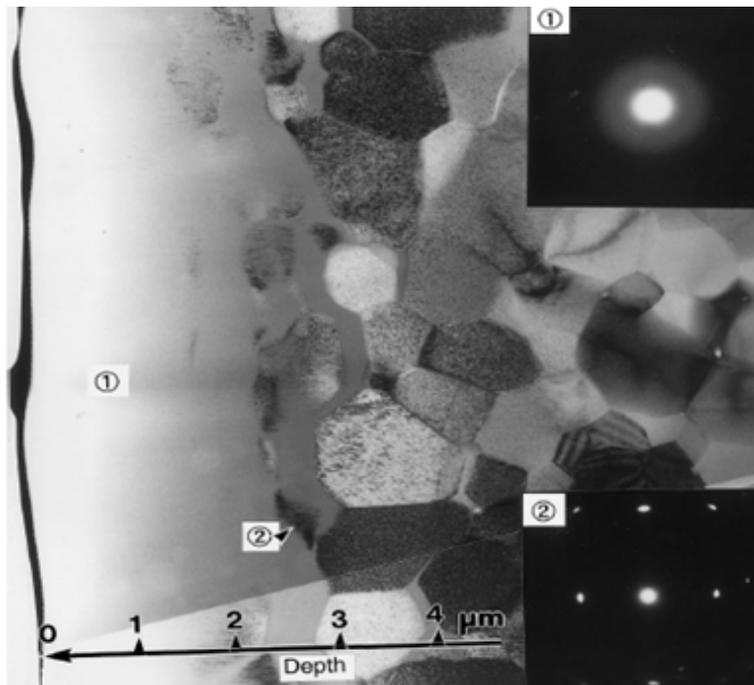


**Figure 2.2.3 :** Cliché MET d'une coupe transversale d'un échantillon  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  irradié aux ions Xe 167 MeV à  $2 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> [13].

### 2.2.2.2 Cas de la haute fluence

Dans le cas du recouvrement des ions, l'analyse par spectroscopie d'absorption optique a aussi montré l'apparition des 3 bandes d'absorption caractéristiques de ce matériaux après irradiation aux ions U 115 MeV [20]. Kabir et al. [21] ont montré plus récemment que la formation de ces centres colorés, créés par Sn au sein du matériau, varie selon la fluence.

A l'aide d'une étude MET, Okubo et al. [14] ont mis en évidence la formation d'une couche amorphe en surface d'un échantillon d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié aux ions Xe 160 MeV à  $3,5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. La formation de cette couche est provoquée par le Se ( $> \text{Se}_{th}$ ) dont l'épaisseur augmente avec la fluence. Des études ont aussi été effectuées sur des échantillons polycristallins d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradiés à haute énergie. Aruga et al. [22] ont constaté la formation d'une couche amorphe en surface du matériau d'une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$  lors d'une irradiation aux ions I à 85 MeV ( $\text{Se} = 19 \text{ keV/nm}$ ) pour une fluence de  $2,8 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (figure 2.2.4).

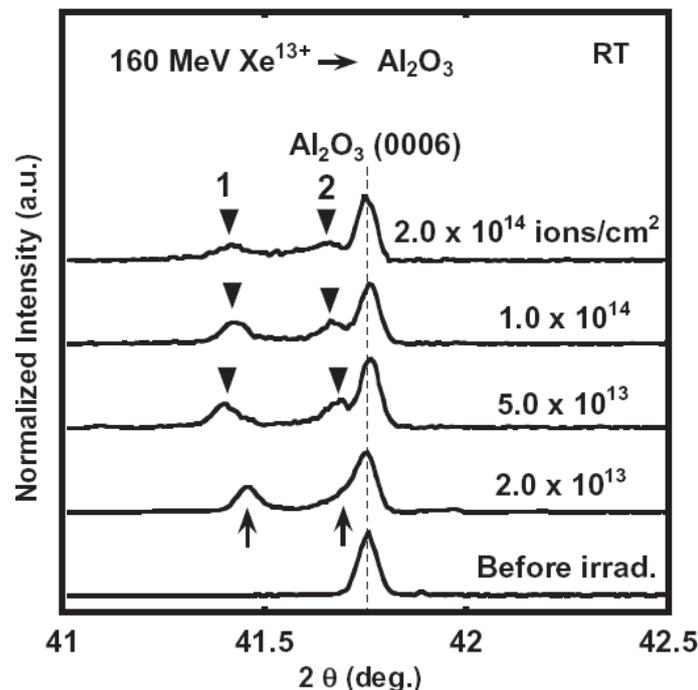


**Figure 2.2.4 :** Cliché MET d'un échantillon polycristal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié aux ions I 85 MeV à  $2,8 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> [22].

Cette couche amorphe en surface a aussi été observé par Grygiel et al. [23]. Après une irradiation aux ions Xe 92 MeV ( $\text{Se} = 21 \text{ keV/nm}$ ) à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, la couche possède une épaisseur de 500 nm. Pour une valeur de Se assez similaire, l'épaisseur de cette couche amorphe dépend bien de la fluence mais aussi de la mise en forme : l'épaisseur de la couche est

supérieure pour les polycristaux que pour les monocristaux, étant donné que les joints de grains s'amorphise aussi proche de l'amorphe. De plus, ils ont montré que le matériau s'amorphise à fortes fluences par une cinétique de double impact. Ce résultat indique qu'au premier impact des ions, il y a création de zones endommagées. A partir du deuxième impact, il y a accumulation et chevauchement des traces d'ions qui provoque une amorphisation du matériau par la surface (ou par les interfaces).

De façon générale, par comparaison aux nombreuses études par MET ou par absorption optique, peu d'études ont été effectuées sur des échantillons monocristallins par diffraction des rayons X (DRX), surtout en haute résolution. Dans la littérature, il est observé en dépit de la très faible résolution des équipements utilisés, un étalement des réflexions étudiées sous irradiation [14,24–26]. Cet étalement de la réflexion est bien visible sur la figure 2.2.5 représentant les diffractogrammes en  $2\theta$  de la réflexion (0006) d'échantillons irradiés aux ions Xe 160 MeV à plusieurs fluences [14], avec l'apparition de nouveaux pics de diffraction. Ces différents phénomènes sont associés à l'augmentation du désordre au sein du matériau [25]. De plus, une perte d'intensité à haute fluence de ces pics est relevée et est attribuée à l'amorphisation en surface du matériau [27].



**Figure 2.2.5 :** Diffractogrammes  $2\theta$  obtenus en DRX d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié au  $\text{Xe}^{13+}$  160 MeV pour la réflexion (0006) à différentes fluences. Les flèches indiquent l'apparition de nouveaux pics de diffraction [14].

Une étude sur l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en phase  $\alpha$  orienté  $(11\bar{2}0)$  a montré que le décalage de ces pics de diffraction avec la fluence n'était pas à l'origine d'une transition de phase cristalline ou d'un changement de symétrie mais bien associé à du désordre [24]. De même, Grygiel et al. [23] ont montré sur des polycristaux d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradiés aux ions Xe 92 MeV qu'aucune texture (formation de domaine d'orientation différente) du matériau n'est présente sous irradiation.

D'autre part, les différentes études présentées précédemment sur des échantillons monocristallins ont été réalisées uniquement sur les réflexions  $(0006)$  ou  $(11\bar{2}0)$ , directions perpendiculaires à la surface du matériau dans les orientations étudiées. Une seule réflexion est donc observée dans chaque étude. Les résultats obtenus sont donc assez succincts, possédant une faible résolution lors des analyses. Le comportement global du matériau à haute résolution n'est donc pas étudié.

A l'heure actuelle, il n'existe à notre connaissance pas d'études complètes relatives à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  monocristal irradié aux ions lourds de haute énergie. Un des axes d'investigation de cette thèse va concerner l'observation du comportement du matériau sous irradiation (en profondeur et en surface) à l'aide de plusieurs réflexions à haute résolution pour différents points de fluence. Les différents résultats vont permettre d'estimer les variations de paramètres de maille, que ce soit hors ou dans le plan. De plus, en sachant que la formation d'une couche amorphe a été observé en MET en surface, l'étude de l'évolution du désordre en dessous de cette couche va être intéressante afin d'établir un profil en fonction de la profondeur. L'identification des mécanismes entraînant la formation de l'endommagement sur tout le parcours des ions n'a également pas encore été totalement effectuée.

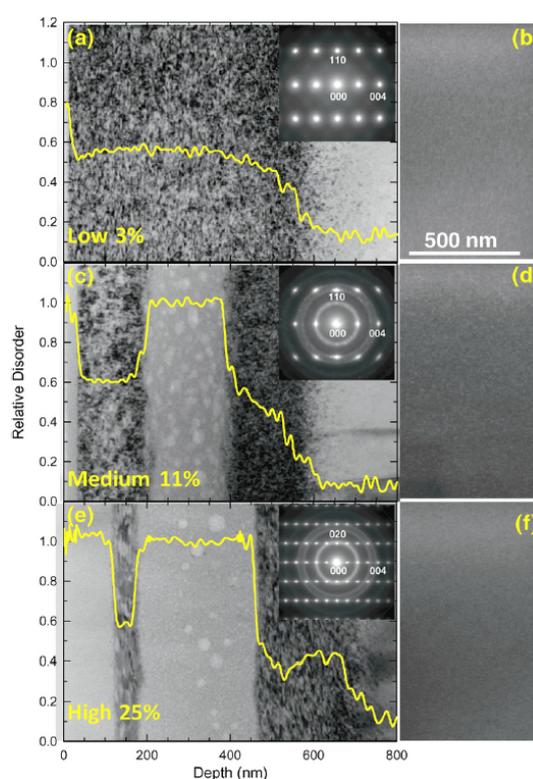
## 2.3 Comportement du GaN sous irradiation

### 2.3.1 A basse énergie

Il est important de souligner que le GaN, comme l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , s'endommage de manière particulière. En effet, généralement dans le cas de la basse énergie, les zones fortement désordonnées dans les matériaux se situent un peu avant le pic d'implantation des ions, là où se localise le maximum de dpa. Dans le cas du GaN, différentes couches d'endommagement sont observées (figure 2.3.1) avec une zone endommagée au niveau du pic d'implantation mais également en surface, dont l'épaisseur augmente avec la fluence. Aussi, une zone cristalline entre la surface et cette couche proche du Rp (épaisseur totale parcourue par les ions) est aussi présente [28–32]. Cette particularité de l'endommagement a également été observée par RBS/c où deux zones ont bien été mises en évidence : une en surface et une autour du Rp des ions [31–36]. La région endommagée en profondeur est constituée d'amas de défauts ponctuels ainsi que de boucles de

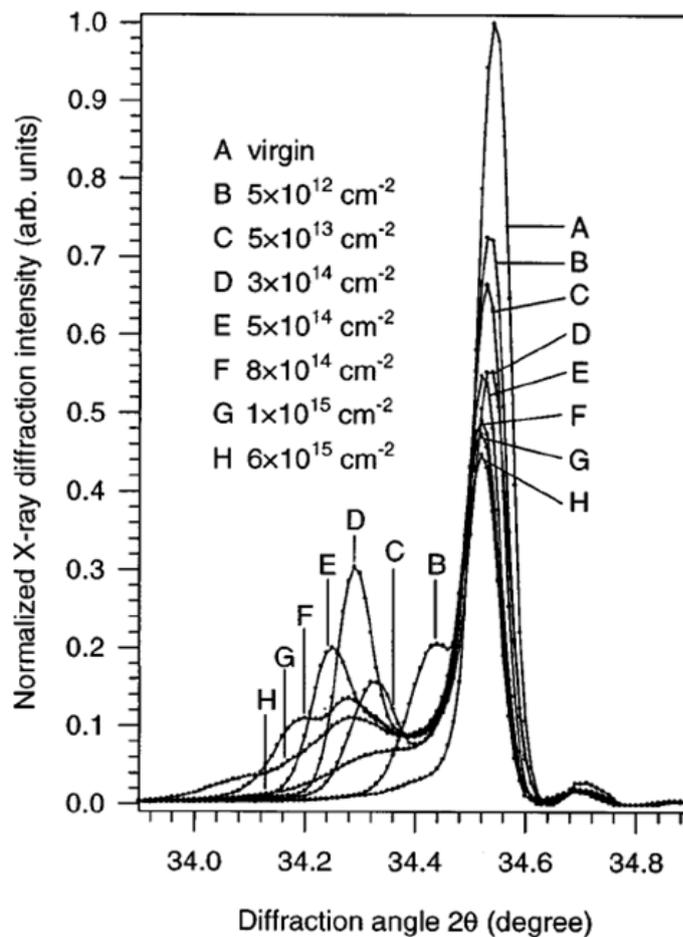
dislocation. Lorsqu'une saturation est présente, ces défauts ponctuels créés vont alors migrer en surface du matériau où ils vont s'accumuler et provoquer de l'endommagement. Malgré une zone fortement endommagée en surface et en aucun cas amorphe, certains auteurs ont indiqué que cette couche est en réalité partiellement cristalline [31, 37]. De plus, Lorenz et al. [31] ont observé une corrélation entre l'endommagement créé au sein du matériau et l'orientation de l'axe de croissance du film par rapport au substrat. Ils ont ainsi mis en évidence que l'endommagement est beaucoup plus faible lorsque le film est épitaxié suivant le paramètre de maille  $a$  plutôt que suivant le paramètre de maille  $c$ .

D'autre part, plusieurs auteurs ont ensuite observés la formation de bulles d'azote après une irradiation aux ions possédant une énergie aux alentours du MeV [31–33, 38–40]. Ces bulles apparaissent lors d'un déséquilibre stoechiométrique engendré par les collisions élastiques. Ce déséquilibre est expliqué par la diffusion de l'azote et un enrichissement en gallium, ce qui provoque un fort endommagement du matériau. La formation de ces bulles entraîne également un gonflement macroscopique du matériau.



**Figure 2.3.1** : Images MET et SEM (Scanning Electron Microscopy) d'échantillons de GaN irradiés aux ions Au 2 MeV à plusieurs fluences. Ces images sont superposées à un profil d'endommagement issu d'une simulation. (a) et (b) représente la fluence de  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, (c) et (d)  $1,4 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> et (e) et (f)  $7,3 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> [33].

L'augmentation de l'endommagement sous irradiation aux ions a aussi été mise en évidence par spectroscopie Raman où l'apparition de nouveaux modes est observée. Chaque mode est identifié comme étant, soit des lacunes de gallium, à un mode actif désordonné (DARS), soit des lacunes d'azote [41–45]. Les défauts créés, attribués au Sn, vont ainsi provoquer une extension de la maille selon l'axe  $c$  et donc du gonflement [44,46]. Cette extension de la maille selon l'axe  $c$  a aussi été observée en DRX, comme le montre la réflexion (0002) après une irradiation aux ions Ar 180 keV (figure 2.3.2). De nouveaux pics de diffraction sont constatés et se décalent vers les bas angles jusqu'à atteindre une saturation à haute fluence [47]. Cette saturation peut être expliquée par la présence d'un recuit dynamique, entraînant une recombinaison des lacunes et des interstitiels créés ou est alors provoquée par de la diffusion des défauts ponctuels vers les régions en profondeur ou en surface [34].

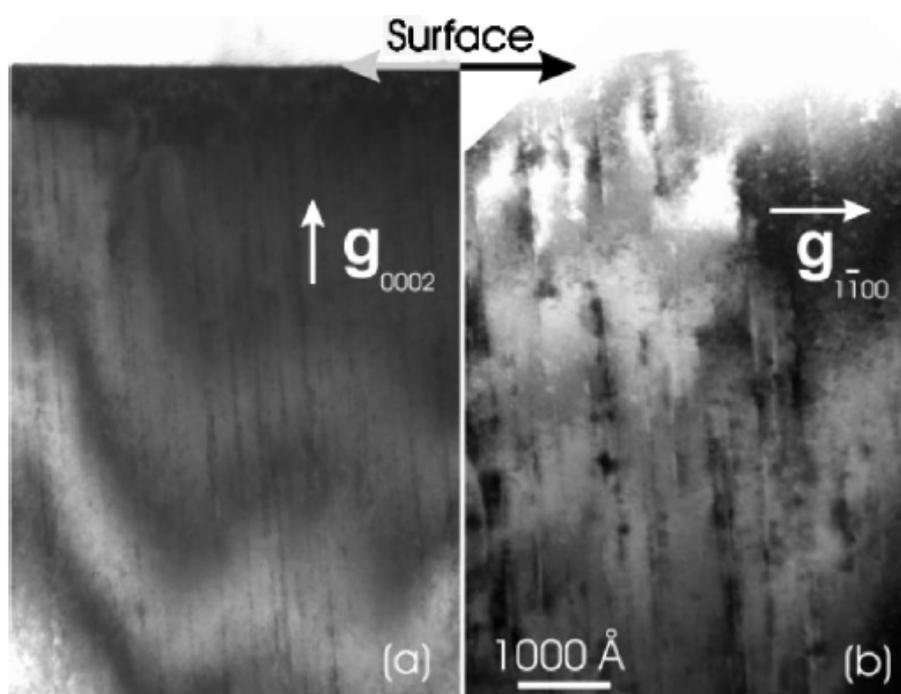


**Figure 2.3.2** : Diffractogrammes de la réflexion (0002) du GaN irradié aux ions Ar 180 keV à plusieurs fluences jusqu'à  $6 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> [33].

D'autres études en DRX ont confirmé ce comportement concernant ce décalage de la réflexion en fonction de la fluence, avec une saturation à haute fluence pour d'autres réflexions (avec la (0004) et la (10-15) [30,48]) ou encore à l'aide de cartographies de l'espace réciproque [49]. Ce résultat a aussi été observé plus récemment par Debelle et al. dans un matériau de zircone, à l'aide du calcul de la déformation et des contraintes subies par le cristal irradié [50,51]. Ces auteurs ont remarqué un gradient de dilatation suivant l'axe perpendiculaire à la surface, donc bien selon l'axe  $c$ .

### 2.3.2 A haute énergie

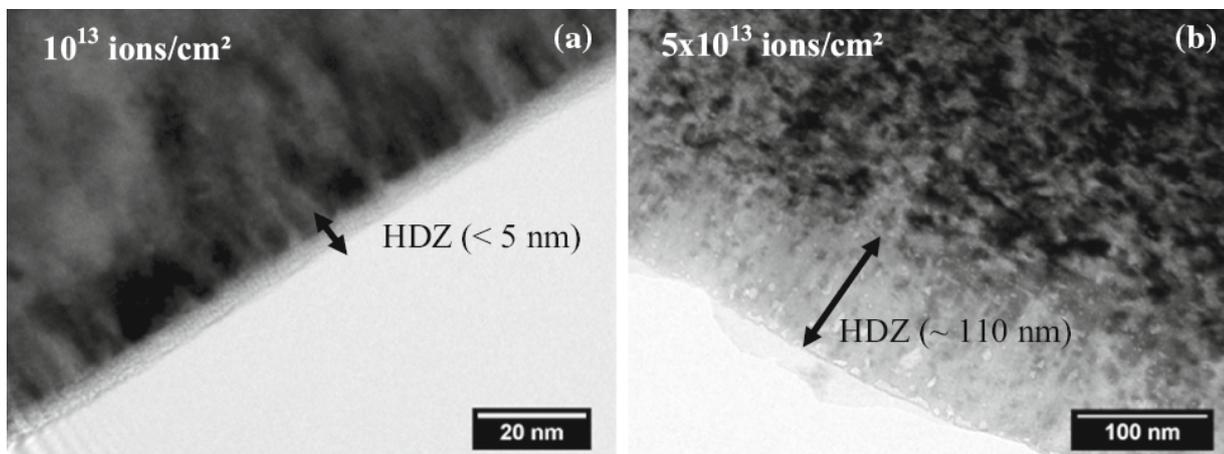
Dans le régime du simple impact, des études par MET ont montré l'apparition de traces discontinues (figure 2.3.3) [52]. Le seuil de cette formation de traces ( $Se_{th}$ ) a été estimé aux alentours de 15-18 keV/nm, en établissant la profondeur pour laquelle les traces ne sont plus présentes [53]. Plus récemment, Moisy et al. [54] ont établi cette valeur de  $Se_{th}$  à 17 keV/nm à l'aide d'irradiations à différents ions pour différentes énergies. De plus, ils ont observé une dépendance entre la valeur du  $Se$  des ions incidents et la formation des traces : plus le  $Se$  est important, plus les traces relevées sont continues. Certains auteurs ont aussi montré en AFM une dépendance de la valeur du  $Se_{th}$  avec l'angle d'incidence des ions lors de l'irradiation [55].



**Figure 2.3.3** : Clichés MET en champs clair de GaN irradié aux ions Au 200 MeV à  $2 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> (a)  $g = 0002$  et (b)  $g = \bar{1}\bar{1}00$  [52].

Kucheyev et al. [52] ont indiqué que les traces formées ne sont pas complètement amorphes mais simplement des zones fortement désordonnées. Ce résultat a été confirmé par RBS/c où une saturation de l'endommagement est observée sans parvenir à l'amorphisation [52,56]. Cette saturation a été expliquée comme étant une compétition entre la formation des traces et la recristallisation de celles-ci, provoquées par les excitations électroniques [53]. De plus, ils ont effectué des calculs pour estimer le rayon de ces zones fortement désordonnées à l'aide du modèle de la pointe thermique et ont constaté que la taille des traces augmente en fonction du  $Se$  des ions incidents.

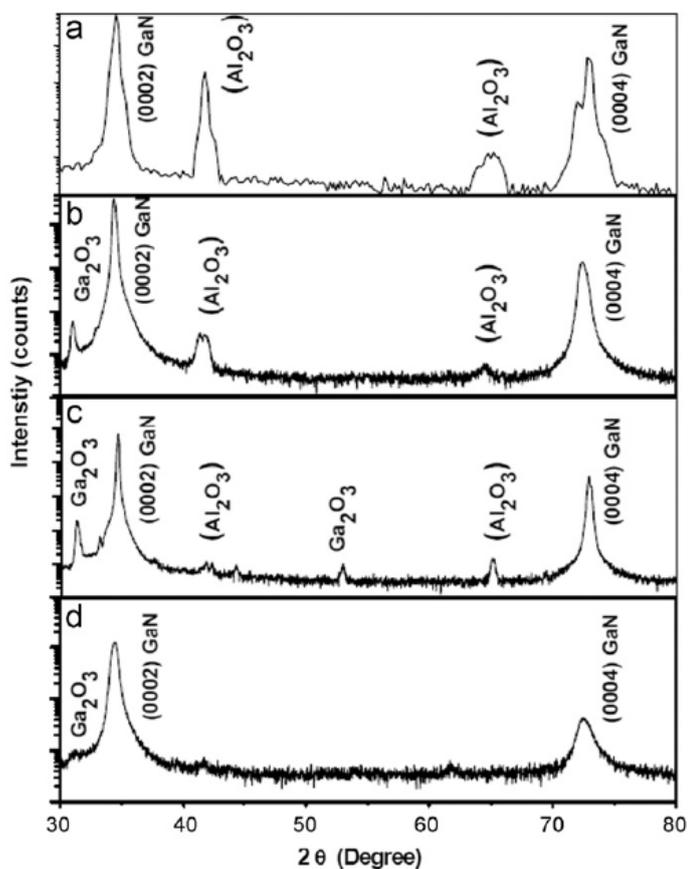
Outre la formation de traces au sein du matériau, une zone désordonnée en surface est observée. Cette zone, appelée ZFE (Zone Fortement Endommagée), se forme en surface du matériau par accumulation de nombreux défauts lors d'une irradiation à fortes fluences. La figure 2.3.4 montre bien la formation de la ZFE en surface dont l'épaisseur augmente en fonction de la fluence :  $<5$  nm à  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> et 110 nm à  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> [53]. D'un point de vue identification structurale, Florent Moisy a caractérisé, durant sa thèse réalisée au CIMAP, les différentes zones présentes dans le film mince GaN après irradiation [57]. Il a confirmé que cette ZFE n'apparaissait pas totalement amorphe. De plus, à l'aide de figures de diffraction et de clichés haute résolution, F. Moisy a mis en évidence que l'échantillon est majoritairement cristallisé et reste monocristallin au delà de cette zone.



**Figure 2.3.4 :** Clichés MET de GaN irradié aux ions U 106 MeV à (a)  $1 \times 10^{13}$  et (b)  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Il est observé une zone fortement endommagée (ZFE) en surface du matériau avec une épaisseur qui augmente avec la fluence [53]

Des expériences complémentaires ont été réalisées à l'aide de la diffraction des rayons X mais peu d'études sont répertoriées avec cette technique. Pour chaque étude effectuée, seule une famille de réflexion est observée. Comme constaté à basse énergie, un décalage des réflexions

vers les bas angles est relevé (figure 2.3.5). En observant les réflexions (0002) et (0004), ce décalage indique une expansion de la maille selon l'axe  $c$ , parallèlement à la direction des ions incidents [58–60].



**Figure 2.3.5** : Diffractogrammes de GaN irradié aux ions Ni 100 MeV à plusieurs fluences. (a) témoin (b)  $1 \times 10^{12}$  (c)  $1 \times 10^{13}$  et (d)  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> [61].

Devaraju et al. [62] ont réalisé une étude sur des matériaux irradiés aux ions Ag 100 MeV ( $Se \approx 22$  keV/nm) et aux ions Ni 80 MeV ( $Se \approx 14$  keV/nm). Les résultats ont indiqué que la valeur du  $Se$  avait un effet sur le décalage de la réflexion observée (ici la (0002)). Ce décalage est plus important pour les ions Ag ( $Se \approx 22$  keV/nm) que pour les ions Ni ( $Se \approx 14$  keV/nm). En d'autres termes, plus le  $Se$  est grand, plus l'étalement des réflexions est important et donc le gonflement de la maille est plus important.

A priori, il n'existe pas d'études complètes relatives au comportement du GaN sous irradiation aux ions lourds de haute énergie. Afin d'avoir une vue globale, les observations en DRX du comportement du film mince, pour plusieurs réflexions sondant le matériau en profondeur

et en surface, vont être un des axes principaux de recherche de cette thèse. La variation des différents paramètres de maille en fonction de la fluence pourra alors être estimée. Aussi, à l'aide du MET, l'étude de l'évolution de l'endommagement en dessous de la ZFE va permettre d'obtenir des informations afin de comprendre les différents mécanismes à l'origine du désordre créé.

# Partie expérimentale

# 3

## Sommaire

---

<b>3.1 Expériences d'irradiation</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Techniques expérimentales</b>	<b>23</b>
3.2.1 Échantillons utilisés	23
3.2.2 Techniques de caractérisation	25
3.2.2.1 Diffraction des rayons X	25
3.2.2.2 Nanoindentation	32
3.2.2.3 Spectroscopie Raman	34
3.2.2.4 Microscopie électronique en transmission	36
3.2.2.5 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford en canalisation	38

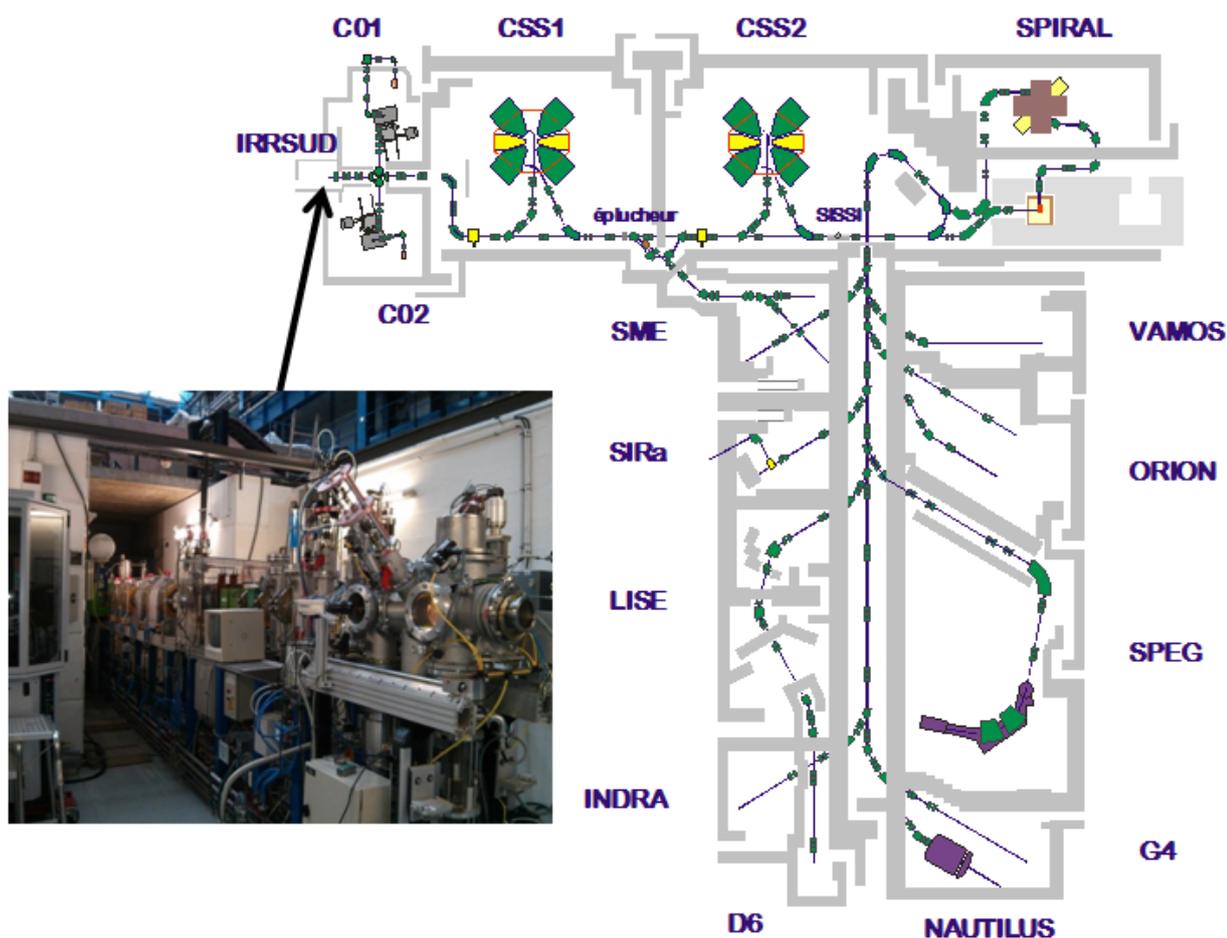
---

## 3.1 Expériences d'irradiation

Dans le cadre de cette thèse, les irradiations ont été réalisées sur les lignes d'irradiation du GANIL (figure 3.1.1). Le GANIL est un accélérateur de particules produisant des faisceaux d'ions (du carbone à l'uranium) multichargés produits par des sources ECR (Electronic Cyclotronic Resonance). Les ions, ayant quelques keV en sortie source, sont ensuite pré-accélérés à l'aide de cyclotrons injecteurs (C01 ou C02) et sont alors injectés dans le premier cyclotron à secteurs séparés (CSS1). Avant d'être envoyés dans le deuxième cyclotron (CSS2, identique au CSS1), les ions traversent une feuille d'épluchage qui permet d'arracher des électrons et d'augmenter les états de charge. L'énergie maximale ainsi obtenue est au maximum de 95 MeV/u pour l'élément carbone et de 24 MeV/u pour l'élément uranium. Enfin, le faisceau est envoyé dans les différentes salles d'expériences en sortie de CSS1 et CSS2, suivant l'énergie des ions voulue. Alors que la ligne ARIBE (Accélérateur pour la Recherche aux Ions à Basse Energie) distribue des faisceaux aux énergies de la source, IRRSUD est une ligne d'irradiation utilisant le faisceau du GANIL de relativement basse énergie (0,3 jusqu'à 1 MeV/u) en sortie des cyclotrons injecteurs, tandis que la ligne SME (Sortie Moyenne Energie) permet d'explorer des gammes d'énergie de quelques MeV/u (4 à 13) et que la ligne HE (Haute Energie) dispose de faisceaux de 24 à

95 MeV/u. Afin d'éclaircir ces explications, l'exemple de l'ion Xe est présenté. L'ion  $^{129}\text{Xe}^{20+}$  possède une énergie de 0,63 MeV/u en sortie de la source et conserve son état de charge jusqu'à l'éplucheur. Après avoir traversé la feuille d'épluchage, cet ion possède un panel d'état de charge pouvant atteindre 49+ pour la ligne HE. Concernant les énergies, elles peuvent atteindre 8,73 MeV/u pour la ligne SME (sortie CSS1) et 57,2 MeV/u pour la ligne HE (sortie CSS2).

Ces lignes sont dédiées aux études de physique interdisciplinaire comme les sciences des matériaux (organiques ou inorganiques), l'astrophysique/astrochimie, la physique atomique ou encore la radiobiologie. Les échantillons étudiés ont été irradiés sur la ligne IRRSUD. A cette énergie, le Se est prépondérant devant le Sn (ceci sera détaillé ultérieurement aux débuts des chapitres 4 et 5 pour les deux matériaux étudiés).



**Figure 3.1.1 :** Schéma des différentes installations du GANIL. La ligne IRRSUD utilisée lors de cette thèse est indiquée.

Lors de l'irradiation, les échantillons sont fixés sur une plaque à l'aide d'un scotch carboné conducteur (qui permet de mieux évacuer les charges et la chaleur accumulées par l'échantillon au niveau de la plaque), placés dans une chambre à température ambiante et sous un vide poussé ( $10^{-8}$  mbar). La chambre permet d'irradier des échantillons sur une surface assez importante (jusqu'à  $20 \text{ cm}^2$ ). De plus, un système de balayage, à la fois horizontal (400 Hz) et vertical (4 Hz), permet d'obtenir une irradiation bien homogène sur l'échantillon, avec une incertitude de 5 % concernant la dose délivrée.

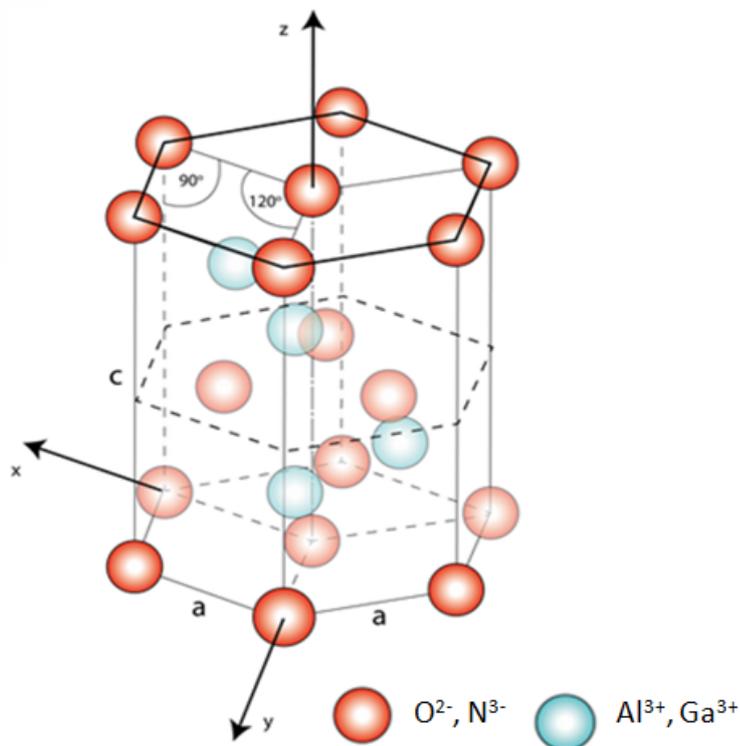
Une attention particulière est portée aux flux de particules ( $\text{ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) arrivant sur l'échantillon au cours de l'irradiation. Un flux trop faible amène à une irradiation très longue pour atteindre la fluence désirée tandis qu'un flux trop élevé pourrait entraîner un échauffement macroscopique de l'échantillon, qui provoquerait un éventuel recuit des défauts formés après irradiation, voire le détériorer par accumulation de charges par exemple. De même, un temps de 100 secondes, au minimum, doit être laissé à l'irradiation afin d'obtenir une irradiation homogène sur toute la surface. Un compromis doit donc être trouvé et ce flux est limité à  $\leq 5 \times 10^9 \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  sur la ligne IRRSUD. Afin de prendre conscience du temps nécessaire pour atteindre les différentes fluences souhaitées, deux exemples de temps caractéristiques sont donnés : pour un flux de  $2 \times 10^9 \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , il faut en moyenne 14h pour atteindre la fluence de  $1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$  alors qu'il faut environ 66h pour atteindre la fluence de  $1,2 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$  avec un flux de  $5 \times 10^9 \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . De plus, des propositions d'expériences acceptées par les différents comités ont permis de réaliser les expériences d'irradiation des différents échantillons. Une fois irradiés, les échantillons peuvent alors être caractérisés par différentes techniques, qui sont détaillées par la suite.

## 3.2 Techniques expérimentales

### 3.2.1 Échantillons utilisés

La phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  orientée (0001) est étudiée lors de cette thèse. La structure corindon est composée d'un empilement ABAB de couches hexagonales compactes d'atome d'oxygène définissant des couches octaédriques associées à des atomes d'aluminium occupant 2/3 de ces sites octaédriques. Avec cette structure cristalline répandue, l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est idéal en tant que substrat pour la croissance de structures hexagonales ou rhomboédriques. Le film mince de GaN a été synthétisé sur ce substrat selon la direction  $c$ . L'arrangement des atomes composants le GaN dans la structure hexagonale peut être comparé à celui de l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La figure 3.2.1 représente d'une façon assez simplifiée la structure hexagonale des deux matériaux avec un arrangement des atomes identique. Cependant, cette représentation n'est pas tout à fait juste

puisqu'elle ne tient pas compte ni de la stoechiométrie, ni du groupe d'espace des matériaux. Le tableau 3.2.1 indique les différents paramètres et caractéristiques de l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du GaN.



**Figure 3.2.1** : Représentation de la maille élémentaire de la structure hexagonale du substrat  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du film mince GaN.

Matériau	Groupe d'espace	a (Å)	c (Å)	CET ( $10^{-6}/\text{K}$ )	Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$R\bar{3}c$	4,758	12,991	8,5	3,99
GaN	$P6_3mc$	3,189	5,185	4,5	6,15

**Table 3.2.1** : Descriptif des différentes propriétés du substrat  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du film mince GaN.

Lors de la croissance de la couche mince sur le substrat, des contraintes peuvent apparaître, de par la différence des paramètres de maille, ou des coefficients d'expansion thermique (CET) entre les deux matériaux. La différence des paramètres de maille provoque alors un désaccord

de maille au niveau de l'interface des deux matériaux. Afin de faire croître la couche mince suivant des plans spécifiques et de diminuer ce désaccord de maille, une rotation de  $30^\circ$  de l'axe  $a$  de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est effectuée. Il existe malgré tout un désaccord de maille aux alentours de 15 % entre le substrat d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et du film mince de GaN.

Lors de cette thèse, les échantillons d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  commerciaux utilisés proviennent des entreprises allemandes SurfaceNet et Crystec. Ce sont des monocristaux, orientés (0001), possédant une épaisseur de  $500 \mu\text{m}$ .

Les wafers de GaN, quant à eux, ont été fournis par le CRHEA (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications) à Valbonne en France. Ils sont composés d'une couche de GaN de  $3,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur, déposée par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) sur des substrats d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'ensemble du composé possède une épaisseur aux alentours de  $350 \mu\text{m}$ .

Une fois les matériaux irradiés, ils ont été analysés par différentes techniques de caractérisation : en diffraction des rayons X (DRX), en spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford en mode canalisation (RBS/c), en microscopie électronique en transmission (MET), en spectroscopie Raman ou encore en nanoindentation. Une description de ces techniques est donnée à la suite de cette partie.

## 3.2.2 Techniques de caractérisation

### 3.2.2.1 Diffraction des rayons X

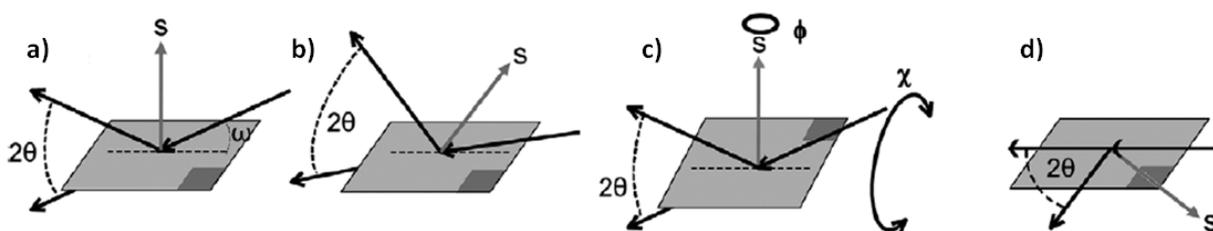
La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui permet, entre autres, l'identification de phase et de structure cristalline des matériaux.

Des électrons arrachés à un filament de tungstène sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense pour bombarder une anode, composée ici de cuivre ( $\lambda_{K\alpha_1} = 0,15406\text{nm}$ ). Les rayons X caractéristiques du Cu ( $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta$ , ...) sont émis par l'anode selon deux mécanismes : le freinage des électrons par les atomes de la cible (Bremsstrahlung) et l'excitation des atomes de la cible par les électrons accélérés. Une partie de l'énergie cinétique perdue est ensuite rayonnée sous forme de rayons X, le reste étant converti en énergie thermique.

Lorsque ces rayons X sont projetés sur un matériau, les atomes composant ce milieu peuvent dévier la trajectoire des rayons X par diffusion élastique (même énergie et longueur d'onde). Une différence de chemin optique est alors relevée entre le rayon lumineux incident et diffracté. Ces deux rayons interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier  $n$  de longueur d'onde (ordre de diffraction). C'est la loi de Bragg :  $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ . Le faisceau de rayons X est diffracté dans un angle donné par les distances inter-réticulaires associées lorsque la loi de Bragg est respectée. La longueur d'onde de l'anode étant du même

ordre de grandeur que les distances interatomiques du réseau cristallin de l'échantillon étudié, ce faisceau diffracté peut alors être détecté.

Les mesures de diffraction des rayons X sont effectuées à l'aide du diffractomètre Bruker Discover D8, à température ambiante. Ce type de diffractomètre dispose d'un berceau d'Euler composé de quatre axes de liberté :  $\theta$ ,  $2\theta$  (0-120°),  $\varphi$  (0-360°) et  $\psi$  (0-90°). Ces différents paramètres sont définis par la suite. Grâce à ce type de berceau, différentes géométries sont possibles (figure 3.2.2). D'autre part, après installation de l'échantillon sur le porte objet, des difficultés d'alignement apparaissent. Différents paramètres vont devoir être affinés et optimisés suivant la qualité de l'échantillon, ses orientations préférentielles, ses dimensions ou encore sa morphologie.



**Figure 3.2.2** : Plusieurs géométries utilisées afin d'observer différentes réflexions caractéristiques des matériaux étudiés [63].

Le schéma a) de la figure 3.2.2 décrit le mode symétrique où  $2\theta$  (angle diffracté entre le faisceau incident et l'angle du détecteur) est égal à  $2\omega$  (angle incident entre la source de rayons X et l'échantillon) pour détecter les réflexions dont la direction coïncide avec la normale à la surface. Le schéma b) décrit le mode asymétrique où  $2\theta \neq 2\omega$ . Le schéma c) décrit aussi un mode symétrique mais cette fois avec une géométrie appelée "skew". Deux autres paramètres entrent en compte dans cette géométrie, pour l'observation des réflexions :  $\psi$  et  $\varphi$ . L'angle  $\psi$  correspond à l'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau alors que  $\varphi$  correspond à la rotation dans le plan. L'échantillon est alors orienté de différentes manières (tilts de  $\psi$  et  $\varphi$ ) afin de placer une famille de plans en condition de Bragg.

Plusieurs optiques sont placées entre l'échantillon et le tube de rayons X, dans le but d'optimiser la qualité du faisceau. Ces optiques disposées sur le diffractomètre vont alors varier suivant les géométries appliquées. Pour la haute résolution, un miroir de Göbel, permettant d'obtenir un faisceau parallèle tout en supprimant la contribution de la  $K\beta$ , est disposé devant le tube avec une fente de 0,2 mm ayant pour utilité d'augmenter la résolution en contrôlant la divergence du faisceau incident. Un monochromateur (Germanium à deux réflexions) est ensuite installé, afin d'isoler la  $K\alpha_2$  et ne sélectionner que la  $K\alpha_1$ . Un absorbeur automatique

est ensuite mis en place, permettant une atténuation de l'intensité du faisceau lorsque celle-ci est trop importante, pour augmenter la longévité du détecteur. Pour détecter le faisceau diffracté, un cristal analyseur et un scintillateur sont également utilisés. Des détecteurs 2D et Lynxeye 0D vont aussi être disposés, plus spécifiquement pour l'observation des figures de pôles. Cette disposition des optiques va être appliquée pour différents modes de géométries : symétrique, asymétrique et "skew".

Le schéma d), quant à lui, décrit le mode "in plane", qui utilise la méthode d'incidence rasante avec  $\psi = 90^\circ$  ainsi qu'une rotation de la gaine du tube de rayons X de  $90^\circ$ . Ce dernier mode permet de sonder l'échantillon en "extrême" surface en fixant l'angle d'incidence du faisceau. Le terme "extrême" est utilisé ici puisque cette géométrie donne des informations sur une épaisseur de quelques centaines de nanomètres. Pour cette géométrie, la disposition des différentes optiques va varier. Contrairement à la haute résolution, le monochromateur ici n'est plus présent. Il y aura donc la présence de la  $K\alpha_1$  ainsi que de la  $K\alpha_2$ . Par ailleurs, la fente de 0,2 mm est échangée par une fente de 0,1 mm et l'absorbeur automatique est échangé par des sollers axiaux de  $0,2^\circ$  afin d'améliorer la résolution. Une fois le faisceau diffracté sur l'échantillon, il traverse des sollers équatoriales de  $0,1^\circ$  et est détecté à l'aide du détecteur Lynxeye en mode 0D. La résolution de cette géométrie est alors beaucoup plus faible puisqu'elle va être déterminée par les sollers équatoriales.

Lors des analyses réalisées durant cette thèse, plusieurs réflexions sont systématiquement mesurées en utilisant les différentes géométries, que ce soit sur la série des échantillons d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de GaN. Ces réflexions ont été choisies pour leur respect des conditions définies par le groupe d'espace et permet d'obtenir une intensité assez importante afin de faciliter leurs observations. Ceci permet d'étudier le comportement du matériau après irradiation aux ions dans de nombreuses directions et sur une épaisseur plus ou moins importante. Les tableaux 3.2.2 et 3.2.3 reprennent les caractéristiques de chaque réflexion analysée, compte tenu de la géométrie utilisée.

Réflexion	$2\theta(^{\circ})$	$\omega(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	Epaisseur sondée( $\mu\text{m}$ )
<b>0006</b>	41,66	20,80	0	32,6
<b>10<math>\bar{1}</math>4</b>	35,14	17,53	39,1	27,6
<b>11<math>\bar{2}</math>3</b>	43,34	21,66	60,8	33,8
<b>21<math>\bar{3}</math>4</b>	66,50	33,21	64,3	50,2
<b>01<math>\bar{1}</math>8(-)</b>	61,29	9,15	0	24,2
<b>10<math>\bar{1}</math>10(-)</b>	76,88	20,94	0	45,9
<b>11<math>\bar{2}</math>0</b>	37,73	18,89	90	0,008 à 2,6 pour $0,2^{\circ} \leq \alpha \leq 0,8^{\circ}$
<b>30<math>\bar{3}</math>0</b>	68,20	34,07	90	0,008 à 2,6 pour $0,2^{\circ} \leq \alpha \leq 0,8^{\circ}$

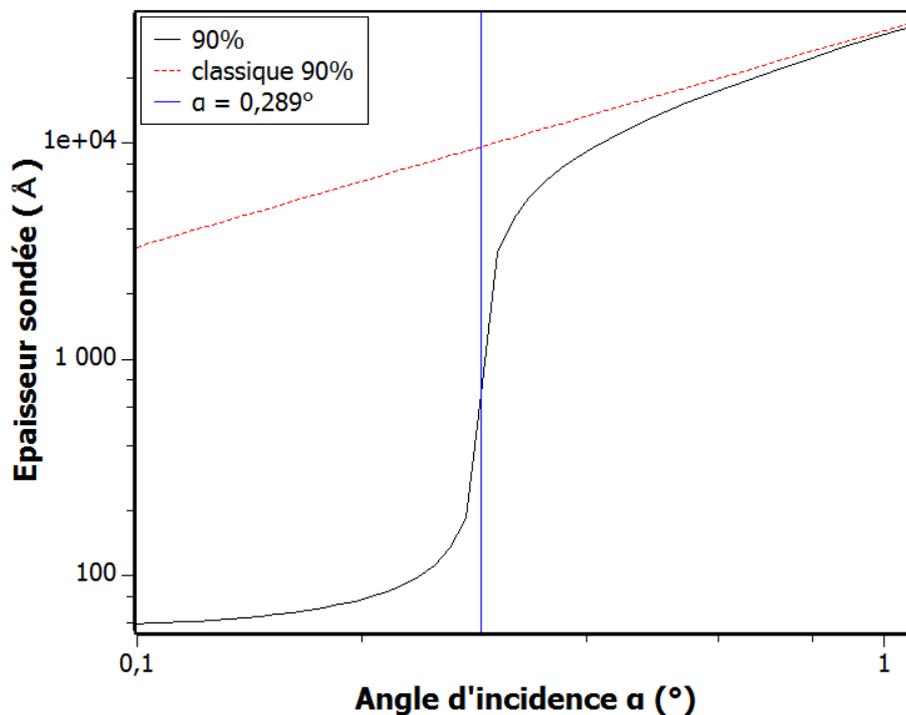
**Table 3.2.2 :** Caractéristiques des réflexions étudiées pour le substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , définies par les indices de Miller-Bravais  $hkil$  avec  $i = -(h + k)$ .

Réflexion	$2\theta(^{\circ})$	$\omega(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	Epaisseur sondée( $\mu\text{m}$ )
<b>0004</b>	72,91	36,49	0	21,1
<b>10<math>\bar{1}</math>1</b>	36,84	18,41	61,9	11,2
<b>11<math>\bar{2}</math>2</b>	69,10	34,55	58,2	20,1
<b>21<math>\bar{3}</math>3</b>	119,09	59,54	58,8	30,5
<b>10<math>\bar{1}</math>4(-)</b>	82,05	15,94	0	15,1
<b>11<math>\bar{2}</math>4(-)</b>	99,95	10,84	0	11,2
<b>10<math>\bar{1}</math>0</b>	32,39	16,22	90	0,005 à 1,4 pour $0,1^{\circ} \leq \alpha \leq 0,9^{\circ}$

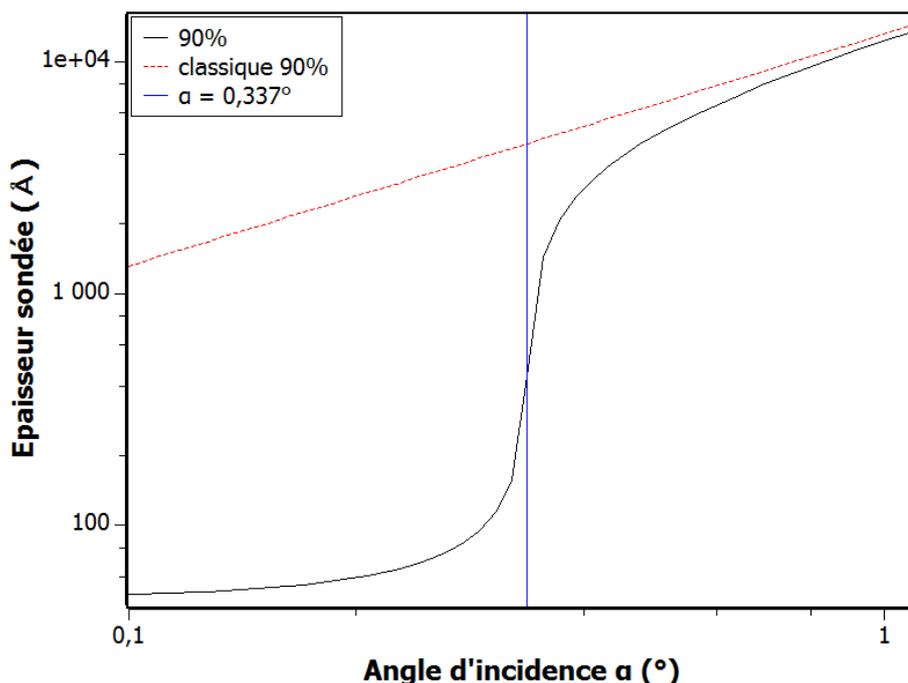
**Table 3.2.3 :** Caractéristiques des réflexions étudiées pour le film GaN, définies par les indices de Miller-Bravais  $hkil$  avec  $i = -(h + k)$ .

Concernant les épaisseurs sondées par le faisceau X, elles varient selon la réflexion étudiée et donc selon la géométrie utilisée. Par ailleurs, l'épaisseur sondée par le faisceau X dans le GaN est une estimation puisque le film mince ne possède qu'une épaisseur de  $3,5 \mu\text{m}$  et va

donc se stopper dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De plus, pour la géométrie utilisant le mode "in-plane", l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon peut être modifié afin d'influer sur la profondeur sondée. Les figures suivantes (figures 3.2.3 et 3.2.4) montrent l'épaisseur sondée par le faisceau, de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du GaN respectivement, en fonction de l'angle d'incidence utilisé. Deux modèles différents sont représentés sur ces figures. Le modèle classique montre qu'il peut être considéré que la profondeur sondée correspond à l'épaisseur de laquelle provient 90% de l'intensité du signal détecté. Dans le cas de l'"in-plane", afin de sonder les couches présentes en surface, il est considéré que l'épaisseur sondée augmente considérablement dans une gamme d'angles proche d'un angle critique. L'angle d'incidence critique est alors calculé théoriquement à l'aide de la composition et de la densité du matériau, ainsi que de la longueur d'onde de l'anode utilisée. Cet angle est de  $0,289^\circ$  pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $0,337^\circ$  pour le GaN. La gamme de mesure pour l'angle d'incidence des réflexions à l'aide de cette géométrie comprend alors cette valeur d'angle critique. La profondeur sondée, en utilisant des angles d'incidence inférieurs à ces valeurs d'angle critique, correspond à des couches évanescentes des matériaux.



**Figure 3.2.3 :** Épaisseur sondée en fonction de l'angle d'incidence pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'angle critique est représenté.



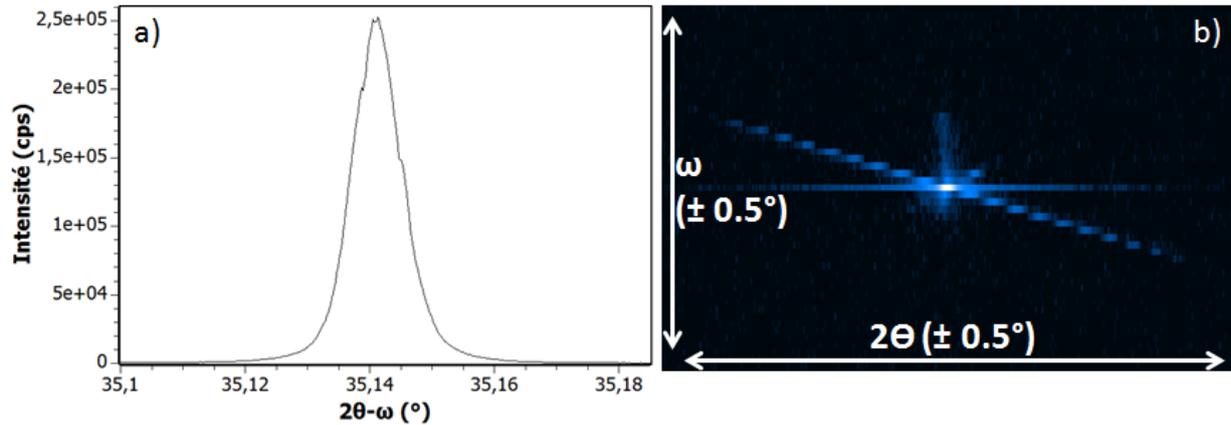
**Figure 3.2.4 :** Epaisseur sondée en fonction de l'angle d'incidence pour le GaN. L'angle critique est représenté.

Afin de mieux observer les évolutions sous irradiation, plusieurs types de diffractogrammes sont effectués systématiquement sur chacune des réflexions :

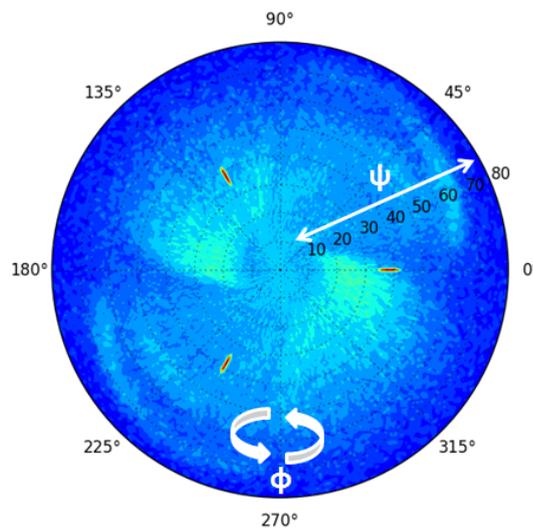
- la cartographie de l'espace réciproque ( $2\theta-\omega$  pour différents  $\omega$  relatifs), qui offre une vue globale des modifications créées dans le matériau ;
- le diffractogramme  $2\theta-\omega$  (intensité en fonction de  $2\theta-\omega$  avec  $\omega$  variable à  $\frac{2\theta}{2}$ ), quant à lui, donne des informations sur les paramètres de mailles, les déformations éventuelles de la maille ou la relaxation du matériau ;
- la figure de pôle (diffractogramme  $\phi$  pour différents  $\psi$ ) qui permet une étude de l'évolution de la texture (orientations préférentielles des grains).

Tous les diffractogrammes, sur chaque échantillon, sont effectués avec les mêmes gammes d'acquisition (une variation de  $2\theta$  et  $\omega$  de  $\pm 0,5^\circ$  autour de la valeur référence), la même précision (pas de  $0,0002^\circ$ ) et le même temps d'acquisition (1sec par pas, soit  $\approx 1h30$ ). Un exemple de diffractogramme brut  $2\theta-\omega$  est présenté sur la figure 3.2.5a pour la réflexion  $(10\bar{1}4)$  de l'échantillon non irradié de l' $Al_2O_3$ . Les cartographies de l'espace réciproque sont réalisées avec une plus faible précision (pas de  $0,001^\circ$  sur  $2\theta$  et  $0,02^\circ$  sur  $\omega$ ) pour optimiser le temps d'acquisition ( $\approx 14h$ ) (figure 3.2.5b). Les figures de pôles, quant à elles, sont effectuées avec un  $\phi$  ( $360^\circ$ ) et un  $\psi$  (de  $0$  à  $80^\circ$ ) possédant le même pas par temps d'acquisition ( $1^\circ$  tous

les 0,3 sec) pour une durée d'acquisition de  $\approx 2h30$  (exemple avec la figure 3.2.6). Toutes ces mesures sont réalisées pour chaque réflexion symétrique étudiée en haute résolution. Seules des cartographies de l'espace réciproque sont réalisées pour les réflexions asymétriques. Pour les réflexions sondant les échantillons en surface, des diffractogrammes  $2\theta-\omega$  sont effectués, avec une variation de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface, allant de  $0,1^\circ$  à  $0,9^\circ$ , suivant le type du matériau étudié.



**Figure 3.2.5 :** a) diffractogramme brut  $2\theta-\omega$  et b) cartographie 2D de la réflexion  $(10\bar{1}4)$  de l'échantillon  $Al_2O_3$  non irradié.



**Figure 3.2.6 :** Figure de pôle de la réflexion  $(10\bar{1}4)$  de l'échantillon  $Al_2O_3$  non irradié.

Afin d'analyser les nombreuses informations relativement complexes issues des observations par DRX, plusieurs logiciels tels que Bruker Eva (représentation et analyse des diffractogrammes

bruts), Fityk (modélisation et déconvolution des courbes), Bruker Leptos (simulation des diffractogrammes  $2\theta-\omega$  bruts) ou encore DxTools (représentation des figures de pôles et des cartographies 2D) sont utilisés.

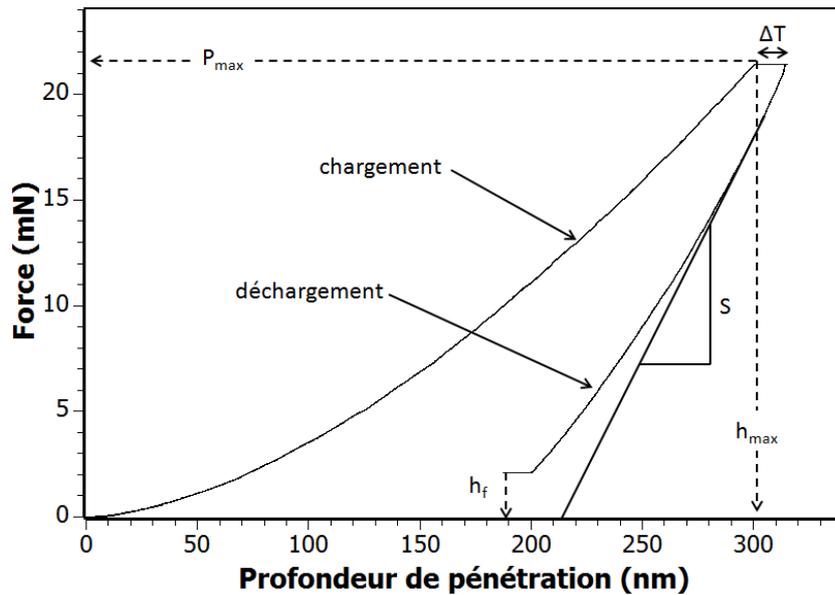
#### 3.2.2.2 Nanoindentation

La nanoindentation est une technique de caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux. Cette technique consiste à appliquer une charge sur une surface à l'aide d'une pointe (indenteur) de géométrie connue afin d'en extraire les caractéristiques mécaniques, telles que la dureté et le module d'élasticité.

Le nanoindenteur suit continuellement l'évolution de l'enfoncement de la pointe avec la charge d'indentation (force appliquée sur la pointe) au cours des phases de charge et de décharge, afin d'observer la réponse plastique et élastique du matériau. En effet, lors de l'essai, la profondeur maximale à atteindre par l'indenteur ainsi que la vitesse de déplacement de la pointe sont fixées. De façon à obtenir une mesure en continu de la raideur et des paramètres mécaniques associés, le mode CSM est utilisé (Continuous Stiffness Measurement). Ce mode applique une oscillation sinusoïdale sur la pointe à une fréquence constante, créant des cycles de charge/décharge.

Le résultat représente une courbe d'indentation de charge ( $P$ ) en fonction de la profondeur ( $h$ ) dont les contributions élastiques et plastiques du matériau ainsi que les paramètres mécaniques tels que le module d'Young et la dureté peuvent être extraits. La figure 3.2.7 représente un exemple d'une courbe de charge-déplacement obtenue lors d'une mesure sur un échantillon de GaN non irradié pour un indent de 300 nm de profondeur.

La première partie de charge correspond à l'enfoncement de la pointe d'indentation jusqu'à la pénétration maximale (ici  $h_{max} = 300$  nm), représentant à la fois les contributions élastiques/plastiques et ne peut donc pas être exploitée directement pour le calcul de la dureté.  $P_{max} \simeq 21$  mN correspond à la force maximale nécessaire à l'indenteur pour atteindre la profondeur souhaitée. La deuxième partie représente la décharge correspondant au retrait de la pointe d'indentation en laissant une empreinte résiduelle (profondeur finale atteinte  $h_f = 190$  nm). La courbe de décharge représente la restitution élastique du matériau dont la pente initiale (au début de la décharge) présente la raideur de contact  $dP/dh = S$ , qui sera utilisée pour le calcul des paramètres mécaniques par la suite. De plus, le paramètre  $\Delta T$  correspond, quant à lui, au maintien de la force lors de la mesure (pendant 10 secondes) entre la charge et la décharge, défini par le programme de mesure.



**Figure 3.2.7 :** Représentation schématique du déplacement de la charge et décharge en fonction du déplacement de l'indenteur lors d'une expérience d'indentation sur un échantillon de GaN non irradié.

Les paramètres mécaniques du matériau peuvent ensuite être calculés directement à partir de cette courbe. À l'aide du modèle d'Oliver et Pharr [64, 65], modèle extrêmement répandu dans le domaine de la nanoindentation, les valeurs de la dureté et du module élastique peuvent être déterminées. L'avantage de ce modèle est que ces deux paramètres sont calculés grâce à l'analyse d'une courbe sans avoir besoin d'analyser directement l'empreinte de l'indentation.

Dans un premier temps, la dureté est définie par :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (3.2.1)$$

Avec  $H$  la dureté,  $P_{max}$  la charge maximale de l'indentation et  $A$  l'aire de contact projetée entre l'indenteur et l'échantillon.

De plus,  $A$  est déterminé à l'aide de la relation suivante :

$$A = 24,56 \times h_c^2 \quad (3.2.2)$$

Ce terme est équivalent à une pointe Berkovich parfaite avec  $h_c$  la hauteur de contact.

La hauteur de celle-ci est ensuite calculée :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} = h_{max} - \varepsilon (h_{max} - h_i) \quad (3.2.3)$$

Où  $h_{max}$  est la profondeur maximale de pénétration de la pointe,  $h_i$  est l'intersection de la tangente à la décharge initiale avec l'axe des déplacements,  $\varepsilon = 0,75$  (pointe Berkovich) est le coefficient dépendant de la géométrie de l'indenteur.

