



HAL
open science

Etude du dopage de type p dans des nanostructures de GaN par corrélation entre sonde atomique tomographique et holographie électronique hors axe optique

Lynda Amichi

► **To cite this version:**

Lynda Amichi. Etude du dopage de type p dans des nanostructures de GaN par corrélation entre sonde atomique tomographique et holographie électronique hors axe optique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAY088 . tel-02445238

HAL Id: tel-02445238

<https://theses.hal.science/tel-02445238>

Submitted on 20 Jan 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **NANOPHYSIQUE**

Arrêté ministériel : 25 Mai 2016

Présentée par

Lynda AMICHI

Thèse dirigée par **Catherine BOUGEROL**

et co-encadrée par **Pierre-Henri JOUNEAU** et **Adeline GRENIER**

préparée au sein du **Laboratoire d'Etude des Matériaux par
Microscopie Avancée** à l'**Institut Nanosciences et Cryogénie du
CEA Grenoble**

et de **L'École Doctorale de Physique de Grenoble**

Etude du dopage de type p dans des nanostructures de GaN par corrélation entre sonde atomique tomographique et holographie électronique hors axe optique

Thèse soutenue publiquement le **20 décembre 2018** ,
devant le jury composé de :

Pr Julien PERNOT

Professeur, Université Grenoble Alpes, Président

Dr Gilles PATRIARCHE

Directeur de recherche, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N),
Rapporteur

Dr Lorenzo RIGUTTI

Maître de conférence, Groupe de Physique des Matériaux (GPM), Rapporteur

Dr Philippe VENNÉGUÈS

Ingénieur de recherche, Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses
Applications (CRHEA), Examinateur

Dr David COOPER

Ingénieur de recherche, Commissariat à l'Energie Atomique et aux Énergies
Alternatives (CEA-LETI), Invité





À ma grand mère et à toute ma famille

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein de la Plateforme de Nanocaractérisation au CEA Grenoble avec le laboratoire d'accueil, le LEMMA. Je tiens tout d'abord à remercier les chefs respectifs, Nicolas Lhermet et Hanako Hokuno, ainsi que tous les membres de la plateforme, de m'avoir accueilli durant ces trois dernières années et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens m'ayant permis d'effectuer la thèse dans de très bonnes conditions.

Je tiens à remercier vivement les membres de mon jury composé des deux rapporteurs : Gilles Patriarche (C2N) et Lorenzo Rigutti (GPM) pour avoir consacré du temps à la lecture de la thèse et à la résumer en y apportant des remarques très pertinentes. Je remercie également Julien Pernot (Institut Néel), le président du jury ainsi que Philippe Vennéguès (CRHEA) en tant qu'examinateur et David Cooper en tant qu'invité.

Je tiens également à remercier mes encadrants de thèse, en commençant par ma directrice, Catherine Bougerol, pour m'avoir permis d'orienter librement le sujet de thèse vers une nouvelle thématique. Je la remercie également pour son investissement dans la correction du manuscrit. De la même manière, je tiens à remercier mon encadrant Pierre-Henri Jouneau pour la correction du manuscrit mais surtout pour son avis critique et très pertinent sur l'ensemble des résultats obtenus tout au long de cette thèse ce qui m'a appris à aller encore plus loin dans les interprétations et conclusions. Merci également à Adeline Grenier pour le temps qu'elle m'a consacré.

Toujours dans le cadre professionnel, je souhaite remercier les différents collaborateurs, qui ont contribué à l'orientation du sujet vers le dopage de type p dans GaN et qui m'ont beaucoup apporté quant à une meilleure compréhension de la problématique. Je commence par les collègues du CRHEA Nice : Philippe Vennéguès, Julien Brault, Philippe De Mierry, Mathieu Leroux. Les collègues du CEA LETI et INAC : Amélie Dussaigne, Eva Monroy, Eric Robin, Névin Rochat et Joël Emery. Je souhaite remercier également Nicolas Mollard pour m'avoir formé au FIB et qui a passé de longues heures laborieuses à m'aider au développement de méthodes de préparation de nanofils pour la sonde atomique.

Je voudrai maintenant remercier chaleureusement mon encadrement officieux et le suivi tout au long de ces trois années de thèse par Isabelle Mouton (pour la sonde atomique) et David Cooper (pour la microscopie et l'holographie électronique). Je leur suis extrêmement reconnaissante d'avoir cru en moi, de m'avoir continuellement encouragé, de m'avoir formé à la recherche en apportant leurs expertises, d'avoir corrigé la thèse et d'avoir passé toutes ces heures (que ce soit à 6h ou à 20h !) à m'aider dans des expériences non abouties et à recommencer ! Pour finalement obtenir les différents résultats rapportés ou non dans ce

manuscrit. Merci, c'était un plaisir, et j'espère recommencer une collaboration avec eux un jour. Je veux également remercier Victor Boureau de m'avoir beaucoup appris et formé aussi en holographie et d'avoir passé en revue le chapitre 3 de cette thèse! Merci, Merci ...

Je veux maintenant remercier tous les membres permanents de la PFNC, pour leur bonne humeur et qui m'ont apporté tant sur le plan professionnel que sur le plan humain. Je pense particulièrement à Zineb Saghi, Constantin Matei, Jean-Paul Barnes, Frédéric Laugier, François Bertin, Grégory Silarbi, Romain Soulas, Laure Guetaz, Vincent Delaye, Guillaume Audoit, Denis Rouchon, François Saint-Anthonin, Jean-Luc Rouvière, Martien Den-Hertog, Carmelo Castagna, Jérôme Planes, Hugo Dansas, Sylvain David, Anne-Marie Papon, Georges Bainy et tous ceux que j'ai pu côtoyé ces trois dernières années.

J'arrive maintenant aux remerciements plus personnels en commençant par tous les non permanents dont certains sont devenus des amis très proches, avec qui j'ai passé des moments inoubliables et qui ont fait de cette thèse un très beau voyage. D'abord, les membres de l'Office Of Sins: Tristan, Amandine et Edouard sans qui la thèse n'aurait pas été la même. Tous les anciens et nouveaux membres des différents bureaux: Nounours, Isabelle, Victor, Audrey, Loïc, Martin, Julien, Alexandra, Alexandre, Ahmed, Laszlo, Constantin C, Maxime G, Aurélien, Dimitri, Andréa, Carlos, Dipankar, Maxime B, Ben, Rémy, Benedikt, Gaël, Minh-Anh, toutes les personnes rencontrées en conférences/écoles et j'en oublie sûrement d'autres!

Un grand merci à l'ensemble de mes ami(e)s rencontré(e)s tout au long de mon parcours. En particulier: à Mada et Marion pour avoir été la pour moi, de m'avoir changé les idées surtout en périodes de crises de fin de thèse (pupic)! Anissa, Akhil, Romy, North, Idir, Filippo, Caro, Mathieu, Dridri, Marine, Alizée, Kiki, Guillaume, Barboss, Thibault, Fanny, Romain, Mehdi, Florian, Bertrand et tous mes amis de Paris et d'ailleurs! Je termine cette partie en remerciant Nicolas pour tout ce qu'il a fait pour moi et pour tous ces bons moments partagés. Sans oublier de remercier sa famille pour l'ensemble de ce qu'elle a fait pour moi.

Les derniers mais pas les moindres, je remercie infiniment ma famille sans qui je n'aurais pas été là aujourd'hui. Je pense bien sûre à ma mère, ma tante, Lucia, Lamine, Melissa et enfin ma chère grand-mère à qui je dédie cette thèse. Merci pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, merci de m'avoir encouragé durant toutes ces années et merci de continuer à me soutenir pour l'ensemble de mes choix dans la vie.

Introduction générale

Les nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages) présentent des propriétés très attractives du fait de leur large bande interdite et de leur gap direct qui leur permet d'émettre de la lumière sur une large gamme de longueurs d'onde, du visible jusqu'à l'ultraviolet (UV). Ils sont aujourd'hui utilisés dans un grand nombre de dispositifs optoélectroniques (diodes laser et électroluminescentes) et microélectroniques (électronique de puissance et de radio fréquence). La première LED (light emitting diode) violette a été réalisée par Maruska et Pankove en 1972 [1], mais le développement des dispositifs à base de GaN a été longtemps freiné par la difficulté du dopage de type p. Ce n'est qu'en 1993 que Nakamura, Akasaki et Amano ont montré qu'un recuit thermique sous atmosphère de N_2 permettait l'activation des atomes dopants Mg [2], ce qui leur aura valu le prix Nobel de physique en 2014.

Bien que l'efficacité des dispositifs optoélectroniques à base de GaN n'ait cessé de progresser au cours des vingt dernières années et que leurs applications s'élargissent, certaines limitations structurales (formation de dislocations) et électriques (notamment liées au dopage) restent néanmoins présentes. En particulier, le dopage de type p dans les matériaux nitrures binaires et ternaires reste à ce jour un problème pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Le magnésium (Mg) est le seul dopant efficace dans GaN, mais il présente une énergie d'ionisation relativement élevée (100 - 200 meV) ce qui lui confère des propriétés d'accepteur profond et génère donc une faible concentration de porteurs à température ambiante, de quelques pourcents. De plus, l'incorporation de ce dopant souffre également de limitations liées à sa solubilité dans le matériau à concentrations élevées, ce qui entraîne la formation de précipités riches en Mg et son accumulation au niveau de la surface libre lors de la croissance. Par ailleurs, la formation de défauts ponctuels et l'incorporation non intentionnelle d'impuretés confèrent au GaN un dopage résiduel de type n qui induit des effets de compensation, nuisibles aux propriétés électriques de type p. L'enjeu est donc maintenant de réussir à incorporer davantage de dopants Mg en substitution de Ga afin de générer une concentration de porteurs, de type trous, raisonnable à température ambiante pour concevoir des dispositifs plus performants. Pour y parvenir, il est nécessaire de comprendre à l'échelle nanométrique la distribution spatiale et l'activité électrique des dopants Mg dans GaN en fonction des différents paramètres de croissance. C'est l'objet de cette thèse qui a été réalisée au sein du laboratoire LEMMA (Laboratoire d'Etudes des Matériaux par Microscopie Avancée) du CEA-INAC (Grenoble), sur la plateforme de nanocaractérisation (PFNC), en étroite

collaboration avec le CEA-LETI et qui a été financée dans le cadre du Labex GANEX.

Pour caractériser la distribution spatiale des dopants, nous avons choisi d'utiliser la sonde atomique tomographique (APT pour atom probe tomography). Cette technique, basée sur l'évaporation d'atomes par effet de champ permet d'obtenir une distribution des atomes en trois dimensions et de déterminer leur nature chimique. La distribution homogène ou inhomogène des dopants peut alors être mise en évidence de même que les variations de concentrations au sein d'une structure. De plus, en cas de distribution inhomogène avec présence de précipités, cette technique est capable de déterminer la composition en dopant à la fois dans les précipités et en dehors.

Pour étudier l'activité électronique des dopants, nous avons choisi d'utiliser l'holographie électronique hors axe optique dans un microscope en transmission (TEM). Les variations du potentiel électrostatique, introduites par les porteurs de charges, peuvent être mesurées et cartographiées en 2D. Signalons qu'au début de notre travail de thèse peu d'études relatives à la caractérisation de nitrures d'éléments III existaient dans la littérature, ce qui a nécessité un travail conséquent d'optimisation des conditions expérimentales de mesure et d'analyse.

La corrélation des résultats obtenus par sonde atomique et par holographie permet de mieux comprendre et de relier les propriétés chimiques aux propriétés électriques du dopage Mg dans GaN. Ce manuscrit comporte cinq chapitres présentant les résultats obtenus :

- **Chapitre 1** : les propriétés structurales et électroniques de GaN seront d'abord rappelées. Il s'en suivra une description spécifique au dopage Mg dans GaN en abordant principalement les problèmes de limites de solubilité et de la formation de défauts du type domaines d'inversion pyramidaux. Les principales données de la littérature sur l'effet de la concentration du Mg, de la température d'analyse et de croissance, sur les propriétés électriques du dopage de type p seront présentées. Une brève introduction au dopage de type n utilisant du silicium (Si) et un rappel du principe de fonctionnement d'une jonction p-n de GaN concluent ce chapitre.
- **Chapitre 2** : ce chapitre est consacré à la sonde atomique tomographique qui sera présentée, ainsi que la méthode de préparation d'échantillon par usinage par faisceaux d'ions focalisés. Ce chapitre rappelle ensuite les mécanismes d'évaporation du dopant Mg dans GaN, avec la prise en compte des artefacts intrinsèques au matériau. Les bonnes conditions d'évaporation seront déterminées en fonction de différents paramètres permettant l'analyse des structures d'intérêt. La fin du

chapitre est consacrée à une discussion sur l'identification de précipités riches en Mg mis en évidence par la sonde atomique.

- **Chapitre 3** : ce chapitre permettra d'introduire l'holographie électronique en reprenant un plan analogue au chapitre 2. Il présente les procédures nécessaires à la mesure optimale de l'activité électrique du dopage. De plus, les différents artefacts qui interviennent lors de la mesure et dont l'effet peut être important seront évoqués. À titre d'illustration, une étude effectuée sur une jonction p-n de GaN à température ambiante puis lors d'un chauffage *in-situ* dans le TEM sera présentée. Enfin, nous présenterons les résultats de simulations de la distribution du potentiel, que nous avons effectuées pour une meilleure compréhension des observations expérimentales.
- **Chapitres 4 et 5** : dans ces chapitres, les résultats des deux techniques de caractérisation sont corrélés afin d'étudier respectivement (1) l'influence de la température de croissance et (2) l'influence de la concentration du dopage Mg sur sa distribution spatiale et son activité électrique. Dans les deux cas, nous nous intéressons à l'effet de la formation de domaines d'inversion pyramidaux pour une croissance du type MOCVD et du chauffage *in-situ* lors des expériences d'holographie. Enfin nous discuterons des résultats et de leur interprétation.
- **Conclusions et perspectives** : un résumé des principaux résultats obtenus durant cette thèse sera présenté, à la fois pour l'utilisation des techniques de caractérisation mises en œuvre dans ce travail, et pour les informations qu'elles nous ont permis de mettre en évidence pour le dopage p de GaN. Des pistes, basées sur de nouvelles expériences, seront aussi proposées qui pourraient permettre une compréhension plus large et plus approfondie des propriétés du dopage Mg dans GaN.
- **Annexes** : quatre annexes concluent ce manuscrit. Elles portent sur :
 - A) Un récapitulatif de l'ensemble des structures étudiées et présentées dans ce manuscrit.
 - B) Des résultats de simulations de l'implantation ionique à différentes tensions d'accélération des ions lors de la préparation d'échantillons usinés par FIB.
 - C) Une discussion sur l'effet des charges en surface d'une lame mince composée d'une jonction p-n de GaN.
 - D) Une étude expérimentale par holographie électronique sur l'effet d'un recuit à haute température sur une jonction p-n de GaN.

Dopage du nitrure de gallium (GaN)

Sommaire

1.1	Croissance de couches minces de GaN	6
1.2	Propriétés structurales du GaN	7
1.3	Propriétés électroniques de GaN	8
1.3.1	Densité de porteurs et dopage intrinsèque	9
1.3.2	Concentration des électrons intrinsèques à hautes températures	10
1.4	Introduction au dopage dans GaN	11
1.5	Le dopage de type p dans GaN: pourquoi Mg?	12
1.5.1	Limites de solubilité du Mg dans GaN	14
1.5.2	Formation de domaines d'inversion pyramidaux	14
1.5.3	Diffusion du dopant dans des dislocations traversantes	15
1.5.4	Propriétés électriques du dopant Mg dans GaN	16
1.6	Le dopage de type n du GaN: pourquoi Si?	20
1.7	Jonction p-n de GaN	22
1.8	Conclusions	24

Le nitrure de gallium (GaN), semiconducteur III-V à large bande interdite (3.4 eV), présente un grand intérêt pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (LEDs) ou les diodes lasers (LDs). Le contrôle de la conductivité du GaN grâce au dopage est indispensable pour le développement de ces dispositifs. Le dopage de type n, avec du silicium (Si), est bien maîtrisé et génère une concentration d'électrons très satisfaisante en raison de sa haute solubilité dans le matériau ($1.9E19 \text{ cm}^{-3}$ [3]) et d'une faible énergie d'ionisation. En revanche, le dopage de type p, avec du magnésium (Mg), est plus complexe et la concentration de trous générés est faible pour plusieurs raisons. Nous pouvons citer :

- La haute énergie d'ionisation du Mg, entre 100 meV et 200 meV selon des mesures par effet Hall [4], le rendant faiblement actif électriquement à température ambiante.
- La faible solubilité du Mg dans GaN, causant des effets de ségrégation et d'accumulation au niveau des défauts structuraux.

- La formation de complexes avec des défauts ponctuels ou des impuretés, augmentant avec la concentration en Mg.
- La compensation avec le dopage résiduel de type n lié à la présence d'hydrogène, silicium, oxygène, défauts ponctuels de type lacunes ... etc.
- La dépendance de l'incorporation du dopant avec les conditions de croissance : température et ratio III-V.

Seuls les atomes de Mg en substitution des atomes Ga dans la maille élémentaire peuvent être ionisés. De ce fait, l'accumulation de dopants Mg au niveau de défauts et les complexes formés à base de Mg sont considérés comme inactifs électriquement. Il est donc nécessaire de caractériser à la fois structurellement et électriquement la distribution du dopant Mg dans GaN pour déterminer les conditions favorables à un dopage de type p optimal.

Dans ce premier chapitre, les principales caractéristiques du GaN et du dopage seront présentées. Elles seront nécessaires à la compréhension, l'interprétation et aux conclusions qui seront apportées à nos résultats. Tout d'abord, les propriétés générales du semiconducteur GaN seront décrites, puis l'évolution de la structure et des propriétés électriques du matériau après l'introduction d'impuretés chimiques permettant de le doper. Une description plus approfondie des propriétés structurales et électriques du dopage de type p par Mg sera ensuite présentée. Elle sera suivie d'une description plus brève du dopage de type n par Si. Nous concluons ce chapitre en rappelant les caractéristiques d'une jonction p-n dans GaN.

1.1 Croissance de couches minces de GaN

L'élaboration de couches minces de GaN peut se faire en utilisant différentes techniques. La première étape est le choix du substrat qui se fait en fonction de son expansion thermique et de son paramètre de maille. En effet, sa nature affecte les propriétés structurales, électriques et optiques des films minces [5]. Pour les nitrures, les substrats les plus communément utilisés sont : le saphir, Si et 6H SiC. Des défauts peuvent se former en raison du désaccord de maille entre GaN et le substrat afin de relaxer la contrainte [6]. Le GaN peut être déposé par différentes méthodes de croissance :

- **Croissance à haute température** : les méthodes telles que l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD, pour metalorganic chemical vapour deposition) ou l'épitaxie en phase vapeur aux hydrures (HVPE, pour hydride vapour phase epitaxy) sont mises en œuvre à haute température de croissance, généralement

1.2. Propriétés structurales du GaN

entre 1000 °C et 1100 °C. L'utilisation de ces hautes températures génère plus de défauts et se traduit par une forte concentration de contaminants de type hydrogène par exemple, réduisant l'efficacité des dispositifs fabriqués. Ces techniques sont très utilisées industriellement en raison de leur efficacité et de la rapidité de croissance de dispositifs massifs.

- **Croissance à basse température** : c'est l'épitaxie par jets moléculaires (MBE, pour molecular beam epitaxy) qui se fait à des températures de croissance plus basses de l'ordre de 800 °C et sous ultra-vide. L'incorporation de contaminants de type hydrogène et la densité de défauts est beaucoup moins élevée. La procédure de croissance étant plus lente, la MBE n'est pas très répandue dans l'industrie mais permet la fabrication de structures GaN de meilleure qualité et présentant de meilleures propriétés électriques.

Pour les différentes techniques de croissance, le choix du rapport du flux Ga/N va également influencer sur la croissance du GaN, par exemple sur la rugosité du matériau, le mode de croissance en 2D type couches minces ou 3D type îlots, la formation de défauts ponctuels ... etc. Il est donc important de bien maîtriser ces différents paramètres au vu du type de croissance souhaitée. Pour une croissance de GaN dopé, l'incorporation des dopants p est favorisée en conditions riches-N.

1.2 Propriétés structurales du GaN

Il existe deux types de structures cristallines pour GaN : la phase cubique de type zinc blende, avec une séquence d'empilement des couches compactes de type ABCABC selon l'axe [111], et la phase de type würtzite qui se distingue par un empilement hexagonal compact de type ABAB selon l'axe [0001]. Cette dernière est la plus stable d'un point de vue thermodynamique à température ambiante [7]. Elle sera l'unique structure étudiée au cours de cette thèse. La figure 1.1 représente le schéma d'une structure würtzite qui se compose de deux sous réseaux hexagonaux, l'un contenant les atomes Ga en vert et l'autre les atomes de N en rouge. Cette structure contient un plan polaire c (0001), des plans non polaires m ($1\bar{1}00$) et a ($11\bar{2}0$) (figure 1.1). Les paramètres de maille de cette structure sont $a = 3.189 \text{ \AA}$ et $c = 5.185 \text{ \AA}$ à température ambiante [8].

Pour une croissance selon l'axe [0001], le GaN en structure würtzite présente une polarisation spontanée qui génère à la surface une densité de charges d'environ -0.029 C.m^{-2} [9]. De plus, un désaccord de maille avec le substrat induit également une polarisation piézoélectrique qui renforce ou diminue la polarisation spontanée en fonction

respectivement de la tension ou de la compression du paramètre de maille de GaN [10, 11].

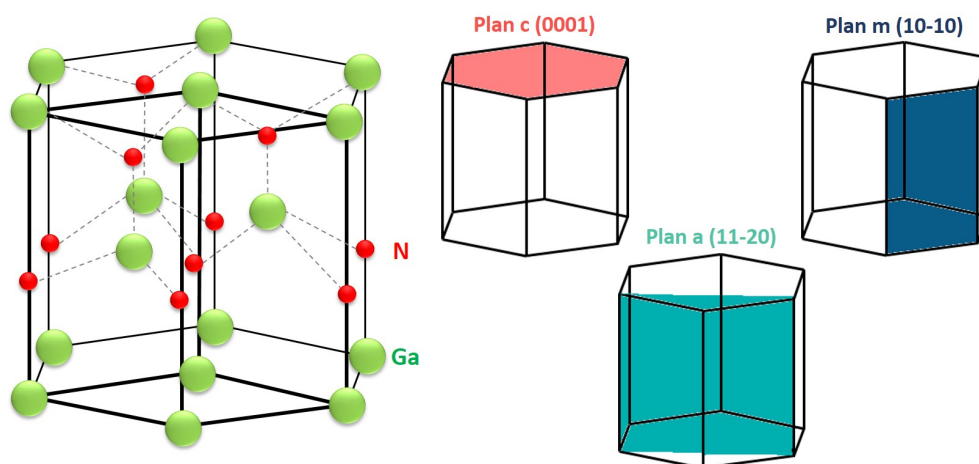


FIGURE 1.1 – Structure de type würtzite de GaN avec la maille élémentaire en traits gras (Ga en vert et N en rouge). Les principaux plans cristallographiques dans la maille sont également représentés à droite [12].

1.3 Propriétés électroniques de GaN

Les propriétés électroniques et optiques de GaN sont gouvernées par la structure de bande donnée dans la première zone de Brillouin. Dans la structure de bande de GaN en phase würtzite, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) sont séparées par une large bande d'énergie interdite [13]. Au point Γ (à $k = 0$ dans l'espace réciproque), la structure présente une bande interdite (gap) directe de 3.4 eV à température ambiante. Sa variation en fonction de la température, $E_g(T)$, est donnée par [14] :

$$E_g(T) = E_g(0) - 7.7 \times 10^{-4} \times \frac{T^2}{T + 600} \quad (1.1)$$

L'énergie de la bande interdite diminue avec la température ce qui réduit la barrière de potentiel nécessaire aux électrons pour passer de la BV vers la BC comme le montre la figure 1.2. De plus, l'agitation thermique apporte aux porteurs de charges plus d'énergie, ce qui leur permet de traverser le gap plus aisément. Le GaN se rapproche ainsi d'un comportement métallique à très hautes températures.

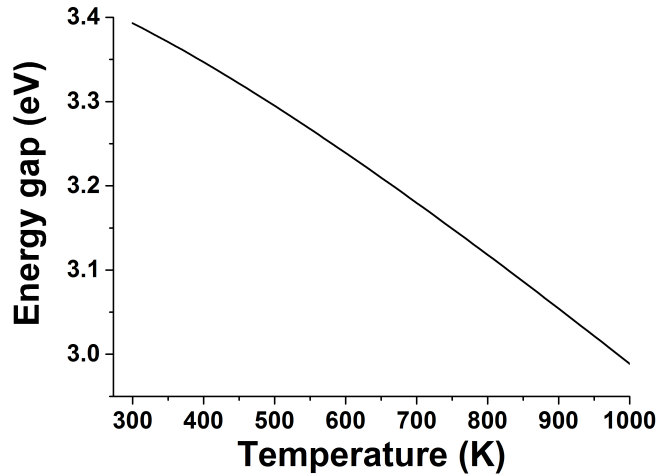


FIGURE 1.2 – Variation de l'énergie de la bande interdite de GaN en fonction de la température.

1.3.1 Densité de porteurs et dopage intrinsèque

Les semiconducteurs ont une concentration intrinsèque de porteurs, n_i , donnée par [15] :

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad (1.2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, $N_C = 4.6E14 \times T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$ et $N_V = 8.9E15 \times T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$ sont les densités d'états effectives dans la BC et la BV pour une structure GaN würtzite.

À température ambiante, le matériau est théoriquement isolant car n_i est relativement faible, de l'ordre de $10E-10 \text{ cm}^{-3}$. Cependant, le GaN intrinsèque contient en général des défauts et des impuretés résiduelles qui se forment durant la croissance. Ils introduisent des niveaux d'énergie dans la BC, ce qui conduit à la génération d'électrons libres intrinsèques. Le matériau est donc généralement doté d'une conductivité résiduelle de type n avec une concentration d'électrons entre $1E17 \text{ cm}^{-3}$ et $1E20 \text{ cm}^{-3}$ pour des échantillons massifs et de l'ordre $1E17 \text{ cm}^{-3}$ pour des croissances de type MOCVD et MBE de films minces [16].

Cette conductivité résiduelle peut provenir des impuretés de type oxygène en site N (O_N), silicium en site Ga (Si_{Ga}), carbone en site Ga (C_{Ga}) ou encore de hydrogène en interstitiel (H_I). Elle peut également provenir de défauts ponctuels de type lacunes d'azote (V_N) ou gallium (V_{Ga}) ou de la combinaison de tous ces effets qui agissent en tant que donneurs [17] [18]. La présence d'une concentration résiduelle d'électrons devient problématique si l'on veut élaborer des films intentionnellement dopés de type p. Ils sont inévitables et causent des effets de compensation qui dégradent l'activité électrique du

dopage de type p.

1.3.2 Concentration des électrons intrinsèques à hautes températures

Il existe dans la littérature diverses études sur l'évolution de la concentration du dopage résiduel, mesurée par effet Hall, avec la température d'analyse. La figure 1.3 montre la variation de la concentration effective d'électrons résiduels dans GaN élaboré par HVPE en fonction de l'inverse de la température pour différentes épaisseurs de couches minces [19]. Ces courbes montrent une augmentation considérable de la concentration de porteurs avec la température pour les quatre épaisseurs différentes, en particulier entre 3.33 K^{-1} et 2 K^{-1} ce qui correspond respectivement à la température ambiante et à 500 K .

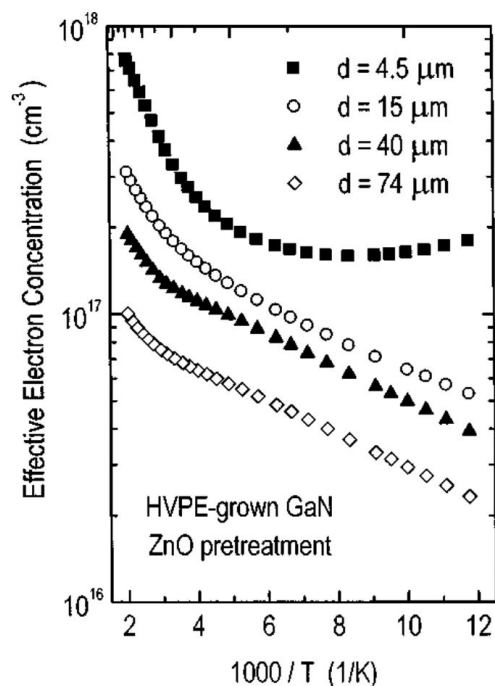


FIGURE 1.3 – Concentration effective d'électrons résiduels en fonction de l'inverse de la température pour des couches de GaN de $4.5 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$ et $74 \mu\text{m}$ élaborées par HVPE [19].

Nous pouvons également constater sur la figure 1.3, qu'en plus d'être dépendante de la température, la concentration d'électrons dépend fortement de l'épaisseur des couches épitaxiées. Elle est en effet largement supérieure pour la couche la plus mince ($4.5 \mu\text{m}$) que pour la couche la plus épaisse ($74 \mu\text{m}$). De ce fait, plus l'épaisseur de la couche augmente, plus la mobilité des électrons augmente et la concentration de porteurs diminue. Dans le

1.4. Introduction au dopage dans GaN

cas des structures que nous avons étudiées dans ce travail, les épaisseurs des couches sont de l'ordre de la centaine de nanomètres et varient peu au sein d'un même échantillon. Nous ne prendrons donc pas en considération cet effet.

1.4 Introduction au dopage dans GaN

Généralement, pour le dopage de semiconducteurs III-V, les éléments de la colonne VI sont utilisés en substitution des atomes du sous réseau V et agissent en tant que donneurs, tandis que les éléments de la colonne II sont utilisés en substitution des atomes du sous réseau III et agissent en tant qu'accepteurs. Le choix du dopant s'appuie sur son efficacité qui dépend de trois critères majeurs [20, 21] :

- La solubilité du dopant dans le matériau en site substitutionnel et de rayon covalent proche de l'atome substitué $r_{Ga} = 1.26 \text{ \AA}$ ou $r_N = 0.75 \text{ \AA}$. Elle dépend de l'énergie de formation nécessaire pour substituer un atome de la matrice par l'atome dopant.
- L'auto-compensation avec les impuretés et défauts ponctuels, selon le site d'incorporation.
- L'énergie d'ionisation qui contrôle le taux de porteurs générés.

Le dopage de type n utilisant du Si ne présente pas de complications quant à son incorporation lors de la croissance ou encore son activité électrique dans GaN. En revanche, comme nous le verrons, le seul dopant possible pour un dopage de type p est Mg mais il est resté très longtemps problématique à réaliser dans GaN. Ce n'est qu'en 1989 que Amano et al. ont découvert qu'une conduction de type p était obtenue après un traitement par irradiation par faisceau d'électrons à basse énergie (LEEBI) des échantillons de GaN [22]. Les mesures par effet Hall ont montré que pour un dopage en Mg s'élevant à $1E20 \text{ cm}^{-3}$, la résistivité valait 35 \Omega.cm , la mobilité $\mu = 8 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, et la concentration de trous s'élevait à $2E16 \text{ cm}^{-3}$. Avec l'ajout d'une couche tampon lors de la croissance, suivie d'un traitement LEEBI effectué par Nakamura et al.[23], la concentration de trous augmente 100 fois avec une résistivité très faible de 0.2 \Omega.cm . Mais ce traitement LEEBI n'est efficace que sur une fine épaisseur sous la surface d'un GaN épitaxié. Nakamura et al. ont montré par la suite qu'un traitement thermique sous vide ou sous atmosphère d'azote permet d'activer les accepteurs Mg en les dissociant des complexes formés avec de l'hydrogène [24]. De ce fait, pour toute croissance à haute température, un traitement thermique post-croissance au-delà de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ est primordial afin d'activer les dopants accepteurs. Ce traitement n'est pas nécessaire pour une croissance de type MBE car les températures sont relativement basses et le vide ultra poussé. Cette découverte a

valu à Nakamura, Amano et Akasaki le prix Nobel de physique en 2014, et a permis le développement spectaculaire des dispositifs à base de nitrures d'éléments III.

L'activation du Mg a certes été révolutionnaire pour le fonctionnement des LEDs, mais certaines difficultés liées au dopage de type p subsistent pour l'obtention d'une concentration élevée de trous. Ces différentes problématiques seront donc discutées en abordant les limites de solubilités et d'autres effets qui affectent de manière significative les propriétés électriques. Ensuite, la dépendance du dopage p en fonction des températures d'analyse et de croissance sera également présentée.

1.5 Le dopage de type p dans GaN : pourquoi Mg ?

Parmi les candidats pour un dopage de type p de GaN, nous avons le béryllium (Be), le zinc (Zn), le carbone (C) et le magnésium (Mg). Le tableau 1.1 ci-dessous liste les différentes énergies de formation de ces accepteurs dans des conditions de croissance riches N, ainsi que leurs énergies d'ionisation respectives [19, 25, 26, 27]. D'abord, nous pouvons remarquer que les plus basses énergies de formation sont attribuées au Zn et Mg en site Ga. Quant au Be, il a une énergie de formation élevée de 2.29 eV associée à une très faible énergie d'ionisation (0.06 eV).

Accepteur	Energie de formation (eV) Riches N	Energie d'ionisation (eV)
Be_{Ga}	2.29	0.06
Zn_{Ga}	0.5	0.34
C_{Ga}	4.6	0.64
C_N	4.5	0.26
Mg_{Ga}	0.6	0.2

Tableau 1.1 – Energies de formation dans des conditions de croissance riches N et énergies d'ionisation des dopants accepteurs.

Ces différents candidats présentent les caractéristiques suivantes [21] :

- **Be** présente la plus basse énergie d'ionisation, il agit en tant qu'accepteur superficiel [26]. Cependant, sa solubilité est limitée par la formation de complexes Be₃N₂ [28]. De plus, son petit rayon covalent $r_{Be} = 0.96 \text{ \AA} < r_{Ga} = 1.22 \text{ \AA}$ l'incite à s'incorporer préférentiellement en sites interstitiels et à agir plutôt en tant que donneur induisant des effets d'auto-compensation [28].

1.5. Le dopage de type p dans GaN : pourquoi Mg ?

- **Zn** a une énergie d'ionisation très élevée et agit en tant qu'accepteur profond. De plus, il possède un rayon covalent optimal égal à celui du Ga, $r_{Zn} = 1.22 \text{ \AA}$ [28]. Pourtant, la liaison Zn-N est très faible ce qui tend à augmenter l'énergie de formation et donc à réduire le taux d'incorporation dans le matériau [20].
- L'incorporation de **C** en site Ga est défavorable en raison de la très haute énergie de formation et d'ionisation. Une incorporation en site N est par contre plus favorable. Il agit alors en tant qu'accepteur qui compense les donneurs superficiels résiduels ce qui rend le GaN semi-isolant [29].
- **Mg** présente quant à lui de faibles énergies de formation et agit en tant qu'accepteur profond. Son rayon covalent est très important et vaut $r_{Mg} = 1.41 \text{ \AA}$ [28] ce qui crée des effets de contraintes au niveau de la maille et impose une incorporation en site Ga.

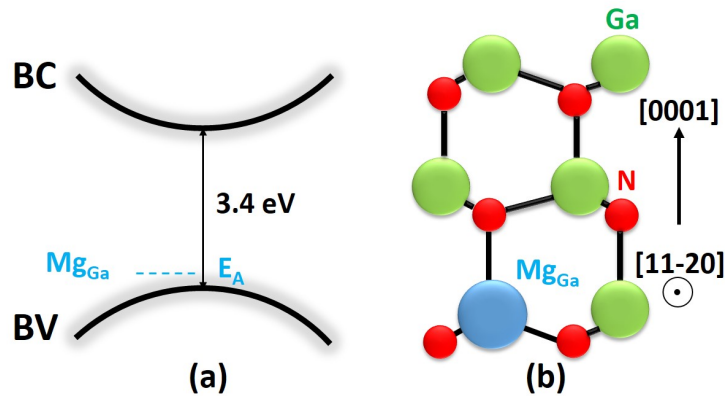


FIGURE 1.4 – (a) Illustration de l'introduction d'un niveau d'énergie par le dopant au-dessus de la bande de valence (b) Incorporation en site substitutionnel III vue selon l'axe $[11\bar{2}0]$.

En conclusion, parmi les différents dopants possibles, aucun ne présente à la fois des propriétés de bonne solubilité, de stabilité vis à vis de l'auto-compensation ou encore de basse énergie d'ionisation. Le dopant Mg est le meilleur compromis entre ces différents paramètres malgré sa haute énergie d'ionisation et il reste le seul dopant de type p efficace dans le GaN. La figure 1.4 illustre (a) l'introduction d'un niveau d'énergie E_A au-dessus de la bande de valence par Mg et (b) l'incorporation du dopant en substitution des sites Ga qui crée des effets d'expansion de la maille wurtzite [30]. Afin de générer une forte concentration de porteurs libres, étant donné sa haute énergie d'ionisation, il est nécessaire d'incorporer une forte concentration de dopant Mg. Mais pour des

concentrations supérieures à la limite de solubilité, la formation d'autres phases entraîne l'inactivité électrique des atomes de Mg incorporés.

1.5.1 Limites de solubilité du Mg dans GaN

Dans le GaN, la solubilité de Mg est limitée par la formation de phases Mg_3N_2 au-delà d'une concentration d'environ $2E19\text{ cm}^{-3}$ pour des croissances à hautes températures type MOCVD et HVPE [31]. De plus, le dopage en Mg induit la formation de défauts ponctuels types lacunes et de complexes qui limitent aussi la génération de porteurs dans le matériau. Typiquement, suite à l'interaction de la lacune azote, très abondante pour un dopage de type p, des complexes MgV_N sont formés [32, 33, 34, 35]. Ils agissent en tant que centres de compensation et leur densité augmente avec la concentration de Mg incorporé.

1.5.2 Formation de domaines d'inversion pyramidaux

Au-delà d'une concentration seuil estimée à $\sim 2E19\text{ cm}^{-3}$ pour des croissances de type MOCVD et HVPE, Mg contribue à la formation de domaines d'inversion (IDs) telle que des domaines d'inversion de forme pyramidale (PID pour pyramidal inversion domain) de quelques nanomètres de largeur pour des couches minces et d'une dizaine de nanomètres de largeur pour des échantillons massifs [36, 37]. Une inversion de polarité, GaN passant d'une polarité Ga à polarité N, a lieu à l'intérieur de ces domaines [38]. Des analyses en microscopie électronique en transmission ont montré que ces pyramides ont une base hexagonale dans le plan (0001) avec six facettes inclinées dont l'axe normal est $[11\bar{2}l]$, avec l valant 3, 4 ou 2. Ces nanostructures pointent toujours dans la direction $[000\bar{1}]$ [33, 38]. Les facettes et la base des PIDs sont enrichies en Mg selon des mesures de spectroscopie (EDX [38] et EELS [39]) dans des échantillons GaN massifs. Plusieurs modèles de structure ont été proposés. Ils diffèrent essentiellement par le nombre de couches de Mg incorporées au niveau de l'inversion de polarité et par l'alignement des couches Ga et N :

1. L'interface consiste en une monocouche de Mg avec une séquence d'empilement type GaNMgNGa (ABCAC) avec une faute d'empilement à l'interface [40].
2. Un modèle de structure proposé par Vennéguès et al. [38] est la structure dite antibixbyite où des briques de Mg_3N_2 ségrègent autour des facettes avec un paramètre de maille $a_{Mg_3N_2} = 0.9528\text{ nm}$ [41].
3. Selon Northrup et al., la couche supérieure aurait un empilement de type GaNMgNGa (ABCAB) au niveau du plan (0001) [42].

1.5. Le dopage de type p dans GaN : pourquoi Mg ?

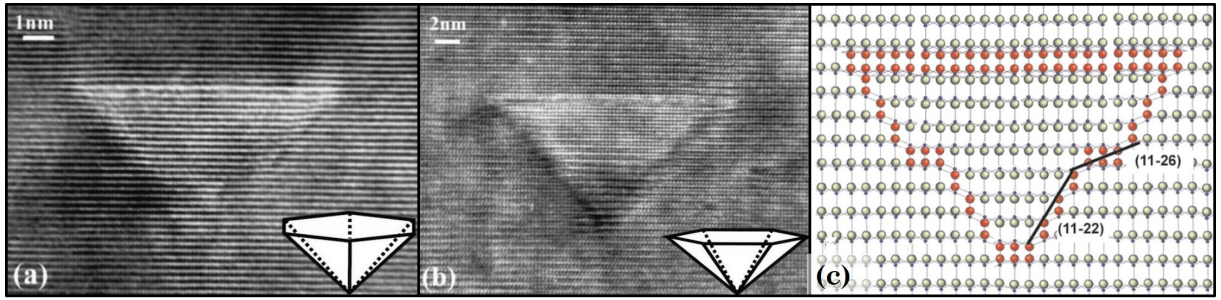


FIGURE 1.5 – (a) Images TEM en haute résolution d'un domaine d'inversion pyramidal selon l'axe de zone $[1\bar{1}00]$ (b) Selon l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ [36] (c) Illustration de la structure possible d'un PID avec insertion de briques de Mg_3N_2 selon le modèle antibixbyite [37].

La structure atomique de l'interface entre PID et matrice n'est pas entièrement déterminée en raison des limites de résolution spatiale des microscopes électroniques et de la petite taille de ces défauts. En ce qui nous concerne, nous n'avons pas approfondi l'étude des PIDs par des mesures quantitatives en microscopie haute résolution. Nous nous sommes limités à l'identification de ces structures en supposant que le Mg qu'elles comportent est inactif électriquement comme nous le verrons par la suite.

La figure 1.5 montre des images HR-TEM de la projection d'un domaine d'inversion pyramidal dans les deux directions cristallographiques $[1\bar{1}00]$ (figure 1.5(a)) et $[11\bar{2}0]$ (figure 1.5(b)) [36]. En guise d'exemple, la figure 1.5(c) illustre la configuration d'un PID avec une insertion de briques de Mg_3N_2 selon le modèle de structure antibixbyite uniquement sur les parois [37].

1.5.3 Diffusion du dopant dans des dislocations traversantes

Des dislocations peuvent apparaître dues à un fort désaccord de maille entre le substrat et la couche de nitrure [43]. Ces dislocations se propagent du substrat jusqu'à la surface et engendrent souvent la formation de défauts de type V-pits, correspondant à des creux sous forme d'une pyramide inversée sous la surface de la structure.

Il a été rapporté qu'une forte diffusion du Mg se produit de la partie p vers la partie n d'une jonction GaN élaborée sur un substrat saphir qui serait fortement liée à la présence de dislocations traversantes [44]. Selon des calculs de dynamique moléculaire, la force des interactions atomiques est plus faible le long des dislocations ce qui rend les atomes de Mg plus mobiles. La diffusion du Mg le long d'une dislocation se ferait sous forme d'interstitiels et serait plus importante pour les dislocations orientées selon l'axe $[0001]$ [45]. Donc les atomes de Mg présents le long d'une dislocation traversante sont considérés

comme étant inactifs électriquement.

1.5.4 Propriétés électriques du dopant Mg dans GaN

La concentration de trous générés par le dopant Mg est gouvernée par l'équation de la neutralité des charges [4, 46] :

$$\frac{p(p + N_D)}{N_A - N_D - p} = \frac{N_V}{g} \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

où p est la concentration de trous, N_A et N_D sont les concentrations d'accepteurs et de donneurs, N_V est la densité d'état effective et s'exprime par : $N_V = 2(2\pi m_h^* k_B T)^{3/2} / h^3$, g est le facteur de dégénérescence de l'accepteur supposé égal à 2 [47], k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. Nous pouvons constater que la concentration de trous dépend à la fois de l'énergie d'ionisation E_A , de la concentration en Mg et de la température d'analyse.

1.5.4.1 Energie d'ionisation du dopant Mg dans GaN

L'énergie d'ionisation, E_A , est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un dopant donneur ou pour en fournir un à un dopant accepteur. Plus elle est élevée, plus il sera nécessaire d'augmenter la concentration du dopage. Elle peut être estimée expérimentalement par des mesures par effet Hall. De nombreux auteurs ont divergé sur la valeur de cette énergie pour Mg dans GaN [48]. Toutefois, Brochen et al. ont démontré la forte dépendance de l'énergie E_A avec la concentration N_A , ce qui expliquerait les différentes énergies d'ionisation rapportées dans la littérature [4, 49]. La figure 1.6 représente une étude récente de la variation de l'énergie d'ionisation (courbes en traits pleins) calculée à partir de l'équation 1.3 pour $E_A = 0.245 \pm 0.025$ eV, énergie associée à un accepteur isolé extrapolée à faible concentration d'accepteurs, E_{a_0} . À ces courbes s'ajoutent les valeurs expérimentales obtenues par différents auteurs en fonction de la concentration d'accepteurs dont les références sont rapportées en [4]. L'énergie d'ionisation de l'accepteur décroît avec N_A ce qui rend le taux d'ionisation de Mg plus élevé à forte concentration.

Pour la suite, nous allons nous baser sur ces résultats pour estimer les valeurs d'énergie d'ionisation pour les différentes concentrations de Mg des échantillons analysés, en prenant une énergie E_{a_0} intermédiaire de 0.245 eV. Ces valeurs serviront principalement à estimer le taux de concentration de porteurs à la température de l'étude.

1.5. Le dopage de type p dans GaN : pourquoi Mg ?

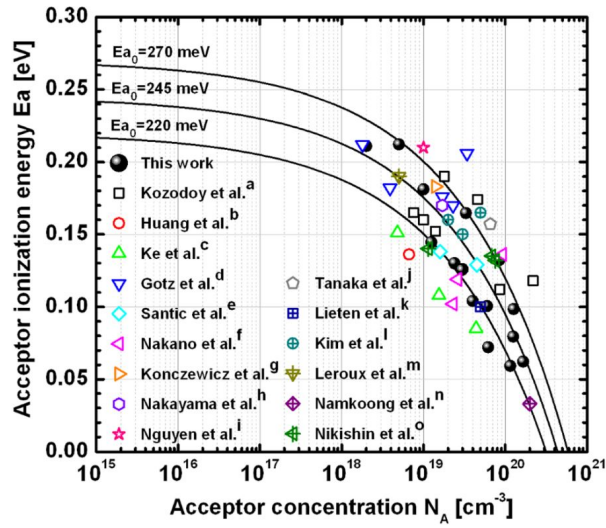


FIGURE 1.6 – Energie d'ionisation de l'accepteur Mg en fonction de sa concentration. Les courbes noires représentent des simulations auxquelles s'ajoutent les résultats expérimentaux. E_{a0} représente l'énergie d'ionisation observée à très faibles concentrations [4].

1.5.4.2 Concentration de trous générés en fonction de la température

La concentration des porteurs de charges, ici des trous, dépend fortement de la température du système. La figure 1.7 montre un exemple d'étude de cette variation via des mesures expérimentales par effet Hall (en cercles noirs) sur un GaN dopé à $4.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ en fonction de l'inverse de la température d'analyse. La courbe rouge représente la valeur calculée à partir de l'équation de la neutralité de charge (1.3) avec $E_A = 0.16 \text{ eV}$, $N_D = 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $g = 2$ [34]. La concentration de trous décroît considérablement avec la diminution de la température. En effet, la température active thermiquement les porteurs libres et permet alors d'augmenter l'activité électrique du dopant.

À température ambiante (3.3 K^{-1}), la concentration de trous vaut environ $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, donc environ 1% seulement des atomes de Mg sont électriquement actifs. Ce pourcentage augmente considérablement avec la température jusqu'à une génération d'environ $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ trous pour des températures de l'ordre de 550 K (correspondant à 1.8 K^{-1}) dans ce cas de figure. À très basse température, le semiconducteur se retrouve en état de "gel" et la concentration des porteurs devient très faible.

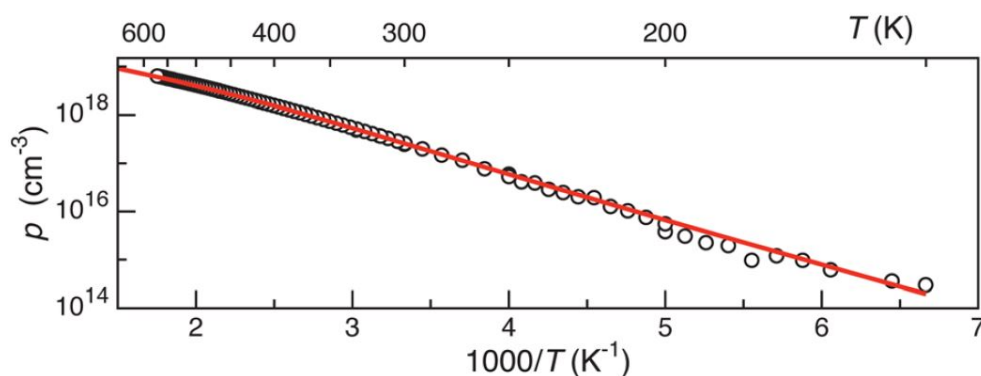


FIGURE 1.7 – Concentration de trous en fonction de l'inverse de la température pour un GaN dopé à $4.2E19 \text{ cm}^{-3}$. Les cercles représentent les mesures par effet Hall. La courbe rouge est celle calculée à partir de l'équation (1.3). $N_D = 7E18 \text{ cm}^{-3}$, $m_h^* = 1.5 \times m_0$ et $E_A = 0.16 \text{ eV}$ [34].

1.5.4.3 Concentration du Mg et des trous en fonction de la température de croissance

L'effet de la température de croissance est aussi un paramètre important pour l'incorporation du Mg dans GaN et influe sur la concentration de porteurs générés. Nous présentons les résultats de deux études trouvés dans la littérature sur des couches minces de GaN dopées p élaborées par MBE. Dans un premier cas, des mesures par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS pour secondary ions mass spectrometry) ont été effectuées sur des séries d'échantillons où seule la température de croissance par MBE (température du substrat) a été augmentée entre $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et $840 \text{ }^\circ\text{C}$ [50]. La figure 1.8(a) représente les valeurs mesurées en fonction de la température en K^{-1} et en $^\circ\text{C}$. Elle montre une décroissance de la concentration de Mg de $\sim 1E21 \text{ cm}^{-3}$ à $\sim 1E19 \text{ cm}^{-3}$ limitant la concentration de trous générés à $1E17 \text{ cm}^{-3}$. Ce phénomène est expliqué en termes d'incorporation des dopants qui se fait soit via des phases de Mg présentes en surface ou via la présence de sites spécifiques à l'incorporation. À hautes températures de croissances, ces effets sont limités et des phénomènes de ré-évaporations du Mg se produisent [21].

Selon une autre étude plus récente effectuée sur trois échantillons de GaN dopés p pour des températures de croissance de $760 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ et $840 \text{ }^\circ\text{C}$, la concentration de Mg mesurée par SIMS reste constante comme le montre la figure 1.8(b) [51] en rouge et vaut environ $7E19 \text{ cm}^{-3}$ dans les trois cas. De même, la concentration d'hydrogène, H, obtenue en SIMS reste constante pour deux points de mesures à $760 \text{ }^\circ\text{C}$ et $840 \text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, la concentration de trous générés pour le cas recuit et non recuit représentée en tirets et traits pleins bleus, décroît avec la température de croissance. Cette observation est

1.5. Le dopage de type p dans GaN : pourquoi Mg ?

expliquée par des effets de compensations avec des lacunes V_N abondantes pour le dopage de type p. Ici, la concentration des impuretés Si, C et O est de l'ordre de $10E16 \text{ cm}^{-3}$, elles ne contribuent donc pas à ces effets de compensations.

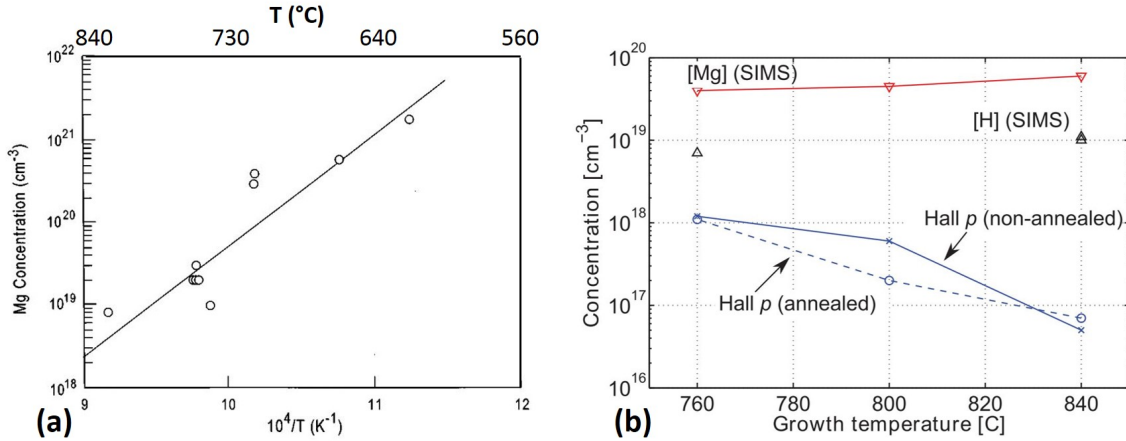


FIGURE 1.8 – (a) Variation de la concentration de Mg en fonction de la température de croissance par MBE en K^{-1} et en $^{\circ}\text{C}$ [50]. (b) Variation de la concentration de Mg (rouge), de H (triangles noirs) mesurée par SIMS en fonction de la température de croissance. La concentration de trous est mesurée par effet Hall dans le cas recuit et non recuit en courbes bleues en tirets et traits pleins.

1.5.4.4 Impact de la concentration du Mg sur la concentration de trous

En plus des températures d'analyse et de croissance, la concentration de porteurs générés est naturellement dépendante de la concentration du Mg. La figure 1.9 représente cette variation théorique et expérimentale. Les courbes en traits pleins représentent la concentration de trous libres calculée théoriquement en supposant une compensation nulle avec les donneurs ($N_D = 0$) ou une compensation partielle avec un dopage résiduel type n ($N_D = 5E17 \text{ cm}^{-3}$) [37].

Comme attendu, une augmentation monotone de la concentration en trous est retrouvée en fonction de la concentration en Mg. Les mesures expérimentales sont représentées ici par des symboles (carrés ou cercles) pour un p-GaN élaboré par MOCVD. Elles montrent, au contraire, une décroissance nette au-delà d'une concentration en Mg de l'ordre de $2E19 \text{ cm}^{-3}$. De nombreux auteurs ont rapporté cet effet pour des croissances par MOCVD ou HVPE au-delà d'environ le même seuil de concentration en Mg [23, 32, 52, 53]. Les effets de compensation avec les impuretés résiduelles (type Si, O, C ...) ne suffisent pas à expliquer la chute de la concentration de porteurs [32]. L'origine de cette chute est

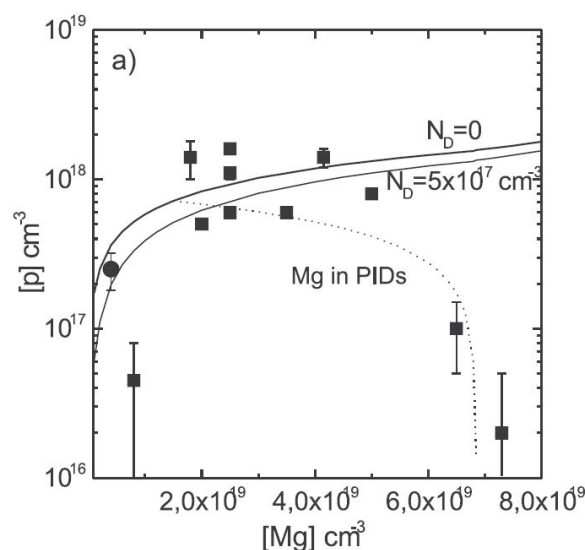


FIGURE 1.9 – Concentration des trous en fonction de la concentration en Mg à température ambiante pour GaN. La courbe pleine est la variation théorique avec ou sans effets de compensation. Les symboles sont les valeurs expérimentales mesurées par effet Hall, ajustées par une courbe en pointillés [37].

attribuée à une combinaison des deux effets suivants avec une prédominance de l'un ou de l'autre selon diverses études :

- La formation de lacunes V_N , de complexes V_NH , de complexes formés entre le Mg et ces défauts ou une combinaison de tous ces effets seraient à l'origine de la chute de porteurs observée [32, 34, 35].
- La formation de domaines d'inversion pyramidaux dont la densité augmente avec le dopage selon des observations effectuées en TEM [36, 37]. La concentration du Mg se trouvant sur les parois des PIDs serait suffisante pour contribuer de manière significative à la chute de la densité de porteurs.

1.6 Le dopage de type n du GaN : pourquoi Si ?

Afin de renforcer les propriétés intrinsèques de type n de GaN, il peut être intentionnellement dopé. Plusieurs éléments chimiques sont envisageables. Le carbone (C) en site Ga n'est pas un bon candidat car son énergie de formation reste élevée (4 eV). Quant à l'oxygène (O), ayant un rayon covalent très proche de celui du N ($r_O = 0.73\text{\AA}$), il va s'incorporer en substitution de l'azote et ne permettra donc pas le dopage n [16]. Le dopant Si est le dopant très majoritairement utilisé même si actuellement un regain

1.6. Le dopage de type n du GaN : pourquoi Si ?

d'intérêt apparaît pour le dopage Ge, en particulier pour les applications qui requièrent des concentrations $\geq 1\text{E}19\text{ cm}^{-3}$ [54].

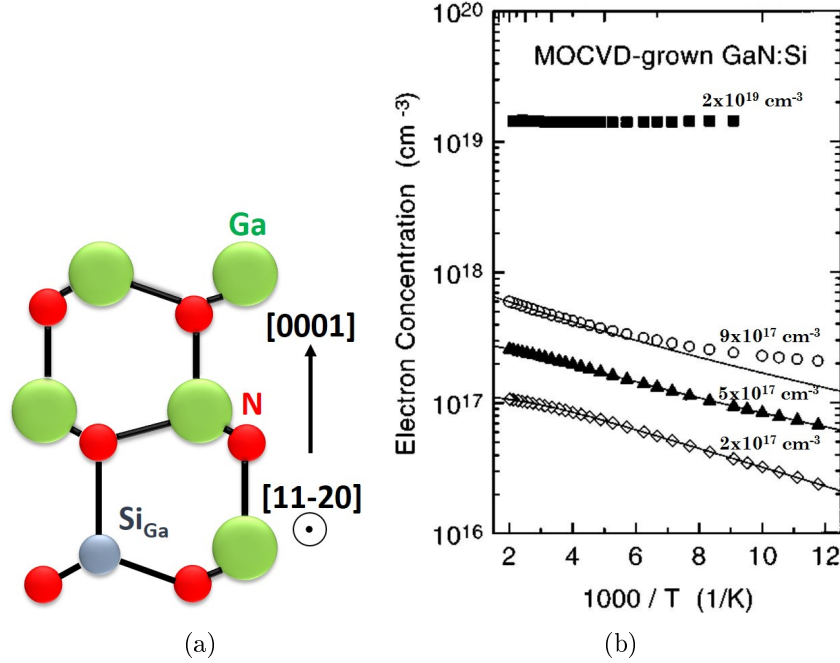


FIGURE 1.10 – (a) Représentation schématique de l'insertion de Si en site substitutionnel dans la maille wurtzite. (b) Concentration des électrons en fonction de l'inverse de la température pour un GaN dopé Si à différentes concentrations, élaboré par MOCVD [55].

Le dopage avec du Si peut générer une concentration d'électrons très élevée de l'ordre de $2\text{E}19\text{ cm}^{-3}$ tout en gardant une bonne qualité de la surface de l'échantillon [56]. Le dopant Si est donc le plus communément utilisé pour un dopage intentionnel de type n malgré son petit rayon covalent ($r_{\text{Si}} = 1.17\text{ \AA}$) (figure 1.10(a)) qui cause des effets de contraction de la maille wurtzite [30]. Il reste énergétiquement très stable avec une haute solubilité dans GaN [57] et une énergie d'ionisation faible de l'ordre de $\sim 27\text{ meV}$ selon des mesures par photoluminescence [58].

Comme pour les électrons intrinsèques, la concentration des porteurs générés par le Si intentionnellement incorporé dépend de la température d'analyse. La figure 1.10(b) montre la variation de la concentration d'électrons avec la température, mesurée par effet Hall dans un GaN de type n élaboré par MOCVD [55]. Dans cette étude, pour des faibles concentrations de Si ($\leq 9\text{E}17\text{ cm}^{-3}$), la densité de porteurs générés augmente avec la température du fait de l'ionisation des dopants. Pour des concentrations plus élevées de Si dans GaN, ici $2\text{E}19\text{ cm}^{-3}$, la concentration d'électrons atteint un seuil de saturation pour toutes les températures car l'ionisation du Si atteint presque 100 %. La concentration

des électrons est du même ordre de grandeur que celle du Si dans ce cas de figure. Le couplage entre faible énergie d'ionisation et haute solubilité joue un rôle important dans la facilité de doper le GaN de type n avec du Si.

1.7 Jonction p-n de GaN

La formation d'une jonction p-n est nécessaire pour la fabrication de LEDs que ce soit sous forme de couches minces ou de nanofils. Cette jonction est composée d'un GaN dopé p en contact avec un GaN dopé n (figure 1.11(a)). Ces deux zones sont généralement séparées par des multi-puits quantiques qui agissent en tant que zones de recombinaisons radiatives dans un dispositif LED. Les deux côtés contiennent respectivement une concentration d'accepteurs N_A qui fournissent des trous et une concentration de donneurs N_D qui fournissent des électrons. Les porteurs générés diffusent dans les deux directions opposées. Une charge positive et une autre négative apparaissent de part et d'autre de la jonction n et p respectivement.

À l'équilibre, le niveau de Fermi est constant pour une jonction non polarisée et une courbure de bande se forme au niveau de la zone de charge d'espace ou zone de déplétion à l'interface p-n [59]. Comme le montre la figure 1.11(b), les densités de charges sont délimitées par l'étendue de la zone de déplétion entre d_p et d_n . Nous rappelons que cette jonction est gouvernée par un équilibre des charges où $N_A \times d_p = N_D \times d_n$. Les densités de charges sont directement reliées au potentiel qui est régi par l'équation de Poisson, ici en une dimension, donnée par [59] :

$$\Phi(x) = \begin{pmatrix} \Phi(\infty), & x > d_N \\ \Phi(-\infty) + \left(\frac{2\pi e N_A}{\varepsilon}\right)(x + d_p)^2, & 0 > x > -d_p \\ \Phi(\infty) - \left(\frac{2\pi e N_D}{\varepsilon}\right)(x - d_N)^2, & d_N > x > 0 \\ \Phi(-\infty), & x < -d_p \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

En dehors de la zone de déplétion, la densité de charges est nulle. Au contraire, au sein de celle-ci, la densité de charges peut être soit positive soit négative et est directement proportionnelle aux concentrations d'accepteurs et de donneurs ainsi qu'à ε , la constante diélectrique du GaN qui vaut $9.7 \times \varepsilon_0$ où $\varepsilon_0 = 8.85 \text{E-}2 \text{ F/m}$ est la permittivité du vide [60] (figure 1.11(b)).