La valeur de  $S$  correspond à la rigidité expérimentale du contact pointe/échantillon et est déterminée à partir du coefficient directeur de la tangente à la courbe de décharge à  $P = P_{max}$  soit :

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (3.2.4)$$

A l'aide de toutes les relations vu précédemment, la valeur de  $A$  peut être calculée et donc la valeur de dureté en est déduite.

Dans un second temps, le module d'indentation  $E_r$  peut être déterminé à partir de la relation suivante :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{E_r}{(1 - \nu^2)} \sqrt{A} \quad (3.2.5)$$

Une fois calculé, le module  $E_r$  est directement relié au module d'Young  $E$  :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1 - \nu^2)}{E} \quad (3.2.6)$$

Avec  $E_r$  le module réduit contact pointe/échantillon,  $E_i$  le module d'Young de l'indenteur,  $E$  le module d'Young de l'échantillon,  $\nu$  le coefficient de Poisson de l'échantillon et  $\nu_i$  le coefficient de Poisson de l'indenteur.

Les mesures d'indentation ont été réalisées à l'aide d'un système MTS NanoXP (MTSSystems Corporation, USA), avec une pointe pyramidale Berkovich possédant un rayon de courbure de 20 nm. Les profondeurs de pénétration de l'indenteur sont comprises entre 100 nm et 3  $\mu\text{m}$  pour les échantillons d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 100 nm et 2  $\mu\text{m}$  pour les échantillons de GaN. La profondeur de l'indent est généralement limitée à 10% de l'épaisseur de la couche mince, pour que la mesure ne soit pas influencée par le substrat. Les films minces de GaN possédant une épaisseur de 3,5  $\mu\text{m}$ , l'effet du substrat va donc être visible pour certaines profondeurs d'indentation.

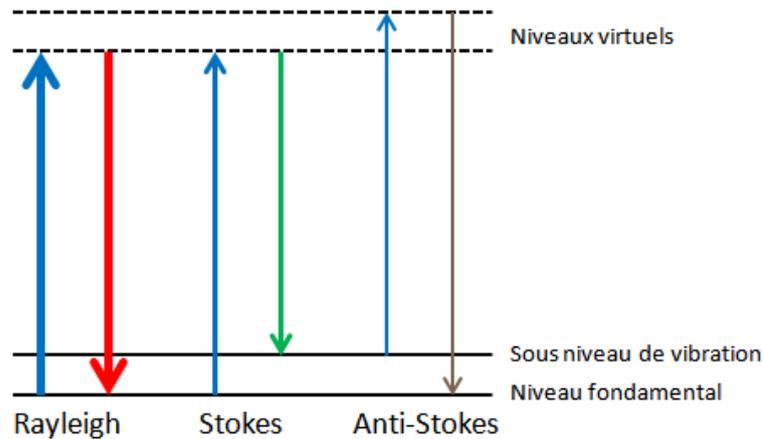
La résolution sur la force exercée par l'indenteur et son déplacement est d'environ 75 nN et 0,1 nm respectivement. Des matrices de 9 indentations ont été effectuées pour chaque profondeurs mesurées, à température ambiante. Pour éviter toute interaction entre les zones indentées, un espacement minimal a été respecté entre les empreintes.

#### 3.2.2.3 Spectroscopie Raman

L'effet Raman a été découvert par C.V. Raman, prix Nobel de Physique en 1930. Le principe de la spectroscopie Raman repose sur la diffusion inélastique de la lumière dans le matériau

étudié, mettant en jeu les vibrations cristallines de la matière et permettant ensuite d'analyser le rayonnement diffusé.

La source excitatrice incidente utilisée est une onde électromagnétique monochromatique, produite par un laser. L'échantillon diffuse alors la lumière dans toutes les directions de l'espace sous l'effet de l'excitation. Deux types de rayonnement composent la lumière diffusée ainsi détectée : un rayonnement élastique et inélastique. Le rayonnement élastique correspond à la diffusion Rayleigh, avec une même énergie pour les photons incidents et diffusés. Le rayonnement inélastique, quant à lui, est constitué de deux contributions : la diffusion Raman Stokes et Anti-Stokes. Il y a un décalage de la fréquence des photons diffusés par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice. Ce décalage se situe vers les basses fréquences pour la diffusion Raman Stokes et vers les hautes fréquences pour la diffusion Raman Anti-Stokes. Ces trois diffusions sont représentées sur la figure 3.2.8. La diffusion Raman Stokes est alors plus intense que la diffusion Anti-Stokes puisque le niveau fondamental est, par défaut, plus peuplé que les sous niveaux de vibration.



**Figure 3.2.8 :** Description de l'effet Raman avec le rayonnement diffusé constitué de trois raies d'émission : la diffusion Rayleigh, Stokes et Anti-Stokes.

De plus, seuls quelques modes de vibration peuvent être visibles. Pour qu'un mode de vibration soit dit actif, il faut que celui-ci soit capable d'induire une variation sur la susceptibilité électrique, composante de la polarisabilité du matériau. Ceci peut être prédit par la théorie des groupes, théorie permettant de savoir si le type de déformation, selon la symétrie du matériau, sera visible ou non sur les spectres. L'ensemble des modes de vibration est caractéristique de la nature (formule chimique, éléments constituants) et de la phase (symétrie, arrangement des atomes) du matériau étudié. La figure 3.2.9 présente le spectre Raman pour l'échantillon GaN non irradié. Il est alors observé les modes caractéristiques du GaN ainsi que ceux de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

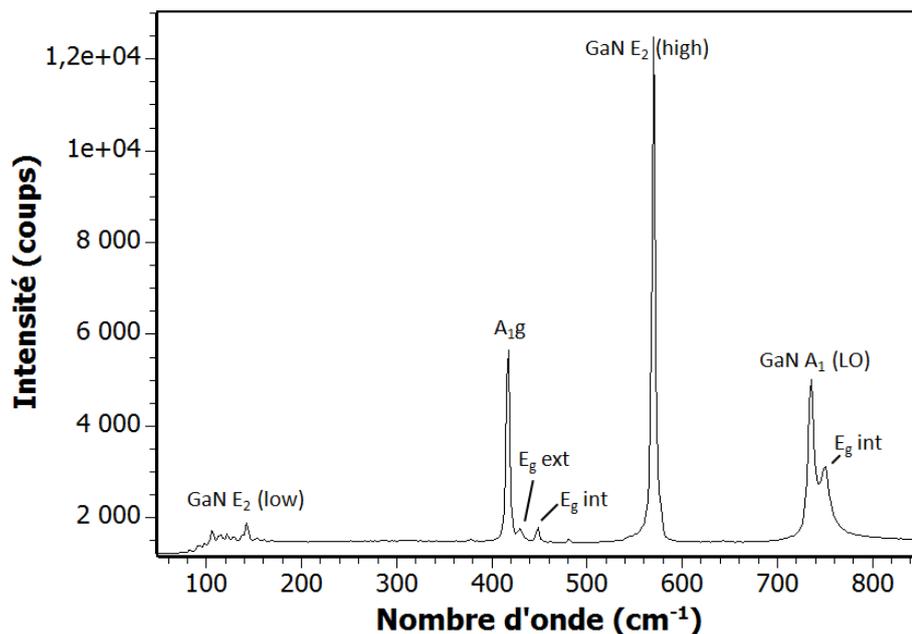


Figure 3.2.9 : Spectres Raman de l'échantillon de GaN avant irradiation.

Les différents spectres Raman sont réalisés à l'aide d'un spectromètre Horiba Jobin Yvon dans une gamme allant de 50 à 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Deux faisceaux laser sont disponibles : un faisceau rouge à 633 nm et un faisceau vert à 532 nm. La longueur d'onde de 532 nm sera utilisée par la suite lors des mesures afin d'atténuer le phénomène de luminescence où le coefficient d'absorption des matériaux varient avec l'irradiation. La configuration rétrodiffusée est utilisée où les faisceaux incidents et diffusés sont parallèles à la direction [0001]. Différents objectifs sont utilisés permettant de modifier l'ouverture numérique du dispositif et ainsi influencer sur plusieurs paramètres tels que la taille du spot, la résolution latérale ou encore la profondeur sondée par le laser.

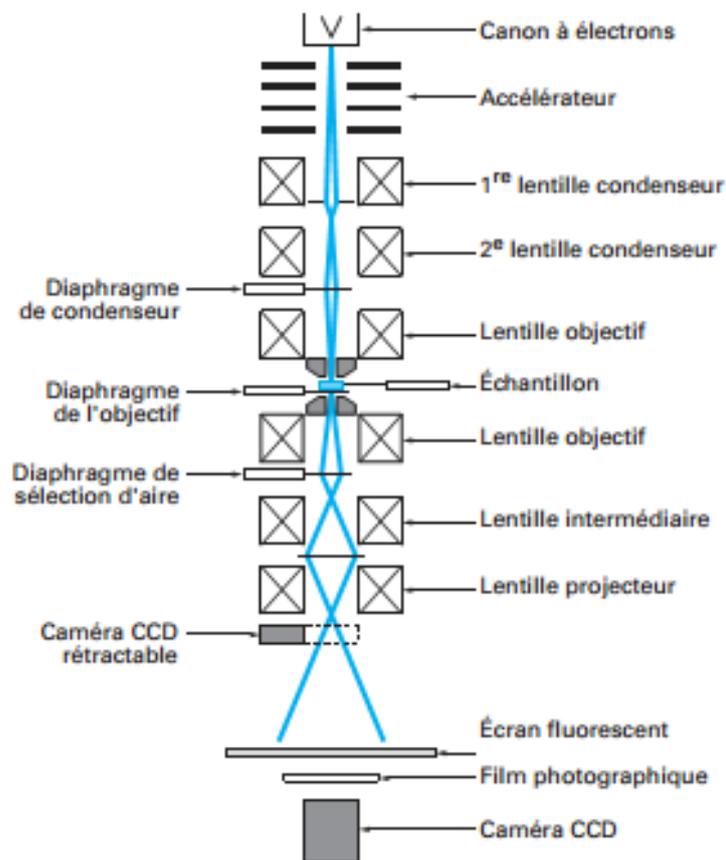
Cette technique va permettre de mettre en évidence le désordre induit par l'irradiation aux ions sur les différents matériaux étudiés. Ce désordre est directement lié à une perte d'intensité des modes de vibration, un élargissement, un décalage ou encore à une apparition de nouveaux modes.

#### 3.2.2.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est une technique permettant l'étude de la microstructure des matériaux et la mise en évidence de l'ordre local des structures à l'échelle atomique. Un faisceau d'électrons de haute énergie accéléré par une tension de plusieurs cen-

taines de kV va interagir avec un échantillon. L'épaisseur de l'échantillon doit être très faible ( $<100$  nm) pour que les électrons puissent traverser la lame.

La figure 3.2.10 présente un schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission. Cette colonne est placée sous vide afin d'éviter toute interaction avec des éléments extérieurs et de dévier le faisceau. Une série de plusieurs lentilles et diaphragmes magnétiques va permettre de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Le faisceau transmis et diffracté à travers l'échantillon est alors détecté en sortie de colonne. L'analyse des électrons interagissant de manière élastique est ensuite utilisée afin d'obtenir des informations sur la structure du matériau. De plus, d'autres types d'interaction électrons-matière ont lieu lorsque le faisceau pénètre dans l'échantillon (inélastique, paires électrons-trous, rétrodiffusé, Auger, ...), permettant d'obtenir d'autres informations comme la composition chimique du matériau analysé.



**Figure 3.2.10 :** Schéma présentant les différents éléments qui composent la colonne d'un microscope électronique en transmission.

Différents modes d'observation sont disponibles avec les lentilles présentes dans la colonne.

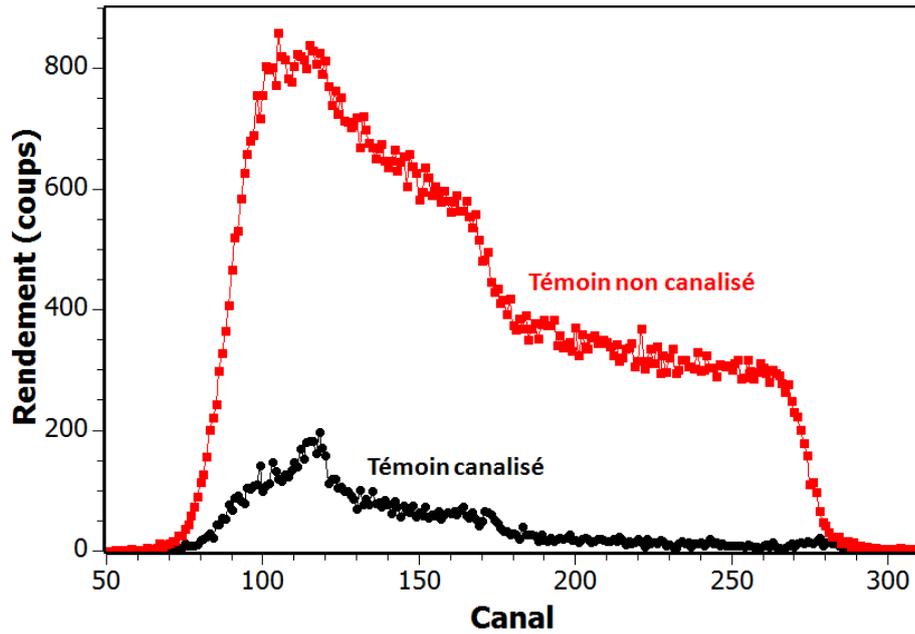
La lentille *objectif* est particulièrement importante : une observation dans le plan focal permet la visualisation de la figure de diffraction (paramètres, groupes d'espaces) alors qu'une observation dans le plan image permet d'obtenir une image de l'échantillon. D'autre part, pour améliorer le contraste induit, notamment par les défauts (autre que celui dû à l'épaisseur de l'échantillon), une partie des électrons peut être spécifiquement sélectionnée. Le diaphragme *objectif* permet alors de sélectionner soit les électrons transmis (champ clair, faisceau important) par l'échantillon, soit les électrons diffractés (champ sombre, faisceau faible). Ceci permet entre autre de faciliter l'identification de la nature des défauts.

Le microscope utilisé pour cette étude est un JEOL 2010 FEG fonctionnant à 200 kV. Les lames observées en section transverse ont été préparées à l'aide d'un microscope FIB (Focused Ion Beam). Cette préparation est une méthode beaucoup plus rapide comparée à la méthode conventionnelle mais aussi, elle permet d'obtenir des lames d'une très grande qualité sur des zones très précises. Elle utilise un faisceau d'ions Ga focalisé, accélérés sous une tension de 30 kV, pour découper une partie de l'échantillon et l'amincir suffisamment (<100 nm) à faible courant (polissage à 1 kV).

#### 3.2.2.5 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford en canalisation

La technique de rétrodiffusion de Rutherford consiste à envoyer un faisceau d'ions légers très énergétique sur le matériau. Lorsque les ions incidents pénètrent dans l'échantillon, ils perdent progressivement de l'énergie, soit par interaction avec les noyaux des atomes (dépend de la section efficace de rétrodiffusion), soit par interaction avec les électrons. L'interaction entre un ion incident et un atome cible étant de type élastique, la connaissance de l'énergie des ions rétrodiffusés donne accès à la composition chimique du matériau étudié, sa stoechiométrie ainsi que la profondeur des atomes au sein du matériau.

De plus, le mode canalisation de cette technique possède une forte sensibilité aux défauts cristallographiques. Cela consiste à "canaliser" le faisceau d'ions incidents le long d'un plan de l'échantillon monocristallin et ainsi obtenir la localisation des impuretés ou des défauts présents dans la maille cristalline. La présence de défauts va alors induire une augmentation significative du nombre de particules décanalisées et va conduire à une augmentation du signal de rétrodiffusion. La figure 3.2.11 représente les spectres obtenus lors d'une mesure sur un échantillon d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant irradiation. Cela met bien évidence la différence des spectres lorsque le faisceau est canalisé ou non, suivant les plans du matériau.



**Figure 3.2.11 :** Spectres de RBS obtenus sur un échantillon d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  non irradié avant et après canalisation du faisceau d'ion.

Les mesures sont réalisées à l'aide du dispositif SAFIR (Système d'Analyse par Faisceaux d'Ions Rapides) de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) à Jussieu. Le matériau à analyser est bombardé par un faisceau d'ions légers, ici des particules  $^4\text{He}^+$  à 1 MeV, produites par un accélérateur électrostatique Van de Graaff. La chambre comportant les échantillons est soumise à un vide poussé ( $10^{-5}$  mbar) avec un détecteur placé à  $15^\circ$  de l'axe du faisceau.



# Modifications induites par irradiation dans l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

# 4

## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Évolution des modifications structurales</b>	<b>41</b>
4.1.1	Évolution des paramètres de maille	43
4.1.1.1	Observations des réflexions sous irradiation	43
4.1.1.2	Méthode d'analyse	45
4.1.1.3	Évolution de l'endommagement par l'étude de la déformation	47
4.1.2	Cinétique de la déformation	56
4.1.3	Étude de la texture	58
<b>4.2</b>	<b>Analyses microstructurales</b>	<b>61</b>
4.2.1	Par RBS/c	61
4.2.2	Par MET	62
<b>4.3</b>	<b>Estimation des contraintes</b>	<b>72</b>
4.3.1	Calculs des contraintes à l'aide de la DRX	72
4.3.2	Calculs des contraintes à l'aide de la spectroscopie Raman	75
<b>4.4</b>	<b>Profil de l'évolution de l'endommagement</b>	<b>80</b>
<b>4.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>86</b>

---

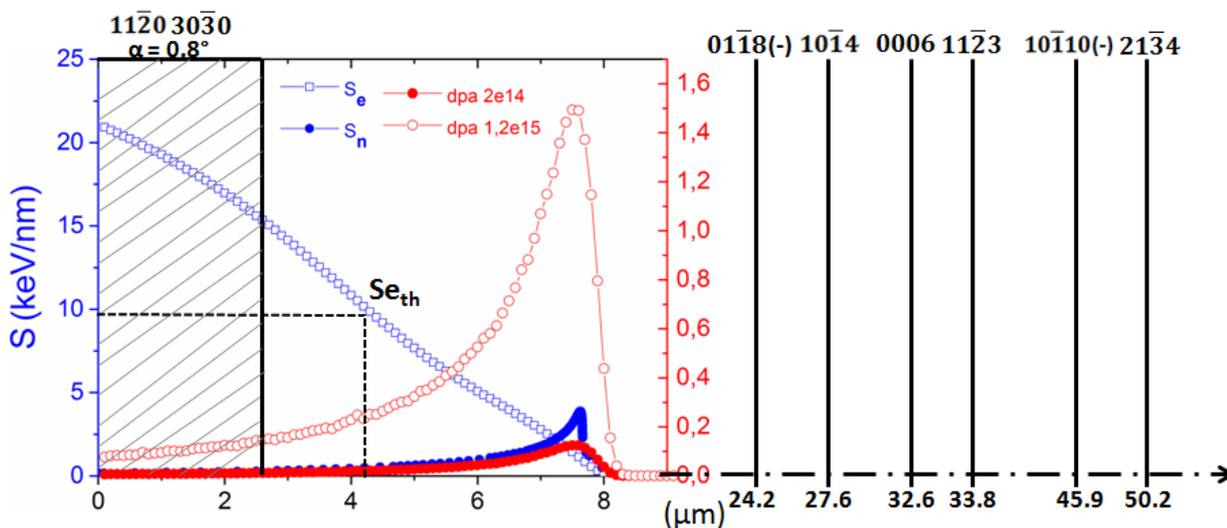
Ce chapitre traite les résultats obtenus sur les différents échantillons d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradiés aux ions Xe 92 MeV. L'effet de cette irradiation a été principalement observé à l'aide de la diffraction des rayons X. Afin de mieux comprendre les mécanismes de ces modifications, la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, la microscopie électronique en transmission ainsi que la spectroscopie Raman ont été utilisées. L'ensemble des résultats va donc permettre l'établissement d'un profil d'endommagement de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous irradiation.

## 4.1 Évolution des modifications structurales

La figure 4.1.1 représente l'évolution du pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de la profondeur pour le cas des ions Xe 92 MeV. Il est remarqué que le Se est très important en surface et diminue progressivement avec la profondeur jusqu'à la fin du parcours des ions

( $R_p \simeq 8,4 \mu m$ ). Concernant l'évolution du Sn, les valeurs sont très faibles devant celles du Se. Elles restent relativement constantes en fonction de la profondeur avec un pic à l'approche du  $R_p$  où les valeurs deviennent plus importantes que celles du Se. Le taux de dpa pour la fluence  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> est aussi représenté. Cette fluence correspond à la plus haute fluence réalisée lors des expériences d'irradiation de ce matériau. Ces évolutions proviennent du code SRIM, qui permet une simulation de la perte d'énergie des ions au sein du matériau en fonction de la profondeur de pénétration et, ainsi, de calculer l'évolution des valeurs de pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire. Des valeurs de 20 eV et de 50 eV (énergie nécessaire aux déplacements des atomes) ont été utilisées pour les éléments Al et O respectivement pour ce calcul (valeurs généralement appliquées [66]) ainsi qu'une densité de 3,99 g/cm<sup>3</sup>. Le Se en surface à l'entrée des ions correspond à une valeur aux alentours de 21 keV/nm. Le  $Se_{th}$  correspondant au Se seuil de formation de traces est aussi représenté (entre 9,8 et 10,5 keV/nm), ce qui indique la présence de ces traces jusqu'à une profondeur d'environ 4  $\mu m$ .

Les profondeurs sondées par DRX pour les différentes réflexions étudiées, que ce soit les mesures en symétrique, asymétrique ou en géométrie "in-plane" sont aussi précisées. Les observations vont donc donner accès à toute la zone endommagée du matériau : la surface à l'aide de la géométrie "in-plane", où le Se est très important et est au dessus du  $Se_{th}$ , la partie où le Se est en dessous du  $Se_{th}$  avec le pic d'implantation des ions et enfin, la partie non affectée par les ions, au delà du pic d'implantation jusqu'à 50,2  $\mu m$  pour la réflexion (21 $\bar{3}$ 4).



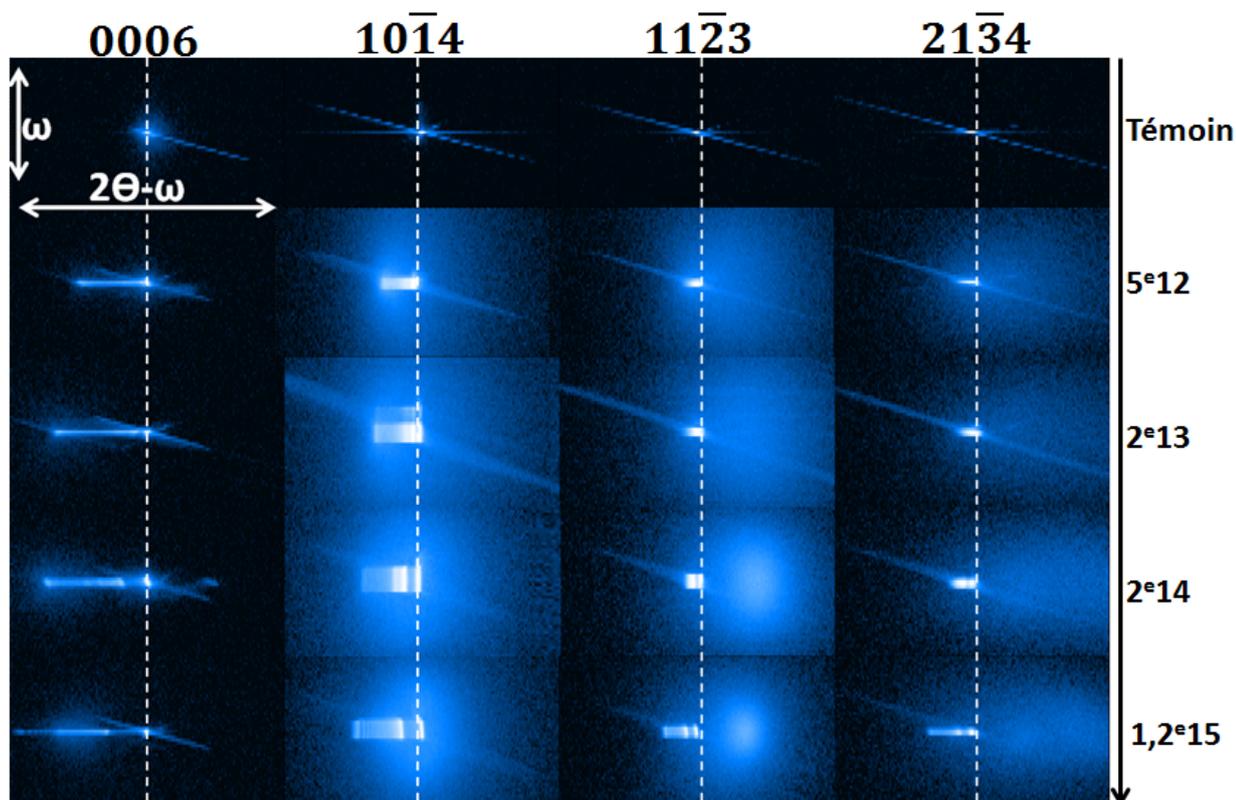
**Figure 4.1.1 :** Représentation schématique de l'évolution du Se et du Sn en fonction de la profondeur dans le cas d'une irradiation aux ions Xe 92 MeV dans l' $Al_2O_3$  ainsi que les différentes zones sondées par les réflexions en DRX. Le taux de dpa est aussi indiqué pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  et  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. Les caractéristiques des différentes réflexions étudiées sont détaillées dans la partie 3.2.2.

### 4.1.1 Évolution des paramètres de maille

#### 4.1.1.1 Observations des réflexions sous irradiation

Tout d'abord, des cartographies de l'espace réciproque (en 2D) sont effectuées, permettant d'avoir une vue globale des réflexions étudiées, avant et après irradiation. La figure 4.1.2 présente les cartographies 2D de l'espace réciproque de quatre réflexions mesurées en symétriques ((0006), (10 $\bar{1}$ 4), (11 $\bar{2}$ 3) et (21 $\bar{3}$ 4)) en haute résolution, à plusieurs fluences. Ces quatre réflexions ont été choisies de par leurs fortes intensités afin de faciliter leurs observations. Aux premiers abords, des évolutions d'intensité et de positions des pics de diffraction sont visibles en fonction de la fluence. Les lignes discontinues placées sur les cartes facilitent la visualisation du pic référence, correspondant à la zone non irradiée.

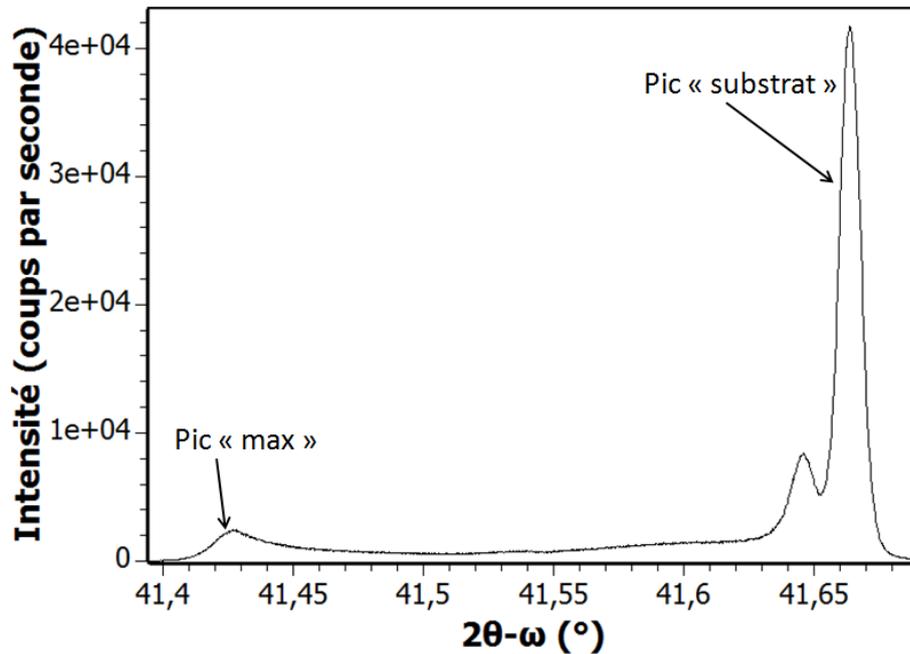
Sur l'échantillon témoin, des zones bien définies et intenses sont observées sur chaque réflexion, avec la formation de stries, provoquée par l'analyseur et le monochromateur. Cela montre la haute qualité cristalline de la série des échantillons. Lorsque la fluence augmente, jusqu'à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, il est observé un élargissement des réflexions, que se soit en  $2\theta-\omega$  et en  $\omega$ . Un important élargissement est constaté selon l'axe  $2\theta-\omega$  avec la formation de nouvelles contributions à une intensité relativement élevée, provoquée par l'irradiation aux ions. Les réflexions s'étendent toujours vers les plus faibles valeurs de  $2\theta-\omega$ , ce qui correspond à des distances inter-réticulaires plus importantes. Ce résultat a déjà été mentionné dans la littérature, à faible résolution (cf 2.2). De plus, un élargissement selon l'axe  $\omega$  est remarqué et devient plus important en fonction de la fluence. Ce paramètre est synonyme d'une augmentation de la mosaïcité (légère inclinaison des domaines diffractants). D'autre part, les valeurs de  $\omega$  restent constantes sur chaque échantillon. Ces résultats impliquent le fait que les microstructures des différents domaines sont identiques sur toute la réflexion. L'analyse de ce résultat n'est pas approfondi par la suite. Aussi, les cartographies montrent un plus faible élargissement pour les réflexions (10 $\bar{1}$ 4), (11 $\bar{2}$ 3) et (21 $\bar{3}$ 4). Également, de la diffusion diffuse apparaît à forte fluence, caractérisée par un halo d'intensité moyenne autour des réflexions, ce qui signifie une création de désordre et de zones amorphes dans le matériau. Ainsi, par la suite, des mesures en haute résolution sur l'axe  $2\theta-\omega$  sont effectuées sur chaque réflexion afin d'analyser le comportement de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous irradiation avec plus de précision.



**Figure 4.1.2 :** Cartographies 2D de l'espace réciproque de différentes réflexions à plusieurs fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>. Les cartographies correspondent à une variation de  $\pm 0,5^\circ$  autour de la valeur référence que ce soit sur  $2\theta-\omega$  ou  $\omega$  (de plus amples explications sont à retrouver dans la partie 3.2.2).

La figure 4.1.3 est un exemple de diffractogramme  $2\theta-\omega$  brut de la réflexion (0006) irradié à  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Cela représente l'intensité des pics de diffraction en fonction de leurs positions en  $2\theta-\omega$ , correspondant à une coupe centrée en  $\omega$  de la cartographie de l'espace réciproque de la figure 4.1.2 en haute résolution selon l'axe  $2\theta-\omega$ . Cette figure met en évidence le pic référence de la réflexion (0006), que l'on appellera par la suite "substrat", avec une intensité très importante et l'apparition d'une déformation vers les plus bas angles. Cette déformation est composée de plusieurs contributions avec une intensité relativement élevée, et elle représente des zones diffractantes qui possèdent différentes positions en  $2\theta-\omega$  et donc différents  $d_{hkl}$ . Un deuxième pic se distingue du pic "substrat", appelé pic "max" par la suite, de plus faible intensité et est situé aux plus bas angles. Le pic "substrat" va alors correspondre à des zones non déformées (non irradiées) alors que les différentes contributions dont le pic "max" correspondent, quant à elles, à des zones déformées. A l'aide de la figure 4.1.2, nous remarquons que la position de ce pic "max" évolue et progresse vers les plus bas angles avec la fluence. Les intensités

observées correspondent au volume diffractant au sein du matériau. Ce volume dépend alors de la densité de défauts présents dont le nombre augmente avec la fluence et provoque ainsi une augmentation du désordre. Le but est donc de comprendre l'évolution de ces contributions composant la déformation en fonction de la fluence.



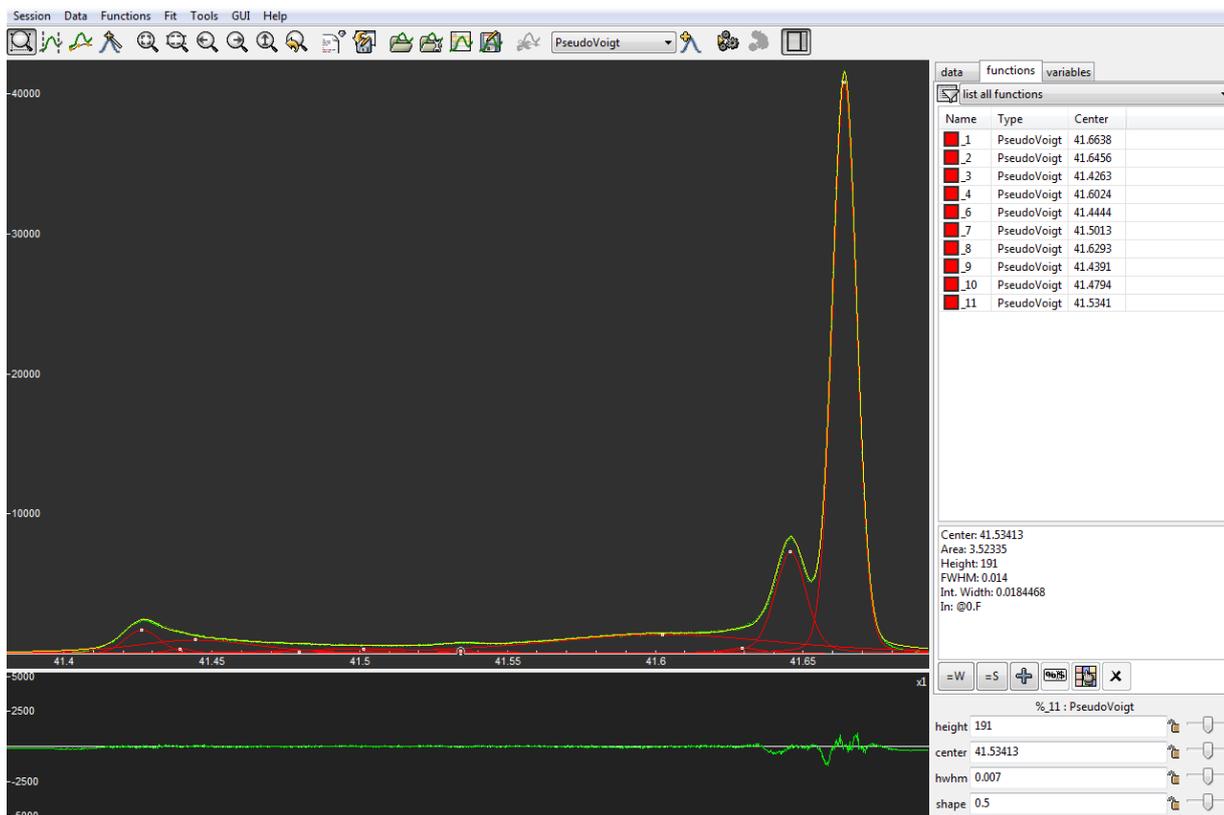
**Figure 4.1.3 :** *Diffraction brut de la réflexion (0006) de l'échantillon irradiée à  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>.*

#### 4.1.1.2 Méthode d'analyse

Une fois les diffractogrammes des différentes réflexions obtenus, l'analyse de chaque réflexion pour chaque fluence est réalisée à l'aide du logiciel Fityk. Ce logiciel permet une analyse des données par ajustement de courbes à partir de fonctions mathématiques. Dans ce cas, une fonction pseudovoigt est utilisée : une fonction gaussienne possédant une contribution lorentzienne. La figure 4.1.4 représente la description de la méthode de modélisation sur un diffractogramme selon  $2\theta - \omega$  de la réflexion (0006) à une fluence de  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. La forme de la courbe est simulée par un nombre de pseudovoigt nécessaires à reproduire le profil (11 contributions pour cette fluence). Une seule contribution est nécessaire pour l'échantillon témoin non irradié, correspondant au pic "substrat", alors que plusieurs sont nécessaires pour les échantillons irradiés, jusqu'au pic "max". Il est vrai qu'une infinité de fonctions permettrait d'ajuster parfaitement le profil du diffractogramme. Le nombre de contributions sous la courbe

est alors déterminé manuellement et il n'est considéré, pour chaque fluence, que le nombre minimum de contributions permettant de reproduire le profil. Cela signifie que les courbes sont positionnées une par une du pic "substrat" au pic "max" jusqu'au chevauchement du profil sur la courbe expérimentale. Ce nombre peut varier de  $\pm 1$ , correspondant à l'incertitude pour laquelle la différence de position des centres des différents pics est négligeable.

Pour cet exemple, la composante lorentzienne est déterminée par le paramètre shape et est de 0,5 (plus ce paramètre se rapproche de la valeur 1, plus la fonction devient de la forme lorentzienne). De ce fait, la position du centre des pics de diffraction (center), la largeur à mi-hauteur (FWHM) ainsi que l'intensité (height) peuvent être extraites. Cette même méthode est appliquée sur chaque diffractogramme pour l'analyse des mesures de chaque réflexion. La comparaison des données pour les différentes fluences est donc pertinente.



**Figure 4.1.4 :** Description de la méthode pour modéliser les diffractogrammes selon  $2\theta-\omega$  à l'aide du logiciel Fityk. Les différentes contributions sont représentées en rouge. L'ensemble de l'ajustement (en jaune) vient chevaucher la courbe expérimentale.

### 4.1.1.3 Évolution de l'endommagement par l'étude de la déformation

#### Réflexions symétriques pour sonder le matériau en profondeur

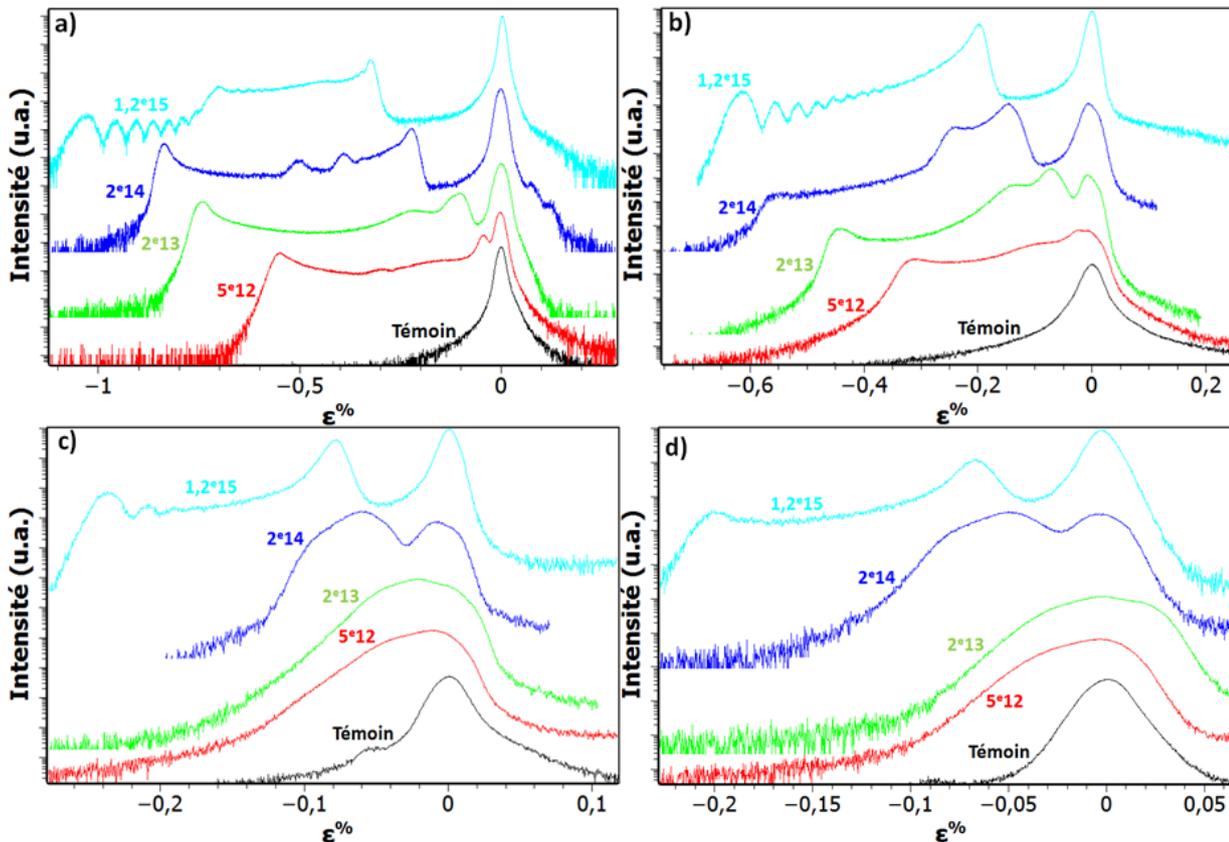
Les positions  $2\theta-\omega$  du pic "substrat" et du pic "max" sont relevées à partir de l'analyse des diffractogrammes brut en  $2\theta-\omega$  vu précédemment. Les valeurs de  $d_{hkil}$  et des paramètres de maille peuvent être ainsi calculées à l'aide de la relation de la structure hexagonale du matériau. Ceci va permettre d'étudier l'évolution de la déformation en fonction de la fluence. Pour la réflexion (0006), les différentes valeurs du paramètre  $c$  sont directement utilisées puisque seul ce paramètre est concerné. Cela simplifie la relation associant le  $d_{hkil}$  à la structure hexagonale. Pour les trois autres réflexions ((10 $\bar{1}$ 4), (11 $\bar{2}$ 3) et (21 $\bar{3}$ 4)), faisant intervenir les deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ , la déformation est alors calculée directement à partir des valeurs de  $d_{hkil}$ .

La déformation de la maille située entre le pic "substrat" et le pic "max" est obtenue à partir des expressions suivantes :

$$\begin{cases} \varepsilon = \frac{C_p - C_0}{C_0} & \text{pour la réflexion (0006)} \\ \varepsilon = \frac{d_p - d_0}{d_0} & \text{pour les réflexions (10}\bar{1}4), (11\bar{2}3) \text{ et } (21\bar{3}4) \end{cases}$$

avec :  $C_p$  : paramètre  $c$  du pic "max"  
 $C_0$  : paramètre  $c$  du pic "substrat"  
 $d_p$  :  $d_{hkil}$  du pic "max"  
 $d_0$  :  $d_{hkil}$  du pic "substrat"

La figure 4.1.5 présente l'évolution de la déformation en fonction de la fluence des quatre réflexions mesurées en configuration haute résolution. Les courbes ont été manuellement décalées sur l'axe des intensités (en ordonnée) pour obtenir une meilleure visualisation de cette évolution. Sur l'axe des abscisses, les  $\varepsilon$  négatifs correspondent à une déformation en extension tandis que les  $\varepsilon$  positifs correspondent à une déformation en compression.



**Figure 4.1.5 :** Évolution de la déformation pour les réflexions a) (0006), b) (10 $\bar{1}$ 4), c) (11 $\bar{2}$ 3) et d) (2 $\bar{1}$ 34) en fonction de la fluence, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>. Toutes les fluences ne sont pas représentées par souci de clarté.

A partir de cette figure, il est constaté une augmentation de la déformation en fonction de la fluence pour les quatre réflexions, en accord avec les observations précédentes des cartographies de l'espace réciproque de la figure 4.1.2.

Plus particulièrement, pour la réflexion (0006), des pics de référence fins alignés pour une déformation nulle ( $\epsilon\% = 0$ ) et très intenses sont clairement observés quelle que soit la fluence. Ceci est expliqué par le fait que la valeur du Rp et la profondeur sondée par les rayons X étant aux alentours de 8,4  $\mu$ m et 32,5  $\mu$ m respectivement, cela implique une importante contribution de matière non irradiée. Le fait que des pics fins soient observés confirme bien la représentation d'une zone non déformée. Lors de l'irradiation, il est observé la formation d'un gradient de déformation qui s'étend en fonction de la fluence : la déformation augmente avec la fluence. De plus, la figure 4.1.5 révèle, avec une bonne résolution, la formation d'un pic significatif proche du pic "substrat" qui se décale vers les valeurs de  $\epsilon$  négatives en fonction de la fluence. Il est remarqué que l'écart entre le pic "max" et ce pic significatif proche du pic "substrat" n'évolue

plus à haute fluence, mais que c'est le gradient qui se décale entièrement. La présence de ce pic a déjà été observée dans une étude sous irradiation aux ions Xe 90 MeV à  $6 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> [67]. Sa formation est expliquée par l'apparition d'une contrainte entre différentes phases cristallines et désordonnées. La présence de ce pic significatif sera discuté par la suite dans ce chapitre. Par ailleurs, le pic "max" correspondant à la déformation maximale, va lui aussi se décaler vers les valeurs de  $\varepsilon$  de plus en plus négatives. L'écart entre le pic "substrat" et le pic "max" va alors augmenter jusqu'à une valeur de déformation maximale (-0,86% à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>), puis diminuer ou en tout cas semble se relâcher à la fluence la plus élevée ( $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>). Ce genre de comportement a déjà été relevé dans la littérature [14, 18]. Il a été attribué à un chevauchement des traces à forte fluence, conduisant à une saturation du désordre. Des oscillations sont également observées à cette fluence, ce qui signifie la présence d'interférences, dues à la différence de désordre et/ou de densité entre plusieurs couches diffractantes.

Pour les trois autres réflexions, des résultats assez similaires sont constatés. Du point de vue des pics références, les mesures montrent des pics très intenses même à forte fluence, possédant cependant une largeur à mi-hauteur plus importante. Ceci peut se justifier par la configuration utilisée pour observer ces réflexions, expliqué dans la partie 3.2.2, où la géométrie pour l'observation de ces réflexions provoque une augmentation du FWHM. De plus, il est toujours remarqué que les contributions proches du pic "substrat" se décalent vers les valeurs de  $\varepsilon$  négatives ainsi que le pic "max". L'écart entre ce pic référence et de déformation maximale augmente donc en fonction de la fluence, expliqué par l'augmentation de la déformation. Cependant, un maximum de déformation est relevé pour la réflexion ( $10\bar{1}4$ ) aux alentours de -0,55% à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> alors que ce maximum de déformation est observée à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> aux alentours de -0,22% et de -0,20% pour la réflexion ( $11\bar{2}3$ ) et ( $21\bar{3}4$ ) respectivement. Ce résultat signifie que la déformation selon l'axe  $c$  est beaucoup plus importante que celle selon l'axe  $a$ . Également, des oscillations sont observées à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> pour la réflexion ( $10\bar{1}4$ ), expliquées aussi par la présence d'interférences entre les couches. La saturation n'est pas tout à fait atteinte pour cette réflexion malgré la présence des oscillations. Pour les réflexions ( $11\bar{2}3$ ) et ( $21\bar{3}4$ ), cette saturation de la déformation n'est pas visible sur les diffractogrammes même à hautes fluences. Ceci doit dépendre de l'orientation choisie des échantillons pour l'observation de ces plans spécifiques lors des mesures.

Premier bilan de ces observations : la déformation pour la réflexion ( $0006$ ), directement corrélée aux variations du paramètre de maille  $c$ , atteint des valeurs bien plus importantes que celles des trois autres réflexions ( $10\bar{1}4$ ), ( $11\bar{2}3$ ) et ( $21\bar{3}4$ ). Ainsi, la déformation selon le paramètre  $c$ , perpendiculairement à la surface du matériau, est bien plus importante que selon le paramètre de maille  $a$ , qui lui est dans le plan de base. Cela correspond à de la dilatation du réseau dans cette même direction. Il a aussi été constaté que la déformation augmente

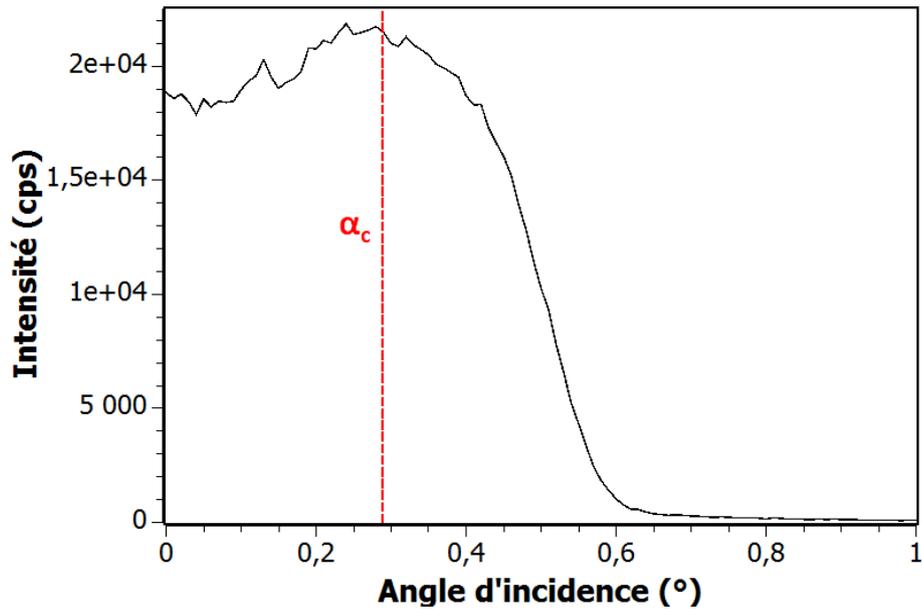
en fonction de la fluence au sein du matériau. Cette déformation est liée au pouvoir d'arrêt électronique des ions ainsi que potentiellement au Sn, présent aussi à cette énergie. L'effet de ces deux contributions sera expliqué plus tard dans ce chapitre. De plus, la saturation peut être expliquée par la présence de la couche amorphe en surface à haute fluence, ce qui diminue l'épaisseur fortement endommagée dans le matériau. La formation de cette couche amorphe dépend elle aussi de l'évolution du Se dans le matériau puisque celle-ci est présente en surface lorsque le Se est le plus important.

Les différentes réflexions étudiées précédemment ((0006),  $(10\bar{1}4)$ ,  $(11\bar{2}3)$  et  $(21\bar{3}4)$ ) ont permis de sonder et d'étudier les échantillons bien au-delà de la zone irradiée. De ce fait, il a été vu que le matériau a pu être sondé jusqu'à  $50,2 \mu m$ , au-delà du  $R_p \simeq 8,4 \mu m$ . Cela a alors permis de visualiser le comportement du matériau et les déformations induites par l'irradiation aux ions moyennées sur les  $8,4 \mu m$  affectés. Il va donc maintenant être pertinent de comprendre le comportement du matériau proche de la surface, là où le Se est le plus important. De part son faible angle d'incidence sur les plans perpendiculaires à la surface, la configuration "in-plane" est ainsi utilisée et va permettre de sonder l'extrême surface du matériau. Le terme "extrême", cependant un peu abusif, est utilisé ici de par l'échelle nanométrique sondée par cette géométrie, juste au-delà des couches évanescentes.

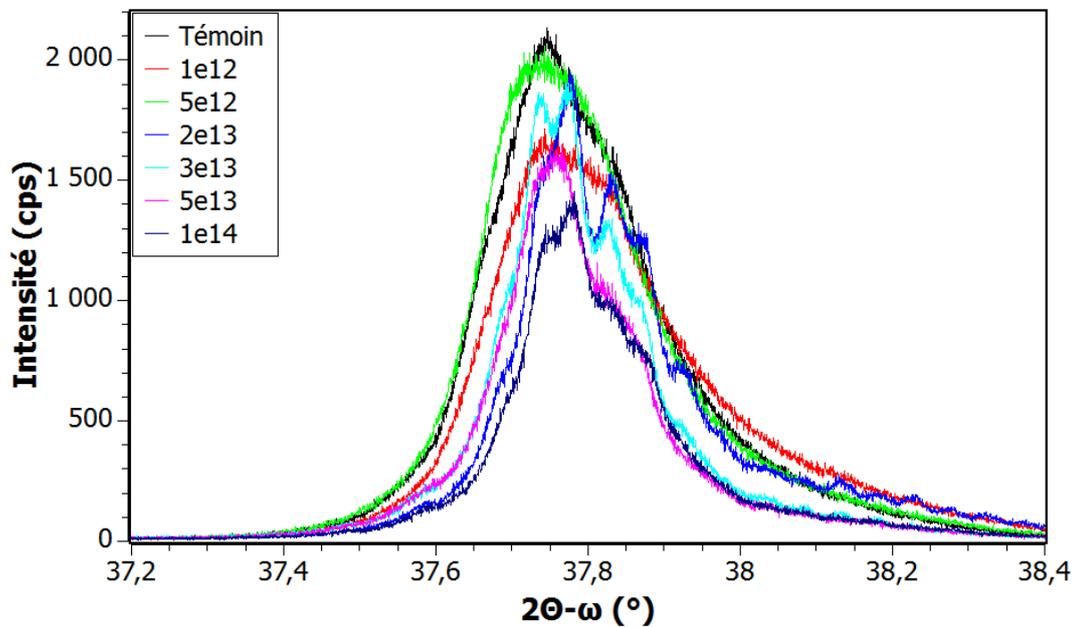
#### Réflexions "in-plane" pour sonder le matériau en surface

Les réflexions  $(11\bar{2}0)$  et  $(30\bar{3}0)$  ont été étudiées à l'aide de cette configuration. Seuls les diffractogrammes pour la réflexion  $(11\bar{2}0)$  sont représentés dans cette partie, étant donné les résultats similaires obtenus pour les deux réflexions.

La figure 4.1.6 représente l'évolution de l'intensité de la réflexion en fonction de l'angle d'incidence utilisé. Une perte d'intensité est constatée lorsque l'angle d'incidence augmente. Afin de pouvoir comparer l'évolution de la position des pics de diffraction et de leurs intensités, un angle d'incidence du faisceau incident de  $0,3^\circ$  est choisi. La valeur de l'angle est ainsi juste supérieure à l'angle critique  $\alpha_c = 0,289^\circ$  (déterminé dans la partie 3.2.2) dans ce matériau. Cela correspond alors à un angle d'incidence où le faisceau va sonder le matériau au-delà des couches évanescentes, à une très faible profondeur, tout en possédant un maximum d'intensité pour chaque fluence. La figure 4.1.7 représente la superposition de plusieurs diffractogrammes  $2\theta$ - $\omega$  bruts de la réflexion  $(11\bar{2}0)$  à différentes fluences pour un angle d'incidence de  $0,3^\circ$ .



**Figure 4.1.6 :** Diffractogramme représentant l'évolution de l'intensité en fonction de l'angle d'incidence du faisceau incident pour la réflexion  $(11\bar{2}0)$  de l'échantillon irradié à  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. L'angle critique  $\alpha_c$  est aussi indiqué.

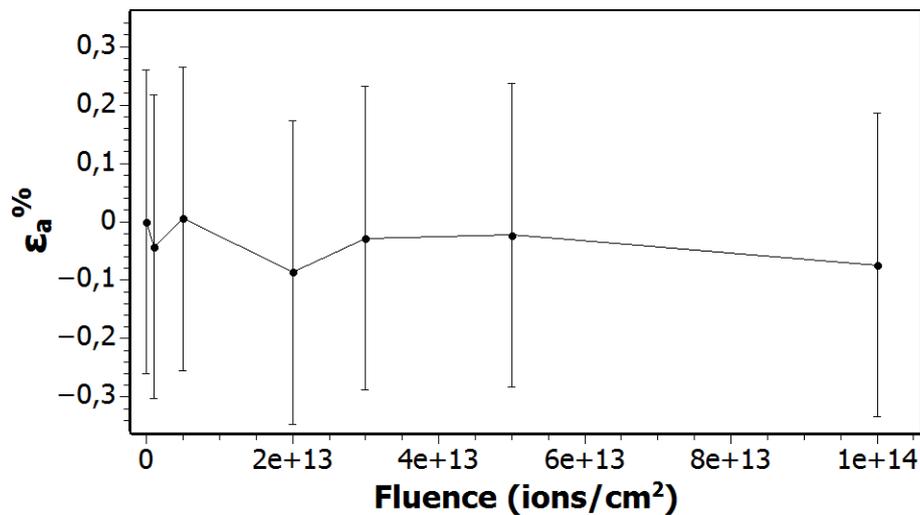


**Figure 4.1.7 :** Diffractogrammes  $2\theta-\omega$  pour la réflexion  $(11\bar{2}0)$  à un angle d'incidence  $0,3^\circ$  pour différentes fluences, composés de la  $K\alpha_1$  et de la  $K\alpha_2$ .

La position des pics de diffraction (centrés aux alentours de  $37,8^\circ$ ) évolue très peu avec la fluence. Ces pics de diffraction possèdent une largeur assez importante puisque la contribution de la  $K\alpha_1$  et aussi de la  $K\alpha_2$  sont présentes en raison de l'absence du monochromateur pour cette configuration. L'intensité, quant à elle, montre une sensible diminution à haute fluence. Il a été vu précédemment dans la partie 2.2, que ce type de matériau s'amorphisait en surface lorsqu'il était soumis à une irradiation aux ions à fortes fluences [14,22,23]. En sondant la surface grâce à cette configuration ( $0,3^\circ \rightarrow \simeq 240$  nm), la cause de cette perte d'intensité à haute fluence peut être expliquée par la présence d'une couche amorphe en surface du matériau. Les fluences  $2 \times 10^{14}$  et  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> ne sont pas représentées sur cette figure. Dans la partie 5.3, il est observé, à l'aide de la microscopie électronique en transmission, la formation d'une couche amorphe en surface qui augmente avec la fluence. Pour ces deux fluences, l'épaisseur de la couche amorphe en surface observée est alors plus importante que l'épaisseur sondée en diffraction des rayons X à cet angle d'incidence. Il n'est donc pas approprié d'utiliser les diffractogrammes pour ces fluences. De plus, une épaisseur de la couche amorphe assez identique à la profondeur sondée est observée pour la fluence  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Cela confirme bien les incertitudes présentes pour cette géométrie ainsi que la difficulté à optimiser les réglages d'alignement : la présence du pic de diffraction à cette fluence montre que le faisceau sonde alors plus profondément que la valeur théorique annoncée.

Pour ces monocristaux, il est assez difficile d'être quantitatif sur les valeurs d'intensité et d'aire sous la courbe, notamment en diffraction en incidence rasante. De plus, la résolution dans cette configuration est assez faible par comparaison à celle utilisée précédemment. En effet, en diffraction en incidence rasante, il n'y a ni monochromateur ni analyseur utilisé afin de conserver de l'intensité. Ainsi, la résolution est donnée par les fentes de sollers équatoriales de  $0,1^\circ$  dans notre cas. Nous ne sommes donc sensibles qu'aux variations supérieures à ces valeurs. L'exemple des pics à la fluence  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> et  $3 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> montre toute la difficulté à obtenir une bonne résolution de ces diffractogrammes. Par conséquent, et compte tenu de l'évolution des différents pics de diffraction, aucune variation sur les positions en  $2\theta-\omega$  n'est observée à cette profondeur.

A l'aide de l'analyse des diffractogrammes bruts en  $2\theta-\omega$  de la réflexion ( $11\bar{2}0$ ), les paramètres de maille  $a$  peuvent être déduits. Ainsi, à partir de ces paramètres de maille, la déformation peut être calculée :  $\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_i - a_0}{a_0}$  (avec  $a_i$  : paramètre  $a$  mesuré à  $0,3^\circ$  des échantillons sous irradiation et  $a_0$  : paramètre  $a$  de l'échantillon témoin à  $0,3^\circ$ ). Il est observé sur la figure 4.1.8, l'évolution de la déformation des paramètres de maille  $a$  en fonction de la fluence.



**Figure 4.1.8** : Déformation du paramètre de maille  $a$  de la réflexion  $(11\bar{2}0)$  calculée à partir des diffractogrammes bruts  $2\theta-\omega$ .

Une première observation peut être faite sur la grandeur des barres d'incertitudes : la faible résolution de cette configuration est bien visible contrairement aux mesures des réflexions précédentes. Compte tenu de ces barres d'erreur, aucune évolution des valeurs de déformation n'est observée en fonction de la fluence, même pour celle de  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Un deuxième bilan peut alors être établi sur ces observations. Il a été vu précédemment que la déformation selon le paramètre  $c$  et perpendiculairement à la surface du matériau est bien plus affecté par l'irradiation que le paramètre de maille  $a$ , dans le plan de base. Nous savons maintenant que le paramètre de maille  $a$  possède de très faibles fluctuations en fonction de la fluence en extrême surface même à très fortes fluences. Il va donc être désormais indispensable de connaître l'évolution de ce paramètre de maille  $a$ , non plus en surface, mais en profondeur, sur tout le parcours des ions ( $\simeq 8,4 \mu\text{m}$ ).

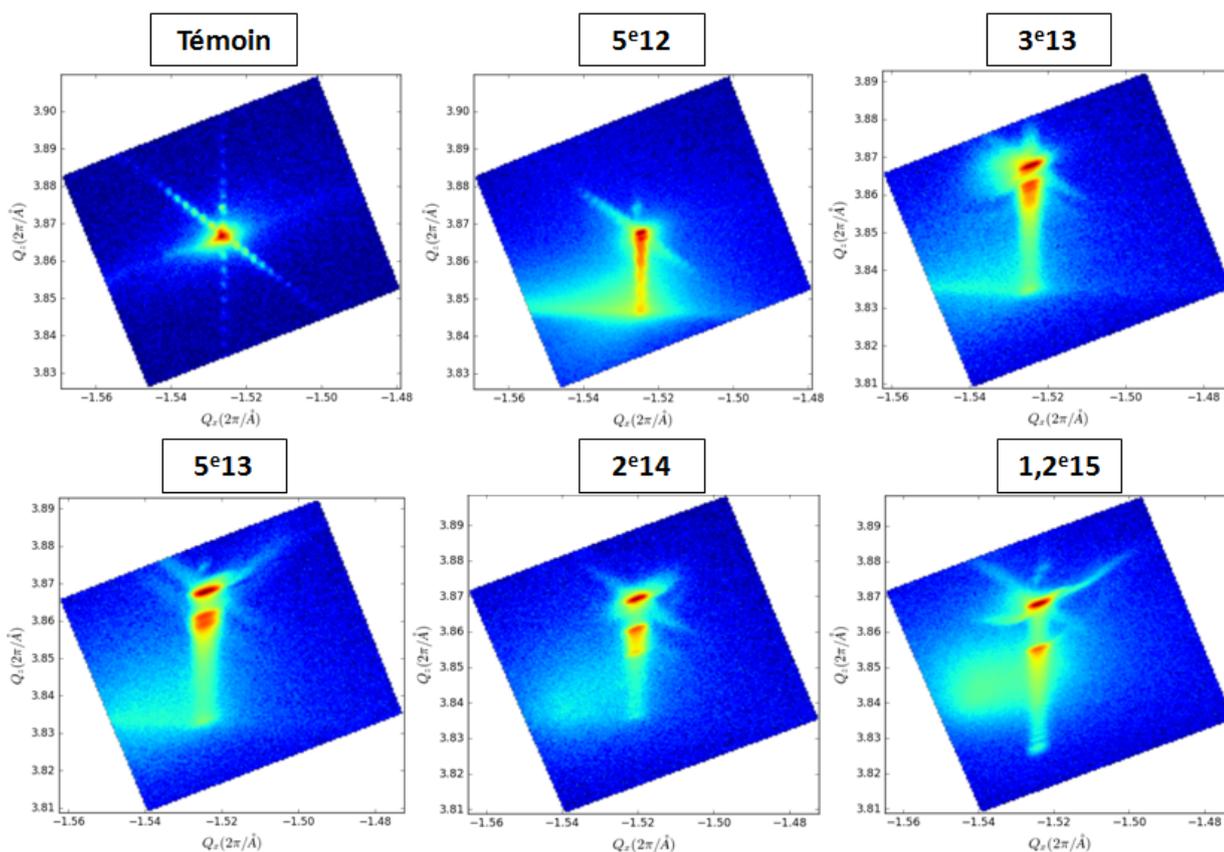
### Réflexions asymétriques pour sonder le matériau en profondeur

Afin de connaître l'évolution du paramètre  $a$  sur toute la profondeur déformée indépendamment du paramètre  $c$ , des cartographies 2D de l'espace réciproque de réflexions asymétriques sont réalisées. Ces différentes cartographies 2D sont représentées à partir du logiciel Dxttools développé par A. Boule [68] permettant une observation des données dans l'espace réciproque. En effet, l'axe  $Q_z$  est directement relié au paramètre de maille  $c$  via la formule  $Q_z = \frac{2\pi}{c} \times l$  tandis que l'axe  $Q_x$ , quand à lui, est relié au paramètre de maille  $a$  via la formule  $Q_x = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \times \sqrt{(h^2 + hk + k^2)}$ .