Le potentiel est schématisé en figure 1.11(c). Dans la partie p, les trous baissent le niveau du potentiel. Au contraire, dans la partie n, les électrons élèvent le niveau du

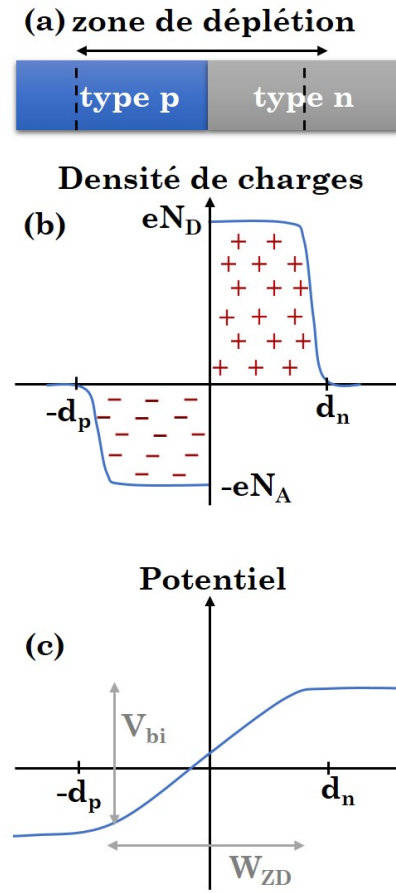


FIGURE 1.11 – (a) Schéma d'une jonction p-n. (b) Schéma de la densité de charges dans la jonction et délimitations de la zone de déplétion. (c) Schéma du potentiel électrostatique au travers de la jonction où sont indiquées la barrière de potentiel V_{bi} et la zone de déplétion W_{DZ} .

potentiel. Pour de forts dopages du GaN, la zone de déplétion (W_{DZ} , pour depletion width) est plus étroite et la différence de potentiel entre les deux niveaux (V_{bi} , pour built-in potentiel) est plus élevée. Ces deux grandeurs s'expriment par :

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \quad (1.5)$$

$$W_{DZ} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r (N_D + N_A) V_{bi}}{q(N_D \times N_A)}} \quad (1.6)$$

$n_i = \sqrt{N_V N_D} \exp(-E_g/2k_B T)$ est la concentration intrinsèque des porteurs dans le matériau. $N_V = 8.9E15 \text{ T}^{3/2} \text{ cm}^{-3}$ et $N_C = 4.3E14 \text{ T}^{3/2} \text{ cm}^{-3}$ sont les densités d'états effectives dans la bande de valence et la bande de conduction pour la phase würtzite. À l'équilibre, $n_i = np = 10E-10 \text{ cm}^{-3}$ peu importe le dopage.

1.8 Conclusions

En conclusion, à partir des différents résultats de la littérature, nous pouvons retenir que :

1. Le GaN est intrinsèquement dopé de type n. Cette propriété ne peut être évitée et varie en fonction du taux d'impuretés et de défauts ponctuels mais aussi en fonction de la température d'analyse. Cela peut causer d'importants effets de compensation non souhaités.
2. Le dopage de type n du GaN, en utilisant du Si, est bien contrôlé. Cet élément présente une bonne solubilité dans le matériau. De plus, son énergie d'ionisation est faible à température ambiante. De ce fait, une haute concentration d'électrons peut être obtenue.
3. Le dopage de type p, avec du Mg, est plus difficile. La haute énergie d'ionisation, la formation de défauts et de complexes, les mécanismes de diffusion et le rayon de covalence important sont les principales causes expliquant la difficulté à doper en Mg et à obtenir une concentration de trous élevée.
4. L'accumulation du Mg le long de défauts tels que domaines d'inversion pyramidaux ou dislocations traversantes, la formation de complexes avec des lacunes d'azote ou encore d'hydrogène conduisent à la diminution de la concentration des porteurs de charge.
5. La densité de porteurs générés (électrons et trous) dépend de la température de croissance et de la concentration des dopants. De plus, elle varie aussi avec la température à laquelle est réalisée la mesure.

Optimisation de l'analyse du GaN dopé Mg par sonde atomique tomographique

Sommaire

2.1	Principe de la sonde atomique tomographique	26
2.2	Préparation des échantillons par usinage par faisceaux d'ions focalisés (FIB)	28
2.2.1	Protocole d'extraction de prisme	29
2.2.2	Amincissement du prisme en pointe pour l'analyse en sonde atomique	30
2.3	Analyse du spectre de masse pour GaN dopé Mg	31
2.4	Mesure de la composition	33
2.5	Reconstruction en trois dimensions du volume évaporé	33
2.6	Conditions d'évaporation d'un alliage binaire	36
2.7	Phénomène de post-ionisation dans GaN	37
2.8	Calibrations de l'évaporation du GaN dopé Mg	39
2.8.1	Relation entre tension électrique et énergie laser	39
2.8.2	Calibration du ratio de charges $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$	41
2.8.3	Mesure de la fraction de site III du dopant Mg	42
2.8.4	Effet de pôle cristallographique dans GaN	43
2.9	Caractérisation des précipités riches en Mg dans GaN	47
2.9.1	Effet de grandissement local des précipités riches en Mg	47
2.9.2	Méthode d'identification des précipités - Séparation de distance maximale	49
2.10	Conclusions	54

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la solubilité de Mg est limitée dans le GaN et une meilleure compréhension de la distribution spatiale de ce dopant en fonction des différents paramètres de croissance est requise. La microscopie électronique en transmission (TEM, pour transmission electron microscopy) et la sonde atomique

Chapitre 2. Optimisation de l'analyse du GaN dopé Mg par sonde atomique tomographique

tomographique (APT, pour atom probe tomography) sont deux méthodes de choix pour répondre à cette question.

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps le principe de la sonde atomique tomographique qui permet de déterminer la distribution spatiale en trois dimensions à une échelle sub-nanométrique des éléments chimiques et ainsi d'observer l'homogénéité du dopant Mg dans du GaN. Nous décrirons simplement le principe physique de la sonde atomique, basé sur l'évaporation des atomes par effet de champ. Nous verrons que cette évaporation peut être complexe dans le cas des nitrures. Nous présenterons également les différentes calibrations nécessaires pour quantifier l'évaporation de Mg dans le GaN, et sa forte dépendance avec le champ électrique et l'énergie laser appliquée. Les différents artefacts qui interviennent lors de l'évaporation du GaN et dans la reconstruction seront également évoqués.

2.1 Principe de la sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique est un microscope analytique permettant d'accéder à une cartographie chimique des atomes en trois dimensions. Cette technique est basée sur l'ionisation et l'évaporation par effet de champ des atomes se trouvant à l'extrémité d'un échantillon préparé sous forme de pointe d'un rayon de courbure $R < 50$ nm. L'échantillon est placé dans une enceinte ultra-vide ($\approx 10E-11$ Bar) et à basse température (entre 12 K et 73 K) comme le montre la figure 2.1. Il est soumis à une tension électrique continue, V_{DC} , entre 1 kV et 15 kV, ce qui induit un champ électrique intense à l'apex de la pointe, exprimé par :

$$E = \frac{V_{DC}}{\beta R} \quad (2.1)$$

où β est un facteur prenant en compte la forme de la pointe (il est compris entre 2 et 8). Ce champ électrique permet aux atomes de la surface de se polariser et peut suffire pour provoquer leur ionisation et leur évaporation en franchissant une barrière de potentiel [61]. La nature chimique des ions collectés sur un détecteur après évaporation (figure 2.1) est déterminée par spectrométrie de masse à temps de vol dont la mesure doit être précise.

Dans le cas d'un matériau semiconducteur, l'évaporation des ions est déclenchée par une impulsion laser femto-seconde. Le champ électrique est maintenu en dessous du champ d'évaporation. Les atomes peuvent alors franchir leur barrière de potentiel et s'évaporer sous forme d'ions grâce à l'apport thermique des impulsions laser. Cet effet est caractérisé par une loi d'Arrhenius qui s'exprime par [62, 63] :

$$\Phi(E, T) = \nu_0 \exp(-Q(E)/k_B T) \quad (2.2)$$

2.1. Principe de la sonde atomique tomographique

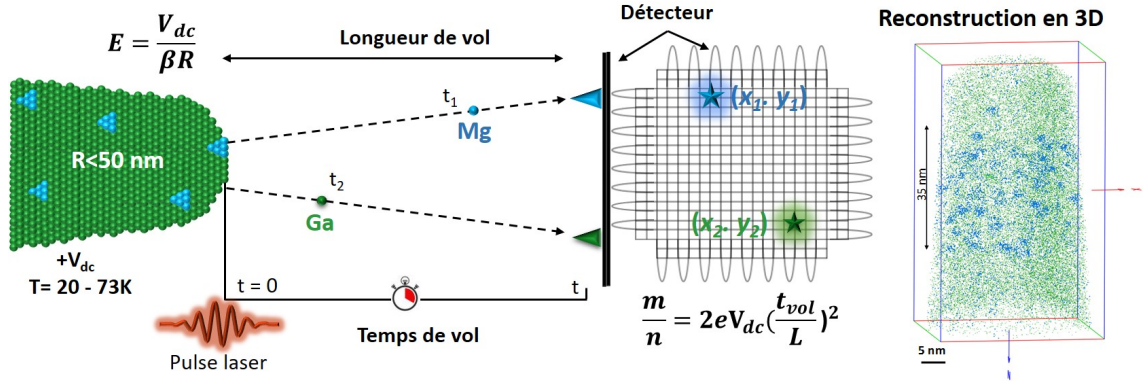


FIGURE 2.1 – Schéma de l'évaporation par effet de champ en APT. Les atomes de Ga sont représentés en vert et ceux de Mg en bleu. Dans le volume reconstruit, chaque point représente un atome.

où Φ est le taux d'évaporation par effet de champ, ν_0 est la fréquence de vibration des atomes, Q est l'énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et E le champ électrique. Ce départ enclenche le chronomètre pour la mesure du temps de vol de l'ion. L'instant de l'impact des ions évaporés sur le détecteur sensible en position (x, y) est pris comme temps d'arrivée. Une fois cumulés, les ions détectés donnent un spectre de masse à temps de vol, ce qui permet d'identifier la nature chimique des éléments. À partir de la localisation du point d'impact, il est possible de remonter à la position initiale dans la pointe. Le nombre total d'ions cumulés permet de calculer la profondeur z . Le résultat de l'analyse par APT est un volume reconstruit en 3D avec une résolution spatiale pouvant être inférieure au nanomètre [64]. Cette dernière est meilleure dans la direction d'évaporation z (0.3-0.5 nm au mieux) que dans le plan (x, y) (0.7-0.9 nm au mieux) du fait des propriétés du détecteur. Ainsi, il est possible de déterminer la présence de ségrégations dans le volume reconstruit. La figure 2.1 représente le volume d'un échantillon de GaN dopé Mg à $5E19 \text{ cm}^{-3}$ élaboré par MOCVD où les atomes de Ga sont représentés par des points verts et les atomes de Mg par des points bleus. La formation de précipités riches en Mg est mise en évidence dans ce cas de figure.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé la sonde FlexTAP (Flexible tomographic atom probe) de CAMECA d'un rendement de détection de 62%, défini comme étant la probabilité qu'un ion unique soit détecté après son impact sur la surface. Elle est équipée d'un laser de 450 fs ayant une fréquence de 50 kHz ou 100 kHz, utilisé en UV à $\lambda = 342 \text{ nm}$. Elle est équipée de lentilles électrostatiques et de diaphragmes qui permettent de faire varier l'angle de collection, ce qui permet de faire varier le champ de vue de l'échantillon entre 16° et 60° . Le premier cas ne permet de détecter qu'une petite portion



FIGURE 2.2 – Sonde atomique tomographique FlexTAP de CAMECA installée à la plateforme de nanocaractérisation (PFNC).

de l'échantillon mais présente une meilleure résolution en masse contrairement au second cas où une plus grande portion de l'échantillon est détectée. Les expériences sont en général effectuées avec un grand angle de 30° privilégiant ainsi un maximum d'ions collectés et donc une meilleure statistique pour la mesure du dopant au détriment de la résolution en masse.

2.2 Préparation des échantillons par usinage par faisceaux d'ions focalisés (FIB)

Pour pouvoir analyser un échantillon en APT, il est nécessaire de le préparer sous la forme d'une pointe. Cela se fait par usinage par faisceaux d'ions focalisés (FIB, pour focused ion beam). Les instruments utilisés pour cela au sein de la plateforme de nanocaractérisation (PFNC) sont un microscope FEI Strata DualBeam 400S et un microscope FEI Helios composés tous les deux d'une colonne FIB, source d'ions Ga^+ pour la gravure, inclinée à 52° de la colonne SEM (pour scanning electron microscope), source d'électrons utilisée pour l'imagerie par balayage électronique. Les deux faisceaux combinés permettent d'imager et de graver simultanément une zone ciblée d'un échantillon [65]. Les ions Ga^+ sont accélérés dans une gamme de tension entre 2 kV et 30 kV et traversent un système de lentilles et de diaphragmes qui définissent la taille du faisceau et sa focalisation. Un faisceau d'ions accéléré à haute tension permet une gravure rapide mais induit des endommagements plus importants (voir annexe B). Le FIB peut opérer sur une large gamme de courant entre quelques pA et plusieurs nA, ce qui définit le diamètre du faisceau de 5 nm à $0.5 \mu\text{m}$ et détermine ainsi la précision. Un faible courant permet d'imager la surface de l'échantillon tandis qu'à fort courant, la matière est gravée. Le choix de ces paramètres se fait donc en fonction de la vitesse, la précision de gravure

2.2. Préparation des échantillons par usinage par faisceaux d'ions focalisés (FIB)

et la qualité désirée.

2.2.1 Protocole d'extraction de prisme

Les premières étapes de préparation nécessitent l'extraction d'un prisme depuis un échantillon massif. Cette technique, communément appelée "Lift-Out", est présentée sur la figure 2.3 :

1. **Protection de la surface** La gravure sous faisceau d'ions Ga^+ génère une couche endommagée et amorphe sous la surface qui est due à la formation de défauts ponctuels (voir annexe B). Afin d'éviter l'implantation des ions Ga^+ dans la zone d'intérêt, il est primordial de protéger la surface par un dépôt qui se fait en deux étapes :

- Dépôt sous faisceau d'électrons d'une première couche de protection en platine (Pt) ou en tungstène (W) grâce à des buses GIS (pour Gas Injection System) insérées près de l'échantillon.
- Dépôt secondaire sous faisceau d'ions à faible courant d'une couche d'une protection de Pt ou de W plus conséquente de $\pm 1 \mu\text{m}$ pour obtenir un dépôt final tel que montré sur l'image SEM en 2.3 (a)).

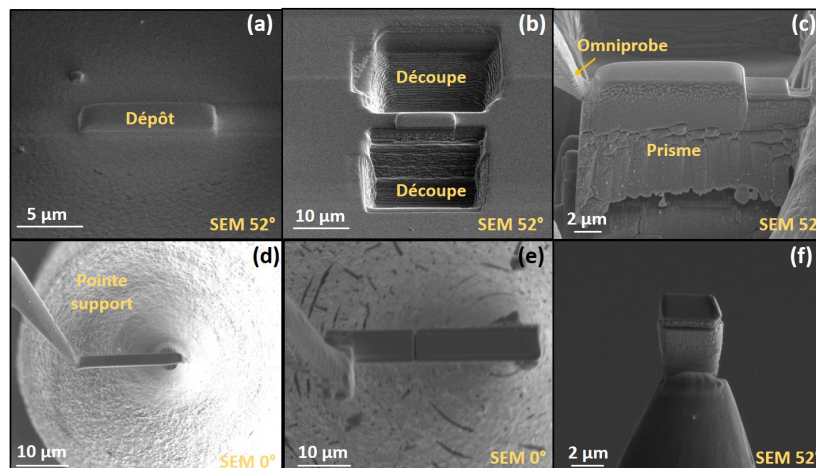


FIGURE 2.3 – Extraction d'un prisme avant amincissement (a) Dépôt d'une protection métallique sur la zone d'intérêt. (b) Découpe de part et d'autre de la zone d'intérêt. (c) Extraction du prisme à l'aide d'une pointe Omniprobe en vue de côté. (d) Transfert du prisme sur une pointe support pour une analyse en APT en vue de dessus. (e) Fixation d'un morceau du prisme sur la pointe support. (f) Morceau de prisme avant l'amincissement sous forme de pointe.

2. Découpe

Cette étape est réalisée par gravure de la matière de part et d'autre du dépôt sous lequel se trouve la zone d'intérêt. Nous utilisons des courants ioniques plus élevés que dans l'étape précédente de façon à obtenir un prisme de l'échantillon (figure 2.3(b)).

3. Extraction

Une fois détaché du reste de l'échantillon, le morceau en prisme, d'une largeur d'environ 20 μm , est extrait à l'aide d'un micromanipulateur (pointe Omniprobe) comme le montre la figure 2.3(c) en vue de côté. Il est ensuite transféré et fixé sur un support sous forme de pointe pour une analyse en APT (figure 2.3(d) en vue de dessus). Seul un petit morceau d'une largeur d'environ 3 μm suffit pour l'usinage d'une pointe et le reste de l'échantillon est transféré sur un second support (figure 2.3(e)). Un morceau sous forme de prisme se trouve alors fixé au sommet du support qui sera aminci comme le montre la figure 2.3(f) en vue de côté.

2.2.2 Amincissement du prisme en pointe pour l'analyse en sonde atomique

Une analyse en APT nécessite la préparation de l'échantillon sous la forme d'une pointe avec un rayon de courbure inférieur à 50 nm, comme illustré sur la figure 2.4. L'étape finale consiste donc en un usinage avec un balayage annulaire du faisceau ionique via des masques placés au centre de la zone d'intérêt. Les figures 2.4(a) et 2.4(b) montrent l'application de masque sur un prisme en vue de dessus et de côté en imagerie SEM. Le rayon interne du masque est réduit et le courant de gravure des ions est diminué au fur et à mesure de l'amincissement de la pointe. Les images SEM sur les figures 2.4(c), 2.4(d) et 2.4(e) montrent l'évolution de la gravure et la formation d'une pointe. Le résultat final est une pointe dont le rayon de courbure est < 50 nm (figure 2.4(f)). Elle est ensuite "nettoyée" à une tension de 2 kV afin de réduire au maximum la couche amorphe créée par les ions Ga^+ .

Remarque : il est important de prendre des précautions lors de la finition car plus la pointe s'affine et moins les contrastes entre dépôt et zone d'intérêt sont visibles. Or, il est primordial d'usiner entièrement le métal déposé avant l'expérience APT car il y a une différence de champs d'évaporation entre ces éléments et le GaN, qui pourrait causer une rupture de la pointe. Au contraire, un usinage au-delà du dépôt métallique risque de détruire la zone d'intérêt si elle se trouve directement sous la surface et induit des

2.3. Analyse du spectre de masse pour GaN dopé Mg

implantations ioniques plus importantes.

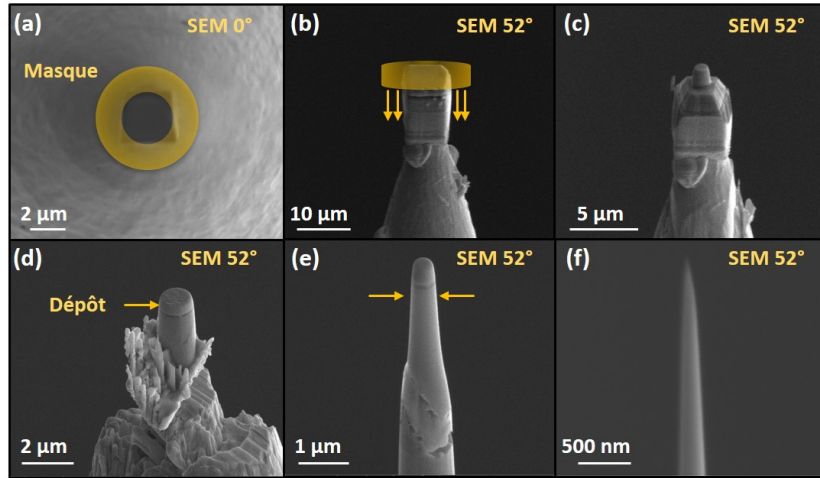


FIGURE 2.4 – Procédure d'amincissement d'une pointe pour l'APT. (a) Usinage annulaire du morceau extrait et collé sur le support. (b) Vue de côté du morceau et du masque appliqué. (c) Début de la gravure annulaire et formation d'un cylindre. (d) Réduction du rayon interne du masque annulaire et progression de la gravure. (e) Amincissement de la pointe en réduisant petit à petit la taille du masque. (f) Image SEM finale de la pointe formée après nettoyage à basse tension.

2.3 Analyse du spectre de masse pour GaN dopé Mg

L'identification de la nature chimique des éléments détectés est obtenue par spectrométrie de masse à temps de vol [66]. À partir de la conservation de l'énergie cinétique et potentielle, le rapport masse sur charge (m/n) peut être déterminé en fonction de la distance entre la pointe et le détecteur (L), de la mesure du temps de vol (t) et de la charge élémentaire (e) :

$$\frac{m}{n} = 2eV_{DC}\left(\frac{t}{L}\right)^2 \quad (2.3)$$

La figure 2.5 montre le spectre de masse obtenu pour un échantillon de GaN dopé Mg où différents éléments et leurs isotopes sont identifiés ainsi que les ions moléculaires, dans différents états de charge. Il est à noter que le pic à 14 u/e est attribué à l'ion N^+ uniquement et non à l'ion moléculaire N_2^{2+} . La formation de ce dernier est en effet peu probable car le champ d'évaporation de la double ionisation de N_2 a lieu à 60 V/nm tandis que le GaN s'évapore à plus bas champ, environ 23 à 26 V/nm [67].

Mg est détecté en tant que ion chargé deux fois et présente trois isotopes : 24, 25 et 26 qui se situent respectivement à 12.0, 12.5 et 13.0 u/e sur le spectre de masse comme

le montre l'insert de la figure 2.5. Les abondances naturelles des isotopes de Mg sont respectivement de 78.99 %, 10 % et 11.01 %. Par conséquent, les ratios théoriques entre isotopes de Mg sont de : $^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg} = 7.89$ et $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg} = 7.17$. Néanmoins, les ratios expérimentaux correspondants sont moins élevés et valent respectivement 2.68 et 1.74. Ces écarts sont probablement causés par la formation d'ions moléculaires à base de Mg et d'hydrogène, H, très abondant dans la chambre d'analyse mais pouvant également provenir du matériau. De ce fait, les contributions des ions moléculaires MgH et MgH₂ s'ajoutent respectivement aux pics à 12.5 u/e et 13 u/e. Nous pouvons remarquer que le ratio $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$ mesuré présente un écart plus important avec la valeur attendue que le ratio $^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$. Ceci s'explique par le fait que la formation de molécules MgH₂ est plus favorable d'un point de vue de la stabilité thermodynamique donc sa détection serait prédominante [68].

La quantification de l'hydrogène en sonde atomique est complexe [69]. Dans notre cas, son origine peut aussi bien venir de l'échantillon GaN que du gaz résiduel de la chambre d'analyse. De ce fait, nous n'allons pas procéder à une déconvolution des pics à 12.5 u/e et 13 u/e visant à déterminer précisément les proportions entre les espèces identifiées. Ils seront attribués par défaut aux éléments $^{25}\text{Mg}^{2+}$ et $^{26}\text{Mg}^{2+}$.

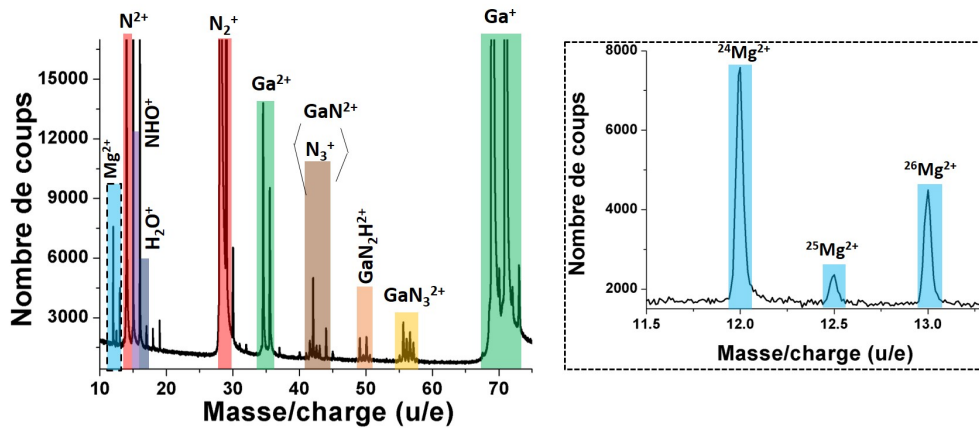


FIGURE 2.5 – Spectre de masse d'un échantillon de GaN dopé Mg qui représente le nombre d'ions en fonction du ratio masse sur charge des différents éléments détectés. Les pics de Mg correspondent à l'agrandissement encadré en tirets noirs mettant en évidence les différents isotopes.

2.4 Mesure de la composition

La mesure de la composition du matériau évaporé se fait à partir de la détermination du nombre d'atomes de chaque espèce présente dans le volume reconstruit, et peut être calculée par :

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (2.4)$$

où n_i est le nombre d'atomes de l'élément i et la somme se fait sur tous les éléments identifiés sur le spectre de masse et indexés par j . L'incertitude statistique associée, ΔX_i , s'exprime par :

$$\Delta X_i = 2\sqrt{\frac{X_i(1 - X_i)}{\sum_j n_j}} \quad (2.5)$$

Cette incertitude ne prend pas en compte certains artefacts intrinsèques à la technique :

- Les multi-coups correspondant à la détection simultanée de plusieurs ions arrivant en même temps sur le détecteur. Dans ce cas, un seul coup est comptabilisé causant donc une perte de signal qui est difficile à quantifier. En effet, le nombre exact d'atomes évaporés par impulsion est inconnu et le nombre d'atomes détectés est limité par le rendement de détection.
- Pour l'évaporation assistée par laser, le phénomène d'évaporation lors du temps de refroidissement a lieu et ces coups sur le détecteur ne seront pas comptabilisés. Plus haute est l'énergie laser, plus ce temps sera long.
- L'évaporation de molécules neutres qui ne sont pas détectées et l'évaporation préférentielle d'une espèce.
- Phénomènes de diffusion des espèces en surface en fonction de l'énergie laser.

En conclusion, il est difficile d'estimer une incertitude sur la mesure de la composition. C'est uniquement l'incertitude statistique qui sera utilisée, même pour la mesure du dopant.

2.5 Reconstruction en trois dimensions du volume évaporé

À partir de la position de l'impact des ions sur le détecteur, il est possible d'effectuer une projection inverse pour déterminer la position initiale des atomes dans la pointe avant

leur évaporation comme le schématise la figure 2.6. Le grandissement de l'image est utilisé pour calculer les coordonnées x et y initiales au niveau de la pointe. Il s'écrit [63] :

$$G = \frac{L}{(m+1)R} \quad (2.6)$$

où $(m+1)$ est le facteur de compression qui détermine la position du point de projection P et la compression des trajectoires ioniques lors de l'évaporation, L est la distance entre l'échantillon et le détecteur et R est le rayon de courbure.

La troisième dimension, z , se déduit du nombre d'atomes détectés : pour chaque ion détecté, la profondeur z est incrémentée d'une valeur δz_i qui s'exprime par :

$$\delta z_i = \frac{V_{at}}{QS} \quad (2.7)$$

où S est la surface analysée, Q le rendement de détection et V_{at} est le volume atomique des espèces.

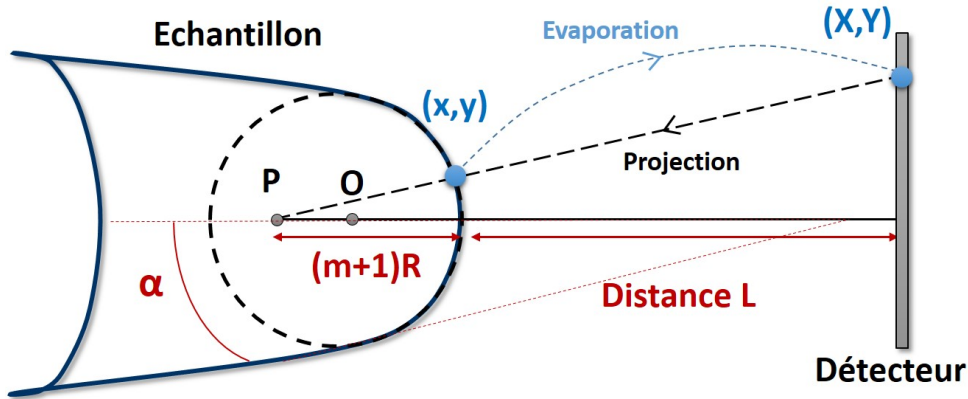


FIGURE 2.6 – Schéma du principe de projection pour la reconstruction 3D de l'échantillon à une distance L du détecteur sensible en position (x,y) .

Le rayon de courbure augmente avec la profondeur du volume analysé. Son évolution avec la troisième dimension z peut être obtenue à partir de l'algorithme d'angle de cône qui se base sur la forme géométrique de la pointe initiale [63]. Les paramètres nécessaires pour cette reconstruction sont l'angle de cône, α , et le rayon de courbure, R , qui sont en général estimés initialement à partir d'une image SEM. Le facteur de compression varie entre 1.2 et 2 en général et décroît avec R [70]. Les valeurs initiales de R et de α varient d'une pointe à l'autre et évoluent durant l'évaporation. Leur détermination n'est pas triviale car elles changent lors de l'évaporation. Les valeurs mesurées initialement valent en moyenne $R = 30 - 50$ nm et $\alpha = 5 - 10^\circ$ sur l'ensemble des échantillons analysés.

2.5. Reconstruction en trois dimensions du volume évaporé

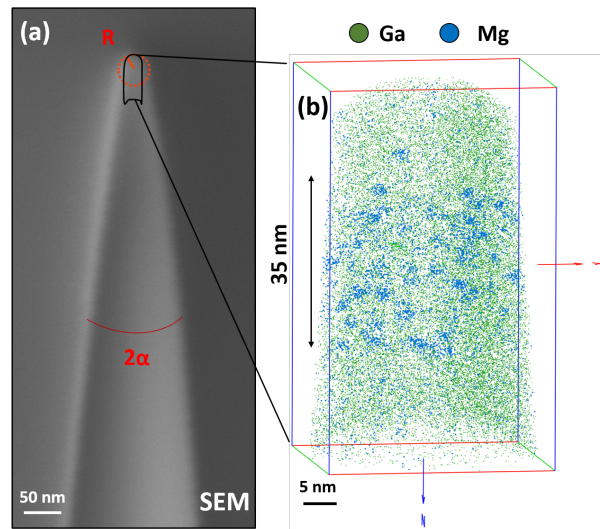


FIGURE 2.7 – (a) Image SEM d’une pointe p-GaN avant analyse en APT. En noir, le volume évaporé. (b) Reconstruction 3D des atomes de Ga en vert et des atomes de Mg en bleu.

Néanmoins, ces valeurs peuvent être ajustées lors de la reconstruction. Les bonnes valeurs sont celles qui permettent de respecter les épaisseurs nominales des différentes couches composant l’échantillon dans le cas où elles existent, ou quand des marqueurs ont été introduits. Les figures 2.7(a) et 2.7(b) montrent respectivement une image SEM d’un échantillon p-GaN avant analyse et la reconstruction en 3D des atomes de Ga (en vert) et Mg (en bleu) après analyse. Des précipités de Mg sont mis en évidence dans une partie du volume dopé d’une épaisseur nominale de 35 nm. Cette référence de dimension permet de reconstruire un volume caractéristique évaporé. Ce dernier représente uniquement une portion de la pointe excluant les bordures car tous les atomes évaporés ne sont pas automatiquement détectés malgré le grand champ de vue dont l’instrument dispose.

En l’absence de référence de dimensions, il est aussi possible de reconstruire un volume évaporé en exprimant R à partir de la tension électrique appliquée V_{DC} donnée par l’équation 2.1. Néanmoins, cette méthode est peu utilisée pour l’étude des alliages semiconducteurs car les champs d’évaporation entre les espèces étant différents, le facteur β de l’équation (2.1) ne peut pas être déterminé.

En résumé, la procédure de reconstruction connaît des limitations intrinsèques qui sont liées à l’instrument qui ne permet pas de détecter 100 % du volume initial, à la technique de reconstruction par projection inverse, aux champs d’évaporation des éléments qui diffèrent et à la géométrie de la pointe. Toutefois, le désaccord entre reconstruction et structure originale ne provient pas uniquement des artefacts de reconstruction mais également des

artefacts intrinsèques au matériau qui causent des déflexions dans les trajectoires ioniques comme nous le verrons par la suite.

2.6 Conditions d'évaporation d'un alliage binaire

La probabilité de l'évaporation en APT dépend du champ électrique appliqué et de la température de l'échantillon. Il existe deux façons d'évaporer les atomes : soit en augmentant le champ électrique à la surface de l'échantillon ce qui permet aux espèces de franchir leur barrière de potentiel ; soit en augmentant la température de l'échantillon (laser et température de la chambre d'analyse), l'agitation thermique des atomes est alors plus importante ce qui diminue la hauteur de la barrière de potentiel nécessaire à l'évaporation, donc le champ électrique appliqué sera moins important [63, 71]. Dans le cas particulier des semiconducteurs binaires où les champs d'évaporation des deux éléments diffèrent comme pour GaN, il est crucial d'adapter le champ électrique de manière à ce que ce soit l'apport d'énergie thermique qui contrôle l'évaporation dans le but obtenir une évaporation et une détection stœchiométrique des deux éléments.