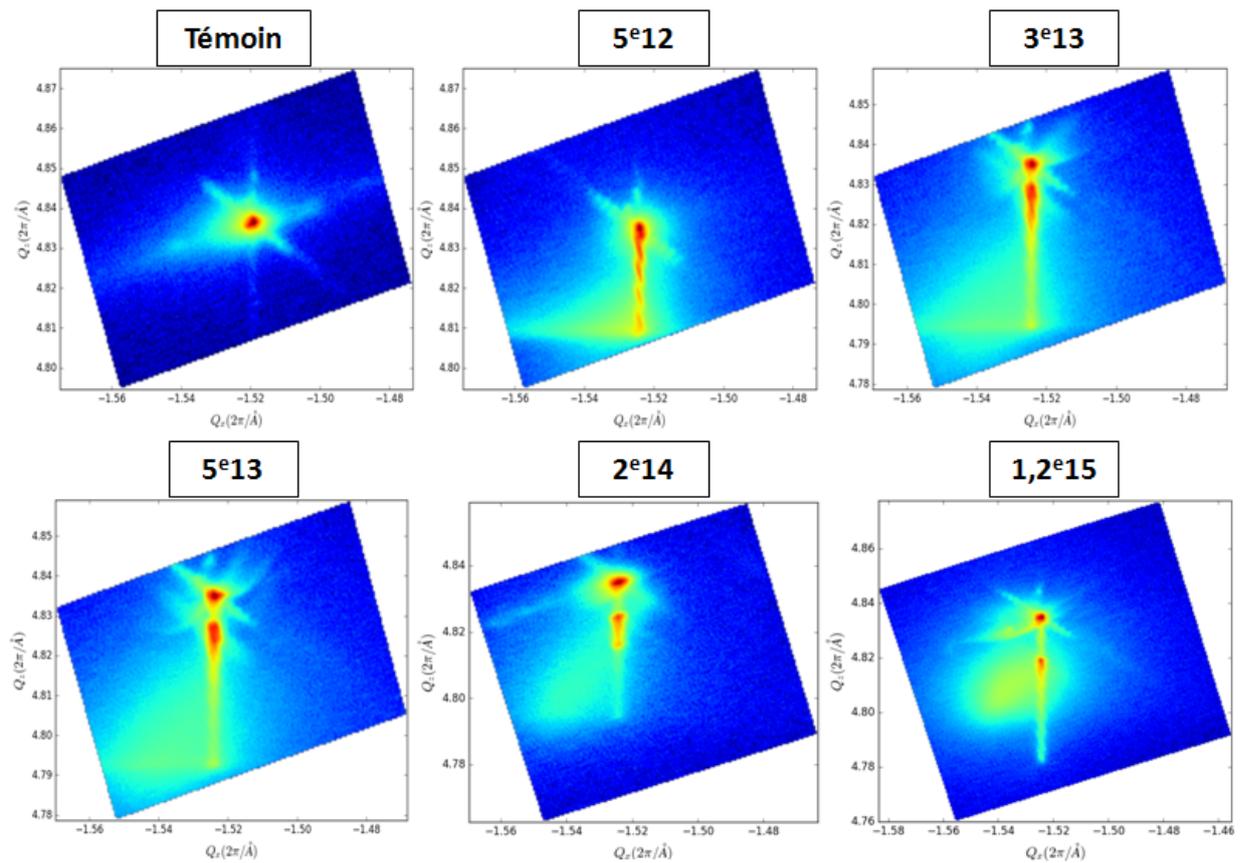
Ce type de cartographie de réflexions asymétriques va permettre une visualisation de l'évo-

lution du paramètre de maille  $c$  et du paramètre de maille  $a$  simultanément mais, contrairement aux observations précédentes, avec une composante  $Q_x \neq 0$ . Ainsi, deux réflexions sont mesurées pour plusieurs fluences : la réflexion  $(01\bar{1}8(-))$  et la réflexion  $(10\bar{1}10(-))$ , représentées sur les figures 4.1.9 et 4.1.10 respectivement. L'asymétrie  $(-)$  correspond à un faisceau incident "rasant" par rapport à l'échantillon, alors que l'asymétrie  $(+)$  correspond cette fois à un faisceau diffracté "rasant". L'asymétrie de ces réflexions est choisie afin d'obtenir une sensibilité plus importante. Contrairement à l'incidence rasante qui sondait l'échantillon jusqu'à 240 nm avec la réflexion  $(11\bar{2}0)$ , cette configuration va permettre de sonder le matériau jusqu'aux alentours de  $46 \mu\text{m}$  à l'aide de la réflexion  $(10\bar{1}10(-))$ .

Pour les deux réflexions, sont observées des zones bien définies et intenses pour l'échantillon témoin avec la formation de stries, provoquées par l'analyseur et le monochromateur, relevées aussi sur les cartographies 2D des quatre réflexions en haute résolution. Dès lors que la fluence augmente, de nombreux phénomènes sont constatés.



**Figure 4.1.9 :** Cartographies 2D de l'espace réciproque de la réflexion asymétrique  $(01\bar{1}8(-))$  pour différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>.



**Figure 4.1.10** : Cartographies 2D de l'espace réciproque de la réflexion asymétrique  $(10\bar{1}10(-))$  pour différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>.

Tout d'abord, un élargissement en extension des réflexions selon une large gamme de  $Q_z$  est remarqué. Ce résultat est similaire aux observations des diffractogrammes en  $2\theta-\omega$  et confirme la présence d'une déformation liée au paramètre de maille  $c$  et qui augmente avec la fluence. De plus, très peu de changements selon l'axe  $Q_x$  (que ce soit du point de vue de la largeur et de la position de la réflexion) sont constatés. Ceci signifie que l'irradiation aux ions provoque peu de changements du paramètre de maille  $a$ . L'étude en géométrie "in-plane" a montré que ce paramètre est très peu affecté en surface du matériau. Les cartographies 2D de l'espace réciproque confirme ce résultat et montre que ceci est vrai sur toute la profondeur déformée.

Également, des zones vertes bien visibles à partir de  $3 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> sont relevées. Les zones présentes sur certaines régions de la déformation de la réflexion correspondent à des intensités diffuses, provoquées par la présence de zones désordonnées (les valeurs de  $Q_x$  varient). Ces phases diffractantes fortement endommagées pourraient être liées au comportement en surface à haute fluence, qui induirait une contrainte sur ces zones désordonnées. Cependant, il est vrai que l'évolution des caractéristiques de la phase du matériau ainsi que celle de la

fraction volumique des traces en fonction de la fluence n'ont pas été prises en compte dans les interprétations. Il serait intéressant d'étudier cette formation de diffusion diffuse en tenant compte de l'évolution du réseau avec la fluence.

Par ailleurs, en se concentrant sur la fluence la plus importante ( $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>), la cartographie montre une même évolution que celle évoquée précédemment. Il est observé un pic référence très intense, possédant des valeurs identiques de  $Q_x$  et  $Q_z$  que l'échantillon témoin. Un gradient de déformation est aussi relevé et s'étend vers des valeurs de  $Q_z$  plus faibles que le pic référence : aux alentours de  $Q_z = 3,84$  et  $Q_z = 4,79$  pour la réflexion (01 $\bar{1}$ 8-) et (10 $\bar{1}$ 10-) respectivement, ce qui correspond à un paramètre de maille  $c = 13,089$  Å. Cette valeur de plus faible  $Q_z$  correspond ainsi au maximum de déformation, reliée au pic "max" observé à l'aide des diffractogrammes en  $2\theta$ - $\omega$ . Une perte d'intensité de cette zone indique un plus faible volume diffractant au sein du matériau. Il est alors possible que cette zone soit associée à la formation de la couche amorphe en surface. Même à cette fluence importante, les cartographies 2D ne montrent aucune variation selon l'axe  $Q_x$ , excepté un très léger élargissement.

On peut donc en conclure que lors d'une irradiation, le paramètre de maille  $c$  du matériau est très fortement modifié alors que le paramètre de maille  $a$  est faiblement affecté ; que ce soit en surface, observé en configuration "in-plane", ou plus en profondeur du matériau, avec les cartographies 2D. Plusieurs études évoquées précédemment ont déjà mis en évidence, à faible résolution, cette déformation selon le paramètre  $c$  [14, 24, 25]. De plus, à basse énergie, pour des ions ayant un parcours projeté ne dépassant pas les 500 nm, aucune relaxation du paramètre  $a$  n'est observée, ce qui n'est pas si innatendu. En revanche, à haute énergie et dans notre cas avec des ions possédant un  $R_p$  aux alentours de  $8,4 \mu\text{m}$ , nous pouvons nous attendre à une relaxation de ce paramètre. Les résultats précédents ont montré qu'il n'y avait aucune relaxation du paramètre  $a$  tout au long du parcours des ions. Ce résultat apporte donc d'importantes informations dans la compréhension du comportement de l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous irradiation aux ions.

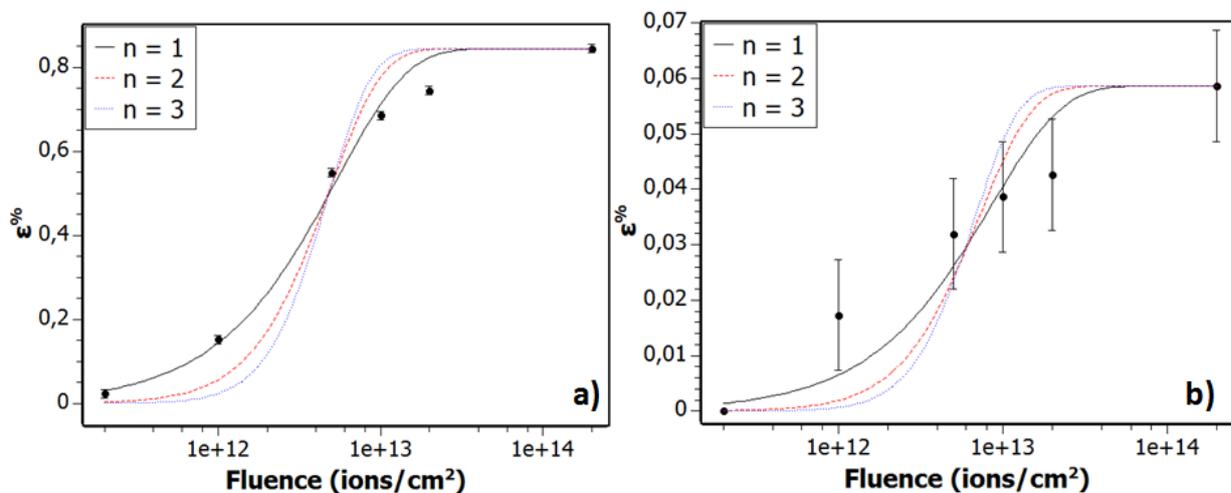
### 4.1.2 Cinétique de la déformation

La déformation calculée précédemment à l'aide des diffractogrammes  $2\theta$ - $\omega$  pour les différentes réflexions peut être ajustée à l'aide d'une cinétique en fonction de la fluence. La section efficace et donc le rayon des cylindres déformés induits par les ions peuvent alors être extraits. La figure 4.1.11 représente l'évolution de la déformation calculée à partir de la position du pic "max" et du pic "substrat" de la réflexion (0006) et (21 $\bar{3}$ 4), en fonction de la fluence. L'échelle log est choisie pour représenter la fluence (sur l'axe des abscisses) pour une meilleure visualisation de l'évolution de la déformation. L'incertitude sur les valeurs de déformation pro-

vient essentiellement de la difficulté à déterminer précisément la position des différents pics de diffraction en  $2\theta-\omega$ . Une augmentation continue de la déformation est observée pour les deux courbes en fonction de la fluence, avec une plus importante progression à partir de la fluence  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. D'autre part, une valeur de déformation à quasi saturation est atteinte pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. La fluence de  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> n'est pas représentée ici puisque la saturation (observée sur les diffractogrammes) n'est pas atteinte à cette fluence pour toutes les réflexions. L'ajustement de ces deux courbes est alors possible avec une fonction sigmoïde permettant de modéliser un nombre d'impacts (d'ions) pouvant créer de l'endommagement dans la zone irradiée. Cette fonction, appelée modèle de Gibbons d'impacts multiples [69], est fréquemment utilisée pour caractériser les cinétiques d'évolution sous irradiation [19, 24, 25] :

$$f = C \left( 1 - \sum_0^{n-1} \frac{(\sigma\phi)^i}{i!} \exp(-\sigma\phi) \right)$$

avec C correspondant à une valeur à quasi saturation,  $\sigma = \pi r^2$ , la section efficace d'endommagement avec r le rayon de la zone endommagée et  $\phi$  la fluence.



**Figure 4.1.11 :** Évolution de la déformation en fonction de la fluence calculée à partir de la position du pic "max" et du pic "substrat" a) de la réflexion (0006) et b) de la réflexion (2134). Elles sont ensuite ajustées à l'aide d'une cinétique correspondant au modèle de Gibbons d'impacts multiples.

Trois cinétiques sont ainsi représentées pour chaque réflexion afin de simuler l'évolution de la déformation :  $n = 1, 2, 3$ , correspondant à la formation de la déformation avec un seul, deux et trois impact d'ions. Il est remarqué que le nombre d'impact  $n = 1$  pour les deux réflexions correspond le mieux à l'allure de la courbe ( $R^2 = 0,98$ ). Cela signifie que le premier impact des ions dans le matériau crée de la déformation. Par la suite, il y aura recouvrement des ions,

provoquant la création d'amorphe à haute fluence. Les rayons des zones endommagées, extraits des sections efficaces déterminées par l'ajustement, peuvent être alors calculés. Un rayon de trace de  $(2,4 \pm 0,8)$  nm est ainsi obtenu pour la réflexion (0006) et de  $(1,9 \pm 0,9)$  nm pour la réflexion  $(21\bar{3}4)$ . A l'aide des incertitudes, nous pouvons alors admettre que les valeurs des rayons sont identiques et sont aux alentours de 2 nm. Des résultats similaires sont obtenus pour les deux autres réflexions en haute résolution ( $(10\bar{1}4)$  et  $(11\bar{2}3)$ ). Les valeurs de rayon des cylindres endommagés des quatre réflexions observées en haute résolution, obtenus à l'aide de la cinétique, sont en accord avec celles connues dans la littérature, correspondant aux rayons des traces latentes créées par le passage des ions dans le matériau [13, 17, 19, 23, 70]. En effet, O'Connell et al. ont estimé le rayon des traces entre 1,7 et 2,1 nm à l'aide d'une simulation Monte Carlo.

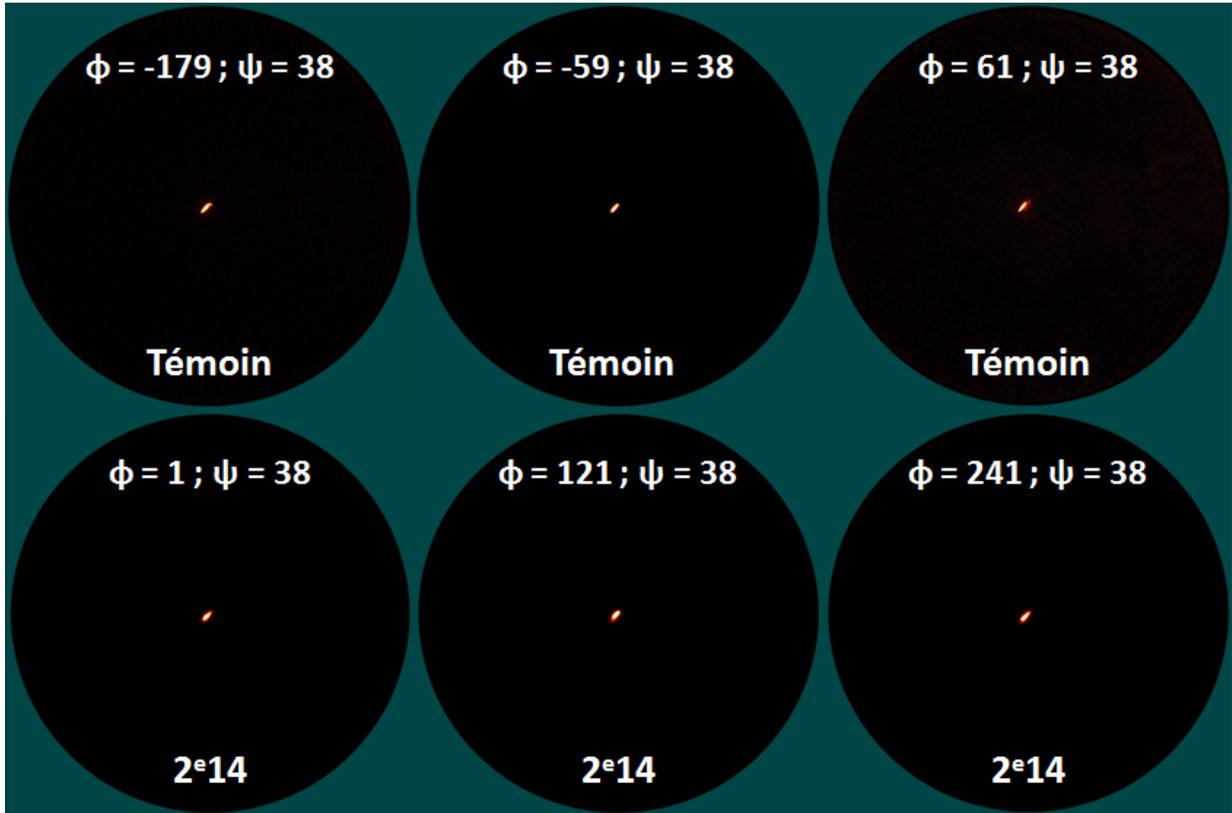
L'évolution de la déformation et plus particulièrement celle des paramètres de maille étant maintenant connue, il va nous falloir approfondir notre étude sur l'origine de la variation de l'intensité avec la fluence observée sur les diffractogrammes  $2\theta-\omega$  et sur les cartographies. Il est important de s'assurer que cette baisse d'intensité liée au volume diffractant provient bien de l'amorphisation en surface du matériau et non d'une possible formation de domaines possédant des orientations différentes sous irradiation.

### 4.1.3 Étude de la texture

Deux observations de la texture sont réalisées. Le but de cette étude étant de se fixer sur une réflexion choisie et d'observer si un étalement selon  $\phi$  et/ou  $\psi$  apparaît en faisant varier ces deux paramètres. La première approche a été effectuée, non plus avec le scintillateur mais avec le détecteur 2D Vantec500. Cela permet une analyse rapide et succincte de l'évolution de la texture (analyse de  $\simeq 2$  min) suivant la réflexion étudiée. De plus, il va être intéressant d'utiliser ce détecteur afin de constater si d'autres phénomènes sont visibles. La figure 4.1.12 montre ce que l'on peut obtenir avec ce type de détecteur.

Lorsque les différents paramètres sont ajustés sur une réflexion ( $2\theta-\omega$ ,  $\omega$ ,  $\psi$  et  $\phi$ ), un point intense au centre du détecteur est observé. Seule la réflexion  $(10\bar{1}4)$  est représentée ici pour éviter une surcharge et la répétition de ces images. Des mesures identiques sont effectuées pour les différentes réflexions étudiées. Afin d'observer une possible texture du matériau, seul un paramètre est modifié à la fois. La variation de ces paramètres est faite selon  $\phi$  et  $\psi$ , les autres paramètres restants fixés sur la position de la réflexion. Il est alors constaté, en fixant  $\psi$  et en faisant varier  $\phi$  (tous les  $120^\circ$ , choix dû à la structure hexagonale du matériau), qu'aucun étalement de la réflexion n'est remarqué entre l'échantillon témoin et celui irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. L'intensité varie légèrement mais la position reste la même. Les mêmes

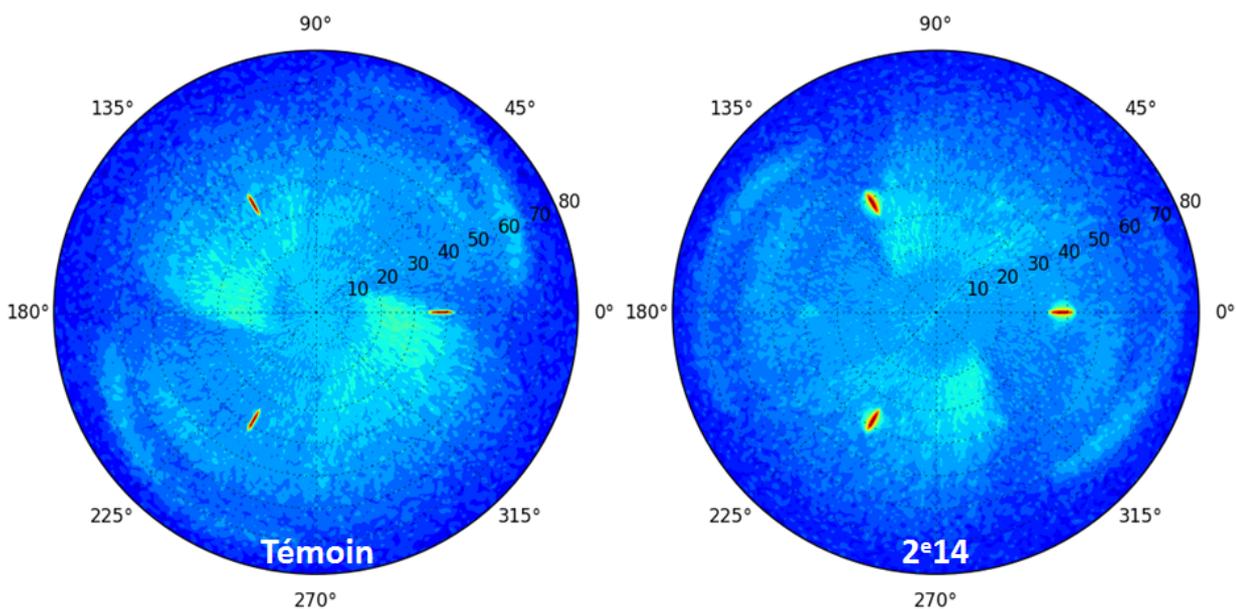
constats sont faits pour plusieurs points de fluences intermédiaires. Les mêmes mesures sont effectuées avec, cette fois ci, le paramètre  $\phi$  fixé et en faisant varier  $\psi$  de sa position idéale, correspondant à la position de la réflexion. Des résultats similaires sont obtenus. Aucune texture n'a donc été relevée avec le détecteur 2D.



**Figure 4.1.12 :** Clichés pour l'étude de la texture de la réflexion  $(10\bar{1}4)$  pour l'échantillon témoin et l'échantillon irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. La valeur du paramètre  $\psi$  est fixée alors que celle du paramètre  $\phi$  varie. Les paramètres  $2\theta$ - $\omega$  et  $\omega$  sont fixés sur la position de la réflexion.

La deuxième approche consiste à faire des mesures semblables à celles vu précédemment mais, cette fois ci, en utilisant un autre détecteur à plus haute résolution. Le LynxEye en mode 0D permet d'effectuer une étude de la texture en haute résolution (analyse de  $\simeq 2h30$ ). Le but de cette dernière approche est de confirmer les résultats en utilisant ici une haute résolution, puisqu'il est possible que la variation de la texture soit trop faible pour être visualisée lorsque la résolution est plus faible. Pour chaque valeur de  $\psi$  (que l'on fait varier de 0 à 80°), la réflexion est observée sur la totalité des valeurs en  $\phi$  (variant de -180 à 180°). La figure 4.1.13 représente les figures de pôles de la réflexion  $(10\bar{1}4)$  en haute résolution pour l'échantillon témoin et l'échantillon irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Étant donné la structure hexagonale de l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

trois pics intenses sont observés sur les figures de pôles (tous les  $120^\circ$ ). Les pics observés sont très fins et intenses pour l'échantillon témoin. Un faible étalement de la réflexion est observé sur l'échantillon irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, provoqué par la présence de l'endommagement important à cette fluence. De plus, aucun changement de position de la réflexion n'est relevé entre les deux échantillons.



**Figure 4.1.13 :** Figures de pôles de la réflexion ( $10\bar{1}4$ ) en haute résolution pour les échantillons témoin et irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Un grand étalement de la réflexion selon les deux paramètres  $\phi$  et  $\psi$  serait observé si il y avait la présence d'une quelconque formation de domaines d'orientations différentes dans le matériau. Aucune formation de ce type de domaine n'est observée entre l'échantillon témoin et celui irradié à haute fluence, que ce soit par l'étude plus succincte avec le détecteur 2D Vantec500 ou en haute résolution avec le LynxEye en mode 0D. La baisse d'intensité observée sur les diffractogrammes  $2\theta$ - $\omega$  et sur les cartographies 2D à l'aide de la DRX provient bien de l'amorphisation en surface du matériau et provoque une diminution du volume diffractant.

Par comparaison au cas de notre étude sur les monocristaux, plusieurs études ont déjà été réalisées sur des polycristaux [22,23,71]. L'effet du Se provoque la création de traces d'ions alors que l'effet du Sn induit une formation de défauts ponctuels (centres colorés, ...). Un possible effet de ces deux contributions couplées (lorsque le  $Se < Se_{th}$ ) peut aussi être à l'origine de la création du désordre et du gonflement de la maille. A haute fluence pour un Se supérieur au  $Se_{th}$ , l'accumulation de défauts conduit à la formation d'une couche amorphe en surface par

un processus d'impacts multiples.

Afin de pouvoir établir un profil sur l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur, il va maintenant falloir comprendre les différents mécanismes responsables du désordre observé. Il a été relevé sur les cartographies des deux réflexions asymétriques une zone de déformation maximale se trouvant à une valeur de plus faible  $Q_z$  (relié au pic "max") et qui se décale lorsque la fluence augmente. Il va donc falloir connaître maintenant l'emplacement de cette zone de déformation maximale au sein du matériau. Deux techniques complémentaires à la diffraction des rayons X sont alors utilisées : la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford en géométrie de canalisation (RBS/c) et la microscopie électronique en transmission.

## 4.2 Analyses microstructurales

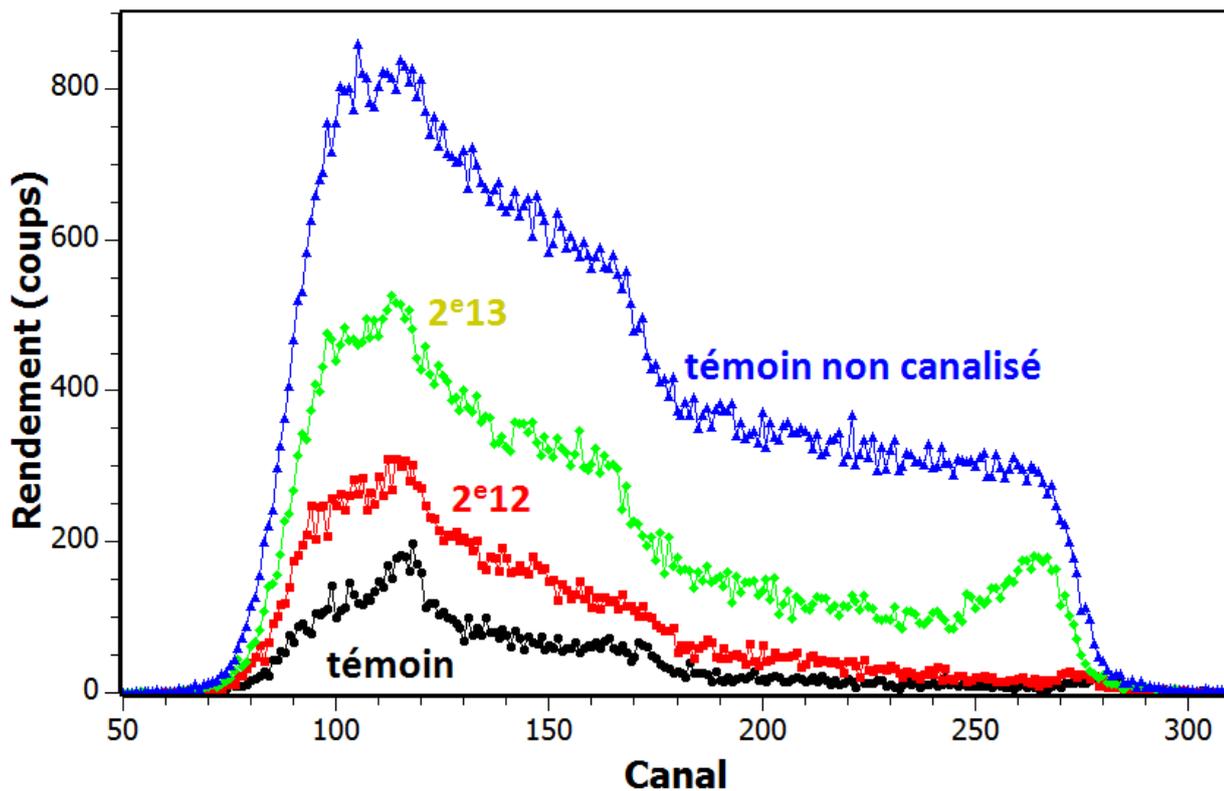
### 4.2.1 Par RBS/c

La figure 4.2.1 présente les spectres rétrodiffusés des échantillons irradiés à  $2 \times 10^{12}$  et  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> en géométrie de canalisation. Les spectres de l'échantillon témoin sont aussi représentés avant et après canalisation afin d'obtenir une comparaison avec les échantillons irradiés.

Avant irradiation, un très faible rendement est observé pour le spectre en géométrie de canalisation, ce qui souligne la bonne qualité cristallographique de l'échantillon. Les spectres se divisent alors en deux parties : à plus grande énergie (canaux de 170 à 280), cela correspond aux sous réseaux des atomes d'aluminium (élément le plus lourd dans le matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) alors qu'à plus faible énergie (canaux de 70 à 170), cela correspond à l'ensemble des deux sous réseaux des atomes composant l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (éléments Al et O) [25]. Il suffit alors de soustraire ces deux zones afin d'obtenir le rendement du sous réseau de l'oxygène seul.

Après irradiation, une augmentation du rendement est remarquée. Pour la fluence  $2 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, une faible augmentation du rendement du sous réseau d'aluminium est relevée, elle est assez similaire à l'échantillon non irradié. Une plus importante augmentation est constatée pour le sous réseau d'oxygène, en comparaison avec l'échantillon vierge. Ces résultats ont déjà été reportés par Kabir et al. [25] qui explique que les deux sous réseaux s'endommagent par le passage des ions.

A la fluence  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, l'augmentation du rendement est encore plus grande pour les deux sous réseaux d'atomes. Ceci est synonyme d'une augmentation du désordre dans le matériau en fonction de la fluence. Ce résultat confirme bien la sensibilité de l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  à l'irradiation aux ions possédant un important pouvoir d'arrêt électronique ( $Se \simeq 21$  keV/nm à l'entrée des ions dans notre cas).



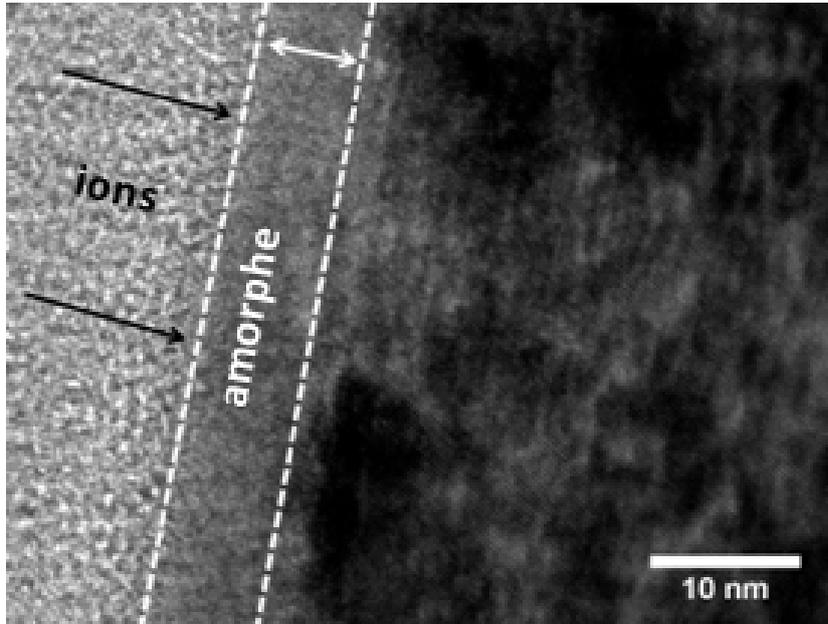
**Figure 4.2.1** : Spectres de RBS/c pour l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié à différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/ $\text{cm}^2$ , effectué avec un faisceau d'He 1 MeV.

De plus, un résultat très important pour l'établissement de notre profil d'endommagement en profondeur est mis en évidence : un pic significatif assez large se forme à cette dernière fluence aux canaux les plus élevés (aux alentours de 270). Ces canaux d'une valeur importante correspondent à des grandes énergies et donc à une zone en surface du matériau. Ce pic va tendre à s'élargir en fonction de la fluence et correspond à une couche fortement désordonnée qui grandit linéairement de la surface en profondeur [25]. Une première hypothèse concernant la localisation de la déformation maximale observée en DRX peut être émise : cette zone peut être située proche de la surface.

#### 4.2.2 Par MET

Afin d'avoir une visualisation de l'évolution du comportement de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous irradiation et de compléter les différents résultats précédemment obtenus en DRX et RBS/c, le MET est utilisé ensuite. Comme présenté dans la partie 2.2, Aruga at al. ont observé sur des échantillons polycristallins la formation d'une couche amorphe en surface lors d'une irradiation aux ions I 85

MeV à  $2,8 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. En effet, les figures 4.2.2, 4.2.3 et 4.2.5 montrent la présence d'une déformation beaucoup plus importante proche de la surface des échantillons. Cette couche va devenir de plus en plus désordonnée lorsque la fluence augmente et même devenir amorphe à haute fluence.



**Figure 4.2.2 :** Cliché MET de l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> (selon l'axe de zone  $01\bar{1}0$ ). Les flèches noires représentent le sens d'entrée des ions dans le matériau. Les lignes blanches en pointillées délimitent la couche amorphe en surface.

La figure 4.2.2 présente un cliché MET de l'échantillon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Une couche grise claire est visible sur la surface de l'échantillon et correspond à un dépôt de platine électronique utilisé lors de la fabrication de la lame. Le sens d'entrée des ions est indiqué par des flèches noires. Une zone amorphe est ensuite observée en dessous (couche grise plus foncée) qui se forme en surface d'environ 10 nm d'épaisseur, visualisée à l'aide des lignes en pointillées. Au delà de cette couche amorphe, des variations de contraste (zones noires) sont relevées, synonymes de la présence d'un désordre. A partir de ce cliché, il est assez difficile d'observer une quelconque évolution de ces zones endommagées en fonction de la profondeur. Pour cela, l'observation d'échantillons irradiés à plus fortes fluences peut s'avérer utile.

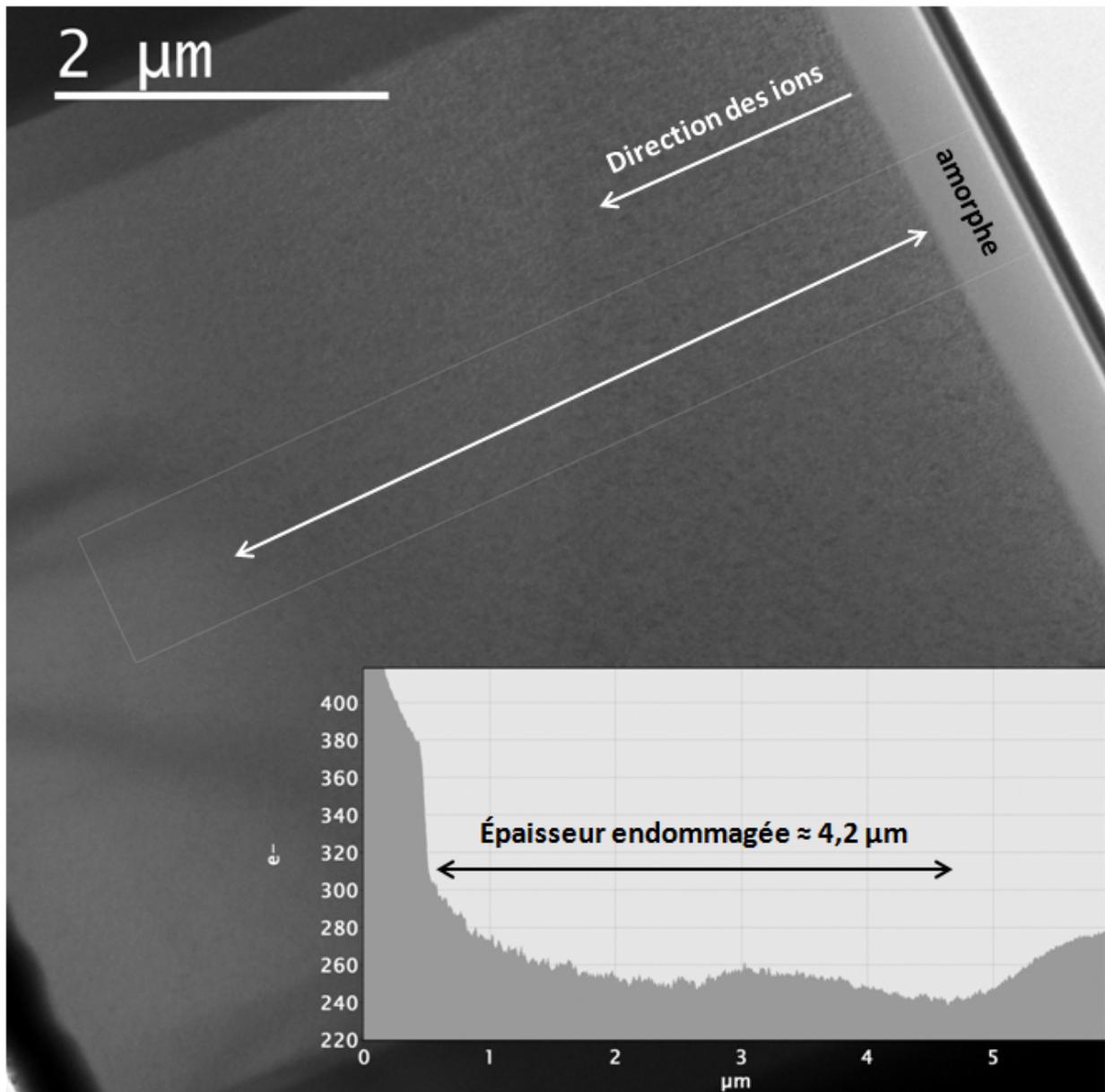
Le cliché de l'échantillon irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (figure 4.2.3) permet de visualiser plus facilement les variations de contraste avec la profondeur. Comme sur l'image précédente, les couches présentes sur la surface correspondent à différents dépôts pour faciliter la fabrication de la lame : du platine ionique (couche blanche) et électronique (couche grise foncée) ainsi que

du carbone (couche noire). La zone en surface amorphisée (zone grise claire) est bien visible et correspond à une épaisseur d'environ 500 nm, bien supérieure à l'épaisseur de celle pour l'échantillon irradié à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Aussi, ce résultat explique le fait que, pour l'étude en géométrie "in-plane" en DRX, le pic de diffraction n'était pas visible puisque la couche amorphe de 500 nm est bien supérieure à la profondeur sondée du faisceau de rayons X ( $\simeq$  240 nm).

En dessous de cette couche amorphe, il est remarqué une zone endommagée avec de nombreux contrastes. La nature des défauts n'a pas été identifiée mais une densité très importante est présente en surface et elle diminue avec la profondeur. Ces défauts peuvent être liés à la formation des traces plus ou moins continues. Il serait intéressant dans le futur de réaliser des clichés MET à l'aide du champ clair et du champ sombre pour identifier la nature de ces défauts.

Lorsque le faisceau d'électron de la colonne traverse la lame, les électrons vont interagir avec les atomes du réseau cristallin du matériau. Ils vont être déviés et détectés ensuite. L'intensité transmise observée va dépendre des contrastes de diffraction des zones de l'échantillon liés à la présence des "black dots". Par analogie à la canalisation, l'intensité transmise est plus importante lorsque l'échantillon est bien cristallisé/orienté puisque très peu de faisceau est diffracté. Cependant, l'intensité transmise est atténuée si des défauts sont présents : une plus grande intensité est détectée si il y a peu de désordre, et peu d'intensité est détectée si le désordre est important.

A l'aide du profil inséré délimité par le cadre dans la figure 4.2.3 (évolution de l'intensité du faisceau d'électron détecté en fonction de la profondeur sondée), l'évolution de l'endommagement le long d'une ligne en fonction de la profondeur peut être mieux visualisée. En effet, un maximum d'intensité est observé en surface pour la couche amorphe. Cette couche amorphe possède peu de contrastes de diffraction, comme expliqué précédemment, et donc beaucoup plus d'électrons sont détectés. Une zone endommagée est aussi relevée avec une diminution de l'intensité sur le profil. Due à la présence de nombreux défauts, l'intensité détectée est plus faible, étant donné la présence plus importante de contrastes de diffraction dans cette zone. L'épaisseur de cette zone endommagée observée est aux alentours de 4,2  $\mu$ m. Skuratov et al. ont pu estimer lors d'une précédente étude aux ions Xe 167 MeV la profondeur atteinte par les traces [13]. A une fluence de  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, avec des ions possédant un Se bien supérieur à celui dans notre cas, les traces discontinues observées parcouraient une profondeur de  $7,6 \pm 0,1$   $\mu$ m avec un  $R_p = 11,1$   $\mu$ m. Nos résultats obtenus sont assez comparables.

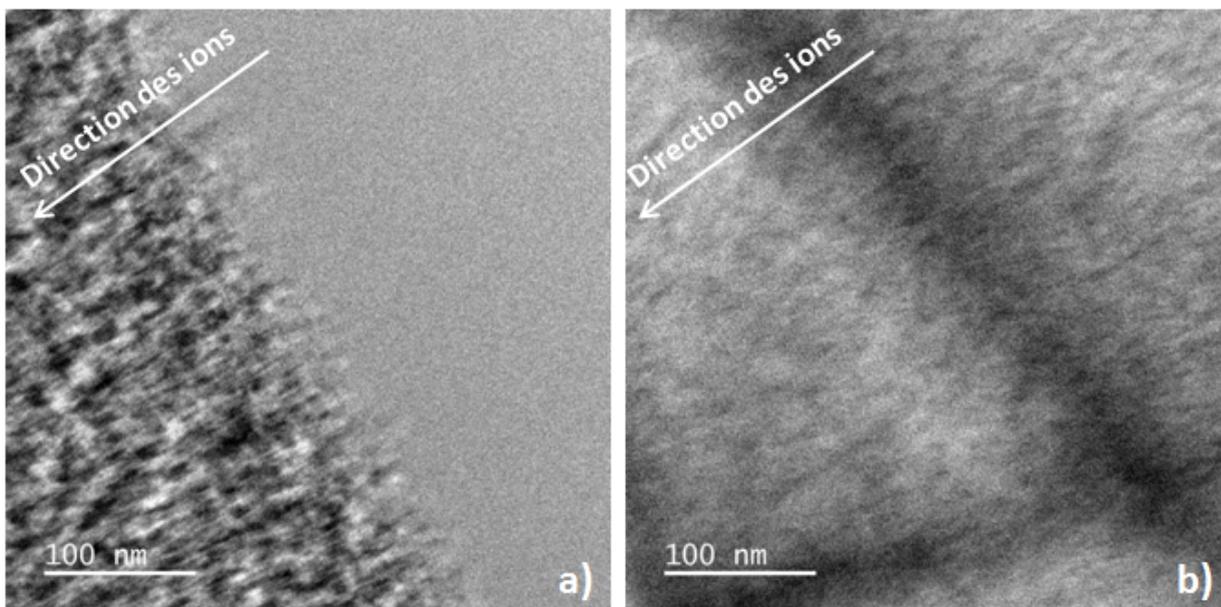


**Figure 4.2.3 :** Cliché MET de l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/ $\text{cm}^2$  (selon l'axe de zone  $01\bar{1}0$ ). Les flèches blanches représentent le sens d'entrée des ions dans le matériau. Le profil inséré détermine l'évolution de l'intensité du faisceau d'électron détecté en fonction de la profondeur correspondant à la zone délimitée par le cadre en pointillé. Une couche amorphe est présente en surface avec en dessous, la présence d'une zone fortement endommagée (représentée par la double flèche blanche).

De plus, nous savons que l'intensité du profil peut varier en fonction de l'épaisseur de la lame étudiée : une lame épaisse serait synonyme d'une faible intensité détectée puisque les

électrons traversent plus de matière et donc beaucoup moins d'entre eux sont détectés. Une augmentation de l'intensité est tout de même par la suite constatée au bas de la lame, en dessous de la zone endommagée. Cette variation d'intensité coïncide bien avec la fin de la déformation puisque l'intensité augmente malgré une épaisseur plus importante de la lame.

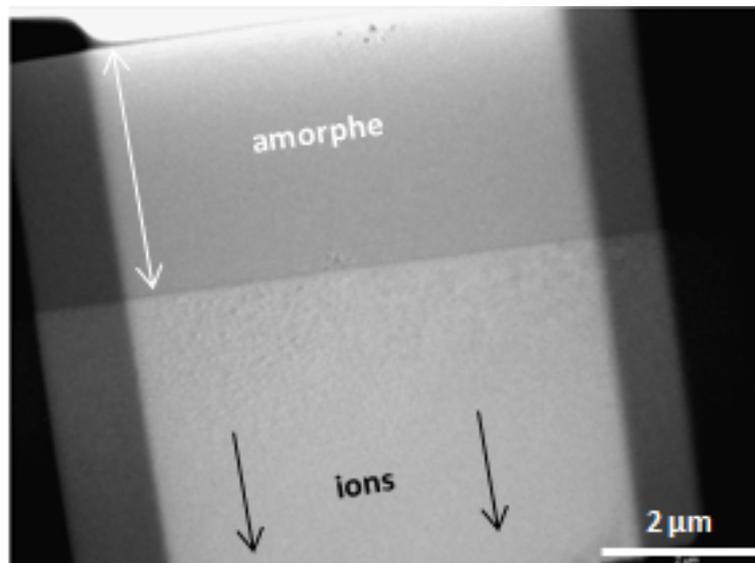
Afin d'étudier plus en détails la zone endommagée observée précédemment, des clichés supplémentaires à des grossissements plus importants sont effectués. La figure 4.2.4 représente deux zones bien spécifiques de la figure précédente obtenue à un même grossissement, dans les mêmes conditions. La figure 4.2.4a correspond à une zone en haut de la lame. La couche amorphe est présente en surface avec une zone très contrastée en dessous correspondant aux "black dots" observés précédemment. Enfin, la figure 4.2.4b correspond à une zone en bas de la lame. Très peu de variations de contrastes sont visibles sur ce cliché avec une ligne noire correspondant à des contours d'extinction liés à la courbure de la lame mince. La densité des "black dots" constatée est beaucoup plus importante proche de la surface que située en fin de zone endommagée. Ce résultat confirme bien les précédentes observations en RBS/c où une couche plus endommagée était présente en surface.



**Figure 4.2.4 :** Cliché MET de l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/ $\text{cm}^2$  (selon l'axe de zone  $01\bar{1}0$ ). Les flèches noires représentent le sens d'entrée des ions dans le matériau. Les figures représentent un zoom de différentes zones de la figure 4.2.3 : (a) haut de la lame avec une zone amorphe et une densité importante de "black dots" et (b) bas de la lame en dessous de la zone désordonnée.

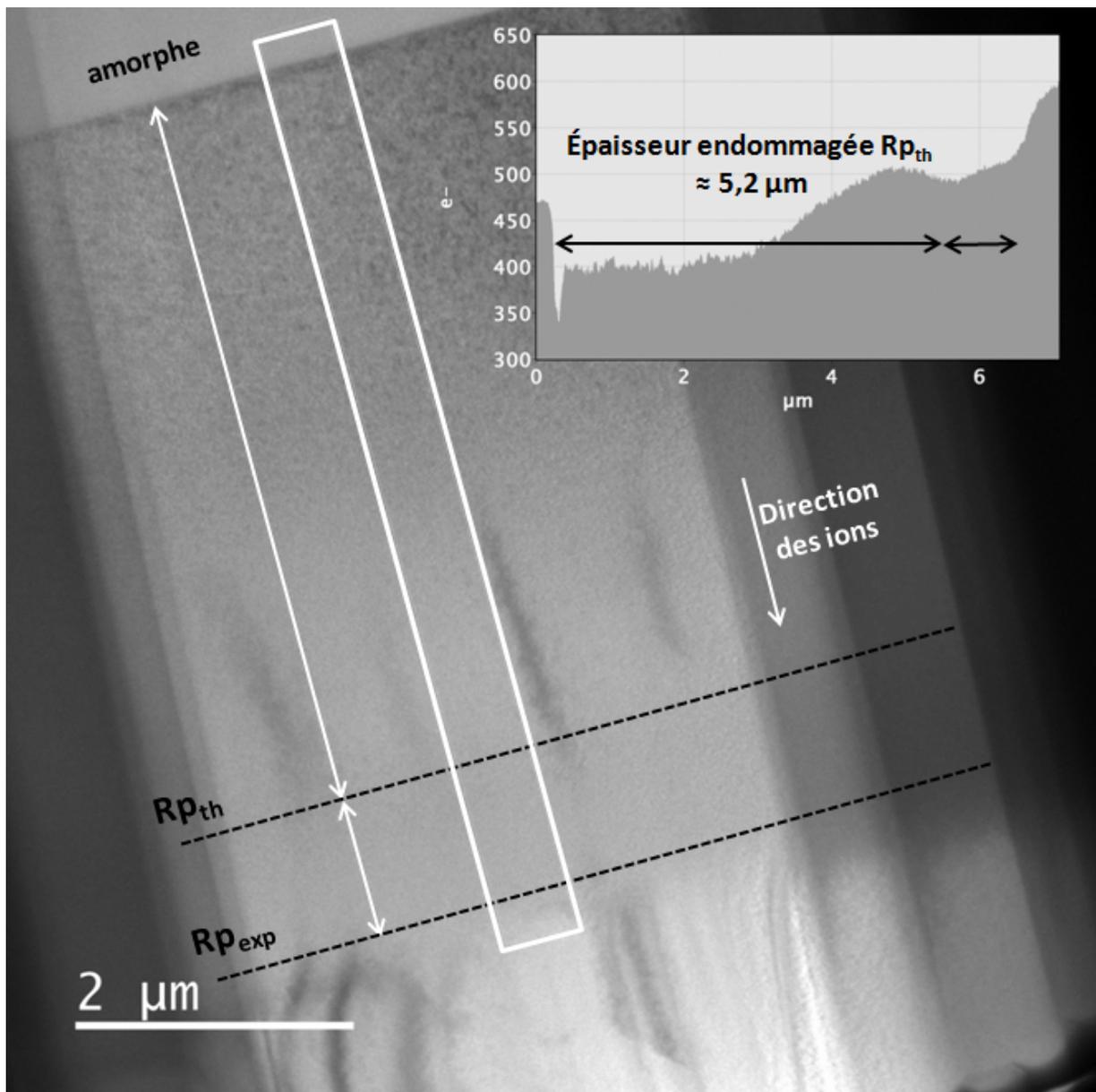
De plus, la figure 4.2.5 permet d'avoir une visualisation optimale de l'évolution de l'épais-

seur de la couche amorphe en surface du matériau. Ce cliché représente une image MET de l'échantillon irradié à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. Une épaisseur de la couche amorphe d'environ  $3,2 \mu\text{m}$  est relevée. Comme pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, ce résultat explique le fait qu'en géométrie "in-plane" en DRX, le pic de diffraction n'est pas visible à cette fluence ( $3,2 \mu\text{m} \gg 240 \text{ nm}$ ). D'autre part, de faibles variations de contraste peuvent être observées en dessous de cette couche amorphe. Il est assez difficile d'étudier l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur sur ce cliché mais il permet d'avoir une visualisation complète de la couche amorphe.



**Figure 4.2.5 :** Cliché MET de l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> (selon l'axe de zone  $01\bar{1}0$ ). Les flèches noires représentent le sens d'entrée des ions dans le matériau. La double flèche blanche correspond à l'épaisseur de la couche amorphe en surface.

Afin d'analyser et d'approfondir l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur, une plus grande lame est réalisée pour cette fluence. La taille standard d'une lame étant environ de  $7-8 \mu\text{m}$  de hauteur, ni la fin de l'endommagement ni le Rp sont visibles au microscope. La figure 4.2.6 représente un cliché MET de l'échantillon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> et possède une taille aux alentours de  $11 \mu\text{m}$  de hauteur. Ceci va permettre de visualiser la couche amorphe complète ainsi que toute la zone désordonnée créée au sein du matériau. Traditionnellement, la lame est amincie par la surface en biseau (de façon oblique) et possède donc une épaisseur plus importante en bas de lame. Ici, la lame a été inversée et a été amincie non pas par la surface (par la couche amorphe) mais par le bas de la lame. Ce processus permet ainsi d'avoir une épaisseur beaucoup moins importante en bas de lame et d'observer plus facilement la localisation de l'arrêt de la zone d'endommagement.



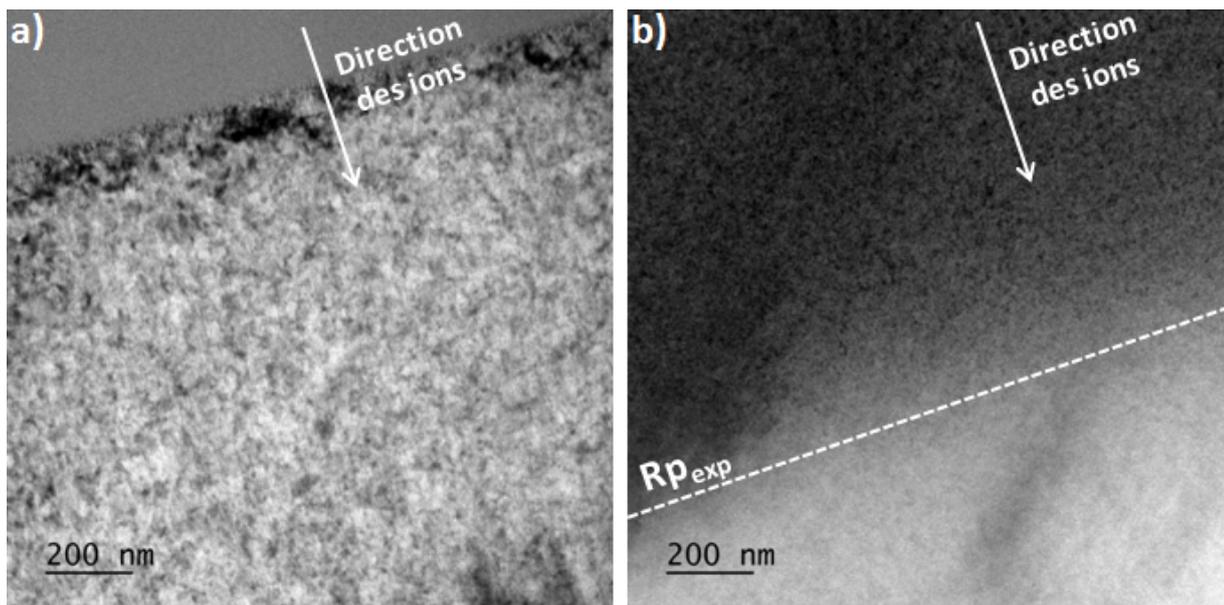
**Figure 4.2.6** : Cliché MET de l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> (selon l'axe de zone  $0\bar{1}\bar{1}0$ ). Les flèches noires représentent le sens d'entrée des ions dans le matériau. Le profil inséré détermine l'évolution de l'intensité détectée correspondant à la zone délimitée par le cadre blanc. Une couche amorphe est présente en surface avec en dessous, une zone fortement endommagée (représentée par la double flèche blanche). Une deuxième zone endommagée est aussi présente, au delà du  $R_{p_{th}}$ .

Il est alors observé une zone grise correspondant à la surface de l'échantillon et donc à la couche amorphe. Ensuite, une ligne noire est constatée et coïncide avec l'interface entre l'amorphe et la zone désordonnée. Une zone assez étendue, composée de nombreux "black dots"

est aussi relevée. En dessous de cette zone, plus aucun "black dot" n'est visible. Les lignes noires assez épaisses remarquées perpendiculairement à la surface sont des contours d'extinction liés à la courbure de la lame mince. Comme précédemment, un profil représentant l'évolution de l'intensité du faisceau d'électron détecté en fonction de la profondeur, permet de faciliter l'observation de l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur. L'emplacement de la zone correspondant au profil est déterminée par le cadre blanc sur la figure. Une intensité importante, malgré une zone de lame plus épaisse, est constatée en surface, correspondant au passage des électrons dans la couche amorphe. Une perte d'intensité, possédant des valeurs relativement constantes est également relevée. Cette perte d'intensité est synonyme de la présence d'un endommagement important, en dessous de la zone amorphisée. Par la suite, l'intensité augmente progressivement, correspondant à la diminution du désordre au sein du matériau. Une zone endommagée possédant une épaisseur d'environ  $5,2 \mu\text{m}$  est observée. Au delà de cette zone, un palier d'intensité redevenu plus faible est présent. En sachant que la couche amorphe possède une épaisseur d'environ  $3,2 \mu\text{m}$  à cette fluence et que la zone endommagée, quant à elle, a une épaisseur aux alentours de  $5,2 \mu\text{m}$ , ces résultats coïncident parfaitement au  $R_{p_{th}}$  (théorique) des ions à cette énergie (représenté sur la figure 4.1.1 issu du calcul par SRIM). Cependant, il est mis en évidence une zone endommagée au delà de cette valeur de  $R_{p_{th}}$ , correspondant au palier à plus faible intensité sur le profil. Il est connu que la couche amorphe présente une densité plus faible que le reste du matériau. Une nouvelle simulation du parcours des ions dans le matériau a donc été effectuée en positionnant en surface une couche amorphe de  $3,2 \mu\text{m}$  possédant une densité de  $3,17 \text{ g/cm}^3$  ( $< 3,99 \text{ g/cm}^3$ ) [72]. Un  $R_p$  d'environ  $9,1 \mu\text{m}$  a été obtenu (nommé  $R_{p_{exp}}$  par la suite). À l'aide du profil, la zone endommagée de la couche amorphe au  $R_{p_{exp}}$  possède une épaisseur d'environ  $6,3 \mu\text{m}$ . L'ensemble couche amorphe/zone endommagée correspond bien à la valeur du  $R_{p_{exp}}$ . La faible différence des valeurs provient essentiellement des valeurs de la simulation. L'épaisseur finale de la couche amorphe a été retenue alors que celle-ci varie avant d'atteindre la fluence finale. Par ailleurs, plusieurs valeurs de densité amorphe pour ce matériau existent dans la littérature. Cette zone endommagée au delà du  $R_{p_{th}}$  (représentée sur le profil par un palier à plus faible intensité et visible sur l'image MET par des contrastes) provient de la formation de la couche amorphe en surface, possédant une densité inférieure, permettant aux ions d'avoir un parcours plus important dans le matériau.

De la même manière qu'avec la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, des clichés supplémentaires à un grandissement plus important sont réalisés. La figure 4.2.7 représente deux zones bien spécifiques de la figure 4.2.6, effectuées toujours dans les mêmes conditions et à un même grandissement. Les images correspondent à la zone en surface de la lame (figure 4.2.7a) et à la zone au delà du  $R_{p_{exp}}$  (figure 4.2.7b). Les résultats obtenus confirment les premières observations : la couche amorphe est visible en surface (zone grisée) ainsi que l'interface (contraste bien sombre). De nombreux "black dots" sont aussi visibles avec des zones fortement désor-

données. Au delà de la zone délimitée par le  $R_{p_{exp}}$ , plus aucun contraste ni "black dot" n'est visible. D'après ces observations, il est noté que l'endommagement est plus important proche de la surface et diminue en profondeur. Ce comportement est lié à l'évolution du Se dans le matériau en fonction de la profondeur. De plus, nous savons que l'effet du Sn est maximum proche du  $R_p$ , au niveau du pic d'implantation. Aucun effet du Sn (pic d'implantation) n'est alors visible à l'emplacement du  $R_{p_{exp}}$  [14].

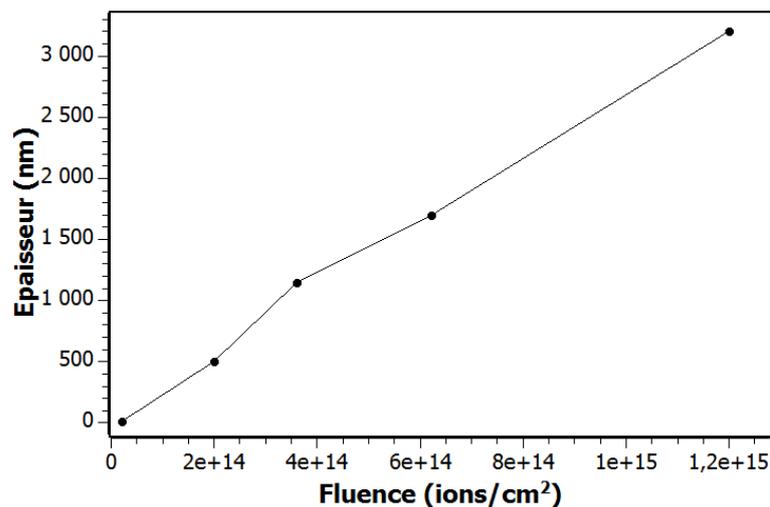


**Figure 4.2.7 :** Clichés MET de l'échantillon d' $Al_2O_3$  irradié à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> (selon l'axe de zone  $01\bar{1}0$ ). Les flèches blanches représentent le sens d'entrée des ions dans le matériau. Les figures représentent un zoom de différentes zones de la partie endommagée du haut et du bas de la lame : (a) zone amorphe, présence d'une importante densité de "black dots" et (b) zone à la frontière du  $R_{p_{exp}}$ , plus aucun "black dot" n'est visible au delà du  $R_{p_{exp}}$ .

Par ailleurs, la figure 4.2.8 montre l'évolution linéaire ( $R^2 = 0,99$ ) de l'épaisseur de la couche amorphe présente en surface des échantillons en fonction de la fluence. Les valeurs des épaisseurs ont été obtenues à l'aide des clichés précédents. Deux points de fluence sont ajoutés afin de compléter cette courbe : une épaisseur de 1150 nm relevée pour la fluence  $3,6 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> et 1700 nm pour  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. L'observation de ces deux lames supplémentaires a été effectuée dans les mêmes conditions.

A l'aide de cette courbe, l'épaisseur de la couche amorphe pour la fluence  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> peut alors être estimée aux alentours de 250 nm. Ce résultat confirme donc les incertitudes présentes dans la partie 4.1.1.3 lors de l'étude en géométrie "in-plane" en DRX. La linéarité de cette évolution a déjà été reporté par Kabir at al. [73] à partir de mesures effectuées par RBS/c

pour différentes fluences allant jusqu'à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Cette courbe permet de confirmer ces résultats en utilisant le MET, avec une fluence allant jusqu'à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. De plus, les valeurs d'épaisseur de la couche amorphe obtenues durant cette étude sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature. Également, l'évolution de l'épaisseur de la couche tendrait à saturer à très fortes fluences puisque l'amorphisation du matériau est régie par le Se des ions ( $Se \geq 10$  keV/nm). A l'aide de la courbe représentant l'évolution du Se et du Sn en fonction de la profondeur présentée au début de ce chapitre (figure 4.1.1), il a été remarqué que la valeur de  $Se = 10$  keV/nm correspondait à une épaisseur aux alentours de  $4 \mu\text{m}$ . Par extrapolation de la courbe ci dessous, cette épaisseur correspondrait à une fluence de  $1,5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. Il serait alors intéressant par la suite d'irradier à plus fortes fluences ce matériau (au moins jusqu'à  $1,5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>), afin de vérifier cette linéarité et cette saturation au delà de cette fluence (rôle du Se). Il est clair que cela peut être assez difficile à réaliser de par le nombre très important d'heures qui seraient nécessaires pour atteindre des fluences encore plus élevées.



**Figure 4.2.8 :** Évolution de l'épaisseur de la couche amorphe mesurée à partir des images MET présente en surface des échantillons.

En résumé, il y a une variation de l'endommagement en fonction de la fluence et de la profondeur. Le désordre est plus important en surface, avec la présence d'une zone amorphe en surface et d'une zone fortement endommagée en dessous, dont les épaisseurs augmentent en fonction de la fluence. Ces observations confirment donc les résultats obtenus en RBS/c où un pic d'endommagement plus important est observé proche de la surface. Ces observations peuvent être directement reliées aux différents résultats obtenus précédemment. Le pic "max" (observé en DRX sur les diffractogrammes  $2\theta-\omega$ ), associé à la zone de déformation qui se situe à une valeur de plus faible  $Q_z$  (observée quant à elle à l'aide des réflexions asymétriques),

correspondent alors à une zone fortement endommagée proche de la surface, en dessous de la couche amorphe. D'autre part, la croissance en épaisseur de la couche amorphe va décaler la zone d'endommagement maximal en profondeur.

En ce qui concerne le gradient de déformation obtenu en DRX, celui-ci est assez difficile à observer en MET. A  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, la couche amorphe est observée, l'endommagement visible n'atteint pas le Rp : il n'y a donc pas de saturation de la profondeur désordonnée. Pour la fluence de  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, la couche amorphe est aussi visible, l'endommagement visible atteint cette fois-ci le Rp. L'épaisseur de la couche amorphe a alors augmenté en profondeur, provoquant la diminution de l'épaisseur de la zone endommagée (saturation du désordre). La fluence où la saturation du désordre est atteinte est donc située entre les deux fluences précédentes. Ceci peut être relié à l'évolution du pouvoir d'arrêt électronique en fonction de la profondeur : un Se important en surface, provoque de l'amorphe et diminue avec la profondeur, ce qui crée un gradient de déformation jusqu'à atteindre le Rp des ions. De plus, aucun effet du Sn (visualisation du pic d'implantation) n'est observé en MET. Cependant, son effet est bien présent puisqu'un endommagement du film est visible au delà de l'épaisseur correspondante au  $Se_{th}$  ( $\simeq 4 \mu\text{m}$ ).

### 4.3 Estimation des contraintes

#### 4.3.1 Calculs des contraintes à l'aide de la DRX

Ensuite, à partir des valeurs de déformations calculées précédemment dans la partie 4.1.1.3 et des paramètres élastiques de l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les contraintes résiduelles présentes au sein du matériau peuvent aussi être calculées. Afin de connaître l'évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction de la fluence, un affinement à l'aide de la méthode des moindres carrés est réalisé à l'aide d'un programme. Cet affinement est appliqué sur les positions en  $2\theta-\omega$  du pic "substrat" et du pic "max" en utilisant les quatre réflexions en haute résolution ((0006), (10 $\bar{1}$ 4), (11 $\bar{2}$ 3) et (21 $\bar{3}$ 4)). Le programme prend ainsi en compte la stoechiométrie du matériau, sa phase et son système cristallographique.

La figure 4.3.1 représente l'évolution de la contrainte hydrostatique et biaxiale en fonction de la fluence. Ces deux contraintes sont plus communément utilisées dans les domaines de micromécaniques et pour l'étude de la résistance des matériaux. Cependant, elles peuvent aussi être utilisées dans le domaine des films minces et de l'irradiation. Les contraintes sont causées par des transformations de phase, par la différence de paramètre de maille entre substrat et couche mince, par des déformations plastiques ou encore par l'effet de l'irradiation. Dans ce cas, la contrainte hydrostatique est une contrainte isotrope positive (par convention) qui correspond

à l'évolution de la partie irradiée, provoquant une extension de la maille par la formation des traces, des défauts ponctuels ou encore des amas de défauts engendrant du gonflement. La contrainte biaxiale, quant à elle, est une contrainte négative (par convention), qui correspond à l'influence de la partie du matériau non irradiée qui induit une contrainte sur les couches endommagées dans le plan du matériau (expansion latérale) [74].

Différentes étapes sont nécessaires afin d'établir les valeurs des contraintes (obtenues à l'aide de la référence [75]). Tout d'abord, les déformations sont définies comme étant la superposition d'une déformation biaxiale (selon l'axe  $a$  et  $c$ ) et hydrostatique :

$$\varepsilon_c = \varepsilon_c^{(biaxiale)} + \varepsilon_h$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_a^{(biaxiale)} + \varepsilon_h \text{ où } \varepsilon_a^{(biaxiale)} = \varepsilon_a - \varepsilon_h$$

Les déformations sont alors calculées à partir des paramètres de maille  $a$  et  $c$  extraits de l'affinement effectué à l'aide du programme. Par ailleurs, la déformation hydrostatique s'exprime de la manière suivante :

$$\varepsilon_h = \frac{1 - \nu}{1 + \nu} (\varepsilon_c + \frac{2\nu}{1 - \nu} \varepsilon_a)$$

où le coefficient de Poisson est établi à l'aide de la relation :

$$\nu = \frac{C_{13}/C_{33}}{1 + (C_{13}/C_{33})} = 0,188$$

Les deux contraintes sont ensuite déterminées à partir des formules suivantes :

$$\sigma_{hydrostatique} = \frac{E}{1 - (2\nu)} \times \varepsilon_h \text{ [50] et } \sigma_{biaxiale} = M_f \times \varepsilon_a^{(biaxiale)} \text{ [75]}$$

$$\text{avec } M_f = (C_{11} + C_{12}) - (2 \times (\frac{C_{13}^2}{C_{33}})) = 606,38$$

De plus, les différents paramètres  $C_{xy}$  sont les valeurs des constantes élastiques du matériau  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ces valeurs correspondent à une moyenne calculée à partir de paramètres issus de plusieurs références [76,77] :  $C_{11} = 496,8$  ;  $C_{12} = 163,4$  ;  $C_{13} = 116$  ;  $C_{33} = 500$ . Le paramètre  $E$  correspond au module d'Young avec  $E = 415$  GPa.

Une hypothèse a été établie afin de pouvoir effectuer les calculs de contraintes. Les différents paramètres des constantes élastiques ainsi que le module d'Young sont considérés comme constants avec l'irradiation, quelque soit la fluence. Nous savons que cette hypothèse n'est pas juste mais cela va permettre d'obtenir une vue d'ensemble de l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la fluence.

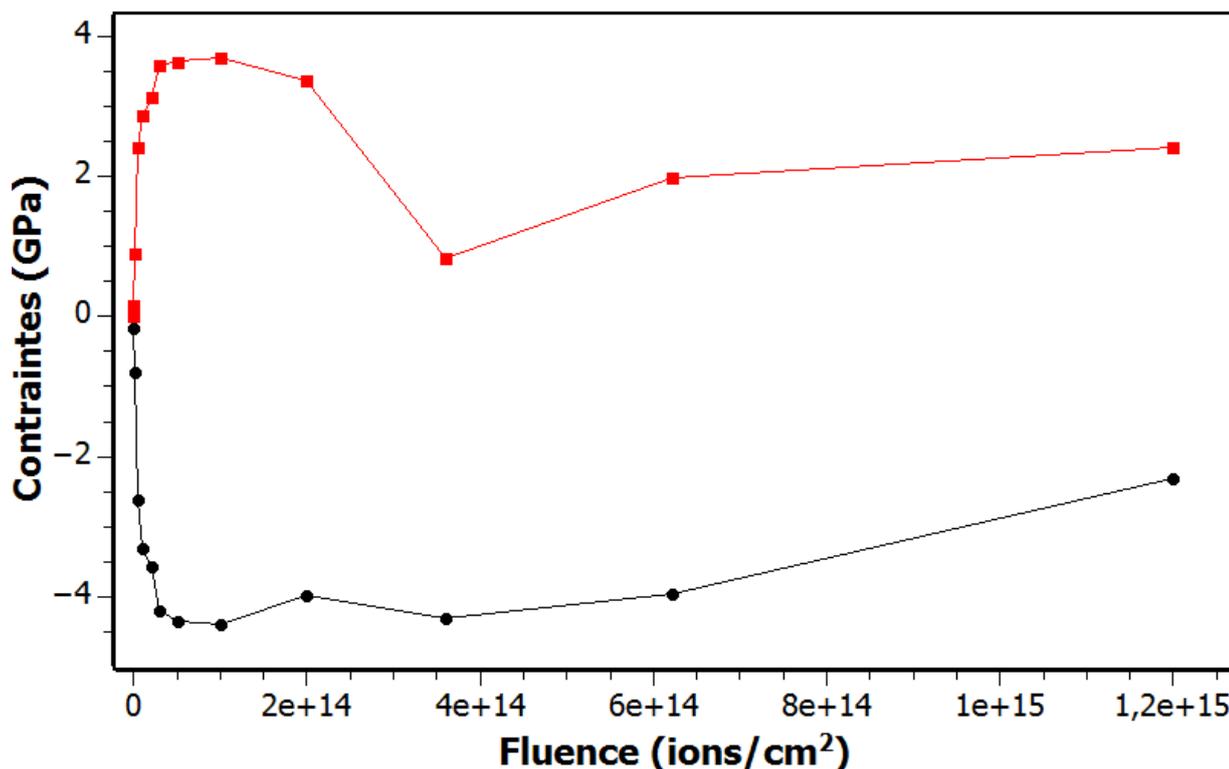


Figure 4.3.1 : Évolution de la contrainte hydrostatique et biaxiale en fonction de la fluence.

Il est observé que la contrainte hydrostatique et la contrainte biaxiale augmentent en fonction de la fluence. A faible fluence, il y a une importante évolution jusqu'à atteindre une valeur maximale aux alentours de la fluence  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. A partir de cette fluence, très peu de changements sont constatés par la suite. De plus, les deux contraintes atteignent une valeur à saturation à très hautes fluences. Cette saturation est directement liée au fait que l'évolution du nombre de défauts atteint un maximum pour une fluence et n'augmente plus ensuite. Une faible diminution est même remarquée à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, liée aux observations en DRX sur les diffractogrammes  $2\theta-\omega$  en haute résolution et aussi des clichés obtenus en MET. Il a donc été établi que ce phénomène provient de la formation en surface et de la croissance de la couche amorphe du matériau, qui diminue l'épaisseur endommagée. Par ailleurs, il est

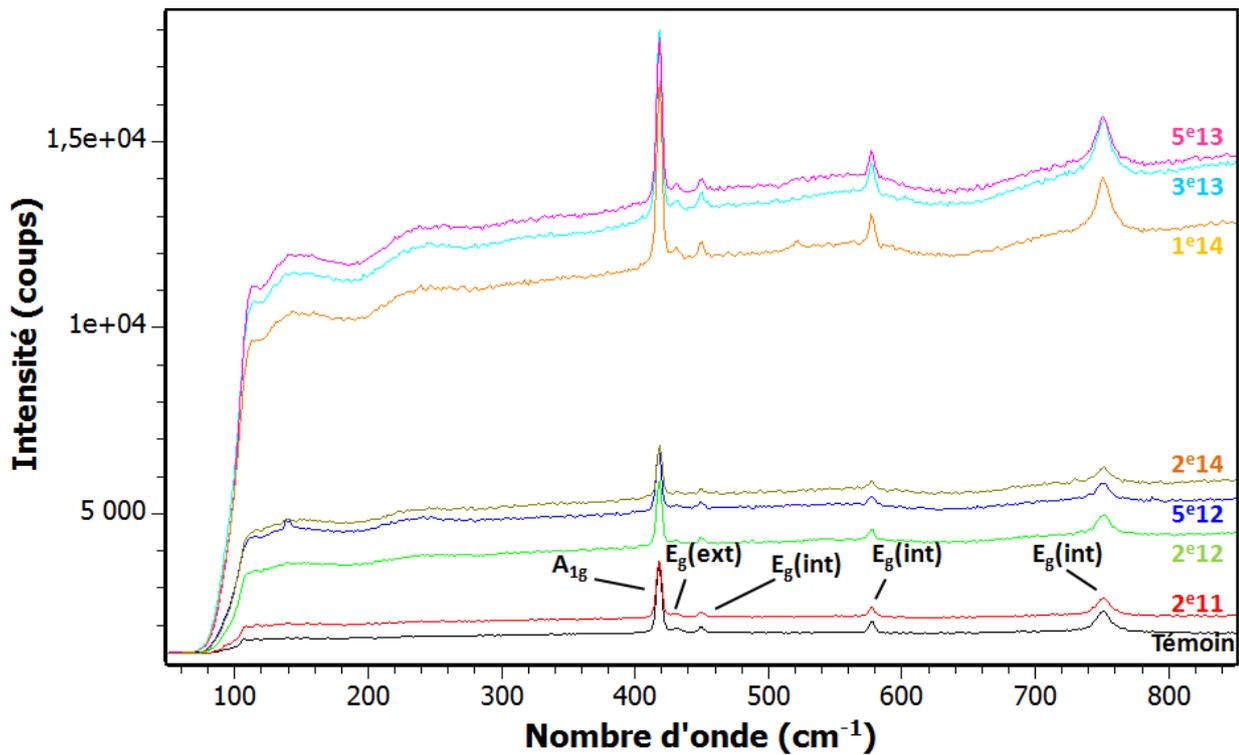
remarqué que nos résultats concernant les valeurs de contrainte hydrostatique sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Skuratov et al. [78]. En effet, ils ont obtenu une valeur de  $\sigma_h = 1,2$  GPa lors d'une irradiation aux ions Bi 670 MeV à  $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. A cette même fluence,  $\sigma_h = 0,9$  GPa dans notre cas. La valeur de contrainte pour les ions Bi est plus élevée compte tenu de l'énergie plus importante des ions.

### 4.3.2 Calculs des contraintes à l'aide de la spectroscopie Raman

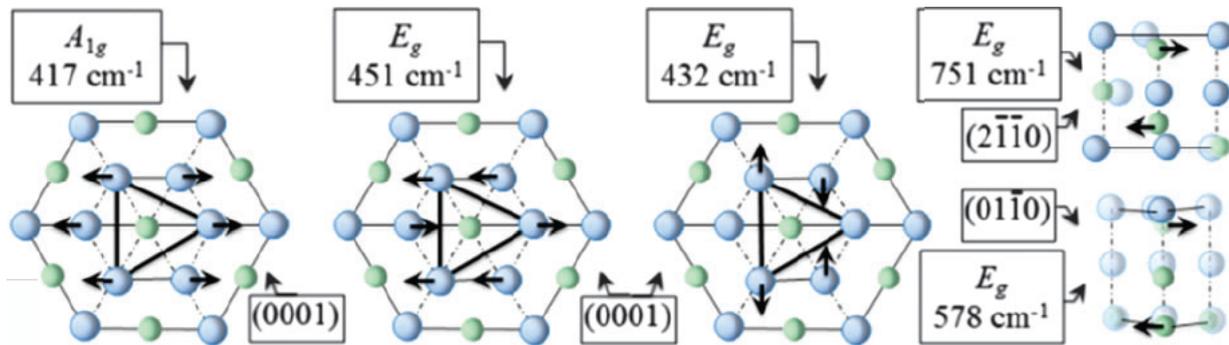
En dessous d'un certain seuil de Se ( $< 10$  keV/nm), les ions vont induire du désordre sans forcément amorphiser le matériau. Afin de compléter les calculs de contraintes résiduelles réalisés à l'aide des résultats issus du DRX, une étude en spectroscopie de diffusion Raman est effectuée. En effet, cette technique va permettre de caractériser le désordre provoqué par la formation de défauts, qu'ils soient ponctuels ou étendus, présent au sein du matériau et, ainsi, obtenir des informations supplémentaires sur l'évolution des contraintes en fonction de la fluence. Seule la contrainte biaxiale est estimée ici (le long du plan de base), dépendant de la géométrie de caractérisation. En effet, cette technique utilise un laser orienté perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Le calcul des contraintes à l'aide de cette technique sera discuté un peu plus loin dans cette partie.

La figure 4.3.2 représente les spectres Raman des échantillons d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant et après irradiation pour différentes fluences, réalisés avec le faisceau laser vert et l'objectif x10. Aucune modification, que ce soit un décalage des spectres ou un changement d'échelle, n'a été effectuée.

Cinq des sept modes de vibration caractéristiques de l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont ainsi relevés sur l'échantillon non irradié [79] : 418 (A<sub>1g</sub>), 431 (E<sub>g</sub>ext), 449 (E<sub>g</sub>int), 578 (E<sub>g</sub>int) et 751 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>int). Il apparaît clairement une diminution de l'intensité des différents modes avec une tendance à s'élargir lorsque la fluence augmente. Ce phénomène a déjà été relevé dans de nombreuses études [24, 71] et est directement lié à l'augmentation du désordre au sein du matériau, provoqué par la formation de défauts liés au Se. Les schémas de la figure 4.3.3 représentent les particularités des différents modes de vibration au sein du matériau [80]. Il est constaté que chaque mode de vibration met en évidence un déplacement d'atome dans le plan du matériau, mais que la direction de vibration dépend du mode étudié.



**Figure 4.3.2 :** Spectres Raman de l' $\alpha$ - $Al_2O_3$  à différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>. Ils ont été réalisés à l'aide d'un faisceau laser vert (532 nm) et un objectif de x10.



**Figure 4.3.3 :** Schémas représentatifs des différents modes de vibration caractéristiques de l' $\alpha$ - $Al_2O_3$  [80].

De plus, une augmentation du fond continu est constatée en fonction de la fluence. Cela est associé à un phénomène de diffusion, dû à la présence de zones déformées dont le nombre augmente en fonction de la fluence. D'autre part, une diminution assez conséquente de ce fond continu est aussi observée pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, pouvant être induite par une quasi

saturation de l'endommagement. La saturation totale de l'endommagement n'est pas encore présente à cette fluence, comme remarqué précédemment à l'aide des observations en DRX. De plus, deux "bosses" apparaissent à 140 et 240  $\text{cm}^{-1}$  et augmentent en fonction de la fluence. Ces deux nouveaux modes peuvent être attribués à un phénomène de diffusion Raman activée par le désordre (DARS).

Nous avons vu précédemment dans la partie 4.2.1 et 4.2.2 à l'aide du RBS/c et du MET que le désordre créé par l'irradiation était beaucoup plus important en surface dans ce matériau. La perte d'intensité des modes de vibration constatée en spectroscopie Raman implique une augmentation de ce désordre. Il va alors être intéressant de sonder le matériau beaucoup plus proche de la surface afin d'observer cet endommagement plus important. La profondeur de pénétration du faisceau laser incident peut varier suivant la fluence à laquelle sont irradiés les différents échantillons. En effet, les propriétés optiques peuvent fluctuer sous irradiation.

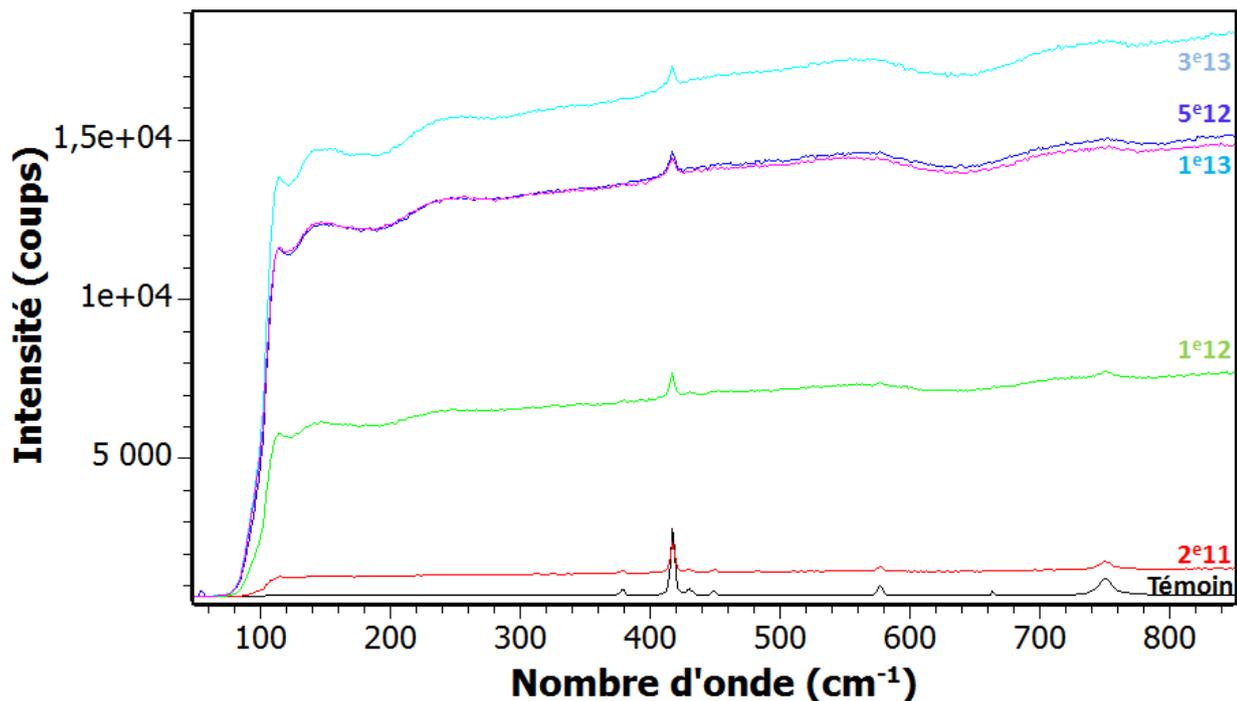
Cependant, la profondeur sondée par le faisceau laser peut être estimée à l'aide de l'expression suivante [81] :

$$\text{Profondeur sondée} = \frac{2.2 \times n \times \lambda_{\text{laser}}}{\pi \times (NA)^2}$$

Avec  $n = 1.77$ , l'indice de réfraction de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\lambda_{\text{laser}} = 532 \text{ nm}$ , la longueur d'onde du laser vert et  $NA = 0.25$  pour l'objectif x10 utilisé, l'ouverture numérique de l'objectif.

Avec ce dispositif, le faisceau laser va sonder les différents échantillons à une profondeur aux alentours de 10,5  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à une profondeur au delà du parcours projeté des ions : toute la zone endommagée est donc sondée. Afin de diminuer la profondeur sondée, il va donc falloir modifier certains paramètres du spectromètre. Pour ce faire, il va nous falloir augmenter l'ouverture numérique de l'objectif. Ainsi, en positionnant l'objectif x100 devant le laser, celui-ci possède une ouverture numérique de  $NA = 0,9$ . Ce nouveau dispositif va donc permettre de sonder les différents échantillons à une profondeur aux alentours de 900 nm. A cette profondeur, un maximum d'endommagement est alors présent avec une couche amorphe pour les plus hautes fluences.

La figure 4.3.4 représente les spectres Raman des échantillons d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  avant et après irradiation à différentes fluences, réalisés avec le faisceau laser vert (532 nm) et, cette fois, un objectif x100.



**Figure 4.3.4 :** Spectres Raman de l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  à différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/ $\text{cm}^2$ . Ces spectres ont été réalisés à l'aide d'un faisceau laser vert (532 nm) et un objectif  $\times 100$ .

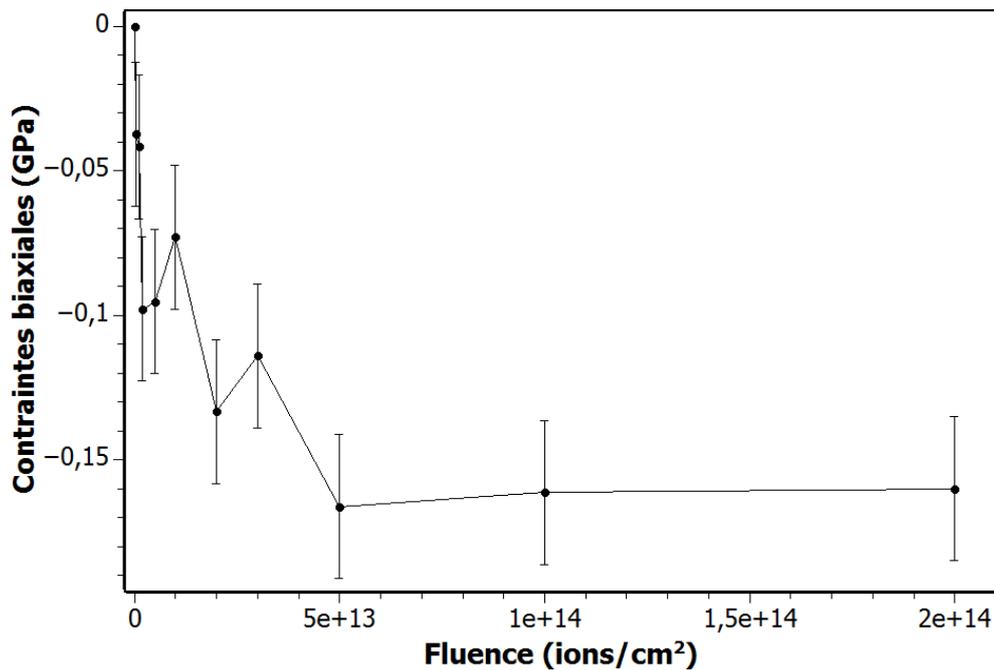
L'ensemble des modes de vibration caractéristiques de l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont visibles sur ces spectres. Comme précédemment, il est observé une diminution de l'intensité des modes lorsque la fluence augmente, ainsi qu'une augmentation du fond continu, provoquée par l'augmentation du désordre. Les deux "bosses" à  $140$  et  $240$   $\text{cm}^{-1}$  (DARS) sont aussi constatées dans cette configuration. Par ailleurs, étant donnée cette perte d'intensité, les modes de vibrations sont de plus en plus difficiles à observer et six d'entre eux n'apparaissent déjà plus à la fluence de  $5 \times 10^{12}$  ions/ $\text{cm}^2$ . Seul le mode de vibration situé à  $418$   $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) reste observable à haute fluence (jusqu'à  $3 \times 10^{13}$  ions/ $\text{cm}^2$ ).

Ces résultats permettent de mettre en évidence que lorsque le faisceau laser sonde le matériau plus en surface, il est alors plus difficile d'observer les différents modes de vibration en fonction de la fluence, synonyme d'une plus grande concentration de défaut dans cette zone. De plus, lorsque le laser du spectromètre sonde le matériau plus en profondeur, les modes de vibration présentent une intensité beaucoup plus importante, correspondant à une diminution du désordre avec la profondeur. Ces observations sont directement en accord avec les résultats obtenus précédemment en RBS/c et en MET.

D'autre part, à partir des spectres de la figure 4.3.2, des calculs de contraintes biaxiales peuvent être réalisés. La valeur de la contrainte est alors directement liée au déplacement des

modes de vibration par la relation :  $\Delta\omega = K\sigma$  avec  $\Delta\omega$  le déplacement des modes de vibration en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $K$  le coefficient de contrainte biaxiale en  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$  et  $\sigma$  la contrainte en GPa [82].

La figure 4.3.5 représente l'évolution des contraintes biaxiales au sein du matériau, calculées à partir du mode de vibration  $A_{1g}$  situé aux alentours de  $418 \text{ cm}^{-1}$ . Ce mode de vibration a été choisi pour son intensité beaucoup plus importante, ce qui facilite l'extraction des données, ainsi que pour ses caractéristiques (figure 4.3.3). De plus, la valeur du coefficient de contrainte biaxiale  $K$  dépend du mode de vibration étudié. Pour le mode à  $418 \text{ cm}^{-1}$ , la valeur du coefficient  $K$  utilisée est de  $1,606 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ .



**Figure 4.3.5 :** Evolution des contraintes biaxiales en fonction de la fluence pour le mode de vibration à  $418 \text{ cm}^{-1}$ .

Une augmentation des contraintes biaxiales en fonction de la fluence est observée. Une valeur à saturation est atteinte à partir de la fluence  $5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$  et reste relativement constante jusqu'à  $2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ . Les incertitudes sur les différentes valeurs des contraintes proviennent essentiellement de la difficulté à fixer la position du mode de vibration en  $\text{cm}^{-1}$  lors de l'analyse des spectres. Ceci est provoqué par la présence de fluctuations du signal selon l'échantillon étudié.

Les résultats obtenus en spectroscopie Raman pour le calcul des contraintes sont alors difficilement comparables avec ceux obtenus en diffraction des rayons X. Tout d'abord, lorsque les contraintes biaxiales en DRX sont calculées pour toutes les zones endommagées concernant

le plan de base du réseau, juste un mode de vibration est concerné pour les valeurs de la spectroscopie Raman. De plus, les deux techniques vont sonder toute l'épaisseur endommagée lors du passage des ions mais l'échelle macroscopique impliquant les contraintes n'est pas la même. Autre point, ces différences peuvent aussi être dues à la valeur du coefficient  $K$  utilisée pour le calcul des contraintes, qui varie selon les études dans la littérature et qui peut aussi évoluer sous irradiation. Enfin, le calcul des contraintes à l'aide de la DRX a pu être réalisé en établissant une hypothèse. Cette hypothèse consistait à prendre en compte l'invariance des constantes, telles que les constantes élastiques ou encore le module d'Young  $E$ , sous irradiation. Nous savons que cette hypothèse n'est pas tout à fait juste. Il va alors être intéressant d'évaluer l'évolution de ces différents paramètres sous irradiation, en fonction de la fluence. Cette étude a été réalisée à l'aide de la nanoindentation. Les résultats concernant cette technique seront donc abordés dans les chapitres suivants.

### 4.4 Profil de l'évolution de l'endommagement

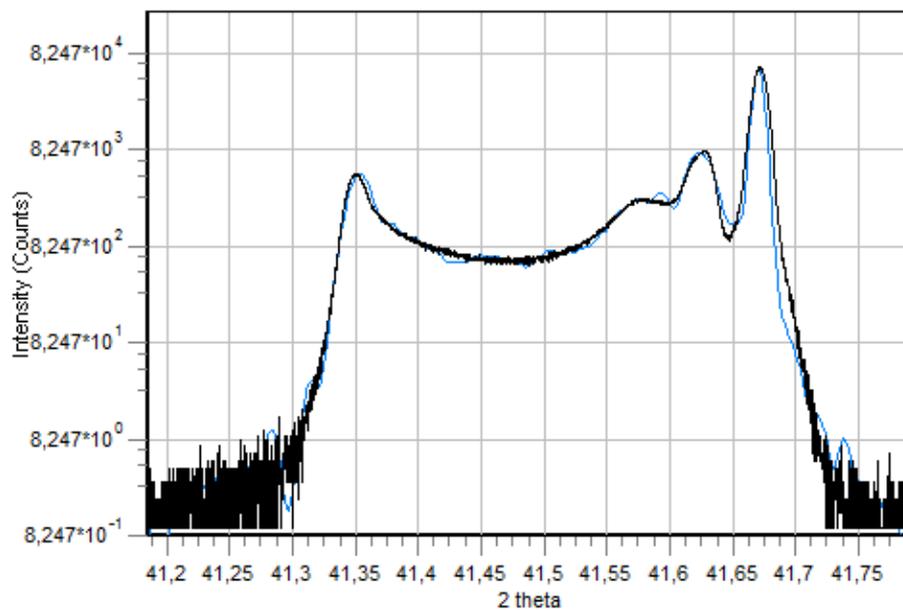
A partir des nombreuses informations obtenues par les différentes techniques de caractérisation, un profil de l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur peut maintenant être établi. La modélisation de ce profil est réalisée à l'aide du logiciel Bruker Leptos. Ce logiciel permet d'établir un diffractogramme théorique correspondant à l'empilement de différentes couches (plus ou moins endommagées) et de comparer cette courbe théorique à la courbe expérimentale. La simulation est ajustée dans l'empilement à l'aide de deux principaux paramètres : l'épaisseur de la couche et sa position. Le logiciel Bruker Leptos est à l'origine un logiciel spécifique à l'analyse de matériaux multicouches ou couches minces.

Il a été observé précédemment que l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous irradiation possédait différentes couches avec une zone non irradiée en profondeur, une déformation maximale proche de la surface et plusieurs contributions intermédiaires endommagées à différents degrés. Différentes contributions sont alors utilisées pour simuler des couches dans le matériau. Le nombre de contributions composant ce profil est ajusté avec le nombre de contributions précédemment déterminé à l'aide du logiciel Fityk, lors de l'analyse des résultats en DRX (nombre minimal de fonctions pseudo-voigt nécessaire pour simuler le profil de la réflexion). De plus, seule la réflexion (0006) est étudiée pour ce profil puisqu'il a été vu à l'aide des nombreux résultats précédents, que seul le paramètre de maille  $c$  est fortement modifié sous irradiation. Le tableau 4.4.1 reprend les différentes valeurs de la modélisation de la réflexion (0006) pour l'échantillon irradié à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> de la figure 4.4.1. Sur cette dernière, la courbe noire représente le diffractogramme brut de la réflexion alors que la courbe bleue représente la simulation. Il apparaît ici que pour cette fluence, douze contributions sont utilisées afin d'obtenir un bon accord entre les deux

courbes. Chaque contribution possède ainsi une épaisseur et un paramètre de maille  $c$  différent.

Contribution	Épaisseur (nm)	Paramètre de maille $c$ (Å)
1	375	13,0922
2	62	13,0890
3	62	13,0850
4	65	13,0800
5	67	13,0650
6	70	13,0480
7	95	13,0317
8	130	13,0227
9	80	13,0170
10	150	13,0110
11	250	13,0080
12	600	12,9955

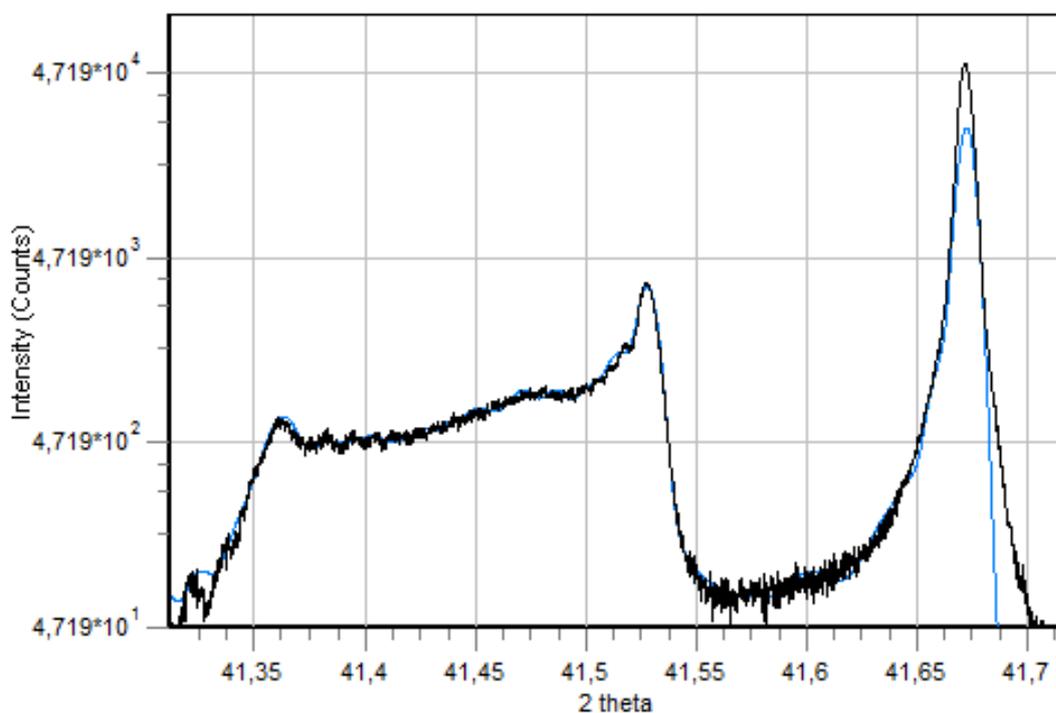
**Table 4.4.1** : Détails des différentes contributions composant le profil d'endommagement simulant la réflexion (0006) à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Chaque couche est ajustée selon un paramètre de maille  $c$  et une épaisseur.



**Figure 4.4.1** : Diffractogramme  $2\theta$ - $\omega$  de la réflexion (0006) à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. La courbe noire représente le diffractogramme brut et la simulation du profil est représentée par la courbe bleue.

A l'aide des conclusions précédemment obtenues par les différentes techniques, une hypothèse sur l'évolution du paramètre  $c$  est établie : la valeur en surface du paramètre de maille  $c$  est plus importante et va progressivement diminuer en fonction de la profondeur (lié à l'évolution du Se dans le matériau). De plus, Grygiel et al. [23] ont observé à l'aide d'une étude par DRX en incidence rasante sur des échantillons polycristaux une perte d'intensité des réflexions plus importante lorsque l'angle d'incidence est plus faible (à  $1^\circ$ ). Cette perte d'intensité est synonyme d'un important endommagement situé en surface des échantillons. Ce résultat confirme donc notre hypothèse. Il est important de mettre en évidence que cette simulation est une suggestion de l'endommagement le long du trajet des ions. D'autre part, la variation de l'épaisseur des couches va influencer sur l'intensité de la courbe calculée.

Ce type de simulation est réalisé pour plusieurs fluences. Un autre exemple de cette simulation est donné avec l'échantillon irradié à la fluence  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. Le tableau 4.4.2 reprend les différentes valeurs de la modélisation de la figure 4.4.2. Il est remarqué que le nombre de contributions nécessaire pour superposer la courbe théorique sur la courbe expérimentale a considérablement augmenté (30 contributions). Ceci est directement lié à l'augmentation du gradient de déformation (observé en DRX) associé à l'augmentation de l'épaisseur endommagée (observé en MET), en fonction de la fluence .



**Figure 4.4.2 :** Diffractogramme  $2\theta$ - $\omega$  de la réflexion (0006) à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. La courbe noire représente le diffractogramme brut et la simulation du profil est représentée par la courbe bleue.

Contribution	Épaisseur (nm)	Paramètre de maille $c$ (Å)
1	350	13,1340
2	50	13,1270
3	50	13,1240
4	40	13,1110
5	40	13,1060
6	50	13,1010
7	250	13,0902
8	170	13,0880
9	190	13,0850
10	120	13,0820
11	200	13,0790
12	130	13,0760
13	160	13,0730
14	180	13,0700
15	220	13,0660
16	200	13,0630
17	240	13,0600
18	250	13,0570
19	360	13,0538
20	180	13,0505
21	380	13,0485
22	530	13,0440
23	450	13,0410
24	350	13,0390
25	1200	13,0378
26	100	13,0250
27	30	13,0170
28	120	13,0080
29	200	13,0020
30	700	12,9980

**Table 4.4.2** : Détails des différentes contributions composant le profil d'endommagement simulant la réflexion (0006) à  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. Chaque couche est ajustée selon un paramètre de maille  $c$  et une épaisseur.

A partir des simulations effectuées pour les différentes fluences, l'évolution du paramètre  $c$  en fonction de la profondeur du matériau peut être représentée (figure 4.4.3). Il est constaté que les courbes pour les hautes fluences sont décalées selon l'axe des abscisses (profondeur) en prenant en compte l'épaisseur de la couche amorphe déterminée précédemment à l'aide du MET : environ 10 nm pour  $2 \times 10^{13}$ , 500 nm pour  $2 \times 10^{14}$  et 3,2  $\mu m$  pour  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. D'autre part, les évolutions du Se et du Sn sont aussi représentées afin de superposer et d'associer ces courbes aux évolutions du paramètre  $c$  en fonction de la profondeur.

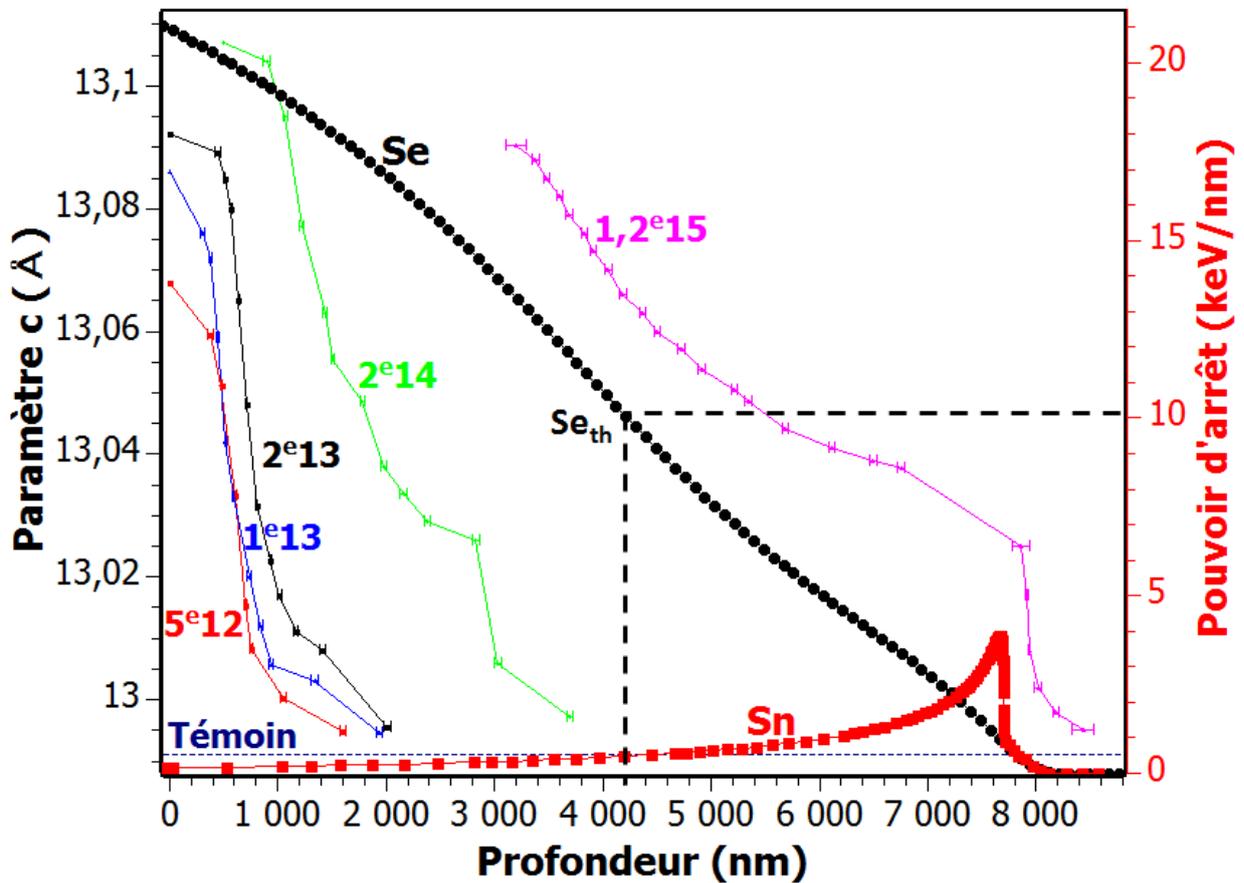
Tout d'abord, il est remarqué que les évolutions ont la même allure quel que soit la fluence : le paramètre  $c$  est plus important en surface, compte tenu de l'hypothèse effectuée pour la modélisation, et décroît progressivement jusqu'à atteindre une valeur seuil, correspondant au paramètre du matériau non irradié et référence. Ensuite, il apparaît que le paramètre de maille  $c$  en surface, donc la valeur la plus élevée, augmente en fonction de la fluence. Cette augmentation est observée jusqu'à la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> où une valeur de  $13,107 \pm 0,005$  Å est atteinte. Une diminution de ce paramètre  $c$  en surface est constatée pour la fluence  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> (inférieur aux valeurs de la fluence  $2 \times 10^{13}$  et  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>). Ce résultat est conforme aux différentes observations des diffractogrammes HR en DRX. Cela a ensuite été confirmé en MET, où la présence d'une saturation du désordre et d'une diminution de l'épaisseur endommagée via la formation de la couche amorphe avait été relevée à cette fluence.

Lors des observations des diffractogrammes  $2\theta-\omega$  obtenus en DRX dans la partie 4.1.1.3, il avait été mis en évidence un pic significatif proche du pic "substrat" qui se décalait avec la fluence. Ce pic est clairement visible sur les différentes simulations et ne correspond donc pas à un artefact ou à une oscillation. Il coïncide à des couches localisées en profondeur du matériau : entre 1400 et 2000 nm pour  $2 \times 10^{13}$ , 3000 et 3800 nm pour  $2 \times 10^{14}$  et 6800 et 8200 nm pour  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> (correspond à la zone la moins endommagée de la zone irradiée).

De plus, le nombre de couches (contributions) permettant de simuler les courbes expérimentales augmente en fonction de la fluence. En additionnant les épaisseurs de toutes les couches (amorphes et endommagées), une estimation de la profondeur endommagée est établie. Il est observé que la profondeur endommagée augmente avec la fluence. A l'aide de la simulation, il est constaté une épaisseur endommagée d'environ 1600 nm pour la fluence  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> allant jusqu'à une épaisseur de 8450 nm pour  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. D'autre part, ces résultats sont bien confirmés par les observations effectuées précédemment à l'aide du MET. Une épaisseur amorphe/endommagement d'environ 4,7  $\mu m$  a été relevée pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (comparé à une valeur de 4,3  $\mu m$  obtenue à l'aide de la simulation). Pour la fluence de  $1,2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, le cas est un peu plus complexe puisque la couche amorphe atteint une épaisseur assez importante et que cela provoque une augmentation du Rp des ions durant les expériences d'irradiation. Cependant, l'épaisseur endommagée déterminée par la simulation correspond à la valeur du parcours projeté des ions  $R_{p_{th}}$ .

Il est également mis en évidence, à l'aide des courbes de l'évolution du Se et du Sn en fonction de la profondeur ajoutées à cette figure, que l'endommagement est bien présent sur tout le parcours des ions. Ce résultat signifie que l'endommagement se forme sous l'effet du Se (traces d'ions, ...) lorsque sa valeur est supérieure à celle du  $Se_{th}$  mais aussi sous l'effet du Sn (défauts ponctuels, ...) à moindre mesure, lorsque le Se est inférieur au  $Se_{th}$  [23].

Il est important de préciser que ce type de profil déterminé à l'aide d'une simulation n'est pas quelque chose de commun. Ces nouveaux résultats sont très intéressants et apportent des informations supplémentaires à la compréhension du comportement de l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sous irradiation.



**Figure 4.4.3 :** Simulation de l'évolution du paramètre de maille  $c$  en fonction de la profondeur dans le matériau, pour différentes fluences. Les fluences sont indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>. Les courbes sont décalées selon l'axe des abscisses en tenant compte de l'épaisseur de la couche amorphe. Les évolutions du Se et du Sn en fonction de la profondeur sont aussi ajoutées afin de les associer aux résultats présentés.

## 4.5 Conclusion

A l'aide des nombreux résultats obtenus, que ce soit en DRX, en RBS/c, en MET ou encore en spectroscopie Raman, plusieurs conclusions sur le comportement de l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous irradiation peuvent être établies.

Il a tout d'abord été mis en évidence en DRX que l'irradiation dans le cas des ions Xe 92 MeV provoquait la formation d'un gradient de déformation. Ce gradient de déformation va s'étendre en fonction de la fluence, provoquant ainsi un changement des paramètres de la maille. Cette déformation, qui tend à devenir plus importante avec la fluence, provient essentiellement de la formation de traces par excitation électronique et qui engendre du désordre. Ceci va ainsi provoquer une extension de la maille selon l'axe  $c$ , perpendiculairement à la surface et donc du gonflement. Par ailleurs, une apparition de zones en contrainte dans le plan de base est aussi constatée. A hautes fluences, lorsqu'il y a recouvrement des ions, une couche amorphe en surface du matériau a été mise en évidence par MET dont l'épaisseur augmente linéairement avec la fluence, lié à l'accumulation de défauts.

A partir de tous ces résultats, un profil de déformation en profondeur a pu être établi. En sachant que le saphir possède une tendance à s'amorphiser en surface avec un maximum de déformation proche de cette couche amorphe, l'hypothèse de fixer le paramètre de maille  $c$  proche de la surface comme étant la valeur la plus importante, était la plus correcte. La croissance de la couche amorphe avec la fluence va décaler l'emplacement de la zone maximale de déformation. Le paramètre de maille  $c$  en surface augmente avec la fluence ainsi que l'épaisseur endommagée au sein du matériau. Ceci a également été observé pour les polycristaux d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  où des pertes d'énergie, tant électroniques que nucléaires, contribuent au gonflement de la maille [23, 25, 83, 84]. Ces résultats montrent que l'évolution du comportement du saphir en fonction de la fluence des ions est complexe. Il ne s'agit pas simplement d'une accumulation de dommages induits par des traces latentes à partir d'un certain seuil. En fonction de la fluence, la contrainte maximale augmente ainsi que la profondeur endommagée et l'amorphisation a lieu à la surface du matériau. Il serait intéressant d'étudier par la suite ce matériau après irradiation à des ions de faibles énergies où le taux de dpa est plus important, afin de séparer et de mieux visualiser les effets du Se et du Sn.

Maintenant que le comportement de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous irradiation dans le cas des ions Xe 92 MeV est un peu mieux connu, il va être intéressant d'étudier le comportement du film mince GaN épitaxié sur ce substrat. Le prochain chapitre traite les nombreux résultats obtenus pour le GaN afin, là aussi, d'établir un profil d'endommagement en profondeur dans ce matériau et d'essayer de comprendre le comportement entre le substrat saphir et le film mince GaN.

# Modifications induites par irradiation dans le GaN

# 5

## Sommaire

---

<b>5.1 Évolution des modifications structurales</b>	<b>87</b>
5.1.1 Évolution des paramètres de maille	89
5.1.1.1 Observations des réflexions sous irradiation	89
5.1.1.2 Évolution de l'endommagement par l'étude de la déformation	91
5.1.2 Étude de la texture	98
5.1.3 Cinétique de la déformation	100
<b>5.2 Estimation des contraintes</b>	<b>103</b>
5.2.1 Calculs des contraintes à l'aide de la DRX	103
5.2.2 Calculs des contraintes à l'aide de la spectroscopie Raman	106
<b>5.3 Analyses microstructurales</b>	<b>111</b>
<b>5.4 Profil de l'évolution de l'endommagement</b>	<b>118</b>
<b>5.5 Possible effet du film mince GaN sur le substrat <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous irradiation</b>	<b>122</b>
<b>5.6 Visualisation de l'effet du pouvoir d'arrêt nucléaire</b>	<b>125</b>
<b>5.7 Conclusion</b>	<b>131</b>

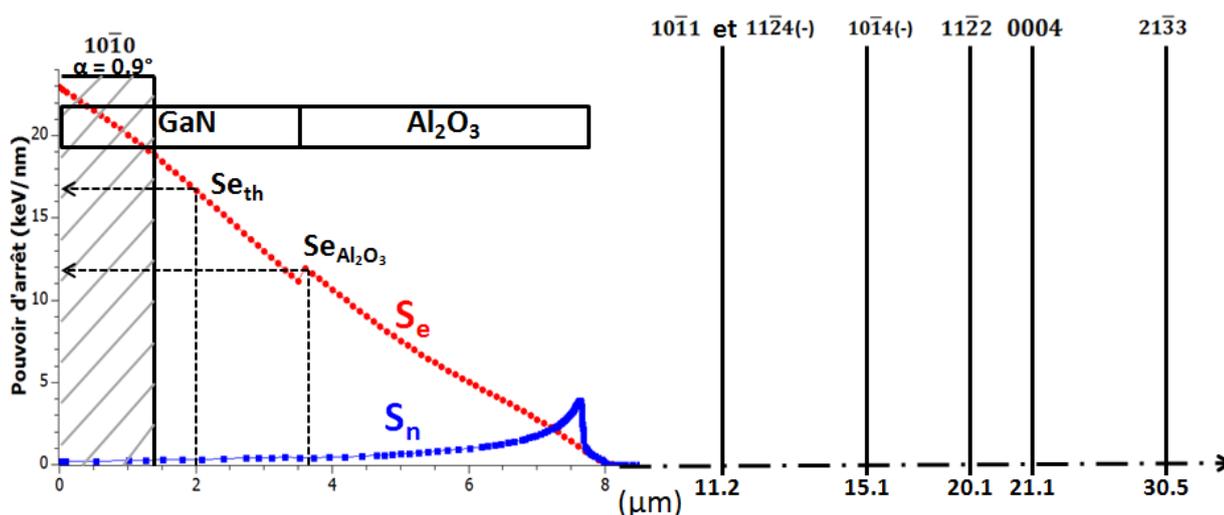
---

Ce chapitre traite des résultats obtenus sur les différents échantillons de GaN irradiés. Comme dans le chapitre précédent, l'effet de l'irradiation a été principalement observé à l'aide de la diffraction des rayons X. Des études en MET ainsi qu'en spectroscopie Raman ont été réalisées pour compléter les résultats obtenus en DRX. Le même développement de l'étude est utilisé, le but étant toujours d'établir un profil d'endommagement en profondeur mais cette fois dans le GaN, sous irradiation aux ions. De plus, la connaissance de l'évolution de l'endommagement observée dans le substrat va nous permettre de mieux différencier les évolutions liées aux effets de l'irradiation dans la couche de GaN, des effets liés aux modifications dans le substrat.

## 5.1 Évolution des modifications structurales

Afin de mieux comparer avec les résultats obtenus sur le comportement de l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant et après irradiation, l'étude du GaN est effectuée sur des échantillons irradiés avec les mêmes

ions possédant la même énergie (Xe 92 MeV). Les évolutions du pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de la profondeur ont été simulées par le code SRIM. Des valeurs d'énergie seuil de déplacement de 25 eV et de 28 eV ont été utilisées pour les éléments Ga et N respectivement pour ce calcul, ainsi qu'une densité de 6,15 g/cm<sup>3</sup>. Le Se initial est de 23 keV/nm et le Rp se situe aux alentours de 8 μm (figure 5.1.1). Concernant les évolutions des deux pouvoirs d'arrêt, le Se est très important en surface et diminue progressivement avec la profondeur jusqu'à la fin du parcours des ions. Pour le Sn, les valeurs restent très faibles devant celles du Se. Cependant, les valeurs de Sn deviennent plus importantes en fin de parcours des ions autour du pic d'implantation. Le rapport (Se/Sn) concernant les valeurs de Se et de Sn à l'entrée des ions dans le matériau est estimé aux alentours de 111 tandis qu'il avoisine la valeur de 30 à la fin du film de GaN (après un parcours de 3,5 μm). De plus, le nombre de dpa moyen sur les 3,5 μm pour la fluence de 2x10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup> a été estimé à 0,05. Cela met bien en évidence que le rôle du Se est très important contrairement à celui du Sn sur tout le parcours des ions dans le film mince.



**Figure 5.1.1 :** Représentation schématique des différentes zones sondées dans les échantillons irradiés aux ions Xe 92 MeV. Les caractéristiques des différentes réflexions étudiées sont détaillées dans la partie 3.2.2.

D'autre part, le Se<sub>th</sub> de formation de traces (Se ≈ 17 keV/nm) correspond à une profondeur d'environ 2 μm. Au delà de cette profondeur, aucune trace n'est donc visible. Il est remarqué que les ions possèdent un Se ≈ 12 keV/nm lorsqu'ils terminent leurs parcours dans le film de GaN et qu'ils entrent dans la couche de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : valeur supérieure à celle du Se<sub>th</sub> de formation de trace dans l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Se<sub>th</sub> ≈ 10 keV/nm, vu dans le chapitre précédent).

Les profondeurs sondées par DRX pour les différentes réflexions étudiées, que ce soit les

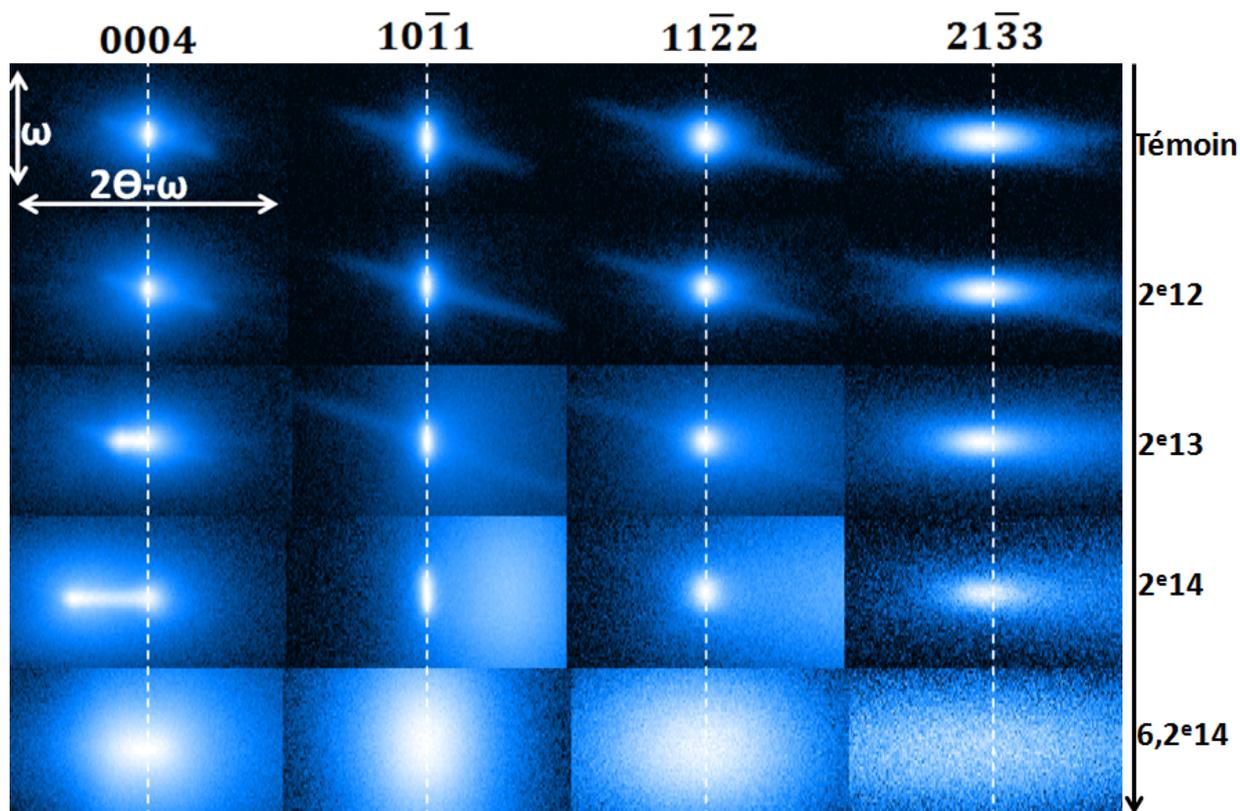
mesures en symétrique, asymétrique ou en géométrie "in-plane", sont aussi précisées. Comme précédemment, les observations vont donc donner accès à toute la zone endommagée du matériau. Tout d'abord, la surface est visualisée à l'aide de la géométrie "in-plane", où le Se est très important et supérieur au  $Se_{th}$  de formation de trace. A l'aide de toutes les autres réflexions, la partie au dessus du seuil est sondée mais également la partie où le Se est en dessous, en étant toujours dans le film de GaN, où l'effet du Sn est quasi nul. La partie du substrat avec le pic d'implantation des ions est aussi sondée avec la partie non affectée par les ions au delà de ce pic d'implantation, jusqu'à une profondeur de  $30,5 \mu\text{m}$  pour la réflexion  $(21\bar{3}3)$ .

## 5.1.1 Évolution des paramètres de maille

### 5.1.1.1 Observations des réflexions sous irradiation

Dans un premier temps, la figure 5.1.2 présente les cartographies 2D de l'espace réciproque des quatre réflexions symétriques observées  $((0004)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{2}2)$  et  $(21\bar{3}3)$ ) pour plusieurs fluences. Ce type de mesures permet d'obtenir une vision globale du comportement du GaN avant et après irradiation. Les réflexions ont été choisies de par leurs intensités importantes afin de faciliter leurs observations. Les lignes discontinues placées sur les cartes 2D facilitent la visualisation de la position de la réflexion pour une zone non irradiée. Il est tout de suite remarqué que l'étalement des réflexions provoqué par l'irradiation dans le GaN est moins important que celui observé dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De plus, seule la réflexion  $(0004)$  semble grandement évoluer, contrairement aux trois autres réflexions.

Sur l'échantillon témoin, des zones bien définies (cependant plus larges par rapport aux échantillons d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et intenses sont observées sur chaque réflexion, avec la formation de stries assez larges, provoquée par l'analyseur et le monochromateur. Pour la réflexion  $(0004)$ , il est observé un élargissement en  $2\theta-\omega$  lorsque la fluence augmente, jusqu'à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Cet élargissement vers les plus faibles valeurs de  $2\theta-\omega$ , composé de nouvelles contributions, correspond alors à une déformation en extension (résultats relevés dans la littérature [58, 59]). Selon l'axe  $\omega$  (information sur la mosaïcité), peu de variations sont observées en fonction de la fluence. En revanche, il est constaté une réflexion très large et très étendue pour la fluence  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, synonyme d'une perte de l'ordre à longue distance et donc de la présence de désordre important sur toute l'épaisseur du film.



**Figure 5.1.2 :** Cartographies 2D de l'espace réciproque de différentes réflexions à plusieurs fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>. Les cartographies correspondent à une variation de  $\pm 0,5^\circ$  autour de la valeur référence que ce soit sur  $2\theta-\omega$  ou  $\omega$  (de plus amples explications sont à retrouver dans la partie 3.2.2).

Concernant les trois autres réflexions, peu de variations sont observées. Une augmentation de la largeur des réflexions est remarquée selon l'axe  $2\theta-\omega$  en fonction de la fluence, avec une perte d'intensité. Comme pour la réflexion (0004), il y a très peu de changements selon l'axe  $\omega$ . Ce résultat met en évidence que très peu de mosaïcité est présente au sein du matériau, sous irradiation. La présence de halos faiblement intenses autour de la réflexion à la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (visible essentiellement pour les réflexions (10 $\bar{1}$ 1) et (11 $\bar{2}$ 2)) montre du désordre et des zones en compression (valeurs de  $2\theta-\omega$  plus grandes). De plus, les observations faites à  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> confirment bien le fait que toute l'épaisseur du film GaN est endommagée, avec la présence de halos extrêmement larges.

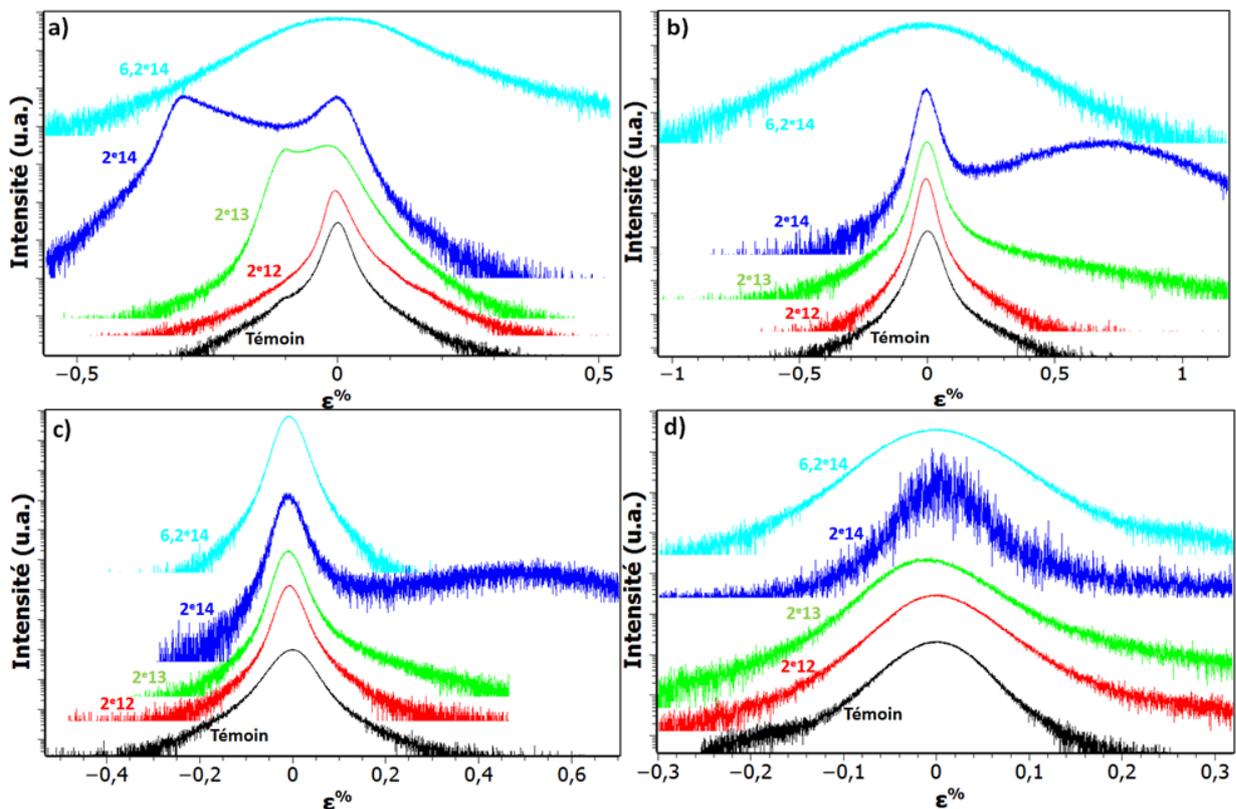
Afin d'étudier avec plus de précision l'évolution du comportement du GaN sous irradiation aux ions, des mesures en haute résolution sur l'axe  $2\theta-\omega$  sont réalisées par la suite.

## 5.1.1.2 Évolution de l'endommagement par l'étude de la déformation

## Réflexions symétriques pour sonder le matériau en profondeur

Après l'analyse des diffractogrammes brut en  $2\theta$ - $\omega$  haute résolution à partir du logiciel Fityk, la déformation peut être calculée à partir de la position des différents pics de diffraction. Comme pour l'étude de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le paramètre  $c$  est directement utilisé pour la réflexion (0004) alors que les valeurs de  $d_{hkl}$  sont utilisées pour les réflexions  $(10\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{2}2)$  et  $(21\bar{3}3)$ .

L'évolution de la déformation entre le pic "substrat" et le pic "max" en fonction de la fluence pour les quatre réflexions haute résolution est représentée sur la figure 5.1.3. Pour rappel, les  $\varepsilon$  négatifs correspondent à une déformation en extension tandis que les  $\varepsilon$  positifs correspondent à une déformation en compression. Les courbes ont été décalées manuellement sur l'axe des ordonnées (intensité) pour une meilleure visualisation des évolutions.



**Figure 5.1.3 :** Évolution de la déformation pour les réflexions a) (0004), b)  $(10\bar{1}1)$ , c)  $(11\bar{2}2)$  et d)  $(21\bar{3}3)$  en fonction de la fluence, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>. Toutes les fluences ne sont pas représentées par souci de clarté.

Il est aussitôt constaté que l'évolution de la déformation en fonction de la fluence est

différente selon la réflexion observée. Pour la réflexion (0004), un pic intense est observé pour l'échantillon non irradié. Cette intensité importante provient du rapport de matière sondée par les rayons X, puisqu'avec cette configuration, toute l'épaisseur du film est sondée. Un étalement de la réflexion est relevé lorsque la fluence augmente, provoquant la formation d'un gradient de déformation synonyme de l'endommagement du matériau. Ce gradient de déformation, visible à partir de  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, s'étale vers les  $\varepsilon$  négatifs en fonction de la fluence. Ceci provoque alors un décalage du pic "max" vers les valeurs d' $\varepsilon$  de plus en plus négatives, correspondant à une extension de la maille. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature (cf partie 2.3 sur une même famille de réflexion mais à très faible résolution). De plus, par comparaison, la déformation pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> atteint une valeur d'environ -0,3%, bien inférieure à celle relevée pour la réflexion (0006) de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à cette même fluence (-0,86%). Pour la fluence  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, une seule réflexion très large est observée et très différente de l'allure des précédentes courbes, relatant un fort endommagement moyenné sur toute l'épaisseur du film de GaN, confirmant ainsi les résultats obtenus à l'aide des cartographies 2D. Également, il peut être déduit que la saturation de la déformation du film d'épaisseur de 3,5  $\mu\text{m}$  se situe entre la fluence  $2 \times 10^{14}$  et  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Pour les réflexions (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 2) et (21 $\bar{3}$ 3), des résultats assez similaires sont constatés. Concernant l'échantillon témoin, les pics de diffraction sont intenses mais possèdent une largeur plus importante, expliquée par la configuration utilisée lors des mesures. Contrairement à la réflexion (0004), aucun gradient de déformation n'est observé. Néanmoins, une perte d'intensité est relevée et provient d'une diminution du volume diffractant, pouvant correspondre à l'augmentation de l'endommagement au sein du matériau en fonction de la fluence, mais aussi à une possible présence de texture. Une étude relative à la formation de texture dans le matériau est réalisée par la suite (cf partie 5.1.2). Pour les hautes fluences, des conclusions similaires aux observations des cartographies 2D vu précédemment sont obtenues.