En guise d'illustration, nous avons schématisé sur la figure 2.8 la variation du champ d'évaporation en fonction de la température de la surface de la pointe [63]. Les évaporations de A et B avec les champs d'évaporation $\Phi_A < \Phi_B$ sont représentées en orange et en bleu respectivement. E_1 , E_2 et E_3 sont trois champs électriques différents appliqués à l'échantillon. Les impulsions laser sont représentées par des flèches pour différents cas de figures où la température augmente de ΔT :

1. **Cas 1 - Pas d'évaporation** : température basse couplée à un champ E_2 en cercle rouge. L'impulsion laser n'apporte pas l'énergie suffisante pour assister l'évaporation.
2. **Cas 2 - Rétention préférentielle de A** : température basse couplée à un champ $E_1 > E_2$ en cercle violet. L'espèce B est évaporée alors que l'espèce A subit une rétention préférentielle avec l'application d'une impulsion laser de même énergie.
3. **Cas 3 - Evaporation préférentielle de B** : température élevée couplée à un champ E_2 en cercle bleu. Ici, $E_2 > E_B$, donc l'espèce B s'évapore de manière préférentielle et continue.
4. **Cas 4 - Bonnes conditions d'évaporation** : température élevée couplée à un champ $E_3 < E_2 < E_1$ en cercle vert. Dans ce cas, l'assistance laser permet l'évaporation des deux espèces A et B à la fois. Ou encore, une température basse

2.7. Phénomène de post-ionisation dans GaN

couplée à un champ élevé E_1 avec un apport en énergie laser plus élevé représentée en second cercle vert.

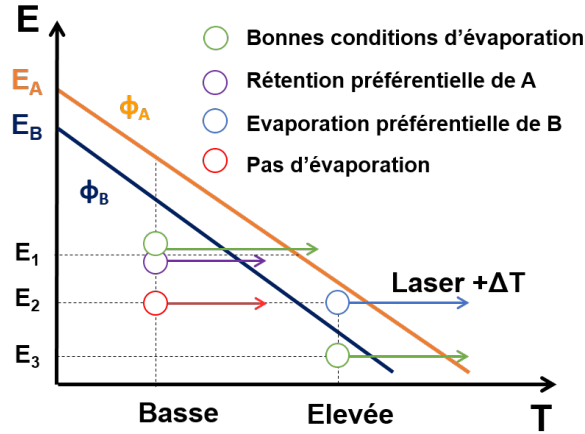


FIGURE 2.8 – Schéma de l'effet du champ électrique et de la température sur l'évaporation de deux éléments A et B selon différents cas de figure.

Au cours d'une expérience, des conditions d'évaporation spécifiques sont nécessaires à la détection des différentes espèces. Pour cela, des calibrations doivent être effectuées car les champs d'évaporation varient selon les espèces. De ce fait, en faisant varier à la fois l'énergie laser et le champ électrique, il est possible de déterminer selon quelles conditions une évaporation d'un composé binaire peut être stœchiométrique ou non. Cette étude est importante dans le cadre de la mesure du dopant Mg dans GaN afin d'évaluer la variation de sa composition en Mg en fonction de ces conditions.

Il est difficile de mesurer directement le champ électrique à la surface de l'échantillon sous forme de pointe. Néanmoins, il est possible d'avoir une idée de son intensité à partir d'un ratio de charge des ions détectés, typiquement le ratio du cation $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$ [67][72]. En effet, les atomes ionisés qui quittent la surface comme ions positifs chargés une fois peuvent être ré-ionisés de nouveau à proximité de la pointe. La post-ionisation de chaque élément dépend de l'intensité du champ électrique. Elle est plus précisément donnée par les courbes de Kingham [73].

2.7 Phénomène de post-ionisation dans GaN

Les courbes de Kingham prédisent l'évolution d'un état de charge normalisé, $i = +1, +2$ ou $+3$, d'une espèce A donnée par : $A^i / \sum_{+1}^{+3} A^i$, en fonction de l'amplitude du champ électrique. Sur la figure 2.9(a) les courbes pour Ga (bleu), N (rouge) et N_2 (vert) sont

représentées en fonction de leur états de charge +1 (en traits pleins), +2 (en tirets) et +3 (en pointillés) [74].

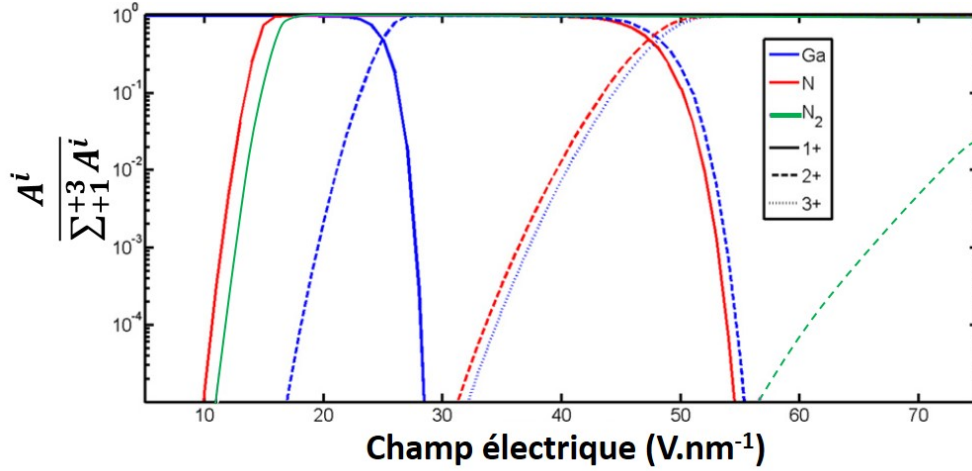


FIGURE 2.9 – Courbes de Kingham de l'évaporation en sonde atomique pour Ga (bleu), N (rouge) et N₂ (vert) en fonction de trois états de charge [74].

La courbe de Ga⁺ présente un rapport $A^i / \sum_{+1}^{+3} A^i = 1$ à bas champ d'évaporation (18 V/nm) car il n'y a que les espèces Ga⁺ qui s'évaporent. Lorsque le champ augmente, ce rapport décroît pendant que la courbe correspondant à la post-ionisation du Ga, notée Ga²⁺, en tirets bleus augmente jusqu'à atteindre une valeur de 1 et sa détection devient plus probable à plus haut champ. Il en est de même pour la triple ionisation de Ga représentée en pointillés bleus. En ce qui concerne N, le même phénomène est observé mais décalé d'une dizaine de V/nm car il s'évapore à plus haut champ. Quant à la molécule N₂, la post-ionisation se produit à très haut champ. D'où le fait que l'ion moléculaire, N₂²⁺, n'est pas identifié sur le spectre de masse. Le champ d'évaporation optimum pour GaN est donc généralement autour de 21-26 V/nm [67]. La mesure de champ n'étant pas possible lors d'une expérience, le ratio de charge Ga²⁺/Ga⁺ correspondant aux conditions optimales d'évaporation du GaN, ratio III/V = 1, doit être déterminé lors de calibrations. C'est cette valeur qu'on cherchera ensuite à fixer lors des expériences sur d'autres échantillons pour être sûr de travailler dans les bonnes conditions d'évaporation. Dans ce qui suivra, nous allons principalement utiliser le ratio Ga²⁺/Ga⁺ en tant qu'indication de l'intensité du champ. C'est à dire qu'un ratio élevé (respectivement faible) correspondra à un haut (respectivement bas) champ d'évaporation. Expérimentalement, ce ratio est imposé par le potentiel électrique V_{DC} appliqué à l'échantillon.

Quant au champ d'évaporation du Mg, il n'est pas connu dans une matrice de GaN. Toutefois, nous pouvons établir que Mg s'évapore à bas champ étant donné que le spectre

2.8. Calibrations de l'évaporation du GaN dopé Mg

de masse du GaN dopé p (figure 2.5) ne montre que la détection du Mg ionisé deux fois, ce qui signifie que l'atome dopant est soumis à un champ électrique suffisamment élevé pour causer une post-ionisation.

2.8 Calibrations de l'évaporation du GaN dopé Mg

Afin de déterminer les conditions d'évaporation optimales, j'ai effectué les calibrations sur un GaN dopé Mg à $1.3E20 \text{ cm}^{-3}$ élaboré par MBE au CRHEA de Sophia Antipolis par J. Brault (échantillon A) et sur un GaN dopé Mg à $5E19 \text{ cm}^{-3}$ élaboré par MOCVD au CEA-LETI par A. Dussaigne (échantillon B). Rappelons que pour une croissance de type MBE, faite à basse température et sous ultra vide, la formation de précipités riches en Mg n'a pas été mise en évidence par APT. De ce fait, l'échantillon A est adapté pour les calibrations de quantification car Mg est en principe homogène et l'on ne s'attend pas à des variations de concentrations dans l'épaisseur. De plus, l'analyse par SIMS a permis de déterminer la concentration en Mg montrant ainsi un dopage constant sur une profondeur de 500 nm. L'échantillon B sera utilisé afin de déterminer l'effet des artefacts intrinsèques au matériau sur la distribution des précipités riches en Mg dans les parties 2.8.4 et 2.9.

Dans le cadre de cette calibration, j'ai fait varier l'énergie laser entre 0.01 nJ et 3 nJ avec 200000 atomes détectés pour chaque énergie. Pour le maintien d'un flux d'évaporation imposé entre 0.005 et 0.007 atomes/impulsion, la tension V_{DC} est réglée de façon à adapter le ratio $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$. L'analyse a été faite une fois que le rayon de courbure de l'échantillon restait à peu près constant pour ne pas avoir de variations importantes du champ électrique.

2.8.1 Relation entre tension électrique et énergie laser

Les variations du potentiel V_{DC} et du ratio $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$ sont respectivement représentées en noir et en rouge en fonction de l'énergie laser sur la figure 2.10 pour chaque point de mesure. Une décroissance est observée dans les deux cas étant donné que du l'effet champ électrique et de l'énergie laser sont directement liés à l'évaporation. À basse énergie laser, nous retrouvons des conditions de très haut champ (ratio $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$ élevé) au niveau de la surface de l'échantillon qui résulte du potentiel élevé de l'ordre de 10.8 kV. Le spectre de masse associé montre un pic de Ga^{2+} élevé en raison de l'importante post-ionisation. Nous pouvons également remarquer l'absence d'ions moléculaires composés de Ga et de N chargés deux fois. Le niveau de bruit de fond est élevé dans ces conditions dû à l'évaporation continue à haut champ.

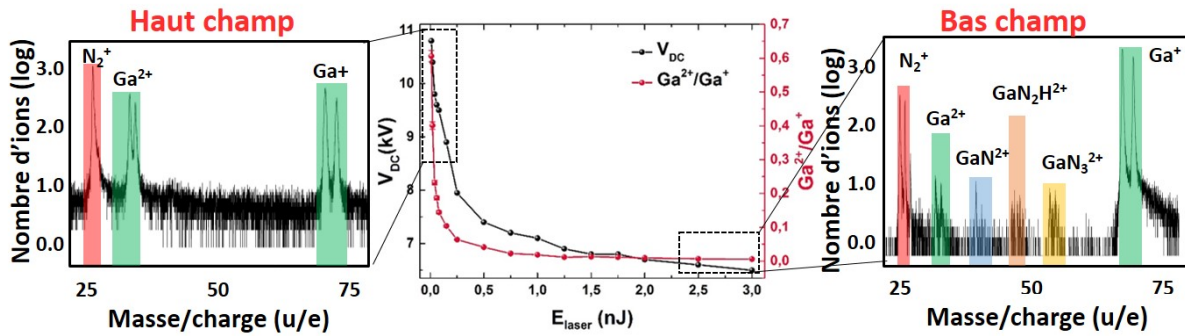


FIGURE 2.10 – Variation de la tension et du ratio Ga^{2+}/Ga^+ avec l'énergie laser. Les spectres de masse à haut et à bas champs sont représentés à gauche et à droite de la figure centrale.

Le potentiel et le ratio Ga^{2+}/Ga^+ diminuent fortement jusqu'à une énergie laser de 0.5 nJ. À plus hautes énergies, les variations se stabilisent jusqu'à devenir constantes. Pour des énergies laser encore plus élevées (3 nJ), les conditions sont de bas champ électrique (ratio Ga^{2+}/Ga^+ faible) et des ions moléculaires sont détectés sur le spectre de masse de droite pour un ratio de charge de Ga très faible. Ces ions moléculaires sont considérés comme une limitation à la quantification car une fois évaporés, ils peuvent se dissocier dans la chambre d'analyse et plusieurs ions très proches temporellement et spatialement vont atteindre le détecteur. Ils ne sont pas tous détectés et ne seront alors pas comptabilisés. De plus, nous pouvons remarquer que le pic correspondant à Ga^+ présente une traîne thermique due à une évaporation tardive des atomes. Les atomes ne sont pas évaporés au moment de l'impulsion laser mais pendant le refroidissement de la pointe. Néanmoins, le spectre de masse présente un niveau de bruit de fond moins élevé et moins dégradé que celui obtenu à haut champ électrique.

En conclusion, des conditions expérimentales permettant de minimiser le bruit de fond et de réduire les ions moléculaires, devraient en pratique être choisies, ce qui correspond à un régime du champ électrique intermédiaire. Nous chercherons à déterminer dans quelles conditions il peut être retrouvé et si cela est adapté aux études que nous souhaitons effectuer.

2.8. Calibrations de l'évaporation du GaN dopé Mg

2.8.2 Calibration du ratio de charges $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$

Les compositions, X_i (voir l'équation (2.4)), pour chaque point de mesure sont représentées sur la figure 2.11 pour les éléments Ga en vert, N en rouge et Mg en bleu en fonction du ratio $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$. Des compositions élevées en éléments métalliques, Ga et Mg sont mesurées à bas champ puis diminuent drastiquement jusqu'à $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+ \approx 0.1$ pour enfin se stabiliser sur la gamme de $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$ entre 0.1 et 0.6. Ces valeurs passent de 80 at.% à 40 at.% pour Ga et de 0.5 at.% à 0.15 at.% pour Mg. Au contraire, N croît avec le champ et passe de 20 at.% à 60 at.%. Un ratio stœchiométrique de Ga et de N est obtenu pour une valeur du ratio de charge de 0.1, en accord avec de précédentes études sur l'évaporation du GaN par APT [67, 75, 76]. De plus, la composition en Mg retrouve la valeur mesurée en SIMS estimée à 0.18 at.% pour $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+ \geq 0.1$.

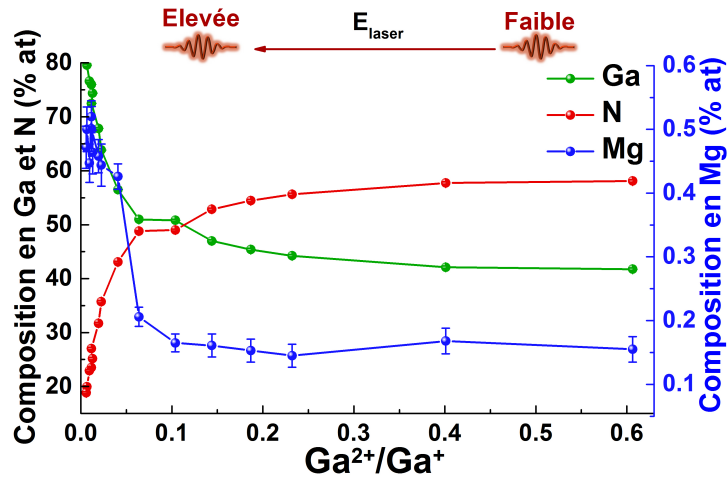


FIGURE 2.11 – Variation des concentrations de Ga (vert), N (rouge) et Mg (bleu) en fonction du ratio $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$.

L'évaporation du GaN par appauvrissement et enrichissement d'une espèce et d'une autre se fait finalement selon trois régimes résumés dans le tableau 2.1 [67, 74, 77].

À l'issue de ces observations, un ratio $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+ = 0.1$ correspond à des conditions optimales d'évaporation, où une stœchiométrie du Ga et du N égale à 1 est retrouvée. De plus, ce ratio permet une mesure quantitative de Mg égale à la valeur SIMS. Toutefois, les structures que nous souhaitons étudier sont composées de plusieurs couches minces dont l'épaisseur totale est de l'ordre du micron, comme nous le verrons dans les chapitres 4 et 5. Nous voulons donc évaporer un maximum d'atomes afin d'analyser un maximum de couches avant qu'une cassure ne se produise en raison des contraintes électrostatiques. Lors d'une évaporation, la tension électrique, V_{DC} , doit être augmentée avec l'augmentation

Conditions	Phénomènes d'évaporation
Bas champ et haute E_{laser}	- Emission neutre de l'élément N non détecté à partir de dissociations moléculaires : $GaN_3^+ \rightarrow Ga^+ + N^+ + N_2$ [74]. Ou $GaN^+ \rightarrow Ga^+ + N$ et $GaN^{2+} \rightarrow Ga^{2+} + N$ [67]. - Surestimation des éléments Ga et Mg. - Bruit de fond minimisé et abondance des contaminants : H, O, C et N.
Champ et intermédiaire E_{laser}	- Evaporation stœchiométrique : détection équivalente et stœchiométrique de Ga et de N.
Haut champ et basse E_{laser}	- Evaporation préférentielle du Ga non synchronisée avec l'énergie laser. - Ionisation et détection des molécules N_2 . - Bruit de fond élevé et réduction des contaminants : H, O, C et N.

Tableau 2.1 – Phénomènes qui se produisent lors de l'évaporation d'un GaN sous trois régimes différents de champ électrique et d'énergie laser [67, 74, 77].

du rayon de courbure afin de permettre un flux d'évaporation constant. De ce fait, nous avons besoin que cette tension varie sur une large gamme en sachant qu'elle est limitée au maximum à 15 kV. Pour démarrer une évaporation avec une faible tension, une haute énergie laser doit être appliquée. Au vu de ces considérations, nous chercherons à effectuer l'analyse de nos échantillons dans des conditions de bas champ correspondant à un ratio de charge $Ga^{2+}/Ga^+ \leq 0.1$. Ce choix se fait alors au détriment du rapport III/V stœchiométrique, de la traîne thermique due au laser et de la détection d'ions moléculaires. Ce régime correspond néanmoins un meilleur rapport signal sur bruit, ce qui est important pour la détection de dopants.

2.8.3 Mesure de la fraction de site III du dopant Mg

Compte tenu du choix des conditions expérimentales justifié dans le paragraphe précédent, nous avons travaillé dans des conditions où le rapport III/V = (Ga + Mg)/N > 1. Ces conditions sont de bas champ pour lesquelles on sous-estime le nombre d'atomes d'azote de l'échantillon mais où les contaminants présents dans la chambre d'analyse sont mieux détectés. Cela conduit à une mauvaise estimation de la composition en Mg si on l'exprime selon la formule (2.4) : $X_i = n_i / \sum_j n_j$ car $\sum_j n_j$ n'est pas correct. Afin de s'affranchir de ce problème, nous allons estimer la composition en Mg en tant que

2.8. Calibrations de l'évaporation du GaN dopé Mg

fraction du site III dans la maille würtzite, y , tel que [72] :

$$y = \frac{n_{Mg}}{n_{Mg} + n_{Ga}} \times 100(\%) \quad (2.8)$$

L'incertitude correspondante est une propagation d'erreur sur y , avec ΔGa et ΔMg en tant qu'incertitudes statistiques obtenues à partir de l'équation (2.5) :

$$\Delta y = \frac{1}{(n_{Ga} + n_{Mg})} (\Delta n_{Mg} + \Delta n_{Ga}) \quad (2.9)$$

Nous ferons toujours ce choix où seuls les atomes de Mg et de Ga sont pris en compte. Tant que les conditions d'évaporation sont maintenues constantes lors de l'expérience et que le ratio de charge est constant ou varie peu, l'évolution de la composition en Mg mesurée au sein du volume reste fiable. Nous ne prendrons donc pas en compte le début de l'évaporation de l'échantillon sous forme de pointe car le rayon de courbure varie rapidement ce qui induit une variation rapide du champ électrique et donc du ratio de charge de Ga. Dans le cas de l'évaporation de grands volumes, les mesures de la composition de chaque élément ne seront pas quantitatives car les éléments métalliques (Ga et Mg) sont surestimés selon les conditions de bas champ imposées dans ces analyses.

2.8.4 Effet de pôle cristallographique dans GaN

En plus des artefacts de reconstruction et de quantification, des artefacts d'évaporation intrinsèques au matériau se retrouvent dans la reconstruction 3D des atomes. On peut ainsi observer des sous-densités locales liées à la structure cristallographique du matériau et particulièrement le long des directions cristallographiques que nous appelons l'effet de pôle cristallographique. Dans notre cas, cet effet est lié à la symétrie hexagonale du GaN et introduit une variation de rayon de courbure locale en surface (0001) durant l'évaporation, ce qui engendre une variation du champ électrique à proximité des atomes. Une répulsion électrique avec les atomes voisins en terrasses a alors lieu lors de l'évaporation [78, 79]. Il en résulte une déviation de la trajectoire des atomes lors de l'évaporation ce qui affecte leur distribution radiale dans le volume reconstruit. Le mouvement du "Rolling-up" où l'atome, avant évaporation, roule le long d'une bordure de terrasse juste au-dessus de sa position initiale, contribue également à cet effet en créant des discontinuités locales du champ [80]. Une sous densité des atomes reconstruits au centre du plan (0001) a été d'ores et déjà été rapportée dans GaN et AlGaN avec la mise en évidence d'une symétrie hexagonale [72, 77].

Dans le cadre de l'étude de l'effet de pôle sur GaN dopé Mg, nous avons étudié l'échantillon B élaboré par MOCVD et dopé en Mg à $5E19 \text{ cm}^{-3}$. Nous rappelons que

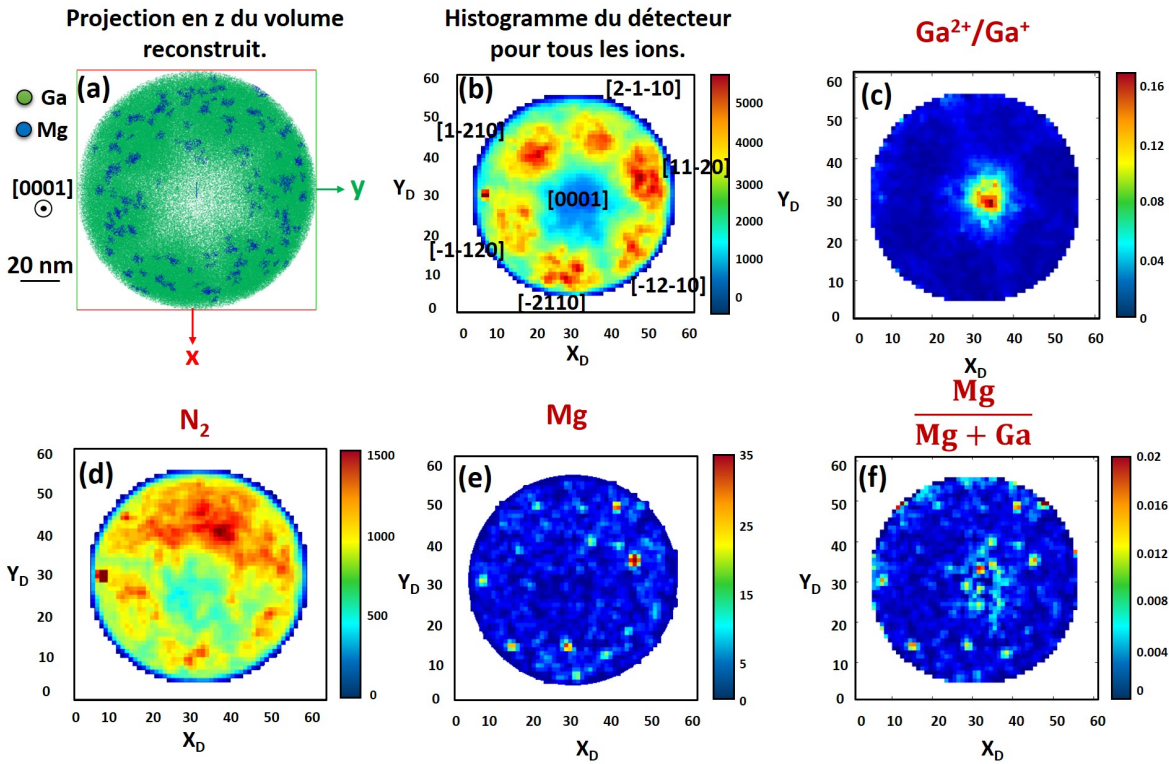


FIGURE 2.12 – (a) Projection selon l'axe z d'un volume reconstruit de p-GaN avec représentation des atomes de Ga (vert) et Mg (bleu). Les cartographies d'impact sur le détecteur sont représentées en (b) pour tous les ions avec une mise en évidence des différents pôles cristallographiques d'indices $hkil$ ($h, k, i = -1, -2, 1, 2$ et $l = 0$), en (c) pour le ratio de charge, (d) pour la molécule de N_2 , (e) pour la distribution de Mg et enfin (f) pour le rapport $Mg/(Mg + Ga)$.

pour ce type de croissance et pour cette concentration, une formation de précipités riches en Mg a lieu et nous chercherons à déterminer si le pôle aurait un effet spécifique sur leur distribution spatiale. La figure 2.12(a) montre la distribution des atomes de Ga (vert) et de Mg (bleu) formant en effet des précipités en projection selon l'axe [0001]. Une sous densité d'atomes est mise en évidence au centre. Les précipités riches en Mg se retrouvent en périphérie mais cela concerne tous les atomes y compris sous forme d'amas.

Le pôle et la symétrie d'ordre 6 sont encore plus visibles sur la figure 2.12(b) qui représente l'histogramme des impacts de tous les ions sur le détecteur de 60×60 pixels. Six pôles cristallographiques bien distincts d'indices $[hkil]$, avec $h, k, i = -1, -2, 1, 2$ et $l = 0$, sont identifiés avec au centre une sous densité bien apparente. Comme attendu, le ratio Ga^{2+}/Ga^+ représenté sur la figure 2.12(c) révèle des valeurs plus importantes au niveau du pôle, environ 16 fois plus élevées qu'en périphérie. Il a été suggéré par Diercks et al.

2.8. Calibrations de l'évaporation du GaN dopé Mg

que cet effet soit corrélé aux variations locales de l'espèce N_2^+ représentée sur la figure 2.12(d) où une sous densité est mise en évidence au centre [77]. Un appauvrissement dans la partie inférieure est observé sur cette figure, probablement du à une énergie laser plus élevée de ce côté correspondant à l'incidence laser et où le champ électrique est plus faible.

La distribution radiale des atomes de Mg représentés sur la figure 2.12(e) présente une variation entre 0 et 35 atomes au sein de ce volume. Le faible nombre d'atomes ne permet pas de mettre en évidence l'effet de pôle. Nous pouvons néanmoins y distinguer des zones localisées en périphérie qui sont enrichies en atomes de Mg et qui correspondent aux précipités observés sur la figure 2.12(a). Quant à la composition en Mg exprimée en tant que fraction de site y , la figure 2.12(e) montre une composition plus élevée au niveau du pôle par rapport à la périphérie. Elle vaut ~ 0.6 % contre ~ 0.3 % en périphérie.

En conclusion, les précipités riches en Mg sont mis en évidence seulement en périphérie du volume détecté en raison de l'importante sous-densité d'atomes au centre dû à un effet cristallographique. Ceci peut causer des dispersions apparentes de composition en Mg dans le plan (x, y) . Cet effet ne gênera pas notre étude car la composition mesurée sera moyennée dans le volume. Il faudra néanmoins être très prudent avant de tirer une conclusion sur une éventuelle inhomogénéité radiale.

Impact de l'énergie laser sur l'effet de pôle

À partir des données de calibration du ratio de charge sur l'échantillon A où la distribution des atomes de Mg est homogène, nous avons étudié l'impact de trois énergies laser : 0.06 nJ, 0.5 nJ et 2 nJ sur la mise en évidence de l'effet de pôle. Pour chaque énergie, 10000 ions détectés sont analysés. Le ratio de charge (Ga^{2+}/Ga^+) est représenté pour les trois énergies laser via des histogrammes d'impact sur le détecteur de 60×60 pixels sur la figure 2.13. Pour une faible énergie laser, l'histogramme montre un ratio Ga^{2+}/Ga^+ élevé au niveau du pôle, environ 5 fois plus important qu'en périphérie, associé à un champ électrique plus intense. Cette différence d'intensité devient moins importante pour une énergie laser plus grande jusqu'à devenir négligeable à haute énergie laser (figures 2.13(b) et 2.13(c)).

Tout comme pour les problématiques de mesures des compositions de Ga, N et Mg présentées dans la partie 2.8, l'effet de pôle dépend fortement de l'énergie laser et du champ électrique. La présence de cet effet est inévitable mais variable selon les conditions d'évaporation [77] :

- **À basse énergie laser** : les conditions d'évaporation sont riches N et il apparaît que l'évaporation de la molécule N_2 reflète la symétrie et la structure cristallographique

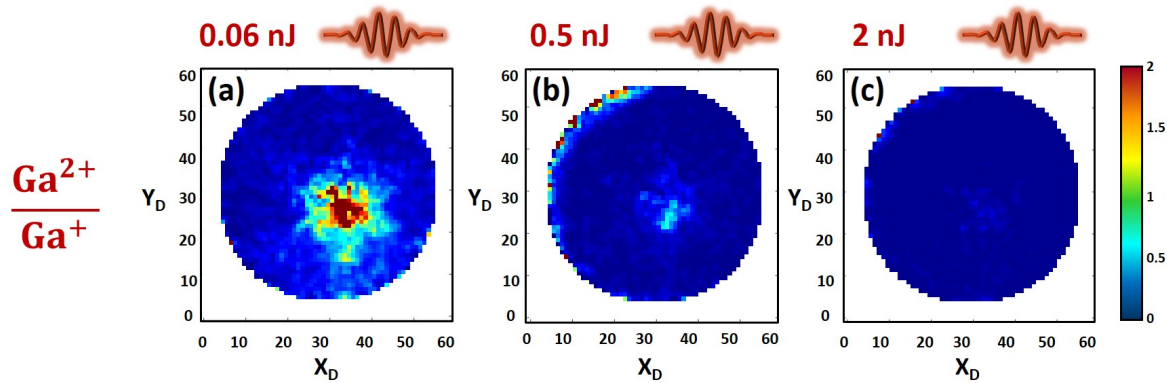


FIGURE 2.13 – Histogrammes du ratio des ions Ga^{2+} et Ga^+ détectés pour trois énergies laser : 0.06 nJ, 0.5 nJ et 2 nJ en (a), (b) et (c).

qui apparaît clairement via la cartographie du ratio de charge de $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$. De ce fait, le champ électrique est inhomogène radialement et la sous-densité atomique au centre devient plus importante.

- **À une énergie laser intermédiaire** : l'évaporation du Ga et N se compensent et l'on retrouve une stœchiométrie des éléments égale à 1. La distribution radiale du champ électrique devient plus homogène que dans le cas précédent.
- **À haute énergie laser** : les conditions d'évaporation sont riches Ga avec une évaporation de N neutre. Le pôle n'est pas visible et la distribution du champ électrique devient homogène (figure 2.13(c)). Pour des énergies laser plus élevées, une inhomogénéité d'évaporation locale se produit où le champ devient plus élevé du côté opposé au laser. Cet effet cause une modification locale de l'échantillon sous forme de pointe liée à une mauvaise diffusivité thermique du matériau. De plus, d'importants effets de diffusion peuvent avoir lieu.

Il est donc préférable de favoriser des conditions d'analyse où la mesure de la composition et la distribution spatiale des atomes sont le moins biaisées. En choisissant une évaporation à bas champ et une énergie laser de 2 nJ, l'effet de pôle est alors minimisé. Cela s'avère particulièrement utile dans le cadre de la mise en évidence d'une distribution radiale du dopage dans des nanofils de GaN (voir publication [81]).

La physique de l'évaporation reste relativement complexe en particulier dans le cas des nitrures et nous avons principalement cité l'effet de l'énergie laser et de la tension appliquée sur la mesure de la composition ainsi que l'effet de pôle sur la distribution des atomes. Nous précisons que des effets tels que la vitesse initiale des atomes liée à l'agitation thermique et des effets de diffusion en surface sont également présents mais

2.9. Caractérisation des précipités riches en Mg dans GaN

nous ne sommes pas capables de les prendre en compte dans le cadre de cette étude [82].

2.9 Caractérisation des précipités riches en Mg dans GaN

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la distribution du Mg peut être soit homogène soit présenter des sur-concentrations sur les domaines d'inversion pyramidaux (PIDs), en fonction de la température de croissance et de la concentration du dopant. En sonde atomique, nous observons une formation de précipités riches en Mg mais nous n'observons pas de forme pyramidale. Dans ce qui suit nous allons voir pourquoi la morphologie attendue des précipités n'est pas observée à partir des données d'APT.

2.9.1 Effet de grandissement local des précipités riches en Mg

La résolution spatiale de la sonde atomique est insuffisante pour visualiser les plans cristallographiques de GaN. C'est l'une des raisons pour lesquelles la morphologie pyramidale n'est pas observée. Une autre raison est l'effet de grandissement local lié à la présence de deux phases ayant deux champs d'évaporation différents dans l'échantillon, ici des précipités riches en Mg dans GaN. Un précipité s'évaporant à plus bas champ s'évaporera plus vite que la matrice qui l'entoure et crée ainsi une modification locale du rayon de courbure, et donc deux grandissements différents, que la reconstruction ne prend pas en compte [83]. Ceci a deux conséquences :

1. **Un effet de focalisation des trajectoires** des atomes qui composent les précipités, ce qui provoque une compression dans le plan (x,y) . Cet effet crée une augmentation de la densité atomique sans pour autant modifier localement la composition en Mg.
2. **Un effet de recouvrement des trajectoires ioniques** des atomes autour des précipités. L'augmentation artificielle des atomes venus de la matrice (principalement Ga et N) apporte une contribution additionnelle à la surdensité dans les précipités. De plus, une diminution de la densité atomique dans la zone autour du précipité se produit.

Faisons l'hypothèse qu'un domaine d'inversion pyramidal (PID) riche en Mg s'évapore à plus bas champ que le GaN qui l'entoure. Sur la figure 2.14(a), nous avons schématisé l'évaporation d'un échantillon de p-GaN composé de PIDs dont l'un se trouve à la surface. Lors de l'évaporation, la focalisation des ions qui composent le PID (flèches bleues) ajouté

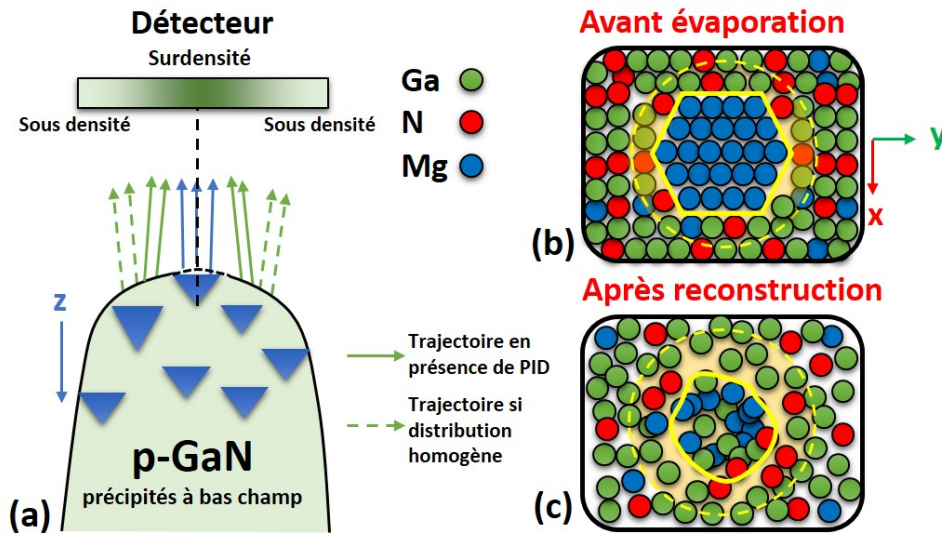


FIGURE 2.14 – (a) Schématisation des trajectoires ioniques lors de l'évaporation d'un PID riche en Mg qui cause une surdensité sur le détecteur. (b) et (c) Représentations schématiques en vue plane de l'effet de grandissement local sur un PID de base hexagonale à bas champ d'évaporation avant et après évaporation.

au recouvrement de trajectoires provenant de la matrice en périphérie (flèches vertes pleines), crée une surdensité au centre du détecteur et une sous densité sur ses côtés. Sur une vue dans le plan (x,y) , un PID de base hexagonale riche en Mg avant une analyse en sonde (schématisé en figure 2.14(b)), se retrouve alors comprimé dans le plan après reconstruction, comme schématisé sur la figure 2.14(c). De ce fait, la couronne autour du PID (en jaune) présente théoriquement une sous densité après analyse.

Les figures 2.15(a) et 2.15(b) représentent des reconstructions d'atomes de Ga (vert), N (rouge) et Mg (bleu) en vue de dessus (plan (x,y)) et de côté (plan (x,z)) d'un précipité riche en Mg dans une matrice de GaN. Ce dernier n'a pas de forme particulière et aucune symétrie n'est mise en évidence. En traçant un profil de concentration des éléments Ga, N et Mg au travers du nano-objet, les profils 2.15(c) et 2.15(d) sont obtenus selon les directions y (\perp axe \vec{c}) et z ($//$ \vec{c}). Dans les deux cas, les concentrations de Ga et N présentent de faibles variations mais pas significatives en prenant en compte l'incertitude statistique. La courbe de Mg montre une concentration plus élevée au centre du précipité dans les deux cas alors que dans le modèle d'un PID, Mg ne s'accumule que sur les parois et non au centre (section 1.5.2). Néanmoins, si nous considérons qu'un PID s'évapore à bas champ, il est possible que les effets de grandissement couplés à la faible résolution spatiale ne permettent pas de reproduire la forme pyramidale observée par microscopie

2.9. Caractérisation des précipités riches en Mg dans GaN

électronique en transmission.

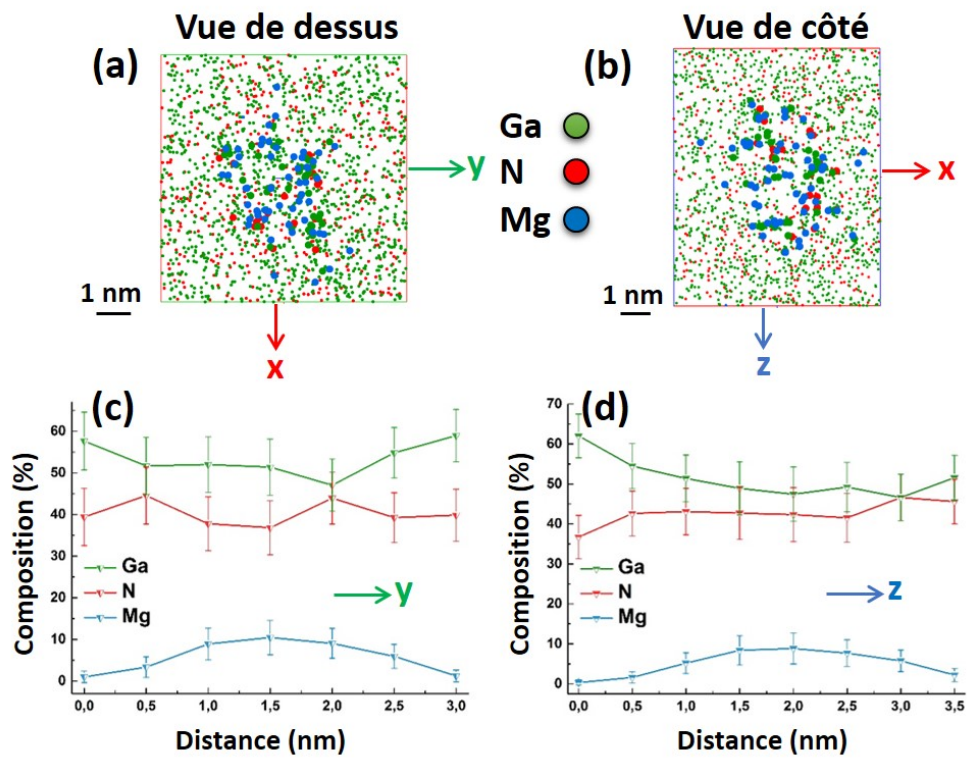


FIGURE 2.15 – (a) Vue de dessus d'un précipité reconstruit et vue de côté en (b). Profils de composition en Ga (vert), N (rouge) et Mg (bleu) des précipités dans la direction y et z en (c) et (d).

En conclusion, les différents artefacts présents lors de l'évaporation liés à la résolution de l'instrument et aux effets que nous venons de décrire ne permettent pas de retrouver la morphologie des PIDs. Néanmoins, nous ferons l'hypothèse que les précipités observés correspondent aux domaines d'inversion pyramidaux présents dans le matériau [84, 85].

2.9.2 Méthode d'identification des précipités - Séparation de distance maximale

Dans le cas de la formation de précipités riches en Mg, il est nécessaire de pouvoir estimer leur composition. Ceci passe par une première étape d'identification. Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser un algorithme de séparation de distance maximale [63, 86]. L'hypothèse de cette approche est que la distance entre deux atomes de soluté, qu'on appellera phase β , est inférieure à n'importe quelle autre distance entre deux atomes dans la solution, qu'on appellera phase α . Cette distance, appelée d_{max} , se déduit de la

distribution de distances expérimentales entre atomes de Mg et ses premiers voisins.

Distribution de distance aux premiers voisins

La distribution du dopant Mg est considérée comme un soluté, phase β dans la solution GaN, phase α . Dans un volume reconstruit après une analyse en sonde atomique, le réseau cristallin n'est pas résolu et la distribution des atomes de Mg peut être comparée à une distribution de Poisson homogène si la répartition aléatoire des atomes dans l'espace est vérifiée [87]. Dans le cas contraire, la distribution est inhomogène avec une formation de précipités. Leur identification est importante afin d'estimer le nombre d'atomes qui s'y trouvent, en particulier dans le cas du dopant Mg où nous chercherons à identifier le nombre d'atomes inactifs électriquement.

La méthode de la distribution de distance aux premiers voisins (1NN pour first nearest neighbors) est un test statistique qui permet de calculer la probabilité de trouver un atome dans une sphère de rayon r tracée autour d'un point d'origine, ici l'atome Mg. Celle-ci dépend de la concentration C , du rendement de détection Q , et de la distance r entre atomes de Mg. Nous allons considérer une phase β enrichie en Mg avec une concentration C_β , dispersée dans une solution α , avec une concentration en Mg de C_α . La distribution de distance aux premiers voisins dans les deux phases s'écrit [88, 89] :

$$P_i = 4\pi r^2 Q C_i \exp\left(-\frac{4}{3}\pi Q C_i r^3\right), \quad i = \alpha, \beta \quad (2.10)$$

En considérant qu'il n'y a pas de recouvrement entre les phases α et β , la densité de probabilité qu'un atome de Mg puisse trouver un atome voisin Mg dans une sphère de rayon r s'écrit en tant que somme pondérée de deux probabilités P_α et P_β par la fraction du nombre de Mg dans la phase β et du nombre de Mg total; $f = N_{Mg}^\beta / N_{Mg}^{tot}$ [88] :

$$P(r) = (1 - f)P_\alpha + fP_\beta \quad (2.11)$$

Si $f = 0$, nous n'obtenons qu'une distribution en phase α , et $P(r)$ ne contient qu'une seule distribution sous forme de Gaussienne. Si $f \neq 0$, la distribution $P(r)$ contient les contributions de deux Gaussiennes des deux phases.

Pour un p-GaN dopé à $5E19 \text{ cm}^{-3}$ et élaboré par MOCVD, échantillon B, Mg forme des précipités dans un volume reconstruit en APT. La figure 2.16(a) représente la reconstruction le volume évaporé vue de côté avec les atomes de Ga en vert et de Mg en bleu qui met en évidence la formation de précipités riches en Mg. Pour un volume contenant $13E6$ atomes, la distribution de distances expérimentales est représentée en

2.9. Caractérisation des précipités riches en Mg dans GaN

noir sur la figure 2.16 à laquelle s'ajoutent les courbes simulées avec l'équation 2.11 en rouge pour la phase α et bleue pour la phase β .

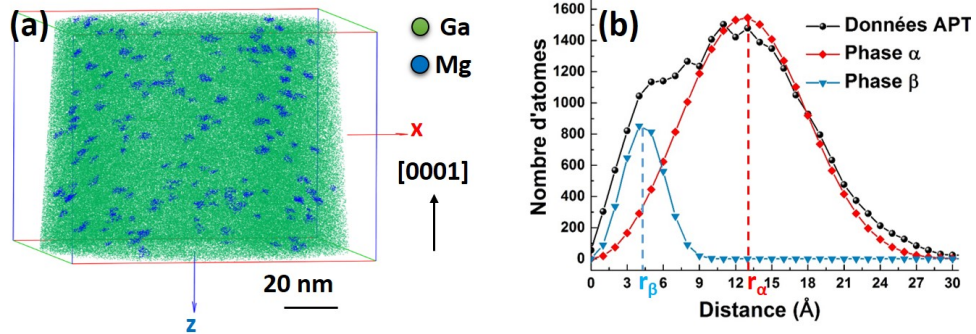


FIGURE 2.16 – (a) Reconstruction 3D du volume évaporé avec Ga en vert et Mg en bleu. (b) Distribution 1NN des atomes de Mg en noir contenant la distribution dans la phase β et α en bleu et rouge.

Les distances entre premiers voisins et les concentrations sont résumées dans le tableau 2.2. On constate que la concentration statistique de Mg dans la phase α est 2.5 fois plus élevée que la concentration mesurée par SIMS pour Mg. Ceci peut s'expliquer par l'effet de pôle cristallographique. En effet, si une sous densité est créée au sein du volume d'analyse, la mesure de la distribution de distances sera altérée et par conséquent la mesure statistique aussi. Il est aussi possible d'effectuer ce test statistique dans un volume en périphérie excluant le pôle mais il doit être suffisamment grand et ne pas contenir de bords pour éviter des interprétations erronées.

Energie laser (nJ)	r_α {Å}	r_β {Å}	C_α cm ⁻³	C_β cm ⁻³
0.8	13	4	1.2E20	3.1E21

Tableau 2.2 – Valeurs des distances entre atomes de Mg dans les deux phases et concentrations correspondantes.

Identification des précipités riches en Mg

Pour un GaN dopé Mg, le test 1NN ne sera pas utilisé en tant qu'estimation statistique d'une concentration de dopant mais pour extraire une valeur r_β , distance moyenne entre atomes de Mg dans un précipité. Nous appellerons cette valeur distance maximale, d_{max} , prise comme rayon d'une sphère tracée autour de chaque atome de Mg grâce à l'algorithme de "séparation de distance maximale" [63]. Des précipités distincts sont

définis en combinant des atomes se trouvant au sein de la même sphère d'analyse. Afin d'estimer le d_{max} optimal, nous allons le faire varier sur la gamme de distances recouvertes par la distribution 1NN. Pour chaque valeur, nous allons compter le nombre de précipités identifiés à partir de l'algorithme. Nous imposons une limite minimale de 20 atomes de Mg par précipité.

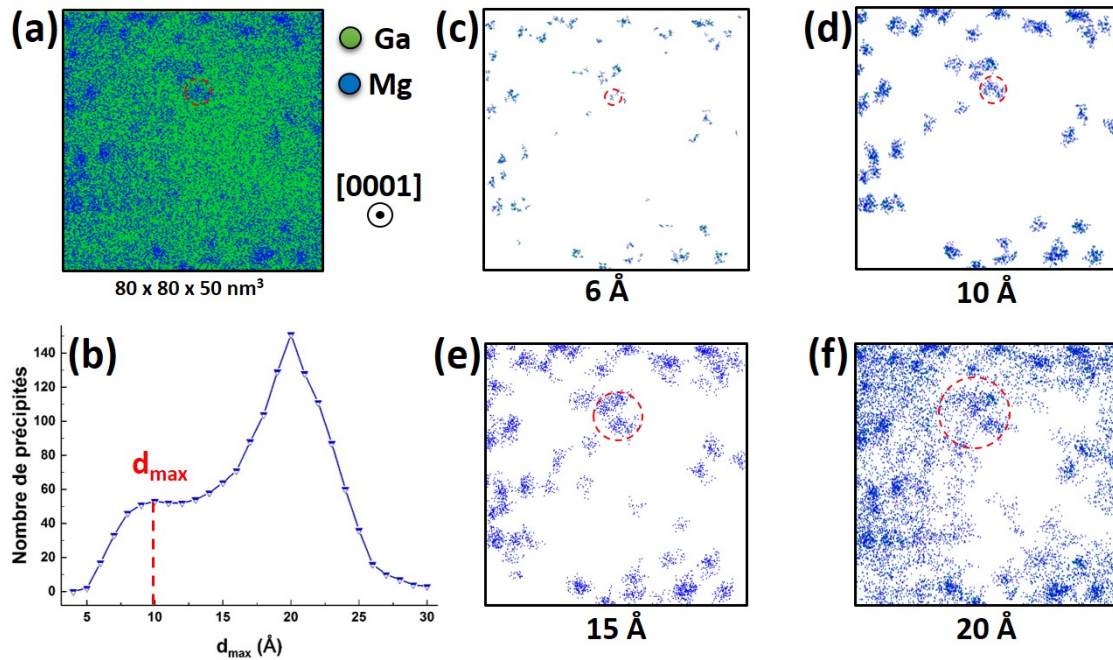


FIGURE 2.17 – (a) Vue plane sur un volume reconstruit contenant des précipités de Mg dans une matrice GaN. (b) Impact de la distance seuil maximale sur le nombre de précipités identifiés via l'algorithme de séparation de distance maximale. La valeur optimale d_{max} est indiquée en rouge. Vues planes sur le volume reconstruit des précipités identifiés pour d_{max} égal à 6 Å, 10 Å, 15 Å, 20 Å respectivement en (c), (d), (e) et (f).

Une vue plane sur le volume étudié est présentée sur la figure 2.17(a). La figure 2.17(b) représente l'influence du paramètre d_{max} sur le nombre de précipités identifiés. Celui-ci augmente jusqu'à atteindre un palier de 50 précipités pour des courtes distances, entre 7 Å et 15 Å. Au-delà, le nombre des précipités augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de 150 précipités identifiés puis décroît considérablement. Le choix d'un d_{max} trop petit va induire l'identification de plusieurs fragments de précipité qui, à l'origine, appartenaient à un seul et unique objet comme le montre la figure 2.17(c) (cercle en rouge). Dans le cas contraire, si d_{max} est trop grand, des précipités séparés peuvent être identifiés en tant que grand précipité [63, 90]. De la même manière, la figure 2.17(e) montre qu'à cette distance, des précipités initialement séparés ont coalescé (cercle rouge). La distance intermédiaire

2.9. Caractérisation des précipités riches en Mg dans GaN

de 10 Å représentée en figure 2.17(d) est un bon compromis pour l'identification de tous les précipités que nous pouvons apercevoir sur la reconstruction.

Méthode de l'enveloppe

Les précipités identifiés ne comportent que des atomes de Mg. Afin d'incorporer les atomes de la matrice (Ga et N), nous utilisons l'approche de la "méthode de l'enveloppe" pour permettre la caractérisation chimique de ces nanostructures [63, 86]. La méthode échantillonne l'ensemble du volume schématisé en figure 2.18(a) en cubes élémentaires dont la taille est inférieure à d_{max} et on obtient le schéma de la figure 2.18(b). Si un atome du précipité y est inclus, tous les atomes de la matrice s'y trouvant y sont inclus aussi. Cet atome de la matrice peut néanmoins être inclus dans le précipité s'il appartient à au moins 3 cubes élémentaires. Enfin, les précipités sont identifiés comme le montre la figure 2.18(c).

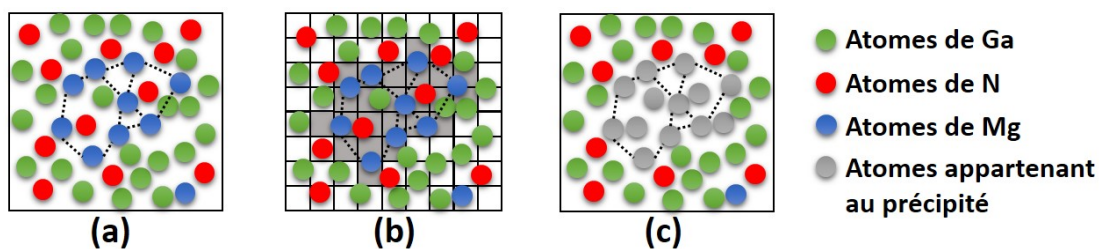


FIGURE 2.18 – Représentations schématiques de l'identification des précipités. (a) Identification à partir de d_{max} . (b) Méthode de l'enveloppe où les atomes de la matrice sont associés aux précipités. (c) Identification finale du précipité.

Nous prendrons soin de supprimer ceux qui n'ont pas été entièrement évaporés et qui apparaissent partiellement en périphérie du volume reconstruit. Aussi, l'identification n'étant pas parfaite, nous vérifierons les précipités un à un afin de procéder à une fusion (respectivement séparation) d'un précipité divisé en plusieurs (respectivement coalescé en un seul) si besoin. Ainsi, nous pouvons avoir une estimation du nombre d'atomes contenus dans un précipité et sa composition.

2.10 Conclusions

Une procédure de calibration et de traitement de données est indispensable pour les interprétations de nos résultats expérimentaux. En effet, la sonde atomique tomographique présente de nombreux artefacts en particulier pour les alliages de nitrures. Qu'ils soient liés à des mesures de compositions biaisées par les conditions d'évaporation ou simplement à la structure cristallographique, ils sont inévitables et des corrections peuvent être apportées dans le cadre d'études plus avancées.

Dans notre cas, nous veillerons principalement à évaporer chaque échantillon sous forme de pointe selon les mêmes conditions de champ et de température afin de pouvoir comparer de manière relative les données appartenant à une même expérience. La fiabilité des mesures quantitatives sera automatiquement comparée aux mesures SIMS si elles ont été réalisées. Les conditions d'évaporation qui seront imposées seront de bas champ et de haute énergie laser pour un ratio de charge $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+ \leq 0.1$.

Dans ces conditions :

- L'effet de pôle est amoindri, la distribution du champ électrique est donc considérée comme étant homogène radialement.
- Le rapport signal sur bruit est optimal. Ce qui est important pour la mesure du dopage en particulier s'il est faible.
- Ces conditions sont favorables à l'évaporation de larges volumes car il est possible de démarrer à une faible tension électrique, V_{DC} , puis de l'augmenter de manière monotone avec l'augmentation du rayon de courbure jusqu'à atteindre la valeur maximale de 15 kV.
- L'abondance d'ions moléculaires est inévitable lors de l'évaporation et les atomes qui les composent ne seront pas tous comptabilisés. Si le ratio de charge est constant lors de l'évaporation, nous pouvons considérer que la perte d'ions est équivalente pour l'ensemble du volume.
- Nous ferons une mesure de la composition en tant que fraction de site III dans la maille würtzite. Cela permet d'éviter les artefacts liés à l'évaporation neutre de l'azote et à l'abondance des contaminants.
- Une comparaison relative de la composition mesurée sur différentes zones d'un volume évaporé est fiable si les mêmes conditions sont maintenues constantes, i.e. un ratio de charge constant ou qui varie peu.

Enfin, un travail d'identification de précipités est nécessaire pour déterminer la

2.10. Conclusions

composition et la taille de ces nanostructures même si la résolution de l'instrument ainsi que d'autres artefacts ne permettent pas la mise en évidence de la forme initiale.

Malgré les différents problèmes rencontrés lors de l'évaporation et de l'interprétation des résultats expérimentaux, la sonde atomique nous permet d'identifier des précipités de petites tailles grâce à la distribution chimique en 3D des atomes évaporés, et de mesurer à la fois une composition globale et locale dans les précipités.

Mesure par holographie électronique du potentiel électrostatique induit par le dopage p de GaN

Sommaire

3.1	Microscopie électronique en transmission	58
3.2	Holographie électronique hors axe optique	60
3.2.1	Principe de la technique	60
3.2.2	Acquisition expérimentale des hologrammes	61
3.2.3	Procédure de reconstruction des hologrammes	64
3.2.4	Le potentiel interne moyen du GaN	66
3.2.5	Artefacts possibles lors de la mesure du potentiel électrostatique	67
3.3	Préparation d'une lame mince par FIB	69
3.3.1	Optimisation de la préparation de lames minces pour l'holographie électronique	69
3.3.2	Préparation de la lame mince dédiée au chauffage <i>in-situ</i> en TEM	71
3.4	Mesure de l'épaisseur de la lame mince	74
3.4.1	Mesure à partir de l'image d'amplitude déduite de l'hologramme	74
3.4.2	Mesure à partir de clichés de diffraction CBED	75
3.5	Application de l'holographie électronique à l'étude d'une jonction p-n de GaN	77
3.5.1	Structure de la jonction p-n	77
3.5.2	Mesures de l'épaisseur de la lame mince	78
3.5.3	Etude à température ambiante	80
3.5.4	Etude de la jonction p-n <i>in-situ</i> à haute température	83
3.6	Simulations du potentiel électrostatique dans une jonction p-n de GaN	86
3.6.1	Distribution du potentiel induit par les dopants à température ambiante	88
3.6.2	Distribution du potentiel à haute température	90

Au chapitre précédent, nous avons vu que GaN dopé p pouvait présenter une inhomogénéité dans la distribution du Mg, liée à la présence de défauts structuraux. Ce phénomène pourrait expliquer une dégradation des performances des dispositifs optoélectroniques présentées dans le chapitre 1. Il est donc nécessaire de caractériser le dopage Mg non seulement chimiquement et structuralement mais aussi électriquement. Pour cela, nous avons utilisé l'holographie électronique hors axe optique, dans un microscope électronique en transmission (TEM), qui permet de cartographier en 2D le potentiel généré par les dopants actifs électriquement. Cette méthode permet ainsi d'identifier les variations d'activité électrique au sein d'une structure ayant été élaborée au cours d'une seule croissance.

Dans un premier temps, les différents paramètres expérimentaux qui permettent d'optimiser l'acquisition des hologrammes ainsi que les artefacts de mesure seront présentés. Puis nous détaillerons les informations que l'holographie électronique permet d'obtenir dans le cas d'une jonction p-n de GaN, qui est le dispositif de base d'une LED. Cette étude nous a permis d'évaluer les principales contributions au potentiel électrostatique et les limites à l'obtention de données quantitatives pour la mesure du dopage actif. Nous verrons comment le chauffage *in-situ* dans le TEM peut permettre d'augmenter le signal mesuré en holographie grâce à l'accroissement de l'ionisation des dopants Mg. Enfin, nous présenterons les simulations du potentiel généré par les dopants actifs dans une jonction p-n de GaN que nous avons réalisées afin d'interpréter nos résultats.

3.1 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est un outil utilisant un faisceau d'électrons accéléré à haute tension, entre (> 80 kV), qui interagit avec un échantillon mince [91]. Les deux principaux modes d'imagerie sont le TEM où le faisceau illumine l'échantillon de façon quasi parallèle et le STEM (pour Scanning TEM) où le faisceau d'électrons forme une sonde qui balaye la surface de l'échantillon. Nos observations ont principalement été effectuées selon ce dernier mode d'imagerie où la sonde est focalisée (figure 3.1). Le signal généré en chaque point de balayage sur l'échantillon est mesuré sur un détecteur. Le détecteur en champ clair (BF, pour bright-field) mesure le faisceau direct

3.1. Microscopie électronique en transmission

et forme une image présentant principalement un contraste de diffraction et d'absorption. Les électrons ayant été diffusés de manière inélastique à grands angles, mesurés à l'aide d'un détecteur annulaire, forment une image HAADF (pour high angle annular dark field) qui sera sensible essentiellement au contraste chimique, avec une intensité proportionnelle à Z^i , où Z est le numéro atomique et i est compris entre 1.6 et 2 [91]. La partie la plus claire de l'image correspondra aux éléments les plus lourds. De plus, si l'échantillon est plus épais, il y aura plus d'interactions, donc l'intensité de l'image sera proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon t , multipliée par Z^i .

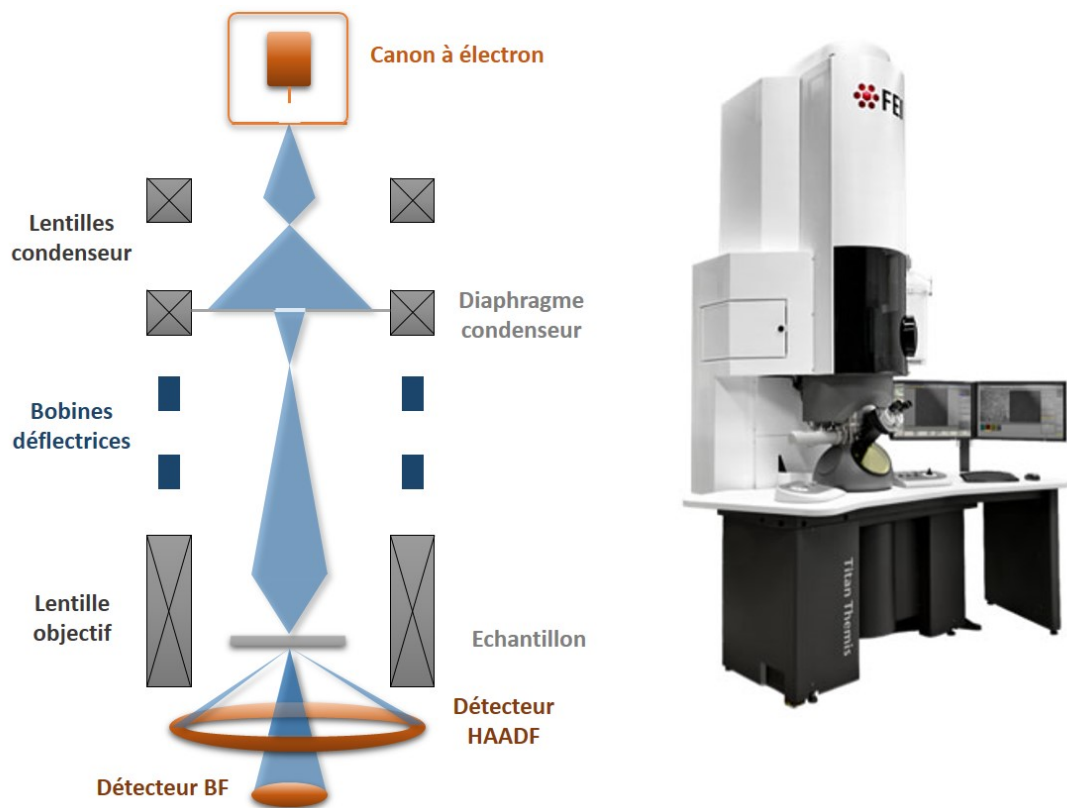


FIGURE 3.1 – Schéma du mode d'imagerie STEM et image du TEM FEI Titan Themis.

Cette section ne détaillera pas ces techniques d'imageries qui n'ont pas été au cœur de cette thèse. Des revues peuvent être trouvées qui abordent le TEM avec ses différents aspects [91, 92]. Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous focaliser sur l'holographie électronique

3.2 Holographie électronique hors axe optique

3.2.1 Principe de la technique

L'holographie hors axe optique est une technique d'interférométrie, comparable à l'expérience des fentes d'Young, pratiquée dans un TEM. Pour la réaliser, le TEM doit être équipé d'un canon à émission de champ (FEG pour field emission gun) afin de fournir une source d'électrons suffisamment cohérente. Un biprisme électrostatique, dit de Möllenstedt, est utilisé pour séparer le faisceau d'électrons et créer deux sources virtuelles, S_1 et S_2 comme le montre la figure 3.2(a). Celles-ci sont nécessaires à la formation de la figure d'interférence (figure 3.2(b)).