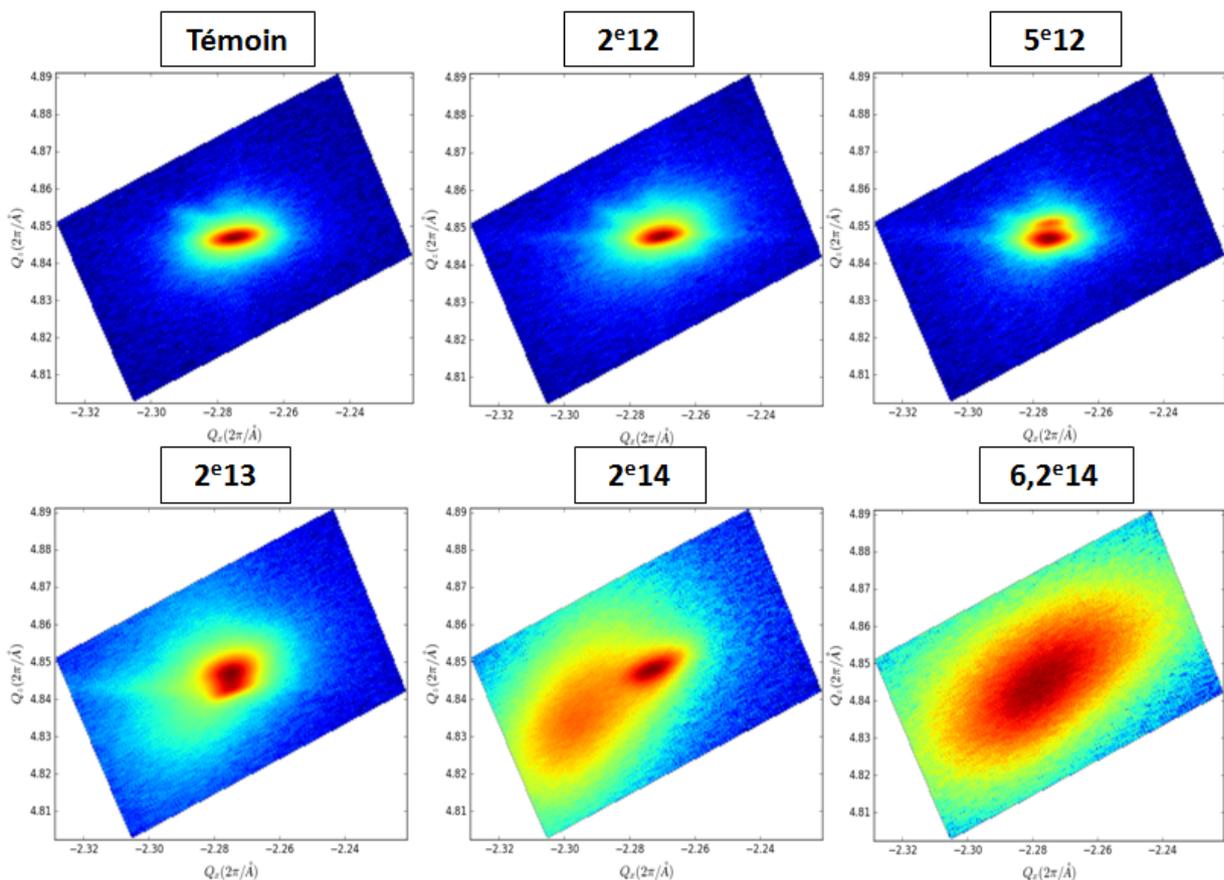
A ce stade de l'étude, les résultats sont assez comparables à ceux obtenus pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La déformation, beaucoup plus importante pour le paramètre de maille  $c$ , peut être directement associée à l'évolution du Se mais aussi à une possible contribution du Sn. En effet, il a aussi été observé à basse énergie (cf partie 2.3) un étalement de la réflexion après irradiation. Ces résultats montrent ainsi une extension de la maille perpendiculairement à la surface.

### Réflexions asymétriques pour sonder le matériau en profondeur

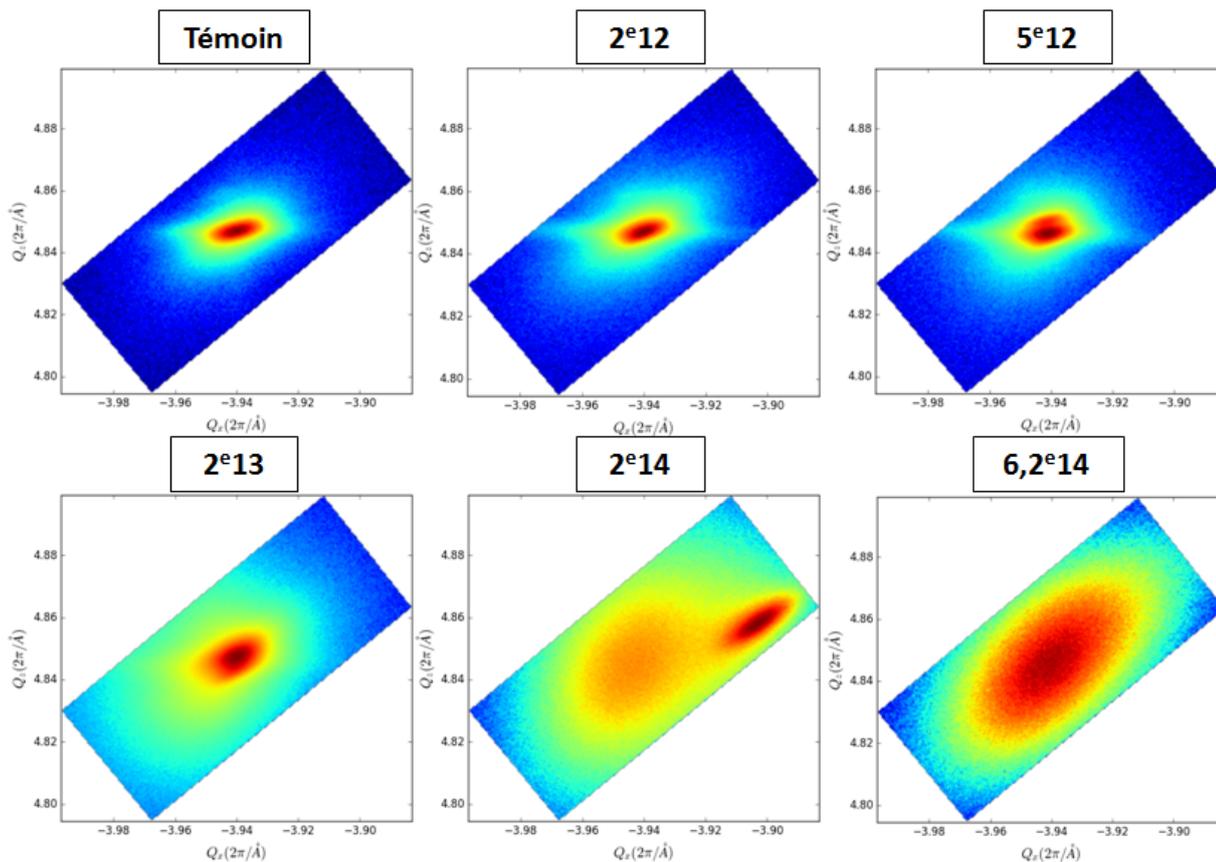
Des cartographies 2D de l'espace réciproque de réflexions asymétriques sont aussi réalisées sur les réflexions (10 $\bar{1}$ 4(-)) et (11 $\bar{2}$ 4(-)) pour plusieurs fluences (figures 5.1.4 et 5.1.5 respectivement). Ces deux réflexions permettent de sonder le matériau jusqu'à 15,1  $\mu\text{m}$  pour la réflexion (10 $\bar{1}$ 4(-)), bien au-delà de l'épaisseur du film. L'asymétrie de ces réflexions a été conservée pour une meilleure sensibilité de la surface.

Premier résultat que l'on peut remarquer avec ces cartographies : que ce soit pour la réflexion  $(10\bar{1}4(-))$  ou  $(11\bar{2}4(-))$ , une tâche bien définie représentative des réflexions est relevée pour l'échantillon témoin, possédant une forte intensité. Pour comparaison, l'étalement des réflexions avant irradiation est beaucoup plus important pour le GaN que pour les réflexions de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Des stries causées par les optiques peuvent aussi être constatées, confirmant ainsi les observations faites sur les cartographies 2D dans la partie 5.1.1.

Lorsque la fluence augmente, il est observé que la tâche représentative des réflexions évolue très peu (jusqu'à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>) avec l'apparition d'un signal diffus et étalé autour de celle-ci. Un très léger élargissement des deux réflexions selon l'axe  $Q_z$  est remarqué (assez visible pour la fluence  $5 \times 10^{12}$  et  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>). Ce résultat signifie une extension de la maille suivant le paramètre  $c$ , confirmant les résultats obtenus précédemment sur les diffractogrammes  $2\theta-\omega$  haute résolution.



**Figure 5.1.4 :** Cartographies 2D de l'espace réciproque de la réflexion asymétrique  $(10\bar{1}4(-))$  pour différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>.



**Figure 5.1.5 :** Cartographies 2D de l'espace réciproque de la réflexion asymétrique ( $11\bar{2}4(-)$ ) pour différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>. Un décalage de la réflexion est observé pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, attestant de la difficulté à optimiser les paramètres d'alignement du à une large intensité détectée.

Concernant les variations suivant l'axe  $Q_x$ , peu de changements sont relevés avant l'apparition du signal diffus (jusqu'à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>). Cette observation met en évidence qu'il y a très peu de variations du paramètre de maille  $a$ . Catarino et al. a déjà mentionné ce type de résultat à faible énergie, après une irradiation aux ions Eu 300 keV [49]. A l'aide de cartographie de l'espace réciproque, l'étude des réflexions ( $11\bar{2}0$ ), ( $11\bar{2}2$ ) et ( $20\bar{2}0$ ) montre une forte extension du paramètre  $c$  alors que le paramètre  $a$  reste constant. Au delà de la fluence de  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, ces zones diffuses un peu moins intenses, se formant autour des réflexions, sont synonymes de formation de désordre augmentant avec la fluence. Ces observations confirment bien les résultats obtenus précédemment à l'aide des cartographies 2D réalisées pour les quatre réflexions haute résolution où ce signal diffus a aussi été relevé. Pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, un décalage de la réflexion ( $11\bar{2}4(-)$ ) est remarqué, attestant de la difficulté à optimiser les paramètres d'alignement pour observer les réflexions à haute résolution, surtout pour les hautes

fluences. De plus, la visualisation du signal diffus à cette fluence se traduit essentiellement par des zones désordonnées présentes au sein du film où les valeurs de  $Q_x$  varient (aux alentours de 0,01 %). Précédemment, il a été montré qu'un phénomène se produit en surface du matériau après irradiation. Où l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  s'amorphise, le GaN possède quant à lui une ZFE qui se forme en surface à haute fluence dont l'épaisseur augmente avec la fluence [53]. Cette ZFE pourrait être à l'origine ou au moins contribuer à la formation de la diffusion diffuse. D'autre part, pour la fluence  $6,2 \times 10^{14}$  ions/ $\text{cm}^2$ , des réflexions très larges possédant une intensité moins importante sont constatées. Ces observations confirment les résultats précédents, où des diffractogrammes  $2\theta-\omega$  similaires sont mesurés pour les quatre autres réflexions, indiquant une présence de désordre sur toute l'épaisseur du film.

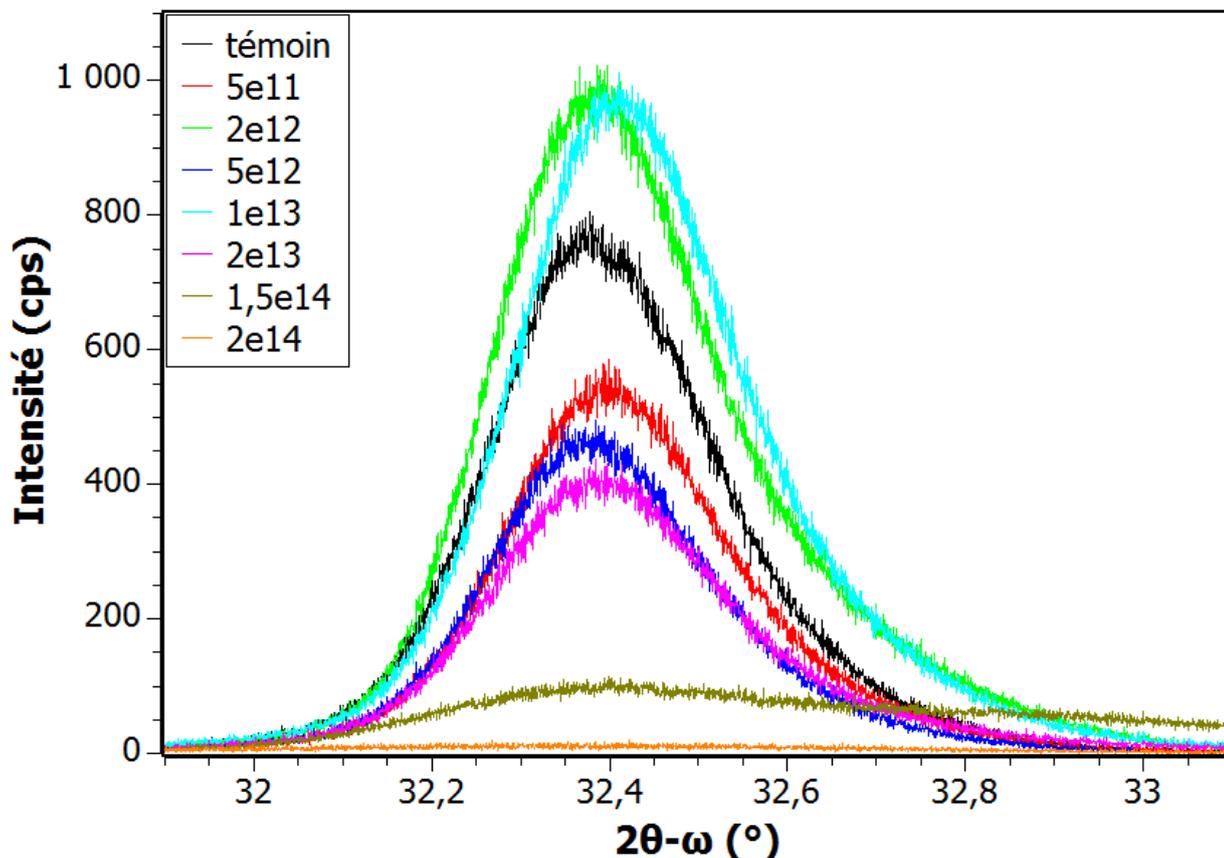
Il est tout de suite évident qu'en terme de variations de paramètres de maille, elles sont beaucoup moins importantes dans le GaN que dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le gradient de déformation est aussi moins visible et semble plus facilement observable sur les diffractogrammes haute résolution en  $2\theta-\omega$ . Cependant une conclusion similaire à celle faite précédemment pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut être établie : une variation du paramètre de maille  $c$  est observée alors que le paramètre de maille  $a$  reste inchangé avant l'apparition d'un signal diffus à haute fluence. Ce phénomène d'expansion de la maille selon l'axe  $c$  a déjà été montré dans la littérature mais à faible résolution, pour une seule réflexion, et a été attribué aux effets du Se pour un film mince [58, 59]. Concernant l'évolution du paramètre de maille  $a$ , aucune étude n'a été effectuée à ce jour après une irradiation à haute énergie. De plus, aucune relaxation du paramètre  $a$  n'est observée, que ce soit à faible énergie [49] ou à haute énergie sur toute l'épaisseur du film. Cette conclusion est donc un résultat nouveau dans la compréhension du comportement du GaN sous irradiation aux ions.

Les différents résultats précédents ont permis de comprendre le comportement du GaN en sondant le matériau sur une profondeur allant jusqu'à  $30,5 \mu\text{m}$  pour la réflexion  $(21\bar{3}3)$ , ce qui correspond à une profondeur bien au-delà du  $R_p$  et bien au-delà de l'épaisseur de la couche mince. Le comportement de l'ensemble du film est donc visualisé. La configuration "in-plane" est utilisée par la suite afin de sonder la surface du matériau, où la valeur du Se est alors la plus importante.

### Réflexions "in-plane" pour sonder le matériau en surface

La réflexion  $(10\bar{1}0)$  a été étudiée à l'aide de la configuration "in-plane". La figure 5.1.6 représente la superposition de plusieurs diffractogrammes  $2\theta-\omega$  bruts de la réflexion  $(10\bar{1}0)$  à différentes fluences. Un angle d'incidence est fixé afin de mieux comparer l'évolution des pics de diffraction et de leurs intensités. L'angle d'incidence choisi ici pour observer cette réflexion est de  $0,35^\circ$ , à un angle supérieur à celui de l'angle critique ( $\alpha_c = 0,337^\circ$ ) (cf partie 3.2.2). Cela permet de sonder le matériau sur une épaisseur d'environ 430 nm, au-delà des couches

évanescences.

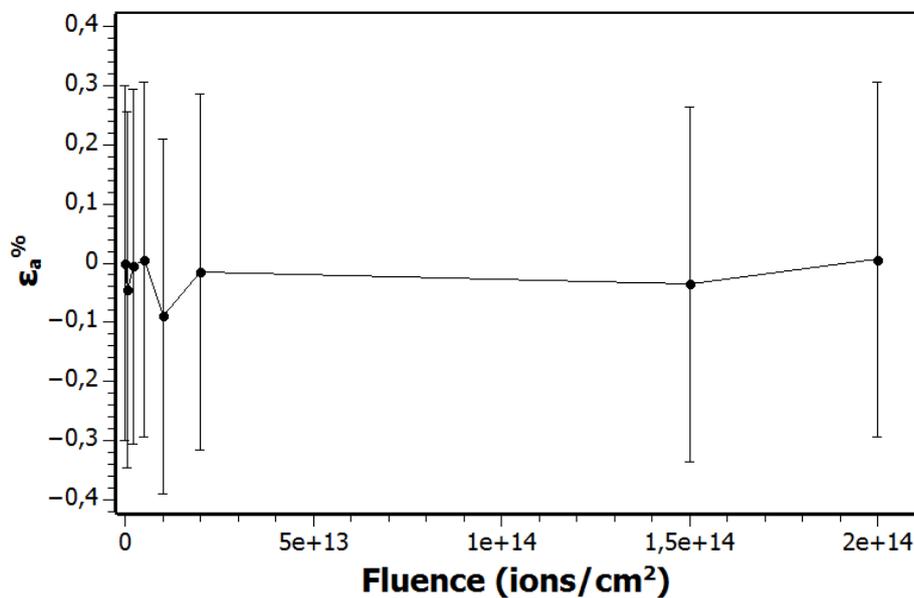


**Figure 5.1.6 :** *Diffractogramme  $2\theta-\omega$  pour la réflexion  $(10\bar{1}0)$  à un angle d'incidence  $0,35^\circ$  pour différentes fluences, composé de la  $K\alpha_1$  et de la  $K\alpha_2$ . La fluence de  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> n'est pas représentée sur cette figure à cause d'une intensité quasi nulle de la réflexion.*

La position des pics de diffraction (centré aux alentours de  $32,4^\circ$ ) évolue très peu avec la fluence. Un très léger décalage du pic de diffraction est remarqué pour la seule fluence de  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Comme pour le réglage des réflexions asymétriques afin de réaliser des cartographies 2D, cette observation met aussi en évidence la difficulté à optimiser les réglages d'alignement, notamment à ces faibles intensités détectées. Des pics de diffractions assez larges sont obtenus de par la présence des contributions de la  $K\alpha_1$  et de la  $K\alpha_2$ . Une diminution de l'intensité est remarquée avec la fluence, avec une réflexion difficilement observable pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Pour rappel, la configuration "in-plane" ne possède ni monochromateur ni analyseur afin de conserver un maximum d'intensité détectée. Par conséquent, il est alors très difficile d'étudier la variation de l'intensité pour chaque fluence étant donné son caractère assez qualitatif. Cependant, la perte d'intensité à haute fluence peut alors être reliée à la formation

d'un important désordre. La fluence  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> n'est pas représentée sur cette figure puisqu'aucune réflexion n'a pu être observée. Par ailleurs, du fait de cette configuration, la résolution est alors donnée par les fentes sollers équatoriales de  $0,1^\circ$ , nous sommes donc sensible à des variations de position en  $2\theta-\omega$  supérieur à cette valeur. Malgré cela, aucune variation de position en  $2\theta-\omega$  n'est relevée.

A l'aide de l'analyse des diffractogrammes bruts en  $2\theta-\omega$  de la réflexion  $(10\bar{1}0)$ , les paramètres de maille  $a$  peuvent être calculés ainsi que la déformation. Les calculs sont effectués au moyen des relations utilisées dans la sous partie 4.1.1.3. La figure 5.1.7 montre l'évolution de la déformation des paramètres de maille  $a$  en fonction de la fluence.



**Figure 5.1.7 :** Déformation du paramètre de maille  $a$  de la réflexion  $(10\bar{1}0)$  calculée à partir des diffractogrammes  $2\theta-\omega$ .

Compte tenu des barres d'incertitudes assez importantes dues à la résolution des optiques pour cette configuration, aucune variation du paramètre de maille  $a$  n'est observée autour de la valeur de l'échantillon non irradié et ce, même à haute fluence.

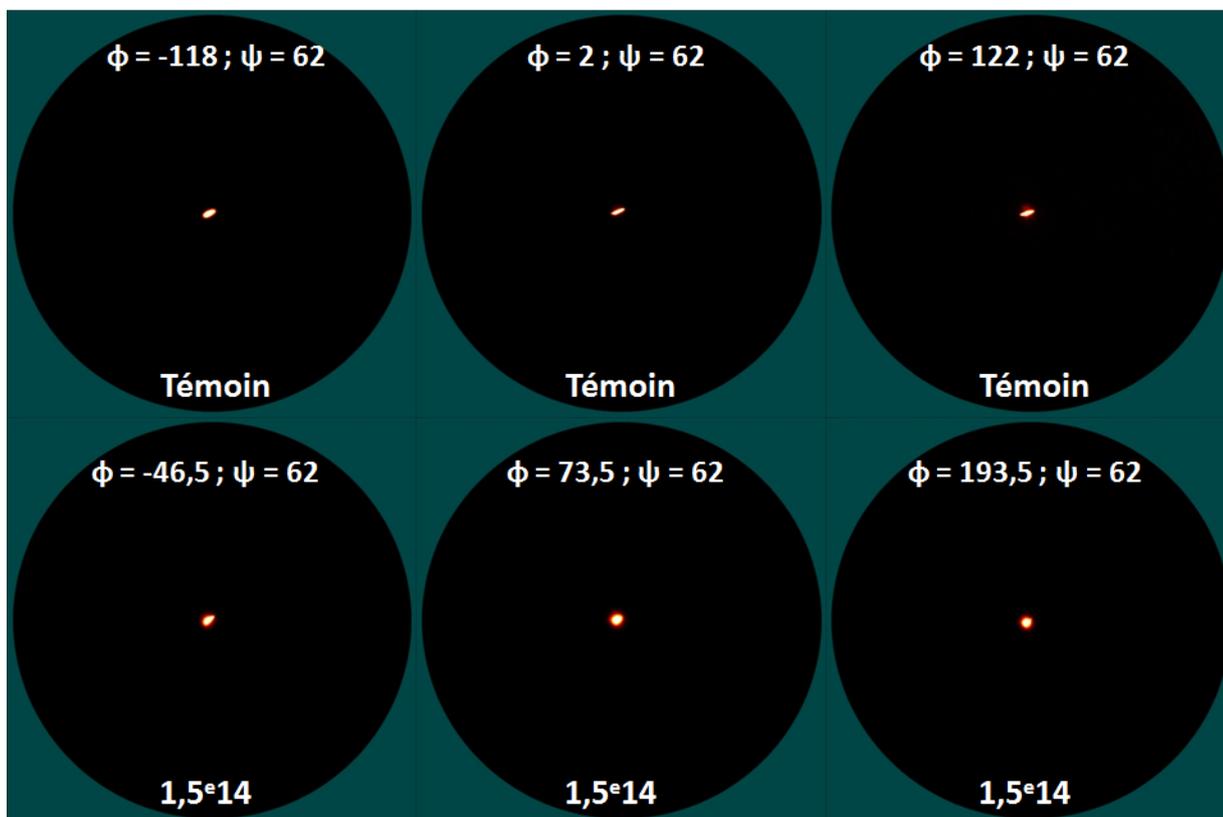
A ce stade de l'étude concernant le GaN, les résultats relatifs aux paramètres de maille sont comparables à ceux obtenus pour l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Précédemment, les observations en DRX ont montré que des variations selon l'axe  $c$  perpendiculairement à la surface sont observées alors que peu de variations selon l'axe  $a$  dans le plan de base sont relevées avant l'apparition du signal diffus, dans toute l'épaisseur du film. A l'aide de la configuration "in-plane", aucune variation n'a été observée concernant le paramètre de maille  $a$  en sondant le matériau en surface, lorsque

que le Se est le plus important.

L'évolution de la déformation, et plus particulièrement celle des paramètres de maille étant maintenant connue, il va falloir étudier la possible formation de domaines possédant des orientations différentes sous irradiation pouvant être impliquée dans la perte d'intensité observée pour les diffractogrammes  $2\theta-\omega$ .

### 5.1.2 Étude de la texture

Comme précédemment, deux méthodes sont utilisées : une observation assez succincte et rapide en utilisant le détecteur 2D puis une observation plus approfondie en haute résolution en utilisant le détecteur LynxEye 0D. La figure 5.1.8 présente les résultats obtenus avec le détecteur 2D pour la réflexion  $(10\bar{1}1)$  sur l'échantillon non irradié et irradié à  $1,5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.



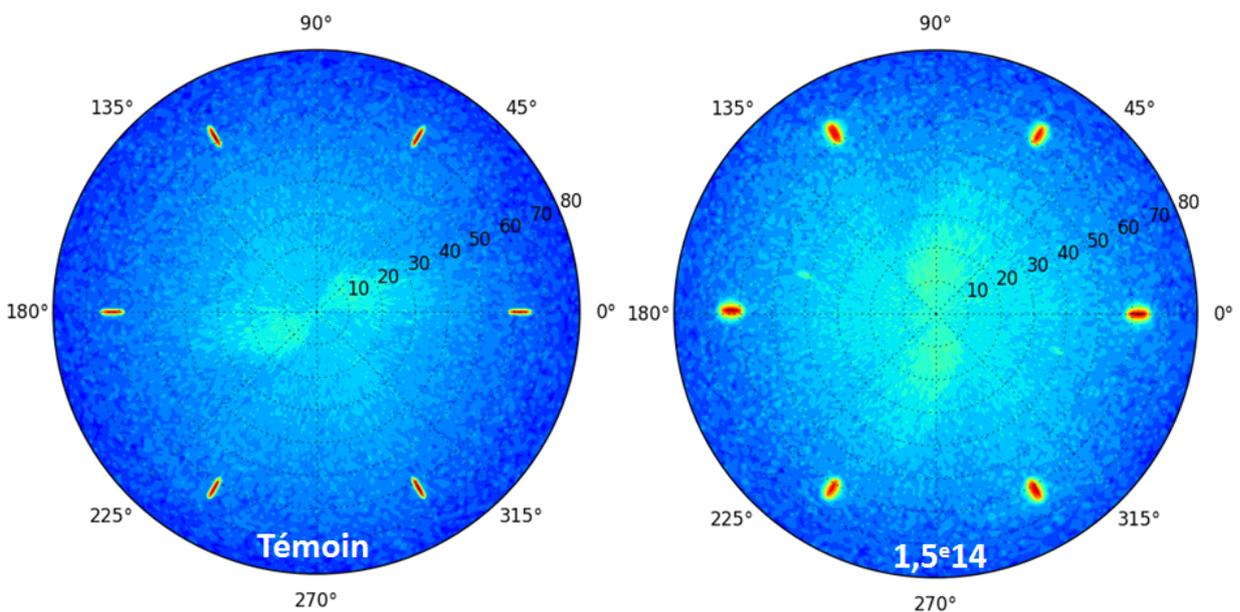
**Figure 5.1.8** : Clichés de l'étude de la texture pour la réflexion  $(10\bar{1}1)$  sur l'échantillon témoin et irradié à  $1,5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. La valeur du paramètre  $\psi$  est fixé alors que celle du paramètre  $\phi$  varie. Les paramètres  $2\theta-\omega$  et  $\omega$  sont fixés sur la position de la réflexion.

Des observations ont aussi été effectuées sur les trois autres réflexions en haute résolution

((0004),  $(11\bar{2}2)$  et  $(21\bar{3}3)$ ). Seule la réflexion  $(10\bar{1}1)$  est présentée ici puisque des résultats similaires sont obtenus pour chaque réflexion. La même méthode d'observation est utilisée : une fois que les paramètres  $2\theta-\omega$ ,  $\omega$ ,  $\psi$  et  $\phi$  sont optimisés sur la réflexion, seul un paramètre est modifié à la fois selon  $\phi$  et  $\psi$ .

Ici sur cette figure, les clichés montrent la configuration où le paramètre  $\psi$  est fixe et le paramètre  $\phi$  varie. La variation de  $\phi$  tous les  $120^\circ$  correspond à la structure hexagonale du GaN. Seuls trois ajustements sont représentés sur les six disponibles (tous les  $60^\circ$ ). Il est alors observé pour l'échantillon témoin un spot lumineux fin et intense pour les différentes valeurs de  $\phi$ . Concernant l'échantillon irradié, le spot lumineux observé a perdu légèrement en intensité et est devenu plus large mais aucun changement de position de la réflexion ou d'apparition de nouvelles intensités n'est relevé. Les mêmes mesures sont ensuite réalisées en fixant la valeur de  $\phi$  et en faisant varier cette fois ci la valeur de  $\psi$ . Des résultats similaires sont obtenus.

La figure 5.1.9 montrent les figures de pôles de la réflexion  $(10\bar{1}1)$  en haute résolution pour l'échantillon témoin et l'échantillon irradié à  $1,5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, réalisés à l'aide du détecteur LynxEye 0D. Afin de comparer les deux approches, les mesures sont effectuées sur la même réflexion. Comme précédemment, ces observations ont aussi été effectuées sur les trois autres réflexions haute résolution. Pour rappel, la méthode consiste à faire varier la valeur de  $\psi$  de  $0^\circ$  à  $80^\circ$  sur la totalité des valeurs de  $\phi$  ( $360^\circ$ ) une fois les paramètres  $2\theta-\omega$  et  $\omega$  optimisés sur la réflexion.



**Figure 5.1.9 :** Figures de pôles de la réflexion  $(10\bar{1}1)$  en haute résolution pour les échantillons témoin et irradié à  $1,5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

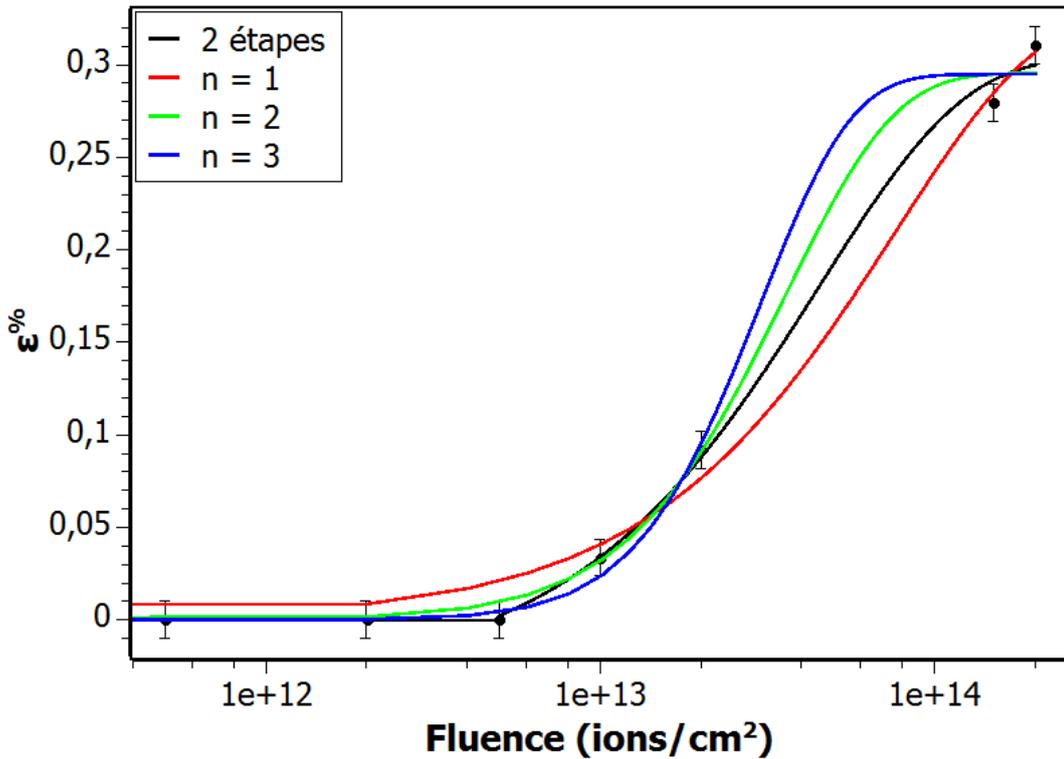
Six pics très fins et intenses sont visibles pour l'échantillon témoin. Ces pics apparaissent tous les  $60^\circ$  selon  $\phi$ , caractéristique de la structure wurtzite du GaN. Concernant l'échantillon irradié, un léger élargissement des pics est observé selon  $\psi$  et  $\phi$  provoqué par la présence d'un important désordre au sein du matériau à cette fluence. D'autre part, la position des pics caractéristiques de la réflexion est identique.

Une conclusion identique à celle de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut donc être établie concernant la formation de ces domaines possédant des orientations différentes sous irradiation. Que ce soit avec le détecteur 2D ou avec le LynxEye 0D, aucune formation de domaines d'orientation différente n'est relevée après irradiation même à haute fluence. La perte d'intensité relevée sur les diffractogrammes  $2\theta-\omega$  précédents en fonction de la fluence provient essentiellement de l'important endommagement du film à cette fluence et non d'une formation de texture au sein du matériau. Ces résultats ont déjà été remarqués sur une observation de la réflexion (0002) d'un échantillon irradié aux ions Ca 180 keV à  $3 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> [85]. Le fait que des résultats similaires soient obtenus pour une irradiation à haute énergie restait à vérifier.

### 5.1.3 Cinétique de la déformation

Également, à partir des valeurs de déformation calculées précédemment pour les quatre réflexions haute résolution à l'aide de la position des différents pics de diffraction, il est possible de simuler la cinétique de cette évolution en fonction de la fluence. La déformation est calculée à partir de la position du pic "max" et du pic "substrat" de la réflexion (0004) (figure 5.1.10). L'échelle "log" est utilisée pour représenter l'axe des fluences afin d'obtenir une meilleure visualisation de l'évolution de la déformation. Les incertitudes proviennent de la difficulté d'analyse des diffractogrammes bruts pour extraire la position des différents pics de diffraction. Aucune variation de déformation n'est observée jusqu'à la fluence  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, de part l'absence du pic "max" à ces fluences. Ensuite, une augmentation de la déformation en fonction de la fluence est remarquée jusqu'à atteindre une quasi saturation pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. A partir des observations réalisées précédemment, il est confirmé que la saturation de la déformation au sein du film se situe entre la fluence  $2 \times 10^{14}$  et  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Il est ensuite intéressant d'ajuster cette évolution à l'aide de cinétiques. Dans un premier temps, la courbe est ajustée à l'aide de la cinétique du modèle de Gibbons à multiples impacts, utilisée dans le chapitre précédent, avec  $n = 1, 2, 3$  correspondant à la création de la déformation avec un seul, deux puis trois impact des ions. Dans un second temps, la courbe est ajustée à l'aide de la cinétique du modèle de l'endommagement par étapes multiples [86].



**Figure 5.1.10 :** Évolution de la déformation en fonction de la fluence calculée à partir de la position du pic "max" de la réflexion (0004). La courbe est ensuite ajustée à l'aide de cinétique correspondant au modèle de Gibbons d'impacts multiples et de l'endommagement par étapes multiples.

Le choix d'utiliser une cinétique différente du modèle de Gibbons est appuyé par le fait que la courbe met en évidence une création de la déformation avec différents régimes : la déformation relevée est nulle jusqu'à la fluence  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> pour apparaître ensuite jusqu'à la fluence de  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Le modèle de l'endommagement par étapes multiples a donc été appliqué. Les paramètres extraits de cette simulation vont aussi pouvoir apporter des informations sur la section efficace des ions incidents ainsi que sur la taille des zones endommagées. La cinétique d'étapes multiples s'exprime ainsi :

$$f_d = \sum_{i=1}^m (f_{d,i}^{sat} - f_{d,i-1}^{sat}) G[1 - \exp(-\sigma_i(\phi - \phi_{i-1}))]$$

avec  $f_{d,i}^{sat}$  et  $f_{d,i-1}^{sat}$  les paramètres à saturation pour l'étape  $i$  et  $i - 1$ ,  $G$  correspondant à une fonction qui change les valeurs négatives en 0 et laisse les valeurs positives inchangées,  $\sigma_i = \pi r^2$ , la section efficace d'endommagement avec  $r$  le rayon de la zone endommagée,  $\phi$  et  $\phi_{i-1}$  les fluences des différentes étapes pour  $\phi_{i-1} < \phi < \phi_i$ .

Dans ce cas précis, seules deux étapes sont nécessaires à la simulation de l'évolution de la déformation. La relation précédente correspond alors à :

$$f_{d,2} = (f_{d,1}^{sat})G[1 - \exp(-\sigma_1(\phi))] + (f_{d,2}^{sat} - f_{d,1}^{sat})G[1 - \exp(-\sigma_2(\phi - \phi_1))]$$

où  $\phi_1 < \phi < \phi_2$ .

Cette relation peut être simplifiée ensuite :

$$f_{d,2} = (f_{d,1}^{sat} + (f_{d,2}^{sat} - f_{d,1}^{sat})[1 - \exp(-\sigma_2(\phi - \phi_1))])$$

où  $\phi_1 < \phi$ ,  $\phi = 2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> et  $\phi_1 = 5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>.

La tableau 5.1.1 décrit les différents résultats issus des deux modèles de cinétiques. Il est montré que la cinétique par étapes multiples ainsi que celle pour  $n = 2$  correspondent le mieux à l'allure de la courbe ( $R^2 = 0,996$  et  $0,995$  respectivement).

Cinétique	R <sup>2</sup>	Rayon cylindre endommagé (nm)
<b>2ème étape</b>	0,996	8,4 ± 1,7
<b>n = 1</b>	0,993	6,5 ± 2,9
<b>n = 2</b>	0,995	1,3 ± 0,4
<b>n = 3</b>	0,993	1,8 ± 0,4

**Table 5.1.1 :** Détails des différentes cinétiques utilisées afin de simuler l'évolution de la déformation en fonction de la fluence.

Deux hypothèses s'offrent à nous concernant ces deux modèles de cinétique. Premièrement, la cinétique relative au modèle de Gibbons à multiples impacts peut être expliquée par le phénomène de recouvrement des ions. Comme pour l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les premiers impacts créent de l'endommagement par le Se (jusqu'à la fluence de  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>). Ensuite, il y a recouvrement des ions et cela provoque une accumulation de défauts en surface et une compétition entre la création et la recristallisation des traces (saturation entre  $2 \times 10^{14}$  et  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>). Concernant la cinétique du modèle par étapes multiples, les ions créent des défauts étendus et ponctuels par simple impact, provoqué par le Se et le Sn, mais pas suffisamment pour entraîner un étalement des réflexions assez important pour être visible en DRX. A plus forte fluence (à partir de  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>), nous savons maintenant qu'une couche amorphe commence à se former en surface du substrat aux alentours de ces fluences et pourrait être liée à l'augmentation de la déformation au sein du film.

En ce qui concerne les valeurs de rayon de cylindre endommagé déduites des paramètres de la simulation, un rayon de cylindre endommagé de  $8,4 \pm 1,7$  nm est calculé pour le modèle par étapes multiples alors qu'un rayon de  $1,3 \pm 0,4$  nm est calculé pour le modèle d'impacts multiples. Sall et al. ont estimé dernièrement à l'aide du MET la valeur des rayons de traces pour différentes irradiations (différents ions à différentes énergies et donc différents Se) [53]. Pour des ions Pb 104 MeV possédant un Se assez similaire à celui de cette étude (Se  $\simeq$  24 keV/nm), le rayon des traces observés est estimé aux alentours de 1,5 nm. Cette valeur de rayon de trace serait en accord avec celle du rayon de cylindre endommagé issu du modèle de multiples impacts. Cependant, la différence entre l'estimation du modèle par étapes multiples et la valeur issue de la littérature peut provenir du fait que les résultats en MET prennent en compte le rayon de la trace seule, tandis que la simulation considère le rayon du cylindre endommagé (trace + zones désordonnées autour de la trace). Il est donc cohérent que notre résultat possède une valeur plus importante.

Les deux hypothèses établies permettent d'expliquer l'évolution de l'endommagement en fonction de la fluence. Il serait intéressant par la suite d'étudier des échantillons pour des fluences comprises entre  $5 \times 10^{12}$  et  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> ou encore entre  $2 \times 10^{14}$  et  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> afin de sélectionner la cinétique d'évolution la plus appropriée.

## 5.2 Estimation des contraintes

### 5.2.1 Calculs des contraintes à l'aide de la DRX

A l'aide des valeurs de déformations calculées précédemment dans la partie 5.1.1 et des paramètres élastiques du GaN, les contraintes résiduelles présentes au sein du film peuvent être calculées. L'affinement des positions  $2\theta-\omega$  du pic "substrat" et du pic "max" afin d'obtenir les paramètres de maille en fonction de la fluence est réalisé à l'aide du même programme que celui utilisé dans le chapitre précédent. Les quatre réflexions haute résolution ((0004), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 2) et (21 $\bar{3}$ 3)) sont utilisées.

La figure 5.2.1 représente l'évolution de la contrainte hydrostatique et biaxiale en fonction de la fluence. Pour rappel, la contrainte hydrostatique correspond à l'évolution de la partie irradiée provoquant une extension de la maille selon l'axe *c* par la formation des traces et des défauts ponctuels, alors que la contrainte biaxiale correspond à l'influence de la partie non irradiée sur la partie irradiée qui induit une contrainte sur les couches endommagées dans le plan du matériau. Les valeurs de contraintes sont calculées à l'aide des mêmes relations établies dans la partie 4.3.1.

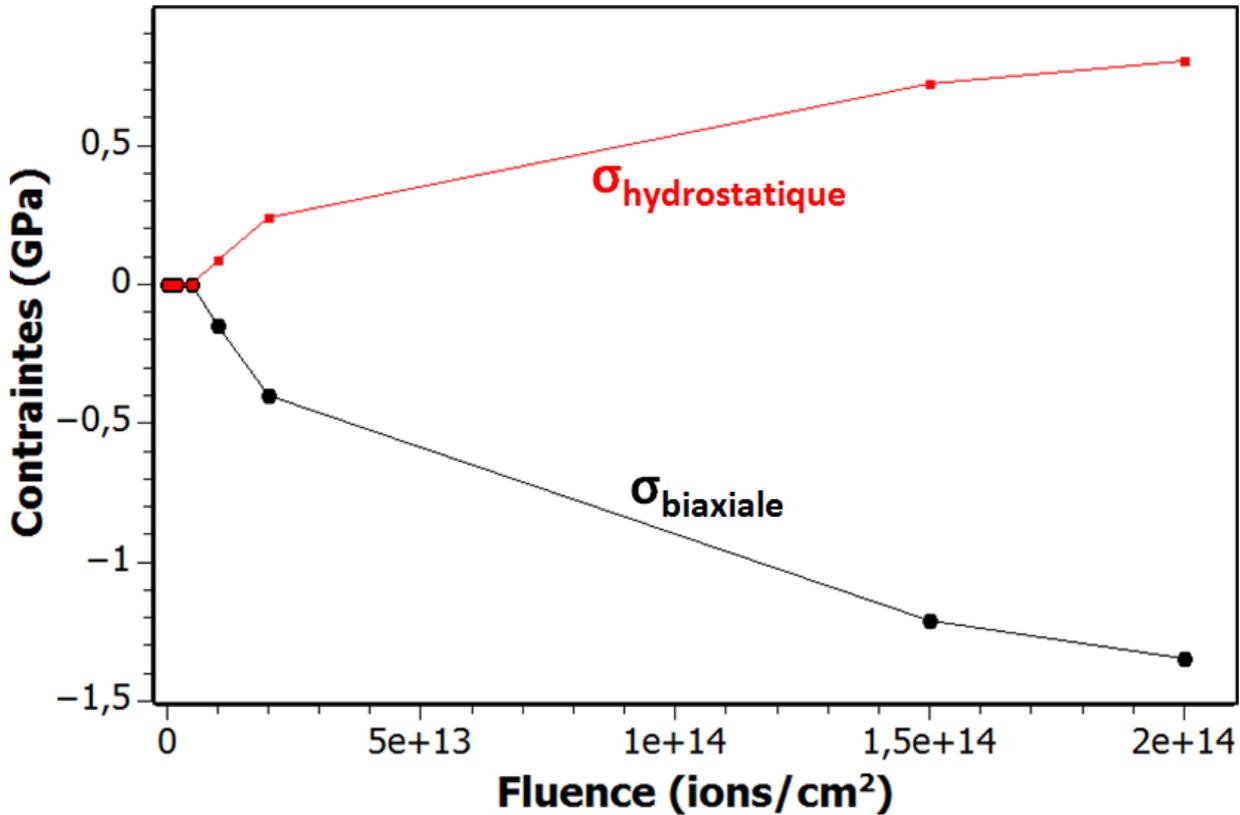


Figure 5.2.1 : Évolution de la contrainte hydrostatique et biaxiale en fonction de la fluence.

Les coefficients  $M_f$  et  $\nu$  utilisés sont les suivants :

$$M_f = (C_{11} + C_{12}) - \left(2 \times \left(\frac{C_{13}^2}{C_{33}}\right)\right) = 480,6$$

$$\nu = \frac{C_{13}/C_{33}}{1 + (C_{13}/C_{33})} = 0,207$$

Avec  $C_{11} = 390$  ;  $C_{12} = 145$  ;  $C_{13} = 104,5$  ;  $C_{33} = 401,5$  et  $E = 286,5$  GPa [63, 75, 87].

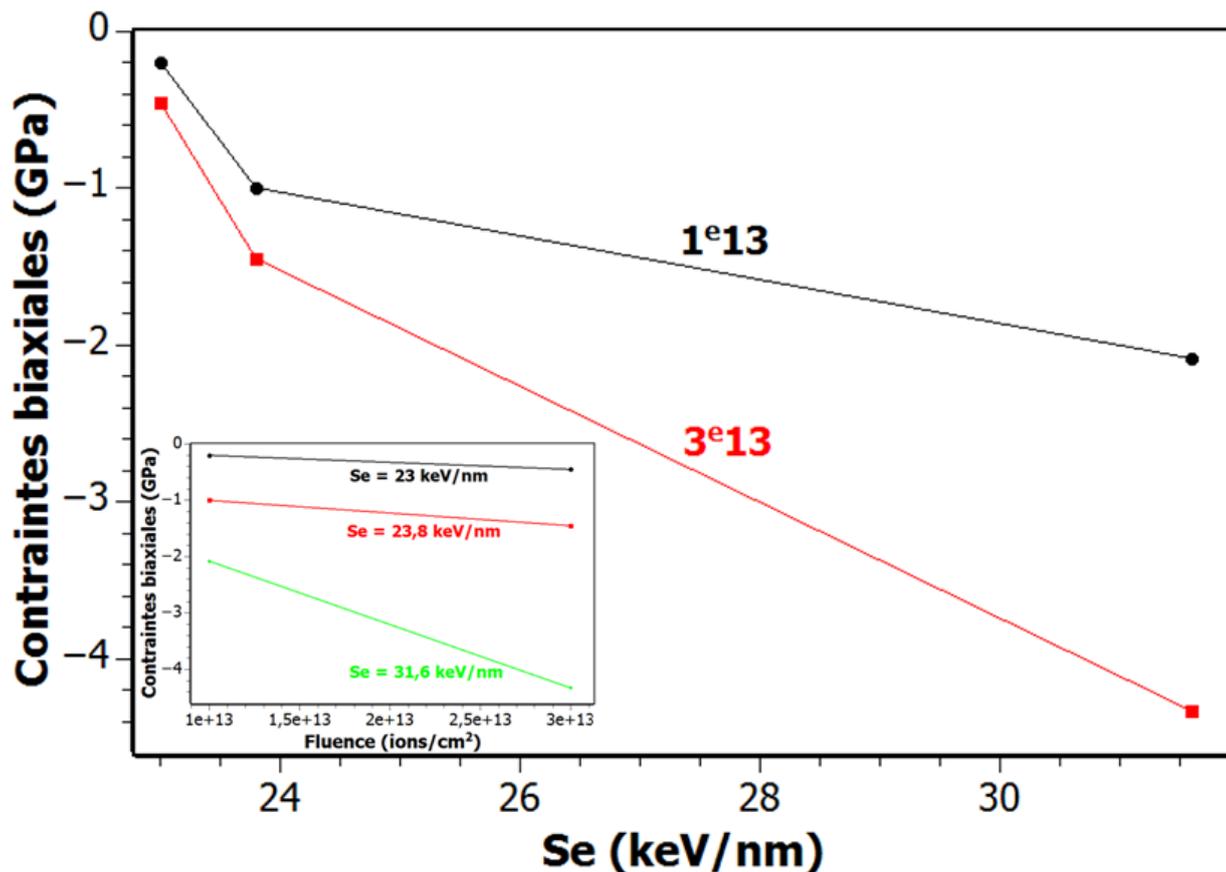
Afin de pouvoir effectuer les calculs de contraintes, la même hypothèse concernant les valeurs des constantes élastiques et du module d'Young a été établie : ces valeurs sont gardées constantes sous irradiation quelque soit la fluence, ce que l'on sait ne pas être exact.

Deux zones bien distinctes sont visibles sur cette figure. La première montre une absence de contraintes jusqu'à la fluence  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, directement liée aux observations des diffractogrammes  $2\theta-\omega$  haute résolution des différentes réflexions. Il faut donc atteindre une certaine fluence avant de créer une déformation homogène à longue distance dans le film. La deuxième zone indique une augmentation de la contrainte hydrostatique et biaxiale en fonction

de la fluence à partir de  $1 \times 10^{13}$  jusqu'à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, avec une légère tendance à saturer à haute fluence. Cette saturation à haute fluence provient du fait que l'endommagement atteint un maximum dans le film observé précédemment en DRX. Les contraintes sont alors provoquées par la présence des traces dans le film, des défauts ponctuels ou des amas de défauts, et par l'expansion du volume du substrat en dessous du film. Zhang et al. ont eux aussi observé une augmentation des contraintes résiduelles dans un film de GaN de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur après une irradiation aux ions Xe 308 MeV (Se = 31,6 keV/nm). Plus spécifiquement, cette équipe a observé l'évolution de la contrainte biaxiale à l'aide de la DRX, qu'elle compare ensuite à une valeur obtenue en spectroscopie Raman [58]. Pour une fluence de  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, ils relèvent une contrainte biaxiale de -2,08 GPa. A cette même fluence, la valeur de contrainte biaxiale obtenue dans cette étude est aux alentours de -0,2 GPa (ions Xe 92 MeV, Se = 23 keV/nm). Lors de sa thèse effectuée au CIMAP, F. Moisy avait lui aussi réalisé des calculs de contraintes biaxiales issus de résultats de DRX. Après une irradiation aux ions U 106 MeV (Se = 23,8 keV/nm), la valeur de la contrainte est aux alentours de -1 GPa pour la même fluence. Les différentes valeurs de contraintes sont assez éloignées mais l'écart semble provenir de la différence d'énergie des ions utilisés lors de l'irradiation.

Afin de mieux visualiser cette dépendance des contraintes biaxiales avec le Se des ions, la figure 5.2.2 représente l'évolution des contraintes biaxiales en fonction de la valeur du Se des différents ions. Les valeurs d'une deuxième fluence sont présentes après extrapolation des courbes afin de confirmer ces évolutions. En encart, une autre représentation de ces valeurs de contraintes biaxiales en fonction de la fluence est présente pour les trois Se des différents ions.

Pour une fluence donnée, il est tout de suite remarqué une augmentation des valeurs de contraintes biaxiales lorsque le Se des ions augmente. De plus, lorsque la fluence augmente, l'augmentation des valeurs de contraintes est encore plus importante. La courbe présente en encart permet une meilleure visualisation de ce dernier résultat. Par ailleurs, il est constaté que les contraintes relevées pour cette étude sont assez faibles. Les valeurs de contraintes tendraient ensuite à diminuer pour des valeurs de Se inférieure à 23 keV/nm jusqu'à atteindre des valeurs quasi nulles aux alentours du  $Se_{th}$  à 17 keV/nm.



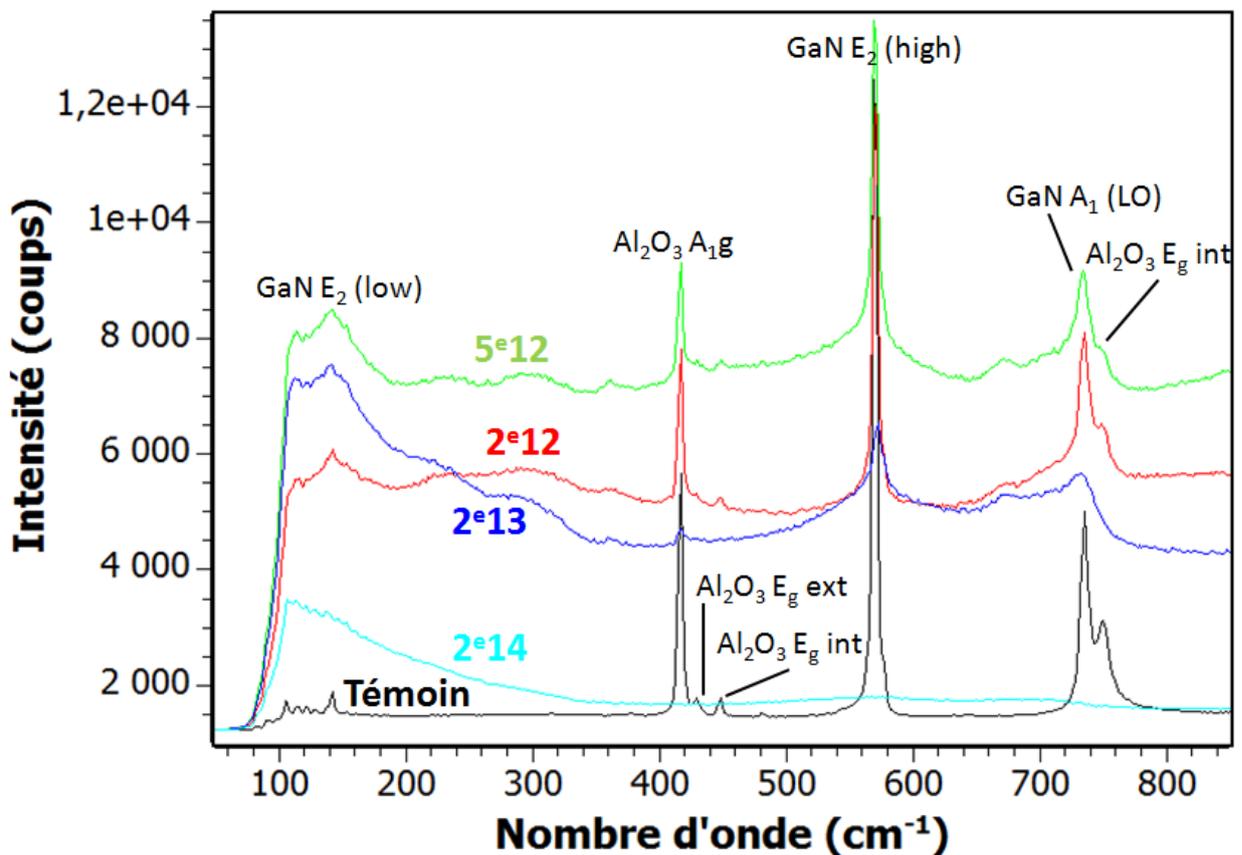
**Figure 5.2.2 :** Évolution de la contrainte biaxiale en fonction de la valeur du Se des différents ions pour plusieurs fluences. En encart, une autre représentation de ces valeurs de contrainte biaxiale en fonction de la fluence pour les trois Se des différents ions.

## 5.2.2 Calculs des contraintes à l'aide de la spectroscopie Raman

Une étude assez complète du film mince de GaN a déjà été effectuée par spectroscopie Raman lors de la thèse de Florent Moisy [57]. En effet, l'observation des différents modes de vibrations caractéristiques du matériau permet d'étudier l'évolution du désordre dans le film en fonction de la fluence. Les ions utilisés ainsi que leurs énergies sont similaires à cette étude. Cependant, différents paramètres de mesures ont été employés (faisceau laser rouge à 633 nm et non vert à 532 nm et l'objectif x100 plutôt que celui x10), ce qui va entraîner une modification de la profondeur sondée par le faisceau laser. Les résultats ont mis en évidence l'apparition de plusieurs phénomènes sous irradiation tels que la formation de nouveaux modes de vibration ou encore des variations d'intensité du fond continu. L'étude qui va suivre a pour but de compléter les résultats précédents obtenus à l'aide de la DRX concernant la formation du désordre au sein

du matériau sous irradiation et plus particulièrement de confirmer l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la fluence issues du calcul de la déformation.

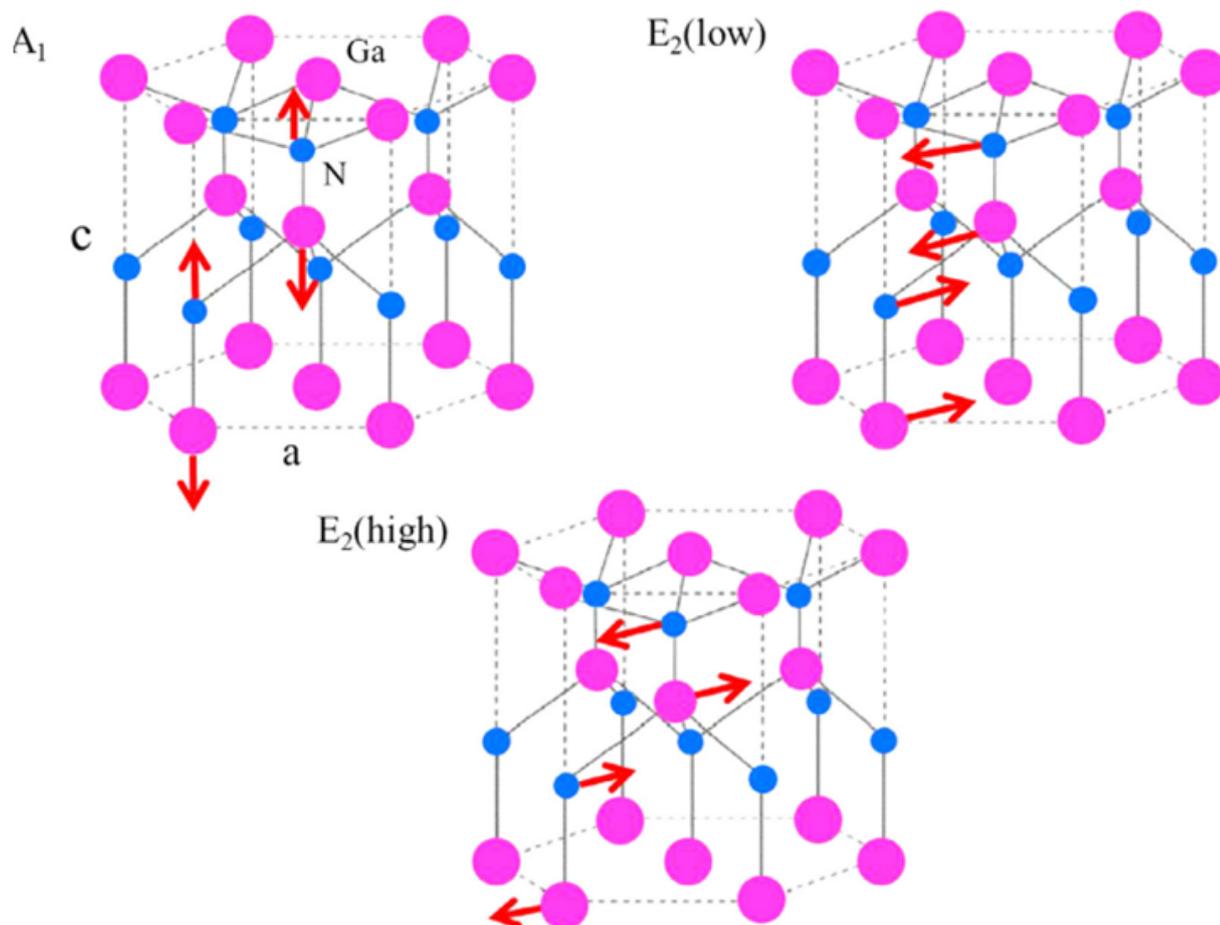
A l'aide de la relation utilisée dans la partie 4.3.2, l'épaisseur sondée dans ces conditions peut alors être estimée et est d'environ  $14 \mu\text{m}$ , avec un indice de réfraction pour le GaN de  $n = 2,4$ . Par comparaison, cette valeur d'épaisseur sondée est nettement supérieure à celle correspondant aux conditions utilisées par F. Moisy ( $\simeq 1 \mu\text{m}$ ). Ces mesures vont donc permettre de sonder toute l'épaisseur du film jusqu'au  $R_p$  des ions dans le substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La figure 5.2.3 représente les spectres Raman du GaN avant et après irradiation pour différentes fluences. Aucune modification de la représentation des spectres n'a été réalisée.



**Figure 5.2.3 :** Spectres Raman du GaN avant et après irradiation pour différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>. Ces spectres ont été réalisés à l'aide d'un faisceau laser vert (532 nm) et d'un objectif x10.

Plusieurs modes de vibration sont observés caractéristiques du GaN mais aussi de l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Quatre des sept modes les plus intenses de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  vu précédemment sont visibles : le mode à 418 ( $A_{1g}$ ), 431 ( $E_{g\text{ext}}$ ), 449 ( $E_{g\text{int}}$ ) et à  $751 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{g\text{int}}$ ). Concernant le GaN, trois modes

sont visibles sur les six caractéristiques de ce matériau : le mode à 144 ( $E_2(\text{low})$ ), 568 ( $E_2(\text{high})$ ) et  $734 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1(\text{LO})$ ) [88]. Les différents schémas de la figure 5.2.4 représentent les particularités des différents modes de vibration au sein du GaN [89]. Il est alors constaté que le mode  $A_{1g}$  est un mode sensible aux contraintes longitudinales alors que les deux modes  $E_g$  sont des modes sensibles aux vibrations atomiques dans le plan.



**Figure 5.2.4 :** Schémas représentatifs des différents modes de vibration caractéristiques du GaN [89].

Deux régimes sont clairement présents pour l'évolution du fond continu. Celui-ci augmente jusqu'à la fluence  $5 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$  pour rediminuer à  $2 \times 10^{13}$  et  $2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ . Ce résultat met en avant que ce phénomène de diffusion est directement lié à l'évolution du désordre (DARS) au sein du matériau. Ce phénomène est provoqué par la formation de l'endommagement (défauts liés à la création des traces, défauts ponctuels ou amas de défauts, ...) qui génère du désordre à longue distance et donc une perte de symétrie de translation du réseau [57]. L'endommagement possède différentes étapes dans sa formation, ce qui confirme ainsi les résultats obtenus lors de

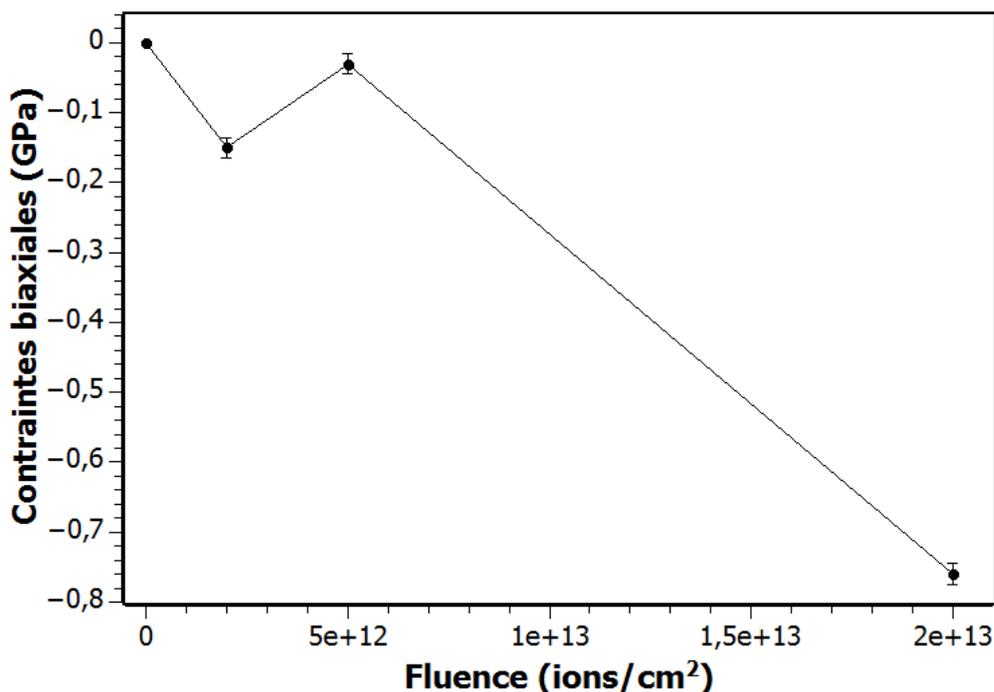
la simulation de la déformation avec une quasi saturation à haute fluence.

De plus, une diminution de l'intensité de chaque mode est relevée ainsi qu'une augmentation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la fluence. Ceci s'explique par l'augmentation du nombre de défauts et donc du désordre avec la fluence dans le matériau, relié au Se [54, 62]. D'autre part, il est remarqué pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> une disparition de tous les modes de vibrations, que ce soit pour le GaN et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette observation sera confirmée par la suite à l'aide de la microscopie (partie 5.3) où le film du GaN possède des zones endommagées sur la quasi totalité de son épaisseur avec une couche amorphe assez importante pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, rendant extrêmement difficile l'observation des différents modes de vibration.

Il est également possible d'observer l'apparition de trois nouveaux modes étendus positionnés à 200, 300 et à 670 cm<sup>-1</sup> dont l'aire sous la bande augmente en fonction de la fluence. Ces nouveaux modes ont déjà été mentionnés dans la littérature que ce soit à basse ou à haute énergie [42, 45, 54, 90]. Les modes à 200 et 300 cm<sup>-1</sup> correspondent à des défauts induits dans le sous réseau gallium alors que la bande à 670 cm<sup>-1</sup> correspond, quant à elle, à des défauts induits dans le sous réseau azote.

A partir des spectres de la figure précédente, des calculs de contraintes biaxiales peuvent alors être effectués. Elles sont calculées à l'aide de la relation utilisée dans la partie 4.3.2 liant les valeurs de contrainte au déplacement des modes de vibration [58, 90]. La figure 5.2.5 représente l'évolution des contraintes biaxiales en fonction de la fluence. Elles sont calculées à partir de la position du mode de vibration E<sub>2</sub>(high) situé aux alentours de 568 cm<sup>-1</sup>. Ce mode possède une intensité plus importante, il est bien visible même à haute fluence. Il va donc être plus facile d'extraire les différents paramètres de ce mode lors de l'analyse. Comme pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la valeur du coefficient de contrainte biaxiale  $K$  dépend du mode de vibration étudié et celle-ci est de 2,7 cm<sup>-1</sup>/GPa pour ce mode dans le GaN [91].

Les incertitudes sur les différentes valeurs proviennent de la difficulté à analyser les spectres et extraire les valeurs de positions des modes, provoquée par des variations du signal selon la fluence. Il est observé une augmentation des contraintes biaxiales en fonction de la fluence. Ce résultat a déjà été reporté dans la littérature par plusieurs équipes [54, 89]. Aussi, un décalage de ce mode a été observé vers les plus haut nombre d'ondes lorsque la fluence augmente, correspondant à une contrainte en compression. Ce décalage du mode E<sub>2</sub>(high) est bien visible sur la figure 5.2.3 entre l'échantillon témoin et celui irradié à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Une même conclusion peut alors être déduite de cette observation : une très faible variation des valeurs est remarquée entre l'échantillon témoin et celui irradié à  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Ce résultat est cohérent avec les précédents résultats issus de la DRX où aucune déformation n'est relevée jusqu'à cette fluence. De plus, aucun point n'est présent à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> puisqu'aucun mode n'est visible à cette fluence.



**Figure 5.2.5 :** Évolution des contraintes biaxiales en fonction de la fluence calculées à partir du mode de vibration à  $568\text{ cm}^{-1}$ .

Les valeurs de contraintes obtenues en spectroscopie Raman sont comparables avec celles obtenues en diffraction des rayons X. Pour les fluences de  $1 \times 10^{13}$  et de  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, des valeurs de -0,28 et de -0,75 GPa respectivement sont obtenues à l'aide de la spectroscopie Raman et par extrapolation de la courbe. Pour les mêmes fluences, des valeurs de contraintes biaxiales de -0,2 et de -0,4 GPa respectivement sont obtenues à l'aide de la DRX. Les deux valeurs possèdent un ordre de grandeur assez similaire. La plus grande différence pour la haute fluence entre les deux valeurs obtenues peut être due à la valeur du coefficient  $K$  utilisée pour le calcul des contraintes, qui peut varier d'un facteur 2 voire 3 dans la littérature, et qui peut aussi évoluer sous irradiation. De plus, une hypothèse a été établie pour rendre le calcul des contraintes en DRX possible : les constantes élastiques ainsi que le module d'Young sont gardés invariants avec la fluence. Comme pour l'étude de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , il est alors possible que cette hypothèse ne soit pas tout à fait juste. Il va donc être intéressant d'étudier l'évolution de ces différents paramètres sous irradiation, pour différentes fluences. Cette étude a été réalisée à l'aide de la nanoindentation. Les résultats concernant cette technique vont être abordés dans le chapitre suivant et il va être constaté que l'analyse des différents résultats ne va pas être simple.

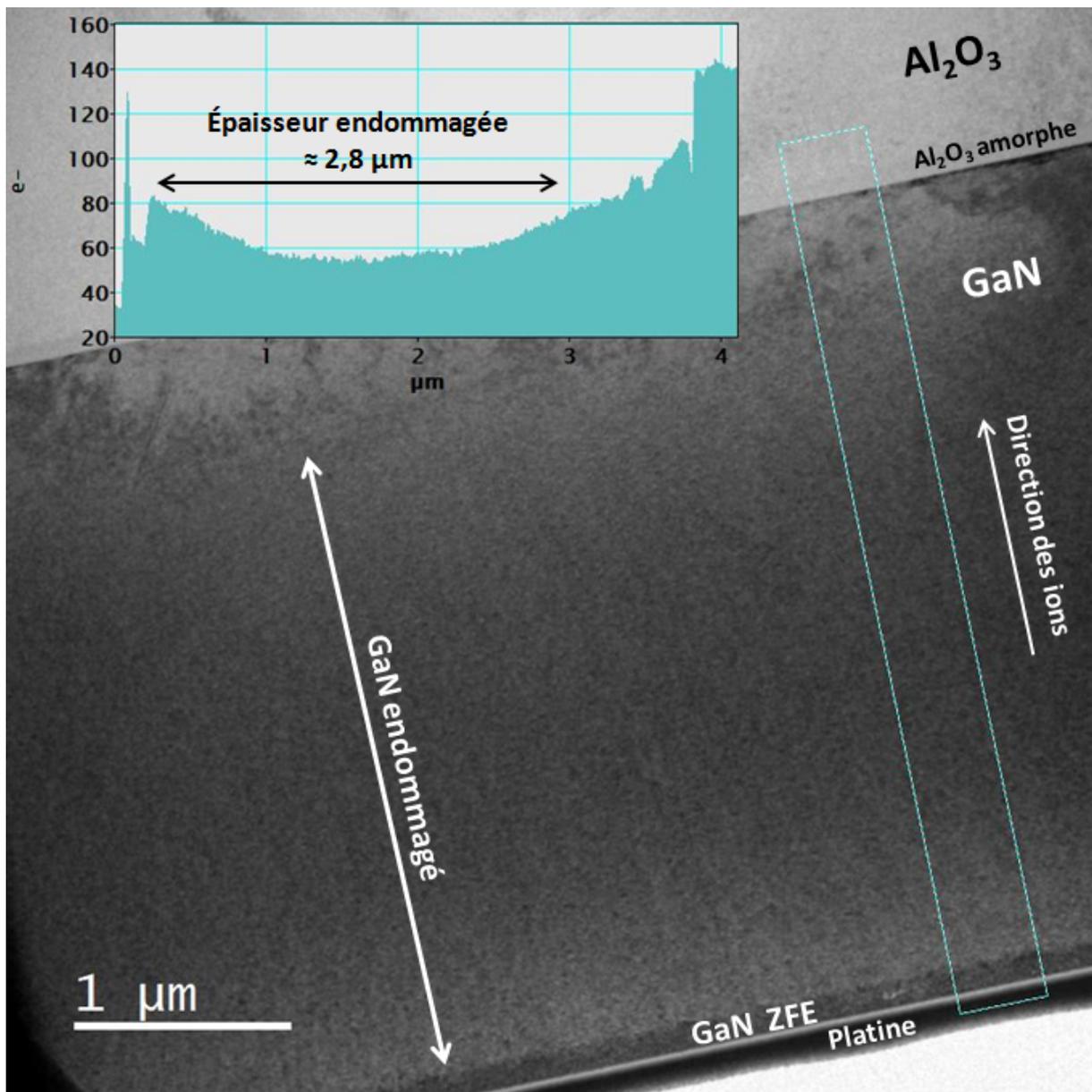
Toujours dans le but de vouloir établir un profil sur l'évolution de l'endommagement en

fonction de la profondeur, il va falloir maintenant comprendre les mécanismes d'endommagement du matériau et connaître la localisation de ces zones déformées au sein du film. A l'aide des diffractogrammes haute résolution en  $2\theta-\omega$ , un pic "max" a été observé et se décale avec la fluence. Il va donc être intéressant de connaître l'emplacement de cette zone de désordre maximal dans le GaN. A l'aide du MET, nous allons essayer de localiser cette zone d'endommagement maximal au sein du film mince.

## 5.3 Analyses microstructurales

Il a été observé à l'aide des résultats précédents assez peu de variations à basse fluence. Les deux plus grandes fluences sont par la suite étudiées plus spécifiquement. Tout d'abord, la figure 5.3.1 présente une image MET de l'échantillon GaN irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Des couches de platine électronique et ionique sont visibles en surface de la lame (zone noire et grise claire), utilisées lors de la préparation FIB. La ZFE est présente en surface à cette fluence (zone plus foncée, indiquée sur le cliché MET) et possède une épaisseur d'environ 110 nm. Contrairement aux clichés obtenus pour l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> où la couche amorphe en surface apparaît avec une zone bien grise, ici la zone en surface possède de nombreux contrastes de diffraction, ce qui signifie qu'elle n'est pas totalement amorphe. Cette observation confirme bien les résultats déjà énoncés dans la partie 2.3. De plus, Sall et al. [53] ont montré à l'aide du RBS/c qu'une légère sous stoechiométrie de quelques % en azote peut être mise en évidence dans cette zone spécifique. Aussi, une épaisseur de la ZFE de 110 nm est observée pour une irradiation aux ions U 106 MeV à  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. La valeur de 110 nm relevée pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> dans cette étude peut s'expliquer par la valeur du Se à l'entrée des ions dans le matériau, plus important pour les ions U 106 MeV. En dessous de cette couche en surface, il est possible d'observer de fortes variations de contrastes noirs, correspondant à une zone où l'endommagement est assez important. Le contraste (composé de "black dots") va diminuer en fonction de la profondeur avec une absence de ces "black dots" proche de l'interface. Ensuite, une ligne foncée est visible coïncidant avec l'interface entre le film et le substrat. Une couche amorphe au niveau de la surface du substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est aussi remarquée (couche grise foncée) et possède, quant à elle, une épaisseur d'environ 65 nm. Il est plus difficile d'observer l'évolution de l'endommagement dans le substrat en dessous de la couche amorphe (cette zone se situe en bas de la lame et possède une épaisseur plus importante provoquée par la méthode de fabrication de la lame). Il peut être remarqué qu'il est impossible d'observer des traces uniques d'ions à cette fluence, quelles soient discontinues ou quasi continues, puisque la fluence correspond au domaine du recouvrement.



**Figure 5.3.1 :** Cliché MET de l'échantillon GaN irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (selon l'axe de zone  $01\bar{1}0$ ). La flèche blanche représente le sens d'entrée des ions dans le matériau. Le profil inséré détermine l'évolution de l'intensité du faisceau d'électron détectée en fonction de la profondeur, correspondant à la zone délimitée par le cadre blanc en pointillé. La double flèche noire ajoutée au profil correspond à l'épaisseur délimitée par la double flèche blanche sur l'image MET.

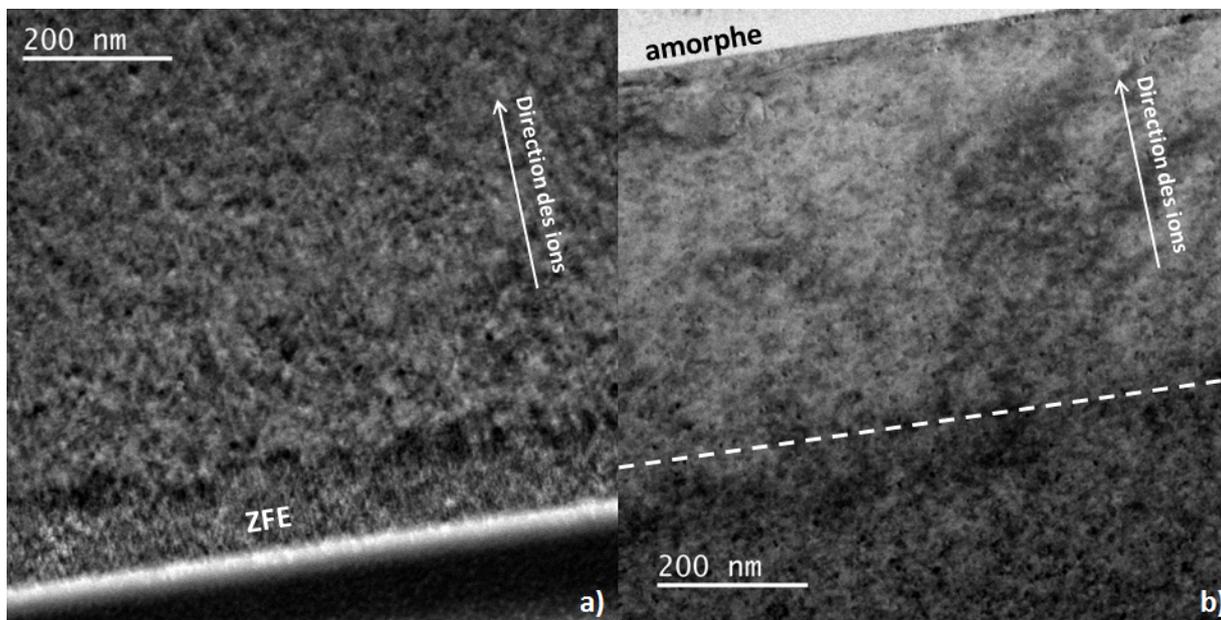
De plus, il est important de préciser que, malgré la présence de nombreux "black dots" synonyme d'une présence de désordre, le film de GaN reste tout de même cristallin [57]. Aussi, toute l'épaisseur du film mince n'est pas endommagée à cette fluence. De nombreuses études

dans la littérature font référence à des observations à faible fluence pour analyser les traces en fonction du Se et de la température d'irradiation. Cette étude permet d'obtenir des informations sur l'évolution du comportement du GaN à faible et à haute fluence (chevauchement des traces d'ions) afin de pouvoir établir un profil de l'endommagement en fonction de la profondeur.

A l'aide du profil inséré délimité par le cadre blanc ajouté sur le cliché, l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur peut être mieux visualisée. Pour rappel, ce profil correspond à l'évolution de l'intensité du faisceau d'électron détectée en fonction de la profondeur sondée. L'intensité transmise observée va alors dépendre des contrastes de diffraction des zones de l'échantillon liés à la présence des "black dots". Un pic d'une intensité plus importante est observé en surface sur la figure 5.3.1, correspondant aux différentes couches de platine. Une zone bien distincte est remarquée ensuite avec une plus faible intensité détectée du faisceau transmis, coïncidant avec la ZFE. La ZFE étant une zone très désordonnée, les contrastes de diffraction sont alors plus importants et l'intensité transmise détectée est plus faible. L'intensité transmise relevée par la suite augmente mais reste faible, synonyme de la présence d'un désordre assez conséquent proche de la ZFE et qui diminue en fonction de la profondeur (zone moins endommagée donc moins de contrastes de diffraction). De plus, une augmentation de l'intensité transmise est observée en bas du film malgré une épaisseur plus importante de la lame, équivalent à la fin de l'endommagement dans la couche de GaN et à la couche amorphe de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A partir de l'observation de ces contrastes, il est possible de mesurer la profondeur de la zone endommagée : elle est aux alentours de  $2,8 \mu\text{m}$ . L'ensemble de l'épaisseur de la ZFE et des zones endommagées est aux alentours de  $2,9 \mu\text{m}$ . A l'aide de la figure 5.1.1 en début de ce chapitre, il est possible de constater que cette épaisseur correspond à une valeur de Se inférieure à celle de  $\text{Se}_{th}$  de la formation de trace dans le GaN. L'endommagement relevé peut donc être relié à la formation de traces avec un  $\text{Se} > \text{Se}_{th}$  mais aussi à un possible effet du Sn. La nature des défauts n'a pas été identifiée dans cette étude. Il pourrait être alors judicieux dans le futur d'identifier les défauts créés à l'aide, par exemple, de clichés MET par champ clair ou sombre.

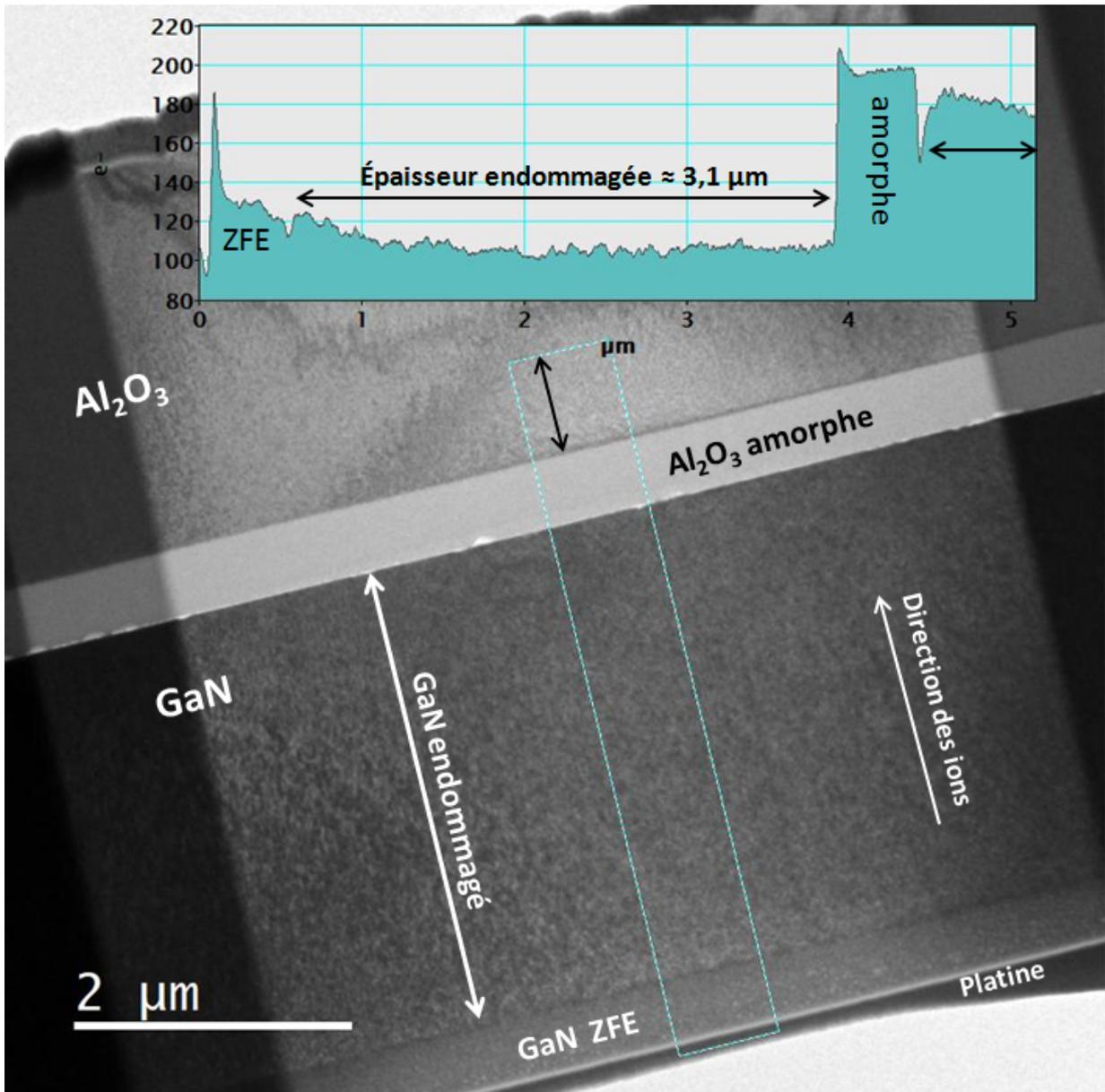
Afin d'étudier plus en détails la zone endommagée observée précédemment, des clichés supplémentaires à des grossissements plus importants sont effectués. La figure 5.3.2 représente deux zones bien spécifiques de la figure 5.3.1, observées à un grossissement plus important, dans les mêmes conditions. Sur la figure 5.3.2a, correspondant à une zone en surface de la lame, les différentes couches de platine sont bien visibles. La ZFE est ainsi présente en surface où se trouve un important endommagement en dessous de cette couche avec la présence d'une grande densité de "black dots". La figure 5.3.2b met en évidence la fin du film de GaN où l'arrêt du désordre est caractérisé par une ligne blanche discontinue. Après cette ligne, il est remarqué que le film possède beaucoup moins de "black dots" (contraste clair). Une fluence

plus importante est analysée par la suite pour permettre d'étudier l'évolution de l'épaisseur de la ZFE ainsi que la profondeur endommagée.



**Figure 5.3.2 :** Cliché MET de l'échantillon GaN irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (selon l'axe de zone  $01\bar{1}0$ ). Les flèches blanches représentent le sens d'entrée des ions dans le matériau. Les images représentent un zoom de différentes zones de la partie endommagée de la lame : (a) haut de la lame avec la ZFE en surface et une zone très fortement désordonnée en dessous (b) bas du film de GaN avec la fin de l'endommagement et la couche amorphe de l' $Al_2O_3$ .

La figure 5.3.3 représente un cliché MET obtenu sur du GaN irradié à la fluence de  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Il est clairement observé une augmentation de l'épaisseur de la ZFE en surface du GaN (zone grise foncée) et de la couche amorphe en surface du substrat (zone grise claire). En effet, la ZFE à cette fluence possède une épaisseur d'environ 430 nm ( $>110$  nm à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>) et la couche amorphe de l' $Al_2O_3$  possède, quant à elle, une épaisseur d'environ 490 nm ( $>65$  nm à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>). D'autre part, il est observé que tout le film du GaN est désordonné de par la présence de "black dots". Les contrastes évoluent avec la profondeur avec une densité de "black dots" beaucoup plus importante en surface, en dessous de la ZFE. Il est important ici de rappeler que la ZFE n'est pas totalement amorphe, contrairement à la couche présente en surface de l' $Al_2O_3$ , et que le film GaN en dessous de cette zone est principalement cristallin malgré les contrastes relevés [57].



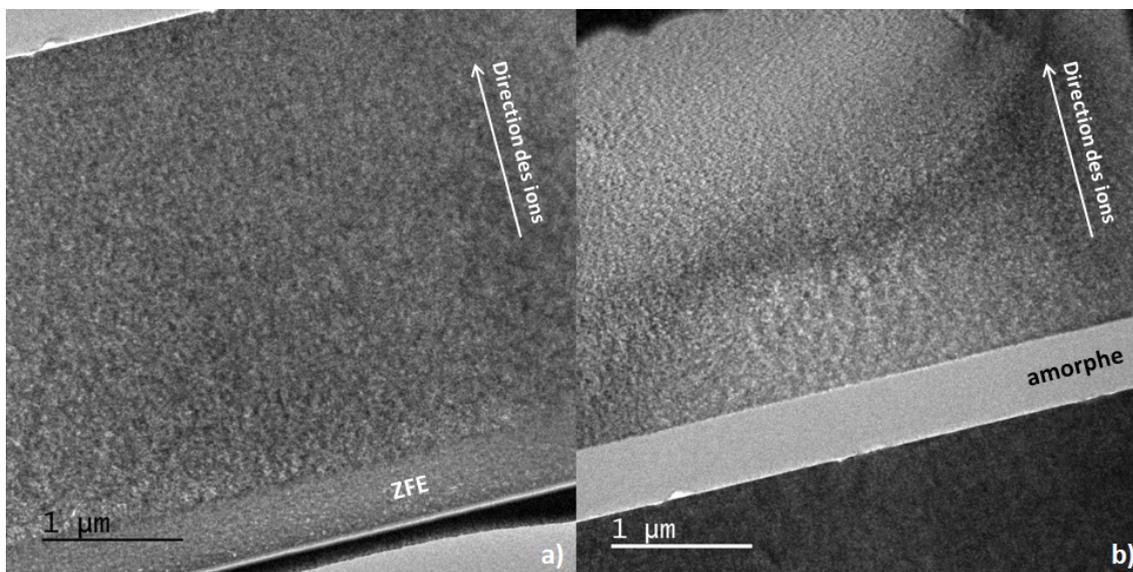
**Figure 5.3.3** : Cliché MET de l'échantillon GaN irradié à  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (selon l'axe de zone  $0\bar{1}\bar{1}0$ ). La flèche blanche représente le sens d'entrée des ions dans le matériau. Le profil inséré détermine l'évolution de l'intensité du faisceau d'électrons détectée en fonction de la profondeur, correspondant à la zone délimitée par le cadre blanc en pointillé. La double flèche noire ajoutée au profil correspond à l'épaisseur délimitée par la double flèche blanche sur l'image MET.

De plus, le fait que le film possède du désordre sur toute son épaisseur confirme bien les résultats observés en DRX. Les diffractogrammes  $2\theta-\omega$  obtenus à cette fluence établissent une zone complètement désordonnée avec une observation d'un halo très large sans obtenir un

pic bien significatif. D'autre part, le MET permet de s'assurer que l'échantillon reste cristallin (clichés de diffraction correspondant à un monocristal).

Comme précédemment, un profil représentant l'évolution de l'intensité du faisceau d'électron détectée en fonction de la profondeur est utilisé. Il permet de faciliter l'observation de l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur (zone délimitée par le cadre blanc sur le cliché). Un pic d'une intensité plus importante est également visible en surface sur le profil, correspondant aux différentes couches de platine. La ZFE est aussi clairement observable et possède une plus faible intensité. Par ailleurs, le profil inséré met en évidence la diminution de l'intensité détectée en fonction de la profondeur en dessous de la ZFE, synonyme de l'augmentation de l'endommagement au sein du film avec une densité de défaut plus importante dans cette zone. En sachant que le film possède une épaisseur de  $3,5 \mu\text{m}$  avec une ZFE d'environ  $430 \text{ nm}$  à cette fluence, la zone endommagée relevée ( $\simeq 3,1 \mu\text{m}$ ) correspond bien à l'épaisseur existante du film. La couche amorphe de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est également bien visible avec une intensité beaucoup plus importante malgré une lame plus épaisse à cette profondeur.

De la même manière qu'avec la fluence  $2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ , des clichés supplémentaires à un grandissement plus important sont effectués. La figure 5.3.4 représente deux zones bien spécifiques de la figure 5.3.3 : le film de GaN et le substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figure 5.3.4** : Cliché MET de l'échantillon GaN irradié à  $6,2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$  (selon l'axe de zone  $01\bar{1}0$ ). Les flèches blanches représentent le sens d'entrée des ions dans le matériau. Les images représentent un zoom de différentes zones de la partie endommagée de la lame : (a) film complet du GaN avec la ZFE en surface et une zone désordonnée en dessous jusqu'au substrat (b) bas du film de GaN avec la couche amorphe dans le substrat et une zone endommagée en dessous de celle-ci.

Il est remarqué sur la figure 5.3.4a la ZFE ainsi que l'endommagement de toute l'épaisseur du film (nombreux contrastes). De plus, la figure 5.3.4b met en évidence la présence d'un contraste plus important en dessous de la couche amorphe du substrat. Il devient ensuite plus faible en bas de lame ( $Se_{substrat} \approx 12 \text{ keV/nm} > Se_{th}$  de formation de trace dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ce résultat a déjà été observé dans le chapitre précédent.

Après observation de ces échantillons de GaN à haute fluence, plusieurs conclusions sont déduites des résultats obtenus. Une ZFE est bien présente en surface du matériau dont l'épaisseur augmente en fonction de la fluence. Comme observé pour l'étude de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , un endommagement plus important est relevé en dessous de la ZFE avec une grande densité de "black dots" diminuant avec la profondeur. D'autre part, il a été vu précédemment que la ZFE garde une structure assez cristalline mais possède tout de même un important désordre. N'étant pas amorphe, cette zone en surface pourrait alors être associée à l'observation du pic "max", relevé à l'aide de la DRX. Cependant, les diffractogrammes  $2\theta-\omega$  montrent un pic très distinct qui se décale avec la fluence. De plus, ce pic est visible même à la fluence  $2 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ , où l'épaisseur de la ZFE est très faible. Aussi, les clichés MET mettent en évidence une zone en surface vraiment spécifique comparé au reste du film mince. Il a donc été choisi par la suite que la déformation présente à plus bas angle (pic "max") correspond à un maximum d'endommagement proche de la surface, en dessous de la ZFE. Le pic "max" ne prend donc pas en compte l'épaisseur de la ZFE. L'épaisseur de la ZFE augmente et décale alors le maximum de l'endommagement en profondeur lorsque la fluence augmente (zones contenant des "black dots" progressent en profondeur). Le film est endommagé sur toute son épaisseur pour une fluence comprise entre  $2 \times 10^{14}$  et  $6,2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ . Aussi, l'augmentation de l'épaisseur de la couche amorphe de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi que les zones endommagées se situant en dessous peuvent contribuer au gonflement du matériau (substrat + film mince) selon l'axe  $c$ .

Par comparaison au comportement de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ceci peut être corrélé à l'évolution du pouvoir électronique et/ou du pouvoir d'arrêt nucléaire. La ZFE se forme alors par la présence d'un fort Se en surface avec un important désordre (accumulation de défauts), et celui-ci diminue lorsque le Se diminue lui aussi en fonction de la profondeur. L'épaisseur à laquelle se trouve le pic d'implantation correspondant au maximum du Sn n'est pas présent dans le film, ce qui signifie que l'effet du Sn est très faible dans le GaN par rapport au Se. Cependant, son effet n'est pas à exclure totalement dans la compréhension du comportement du GaN sous irradiation puisqu'il a déjà été observé la formation de centres colorés pour une irradiation aux mêmes ions à une énergie similaire [57]. De plus, un endommagement du film est visible pour les hautes fluences au-delà de l'épaisseur correspondant à celle du  $Se_{th}$ . Il serait alors intéressant de comparer ces résultats avec une irradiation d'une série d'échantillons aux ions U 106 MeV. Ces ions possèdent un Se d'entrée assez proche de celui des ions Xe 92 MeV de cette étude mais provoquent trois

fois plus de dpa sur leur parcours aux mêmes fluences. Également, une étude est réalisée par la suite (partie 5.6) afin d'isoler les effets du Se et du Sn. D'autre part, il est important de souligner que l'étude de l'évolution de l'endommagement dans le film GaN à haute énergie et à haute fluence (domaine du recouvrement des traces) apporte des résultats nouveaux dans la compréhension du comportement de ce matériau sous irradiation aux ions. Cette étude permet de constater que la déformation et donc l'endommagement sont plus importants proche de la surface et diminuent en fonction de la profondeur. L'endommagement semble atteindre une saturation en se généralisant sur toute l'épaisseur du film à haute fluence.

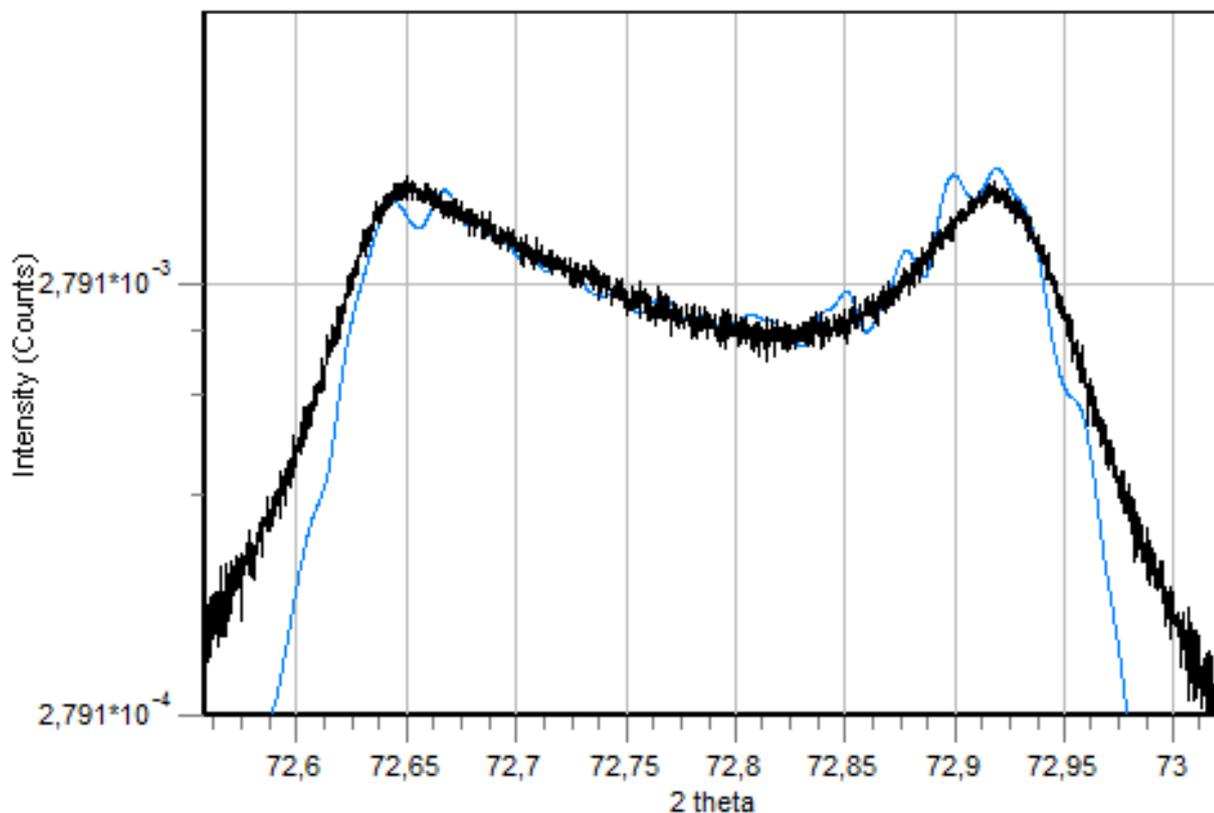
### 5.4 Profil de l'évolution de l'endommagement

A l'aide des nombreux résultats obtenus par DRX, par MET ou encore par spectroscopie Raman, un profil de l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur peut maintenant être établi. La modélisation de ce profil est réalisée à l'aide du logiciel Bruker Leptos. Pour rappel, ce logiciel permet de simuler différentes couches dans le matériau en faisant varier plusieurs paramètres. Il a été observé à partir des résultats précédents que le GaN possède plusieurs couches présentant différents niveaux d'endommagement avec un maximum proche de la surface. Par ailleurs, seule la réflexion (0004) est étudiée pour le profil étant donné que seul le paramètre de maille  $c$  est fortement modifié sous irradiation.

En comparaison avec l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la simulation des diffractogrammes  $2\theta-\omega$  du GaN est beaucoup plus difficile à réaliser. Le tableau 5.4.1 reprend les différentes valeurs de la modélisation de la réflexion (0004) pour l'échantillon irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> de la figure 5.4.1 où la courbe noire représente le diffractogramme brut de la réflexion alors que la courbe bleue représente la simulation. Pour cette fluence, vingt six contributions, possédant une épaisseur et un paramètre de maille  $c$  différents, sont nécessaires afin d'obtenir un bon accord entre les deux courbes. Une hypothèse identique à l'étude précédente est établie concernant le paramètre de maille  $c$  : sa valeur en surface est plus importante et va progressivement diminuer en fonction de la profondeur (liée principalement à l'évolution du Se dans le matériau). Ce type de simulation est réalisé pour plusieurs fluences. La simulation pour la fluence de  $6,2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> n'est pas présentée (trop difficile à réaliser). Néanmoins, cette fluence est essentielle afin de visualiser l'important désordre moyenné sur toute l'épaisseur du film.

Contribution	Épaisseur (nm)	Paramètre de maille $c$ (Å)
1	50	5,2047
2	30	5,2046
3	30	5,2045
4	150	5,2035
5	185	5,2025
6	210	5,2015
7	190	5,2005
8	130	5,1995
9	70	5,1990
10	60	5,1985
11	70	5,1980
12	60	5,1975
13	70	5,1970
14	75	5,1965
15	65	5,1955
16	75	5,1950
17	65	5,1943
18	95	5,1935
19	120	5,1920
20	90	5,1910
21	85	5,1895
22	125	5,1890
23	200	5,1873
24	20	5,1867
25	230	5,1862
26	230	5,1845

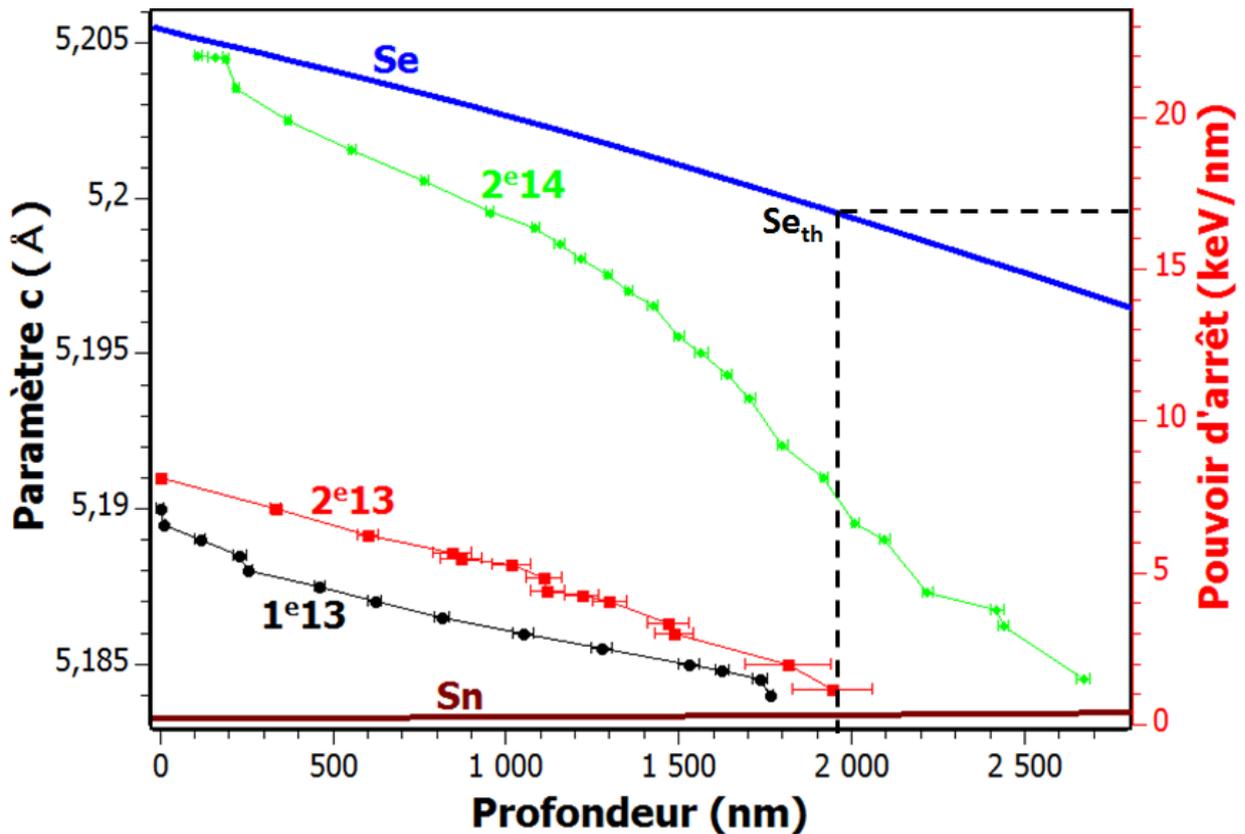
**Table 5.4.1** : Détails des différentes contributions composant le profil d'endommagement simulant la réflexion (0004) à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Chaque couche est ajustée selon un paramètre de maille  $c$  et une épaisseur.



**Figure 5.4.1** : Diffractogramme  $2\theta$ - $\omega$  de la réflexion (0004) à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. La courbe noire représente le diffractogramme brut et la simulation du profil est représentée par la courbe bleue.

L'évolution des paramètres  $c$  en fonction de la profondeur issus de la simulation est représentée sur la figure 5.4.2, pour plusieurs fluences. La courbe représentant la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> est décalée suivant l'axe des abscisses correspondant à la formation de la ZFE en surface d'une épaisseur d'environ 110 nm observé précédemment en MET. La ZFE n'étant pas totalement amorphe, le décalage suivant l'axe des abscisses reste pertinent vu que l'épaisseur de cette couche (relevée en MET) ne correspond pas à l'épaisseur du pic "max" (issue de la simulation). De plus, les évolutions du Se et du Sn en fonction de la profondeur sont aussi représentées afin de superposer et d'associer ces courbes aux évolutions du paramètre  $c$ .

De nombreuses informations peuvent être extraites de cette figure. Dans un premier temps, suivant l'hypothèse de départ, les évolutions de chaque fluence ont la même allure. De plus, il est clairement observé que le paramètre de maille  $c$  en surface augmente en fonction de la fluence : la valeur de ce paramètre est d'environ 5,191 Å pour la fluence  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, alors qu'elle atteint une valeur aux alentours de 5,205 Å pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.



**Figure 5.4.2 :** Simulation de l'évolution du paramètre de maille  $c$  en fonction de la profondeur dans le matériau, pour différentes fluences. Les fluences sont indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>. La courbe pour la fluence à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> est décalée selon l'axe des abscisses en prenant en compte l'épaisseur de la ZFE, observé en MET. Les évolutions du Se et du Sn en fonction de la profondeur sont aussi ajoutées afin de les associer aux résultats présentés.

D'autre part, il est remarqué que le nombre de contributions nécessaires à la simulation des diffractogrammes augmente en fonction de la fluence. En additionnant les différentes valeurs des épaisseurs de chaque couche endommagée, la profondeur endommagée totale dans le film peut être déduite. Pour la fluence de  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, la simulation indique une profondeur endommagée de l'ordre de 2700 nm. Il est important de souligner que malgré la difficulté pour ajuster les courbes brutes, cette simulation donne des résultats assez convaincants. En effet, les observations MET effectuées précédemment ont permis de mettre en évidence une profondeur présentant des zones désordonnées dans le film de l'ordre de  $2,8 \mu\text{m}$  pour cette fluence. Ces deux valeurs sont extrêmement proches. Ce genre de profil déterminé à l'aide d'une simulation a déjà été utilisé dans la littérature mais seulement à basse énergie et pour isoler un certain type de défaut (cf chapitre 2.3). Il est donc important de préciser que c'est la première fois qu'un profil concernant l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur pour une

irradiation à haute énergie et dans le domaine du recouvrement des traces a été établi.

Un premier bilan peut être réalisé sur le comportement du film GaN sous irradiation. En DRX, un gradient de déformation a été remarqué en fonction de la fluence où le paramètre de maille  $c$  est très fortement affecté contrairement au paramètre de maille  $a$  qui, quant à lui, varie très peu sous irradiation. De plus, la formation d'une ZFE a été relevée en surface à l'aide du MET. Cette couche dont l'épaisseur augmente avec la fluence se forme par accumulation de défauts. A l'aide des nombreux résultats énoncés précédemment, un profil d'endommagement en fonction de la profondeur a pu être déterminé. La simulation a montré que le paramètre de maille  $c$  en surface augmente avec la fluence. De plus, la profondeur endommagée augmente elle aussi en fonction de la fluence, avec des valeurs comparables à celles relevées à l'aide du MET.

Afin de compléter ces différents résultats, deux études supplémentaires sont réalisées par la suite. Il a été mis en évidence que le gonflement du film provoqué par l'extension de la maille selon  $c$  est surtout relié à l'évolution du Se, en sachant qu'à cette énergie d'irradiation, le rapport Se/Sn est très important. En revanche, en considérant les résultats précédents, la contribution du Sn n'est pas du tout à négliger. En effet, au delà de l'épaisseur correspondant au  $Se_{th}$  ( $\simeq 2 \mu\text{m}$ ), l'endommagement visible en MET ou sur la simulation provient d'un effet du Sn par la création de défauts ponctuels ou d'une migration des défauts créés par Se.

Par conséquent, une série d'échantillons irradiés de GaN sans substrat est analysée. En effet, la contribution du Sn pourra être plus visible puisque tout le parcours des ions et donc le pic d'implantation sera présent dans le GaN.

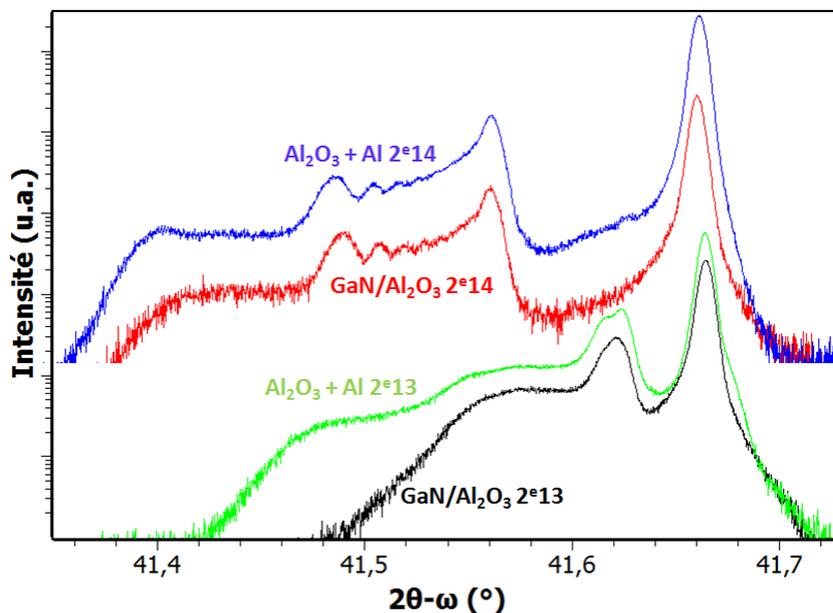
De plus, nous connaissons maintenant le comportement du substrat sous irradiation. Celui-ci peut possiblement avoir lui aussi un effet sur le comportement du GaN sous irradiation. Il va donc être intéressant d'observer si le film mince de GaN peut avoir un effet sur le substrat d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sous irradiation.

### 5.5 Possible effet du film mince GaN sur le substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sous irradiation

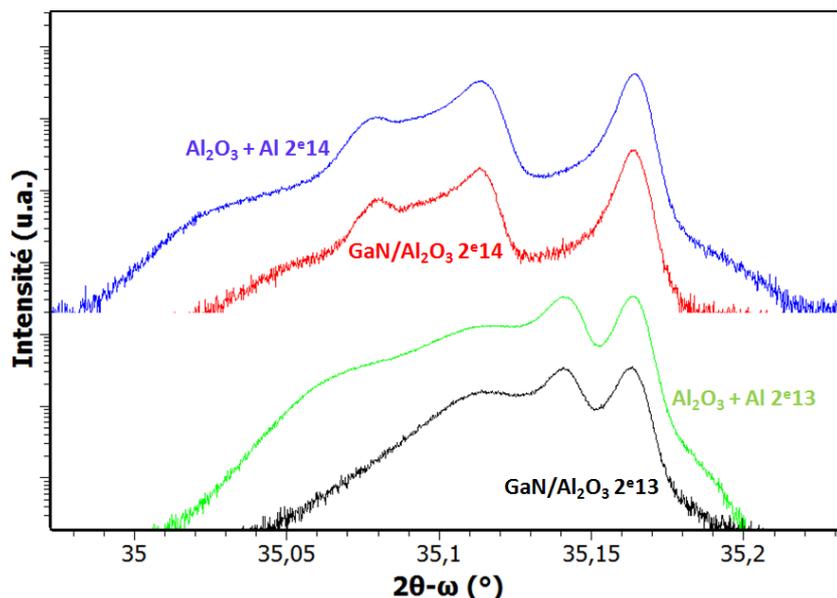
Il est bien connu qu'à cause des écarts de paramètres de maille et des coefficients d'expansion thermique, le substrat peut avoir un effet sur le film mince [92–96]. Très peu d'études ont été réalisées pour observer cet éventuel effet pour le cas du GaN sur l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avant et après irradiation. De plus, les seules études présentes dans la littérature concernent uniquement des irradiations à basse énergie [97]. Dans le cas d'échantillons non irradiés, il a été vu que le film mince n'a aucun effet sur le substrat. L'étude d'échantillons irradiés à haute énergie est

donc importante pour vérifier si des conclusions similaires peuvent être déduites des résultats obtenus.

Des essais ont été réalisés sur une série d'échantillon irradiés aux ions Xe 92 MeV pour plusieurs fluences ( $2 \times 10^{12}$ ,  $2 \times 10^{13}$  et  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>) afin d'isoler l'effet du film sur le substrat. Pour ce faire, une couche d'aluminium a été disposée sur les échantillons d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avant les expériences d'irradiation afin de simuler la couche de GaN. A l'aide du logiciel SRIM, des simulations sont réalisées afin d'établir l'épaisseur d'aluminium nécessaire à simuler la couche de 3,5  $\mu\text{m}$  de GaN. Elles ont démontré qu'il est nécessaire d'avoir une couche d'aluminium d'une épaisseur de 5,5  $\mu\text{m}$  pour simuler l'épaisseur du film mince de 3,5  $\mu\text{m}$  lors d'une irradiation aux ions Xe 92 MeV, ce qui signifie que les ions incidents perdront une énergie similaire dans 3,5  $\mu\text{m}$  de GaN que dans une épaisseur de 5,5  $\mu\text{m}$  d'aluminium. Ils pénètrent donc dans le substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une énergie similaire, le but étant de comparer cette série d'échantillon à celle de GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ceci va alors permettre de séparer l'effet de la croissance du film sur le substrat de l'effet de l'irradiation. Durant les expériences d'irradiation, les échantillons de GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une couche d'aluminium ont été irradiés le même jour, dans les mêmes conditions, aux mêmes fluences. Les figures 5.5.1 et 5.5.2 représentent les diffractogrammes  $2\theta$ - $\omega$  pour les réflexions (0006) et (10 $\bar{1}$ 4) respectivement, des échantillons de GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une couche d'aluminium irradiés à  $2 \times 10^{13}$  et à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.



**Figure 5.5.1 :** Comparaison de diffractogrammes en  $2\theta$ - $\omega$  pour la réflexion (0006) des échantillons de GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une couche d'aluminium, pour les fluences de  $2 \times 10^{13}$  et de  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

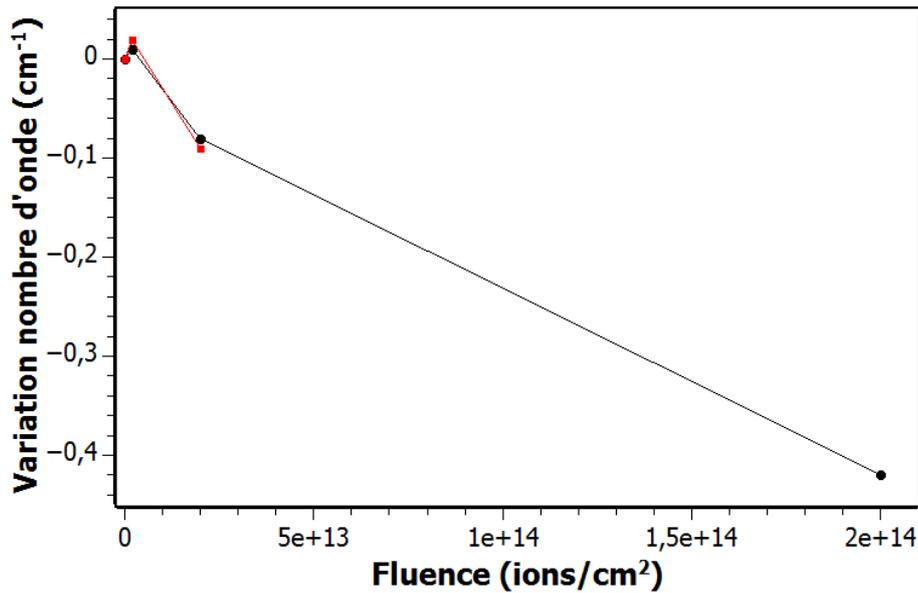


**Figure 5.5.2 :** Comparaison de diffractogrammes en  $2\theta-\omega$  pour la réflexion ( $10\bar{1}4$ ) des échantillons de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une couche d'aluminium, pour les fluences de  $2 \times 10^{13}$  et de  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Les diffractogrammes ont été manuellement décalés sur l'axe des ordonnées afin de séparer les deux fluences. Cependant, aucune modification n'a été réalisée pour deux échantillons d'une même fluence. Les intensités entre les échantillons restent alors comparables.

Ainsi, une plus faible intensité est obtenue pour les échantillons de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les deux réflexions pour chaque fluence. Ce résultat est assez attendu puisque la couche mince est présente sur le substrat et que les observations sont effectuées sur les réflexions de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le faisceau X doit alors traverser les 3,5 μm de la couche de GaN avant d'atteindre le substrat. De plus, des diffractogrammes  $2\theta-\omega$  similaires à ceux obtenus dans le chapitre 4, avec l'apparition des pics de diffraction caractéristiques, sont constatés. Aucune différence n'est observée entre les deux types d'échantillons que ce soit à  $2 \times 10^{13}$  ou à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> sur les deux réflexions.

Afin de compléter et de confirmer ces résultats obtenus en DRX, une étude en spectroscopie Raman est réalisée sur cette même série d'échantillons. Les échantillons de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une couche d'aluminium sont analysés dans les mêmes conditions que les études précédentes (faisceau laser vert, objectif x10). Une fois les spectres Raman obtenus, une étude particulière du mode A<sub>1g</sub> de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (situé aux alentours de 418 cm<sup>-1</sup>) est réalisée. La figure 5.5.3 présente l'évolution de la variation de la position du mode situé à 418 cm<sup>-1</sup>, relevé sur les différents spectres, en fonction de la fluence. Les variations de la position du mode sont calculées à partir de la différence entre la position relevée sur l'échantillon non irradié et celle des échantillons irradiés.



**Figure 5.5.3** : Variation de la position du mode à  $418 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la fluence pour les échantillons de  $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (en rouge) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une couche d'aluminium (en noir).

Étant donné l'absence des modes caractéristiques du  $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à la fluence de  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (à cause de la présence de nombreuses zones endommagées dans le film, vu précédemment), le calcul de la variation de la position du mode de vibration de cet échantillon n'a pas pu être effectué. Une évolution similaire entre les différents échantillons est observée en fonction de la fluence. De plus, les valeurs de variation sont assez identiques quelque soit la fluence. Il n'est donc observé aucune différence de déplacement du mode  $A_{1g}$  entre les échantillons de  $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une couche d'aluminium. Ces résultats obtenus à l'aide de la spectroscopie Raman confirment bien ceux obtenus en DRX. Les différentes observations mettent bien en évidence le fait que l'endommagement relevé sur les échantillons de  $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  précédemment provient bien de l'irradiation et non d'un effet couplé irradiation/épitaxie. Également, ces résultats amènent à dire que le film mince de  $\text{GaN}$  n'a aucun effet sur le substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous irradiation.

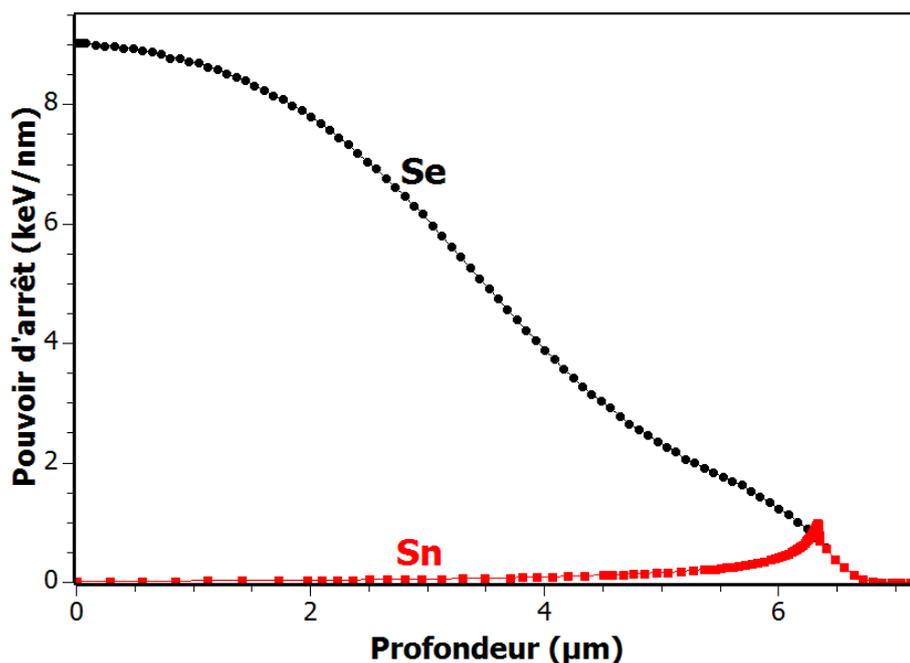
## 5.6 Visualisation de l'effet du pouvoir d'arrêt nucléaire

Lors de sa thèse, F. Moisy a caractérisé des échantillons de  $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  irradiés à différents ions à différentes énergies afin d'étudier l'effet du Se sur l'endommagement dans le film. Après une irradiation aux ions U 106 MeV ( $Se \simeq 24 \text{ keV/nm} > Se_{th}$ ), il a observé à l'aide de la DRX un étalement de la réflexion (0004), synonyme d'une extension de la maille selon l'axe

c (figure 5.6.2). Néanmoins, après une irradiation des échantillons aux ions Ar 35 MeV ( $Se \simeq 9 \text{ keV/nm} < Se_{th}$ ), aucun changement significatif n'est relevé en comparaison de l'échantillon non irradié. La conclusion de ces observations met en évidence que le désordre créé dans le film mince provient d'un effet du Se associé à la formation des traces ( $Se > Se_{th}$ ).

Pour notre étude, il va donc être nécessaire d'utiliser des échantillons de GaN dépourvus de substrat afin d'isoler les effets du Se et du Sn. En effet, l'effet du Se sera principalement visible sur les échantillons de GaN/ $Al_2O_3$  (cas des ions  $Se > Se_{th}$ ) alors qu'un effet couplé sera présent pour les échantillons de GaN sans substrat (présence pic d'implantation). Cependant, afin d'avoir une contribution plus visible du Sn dans les échantillons de GaN sans substrat, une irradiation des échantillons aux ions possédant un Se inférieur au  $Se_{th}$  peut être utilisée. C'est pourquoi une série composée d'échantillon de GaN/ $Al_2O_3$  et de GaN sans substrat irradié aux ions Ar 35 MeV pour une fluence de  $2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$  a été utilisée pour les mesures ( $Se \simeq 9 \text{ keV/nm} < Se_{th}$ ).

A l'aide du logiciel SRIM, les évolutions du Se et du Sn ainsi que le Rp des ions ont pu être déterminés dans des échantillons de GaN sans substrat pour une irradiation aux ions Ar 35 MeV (figure 5.6.1). La même simulation est réalisée dans le cas d'un échantillon de GaN/ $Al_2O_3$ .

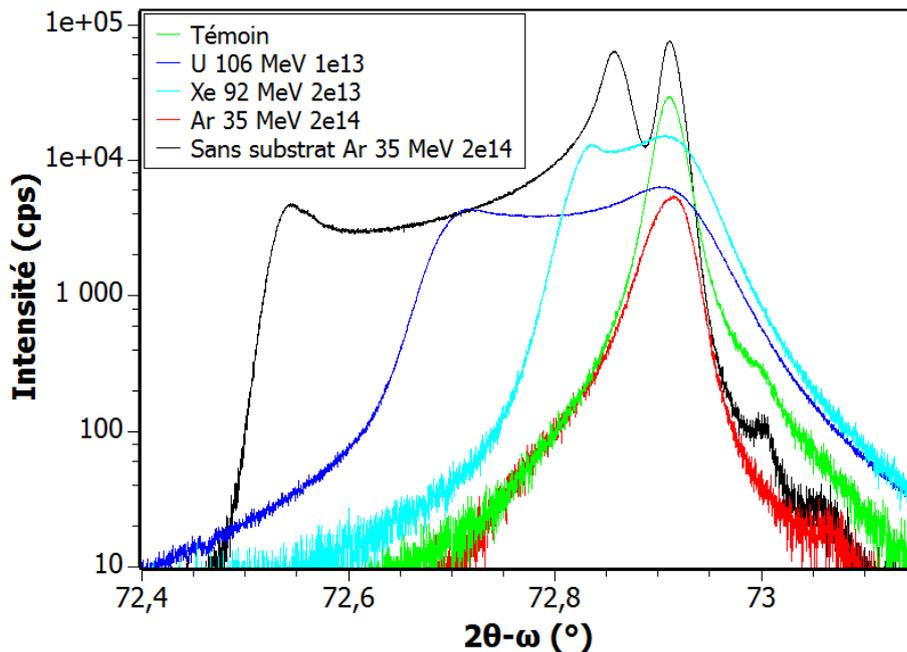


**Figure 5.6.1** : Évolution du Se et du Sn en fonction de la profondeur dans le cas des ions Ar 35 MeV dans du GaN sans substrat.

Il est observé que le Se ( $< Se_{th}$ ) reste important devant le Sn avec un pic d'implantation en fin de parcours. Un Rp assez similaire est estimé entre les deux types d'échantillons :  $7 \mu\text{m}$

pour l'échantillon GaN sans substrat et  $6,3 \mu\text{m}$  pour l'échantillon GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour ce dernier, les ions vont alors traverser entièrement le film mince pour s'arrêter dans le substrat (absence du pic d'implantation dans le film). Contrairement au film mince, l'échantillon de GaN sans substrat possède quant à lui le pic d'implantation des ions, traduisant un effet maximum du Sn.

Les premières analyses de la série d'échantillon sont réalisées à l'aide de la DRX. La figure 5.6.2 représente les diffractogrammes de la réflexion (0004) de l'échantillon GaN sans substrat et de l'échantillon GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiés aux ions Ar 35 MeV à la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. De plus, les diffractogrammes issus des résultats de F. Moisy et de la partie précédente représentant la même réflexion des échantillons irradiés aux ions U 106 MeV et Xe 92 MeV sont ajoutés. Les fluences ont été choisies afin d'obtenir le même nombre de dpa sur toute l'épaisseur du film (moyenne du nombre de dpa présent dans  $3,5 \mu\text{m}$  de GaN). Le diffractogramme de la réflexion (0004) de l'échantillon non irradié est aussi présent pour une meilleure visualisation de l'évolution de l'endommagement sous irradiation.



**Figure 5.6.2 :** Diffractogrammes de la réflexion (0004) pour les échantillons de GaN sans substrat et de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiés aux ions Ar 35 MeV à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. La réflexion des échantillons non irradiés et irradiés aux ions U 106 MeV à  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> et aux ions Xe 92 MeV à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> sont aussi ajoutés.

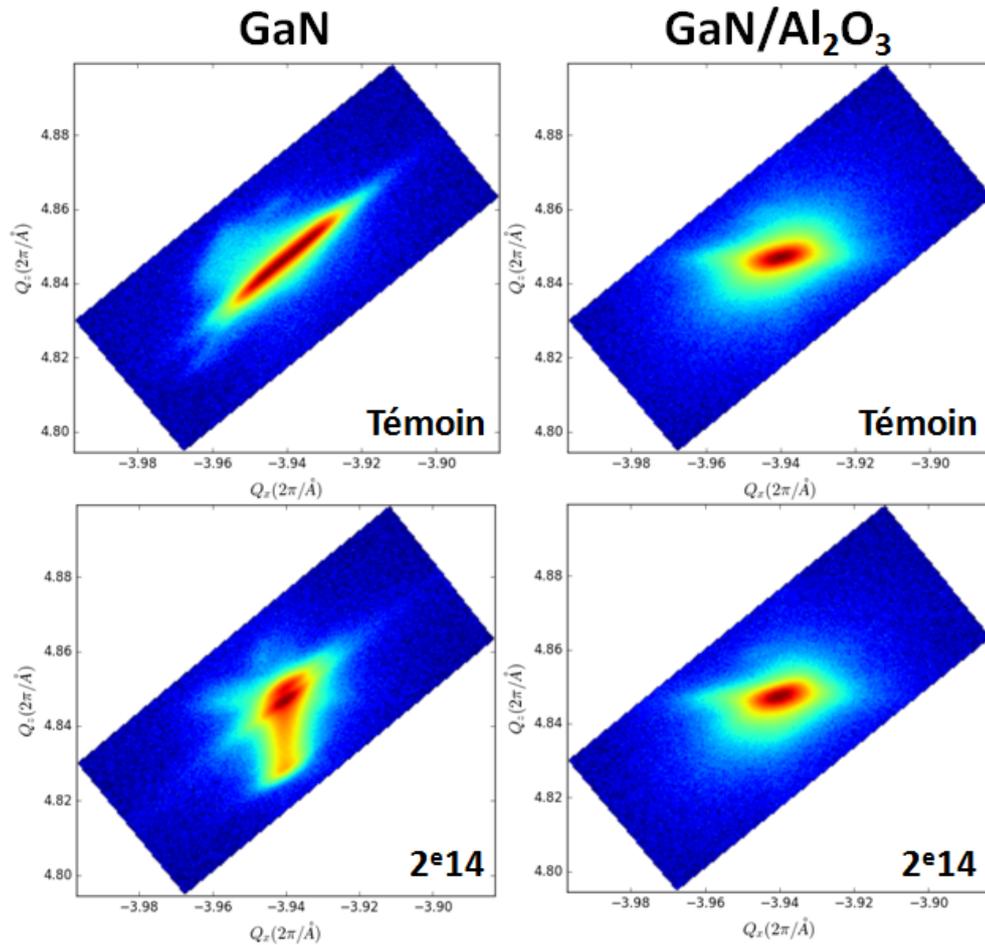
Concernant les échantillons de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiés aux ions U et Xe ( $S_e > S_{e_{th}}$ ), un étalement de la réflexion vers les plus bas angles est visible. Ce résultat a déjà été observé

précédemment et traduit une augmentation de l'endommagement au sein du matériau avec l'irradiation. Ceci provoque une extension de la maille selon l'axe  $c$  et donc du gonflement. De plus, pour un nombre assez similaire de dpa produit en moyenne sur l'épaisseur du film entre ces deux ions à ces fluences, un étalement un peu plus important est remarqué pour les ions U. Cette différence provient essentiellement de l'énergie plus importante et donc du  $Se$  plus grand des ions U par rapport aux ions Xe (déjà indiqué lors de la comparaison des valeurs de contraintes biaxiales dans la partie 5.2). Pour l'échantillon GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié aux ions Ar ( $Se < Se_{th}$ ), un pic de diffraction assez large centré aux alentours de 72,92° est constaté. Aucune modification significative n'est relevée sur la réflexion par comparaison à celle de l'échantillon non irradié.