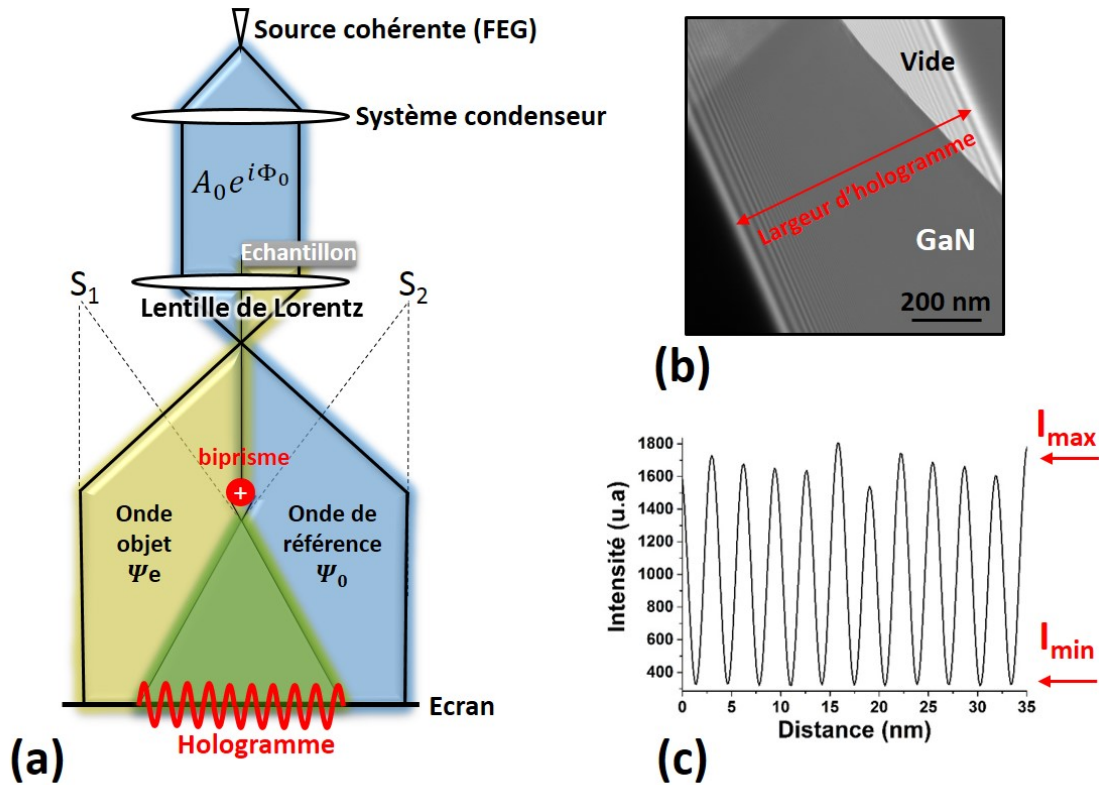


FIGURE 3.2 – (a) Principe de l'holographie électronique hors axe optique. (b) Image de la figure d'interférence obtenue dans le plan image d'un échantillon GaN. (c) Profil de l'intensité des interfranges de l'hologramme.

Une partie de l'onde plane électromagnétique interagit avec l'échantillon, Ψ_e , tandis que l'autre se propage librement dans le vide et sert de référence, Ψ_0 . L'hologramme formé est enregistré par une caméra placée dans le plan image. L'intensité de l'hologramme est décrite par :

3.2. Holographie électronique hors axe optique

$$I(r) = |\Psi_0(\vec{r}) + \Psi_e(\vec{r})|^2 = A_0^2(\vec{r}) + A_e^2(\vec{r}) + 2\mu(r)A_0(r)A_e(\vec{r})\cos(2\pi\vec{q}_e \cdot \vec{r} + \phi_e(\vec{r})) \quad (3.1)$$

où A_0 est l'amplitude de l'onde incidente, A_e est l'amplitude de l'onde après interaction avec l'échantillon, q_e est la fréquence porteuse des franges de l'hologramme liée au déphasage entre les deux fronts d'onde engendrés par le biprisme. Le vecteur dans le plan est $\vec{r} = \vec{x} + \vec{y}$ et ϕ_e est le déphasage introduit par l'échantillon. Le contraste de l'hologramme est défini par :

$$\mu = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}(\%) \quad (3.2)$$

où I_{max} et I_{min} représentent l'intensité maximale et minimale des franges de l'hologramme (figure 3.2(c)). Nous observons donc, dans l'équation (3.1), que l'hologramme contient les termes de phase et d'amplitude de l'image [93, 94]. L'information sur la phase se déduit du déplacement de la position des franges d'interférences, et l'information sur l'amplitude se déduit des changements dans l'intensité des franges. Nous montrerons comment les reconstruire dans la partie 3.2.3.

En l'absence de champ magnétique et de contraste de diffraction, qui modifient fortement la mesure de phase, le déphasage est directement lié aux variations du potentiel électrostatique, V_e . Dans le cas de notre étude, nous pouvons le séparer en deux contributions distinctes : le potentiel interne moyen (MIP, pour mean inner potential), V_0 , et le potentiel électrique introduit par les dopants actifs, V_{dopant} . Il est donné par [94] :

$$\phi_e = \phi_{dopant} + \phi_{MIP} = C_E \int_0^t V_{dopant}(r, z)dz + C_E \int_0^t V_0(r, z)d(z) \quad (3.3)$$

où z est la direction de propagation de l'onde incidente, t l'épaisseur de l'échantillon et C_E est la constante d'accélération des électrons qui vaut $7.28E-3 \text{ rad.V}^{-1}.\text{nm}^{-1}$ à 200 kV. Quant à l'image d'amplitude, elle renseigne principalement sur les variations d'intensité liées aux effets de diffraction ou encore à la variation de l'épaisseur comme nous allons le discuter dans la partie 3.4.1.

3.2.2 Acquisition expérimentale des hologrammes

Nous avons utilisé deux microscopes au cours de cette thèse. Le microscope FEI Titan Themis est équipé d'un correcteur des aberrations sphériques et d'un canon X-FEG opérant à 200 kV. Le FEI Titan Ultimate est doublement corrigé des aberrations

Chapitre 3. Mesure par holographie électronique du potentiel électrostatique induit par le dopage p de GaN

sphériques (sonde et image) et est équipé d'un canon X-FEG opérant à 200 kV ou à 300 kV. Pour nos études en holographie, nous avons utilisé une tension de 200 kV afin de réduire les dommages liés au faisceau d'électrons. Les images ont été enregistrées sur la camera CCD de 2048×2048 pixels du GIF de Gatan pour le TEM Themis et sur la camera CMOS OneView de 4096×4096 pixels de Gatan pour le TEM Ultimate.

Le TEM est aligné en mode de Lorentz pour l'holographie. Cette configuration utilise une lentille dite de Lorentz, placée sous l'échantillon. Nous utilisons également une configuration spécifique où la lentille objectif du TEM est partiellement excitée en complément de la lentille de Lorentz afin d'obtenir de grands champs de vue (jusqu'à $3 \mu\text{m}$). Nous précisons que le champ de vue désigne la largeur de l'hologramme. La résolution spatiale du mode de Lorentz est estimée à $\sim 3 \text{ nm}$ sur le Thémis et à $\sim 1 \text{ nm}$ sur l'Ultimate. La lame mince doit être inclinée de quelques degrés par rapport à l'axe de zone, $[10\bar{1}0]$ ou $[11\bar{2}0]$, afin de minimiser les effets de diffraction et de présenter un contraste homogène dans l'image d'amplitude. La tension du biprisme et le temps d'exposition sont les principaux paramètres que nous allons choisir en fonction de la taille de la zone d'intérêt et de la dérive de l'échantillon.

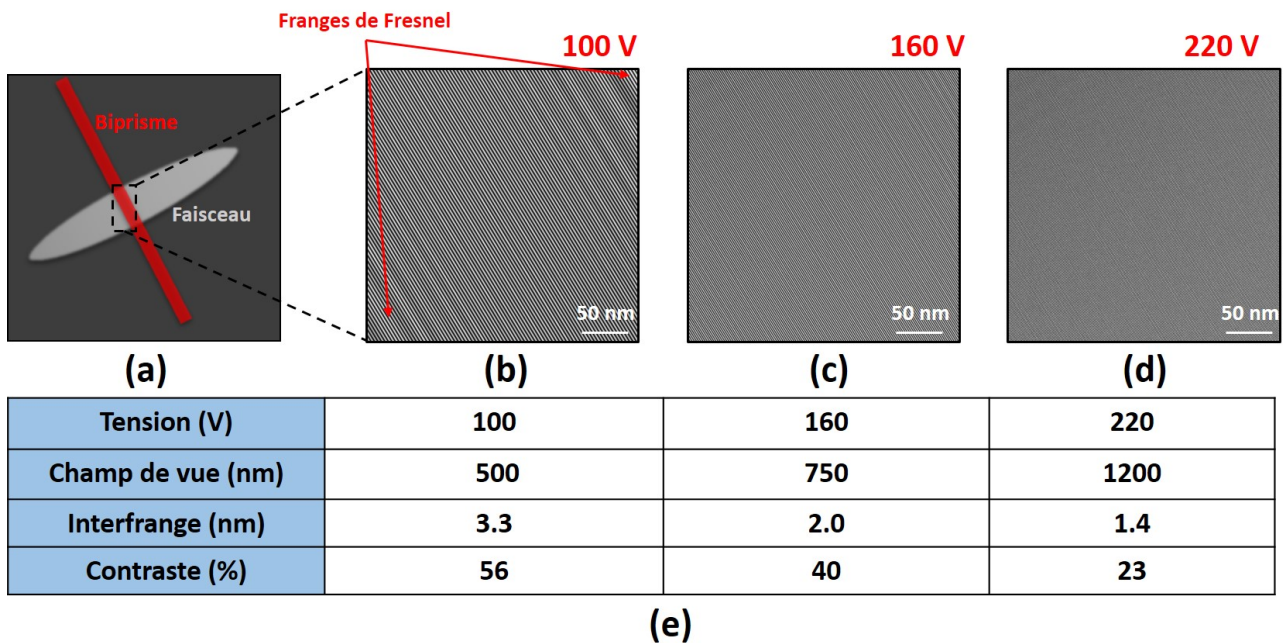


FIGURE 3.3 – (a) Schéma en vue plane du réglage astigmatique du faisceau électronique et positionnement par rapport au biprisme. Effet de la tension du biprisme de 100 V, 160 V et 220 V sur les hologrammes en (b), (c) et (d). Tableau récapitulatif des différentes valeurs obtenues pour chaque tension en (e).

3.2. Holographie électronique hors axe optique

Nous souhaitons former un hologramme qui permette d'obtenir la meilleure résolution spatiale possible et le champ de vue suffisant pour l'étude de nos structures. De plus, nous voulons optimiser le rapport signal sur bruit pour obtenir une sensibilité suffisante. Cela dépend de certains paramètres [94, 95] :

- **La source** : le canon type X-FEG fournit une source d'électrons stable et cohérente pour former les franges d'interférence. La brillance de la source ($\geq 7E7 \text{ A.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{V}^{-1}$ [96]) est directement reliée à sa cohérence spatiale. Plus celle-ci est élevée, plus le contraste de l'hologramme est grand et donc le rapport signal sur bruit est élevé. Pour augmenter la cohérence spatiale dans la direction perpendiculaire aux franges de l'hologramme, qui est la seule importante, le faisceau est rendu astigmaté, allongé dans la direction perpendiculaire au biprisme électrostatique (figure 3.3(a)). Ainsi, le contraste est amélioré.
- **La tension du biprisme** : augmenter la tension aura le double effet d'augmenter la largeur de l'hologramme et de réduire son interfrange, donc d'obtenir un champ de vue plus large et une meilleure résolution spatiale. Des hologrammes acquis à 100 V, 160 V et 220 V en figures 3.3(b), 3.3(c) et 3.3(d) mettent en évidence ces effets. Néanmoins, augmenter la tension du biprisme diminue le contraste de l'hologramme à cause de la cohérence spatiale limitée de la source, et le niveau de bruit sera alors plus important. Les différentes valeurs correspondant aux effets mentionnés sont résumées dans le tableau 3.3(e).
- **La caméra** : l'utilisation d'une caméra de grande taille, telle que la OneView de Gatan possédant 4096×4096 pixels, permet d'imager de grands champs de vue. L'un des principaux paramètres qui définit les performances de la caméra est la fonction de transfert de modulation (MTF, pour modulation transfert function). Elle détermine la capacité du système optique de la caméra à restituer le contraste d'un objet à une fréquence spatiale donnée [97]. Globalement, plus les fréquences spatiales sont élevées, plus la valeur de la MTF est faible. C'est pour cela que, même si un échantillonnage de 3 pixels par frange suffit en principe, il est préférable d'avoir au moins 6 pixels par frange pour obtenir un hologramme avec un bon contraste.
- **Le temps d'exposition** : pour augmenter le rapport signal sur bruit, il est préférable de choisir un temps d'exposition le plus long possible lors de l'acquisition. Néanmoins, ce temps est limité par les instabilités du microscope et par la dérive de l'échantillon et du biprisme.

3.2.3 Procédure de reconstruction des hologrammes

Les informations sur la phase et l'amplitude sont déduites de l'hologramme après une procédure de reconstruction présentée sur la figure 3.4 où une jonction p-n de GaN est utilisée comme exemple. D'abord, une transformée de Fourier (FFT) de l'hologramme en figure 3.4(a) est réalisée. L'image 3.4(c) est alors obtenue avec au centre un pic qui correspond à la FFT de la distribution d'intensité de l'image TEM, à la fréquence $q = 0$. De part et d'autre se trouvent deux pics symétriques centrés en $q = \pm q_c$ correspondant à la FFT du terme en cosinus de l'équation (3.1).

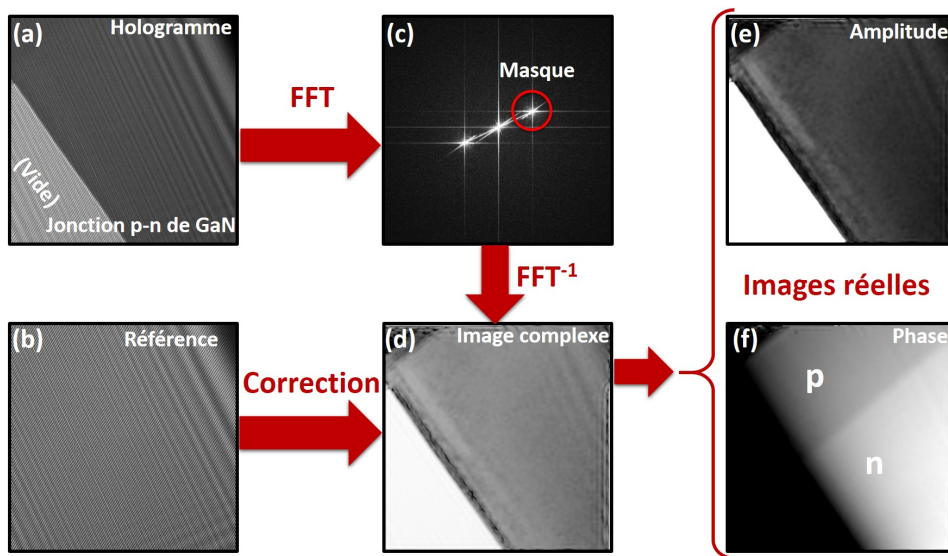


FIGURE 3.4 – Hologramme d'une jonction p-n en (a) et hologramme de la référence dans le vide en (b). La FFT en (c) représente les taches obtenues et le masque utilisé pour sélectionner le signal d'intérêt. Une FFT inverse donne une image complexe en (d) de laquelle deux images réelles peuvent être extraites : en (e) l'image d'amplitude et en (f) l'image de phase de la jonction.

Ce sont ces pics qui contiennent le terme de la phase et de l'amplitude qui nous intéressent. Un masque circulaire est appliqué au pic en $q = + q_c$ de rayon généralement égal à $1/3$ la distance au pic central [95]. Augmenter le rayon du masque améliore la résolution spatiale mais augmente le bruit de l'image reconstruite, et inversement. Cette valeur de $1/3$ est un bon compromis. Une FFT inverse de la zone sélectionnée est appliquée pour reconstruire une image complexe de l'échantillon en figure 3.4(d). L'hologramme de référence (figure 3.4(b)) est traité de la même manière pour obtenir l'image complexe de référence qui va permettre de corriger les distorsions de phase liées au système optique [94]. Ces dernières sont prises en compte en divisant l'image complexe objet par la référence

3.2. Holographie électronique hors axe optique

complexe. Les composantes d'amplitude, A , et de phase, ϕ , sont déterminées à partir des formules suivantes :

$$\begin{aligned} A(r) &= \sqrt{\Re^2 + \Im^2}, \\ \phi(r) &= \tan^{-1}\left(\frac{\Im}{\Re}\right), \end{aligned} \tag{3.4}$$

où \Re et \Im représentent respectivement les parties réelles et imaginaires de l'image complexe sur la figure 3.4(d). L'image d'amplitude représentée sur la figure 3.4(e) montre un contraste uniforme. L'image de phase, sur la figure 3.4(f), permet d'identifier une différence de contraste qui traduit une différence de potentiel électrostatique. La partie plus sombre est causée par la présence de trous générés par le dopage de type p. Au contraire, la partie la plus claire présente un niveau de potentiel plus élevé causé par les électrons du dopage de type n. La détermination de la valeur quantitative de la phase de l'échantillon ne permet pas une quantification des dopants actifs à cause d'artefacts discutés en partie 3.5 (par rapport au vide pris comme référence). Cependant, les sauts en phase au sein d'une lame d'épaisseur uniforme sont représentatifs de l'activité électrique des dopants. Par conséquent, nous nous intéressons aux différences relatives de phase entre les couches et non aux valeurs quantitatives du potentiel.

La sensibilité de l'image de phase reconstruite est déterminée par le contraste des franges, μ . Elle dépend également du nombre moyen d'électrons acquis par pixel N_{el} et s'écrit [95, 98] :

$$\Delta\phi \propto \frac{\sqrt{2}}{\mu\sqrt{N_{el}}} \tag{3.5}$$

La sensibilité est améliorée par une augmentation du contraste des franges. Cependant, augmenter le contraste via la tension du biprisme a pour conséquence de dégrader la résolution spatiale atteignable lors de la reconstruction. En conclusion, augmenter le nombre d'électrons reste la meilleure solution pour améliorer la sensibilité de la mesure, via l'augmentation du temps d'exposition d'un hologramme ou par l'acquisition d'une série d'hologrammes. Pour pouvoir traiter de tels hologrammes, nous avons utilisé un nouveau script de reconstruction "Holoview" développé par V. Boureau et al. utilisant le langage DigitalMicrograph [98]. Ce script est basé sur le principe de la sommation des hologrammes qui permet d'augmenter le rapport signal sur bruit dans le but d'améliorer la sensibilité. Pour une tension du biprisme fixée à 170 V et un champ de vue de 0.9 μm , la sensibilité dans la mesure de la phase passe de $2\pi/30$ à $2\pi/130$ lorsque nous prenons 20 hologrammes sommés au lieu d'un seul. De plus, le script corrige les distorsions introduites par la

caméra d'acquisition à partir des mesures du constructeur [99]. Par conséquent, des séries d'une vingtaine d'hologrammes de l'échantillon d'au moins 8 s de temps d'exposition sont acquises. Des séries d'hologrammes de référence sont acquises dans le vide immédiatement après, afin de corriger les distorsions géométriques introduites par la configuration optique. Le script permet également de corriger la dérive de l'échantillon entre les hologrammes et de filtrer les franges de Fresnel.

La sommation des hologrammes est très intéressante dans notre étude car nous sommes confrontés à la mesure électrique de dopants faiblement ionisés. Cela induit une valeur du déphasage faible et donc nous cherchons un rapport signal sur bruit élevé.

3.2.4 Le potentiel interne moyen du GaN

Le MIP est défini comme étant le potentiel électrostatique moyenné dans le volume d'un matériau. Il peut être calculé à partir de [100] :

$$V_0 = \frac{h^2}{2\pi m e V_u} \sum_{V_u} f_{el}(0) \quad (3.6)$$

Où f_{el} est le facteur de diffusion atomique dans le volume de la maille élémentaire V_u . Dans le cas de GaN, f_{el} vaut respectivement 7.14 Å et 2.20 Å pour Ga et N [101] et V_u vaut 45.82 Å³, h est la constante de Planck, m la masse de l'électron et e sa charge. Le MIP est alors égal à 19.5 V. Cette valeur est supérieure aux valeurs mesurées et calculées dans la littérature car elle ne prend pas en compte les liaisons interatomiques ni la contribution des électrons de valence. En effet, des calculs effectués par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour density functional theory) où le potentiel de Coulomb a été calculé et moyenné dans le cristal, donnent une valeur de 16.82 V [102]. Des mesures expérimentales ont été effectuées sur des nanofils, dont l'orientation et l'épaisseur étaient connues avec précision et qui n'avaient pas été endommagés par les ions lors d'une préparation FIB. Une valeur de 16.7 ± 0.3 V a été obtenue [103]. C'est cette valeur que nous utiliserons par la suite pour déterminer V_{dopant} .

3.2. Holographie électronique hors axe optique

3.2.5 Artefacts possibles lors de la mesure du potentiel électrostatique

L'holographie électronique permet de cartographier les changements locaux de la phase et donc du potentiel électrostatique causés par des variations de dopage. Cependant, elle est également sensible à d'autres contributions qui viennent biaiser les mesures quantitatives, nous pouvons citer :

- **Les franges de Fresnel** : elles sont causées par la diffraction du faisceau d'électrons sur les bords du biprisme, placé hors du plan image. Elles se propagent à partir des bords de l'hologramme. Elles introduisent un contraste d'interférence non uniforme ce qui cause des erreurs dans l'image de phase reconstruite. Elles peuvent être atténuées en augmentant la tension du biprisme et en rendant l'hologramme plus large au détriment du contraste. Elles peuvent être filtrées lors de la reconstruction. L'utilisation de deux biprismes permet aussi de les retirer [104].
- **Les variations d'épaisseur** : une lame mince préparée par FIB présente rarement des faces parfaitement parallèles, mais a généralement une forme de prisme, ce qui cause des variations dans la phase mesurée (équation (3.11)). Pour n'être sensible qu'au potentiel du dopant, on intégrera le potentiel V_0 sur toute l'épaisseur de la zone d'intérêt, et on le soustraira à la phase mesurée [105].
- **Les effets de charges électrostatiques** : une accumulation de charges a lieu sur les surfaces de l'échantillon à cause de l'interaction avec le faisceau d'électrons, d'effets d'oxydation ou encore si le substrat est isolant [106, 107, 108]. Ces charges peuvent être dissipées en métallisant la surface de l'échantillon ou encore en le polarisant *in-situ* lors de la mesure [109, 110].
- **Les couches endommagées** : les endommagements causés par la préparation FIB sont multiples. En effet, l'implantation d'ions Ga^+ induit une couche amorphe sur les faces de la lame TEM qui ne contribue pas à la mesure en holographie, mais qui contient les charges électrostatiques décrites au point précédent. D'autre part, elle induit aussi dans le cristal des défauts ponctuels qui peuvent piéger les dopants actifs [111]. C'est ce qu'on appellera la couche endommagée. Son épaisseur est d'autant plus importante que la tension d'accélération des ions est élevée lors de la préparation par FIB [112].

La combinaison des effets de charges en surface de la lame amincie et des couches endommagées crée ce qu'on appelle la couche "inactive" électriquement. C'est une couche

cristalline où le dopage est inactif et le potentiel est nul. Elle peut être schématisée comme sur la figure 3.5 qui montre une section de lame TEM. On voit que la mesure de la phase en holographie sera moyennée sur l'ensemble des couches amorphes, couche inactive et couche active.

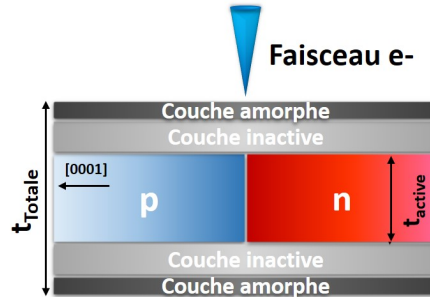


FIGURE 3.5 – Schéma de la section d'une lame TEM préparée par FIB avec une épaisseur totale, t_{Totale} . Des couches amorphes et des couches inactives sont formées de part et d'autre de la lame. L'épaisseur de la couche dite active est t_{active} .

La présence de cette couche inactive modifie le potentiel électrostatique mesuré. Elle peut être minimisée par :

- L'utilisation d'une faible tension d'accélération des ions lors de l'usinage par FIB, et d'une faible intensité des électrons dans le TEM pour réduire les différents endommagements [112].
- L'analyse d'une lame plus épaisse qui permet de réduire l'impact relatif des effets de charge [113].
- De fortes concentrations de dopants actifs qui réduisent également l'effet des charges [112][113].

Il a été montré dans des jonctions p-n de GaAs ou de Si qu'un recuit à 500 °C permettrait de réduire de 5 fois l'épaisseur de cette couche inactive, ce qui a permis de rapprocher les valeurs expérimentales de mesure de potentiel électrostatique des valeurs théoriques [110, 111]. Dans le cas du GaN, aucune étude sur les couches inactives n'a été publiée. Dans la suite de ce chapitre, nous chercherons à déterminer son épaisseur dans le cas d'une jonction p-n, son effet sur la mesure du potentiel ainsi que son évolution avec un chauffage *in-situ*.

3.3 Préparation d'une lame mince par FIB

Il est important de préparer une lame à faces parfaitement parallèles pour l'holographie électronique car nous avons vu qu'un gradient d'épaisseur engendre des variations de la phase et du MIP et donc des artefacts dans la mesure. Pour ce faire, nous avons utilisé une préparation par FIB. Le protocole d'extraction de lame est le même que celui décrit dans la partie 2.2.1 pour une pointe de sonde atomique. La lame extraite est ensuite collée sur une grille support en cuivre comme le montrent les figures 3.6(a) et 3.6(b). Cette étape est suivie par l'amincissement de la zone d'intérêt. Elle consiste à graver de part et d'autre l'échantillon en adaptant l'angle afin de rendre la lame parallèle. Les courants et tensions de gravure sont réduits au fur et à mesure de l'amincissement afin de réduire les endommagements causés par les ions Ga^+ .

3.3.1 Optimisation de la préparation de lames minces pour l'holographie électronique

Nous avons choisi de réaliser des zones d'épaisseurs différentes au sein d'une seule et unique lame, entre 100 nm et 500 nm. Cela permet d'une part de déterminer l'épaisseur optimale lors d'une mesure en effectuant un compromis entre une forte épaisseur, qui permet d'augmenter la phase, et une faible épaisseur, qui permet de minimiser les effets de diffraction multiple.

Pour une mesure d'holographie électronique, il est nécessaire que la zone d'intérêt soit proche du vide qui est utilisé pour le passage du faisceau de référence. Lorsque la zone d'intérêt est proche de la surface (centaines de nanomètres), la référence peut être prise à la surface de la lame. Pour cela, nous utilisons la procédure suivante :

1. Avant le dépôt métallique (W ou Pt), la surface de l'échantillon massif est recouverte, à la main, d'une couche d'encre de quelques microns, principalement constituée de carbone amorphe.
2. Un dépôt métallique (W ou Pt) de protection est ensuite effectué sous faisceaux d'ions sur la couche d'encre avec une épaisseur d'une centaine de nanomètres. Ainsi, la zone d'intérêt est protégée de l'implantation ionique des ions Ga^+ par la couche amorphe en encre.
3. L'amincissement de la lame est effectué en réduisant les courants et tensions ioniques d'usinage. La figure 3.6(c) montre une vue SEM de côté de la lame avec le dépôt

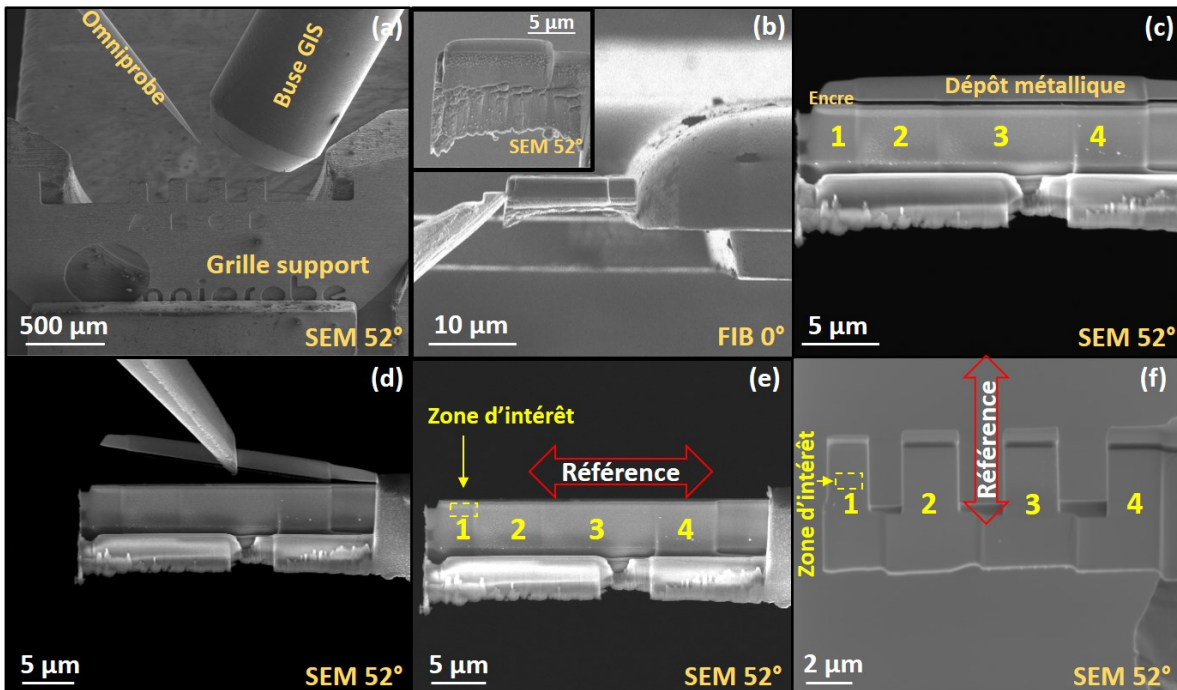


FIGURE 3.6 – (a) Procédure de collage de la lame TEM sur une grille support à l’aide d’une pointe Omniprobe et d’une buse GIS. (b) Collage de l’échantillon en vue de dessus et en vue de côté en insert. (c) Lame amincie en vue de côté avec un dépôt d’encre et de métal en surface où des zones de différentes épaisseurs sont créées. (d) Décollage du dépôt métallique de la surface avec la pointe Omniprobe. (e) Vue de côté de la lame avec le vide en surface nécessaire au faisceau de référence pour l’holographie. (f) Vue de côté d’une lame mince usinée avec le vide sur le côté pour l’holographie également.

distinct de l’encre suivi du W ou Pt. Différentes épaisseurs sont réalisées, et terminées par un nettoyage à plus basse tension pour réduire les zones amorphes créées lors de l’amincissement.

4. La lame est ensuite nettoyée dans un plasma à base d’oxygène et d’argon (Solarus Plasma Cleaner de Gatan) qui permet d’enlever l’encre se trouvant entre l’échantillon et le dépôt métallique.
5. À l’aide de l’Omniprobe du FIB, le dépôt métallique est alors minutieusement retiré par pressions mécaniques comme le montre la figure 3.6(d). Cette dernière étape n’est pas aisée en particulier lorsque la zone est épaisse. Nous obtenons finalement une lame mince avec différentes épaisseurs et une référence en surface proche de la zone d’intérêt (figure 3.6(e)).

Lorsque la zone d’intérêt se trouve loin de la surface ($\geq 1 \mu\text{m}$), le vide au-dessus

3.3. Préparation d'une lame mince par FIB

de la surface ne peut plus être utilisé comme référence. Des zones larges d'environ $1\ \mu\text{m}$ sont alors usinées entre les différentes épaisseurs et utilisées comme références, comme le montre la figure 3.6(f). Cette préparation est minutieuse, car les trous créés entre les différentes zones ne doivent pas engendrer de re-dépôt de matière sur les zones d'intérêt. Un nettoyage final à basse tension est alors nécessaire.