Concernant la réflexion de l'échantillon GaN sans substrat irradié aux ions Ar ( $Se < Se_{th}$ ), un pic de diffraction plus intense et plus fin est observé pour la même position. Cependant, de nouveaux pics apparaissent (semblables à ceux déjà observés dans les chapitres précédents) composant un gradient de déformation qui s'étale vers les plus bas angles, synonyme d'un gonflement du matériau.

Des cartographies 2D de l'espace réciproque sont aussi effectuées à l'aide de la DRX sur les échantillons irradiés aux ions Ar 35 MeV pour la réflexion asymétrique (11 $\bar{2}$ 4(-)) (figure 5.6.3). De plus, l'épaisseur sondée par le faisceau X pour cette réflexion (11,2  $\mu$ m) est supérieure au Rp des ions.

Les échantillons non irradiés sont également représentés pour une meilleure comparaison avec les échantillons irradiés. Il apparaît sur les échantillons de GaN sans substrat une fine et très large réflexion pour l'échantillon non irradié. Après irradiation, il est possible de voir que la réflexion est beaucoup moins large et moins intense, résultat du désordre qui diminue le volume diffractant. La cartographie montre également un étalement de la réflexion qui progresse vers les plus faibles valeurs de Qz. Cela correspond à l'extension de la maille selon l'axe  $c$  (déjà observée précédemment). De plus, aucune modification n'est visible selon Qx et donc peu de variations selon l'axe  $a$  à cette fluence. Concernant les échantillons de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la figure présente une réflexion assez intense avec une zone aux contours bien arrondis pour l'échantillon non irradié. Après irradiation, une réflexion assez identique est observée, possédant des valeurs de Qz et Qx similaires à celles de l'échantillon témoin. Des résultats similaires aux diffractogrammes  $2\theta-\omega$  haute résolution sur la réflexion (0004) sont donc obtenus.



**Figure 5.6.3 :** Cartographies 2D de la réflexion  $(11\bar{2}4(-))$  pour les échantillons de GaN sans substrat et de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non irradiés et irradiés aux ions Ar 35 MeV pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Une étude est effectuée ensuite à l'aide de la spectroscopie Raman afin de compléter les résultats obtenus à l'aide de la DRX. Les mêmes configurations que pour les études précédentes sont utilisées (faisceau laser 532 nm et objectif x10), sondant le matériau aux alentours de 14  $\mu\text{m}$ , bien au-delà du Rp des ions. Des mesures sont alors réalisées sur les échantillons de GaN sans substrat et de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non irradiés et irradiés aux ions Ar 35 MeV à la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (figures 5.6.4 et 5.6.5 respectivement).

Sur la figure 5.6.4 concernant les échantillons GaN sans substrat, trois modes de vibrations sont visibles : 144 (E<sub>2</sub> low), 568 (E<sub>2</sub> high) et 734 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub> (LO)). A  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, aucune modification pour le fond continu n'est constatée mais une perte d'intensité des modes, plus visible pour le mode à 568 cm<sup>-1</sup> est présente. La perte d'intensité provient de la diminution du volume diffractant dans le matériau, provoquée par l'augmentation de l'endommagement.

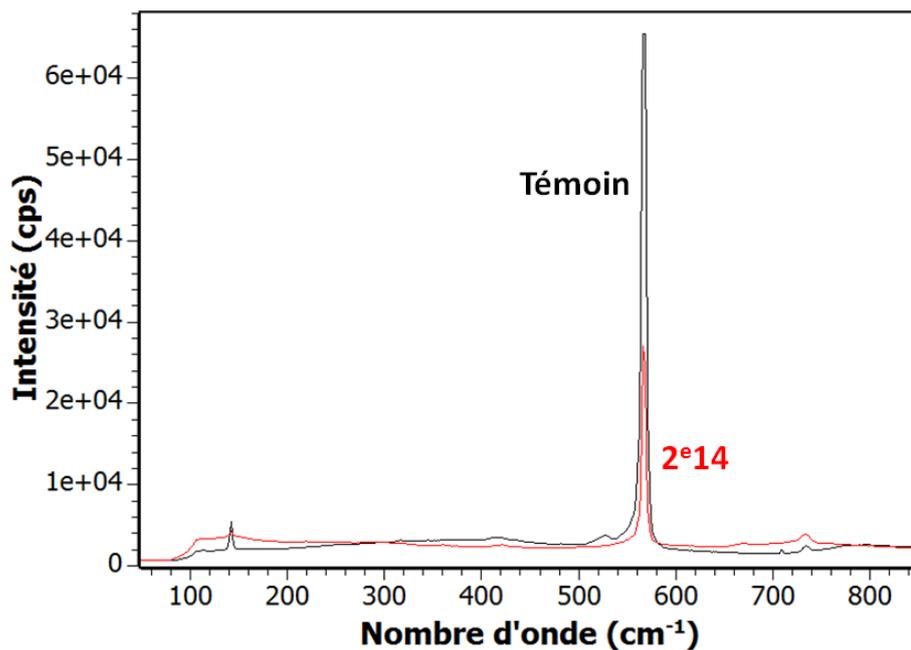


Figure 5.6.4 : Spectres Raman pour les échantillons de GaN sans substrat non irradiés et irradiés aux ions Ar 35 MeV à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

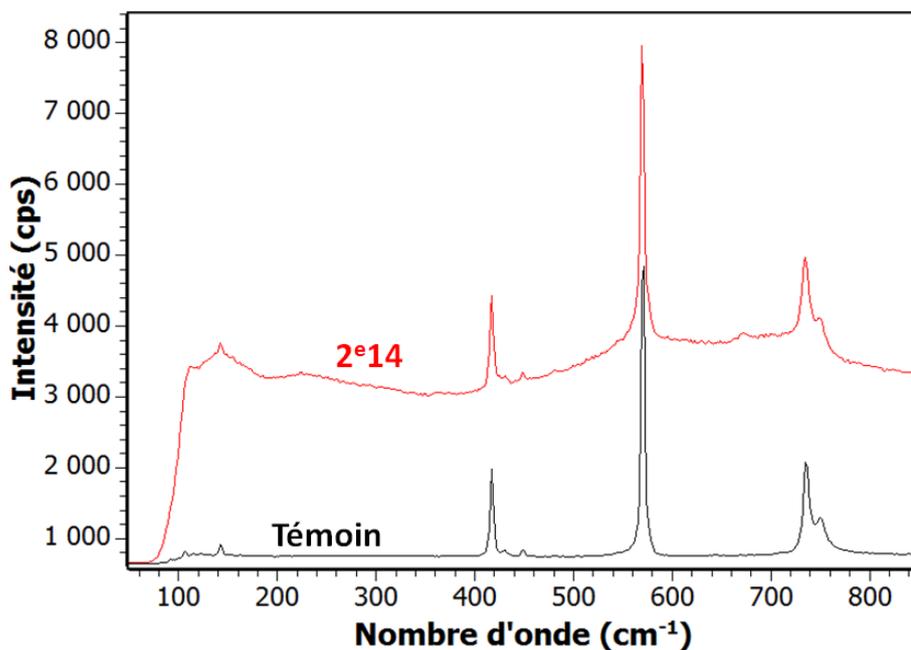


Figure 5.6.5 : Spectres Raman pour les échantillons de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non irradié et irradié aux ions Ar 35 MeV à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

La figure 5.6.5 concernant les échantillons de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente les trois mêmes modes de GaN observés sur la figure précédente ainsi que quatre modes de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 418 (A<sub>1g</sub>), 431 (E<sub>g</sub> ext), 449 (E<sub>g</sub> int) et 751 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub> int). Aucune modification de l'intensité relative des différents modes n'est relevée entre l'échantillon non irradié et celui irradié. De plus, à l'aide des différentes études réalisées en spectroscopie Raman, il est constaté une modification de l'intensité du fond continu lorsque le substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est présent. Cette observation confirme bien que ce résultat est relié à un phénomène de diffusion du laser dans le matériau (différence des indices de réfraction). Les mesures en spectroscopie Raman complètent et confirment ainsi les observations effectuées en DRX : l'endommagement provoqué par l'irradiation n'est visible que sur les échantillons de GaN sans substrat dans le cas d'une irradiation aux ions Ar 35 MeV.

En résumé, les résultats ont montré que la formation de l'endommagement du GaN est assez complexe. Tout d'abord, il est connu que le Se seuil de formation de traces dans le GaN est aux alentours de 17 keV/nm. En sachant que les ions Ar 35 MeV possèdent un Se d'entrée de 9 keV/nm, aucune trace n'est présente dans le film mince. Dans un film mince (cas ici de 3,5 μm donc absence du pic d'implantation), le Se provoque la formation de l'endommagement dans le matériau lorsque sa valeur est supérieure à celle du Se<sub>th</sub>. Si le Se < Se<sub>th</sub>, aucun désordre n'est relevé. Cependant, il a été observé dans un matériau de GaN sans substrat une présence de désordre après une irradiation avec des ions possédant un Se inférieur à Se<sub>th</sub>. L'endommagement présent ne provient donc pas d'un effet du Se. Par conséquent, l'origine de cet endommagement est expliquée par la présence du pic d'implantation (effet maximal du Sn) dans le matériau. Cet effet peut aussi être visible sur la figure 5.4.2, où des couches endommagées sont présentes au-delà de la profondeur correspondant au Se<sub>th</sub> pour la fluence de 2x10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup>. De plus, en comparant la réflexion (0004) de l'échantillon de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié aux ions 92 MeV et celui de GaN sans substrat irradié aux ions Ar 35 MeV pour une même fluence de 2x10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup>, le pourcentage de déformation relevé est plus important via l'effet du Sn (0,44% contre 0,32%). Ce calcul ne considère évidemment pas les différences sur les épaisseurs irradiées et sondées mais cela permet de se rendre compte de l'importance de la contribution du Sn. Les mécanismes de l'endommagement du GaN proviennent ainsi de l'association de l'effet du Se et de l'effet du Sn.

## 5.7 Conclusion

Afin de conclure sur ce chapitre concernant les modifications induites dans le film mince de GaN sous irradiation, de nombreux résultats ont été obtenus des différentes études effectuées. Premièrement, il a été observé que le comportement de ce matériau sous irradiation aux ions Xe 92 MeV est assez similaire à celui de l'α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, irradié aux mêmes ions à la même énergie. Un

gradient de déformation a été constaté en DRX, synonyme d'une extension de la maille selon l'axe  $c$ . Cependant, par comparaison aux évolutions observées pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les variations du paramètre de maille  $c$  sont beaucoup plus faibles pour le film GaN. Ce désordre provient de la formation des traces liée au Se lorsque sa valeur est supérieure au  $\text{Se}_{th} \simeq 17 \text{ keV/nm}$ . Ensuite, à haute fluence, une ZFE se forme en surface par accumulation de défauts dont l'épaisseur augmente avec la fluence. Contrairement à la couche amorphe qui se forme en surface de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la ZFE conserve une certaine structure cristalline malgré un fort endommagement. De plus, de l'endommagement a aussi été relevé en MET au delà de l'épaisseur correspondant au  $\text{Se}_{th} \simeq 2 \mu\text{m}$  à haute fluence (cf 5.1.1). Cette observation met en évidence que le désordre est induit par le Se ("black dots") mais aussi par la formation de défauts ponctuels par le Sn.

Un profil d'endommagement en fonction de la profondeur a pu être déterminé. Les différentes techniques ont conduit à établir l'hypothèse que la zone de déformation maximale se situe à la surface du matériau sous la ZFE. Cette ZFE n'étant pas amorphe, il a aussi été admis à l'aide des résultats obtenus en DRX, que le maximum de l'endommagement se trouve en dessous de cette ZFE. La croissance de celle-ci va ainsi décaler en profondeur ce maximum de déformation en fonction de la fluence avec l'augmentation de la profondeur endommagée. Également, le paramètre de maille  $c$  proche de la surface augmente avec la fluence. Par la suite, il serait intéressant d'étudier des échantillons à des fluences encore plus importantes afin d'observer la saturation de l'épaisseur de la ZFE qui devrait se situer aux alentours de  $2 \mu\text{m}$  pour un  $\text{Se}_{th}$  de  $17 \text{ keV/nm}$ .

L'étude concernant les échantillons de GaN sans substrat irradiés aux ions Ar 35 MeV ( $\text{Se} < \text{Se}_{th}$ ) a permis de mieux visualiser l'effet du Sn dans la formation du désordre. L'utilisation du matériau sous la forme d'un film mince (ici  $3,5 \mu\text{m}$ ) permet donc d'isoler l'effet du Se et du Sn. Ainsi, où l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  s'endommage principalement par effet du Se avec un possible effet du Sn en fin de parcours, le GaN s'endommage par l'association de l'effet du Se avec une contribution assez conséquente de l'effet du Sn.

Il serait intéressant par la suite d'étudier des échantillons sans substrat, cette fois irradiés à des ions de plus forte énergie (ions Xe 92 MeV par exemple), afin d'observer l'évolution de l'endommagement lorsque celui-ci dépend d'un effet du Se ( $> \text{Se}_{th}$ ) et du Sn. Aussi, le fait d'observer en MET les échantillons de GaN sans substrat irradiés aux ions Ar 35 MeV permettrait de voir si l'endommagement serait plus important au niveau du pic d'implantation en fin de parcours des ions.

D'autre part, des hypothèses ont été émises lors des différents calculs de contraintes dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et ensuite dans le GaN dans les parties précédentes. Les constantes élastiques ainsi que le module d'Young ont été gardés comme invariants sous irradiation. Le prochain chapitre porte sur l'étude de la nanoindentation de ces deux matériaux afin d'observer l'évolution de ces paramètres sous irradiation en fonction de la fluence.

# Évolution des propriétés mécaniques sous irradiation

# 6

## Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>133</b>
<b>6.2</b>	<b>Évolution des paramètres mécaniques dans le GaN</b>	<b>134</b>
<b>6.3</b>	<b>Évolution des paramètres mécaniques dans l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>147</b>
<b>6.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>154</b>

---

## 6.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le GaN subissaient de nombreuses modifications structurales sous irradiation aux ions de fortes énergies. Un profil de l'endommagement en fonction de la profondeur a été établi. D'autre part, nous avons estimé les contraintes induites par ces modifications.

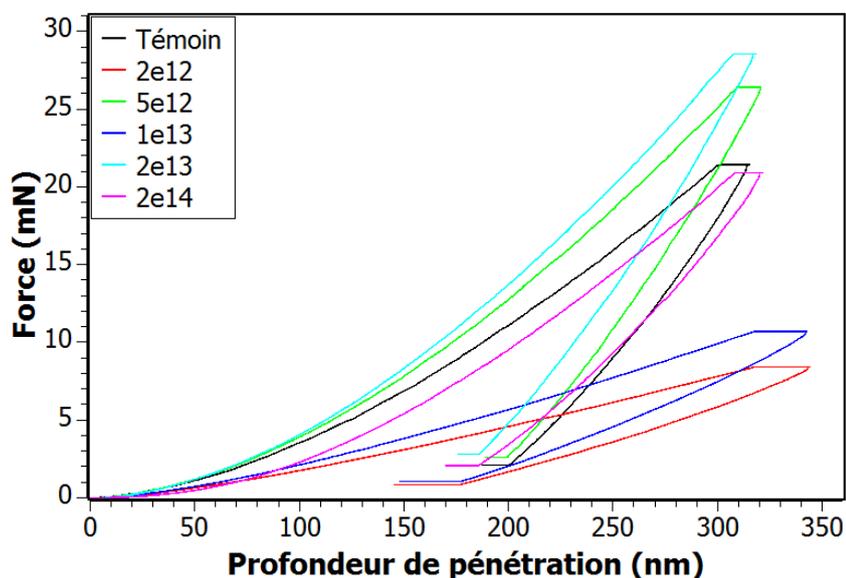
Dans le calcul de ces contraintes, l'hypothèse que les constantes élastiques ainsi que le module d'Young sont gardés invariants sous irradiation a été faite. Il est donc intéressant et nécessaire de s'intéresser à l'évolution de ces paramètres en fonction de la fluence. La nanoindentation va ainsi nous permettre d'obtenir des informations afin d'estimer l'évolution de ces paramètres sous irradiation. De plus, nous avons montré que l'endommagement était maximal en surface (pouvoir d'arrêt électronique important). Afin d'estimer l'effet des modifications structurales sur les propriétés mécaniques de la couche mince et du substrat, la nanoindentation reste une des seules techniques permettant de sonder les propriétés mécaniques de la couche endommagée seule.

Lors de cette thèse, l'étude des paramètres mécaniques sous irradiation a été commencée sur ces deux matériaux par nanoindentation. Il a été mis en évidence des évolutions des paramètres mécaniques en fonction de la fluence mais beaucoup de travail reste encore à fournir pour comprendre les évolutions et corrélés les résultats aux effets d'irradiation sur la microstructure.

## 6.2 Évolution des paramètres mécaniques dans le GaN

Dans un premier temps, l'étude va porter sur le comportement du film mince de GaN avant et après irradiation. Les mesures de nanoindentation sont effectuées sur la même série d'échantillons irradiés aux ions Xe 92 MeV, étudiés dans les chapitres précédents.

Lors d'un essai de nanoindentation, la pointe de l'indenteur pénètre la surface du matériau jusqu'à atteindre la profondeur fixée. Une fois la profondeur atteinte, la pointe s'extrait de l'échantillon. Le matériau accomode alors élastiquement la déformation créée par la pointe jusqu'à une certaine profondeur, qui dépend de ces propriétés élastiques, pour ensuite se déformer plastiquement. La figure 6.2.1 présente des courbes typiques de charge-décharge et met en évidence l'évolution de la force appliquée par l'indenteur en fonction de la profondeur indentée (ici jusqu'à 300 nm) pour différentes fluences. Il est connu et démontré que les paramètres mécaniques d'un film mince mesurés par nanoindentation sont susceptibles d'être affectés par les caractéristiques mécaniques du substrat dès une indentation supérieure à 10% de l'épaisseur totale du film. En se fixant à une profondeur maximale de 300 nm, nous restons ici à une profondeur inférieure à 10% de l'épaisseur totale du film de GaN et les mesures ne devraient ainsi pas être affectées par la réaction du substrat. Pour chaque échantillon, les valeurs des paramètres mécaniques correspondent à la moyenne des résultats sur les 9 indents de la matrice de mesure (3x3).

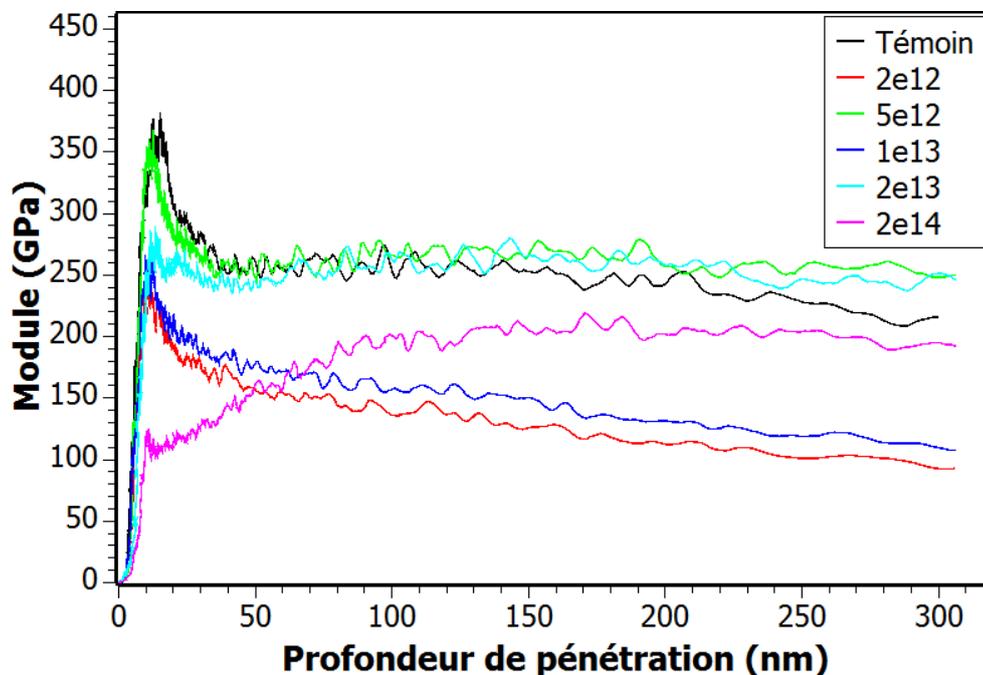


**Figure 6.2.1 :** Courbes de chargement et de déchargement des essais de nanoindentation effectués à une profondeur maximale de 300 nm sur les échantillons de GaN avant et après irradiation à plusieurs fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>.

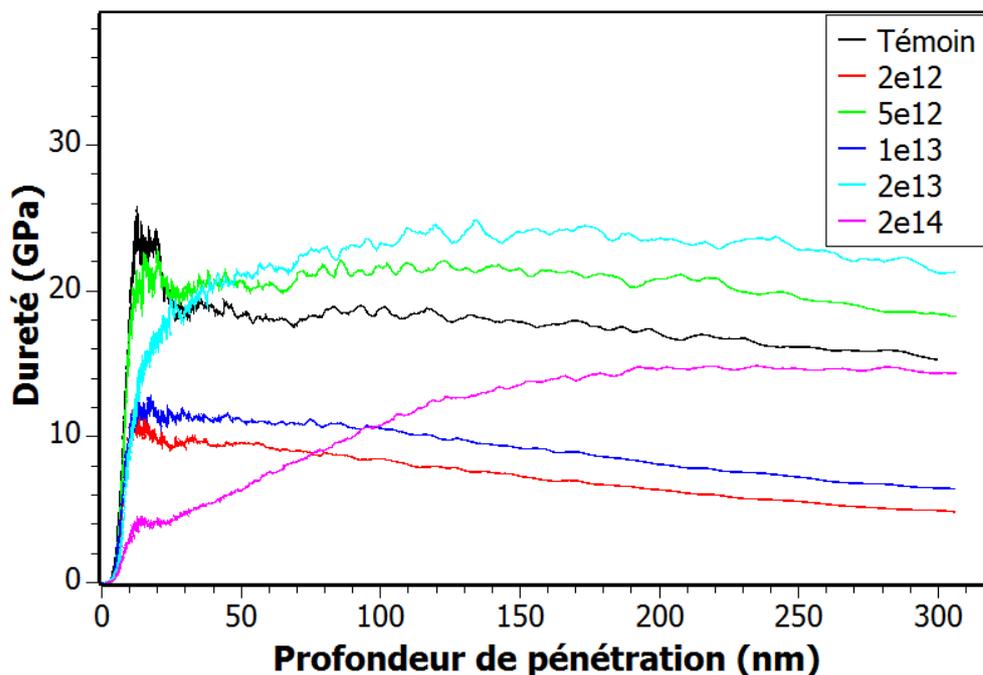
Sur la figure 6.2.1, de nombreuses fluctuations des courbes selon la fluence sont observées. Un comportement non monotone en fonction de la fluence est remarqué. De plus, différents paramètres, directement reliés aux propriétés mécaniques du matériau, varient : la force appliquée et la valeur de profondeur du déplacement résiduel lors du retrait de la pointe. D'autre part, la boucle d'hystérésis observée entre les courbes de charge et de décharge, qui correspond à la dissipation de l'énergie plastique du matériau lors des essais, évolue avec la fluence.

A partir des différentes courbes de chargement, les valeurs de module et de dureté peuvent être calculées à l'aide des relations énoncées dans la partie 3.2.2 (méthode d'Oliver et Pharr). Les figures 6.2.2 et 6.2.3 représentent l'évolution de ces valeurs de module et de dureté respectivement pour les différentes fluences en fonction de la profondeur indentée.

Les variations des valeurs de module ou de dureté sont assez similaires : elles augmentent jusqu'à une profondeur d'environ 20 nm pour ensuite diminuer et atteindre une valeur relativement constante. Cette augmentation en surface est typique des essais de nanoindentation [98], provoquée par un effet de surface (interaction électrostatique entre la pointe et la surface de l'échantillon). La microstructure évoluant lentement sous la surface (dans les premières centaines de nanomètres) au regard de l'évolution du paramètre  $c$  avec la profondeur, il est cohérent de tendre vers une valeur constante (ou évoluant très peu).



**Figure 6.2.2 :** Évolution des valeurs du module en fonction de la profondeur de pénétration à différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>.

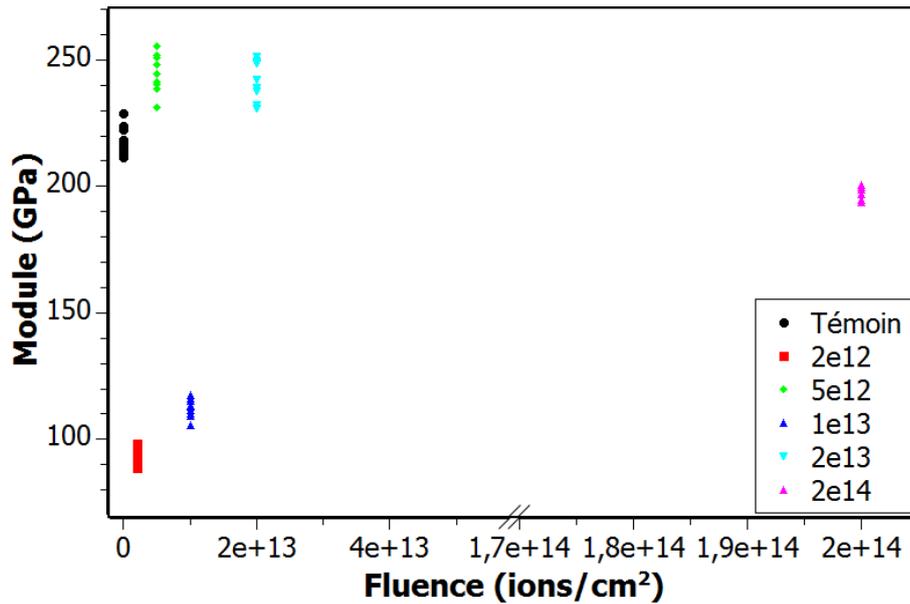


**Figure 6.2.3** : Évolution des valeurs de la dureté en fonction de la profondeur de pénétration à différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>.

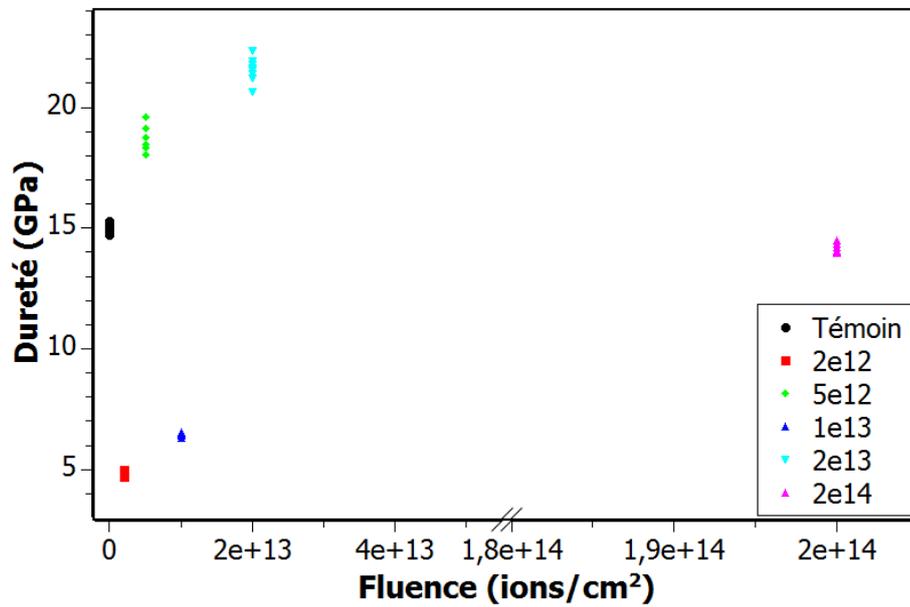
Pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, il est remarqué une évolution possédant des faibles valeurs en surface qui augmentent avec la profondeur. Cela peut être corrélé à la formation de la ZFE en surface.

D'autre part, les mesures de dureté, contrairement à celles du module d'élasticité, sont dépendantes de l'orientation cristallographique du matériau et du nombre de plans de glissement susceptibles d'être activés lors de la pénétration de la pointe. L'activation des plans de glissement dépend des facteurs de Schmidt, reflétant la force nécessaire à l'activation d'un système de glissement suivant le plan et la direction concernés. La formation de défauts ponctuels ou de défauts étendus peut induire un durcissement par un blocage des dislocations, comme cela a été relevé dans la littérature pour le cas des basses énergies [98,99]. D'un autre côté, la diminution des valeurs de module et de dureté avec la fluence peut être liée à la présence d'un désordre important (ZFE en surface) pour les hautes fluences, observé dans le chapitre précédent.

Il va maintenant être intéressant d'étudier l'évolution de ces valeurs mais à une profondeur bien spécifique. Les figures 6.2.4 et 6.2.5 montrent l'évolution des valeurs de module et de dureté respectivement en fonction de la fluence avant et après irradiation à une profondeur de 300 nm. Les 9 valeurs des indents composant la matrice de mesure sont représentées afin d'observer les fluctuations possibles des valeurs pour chaque fluence. L'axe des abscisses (fluence) est brisé pour une meilleure visualisation de l'évolution des différentes valeurs.



**Figure 6.2.4 :** Dispersion des valeurs de module pour les 9 indents de chaque matrice de mesure à une profondeur de 300 nm des échantillons de GaN nanoindentés avant et après irradiation en fonction de la fluence.



**Figure 6.2.5 :** Dispersion des valeurs de dureté pour les 9 indents de chaque matrice de mesure à une profondeur de 300 nm des échantillons de GaN nanoindentés avant et après irradiation en fonction de la fluence.

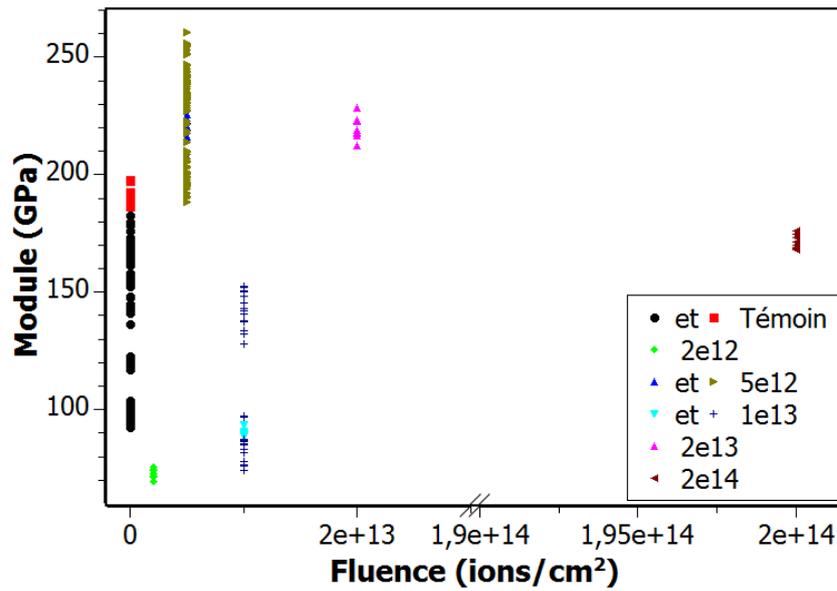
Il est observé sur ces figures une évolution identique des valeurs de module et de dureté. Les figures permettent aussi de mettre en évidence la sensibilité de la technique par rapport aux fluctuations de surface des échantillons, avec la présence d'une variation des valeurs obtenues sur une matrice de 3x3 indents, pour un même échantillon.

Il est remarqué une évolution non monotone du module et de la dureté en fonction de la fluence. Cette différence de comportement du matériau irradié en fonction de la fluence, étant donné qu'il n'y a pas de variation continue avec la fluence, est appelée par la suite le phénomène de "dents de scie". Les résultats obtenus pour les matrices réalisées aux autres profondeurs (100, 200, 500 nm, 1 et 2  $\mu\text{m}$ ) confirment également ce comportement en "dents de scie".

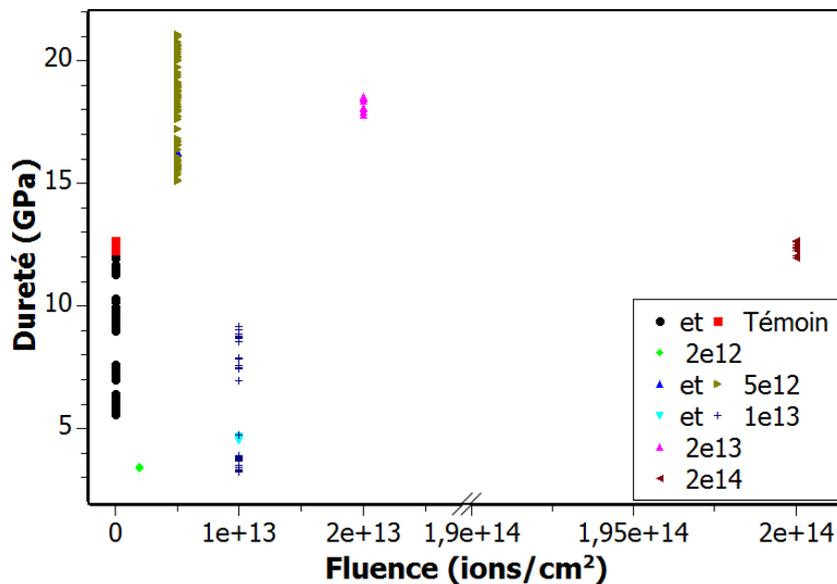
Dans un premier temps, il a été vérifié que le comportement en "dents de scie" n'était pas un artefact de mesure lié à une barre d'erreur très importante ou un problème d'échantillon. Des mesures ont été effectuées sur une autre série de GaN irradié aux ions U 109 MeV. Même si le nombre d'échantillons irradiés à plusieurs fluences était faible, l'évolution obtenue n'était pas monotone avec la fluence.

Dans un second temps, afin de vérifier que les fluctuations des différentes valeurs en "dents de scie" proviennent bien d'un effet de l'irradiation aux ions et non d'un problème d'homogénéité des échantillons ou de précision des mesures, d'autres tests ont été réalisés. Dix matrices de 9 indents ont été réalisées en différentes zones couvrant toute la surface de l'échantillon. Trois échantillons ont été choisis spécifiquement pour ces essais : l'échantillon non irradié et ceux irradiés à  $5 \times 10^{12}$  et  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, ces deux fluences ayant été choisies puisqu'elles conduisent aux valeurs de dureté et de module les plus élevées et les plus faibles. De plus, les matrices d'indents ont été réalisées à des profondeurs de 500 nm afin de faciliter l'observation des indents résiduels en surface du matériau (empreintes plus grandes à cette profondeur et donc observables avec des moyens classiques de microscopie optique). Les figures 6.2.6 et 6.2.7 représentent l'évolution des valeurs du module et de la dureté respectivement, en fonction de la fluence. Les valeurs correspondant à chaque indent de ces 10 matrices supplémentaires sont superposées aux valeurs obtenues initialement lors des premières mesures pour des matrices d'indent de 300 nm de profondeur.

L'étalement des valeurs de chacune des mesures pour chaque fluence provoque une atténuation du phénomène de "dents de scie". Cependant, aucun chevauchement des valeurs n'est observé entre les valeurs extrêmes pour les fluences de  $5 \times 10^{12}$  et  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Ce résultat tend donc à confirmer les premières observations, à savoir une variation non linéaire du comportement mécanique du matériau sous irradiation aux ions en fonction de la fluence.



**Figure 6.2.6 :** Évolution des valeurs de module pour des essais à une profondeur maximale de 500 nm en fonction de la fluence. Les valeurs de chaque indente des 10 matrices pour l'échantillon non irradié et ceux irradiés à  $5 \times 10^{12}$  et  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> sont superposées aux valeurs obtenues initialement pour des matrices à des profondeurs maximales de 300 nm.

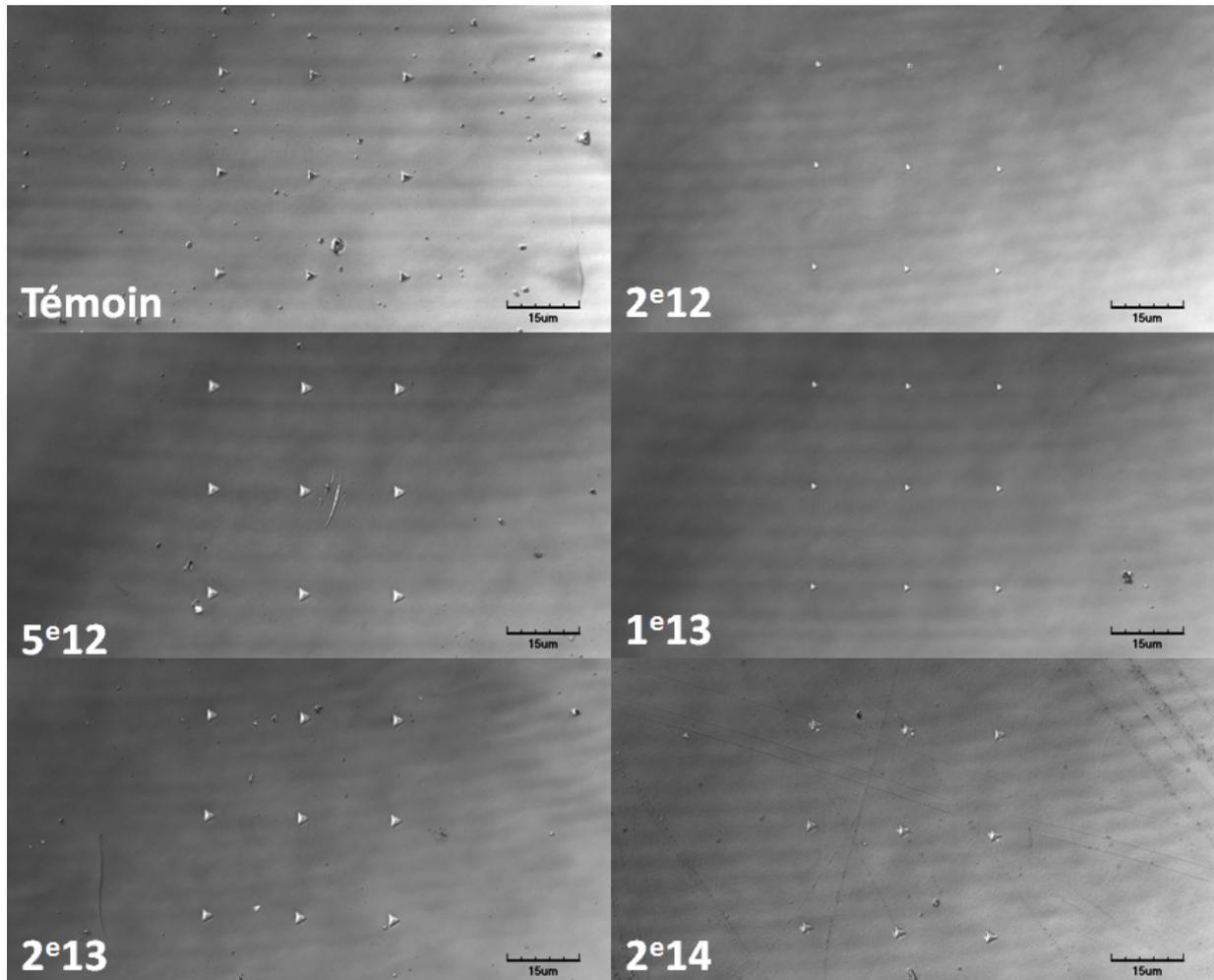


**Figure 6.2.7 :** Évolution des valeurs de dureté pour des essais à une profondeur maximale de 500 nm en fonction de la fluence. Les valeurs de chaque indente des 10 matrices pour l'échantillon non irradié et ceux irradiés à  $5 \times 10^{12}$  et  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> sont superposées aux valeurs obtenues initialement pour des matrices à des profondeurs maximales de 300 nm.

De plus, il a été vu précédemment que l'aire de l'empreinte résiduelle après indentation est un paramètre important pour le calcul des paramètres mécaniques du matériau. Une erreur sur la mesure de l'aire de contact peut conduire à une erreur très importante sur les paramètres mécaniques calculés. Or, l'aire de contact est calculée en considérant la profondeur de pénétration et la forme exacte de l'indenteur dans le cas d'un matériau modèle. Des phénomènes de création de bourrelets en périphérie de l'empreinte ou au contraire d'effondrement (appelé "pile-up" et "sink-in" respectivement) conduisent à une mauvaise évaluation de l'aire de contact et donc à des erreurs importantes dans les calculs de dureté et de module. Ainsi, une observation des empreintes résiduelles après indentation permet de s'assurer de la forme des empreintes et d'apporter une correction éventuelle lors du calcul des paramètres mécaniques. Les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope confocal (figure 6.2.8) afin d'observer les différentes matrices d'empreintes résiduelles et les effets provoqués aux alentours de celles-ci. Le microscope confocal est un microscope optique, utilisant un faisceau laser comme source de lumière, permettant une visualisation des empreintes résiduelles en profondeur mais aussi de la surface des échantillons.

Ces clichés montrent les empreintes résiduelles de matrices de 9 indents pour des essais réalisés à des profondeurs de 500 nm et non de 300 nm comme présenté précédemment, ceci pour une meilleure visualisation des empreintes (les observations ont été effectuées pour des matrices de 300 nm, 500 nm, 1 et 2  $\mu\text{m}$  avec des résultats identiques).

Les observations réalisées au microscope confocal confirment le comportement non monotone des paramètres mécaniques du matériau en fonction de la fluence. En effet, ce phénomène se traduit par des fluctuations de la taille et de la forme des empreintes résiduelles avec la fluence. Une taille assez identique des indents est relevée pour les échantillons témoin,  $5 \times 10^{12}$ ,  $2 \times 10^{13}$  et  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, échantillons possédant des valeurs de dureté et de module assez proches. Les empreintes possèdent une forme triangulaire avec des contours bien nets. Concernant les échantillons irradiés à  $2 \times 10^{12}$  et  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> (échantillons possédant des valeurs de dureté et de module similaires), une taille plus faible des empreintes est constatée, accompagnée d'une forme plus arrondie des contours. Pour un matériau moins "dur", des indents résiduels plus grands sont attendus. Cependant, les empreintes résiduelles observées ici sont plus petites. Ce résultat peut être expliqué par un retour visco-élastique plus important ou bien par la formation de bourrelets autour des empreintes, qui fausse le calcul des valeurs de dureté et de module. En effet, la formation de bourrelets semble plus importante pour les deux fluences avec des valeurs de dureté faibles. Il est donc possible que les mesures aient été faussées par une mauvaise estimation de l'aire de contact. Par contre, il est clairement observé une évolution en "dents de scie" de la taille et de la forme des indents résiduels. Ceci met en évidence que l'effet de l'irradiation sur les propriétés mécaniques n'est pas un phénomène simple (plusieurs stades ou plusieurs phénomènes avec des cinétiques différentes en fonction de la fluence).

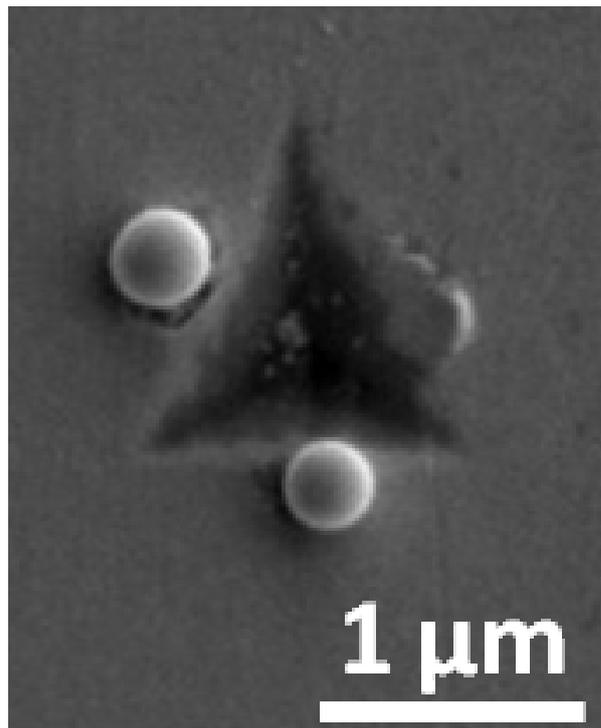


**Figure 6.2.8** : Clichés de microscopie confocale des échantillons de GaN nanoindentés à une profondeur de 500 nm avant et après irradiation à plusieurs fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>.

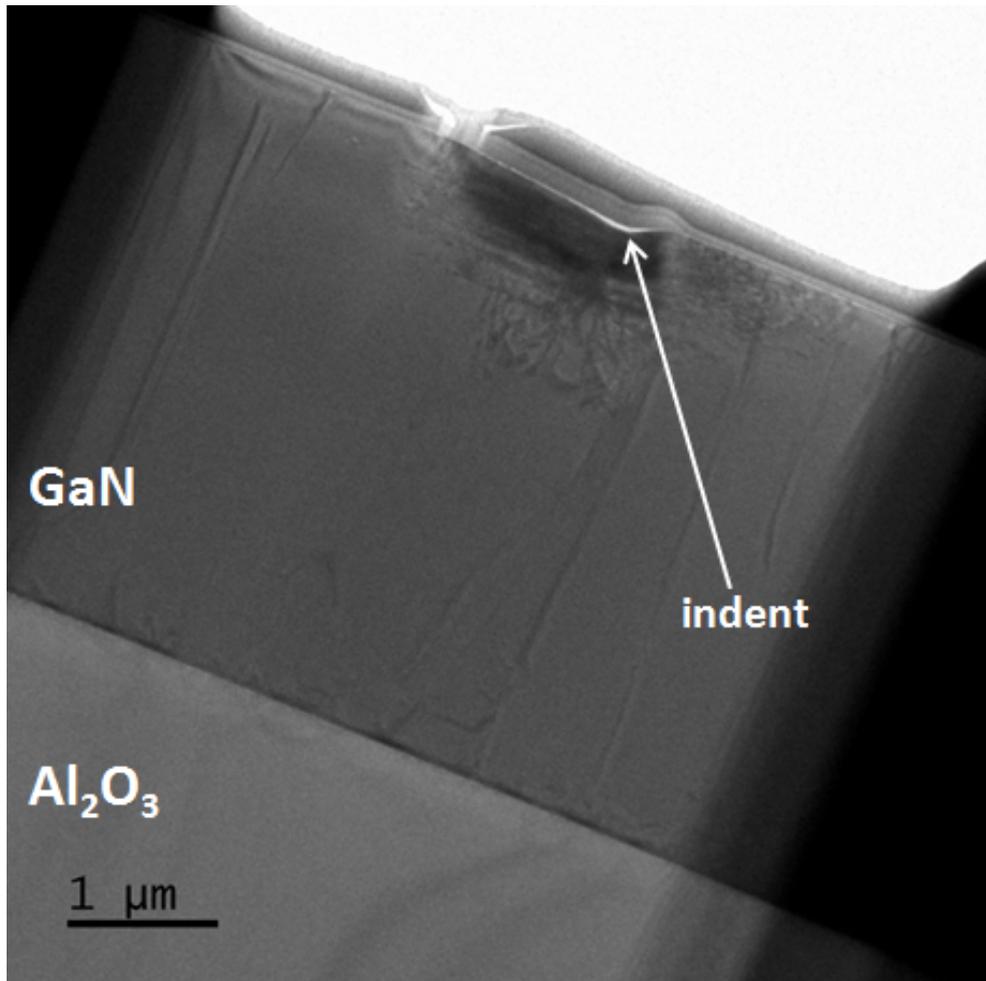
De plus, il est remarqué la formation de petites sphères autour des indents pour l'échantillon irradié à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (figure 6.2.9). Ces sphères proviennent bien de la nanoindentation puisqu'elles ne sont présentes qu'aux alentours des empreintes résiduelles et non sur toute la surface de l'échantillon. Elles peuvent être expliquées par une "remontée" de la matière, lorsque la pointe de l'indenteur pénètre dans le film. Cependant, ce genre de phénomène n'a, à notre connaissance, jamais été reporté dans la littérature.

Afin de mieux comprendre les variations des propriétés mécaniques en fonction de la fluence, des lames MET ont été réalisées au centre des indents, correspondant à la zone indentée la plus profonde. La figure 6.2.10 représente une image MET sur une empreinte résiduelle après une indentation à une profondeur de 300 nm de l'échantillon non irradié du GaN.

Les couches de GaN de  $3,5 \mu\text{m}$  (grise foncée) et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (grise claire) sont clairement identifiées sur cette figure avec une ligne noire assez épaisse parallèle à la surface, correspondant à l'interface des deux matériaux. Les différentes couches présentes en surface, au dessus de l'empreinte, sont des couches de platine et de carbone, déposées afin de protéger l'empreinte lors de la fabrication de la lame. La présence de dislocations natives est observée dans le film de GaN (lignes noires perpendiculaires à la surface), apparues lors de la croissance. La zone la plus profonde de l'empreinte apparaît sous forme d'une région plus claire (blanche). Une partie endommagée étendue sous toute l'empreinte est mise en évidence (zone noire), avec une profondeur de l'ordre du micron au sein du matériau. Cela confirme ainsi qu'avec ces profondeurs de pénétration, les résultats des essais d'indentation n'ont pas été influencés par la réaction du substrat. Cette zone fortement endommagée peut être composée de différents types de défauts étendus, tels que des dislocations possédant différents systèmes de glissement.



**Figure 6.2.9** : Clichés de microscopie confocale de l'échantillon de GaN nanoindentés après irradiation à  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. La figure représente un zoom d'une empreinte résiduelle d'un essai d'indentation à une profondeur de 500 nm.

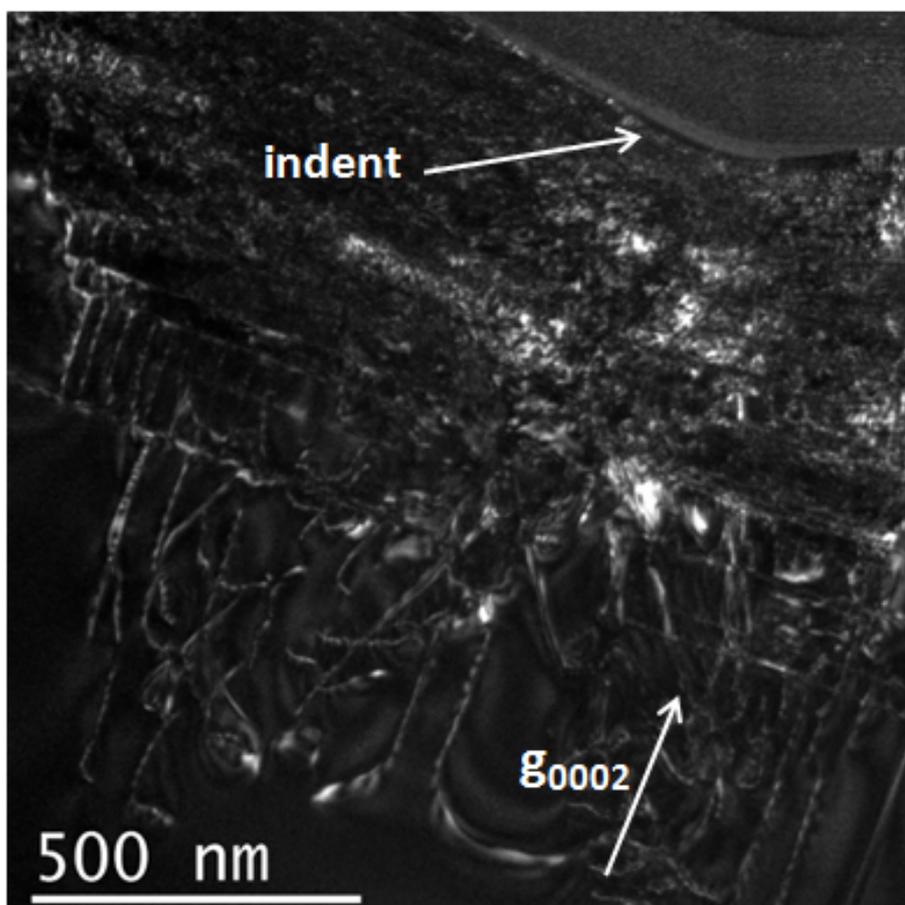


**Figure 6.2.10** : Cliché MET d'une empreinte résiduelle après une indentation à une profondeur maximale de 300 nm de l'échantillon non irradié de GaN.

Afin de mieux visualiser cette zone endommagée sous l'empreinte résiduelle et de comprendre les différents mécanismes d'endommagement activés au cours de l'indentation, une image à plus fort grossissement a été réalisée (figure 6.2.11).

La zone la plus profonde de l'empreinte est toujours visible en surface (haut de l'image), indiquée par une flèche blanche. La zone désordonnée observée sous l'empreinte possède des contrastes sombres et clairs avec des lignes plus claires relevées dans différentes directions. Il apparaît clairement ici qu'au moins deux types de plans de glissement sont présents et sont à l'origine du mouvement des dislocations au sein de la couche mince : le système basal, qui comporte les plans parallèles à la surface, et le système pyramidal ou prismatique. Ce phénomène a déjà été relaté dans la littérature par plusieurs auteurs ayant observé que le mécanisme provoquant l'endommagement dans le film provient de la propagation des dislocations suivant

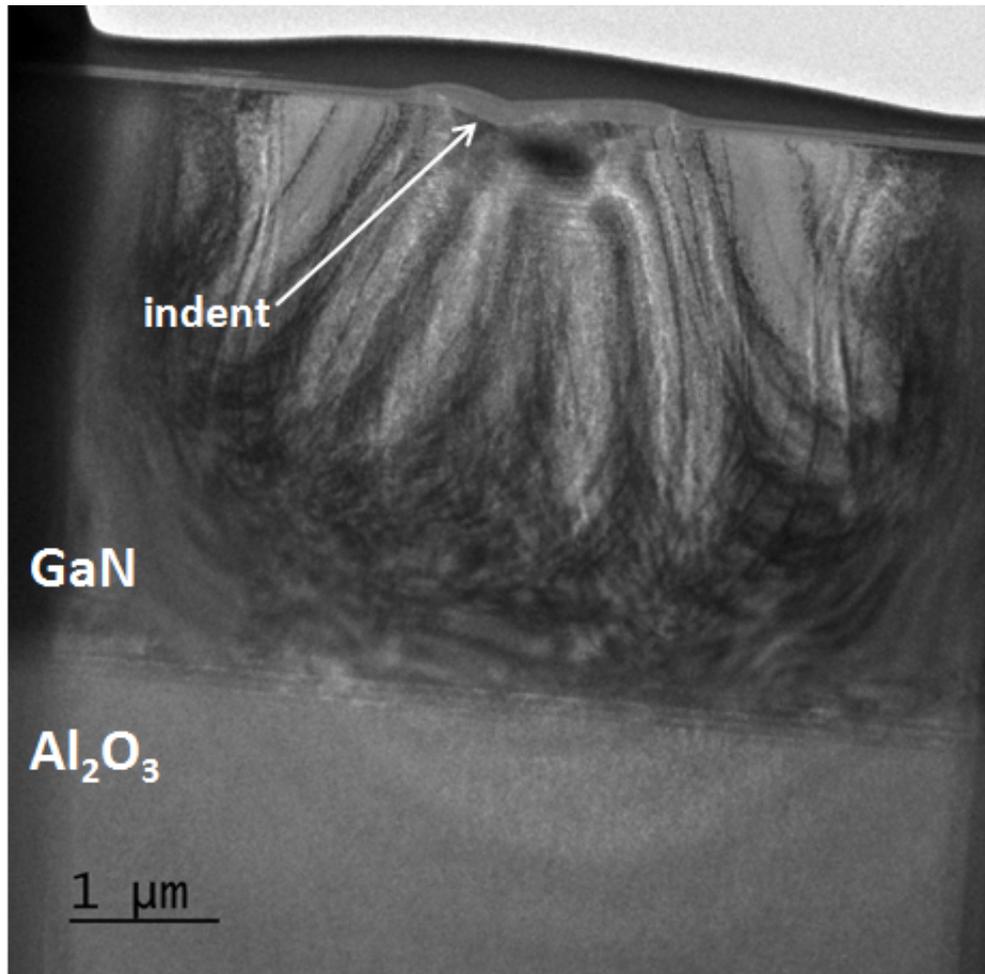
les plans basaux et pyramidaux avec une zone de compression sous l'empreinte [100–104].



**Figure 6.2.11** : Cliché MET d'une empreinte de l'échantillon non irradié du GaN témoin après une indentation à une profondeur maximale de 300 nm.

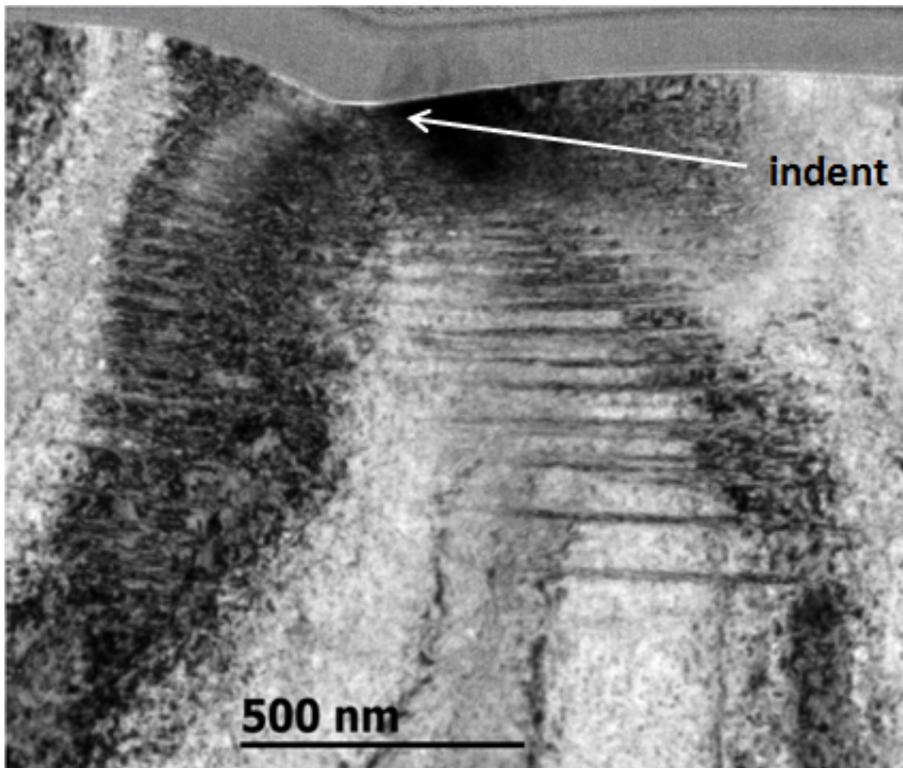
La figure 6.2.12 est une image MET d'une lame sur une empreinte résiduelle pour une indentation à une profondeur de 300 nm effectuée sur l'échantillon du GaN irradié à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Comme pour l'échantillon non irradié, les couches de GaN et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont clairement identifiées. L'empreinte est visualisée par une cavité au niveau de la surface. Les différentes couches de platine et de carbone sont aussi observées. Des variations de luminosité sont relevées dans l'épaisseur du film, jusqu'à l'interface avec l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Elles sont provoquées par de fortes contraintes, qui ont déformé la lame. Une zone fortement endommagée est ici encore observée sous l'empreinte. Cependant, il est assez difficile de décrire précisément le comportement du matériau localement au niveau de l'empreinte. Comme précédemment, un zoom à plus haute résolution est alors réalisé sous l'indent de façon à mieux visualiser cette zone (figure 6.2.13).



**Figure 6.2.12** : Cliché MET d'une empreinte résiduelle après une indentation à une profondeur maximale de 300 nm de l'échantillon de GaN irradié à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>.

La zone la plus profonde de l'empreinte est toujours visible en surface (haut de l'image, zone plus claire indiquée par une flèche blanche sur la figure). Une zone de contraste très sombre est visible directement sous l'empreinte, correspondant à une zone fortement endommagée. De plus, des lignes noires sont présentes sous cette zone fortement endommagée, uniquement parallèlement à la surface. Donc contrairement à l'échantillon non irradié où au moins deux systèmes de glissement étaient présents, un seul système de glissement est visible pour l'échantillon après irradiation : le système basal, comportant des plans parallèles à la surface. L'irradiation aurait provoqué le "blocage" du système de glissement pyramidal ou prismatique et ne permettrait la propagation des dislocations que selon le système basal. Ce phénomène a déjà été observé sur d'autres matériaux de structure hexagonale lors d'irradiation, comme les alliages de zirconium [105, 106].



**Figure 6.2.13** : Cliché MET d'une empreinte résiduelle après une indentation à une profondeur maximale de 300 nm de l'échantillon de GaN irradié à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>.

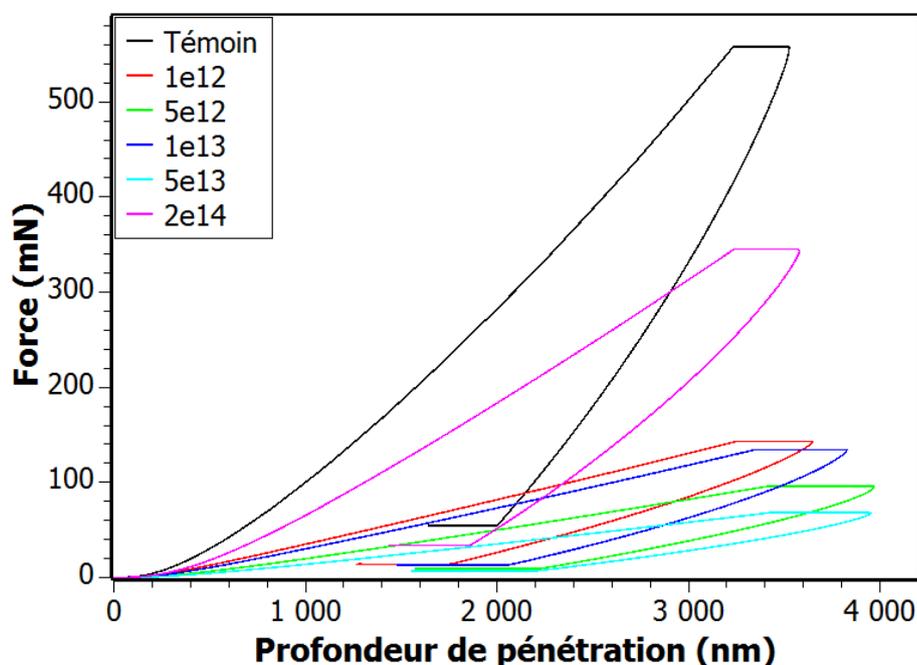
Un bilan peut être réalisé pour les résultats de l'étude du GaN par nanoindentation après irradiation. Concernant l'effet de l'irradiation sur les valeurs de module et de dureté, une variation non continue, et non attendue, de ces deux paramètres est relevée en fonction de la fluence. Ce comportement peut être associé à une évolution des mécanismes d'endommagement du matériau, en fonction de la fluence. Concernant les valeurs de dureté, une augmentation des valeurs pourrait correspondre à un écrouissage (blocage des systèmes de glissement perpendiculaires à la surface) alors qu'une diminution des valeurs est généralement synonyme d'un adoucissement du matériau. Il serait alors intéressant d'observer le comportement du GaN nanoindenté à l'aide du MET pour des fluences bien spécifiques, comme pour  $5 \times 10^{12}$  et  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> (présentant des valeurs extrêmes). Les résultats pourraient permettre de comprendre les fluctuations des paramètres mécaniques avec la fluence puisque pour l'instant, l'évolution en "dents de scie" des paramètres n'est pas encore comprise. Les observations réalisées permettent d'expliquer un durcissement du matériau lié à la formation de défauts sous irradiation. L'adoucissement du matériau lors de la formation de la ZFE en surface est lui aussi compris. Cependant, les faibles valeurs de dureté obtenues pour deux fluences intermédiaires ( $2 \times 10^{12}$  et  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>) ne sont pas encore comprises, bien qu'elles semblent significatives (obtenues pour plusieurs séries

d'échantillons).

## 6.3 Évolution des paramètres mécaniques dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$

Les mesures de nanoindentation ont été effectuées sur les échantillons irradiés aux ions Xe 92 MeV afin de mesurer l'influence des modifications structurales sur les propriétés mécaniques et d'observer l'évolution de ces propriétés sous différentes fluences d'irradiation.

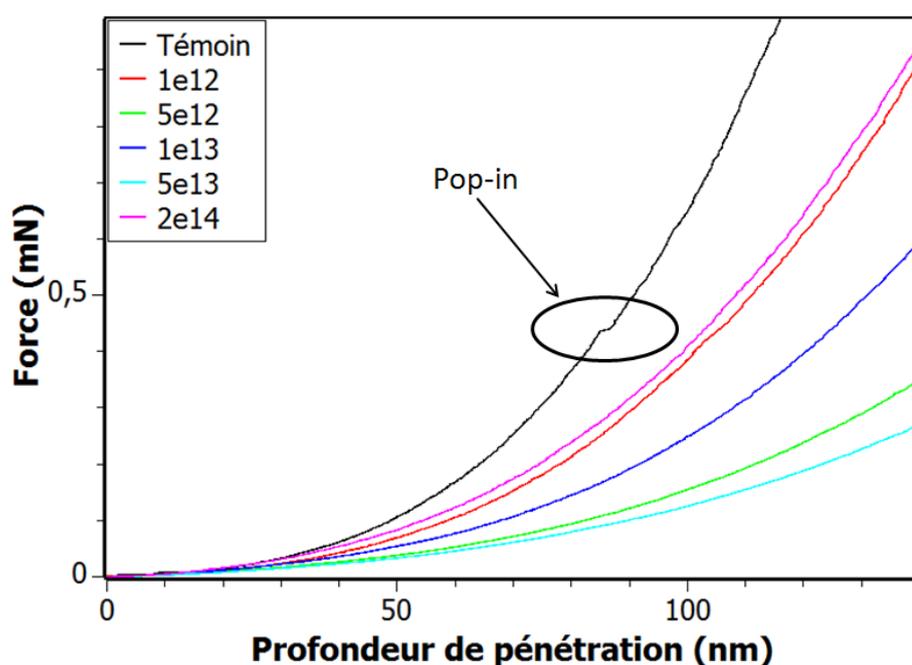
La figure 6.3.1 présente des courbes typiques de charge-décharge pour les différentes fluences étudiées. Comme pour le GaN, les résultats présentés correspondent à la moyenne des valeurs de 9 indents d'une matrice de mesure (3x3).



**Figure 6.3.1** : Courbes de charge-décharge pour des indentations d'une profondeur maximale de 3  $\mu\text{m}$  effectuées sur les échantillons d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  avant et après irradiation à plusieurs fluences, indiquées sur la figure en ions/ $\text{cm}^2$ .

Pour l'échantillon témoin, il est observé un phénomène de "pop-in" dès les premières étapes du chargement (figure 6.3.2). Le "pop-in" est le plus souvent lié à l'apparition de phénomènes plastiques dans le matériau, provoquée généralement par une mise en mouvement des dislocations pré-existantes. Cependant, aucun "pop-in" n'est relevé sur les courbes après irradiation [107]. L'absence de ces "pop-in" sous irradiation peut être expliquée par un blocage du mouvement des dislocations, dû à l'endommagement du matériau. Il est également relevé une

diminution de la force nécessaire pour atteindre la profondeur fixée après irradiation, synonyme d'un matériau plus "mou". Par ailleurs, le retour élastique du matériau lors du déchargement est beaucoup moins important après irradiation (déformation résiduelle après le déchargement plus importante) et signifierait que le matériau devienne plus ductile à ces fluences. Une fluctuation des courbes est remarquée suivant la fluence. Le comportement du matériau pour la haute fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, avec une augmentation de la force nécessaire à l'indentation, est lié à la formation de la couche amorphe en surface observée en MET dans les chapitres précédents, mais aussi à l'endommagement qui est très important à cette fluence.



**Figure 6.3.2 :** Lois de comportement en début de chargement sur des échantillons d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant et après irradiation à plusieurs fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>, pour une profondeur maximale d'indentation de 3  $\mu$ m. Le "pop-in" visible sur l'échantillon témoin est identifié directement sur la courbe.

Les valeurs de module et de dureté sont alors calculées à partir des données des courbes (figures 6.3.3 et 6.3.4 respectivement), en fonction de la profondeur indentée, pour les différentes fluences (méthode d'Oliver et Pharr). Comme pour les courbes de chargement, les valeurs présentées pour chaque échantillon correspondent à la moyenne des valeurs des 9 indents réalisés à chaque essai.

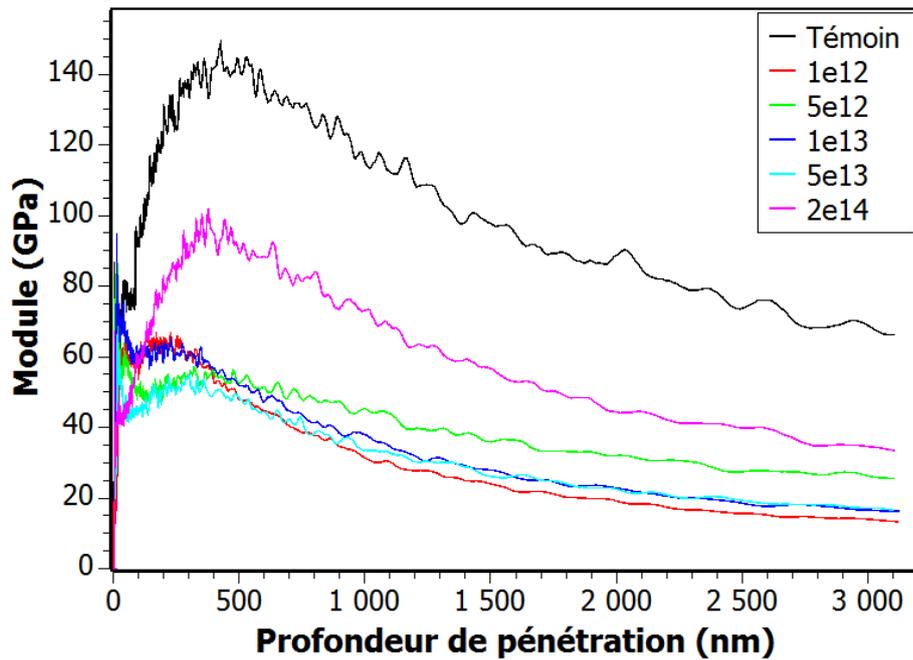


Figure 6.3.3 : Évolution du module en fonction de la profondeur de pénétration à différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>, pour une profondeur d'indentation maximale de 3  $\mu$ m.

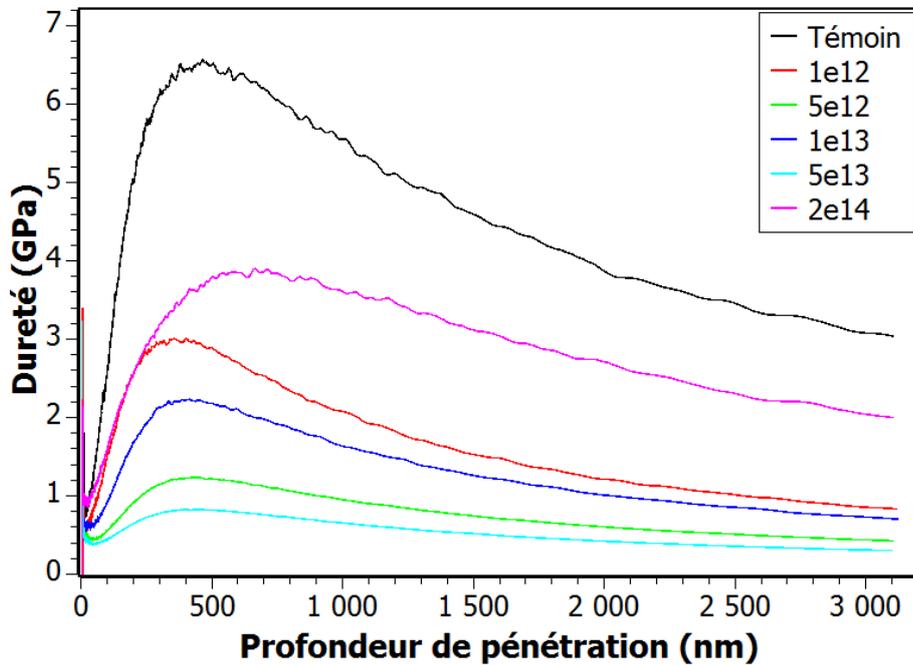
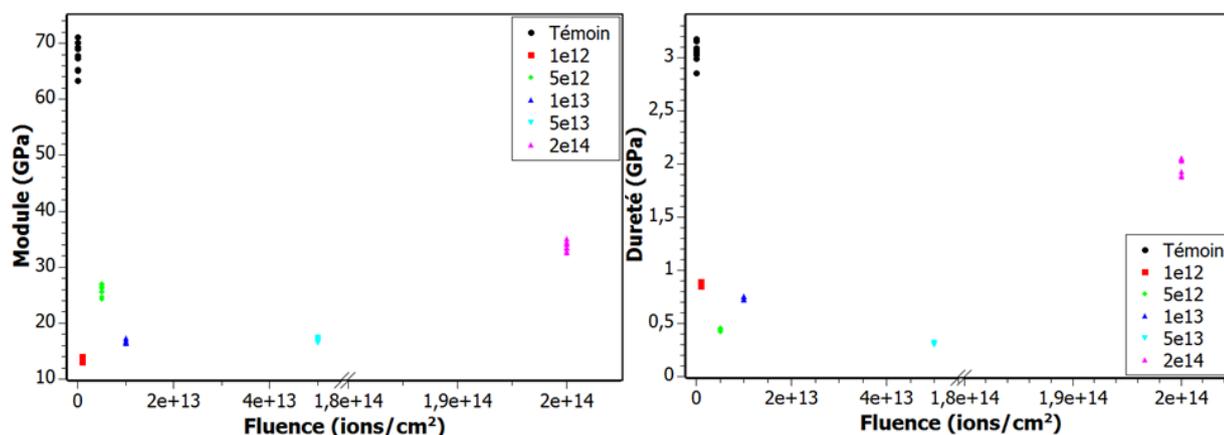


Figure 6.3.4 : Évolution de la dureté en fonction de la profondeur de pénétration à différentes fluences, indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>, pour une profondeur d'indentation maximale de 3  $\mu$ m.

Les valeurs de module et de dureté pour chaque fluence augmentent pour atteindre un maximum à une profondeur aux alentours de 400 nm et ensuite diminuer progressivement pour atteindre une valeur stable à la profondeur d'indentation maximale. Ce phénomène est associé à l'effet de l'Indentation Size Effect (ISE) [108, 109], qui est directement associé au volume nanoindenté du matériau. Une diminution des valeurs assez conséquente est relevée après irradiation pour les fluences allant jusqu'à  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Ensuite, ces valeurs ré-augmentent à haute fluence ( $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>).

La figure 6.3.5 montre l'évolution des valeurs de module et de dureté en fonction de la fluence, avant et après irradiation pour la profondeur maximale de 3  $\mu\text{m}$ . Les valeurs des 9 indents de chaque matrice de mesure sont représentées afin d'observer la dispersion des valeurs pour chaque fluence.



**Figure 6.3.5 :** Évolution des valeurs de module et de dureté en fonction de la fluence pour les 9 indents des différents essais sur les échantillons d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanoindentés avant et après irradiation, pour une profondeur maximale de 3  $\mu\text{m}$ .

Pour des irradiations de basses énergies, il a été généralement vu que les valeurs de dureté augmentent tandis que celles du module restent constantes [107, 109–111]. Il est clairement observé ici pour des énergies supérieures, une diminution des deux paramètres après irradiation, avec une ré-augmentation pour la haute fluence. Ce résultat a déjà été relevé dans la littérature [112] sous implantation mais pour une irradiation spécifique aux ions Al 90 keV et O 55 keV. Le saphir étant difficile à amorphiser, seulement dans certaines conditions bien particulières, l'irradiation avec ces deux ions spécifiques va créer une microstructure amorphe dans le matériau. La diminution des deux paramètres par rapport à l'échantillon non irradié est directement liée à l'amorphisation du matériau à hautes fluences ( $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>).

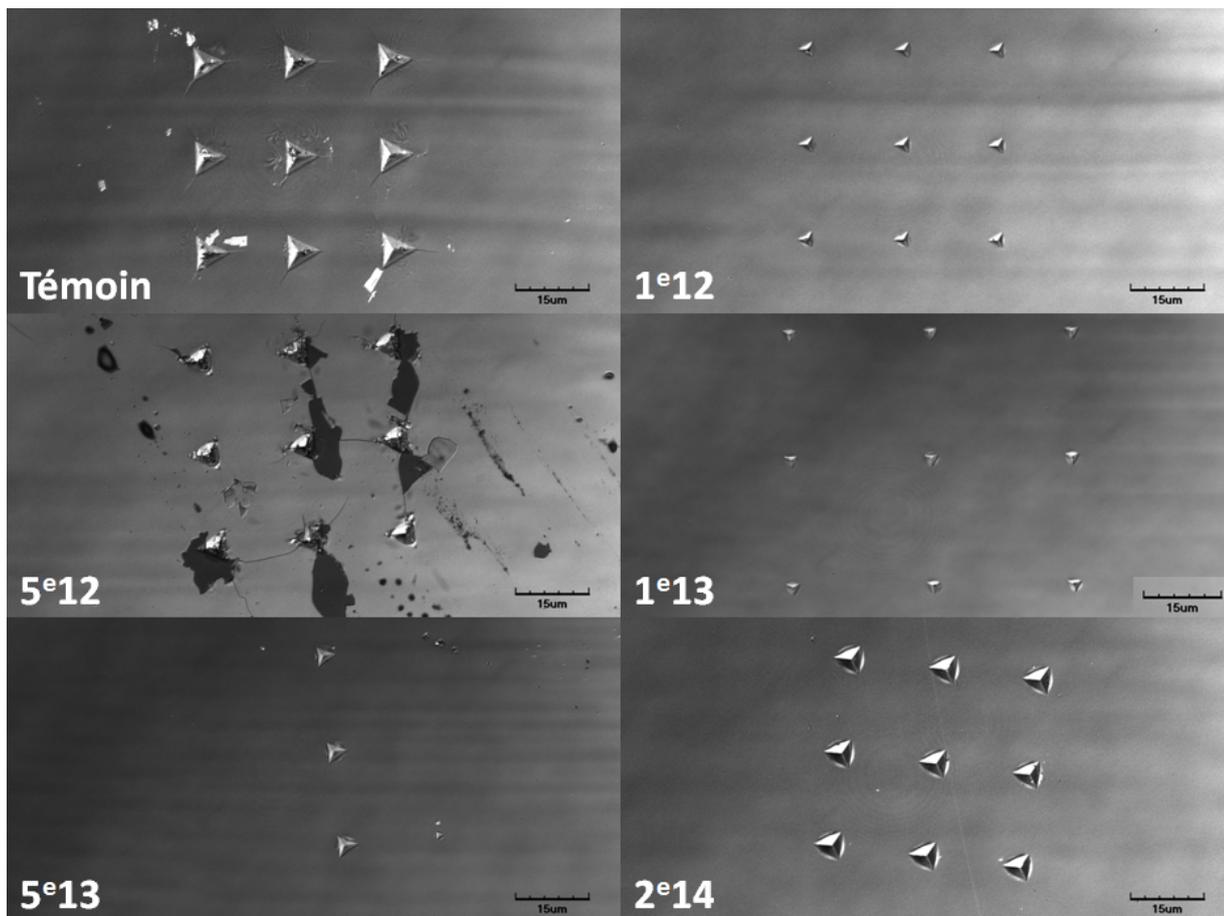
De plus, Barbour et al. [97] ont constaté que les valeurs de ces deux paramètres sont associées à la densité de défauts présents dans le matériau. La ré-augmentation des valeurs

observée pour la fluence  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> est associée à la formation de la couche amorphe en surface d'une épaisseur assez importante (500 nm à cette fluence). Cependant, l'évolution des paramètres pour l'échantillon irradié à  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> est assez inattendue.

Étant donné la grande dispersion des valeurs sur un même échantillon, il peut être considéré qu'une diminution des valeurs de modules et de duretés est présente. La diminution des valeurs à faible fluence est peu attendue puisque généralement la formation de défauts possède un effet durcissant (blocage des dislocations). Cela montre que la microstructure est différente entre une irradiation à haute et à basse énergie. Ce résultat est vérifié par MET : à basse énergie, une répartition homogène de défauts ou amas de défauts est observée, alors qu'à haute énergie dans le domaine des impacts uniques, des petites zones désordonnées dans une matrice non modifiée sont relevées. Il est possible que ces petites zones permettent la nucléation de source de dislocations sans bloquer leurs mouvements, ce qui expliquerait la baisse des paramètres, mais cela reste à mettre en évidence.

Il a été vu précédemment que l'aire de contact est un paramètre important pour le calcul du module et de la dureté. Une erreur sur cette aire peut entraîner des erreurs sur les valeurs de ces deux paramètres. Afin de visualiser les empreintes résiduelles après indentation, des observations sont effectuées à l'aide d'un microscope confocal. Ceci va permettre d'apporter des informations supplémentaires sur la déformation du matériau sous irradiation et sur l'erreur éventuelle dans le calcul du module et de la dureté. La figure 6.3.6 présente des clichés issus du microscope confocal des différents échantillons d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  indentés à une profondeur maximale de 3  $\mu\text{m}$ , avant et après irradiation à plusieurs fluences. Des observations similaires en fonction de la fluence ont été réalisées sur les matrices de mesure à différentes profondeurs.

Sur l'échantillon témoin, il est observé des indents assez importants, de forme triangulaire et présentant des contours nets. De plus, ces observations révèlent plusieurs phénomènes : des fissures se forment aux extrémités des empreintes avec des zones déformées visibles autour des régions indentées, avec des plissements du matériau pouvant être liés à une forte déformation plastique autour des indents. Hockey et al. ont également relevé ces phénomènes à l'aide du MET au niveau des empreintes résiduelles sur de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  non irradié [113]. Ils expliquent la présence de ces fissures et de ces plissements par un glissement et/ou une nucléation des dislocations, provoquant des contraintes de compression au sein du matériau [114, 115]. À la fluence  $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> (comparable à la fluence de  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>), les empreintes résiduelles sont beaucoup plus petites que pour l'échantillon témoin avec des contours plus arrondis. Il n'est pas observé de fissures mais des petits bourrelets sont présents autour de certaines empreintes. De tels bourrelets ("pile-up") ont déjà été observés sur de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par microscopie à force atomique, après irradiation aux ions Ni et Au 3 MeV [115]. Pour rappel, les bourrelets se forment par les dislocations créées par l'indenteur, qui provoquent la plasticité du matériau.



**Figure 6.3.6** : Clichés issus du microscope confocal d'échantillons d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoindentés avant et après irradiation à plusieurs fluences, indiquées sur la figure en ions/ $\text{cm}^2$ , pour une profondeur maximale de 3  $\mu\text{m}$ .

Pour l'échantillon irradié à la fluence  $5 \times 10^{12}$  ions/ $\text{cm}^2$ , l'image obtenue est comparable à celle de l'échantillon témoin. Les empreintes sont de grande taille mais présentent cette fois des contours arrondis. De plus, des fissures sont visibles aux extrémités de certaines empreintes (tout en étant moins nombreuses que pour le témoin mais plus longues) et des bourrelets sont clairement constatés aux bords des empreintes. Ceci peut être lié au développement de contraintes résiduelles sous irradiation, plus particulièrement en compression, par la formation de désordre [107, 116]. Par ailleurs, sur cet échantillon, les zones sombres (écaillage) sont indépendantes de la nanoindentation (présentes sur toute la surface de l'échantillon). Le comportement de cet échantillon est assez inattendu (comme observé sur les évolutions des paramètres en fonction de la fluence) avec des phénomènes similaires à l'échantillon non irradié. Il n'est pas exclu que cela provienne d'une plus faible qualité de l'échantillon.

L'échantillon irradié à  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> met en évidence la sensibilité de l'indenteur par rapport à l'état de surface du matériau. Seuls 3 indents (au lieu de 9) ont pu être réalisés par l'indenteur à cause de l'état de surface (technique sensible à la rugosité). Les empreintes visibles sont assez grandes et présentent des contours bien nets. Des zones déformées autour des régions indentées sont observées alors qu'aucun bourrelet n'est présent. A  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, les empreintes de la matrice sont encore assez étendues et leurs bords sont arrondis. Plus aucune fissure n'est visible en surface du matériau. Des bourrelets conséquents sont observés. Nous savons, de par les observations en MET réalisées précédemment sur ce matériau, que la couche amorphe en surface est assez importante pour cette fluence (500 nm). McHargue et al. [114] ont constaté que la présence de cette couche amorphe provoque une diminution des valeurs de la dureté. De plus, cette équipe a observé que la déformation dans la couche amorphe se produit par écoulement visqueux et non plus par glissement des dislocations ou par clivage, ce qui pourrait expliquer les observations sur cet échantillon.

Dans notre étude, la diminution de la taille des empreintes correspond à la diminution des valeurs de module et de dureté. Il convient de signaler une fois encore que les bourrelets présents aux alentours des empreintes peuvent entraîner une erreur dans le calcul des paramètres mécaniques. De plus, le comportement de l'échantillon irradié à  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> n'a pu être expliqué. Il serait intéressant d'effectuer les mêmes essais que ceux réalisés sur le GaN, visant à caractériser l'homogénéité des mesures sur toute la surface des échantillons, afin de vérifier l'éventuelle dépendance des résultats avec la localisation de la matrice de test sur l'échantillon. D'autres mesures sur un échantillon différent pour la même fluence pourrait permettre de vérifier si ce comportement ne provient pas d'une fragilisation de l'échantillon antérieure à l'irradiation. Également, une étude MET d'une lame pour cette fluence serait aussi intéressante.

Concernant l'effet de l'irradiation aux ions lourds sur l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , une diminution de la dureté et du module d'élasticité sont observées. L'endommagement provoque une ductilité du matériau puisqu'il est clairement mis en évidence la fissuration de l'échantillon non irradié (comportement fragile) alors qu'après irradiation, il n'y a plus de fissures mais au contraire des empreintes présentant des bords arrondis, typiques d'une déformation plastique. Lors d'irradiation à basse énergie, un comportement totalement contraire a été relevé [107, 109–111]. Cette évolution assez contre-intuitive est observée pour toutes les matrices de mesure réalisées à différentes profondeurs. Ce résultat n'est pas encore compris mais pourrait être lié à la différence de microstructure du matériau entre la basse et la haute énergie. A haute fluence, le comportement, ainsi que l'évolution des paramètres mécaniques, sont directement liés à l'amorphisation en surface du matériau. Des essais supplémentaires sont nécessaires pour la fluence spécifique de  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> afin de confirmer ce comportement et de vérifier si cette fluence correspond à un mécanisme de déformation différent.

## 6.4 Conclusion

Pour conclure concernant cette partie sur l'évolution des propriétés mécaniques dans le film mince GaN et le substrat  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il a été observé que l'irradiation aux ions provoquait des variations de la dureté et du module d'élasticité des deux matériaux. Pour l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une diminution des valeurs des deux paramètres a été observée, synonyme d'un adoucissement du matériau. Ce comportement n'est pas encore compris pour les faibles fluences. L'évolution des paramètres dans le GaN est un peu plus complexe que celle dans l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour certaines fluences, le désordre va engendrer l'ancrage des dislocations et ainsi provoquer un durcissement. Concernant les échantillons irradiés possédant des valeurs de module et de dureté plus faibles, des études supplémentaires restent à réaliser afin de confirmer ce résultat et de comprendre ce qui pourrait l'expliquer au niveau microstructural. Le comportement des deux matériaux à haute fluence (adoucissement) semble, quant à lui, lié à la formation de la ZFE (pour le GaN) et de la couche amorphe (pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en surface ainsi qu'à l'important endommagement présent à ces fluences.

De plus, concernant le calcul des contraintes résiduelles effectué dans les chapitres précédents pour ces deux matériaux, nous avons vu dans ce chapitre que les valeurs de module et de dureté varient beaucoup en fonction de la fluence. Il serait alors plus correct de réaliser le calcul des contraintes hydrostatiques et biaxiales en tenant compte des évolutions des constantes élastiques et du module d'Young sous irradiation.

Cependant, au vu des résultats obtenus, il est difficile de déterminer une valeur assez précise des paramètres élastiques selon la fluence. Il a été montré une importante dispersion des valeurs des paramètres, que ce soit pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou le GaN, pour une même fluence. Concernant les valeurs de module d'Young obtenues pour les échantillons témoins, d'importantes différences ont été relevées, avec des variations d'un facteur deux d'un indent à l'autre. Une incertitude du même ordre de grandeur que les variations des valeurs avec la fluence est obtenue. Étant donné ces résultats, les valeurs de module d'Young issues de la littérature sont conservées, afin d'éviter des erreurs plus importantes. Nous espérons pouvoir mieux estimer les contraintes résiduelles en utilisant les évolutions des paramètres en fonction de la fluence, obtenus à l'aide de la nanoindentation. Cependant, il s'avère finalement que cette technique ne donne un résultat qu'avec une très grande incertitude.

Pour une perspective plus générale, il serait aussi intéressant d'effectuer l'expérience de nanoindentation non plus avec une pointe pyramidale de Berkovich mais avec une pointe sphérique. La pointe Berkovich peut ainsi activer des systèmes de glissement spécifiques lors de l'indentation par la concentration des contraintes au niveau de la pointe. Au contraire, la pointe sphérique permet une répartition plus large des contraintes, sans concentration impor-

tante sous l'indenteur. Cette hypothèse est appuyée par une étude réalisée par Jian et al. Cette équipe a relevé des cassures sous un indent effectué sur un matériau de Si indenté avec une pointe Berkovich tandis qu'aucun phénomène n'est observé avec une pointe sphérique [117]. Cela permettrait de comparer les résultats avec ceux déjà obtenus avec la pointe Berkovich.

D'autre part, des caractérisations complémentaires sont nécessaires afin de bien comprendre l'évolution de l'état de surface du GaN sous indentation. Des essais pourront être réalisés par la suite sur une série d'échantillons de GaN sans substrat irradiés aux mêmes ions. Ceci permettrait d'effectuer des matrices d'indents possédant une profondeur beaucoup plus importante sans toute fois que les mesures soient influencées par la présence du substrat.



# Conclusion et perspectives

# 7

Le GaN appartient à la famille III-N des matériaux semiconducteurs, présentant des applications dans de nombreux domaines tels que l'électronique et l'optique. Ce matériau intéresse particulièrement pour des applications de diodes électroluminescentes. Étant donné la difficulté à synthétiser le GaN, la croissance d'un film mince sur un substrat est généralement utilisée. En raison de ces propriétés diélectriques et de sa structure hexagonale, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est couramment employé en tant que substrat. Mis à part ces qualités en tant que substrat, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est très important d'un point de vue technologique pour ces propriétés électriques, optiques ou encore mécaniques.

De nombreuses applications consistent à intégrer différents éléments dans le matériau dans le but d'améliorer ces propriétés. L'implantation est une des voies d'incorporation et consiste à bombarder le matériau avec des ions de basses énergies (quelques dizaines à quelques centaines de keV). Également, le GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut être utilisé dans des environnements dits hostiles comme l'espace ou les centrales nucléaires, pouvant ainsi être soumis à des flux de particules de plus ou moins grandes énergies. Afin de simuler ces environnements, des ions de plus fortes énergies sont utilisés (quelques dizaines à quelques centaines de MeV). De nombreux dommages sont alors causés dans les matériaux. C'est pourquoi, il est important de caractériser cet endommagement afin de mieux comprendre le comportement sous irradiation.

Beaucoup d'études ont déjà été réalisées sur l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le GaN sous irradiation. A basse énergie, il a été montré que ces deux matériaux étaient très difficiles à amorphiser. De plus, il a été observé que le GaN s'endommageait d'une manière particulière. Où la plupart des semiconducteurs s'endommagent en profondeur, proche du pic d'implantation des ions, le GaN possède différentes couches endommagées avec également une zone en surface, provoquée par la migration des défauts. Dans le cas d'une irradiation aux ions de fortes énergies, des traces ont été remarquées dans les deux matériaux. Lors du recouvrement des ions à haute fluence, une couche amorphe est présente en surface de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  alors qu'une couche fortement endommagée est visible en surface du GaN.

Durant cette thèse, les effets de l'irradiation aux ions lourds ont été étudiés dans le semiconducteur GaN épitaxié sur de l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  irradié principalement aux ions Xe 92 MeV. Il a fallu comprendre dans un premier temps le comportement du substrat pour ensuite comprendre celui du film mince. Plusieurs caractérisations ont été réalisées à l'aide de différentes techniques afin

d'analyser les modifications structurales et l'endommagement induit dans ces deux matériaux.

Pour l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une extension de la maille selon l'axe *c* a été remarquée en fonction de la fluence alors que peu de variations ont été constatées selon l'axe *a*. Ceci engendre alors du gonflement au sein du matériau. Il a été observé à l'aide de la microscopie électronique en transmission la formation d'une couche amorphe en surface du matériau. L'épaisseur de cette couche va alors augmenter avec la fluence ainsi que l'endommagement le long du parcours des ions. D'autre part, il a été remarqué que l'évolution de cet endommagement était étroitement liée à l'évolution du pouvoir d'arrêt électronique en fonction de la profondeur, dont la contribution est très importante. Cependant, un effet du pouvoir d'arrêt nucléaire est aussi présent par l'observation de l'endommagement au-delà de l'épaisseur correspondante au  $Se_{th}$ .

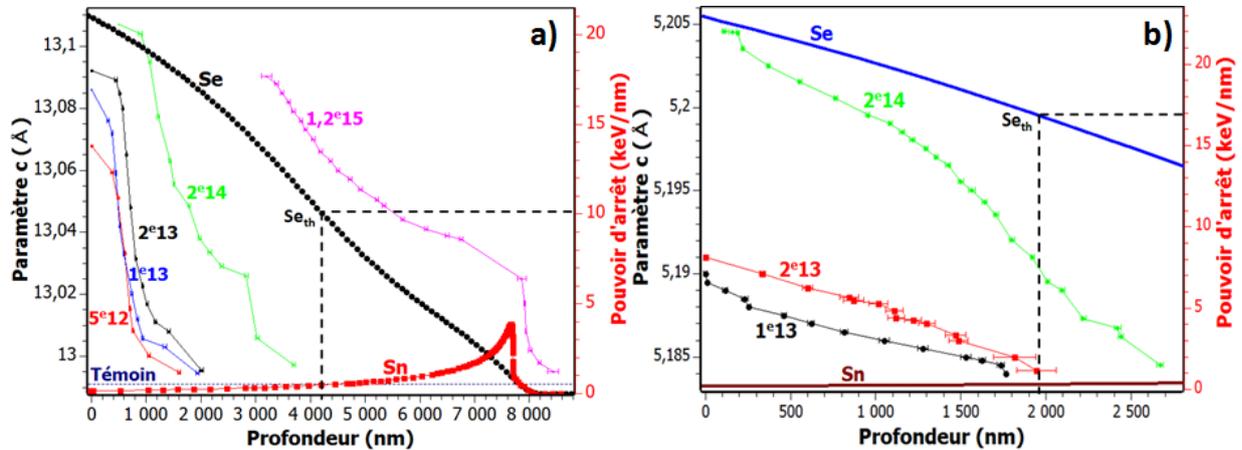
Concernant le GaN, un comportement assez similaire à celui de l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été observé. Une extension de la maille a aussi été relevée selon l'axe *c* avec très peu de variations selon l'axe *a*. La formation d'une ZFE en surface (restant cependant cristalline) a été observée, dont l'épaisseur augmente elle aussi en fonction de la fluence. L'étude d'un échantillon de GaN massif irradié aux ions Ar 35 MeV ( $Se = 9 \text{ keV/nm} < Se_{th}$ ) a mis en évidence la présence d'un étalement de la réflexion observée en DRX. L'effet du Se étant absent dans ce cas, l'endommagement relevé provient essentiellement d'un effet du Sn. Le substrat permet alors d'isoler l'effet du Se dans le film mince (3,5  $\mu\text{m}$ ). Néanmoins, contrairement à l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'endommagement dans le GaN est étroitement lié aux évolutions du Se et du Sn en fonction de la profondeur.

L'objectif principal de ces études était de réaliser un profil de l'évolution de l'endommagement au sein des matériaux, en fonction de la profondeur. En mettant en relation les différents résultats obtenus par les nombreuses techniques complémentaires utilisées, ce profil a été établi à l'aide d'hypothèses (figure 7.0.1). A partir des simulations, il a été constaté que le paramètre *c* en surface augmente en fonction de la fluence ainsi que la profondeur endommagée.

De plus, il est remarqué que les deux matériaux ne possèdent pas les mêmes évolutions d'endommagement, en raison de la différence entre les deux profils. En effet, il est remarqué pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une augmentation en surface du paramètre *c* sur une profondeur assez faible (et inférieure à la profondeur correspondant au seuil de création de traces). Puis, lorsque le désordre en surface devient important, il y a amorphisation et extension de la zone déformée en profondeur. Pour les fortes fluences, la zone déformée s'étend bien au-delà de la profondeur correspondant au seuil de formation de traces mais semble s'arrêter au niveau de la zone d'implantation des ions. Cela met bien en évidence l'endommagement de ce matériau couche par couche à partir de la surface, où différentes zones endommagées sont présentes sur tout le parcours des ions.

Concernant le GaN, pour les faibles fluences, la zone déformée s'étend jusqu'à la profondeur correspondant au seuil de formation de traces en augmentant continûment. A forte fluence, une extension de la zone est remarquée au-delà de cette limite. L'endommagement semble

directement lié au Se avec du désordre créé par les traces. Cependant, les mesures réalisées sur les échantillons sans substrat irradiés aux ions Ar, montrent que le Sn contribue lui aussi à l'endommagement du matériau.



**Figure 7.0.1 :** Simulation de l'évolution du paramètre de maille  $c$  en fonction de la profondeur à différentes fluences dans a) l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et b) le GaN. Les fluences sont indiquées sur la figure en ions/cm<sup>2</sup>. Les courbes sont décalées selon l'axe des abscisses en tenant compte de l'épaisseur de la couche amorphe dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de la ZFE dans le GaN. Les évolutions du Se et du Sn en fonction de la profondeur sont aussi ajoutées afin de les associer aux résultats présentés.

La nanoindentation a permis d'étudier l'effet de l'irradiation sur les propriétés mécaniques des matériaux. Cette technique a permis de mettre en évidence que les valeurs de dureté et de module d'élasticité évoluaient avec l'irradiation. De plus, des comportements assez inattendus ont été observés pour les deux matériaux. Contrairement à la basse énergie, l'irradiation à forte énergie va provoquer un adoucissement de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ce comportement n'est pas encore compris. Pour le GaN, un phénomène de fluctuations importantes de ces deux paramètres a été relevé en fonction de la fluence, pouvant être associé à différentes étapes dans l'endommagement de ce matériau. Des études supplémentaires sont bien sûr nécessaires afin de vérifier ces hypothèses. Certaines études ont d'ailleurs déjà été initiées. Ainsi, des lames MET supplémentaires des échantillons de GaN nanoindentés sont en cours de fabrication au laboratoire afin de pouvoir déterminer et/ou confirmer l'évolution exacte de l'endommagement au sein de ce matériau en fonction de la fluence.

Il serait également intéressant d'étudier une série d'échantillons irradiés à plus haute énergie (quelques centaines de MeV), plus particulièrement l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ceci permettrait d'observer si la cinétique de l'endommagement varie en fonction du Se et de la fluence, avec la possible saturation de l'épaisseur de la couche amorphe dans ce matériau. Également, ces nouvelles expériences d'irradiation permettrait de vérifier si les hypothèses émises pour l'établissement

du profil de l'endommagement en fonction de la profondeur peuvent être conservées à ces énergies.

D'un point de vue plus général, il serait judicieux de réaliser des études sur des matériaux alliages de types  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Ces alliages associent les différentes propriétés de chaque matériau et permettent d'étendre le champ des applications. Plusieurs études ont déjà été effectuées au laboratoire durant la thèse de F. Moisy ainsi que lors de ma thèse. En particulier, des analyses en absorption optique lors d'irradiation in-situ d'échantillon dopé Si ont permis de mettre en évidence l'effet du dopage dans la formation des centres colorés dans le matériau. De plus, nous savons que l'AlN s'endommage difficilement sous irradiation aux ions, apportant ainsi une résistance à l'endommagement pour les alliages lors de la présence de l'élément Al (plus ou moins importante) dans ces matériaux. Il serait alors intéressant d'étudier l'évolution de cet endommagement dans le but d'établir un profil en fonction de la profondeur pour différents types ( $p$  et  $n$ ) et taux de dopage et pour différents pourcentages d'Al présents dans la composition des matériaux. En effet, la présence de dopant peut influencer sur le taux et la nature des défauts ponctuels. Les défauts créés par irradiation compensent le dopage et en fonction de celui-ci (et donc du niveau de Fermi), les défauts créés auront tendance à être des accepteurs (dopage de type  $n$ ) ou des donneurs (dopage de type  $p$ ). Ainsi, les lacunes d'azote peuvent se convertir en lacune de gallium avec un anti-site ou inversement selon le dopage.

# Bibliographie

- [1] J. Lindhard and M. Scharff. Energy Dissipation by Ions in the keV Region. *Physical Review*, 124(1) :128–130, October 1961.
- [2] G H Kinchin and R S Pease. The Displacement of Atoms in Solids by Radiation. *Reports on Progress in Physics*, 18(1) :1–51, January 1955.
- [3] James F. Ziegler, Jochen P. Biersack, and Matthias D. Ziegler. *SRIM : the stopping and range of ions in matter*. SRIM Co, Chester, Md, 2008.
- [4] R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, and E. L. Hubbard. Criterion for Registration in Dielectric Track Detectors. *Physical Review*, 156(2) :353–355, April 1967.
- [5] M. Toulemonde, E. Paumier, and C. Dufour. Thermal spike model in the electronic stopping power regime. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 126(1-4) :201–206, March 1993.
- [6] M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah, and E. Paumier. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 166-167 :903–912, May 2000.
- [7] G. Szenes. General features of latent track formation in magnetic insulators irradiated with swift heavy ions. *Physical Review B*, 51(13) :8026–8029, April 1995.
- [8] M. Toulemonde, A. Benyagoub, C. Trautmann, N. Khalfaoui, M. Boccanfuso, C. Dufour, F. Gourbilleau, J. J. Grob, J. P. Stoquert, J. M. Costantini, F. Haas, E. Jacquet, K.-O. Voss, and A. Meftah. Dense and nanometric electronic excitations induced by swift heavy ions in an ionic CaF<sub>2</sub> crystal : Evidence for two thresholds of damage creation. *Physical Review B*, 85(5) :054112, February 2012.
- [9] E.N. Epie, D.N. Wijesundera, B.P. Tilakaratne, Q.Y. Chen, and W.K. Chu. Rate of F center formation in sapphire under low-energy low-fluence Ar irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 371 :303–306, March 2016.
- [10] K. H. Lee and J. H. Crawford. Luminescence of the F center in sapphire. *Physical Review B*, 19(6) :3217–3221, March 1979.

- [11] Yasushi Aoki, Nguyen T. My, Shunya Yamamoto, and Hiroshi Naramoto. Luminescence of sapphire and ruby induced by He and Ar ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 114(3-4) :276–280, July 1996.
- [12] S.J Zinkle and G.P Pells. Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> irradiated at low temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 253(1-3) :120–132, March 1998.
- [13] V.A. Skuratov, J. OConnell, N.S. Kirilkin, and J. Neethling. On the threshold of damage formation in aluminum oxide via electronic excitations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326 :223–227, May 2014.
- [14] N. Okubo, N. Ishikawa, M. Sataka, and S. Jitsukawa. Surface amorphization in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induced by swift heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 314 :208–210, November 2013.
- [15] N. Khalfaoui, J.P. Stoquert, F. Haas, C. Traumann, A. Meftah, and M. Toulemonde. Damage creation threshold of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under swift heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 286 :247–253, September 2012.
- [16] G. Szenes. Ion-induced amorphization in ceramic materials. *Journal of Nuclear Materials*, 336(1) :81–89, January 2005.
- [17] J.H. OConnell, R.A. Rymzhanov, V.A. Skuratov, A.E. Volkov, and N.S. Kirilkin. Latent tracks and associated strain in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiated with swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 374 :97–101, May 2016.
- [18] R A Rymzhanov, N Medvedev, and A E Volkov. Damage threshold and structure of swift heavy ion tracks in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(47) :475301, November 2017.
- [19] S.M.M. Ramos, N. Bonardi, B. Canut, S. Bouffard, and S. Della-Negra. Damage creation in alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by MeV fullerene impacts. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 143(3) :319–332, September 1998.
- [20] B. Canut, A. Benyagoub, G. Marest, A. Meftah, N. Moncoffre, S. M. M. Ramos, F. Studer, P. Thevenard, and M. Toulemonde. Swift-uranium-ion-induced damage in sapphire. *Physical Review B*, 51(18) :12194–12201, May 1995.

- 
- [21] A. Kabir, A. Meftah, J.P. Stoquert, M. Toulemonde, and I. Monnet. Defects creation in sapphire by swift heavy ions A fluence depending process. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(6) :957–959, March 2009.
- [22] T. Aruga, Y. Katano, T. Ohmichi, S. Okayasu, and Y. Kazumata. Amorphization behaviors in polycrystalline alumina irradiated with energetic iodine ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 166-167 :913–919, May 2000.
- [23] C. Grygiel, F. Moisy, M. Sall, H. Lebius, E. Balanzat, T. Madi, T. Been, D. Marie, and I. Monnet. In situ kinetics of modifications induced by swift heavy ions in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Colour centre formation, structural modification and amorphization. *Acta Materialia*, 140 :157–167, November 2017.
- [24] H. Zirour, M. Izerrouken, and A. Sari. Radiation damage induced in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal sequentially irradiated with reactor neutrons and 90 MeV Xe ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 377 :105–111, June 2016.
- [25] A. Kabir, A. Meftah, J.P. Stoquert, M. Toulemonde, I. Monnet, and M. Izerrouken. Structural disorder in sapphire induced by 90.3 MeV xenon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(19) :3195–3198, October 2010.
- [26] S. Klaumunzer, M. Bender, A. Romanenko, and D. Severin. Ion-Beam induced grain rotation in nanocrystalline alumina. *GSI scientific report*, 2014.
- [27] T. Mohanty, N.C. Mishra, F. Singh, U. Tiwari, and D. Kanjilal. Swift heavy ion irradiation induced modifications in sapphire. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 212 :179–183, December 2003.
- [28] C. M. Wang, W. Jiang, W. J. Weber, and L. E. Thomas. Defect clustering in GaN irradiated with O<sup>+</sup> ions. *Journal of Materials Research*, 17(11) :2945–2952, November 2002.
- [29] H. H. Tan, J. S. Williams, J. Zou, D. J. H. Cockayne, S. J. Pearton, and R. A. Stall. Damage to epitaxial GaN layers by silicon implantation. *Applied Physics Letters*, 69(16) :2364–2366, October 1996.
- [30] B. Lacroix, S. Leclerc, A. Declémy, K. Lorenz, E. Alves, and P. Ruterana. Mechanisms of damage formation in Eu-implanted GaN probed by X-ray diffraction. *EPL (Europhysics Letters)*, 96(4) :46002, November 2011.

- [31] K. Lorenz, E. Wendler, A. Redondo-Cubero, N. Catarino, M.-P. Chauvat, S. Schwaiger, F. Scholz, E. Alves, and P. Ruterana. Implantation damage formation in a, c and m plane GaN. *Acta Materialia*, 123 :177–187, January 2017.
- [32] K. Pagowska, R. Ratajczak, A. Stonert, A. Turos, L. Nowicki, N. Sathish, P. Jozwik, and A. Muecklich. RBS Channeling and TEM Study of Damage Buildup in Ion Bombarded GaN. *Acta Phys. Pol. A*, 120(1) :153–155, July 2011.
- [33] Yanwen Zhang, Manabu Ishimaru, Jacek Jagielski, Weiming Zhang, Zihua Zhu, Laxmikant V Saraf, Weilin Jiang, Lionel Thome, and William J Weber. Damage and microstructure evolution in GaN under Au ion irradiation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(8) :085303, March 2010.
- [34] S.O Kucheyev, J.S Williams, and S.J Pearton. Ion implantation into GaN. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 33(2-3) :51–108, May 2001.
- [35] M. Katsikini, J. Arvanitidis, S. Ves, E. C. Paloura, E. Wendler, and W. Wesch. Indium implantation and annealing of GaN : Lattice damage and recovery. *physica status solidi (c)*, 7(1) :36–39, January 2010.
- [36] S. Charnvanichborikarn, M.T. Myers, L. Shao, and S.O. Kucheyev. Interface-mediated suppression of radiation damage in GaN. *Scripta Materialia*, 67(2) :205–208, July 2012.
- [37] F. Gloux, T. Wojtowicz, P. Ruterana, K. Lorenz, and E. Alves. Transmission electron microscopy investigation of the structural damage formed in GaN by medium range energy rare earth ion implantation. *Journal of Applied Physics*, 100(7) :073520, October 2006.
- [38] M.C. Ridgway, S.E. Everett, C.J. Glover, S.M. Kluth, P. Kluth, B. Johannessen, Z.S. Hussain, D.J. Llewellyn, G.J. Foran, and G. de M. Azevedo. Atomic-scale structure of irradiated GaN compared to amorphised GaP and GaAs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 250(1-2) :287–290, September 2006.
- [39] W. Jiang, Y. Zhang, W. J. Weber, J. Lian, and R. C. Ewing. Direct evidence of N aggregation and diffusion in Au<sup>+</sup> irradiated GaN. *Applied Physics Letters*, 89(2) :021903, July 2006.
- [40] Manabu Ishimaru, Yanwen Zhang, and William J. Weber. Ion-beam-induced chemical disorder in GaN. *Journal of Applied Physics*, 106(5) :053513, September 2009.
- [41] Xu Da-Qing, Zhang Yi-Men, Zhang Yu-Ming, Li Pei-Xian, and Wang Chao. Raman scattering studies on manganese ion-implanted GaN. *Chinese Physics B*, 18(4) :1637–1642, April 2009.
- [42] W. Limmer, W. Ritter, R. Sauer, B. Mensching, C. Liu, and B. Rauschenbach. Raman scattering in ion implanted GaN. *Applied Physics Letters*, 72(20) :2589, 1998.

- 
- [43] L.Q. Zhang, C.H. Zhang, X.J. Jia, J. Gou, Y.T. Yang, Y. Song, C.L. Xu, Y.C. Meng, J.Y. Li, and Y.F. Jin. Structures and optical properties of Kr<sup>23+</sup> and Ne<sup>8+</sup>-irradiated GaN epi-layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 307 :60–64, July 2013.
- [44] M. Katsikini, K. Papagelis, E. C. Paloura, and S. Ves. Raman study of Mg, Si, O, and N implanted GaN. *Journal of Applied Physics*, 94(7) :4389, 2003.
- [45] N. Wieser, O. Ambacher, H. Angerer, R. Dimitrov, M. Stutzmann, B. Stritzker, and J.K.N. Lindner. Disorder Activated Scattering and Two Mode Behavior in Raman Spectra of Isotopic GaN and AlGaN. *physica status solidi (b)*, 216(1) :807–811, November 1999.
- [46] Abdul Majid, Jianjun Zhu, Najam al Hassan, and Abdul Shakoor. Structural modifications of GaN after cerium implantation : Structural modifications of GaN after cerium implantation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(1) :136–141, January 2013.
- [47] C. Liu, B. Mensching, K. Volz, and B. Rauschenbach. Lattice expansion of Ca and Ar ion implanted GaN. *Applied Physics Letters*, 71(16) :2313–2315, October 1997.
- [48] S.B. Qadri, B. Molnar, M. Yousuf, and C.A. Carosella. X-ray determination of strain in ion implanted GaN. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 190(1-4) :878–881, May 2002.
- [49] N. Catarino, E. Nogales, N. Franco, V. Darakchieva, S. M. C. Miranda, B. Mendez, E. Alves, J. G. Marques, and K. Lorenz. Enhanced dynamic annealing and optical activation of Eu implanted a-plane GaN. *EPL (Europhysics Letters)*, 97(6) :68004, March 2012.
- [50] Aurelien Debelle and Alain Declémy. XRD investigation of the strain/stress state of ion-irradiated crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(9) :1460–1465, May 2010.
- [51] A. Debelle, L. Thome, A. Bouille, S. Moll, F. Garrido, L. Qasim, and P. Rosza. Response of cubic zirconia irradiated with 4-MeV Au ions at high temperature : An X-ray diffraction study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 277 :14–17, April 2012.
- [52] S. O. Kucheyev. Dynamic annealing in III-nitrides under ion bombardment. *Journal of Applied Physics*, 95(6) :3048, 2004.
- [53] M. Sall, I. Monnet, F. Moisy, C. Grygiel, S. Jublot-Leclerc, S. Della Negra, M. Toulemonde, and E. Balanzat. Track formation in III-N semiconductors irradiated by swift heavy ions and fullerene and re-evaluation of the inelastic thermal spike model. *Journal of Materials Science*, 50(15) :5214–5227, August 2015.

- [54] F. Moisy, M. Sall, C. Grygiel, A. Ribet, E. Balanzat, and I. Monnet. Optical bandgap and stress variations induced by the formation of latent tracks in GaN under swift heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 431 :12–18, September 2018.
- [55] S. Mansouri, P. Marie, C. Dufour, G. Nouet, I. Monnet, H. Lebius, and Z. Benamara. Swift Heavy Ion Effects in Gallium Nitride. *Acta Electrotechnica*, 49(2) :147–150, 2008.
- [56] N. Sathish, S. Dhamodaran, A.P. Pathak, M. Ghanashyam Krishna, S.A. Khan, D.K. Avasthi, A. Pandey, R. Muralidharan, G. Li, and C. Jagadish. HRXRD, AFM and optical study of damage created by swift heavy ion irradiation in GaN epitaxial layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 256(1) :281–287, March 2007.
- [57] Florent Moisy. *Etude des modifications induites dans les semiconducteurs Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N par irradiation aux ions lourds de haute energie*. PhD thesis, Universite de Caen, 2016.
- [58] L.M. Zhang, C.H. Zhang, L.Q. Zhang, X.J. Jia, T.D. Ma, Y. Song, Y.T. Yang, B.S. Li, and Y.F. Jin. Structural and optical study of irradiation effect in GaN epilayers induced by 308 MeV Xe ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(15) :1782–1785, August 2011.
- [59] J. Gou, L.Q. Zhang, C.H. Zhang, Y. Song, Y.T. Yang, J.J. Li, Y.C. Meng, and H.X. Li. Effects of irradiation of 290 MeV U ions in GaN epi-layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 307 :89–92, July 2013.
- [60] E. Varadarajan, R. Dhanasekaran, D.K. Avasthi, and J. Kumar. Structural, optical and electrical properties of high energy irradiated Cl-VPE grown gallium nitride. *Materials Science and Engineering : B*, 129(1-3) :121–125, April 2006.
- [61] V. Suresh Kumar, J. Kumar, P. Puviarasu, S. Munawar Basha, D. Kanjilal, and K. Asokan. Effect of 100mev Ni<sup>9+</sup> ion irradiation on MOCVD grown n-GaN. *Physica B : Condensed Matter*, 406(22) :4210–4213, November 2011.
- [62] G. Devaraju, A.P. Pathak, N. Sathish, N. Srinivasa Rao, V. Saikiran, and A.I. Titov. Electronic stopping dependence of ion beam induced modifications in GaN. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(9) :890–893, May 2011.
- [63] M A Moram and M E Vickers. X ray diffraction of III nitrides. *Reports on Progress in Physics*, 72(3) :036502, March 2009.
- [64] W.C. Oliver and G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and

- elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(06) :1564–1583, June 1992.
- [65] W.C. Oliver and G.M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(01) :3–20, January 2004.
- [66] S.J. Zinkle and C. Kinoshita. Defect production in ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, 251 :200–217, November 1997.
- [67] H. Zirour, M. Izerrouken, and A. Sari. Radiation damage induced in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal by 90 MeV Xe ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 365 :269–272, December 2015.
- [68] A. Boule. DxTools : processing large data files recorded with the Bruker D8 diffractometer. *Journal of Applied Crystallography*, 50(3) :967–974, June 2017.
- [69] J.F. Gibbons. Ion implantation in semiconductors, Part II : Damage production and annealing. *Proceedings of the IEEE*, 60(9) :1062–1096, 1972.
- [70] R.A. Rymzhanov, N. Medvedev, A.E. Volkov, J.H. OConnell, and V.A. Skuratov. Overlap of swift heavy ion tracks in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, November 2017.
- [71] K. R. Nagabhushana, B. N. Lakshminarasappa, and Fouran Singh. Photoluminescence and Raman studies in swift heavy ion irradiated polycrystalline aluminum oxide. *Bulletin of Materials Science*, 32(5) :515–519, October 2009.
- [72] Gonzalo Gutierrez and Borje Johansson. Molecular dynamics study of structural properties of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 65(10) :104202, February 2002.
- [73] A. Kabir, A. Meftah, J.P. Stoquert, M. Toulemonde, and I. Monnet. Amorphization of sapphire induced by swift heavy ions : A two step process. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12-13) :2976–2980, June 2008.
- [74] G. Sattonnay, M. Lahrichi, M. Herbst-Ghysel, F. Garrido, and L. Thome. Stress field induced by swift heavy ion irradiation in cubic yttria stabilized zirconia. *Journal of Applied Physics*, 101(10) :103516, 2007.
- [75] V S Harutyunyan, A P Aivazyan, E R Weber, Y Kim, Y Park, and S G Subramanya. High resolution x ray diffraction strain stress analysis of GaN\_sapphire heterostructures. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34(10A) :A35–A39, May 2001.
- [76] A. Vijay. Temperature dependence of elastic constants and volume expansion for cubic and non-cubic minerals. *Physica B : Condensed Matter*, 349(1-4) :62–70, June 2004.

- [77] R. Tarumi, H. Ledbetter, H. Ogi, and M. Hirao. Low temperature elastic constants of monocrystal corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). *Philosophical Magazine*, 93(36) :4532–4543, December 2013.
- [78] V.A. Skuratov, G. Bujnarowski, Yu.S. Kovalev, J. OConnell, and K. Havanscak. In situ and postradiation analysis of mechanical stress in  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  induced by swift heavy-ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(19) :3023–3026, October 2010.
- [79] S. P. S. Porto and R. S. Krishnan. Raman Effect of Corundum. *The Journal of Chemical Physics*, 47(3) :1009–1012, August 1967.
- [80] Giuseppe Pezzotti and Wenliang Zhu. Resolving stress tensor components in space from polarized Raman spectra : polycrystalline alumina. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(4) :2608–2627, 2015.
- [81] W.R. Zhang, C. Lowe, and R. Smith. Depth profiling of clear coil coating by confocal Raman microscopy. *Progress in Organic Coatings*, 66(2) :141–148, October 2009.
- [82] Wenliang Zhu and Giuseppe Pezzotti. Raman analysis of three-dimensionally graded stress tensor components in sapphire. *Journal of Applied Physics*, 109(7) :073502, April 2011.
- [83] G.P. Pells and M.J. Murphy. Radiation induced swelling of polycrystalline alumina over the temperature range 200–890 K. *Journal of Nuclear Materials*, 191-194 :621–624, September 1992.
- [84] George Philip Pells. Radiation Damage Effects in Alumina. *J American Ceramic Society*, 77(2) :368–377, February 1994.
- [85] C. Liu, B. Mensching, M. Zeitler, K. Volz, and B. Rauschenbach. Ion implantation in GaN at liquid-nitrogen temperature : Structural characteristics and amorphization. *Phys. Rev. B*, 57(4) :2530–2535, January 1998.
- [86] Jacek Jagielski and Lionel Thome. Multi step damage accumulation in irradiated crystals. *Appl. Phys. A*, 97(1) :147–155, October 2009.
- [87] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. ODonnell, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, I. M. Watson, and C. J. Deatcher. Strain and composition distributions in wurtzite In-GaN/GaN layers extracted from x-ray reciprocal space mapping. *Applied Physics Letters*, 80(21) :3913–3915, May 2002.
- [88] Hiroshi Harima. Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(38) :R967–R993, September 2002.

- 
- [89] P.P. Hu, J. Liu, S.X. Zhang, K. Maaz, J. Zeng, H. Guo, P.F. Zhai, J.L. Duan, Y.M. Sun, and M.D. Hou. Raman investigation of lattice defects and stress induced in InP and GaN films by swift heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 372 :29–37, April 2016.
- [90] S. Munawar Basha, K. Asokan, P. Sangeetha, V. Ramakrishnan, and J. Kumar. Micro Raman analysis of MOCVD grown gallium nitride epilayers irradiated with light and heavy ions. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3) :494–499, February 2012.
- [91] V. Yu. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Nelson, I. P. Nikitina, A. S. Polkovnikov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobson, and O. K. Semchinova. Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on SiC. *Journal of Applied Physics*, 82(10) :5097, 1997.
- [92] F.K. Shan, B.C. Shin, S.W. Jang, and Y.S. Yu. Substrate effects of ZnO thin films prepared by PLD technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6) :1015–1018, January 2004.
- [93] R. Ghosh, D. Basak, and S. Fujihara. Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 96(5) :2689–2692, September 2004.
- [94] V Srikant, Valter Sergio, and David R. Clarke. Epitaxial Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films on Sapphire I, Effect of Substrate Orientation. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(7) :1931–1934, July 1995.
- [95] V. Srikant and D. R. Clarke. Optical absorption edge of ZnO thin films : The effect of substrate. *Journal of Applied Physics*, 81(9) :6357–6364, May 1997.
- [96] Eun Sub Shim, Hong Seong Kang, Jeong Seok Kang, Jong Hoon Kim, and Sang Yeol Lee. Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD. *Applied Surface Science*, 186(1-4) :474–476, January 2002.
- [97] J.C Barbour, J.A Knapp, D.M Follstaedt, T.M Mayer, K.G Minor, and D.L Linam. The mechanical properties of alumina films formed by plasma deposition and by ion irradiation of sapphire. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 166-167 :140–147, May 2000.
- [98] S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams, C. Jagadish, M. V. Swain, and G. Li. Deformation behavior of ion-beam-modified GaN. *Applied Physics Letters*, 78(2) :156–158, January 2001.

- [99] P. Kavouras, Ph. Komninou, and Th. Karakostas. Effects of ion implantation on the mechanical behavior of GaN films. *Thin Solid Films*, 515(5) :3011–3018, January 2007.
- [100] Chien-Huang Tsai, Sheng-Rui Jian, and Jenh-Yih Juang. Berkovich nanoindentation and deformation mechanisms in GaN thin films. *Applied Surface Science*, 254(7) :1997–2002, January 2008.
- [101] Chi-Hui Chien, Sheng-Rui Jian, Chung-Ting Wang, Jenh-Yih Juang, J C Huang, and Yi-Shao Lai. Cross-sectional transmission electron microscopy observations on the Berkovich indentation-induced deformation microstructures in GaN thin films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(13) :3985–3990, July 2007.
- [102] Sheng-Rui Jian. Berkovich indentation-induced deformation behaviors of GaN thin films observed using cathodoluminescence and cross-sectional transmission electron microscopy. *Applied Surface Science*, 254(21) :6749–6753, August 2008.
- [103] Pascal Puech, Francois Demangeot, Jean Frandon, Claire Pinquier, Martin Kuball, Vladislav Domnich, and Yury Gogotsi. GaN nanoindentation, A micro-Raman spectroscopy study of local strain fields. *Journal of Applied Physics*, 96(5) :2853–2856, September 2004.
- [104] Henggao Xiang, Haitao Li, Tao Fu, Cheng Huang, and Xianghe Peng. Formation of prismatic loops in AlN and GaN under nanoindentation. *Acta Materialia*, 138 :131–139, October 2017.
- [105] F Onimus, J-L Bechade, C Prioul, P Pilvin, I Monnet, S Doriot, B Verhaeghe, D Gilbon, L Robert, L Legras, and J-P Mardon. Plastic Deformation of Irradiated Zirconium Alloys, TEM Investigations and Micro-Mechanical Modeling. In P Rudling and B Kammenzind, editors, *Zirconium in the Nuclear Industry, Fourteenth International Symposium*, pages 53–53–26. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, January 2005.
- [106] F Onimus, I Monnet, J.L Bechade, C Prioul, and P Pilvin. A statistical TEM investigation of dislocation channeling mechanism in neutron irradiated zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 328(2-3) :165–179, July 2004.
- [107] M.E. OHern, C.J. McHargue, C.W. White, and G.C. Farlow. The effect of chromium implantation on the hardness, elastic modulus, and residual stress of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 46(1-4) :171–175, February 1990.
- [108] W.G. Mao, Y.G. Shen, and C. Lu. Deformation behavior and mechanical properties of polycrystalline and single crystal alumina during nanoindentation. *Scripta Materialia*, 65(2) :127–130, July 2011.

- [109] F Halitim, N Ikhlef, L Boudoukha, and G Fantozzi. Microhardness, Young's modulus and fracture toughness of alumina implanted with Zr, Cr, Ti and Ni. The effect of the residual stresses. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 30(3) :330–337, February 1997.
- [110] S Nakao, P Jin, D Music, U Helmersson, M Ikeyama, Y Miyagawa, and S Miyagawa. Influence of high-energy Si<sup>+</sup> ion irradiation on microstructure and mechanical properties of alumina films. *Surface and Coatings Technology*, 158-159 :534–537, September 2002.
- [111] Koichiro Izumi, Kazuhiro Yasuda, Chiken Kinoshita, and Masanori Kutsuwada. Mechanical properties and microstructure of alpha-alumina and magnesium aluminate spinel irradiated with He ions. *Journal of Nuclear Materials*, 258-263 :1856–1860, October 1998.
- [112] W.C. Oliver and C.J. McHargue. Characterizing the hardness and modulus of thin films using a mechanical properties microprobe. *Thin Solid Films*, 161 :117–122, July 1988.
- [113] B. J. Hockey and B. R. Lawn. Electron microscopy of microcracking about indentations in aluminium oxide and silicon carbide. *J Mater Sci*, 10(8) :1275–1284, August 1975.
- [114] Carl J. McHargue. Structure and mechanical properties of ion implanted ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 19-20 :797–804, January 1987.
- [115] R. Nowak, C.L. Li, and M.V. Swain. Comparison of implantation with Ni<sup>2+</sup> and Au<sup>2+</sup> ions on the indentation response of sapphire. *Materials Science and Engineering : A*, 253(1-2) :167–177, September 1998.
- [116] C.J. McHargue, M.E. OHern, C.W. White, and M.B. Lewis. Ion implantation in ceramics-residual stress and properties. *Materials Science and Engineering : A*, 115 :361–367, August 1989.
- [117] Sheng-Rui Jian. Mechanical Deformation Induced in Si and GaN Under Berkovich Nanoindentation. *Nanoscale Research Letters*, 3(1) :6–13, January 2008.







---

## **Étude du profil en profondeur des modifications induites par irradiation aux ions du substrat d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du film mince GaN**

La famille des matériaux semiconducteurs III-N présente des propriétés adéquates pour diverses applications que ce soit dans le domaine de l'optique ou de l'électronique. Certaines de ces applications consistent à intégrer ces matériaux dans des environnements hostiles et notamment soumis à l'action d'ions lourds à différentes énergies. Lors de cette thèse, le travail consistait tout d'abord à comprendre l'évolution microstructurale sous irradiation du substrat  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puis du film mince GaN, afin d'établir un profil de l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur. Un comportement assez similaire concernant l'évolution des paramètres de maille a été observé pour les deux matériaux. Dans la direction parallèle à la trajectoire du faisceau d'ions, une importante augmentation du paramètre de maille a été mise en évidence tandis que peu de variations ont été relevées perpendiculairement à la trajectoire du faisceau d'ions. Les formations de couche amorphe pour l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de couche fortement endommagée pour le GaN ont été observées en surface. Les épaisseurs de ces couches augmentent en fonction de la fluence, associé à l'augmentation des contraintes résiduelles au sein du matériau. A l'aide d'hypothèses et des différents résultats obtenus, deux profils d'endommagement en profondeur ont été proposés. D'autre part, la nanoindentation a montré que les paramètres de dureté et de module d'élasticité évoluent fortement sous irradiation en fonction de la fluence.

---

**Mots Clefs :**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaN, Irradiation, Ions lourds, DRX, MET, Profil d'endommagement, Pouvoir d'arrêt électronique, Pouvoir d'arrêt nucléaire

---

## **Damage depth profile of modifications induced in $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate and GaN thin film under swift heavy ions**

Nitride semiconductors are attractive materials for the development of optical and electronic devices. Some of these applications can expose materials to extreme environments and especially radiation of heavy ions at different energies. In this thesis, the study focused first on behaviour evolution under irradiation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and then of GaN thin film, in order to establish a profile of damage evolution as function of the depth. Concerning lattice parameter, a similar behaviour was observed for both materials. An important increase of lattice parameter parallel to ion beam was highlighted while few variations was noted for the lattice parameter perpendicular to ion beam. Formation of amorphous layer for  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and highly disordered layer for GaN were observed in surface. Layers thicknesses increase as function of the fluence with an increase of residual stresses in material. Using different results and assumptions, two damage profiles as function of the depth have been proposed. In addition, nanoindentation has shown hardness and modulus of elasticity parameter evolve highly under irradiation as function of the fluence.

---

**Key Words :**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaN, Irradiation, Heavy ions, XRD, TEM, Damage profile, Electronic stopping power, Nuclear stopping power

---

### **Laboratoire**

Centre de recherche sur les Ions, les MATériaux et la Photonique  
CIMAP - GANIL  
CEA/CNRS/ENSICAEN/Université de Caen Normandie  
Boulevard Henri Becquerel, BP5133, 14070 CAEN cedex 5, France