3.3.2 Préparation de la lame mince dédiée au chauffage *in-situ* en TEM

Dans le cadre de ma thèse, des chauffages *in-situ* des échantillons TEM ont été nécessaires pour augmenter le signal des mesures en holographie, comme nous le détaillerons en partie 3.5.4. La plateforme de nanocaractérisation (PFNC) est équipée de deux porte-objets permettant de chauffer *in-situ* l'échantillon dans le microscope.

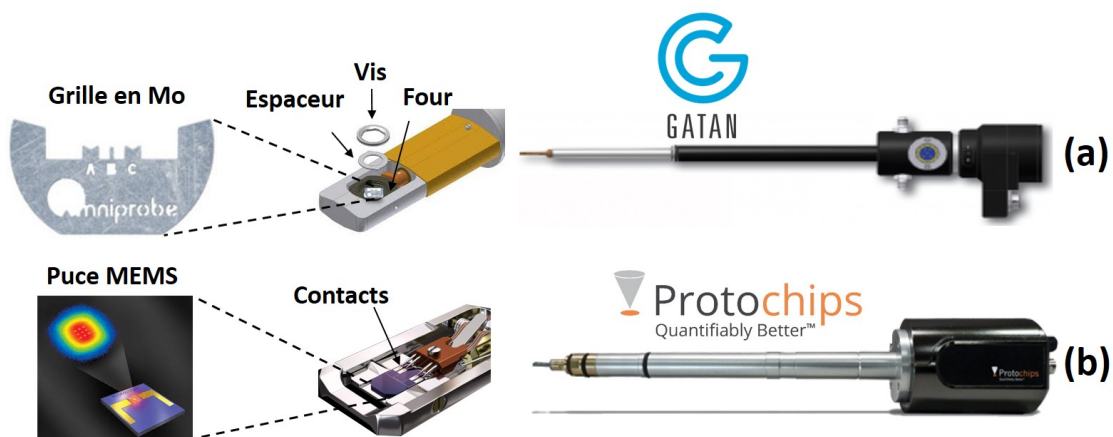


FIGURE 3.7 – Porte objets chauffants (a) Modèle Gatan basé sur l'utilisation d'un four. (b) Modèle ProtoChips basé sur l'utilisation d'une puce MEMS sur laquelle la lame est fixée.

Porte-objet chauffant basé sur un four

Dans le cas du porte-objet modèle 652 de Gatan, la grille TEM est disposée dans un four permettant de minimiser les pertes de chaleur. La lame est fixée sur une grille en molybdène, dont la température de fusion est beaucoup plus élevée que celle des grilles usuelles en cuivre. Les étapes de préparation d'échantillon sont identiques à celles décrites précédemment. L'échantillon peut être chauffé en appliquant un courant dans la résistance

du four. Cette technique de chauffage présente quelques problèmes tels qu'une forte dérive thermique de l'échantillon. En raison de la grande taille du four et de son éloignement de l'échantillon de plusieurs millimètres, un important gradient de température entre la température appliquée et celle effective au niveau de l'échantillon peut exister. De plus, la température de chauffage est limitée au maximum à 500 °C. Ce porte-objet a été utilisé pour les études rapportées aux chapitres 4 et 5.

Porte objet chauffant basé sur des puces MEMS

Pour limiter les problèmes cités précédemment, le porte objet chauffant Fusion de Protochips utilise une puce MEMS chauffée par effet Joule, sur laquelle est fixé l'échantillon [114]. La différence relative entre la température imposée et celle de la membrane est estimée à environ 1.3 % [115]. Au milieu de la puce se trouve une membrane en céramique avec plusieurs trous d'un diamètre d'environ 1 μm qui permettent au faisceau d'électron de passer. La source chauffante est petite comparée à celle du four, l'échantillon présente alors moins de dérive thermique lors de l'analyse.

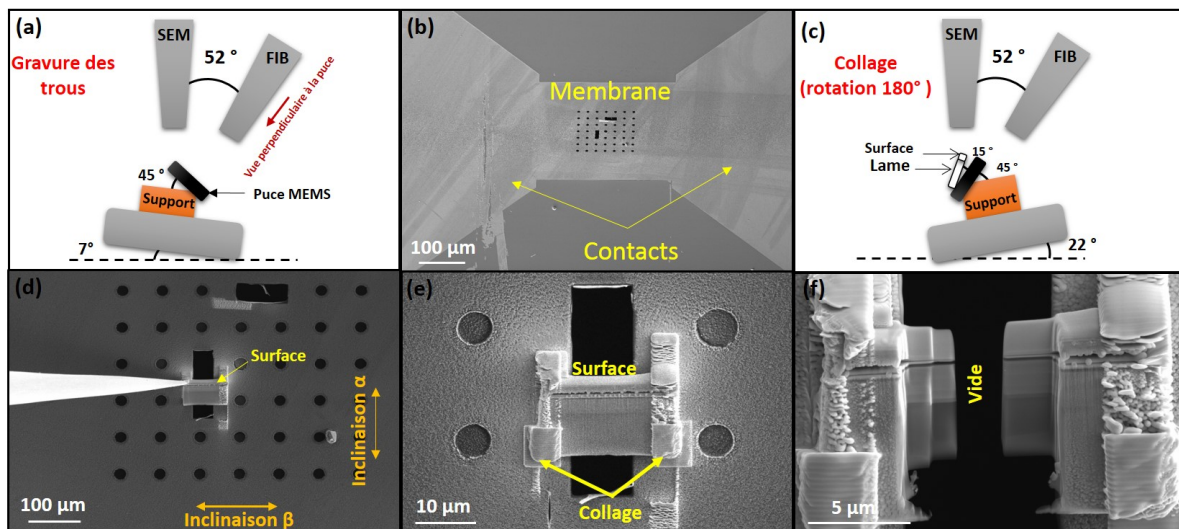


FIGURE 3.8 – (a) Schéma de l'étape de gravure des trous dans la membrane de la puce MEMS. (b) Image SEM de la membrane avec les trous agrandis. (c) Schéma de la disposition du support, de la puce et de la lame pour l'étape du collage. (d) Image SEM du positionnement de la lame. (e) Vue de dessus de l'échantillon fixé entièrement sur la membrane. (f) lame après amincissement et création d'une zone de référence.

Néanmoins la préparation par FIB est beaucoup plus complexe dans ce cas car l'échantillon doit être fixé aux bords des trous afin de permettre un chauffage homogène

3.3. Préparation d'une lame mince par FIB

mais il doit également être incliné de quelques degrés afin de pouvoir être aminci. Seule l'étude rapportée dans ce chapitre a été faite avec ce porte-objet. Après la procédure d'extraction identique à celle décrite dans la partie 2.2.1, l'objectif est de réussir à coller l'échantillon sur la puce afin de l'amincir sans causer d'effets de re-déposition du métal (contamination de Pt ou W) et sans endommager la membrane chauffante. Cette procédure a été réalisée grâce à l'aide de D. Cooper du CEA-LETI. Les différentes étapes sont :

1. **Gravure dans la membrane** : les trous dans la membrane sont agrandis par usinage ionique afin d'adapter leur diamètre à la taille de la lame mince, c'est à dire environ 20 μm . La puce doit être perpendiculaire au FIB. Pour cela, la puce MEMS (noir) est fixée à 45° par rapport au support (figure 3.8(a)). Le tout est incliné de 7° afin de permettre une gravure perpendiculaire. La figure 3.8(b) montre une image SEM de la membrane contenant les trous agrandis.
2. **Etape de collage** : nous voulons que la lame extraite au préalable soit inclinée par rapport à la membrane. Pour cela, le support subit une rotation de 180° et une inclinaison de 22° comme le montre le schéma 3.8(c). Ainsi, la lame peut être fixée à 15° par rapport à la puce au niveau du substrat. Le support pourra alors être incliné correctement pour permettre la gravure finale, sans atteindre la limite maximale de 58° d'inclinaison. L'image SEM sur la figure 3.8(d) montre le positionnement de la lame en vue de dessus.
3. **Etape d'amincissement et de finition** : avant de procéder à la finition, il est important d'homogénéiser le collage de la lame sur la membrane via un important dépôt métallique. Ceci permettra une plus grande surface de contact lors du chauffage. Une image SEM du positionnement de la lame avant amincissement est montrée sur la figure 3.8(e). Il faut prendre soin de ne pas dégrader la puce chauffante en réduisant la profondeur de gravure. Pour finir, une zone de référence dans le vide est créée près de la zone d'intérêt comme le montre la figure 3.8(f).

N.B : un seul positionnement de la puce MEMS est possible dans le porte objet ProtoChips pour analyse en TEM. Il peut être incliné dans deux directions : α dont la gamme imposée est entre 0° et 40° et β dont la gamme imposée est entre 0° et 10° . L'étape de collage se fait de manière à ce que l'angle entre la lame et la membrane soit selon la direction α , ce qui permettra de rattraper cet angle lors de l'expérience au TEM, de manière à rendre le faisceau d'électrons perpendiculaire à l'échantillon (figure 3.8(d)).

Le transfert de chaleur de la puce chauffante vers la lame mince se fait au travers du dépôt métallique utilisé pour le collage. Par conséquent, la température effective de la lame est inférieure à celle imposée. La conductivité thermique du tungstène ou du platine déposés par FIB est inconnue donc nous ne pouvons pas la déterminer avec exactitude. Cependant, nous pouvons déposer une importante quantité de métal entre la lame et la membrane sur une large surface de contact, ce qui permet une stabilité de l'échantillon et un transfert thermique uniforme [114]. Par ailleurs, notre objectif est de réussir à améliorer nos mesures par holographie, ce qui ne nécessite pas une connaissance exacte de la température. Nous veillerons néanmoins à ne pas excéder une température de 800 °C au-delà de laquelle le métal (W) utilisé pour le collage de la lame mince fond, même si le dispositif de chauffage peut atteindre une température d'environ 1000 °C. De plus GaN devient instable au-delà d'une température de 830 °C [116].

3.4 Mesure de l'épaisseur de la lame mince

Le déphasage mesuré en holographie est directement proportionnel au potentiel électrostatique et à l'épaisseur de l'échantillon (équation (3.11)). Une mesure précise de l'épaisseur de la partie cristalline de la lame mince est donc nécessaire pour déterminer le potentiel électrostatique de l'échantillon. Deux méthodes ont été utilisées pour cela :

3.4.1 Mesure à partir de l'image d'amplitude déduite de l'hologramme

Comme mentionné dans la partie 3.2.3, une image d'amplitude peut être extraite de l'image complexe, que ce soit pour l'échantillon, A_e , ou pour la référence, A_0 . L'épaisseur de l'échantillon peut être calculée à partir de la relation utilisée en spectroscopie de pertes d'énergie (EELS pour electron energy loss spectroscopy) [117] :

$$\frac{t(x, y)}{\lambda} = -2 \ln\left(\frac{A_e(x, y)}{A_0}\right) \quad (3.7)$$

où A_0 est l'amplitude de l'hologramme de référence et λ le libre parcours moyen des électrons dans GaN. Il dépend des paramètres de l'instrument et s'écrit [118] :

$$\lambda = \frac{106F(E_0/E_m)}{\ln(2\beta(E_0/E_m))} \quad (3.8)$$

où E_0 est l'énergie d'accélération des électrons (200 keV), le facteur relativiste $F = 0.618$, E_m est la perte en énergie moyenne du matériau qui vaut 22.98 eV pour le GaN et β

3.4. Mesure de l'épaisseur de la lame mince

l'angle de collection en mode Lorentz. Nous avons calculé β à partir de calibrations sur une lame mince de Si. Le libre parcours moyen des électrons dans le Si a été mesuré expérimentalement et vaut 120 ± 10 nm [95]. En sachant que $E_m(\text{Si}) = 19.6$ eV, l'angle de collection est retrouvé à partir de l'équation (3.8). Il vaut 13 mrad en mode Lorentz avec les réglages du microscope identiques à ceux utilisés pour nos expériences. Ainsi, une valeur de $\lambda(\text{GaN}) = 105$ nm est estimée dans GaN. Il est important de prendre des précautions lors de l'utilisation de cette méthode, en particulier pour l'étude de lames épaisses où les phénomènes de diffusion multiple des électrons deviennent importants. Cette méthode n'est fiable que pour $t \leq \lambda$.

3.4.2 Mesure à partir de clichés de diffraction CBED

La mesure par clichés de diffraction d'électrons en faisceau convergent (CBED, pour convergent electron beam diffraction) est une technique riche en information sur les caractéristiques cristallines d'un échantillon. Elle permet également, avec l'aide de simulations, de connaître précisément l'épaisseur d'échantillons cristallins.

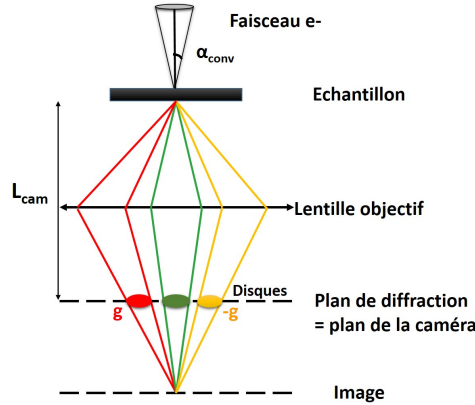


FIGURE 3.9 – Schéma du trajet des électrons en faisceau convergent après interaction avec l'échantillon.

En mode STEM, le faisceau d'électrons convergent est positionné sur la zone d'intérêt qui est inclinée de quelques degrés par rapport à l'axe de zone pour être en conditions deux ondes. Les clichés de diffraction CBED forment des disques. Les paramètres expérimentaux (longueur de caméra du microscope, L_{cam} , angle de convergence du faisceau, α_{conv}) sont choisis afin d'observer plusieurs ordres de diffraction comme montré en figure 3.9 [91, 119]. Nous sommes intéressés par les réflexions $+g$ et $-g$ de part et d'autre du disque central d'indice (0000) correspondant au faisceau transmis.

L'indexation, hkl des réflexions $\pm g$ se fait en fonction de l'axe de zone. Le contraste observé dans ces disques dépend de l'épaisseur de l'échantillon. Une simulation est utilisée pour retrouver sa valeur.

Le logiciel JEMS développé par Pierre Stadelmann [120] a été utilisé afin de simuler les clichés CBED en fonction de la direction cristallographique, de l'orientation par rapport à l'axe de zone et des paramètres expérimentaux tels que la longueur L_{cam} et l'angle α_{conv} . Ces clichés sont simulés pour plusieurs épaisseurs cristallines jusqu'à obtenir des disques similaires aux disques expérimentaux et déterminer ainsi l'épaisseur. À titre d'exemple, la figure 3.10(a) montre le cliché de diffraction d'un échantillon de GaN aminci dans la direction $[10\bar{1}0]$. Les disques CBED expérimentaux ont été comparés aux disques simulés par JEMS pour différentes épaisseurs. Nous nous sommes basés sur la distance entre franges verticales successives pour déterminer le meilleur accord montré sur la figure 3.10.

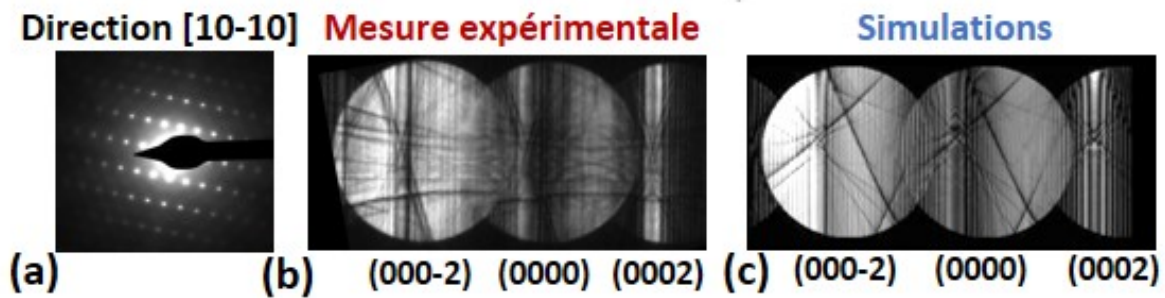


FIGURE 3.10 – (a) Cliché de diffraction pour GaN dans l'orientation $[10\bar{1}0]$. (b) et (c) Clichés CBED obtenus expérimentalement et par simulations JEMS.

En conclusion, les mesures d'épaisseur par CBED seront utilisées pour obtenir des valeurs précises et localisées de l'épaisseur pour les lames épaisses ($t > \lambda$). La mesure à partir de l'image d'amplitude est surtout précise pour les échantillons fins ($t < \lambda$). Cependant elle offre une cartographie 2D d'épaisseur et permet donc de déterminer si des variations d'épaisseur ont lieu dans la zone d'intérêt de l'échantillon étudié. Dans le cas de lames épaisses ($t > \lambda$), nous utiliserons les mesures précises fournies par les clichés CBED si la lame a une épaisseur constante d'après l'image d'amplitude. En cas d'épaisseur non constante, nous utiliserons la mesure d'épaisseur basée sur l'image d'amplitude pour pouvoir tenir compte des variations et mesurer des potentiels fiables.

3.5 Application de l'holographie électronique à l'étude d'une jonction p-n de GaN

Dans la littérature, nous ne trouvons pas d'études approfondies sur la mesure du dopage dans GaN par holographie électronique, prenant en compte les différents artefacts de mesure. Cela peut s'expliquer par le fait que, contrairement au Si, le dopant Mg est un accepteur profond dans GaN et est faiblement ionisé à température ambiante, ce qui rend la mesure plus difficile. Nous avons donc choisi d'étudier une jonction p-n fortement dopée. Il s'agit d'une structure simple, bien adaptée pour mettre en évidence une différence de potentiel entre deux couches dopées. Notre objectif est de mettre en évidence la jonction p-n à température ambiante et de comparer les mesures de la barrière de potentiel et de la largeur de la zone de déplétion avec les valeurs théoriques. Nous chercherons ensuite à étudier l'effet de la couche inactive électriquement par comparaison entre mesures expérimentales et simulations. Nous verrons également comment les mesures à température ambiante peuvent être améliorées avec un chauffage *in-situ* dans le TEM.

3.5.1 Structure de la jonction p-n

L'échantillon étudié a été élaboré par MOCVD à 950 °C par A. Dussaigne au CEA-LETI. Le substrat utilisé est un GaN conducteur qui permet de réduire les effets de charges par rapport à un substrat isolant de type saphir et de réduire les défauts structuraux causés par un désaccord de maille. Le profil mesuré par spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS pour secondary ions mass spectrometry) est représenté sur la figure 3.11(a) et met en évidence une jonction p-n à 230 nm sous la surface avec le profil de Mg en bleu et celui de Si en rouge. Les concentrations atomiques sont constantes pour chaque couche et valent $1E20 \text{ cm}^{-3}$ et $5E18 \text{ cm}^{-3}$ pour respectivement Mg et Si.

L'échantillon a été fixé et aminci sur une puce MEMS en créant quatre zones d'épaisseurs différentes dans la lame. La figure 3.11(b) montre une image TEM en mode Lorentz qui illustre le positionnement de la lame mince sur la puce et sa disposition par rapport au biprisme. La figure 3.11(c) représente une image STEM en champ sombre STEM-DF (DF, pour dark field). La couche de protection en tungstène à la surface n'a pas été retirée et son épaisseur vaut entre 100 nm et 300 nm.

L'holographie électronique a été réalisée sur le Titan Ultimate avec une tension d'accélération des électrons de 200 kV et une tension du biprisme de 150 V. Le champ de

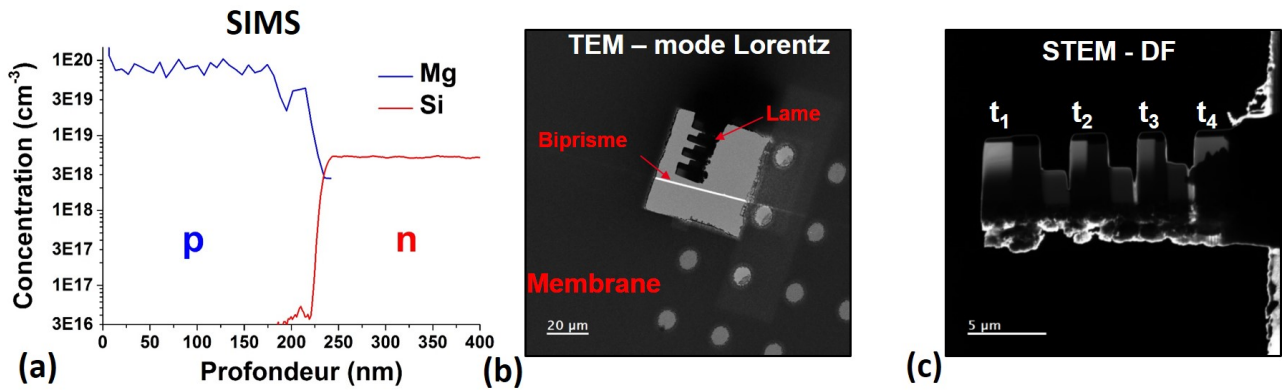


FIGURE 3.11 – (a) Profil SIMS des dopants Mg et Si en bleu et rouge dans la jonction p-n. (b) Image en TEM à faible grandissement en mode Lorentz de la position de la lame et du biprisme. (c) Image en STEM-DF de la lame mince préparée par FIB avec quatre épaisseurs différentes.

vue est alors de 750 nm avec une interfrange d'environ 6 nm. Des séries de 20 hologrammes ont été acquises pour chaque épaisseur, avec une inclinaison de 2 à 3 ° par rapport à l'axe de zone pour réduire les effets de diffraction, et avec un temps d'acquisition de 8 s pour chaque hologramme. Nous avons également acquis des séries de 20 hologrammes dans le vide pour la référence.

3.5.2 Mesures de l'épaisseur de la lame mince

Nous avons d'abord utilisé la méthode de mesure à partir de l'image d'amplitude. La figure 3.12 représente les cartographies d'amplitude pour les quatre épaisseurs, t_1 , t_2 , t_3 et t_4 , obtenues après la procédure de reconstruction. Le dépôt métallique (W) est visible à la surface et apparaît plus clair.

Les profils d'épaisseur, obtenus à partir de l'équation (3.7), tracés sur une distance d'environ 200 nm au travers de la jonction (en rouge sur la figure 3.12) sont représentés sur la figure 3.12(e). Ils montrent que chaque zone présente une épaisseur uniforme. Ceci signifie que les variations du MIP au sein de la couche d'intérêt sont négligeables. Les valeurs d'épaisseur obtenues grâce aux images d'amplitude sont respectivement égales à 147 nm, 200 nm, 228 nm et 237 nm. Ces profils mettent également en évidence une variation à l'interface de la jonction p-n, probablement liée à un artefact.

Nous avons dans un deuxième temps mesuré les épaisseurs grâce à des clichés CBED pour une mesure plus précise car $t > \lambda$ au niveau de la jonction. Les images obtenues

3.5. Application de l'holographie électronique à l'étude d'une jonction p-n de GaN

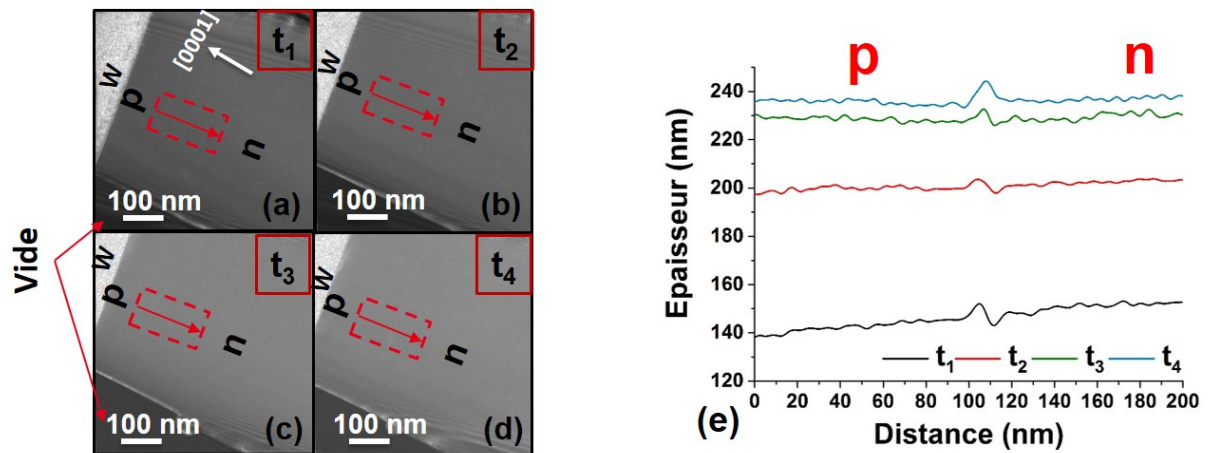


FIGURE 3.12 – (a), (b), (c) et (d) Images d'amplitude des quatre zones d'observation d'épaisseurs t_1 , t_2 , t_3 et t_4 obtenues par holographie électronique. (e) Profils d'épaisseur obtenus à partir des cartographies d'amplitude au travers de la jonction p-n pour ces quatre épaisseurs.

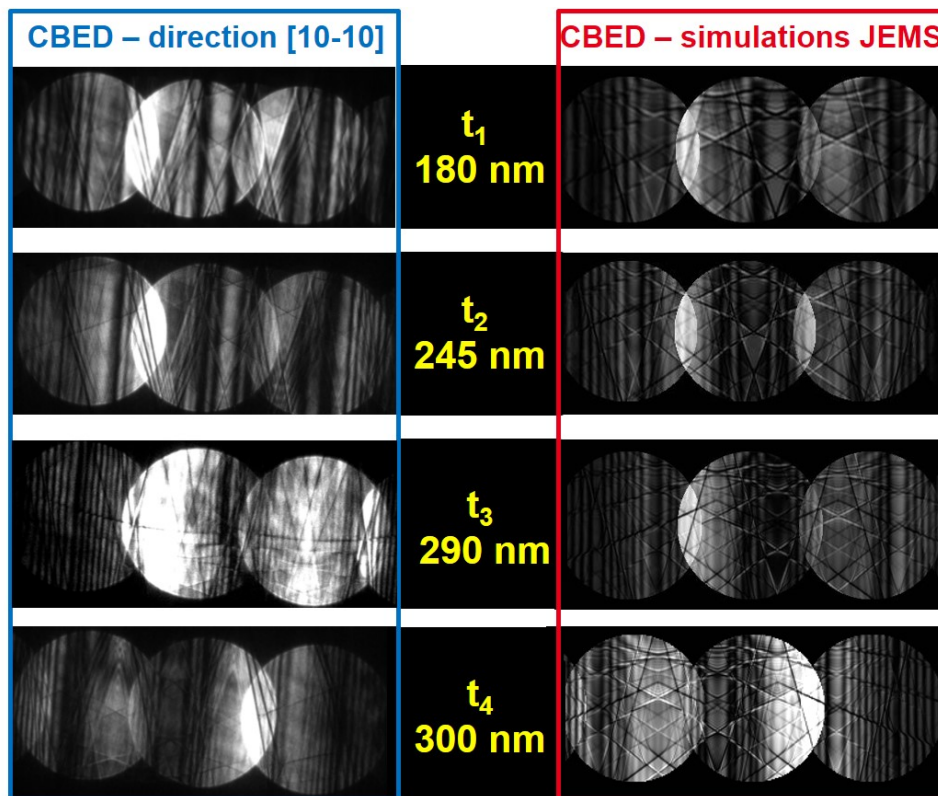


FIGURE 3.13 – Clichés CBED mesurés en STEM et simulés avec JEMS pour les épaisseurs t_1 , t_2 , t_3 et t_4

sont représentées sur la figure 3.13. Elles sont en bon accord avec celles simulées par JEMS pour des épaisseurs cristallines de 180 nm, 245 nm, 290 nm et 300 nm avec une incertitude de ± 10 nm. Nous allons donc utiliser les valeurs obtenues par cette méthode, plus précises, car les quatre zones présentent une épaisseur uniforme.

3.5.3 Etude à température ambiante

Les images de phase des quatre zones sont représentées sur la figure 3.14 qui montre les intensités associées aux distributions électriques des dopants actifs p et n pour les différentes épaisseurs. Nous pouvons constater que plusieurs tâches claires apparaissent sur les images de phase. Il s'agit d'un re-dépôt d'ions Ga qui a eu lieu lors de la préparation FIB. L'impact de ces petites impuretés est négligeable sur la mesure de la phase car des profils sont ensuite tracés et moyennés sur une large zone d'intérêt (figure 3.14(e)).

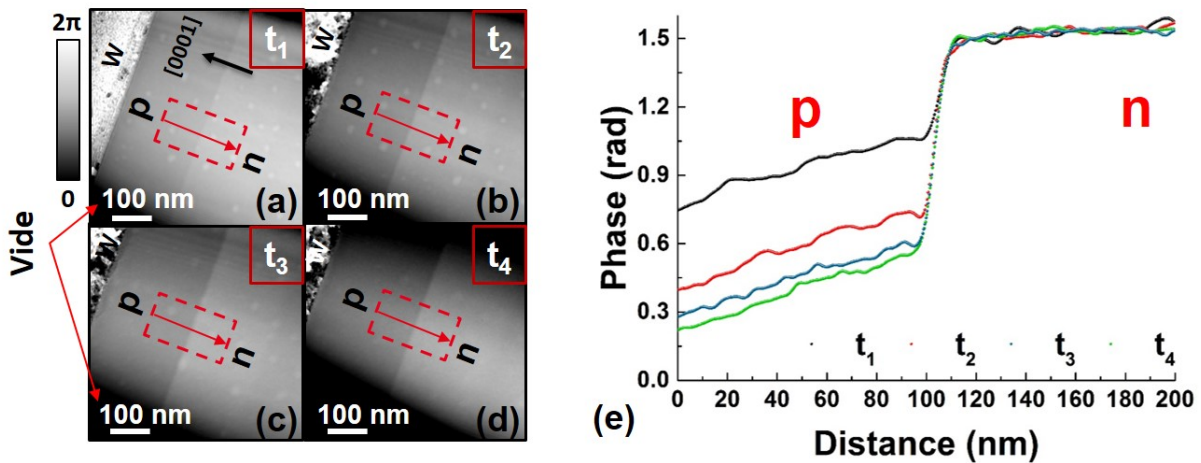


FIGURE 3.14 – (a), (b), (c) et (d) Images de phase mesurées par holographie électronique pour les quatre épaisseurs t_1 , t_2 , t_3 et t_4 . (e) Profils de phase au travers de la jonction p-n.

La figure 3.14(e) représente les profils de phase tracés au travers de la jonction, schématisée en rouge sur la figure 3.14. Ces profils ont été intentionnellement décalés en ordonnées de façon à superposer les parties dopées n où la phase est constante. Dans la partie de type p, la phase décroît en direction de la surface. Cet effet est attribué à une courbure de bande causée par le dépôt métallique de tungstène qui crée une barrière Schottky et/ou aux effets de charges à la surface.

À partir de la figure 3.14(e), on peut mesurer les valeurs du saut de phase et la largeur de zone de déplétion, rapportées dans le tableau 3.1. Cette dernière est déterminée

3.5. Application de l'holographie électronique à l'étude d'une jonction p-n de GaN

à partir de la dérivée seconde du potentiel qui s'annule en dehors de cette zone. Nous avons comparé ces valeurs expérimentales aux valeurs théoriques calculées à partir de [59] :

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \quad (3.9)$$

$$W_{DZ} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r(N_D + N_A)V_{bi}}{q(N_D \times N_A)}} \quad (3.10)$$

n_i est la concentration intrinsèque des porteurs dans le matériau et vaut $10E-10 \text{ cm}^{-3}$ à température ambiante. ε_0 est la permittivité du vide et ε_r la constante diélectrique du GaN. En supposant que la concentration en accepteurs, N_A , et en donneurs, N_D , sont respectivement égales aux concentrations de Mg et de Si mesurés par SIMS et en prenant en compte l'ionisation partielle des dopants, nous calculons $V_{bi} = 3.33 \text{ V}$ et $W_{DZ} = 54 \text{ nm}$. Nous rappelons que ce calcul théorique est approximatif et ne prend pas en compte certains effets de compensation [121]. Des valeurs plus précises seront présentées dans le cadre des simulations du potentiel dans la partie 3.6.

Nous constatons que les valeurs mesurées de largeur de la zone de déplétion sont inférieures aux valeurs théoriques, et constantes avec l'épaisseur en prenant en compte l'incertitude de mesure. Selon Somodi et al. [113] cet effet pourrait être dû à la densité de charges en surface qui aurait le même signe que celui de la zone dopée, c'est à dire, positive dans la partie n et négative dans la partie p. Les charges qui s'accumulent en surface repousseraient alors les charges générées par les dopants vers l'interface de la jonction p-n, ce qui diminuerait la largeur de la zone de déplétion.

Epaisseur ($\pm 10 \text{ nm}$)	180	245	290	300
Zone de déplétion ($\pm 5 \text{ nm}$)	19	23	25	24
saut de phase ($\pm 0.1 \text{ rad}$)	0.44	0.76	0.90	0.95
Barrière de potentiel totale ($\pm 0.05 \text{ V}$)	0.33	0.42	0.43	0.43
Barrière de potentiel de la couche active ($\pm 0.05 \text{ V}$)	0.55	0.59	0.59	0.59

Tableau 3.1 – Tableau récapitulatif des valeurs de largeur de zone de déplétion, de saut de phase, de barrière de potentiel totale puis de barrière de potentiel de la seule couche active, mesurées pour les quatre épaisseurs.

Le saut de phase est estimé entre deux points de mesure de part et d'autre de la jonction et nous voyons qu'il augmente avec l'épaisseur. La barrière de potentiel électrostatique associée à la mesure est estimée à partir de l'équation (3.11) :

$$\phi_e - \phi_{MIP} = \phi_{dopant} = C_E \int_0^t V_{dopant}(r, z) dz \quad (3.11)$$

Elle vaut 0.33 V pour 180 nm et 0.43 V pour les épaisseurs ≥ 245 nm. Cette augmentation est liée aux effets de charges qui deviennent moins importants lorsque la lame est plus épaisse. Cependant, ces valeurs sont très faibles comparées à la valeur théorique (3.33 V). Cet écart pourrait s'expliquer en partie par la présence de la couche inactive électriquement, $t_{inactive}$ autour de l'échantillon.

Le potentiel mesuré au travers de la lame mince vaut en réalité :

$$V_{bi} = \frac{\Delta\Phi}{C_E(t_{cristalline} - t_{inactive})} \quad (3.12)$$

Il est donc nécessaire d'estimer l'épaisseur de la couche inactive se trouvant sur les surfaces amincies si l'on souhaite obtenir des valeurs plus précises. Pour cela, les sauts en phase sont tracés en fonction de l'épaisseur cristalline sur la figure 3.15. La variation est linéaire et l'extrapolation à saut de phase nul permet d'obtenir l'épaisseur totale inactive, soit 71 ± 10 nm. On peut donc considérer que dans une épaisseur de ≈ 35 nm de part et d'autre de la lame amincie de notre échantillon, les dopants sont inactifs électriquement. Nous avons voulu voir si des recuits de l'échantillon à différentes températures permettaient de réduire la couche inactive. Cette étude détaillée en annexe D a montré que l'épaisseur de la couche inactive restait constante aux incertitudes de mesure près.

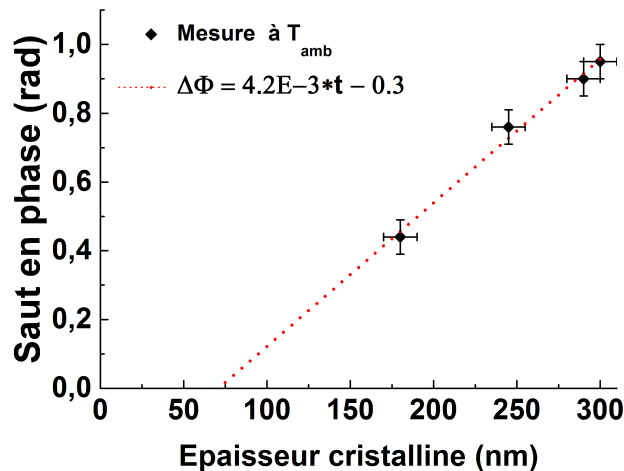


FIGURE 3.15 – Saut de phase en fonction de l'épaisseur cristalline mesurée par CBED (points noirs). La courbe d'ajustement linéaire permet de déterminer l'épaisseur de la couche inactive.

En utilisant l'équation (3.12), les valeurs du potentiel électrostatique de la seule

3.5. Application de l'holographie électronique à l'étude d'une jonction p-n de GaN

couche active sont calculées et rapportées dans le tableau 3.1. On constate que la différence est faible par rapport aux valeurs avant correction et que par conséquent la couche inactive n'est pas le facteur prédominant dans l'écart entre mesure et théorie. Le comportement d'une jonction p-n de GaN est donc différent de celui de jonctions de GaAs et de Si pour lesquelles les valeurs de V_{bi} mesurées sont très proches de la valeur théorique lorsque la couche inactive est prise en compte [112]. Cet écart entre théorie et mesure pour une jonction de GaN a déjà été rapporté par Park et al. [122], et a été attribué à l'irradiation par le faisceau d'électrons de haute énergie qui crée des paires électron-trou et des électrons secondaires, générant des courants dans l'échantillon qui peuvent être assimilés à une polarisation directe, V_{bias} . La valeur effective de la barrière de potentiel d'une jonction p-n serait dans ce cas exprimée par :

$$V_{pn} = V_{bi} - V_{bias}, \quad (3.13)$$

ce qui pourrait expliquer la faible valeur mesurée dans une jonction p-n de GaN. Cependant, nous ne sommes pas capables d'estimer les courants générés lors d'une analyse en TEM.

3.5.4 Etude de la jonction p-n *in-situ* à haute température

À température ambiante, les dopants Mg sont faiblement ionisés, ce qui induit une valeur du déphasage faible, petite devant les autres contributions. Un moyen pour augmenter la contribution relative des dopants au déphasage, et donc la robustesse de la mesure en holographie, est d'augmenter leur taux d'ionisation en chauffant l'échantillon lors de la mesure.

La concentration de trous générés, p , peut être estimée à partir de l'équation de la neutralité des charges (1.3 dans le chapitre 1). Pour une concentration en Mg de $1E20 \text{ cm}^{-3}$, l'énergie d'ionisation est estimée à $E_A(\text{Mg}) = 0.08 \text{ eV}$ [26]. La figure 3.16 montre la variation calculée des trous générés (en bleu) en fonction de la température. À celle-ci s'ajoute la variation calculée des électrons générés (en rouge) par Si. L'ionisation du Si est plus importante que celle du Mg à la même température car $E_A(\text{Si}) = 0.026 \text{ eV}$ est plus faible. On voit que l'effet de la température est plus important pour Mg que pour Si avec une augmentation de 4.3 % à 24 % du taux d'ionisation entre la température ambiante et 600 °C.

Nous avons ainsi étudié l'effet du chauffage *in-situ* sur les mesures du saut de potentiel et de la largeur de la zone de déplétion dans la même lame mince qu'étudiée

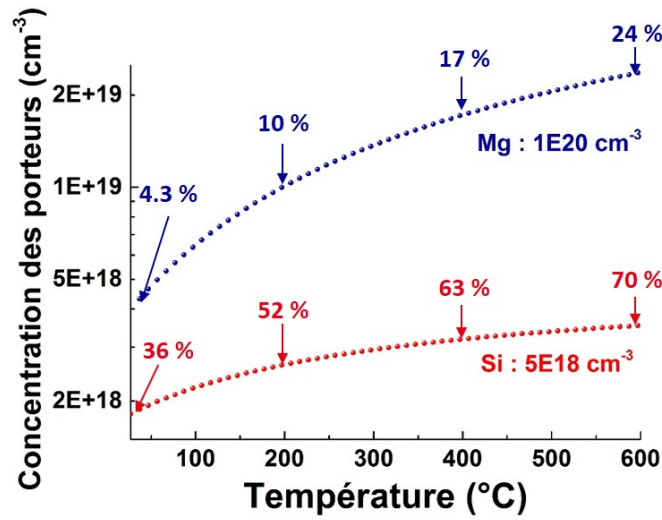


FIGURE 3.16 – Variations de la concentration de porteurs en fonction de la température pour une concentration en Mg de $1E20 \text{ cm}^{-3}$ en bleu, et en Si de $5E18 \text{ cm}^{-3}$ en rouge.

à température ambiante. L'échantillon a été chauffé dans le TEM à l'aide du porte-objet ProtoChips à 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C pour une durée d'environ 1 h à chaque température. Entre chaque chauffage, un refroidissement à température ambiante a eu lieu pour une durée approximative de 30 min. Après la stabilisation de l'échantillon à l'équilibre thermique, nous avons acquis des séries d'hologrammes *in-situ* à haute température de l'échantillon et du vide, en gardant les mêmes réglages du faisceau d'électrons que pour l'étude à température ambiante. Nous avons veillé à corriger l'inclinaison de la lame par rapport à l'axe de zone (pour réduire les effets de diffraction) dans le cas où celle-ci aurait bougé lors du chauffage.

Nous avons centré notre étude sur la zone d'épaisseur 300 nm, chauffée à différentes températures *in-situ*. La figure 3.17 montre les images de phase pour les températures de 200 °C, 400 °C et 600 °C. La jonction p-n est visible et le contraste entre les zones p et n devient plus important lorsque la température augmente.

Température (°C)	T_{amb}	200	300	400	500	600
Largeur de déplétion ($\pm 5 \text{ nm}$)	24	29	30	32	32	33
saut de phase ($\pm 0.1 \text{ rad}$)	1.10	1.29	1.48	1.63	1.92	2.18
Barrière de potentiel ($\pm 0.5 \text{ V}$)	0.62	0.81	0.88	1.01	1.14	1.36

Tableau 3.2 – Valeurs de la largeur de déplétion, du saut de phase et de la barrière de potentiel mesurées lors du chauffage *in-situ* pour l'épaisseur $t_4 = 300 \text{ nm}$.

3.5. Application de l'holographie électronique à l'étude d'une jonction p-n de GaN

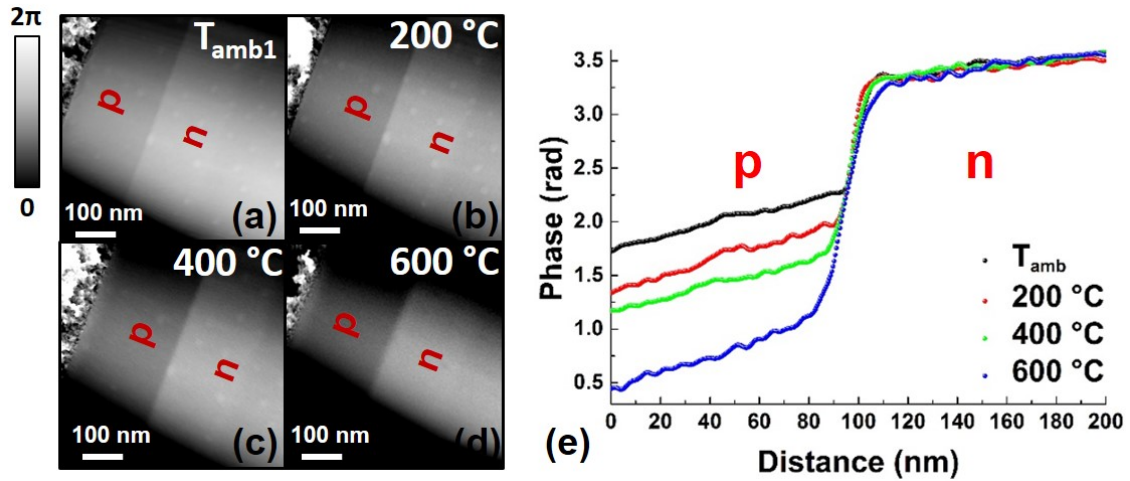


FIGURE 3.17 – Images de phase de la jonction p-n acquises à température ambiante, 200 °C, 400 °C et 600 °C en (a), (b), (c) et (d). (e) Profils de phase tracés au travers de la jonction p-n pour les quatre températures.

Les profils tracés au travers de la jonction p-n pour les quatre cas sont représentés sur la figure 3.17(e) de façon à superposer les parties dopées n où la phase est constante. Ils mettent en évidence l'augmentation du saut de phase avec la température de mesure *in-situ*. Les valeurs de ce saut et de la largeur de la zone de déplétion sont résumées dans le tableau 3.2. La valeur de la barrière de potentiel est estimée à partir du saut de phase à l'aide de la formule 3.9 en prenant en compte la couche inactive. Ces différentes valeurs montrent que la barrière de potentiel devient plus haute et plus large lorsque la température à laquelle se fait la mesure augmente.

La valeur de la barrière de potentiel est représentée en rouge en fonction de la température sur la figure 3.18(a). La valeur mesurée augmente progressivement jusqu'à atteindre 1.36 V. Sur cette même figure, nous avons indiqué en noir la variation de la barrière de potentiel calculée à partir de l'équation (3.11). Elle montre une diminution de 3.33 V à température ambiante jusque 2.84 V à 600 °C. Cette diminution est due à une augmentation exponentielle de la concentration des porteurs intrinsèques, n_i , avec la température, et à une réduction du gap qui vaut 3.07 V à 600 °C [121]. On voit que les valeurs expérimentales et théoriques se rapprochent lorsque la température de mesure augmente.

La tendance est similaire pour la largeur de la zone de déplétion représentée sur la figure 3.18(b) en rouge pour les valeurs expérimentales et en noir pour les valeurs théoriques estimées à partir de l'équation (3.10). Ici, la valeur expérimentale augmente et

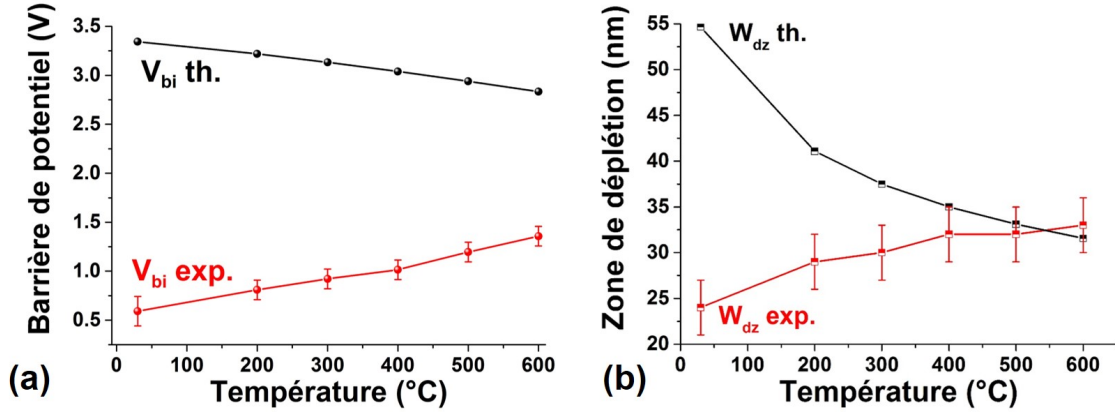


FIGURE 3.18 – Effet de la température sur (a) la mesure de la barrière de potentiel de la jonction p-n (b) la largeur de déplétion (expérimentale en rouge et théorique en noir).

retrouve la valeur théorique vers 500 °C.

En conclusion, la valeur de la barrière de potentiel de la jonction p-n de GaN que nous avons mesurée par holographie électronique à température ambiante est très faible (0.43 V) comparée à la valeur issue du calcul théorique (3.33 V). La présence d'une couche inactive électriquement contribue à cet écart mais pas de manière prédominante. En chauffant *in-situ* l'échantillon dans le TEM, une amélioration du contraste du signal de phase au niveau de la jonction p-n est clairement observée. L'écart entre mesures expérimentales et les valeurs théoriques de la barrière de potentiel ainsi que la largeur de la zone de déplétion diminue. Cet effet est dû à l'augmentation de l'ionisation des dopants à haute température rendant l'influence des artefacts moins importants. Le chauffage *in-situ* sera donc utilisé pour amplifier le signal et mesurer de manière plus réaliste l'activité des dopants. L'étude d'une lame épaisse et à haute température *in-situ* sera donc à privilégier pour les études de GaN par holographie (figure 3.19).

3.6 Simulations du potentiel électrostatique dans une jonction p-n de GaN

Les valeurs du potentiel électrostatique mesuré par holographie dans les couches dopées devraient permettre de remonter à la densité de porteurs. Mais nous avons vu dans les paragraphes précédents que le potentiel mesuré ne dépendait pas uniquement des dopants mais également des effets de charge liés aux couches inactives et des effets de compensations mal connus. Pour tenter d'obtenir les valeurs N_A et N_D qui rendent

3.6. Simulations du potentiel électrostatique dans une jonction p-n de GaN

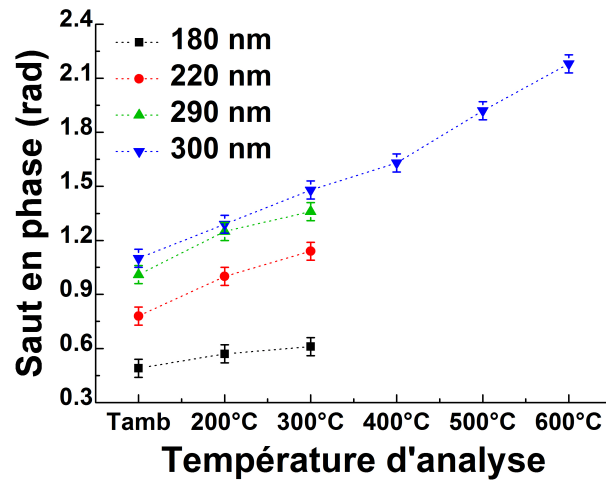


FIGURE 3.19 – Saut de phase en fonction de la température pour les quatre épaisseurs.

compte au mieux des valeurs expérimentales mesurées, nous avons effectué des simulations de la structure de bande de GaN à l'échelle nanométrique à l'aide du logiciel commercial Nextnano³ pour différentes valeurs de N_A . Ce logiciel permet de simuler la structure électronique en 1, 2 ou 3 dimensions de matériaux semiconducteurs en résolvant les équations de Schrödinger et de Poisson [123].

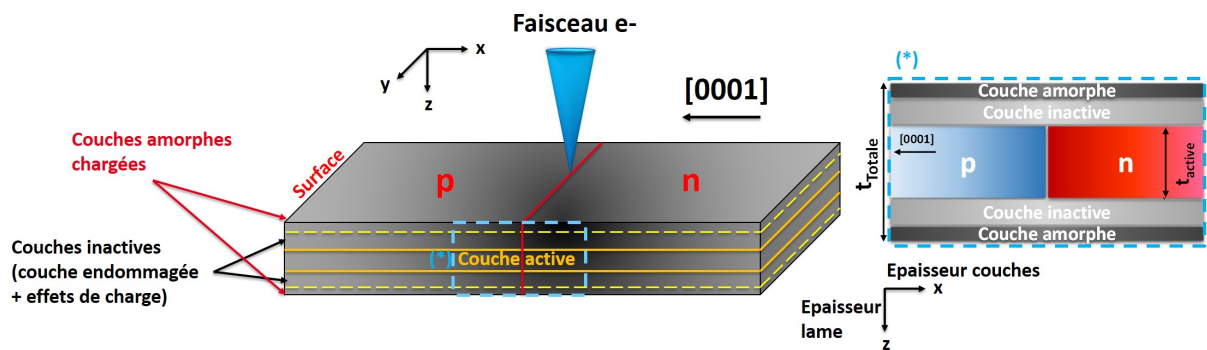


FIGURE 3.20 – Schéma de l'interaction du faisceau électronique avec une jonction p-n préparée en lame mince, où les effets de charge et couches inactives électriquement sont considérés.

Les simulations ont été effectuées en 2D dans le plan (x,z) de l'échantillon tel que schématisé sur la figure 3.20. La structure simulée permet de prendre en compte :

1. Les effets de charge dans les couches amorphes créées lors de la préparation FIB (plans en (x,y)) sur les surfaces amincies. Ces défauts introduisent des niveaux d'énergie en surface causant une courbure de bande à l'interface avec le vide. Nous

avons choisi de les représenter par une énergie unique de 1.7 eV choisie au milieu du gap (annexe C).

2. Les couches endommagées par le FIB sous les surfaces amincies de la lame. Ces couches sont cristallines mais les dopants ne sont pas actifs électriquement. Comme nous l'avons mentionné au paragraphe 3.5, ces couches endommagées ajoutées aux effets de charges engendrent les couches inactives créées autour de la lame mince. L'épaisseur de la couche endommagée est inconnue mais elle est inférieure ou égale à celle de la couche inactive pour une lame très épaisse où les effets de charges sont faibles. Nous allons prendre comme valeur de départ 70 nm dans nos simulations en se référant à la mesure expérimentale présentée précédemment.
3. Les effets de compensation. La concentration du Mg électriquement actif est inférieure à la valeur nominale mesurée par SIMS car il existe de nombreux effets de compensation tels que domaines d'inversion pyramidaux ou encore des complexes à base de lacunes d'azote. Le taux de compensation est inconnu mais nous avons fait des simulations pour trois valeurs de la concentration d'accepteurs, N_A , de $5E19 \text{ cm}^{-3}$, $1E19 \text{ cm}^{-3}$ et $5E18 \text{ cm}^{-3}$ correspondant à respectivement 50 %, 10 % et 5 % de la valeur de la concentration en Mg, dans la partie p. La concentration N_D de Si dans la partie n est maintenue à $5E18 \text{ cm}^{-3}$ égale à la valeur SIMS. Nous avons également ajouté un dopage résiduel de type n dans la structure d'une valeur fixée à $1E17 \text{ cm}^{-3}$ [16][32].

3.6.1 Distribution du potentiel induit par les dopants à température ambiante

Dans un premier temps, la distribution du potentiel est simulée à température ambiante pour $N_A = 5E19 \text{ cm}^{-3}$ (figure 3.21(a)). On constate que le potentiel au sein de la lame est fortement courbé à l'approche des surfaces chargées dans les deux parties dopées, ce qui correspond à une déplétion. Le potentiel est plus élevé dans la zone qui correspond à la couche endommagée par FIB qu'au centre de la lame où le dopage de type p présente un potentiel minimal ; l'inverse se produit pour la zone dopée n. Le profil projeté sur l'épaisseur de la lame est tracé sur la figure 3.21(b) en noir au travers de la jonction p-n. On peut extraire une zone de déplétion (W_{DZ}), d'une largeur d'environ 77 nm et une barrière de potentiel de 2.88 V, à comparer à 0.43 V et 24 nm pour le profil expérimental en rouge. L'utilisation de concentrations de N_A de $1E19 \text{ cm}^{-3}$ et $5E18 \text{ cm}^{-3}$ donne des valeurs pour V_{bi} de 2.85 V et 2.83 V, ce qui correspond à une très petite diminution et ne

3.6. Simulations du potentiel électrostatique dans une jonction p-n de GaN

permet pas de converger vers la valeur expérimentale. Cependant, dans le même temps les valeurs de W_{DZ} augmentent (respectivement 85 nm et 94 nm) et s'éloignent de la valeur expérimentale. La valeur de N_A qui permettrait de retrouver la mesure expérimentale de V_{bi} est très petite ($\sim 1E17 \text{ cm}^{-3}$) et peu réaliste. Nous estimons donc à partir de ces simulations qu'une valeur de N_A égale à 50 % de la valeur de Mg mesurée par SIMS représente une valeur raisonnable prenant en compte les effets de compensation.

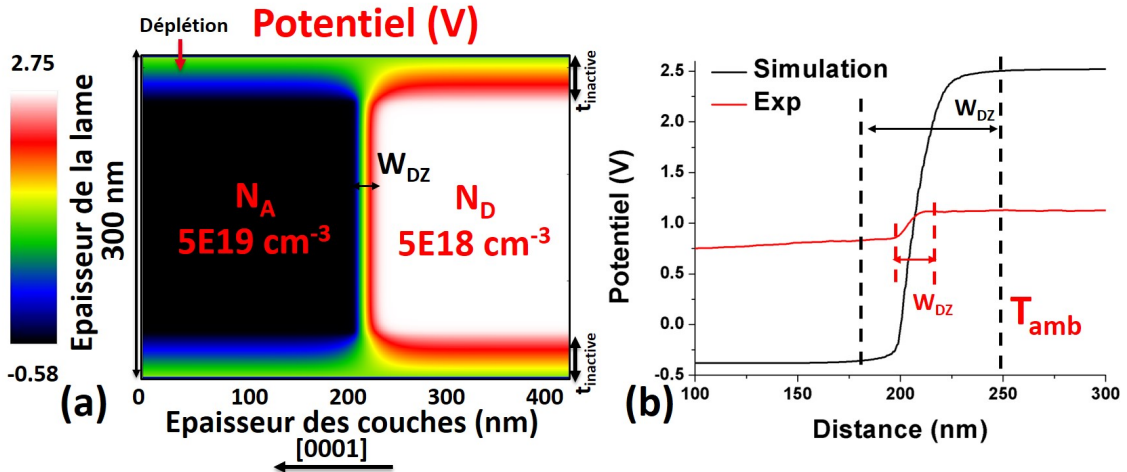


FIGURE 3.21 – (a) Cartographie du potentiel électrostatique simulé en 2D de la section d'une jonction p-n de GaN avec une couche inactive à T_{amb} . (b) Profil de potentiel au travers de la jonction simulé en noir et mesuré en rouge.

En résumé, les simulations montrent qu'un écart important est toujours présent avec la mesure expérimentale du saut de potentiel. L'effet de la couche inactive sur la distribution du potentiel existe mais ne permet pas d'expliquer la diminution de la barrière de potentiel dans le cas d'une jonction p-n. Comme nous l'avons mentionné, l'écart entre simulation et mesure expérimentale pourrait être dû à des courants générés suite à l'interaction avec le faisceau d'électrons que les simulations ne prennent pas en compte.

Afin de mieux visualiser l'effet de la couche inactive sur le potentiel, nous avons tracé le profil de potentiel en fonction de l'épaisseur de la lame où se trouvent les couches inactives pour chaque zone dopée (figure 3.22(a) et figure 3.22(b)). De la même manière que ce qui est présenté en annexe C, le profil (1) tracé au travers de la zone dopée p montre un potentiel minimal de -0.50 V sur une distance d'environ 150 nm. Il s'agit de la couche active, non affectée par les effets de charge ni par l'endommagement des ions du FIB. Ce potentiel augmente en direction des surfaces chargées au sein d'une zone de

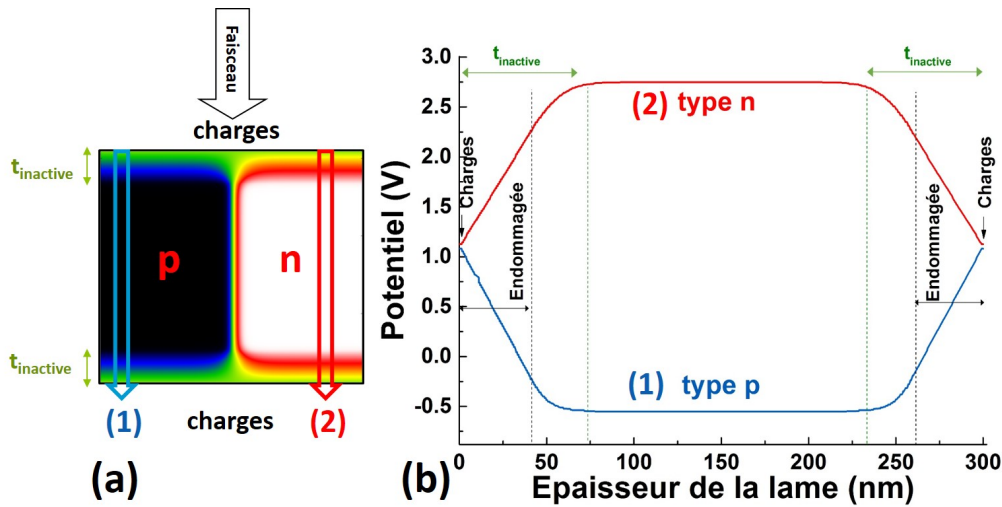


FIGURE 3.22 – (a) Distribution du potentiel dans la section d’une jonction p-n de 300 nm d’épaisseur. (b) Potentiel tracé au travers de l’épaisseur de la lame (a), en bleu pour la partie p et en rouge pour la partie n comprenant les couches chargées et endommagées.

déplétion (figure 3.22(a)). Le profil (2), tracé au travers de la zone dopée n, présente la variation inverse. La zone de déplétion représente la couche inactive se trouvant sous les surfaces amincies et où les dopants sont inactifs électriquement.

3.6.2 Distribution du potentiel à haute température

Dans un second temps, nous avons considéré la distribution du potentiel à haute température (600 °C) correspondant à la température optimale utilisée expérimentalement dans cette étude. Nous avons gardé les mêmes paramètres, épaisseur de couche inactive et concentration en accepteurs, que précédemment. La distribution du potentiel est représentée sur la figure 3.23(a). Son allure est similaire à celle obtenue à température ambiante mais les valeurs du potentiel sont plus petites en valeur absolue.

Les profils, simulé et mesuré, sont représentés en noir et en rouge sur la figure 3.23(b) au travers de la jonction p-n. L’écart entre simulation et expérience se resserre par rapport au cas de la température ambiante, les barrières de potentiel respectives valant 2.7 V et 0.99 V. Nous pouvons remarquer que la simulation montre une très faible incidence de la température sur la valeur de la barrière de potentiel qui passe de 2.88 V à 2.83 V entre la température ambiante et 600 °C. En effet, la diminution du potentiel s’explique principalement par la modification de la concentration des porteurs intrinsèques, n_i . Comme discuté précédemment, cette dernière augmente considérablement

3.6. Simulations du potentiel électrostatique dans une jonction p-n de GaN

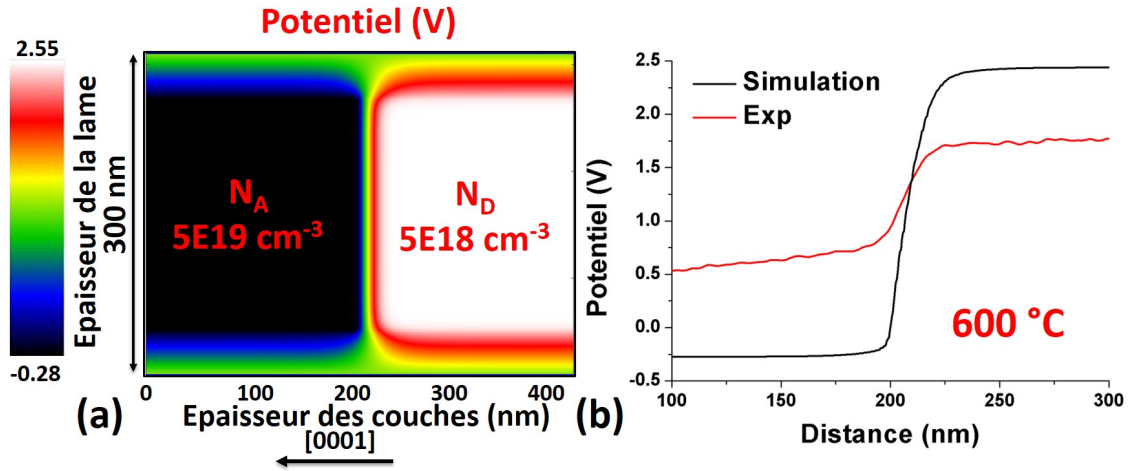


FIGURE 3.23 – (a) Cartographie du potentiel électrostatique simulée en 2D d’une jonction p-n de GaN avec effets de charge en surface et épaisseur de couche inactive à 600 °C et $N_A = 5E19 \text{ cm}^{-3}$. (b) Profil de potentiel au travers de la jonction simulé en noir et mesuré expérimentalement en rouge.

avec la température et réduit ainsi le gap et V_{bi} . Expérimentalement, on ne retrouve pas cette diminution, probablement parce qu’autres effets sont prépondérants qui conduisent à une augmentation de la barrière de potentiel. On voit que le potentiel mesuré dans une jonction p-n de GaN n’est donc pas facilement interprétable et que des valeurs quantitatives peuvent difficilement être obtenues. Néanmoins, nous pouvons conclure qu’une analyse à haute température est préférable du fait d’une plus grande ionisation des dopants ce qui accroît la partie du signal lié au dopage minimisant de ce fait l’impact des artefacts.

En conclusion, les simulations nous ont permis d’avoir une estimation des effets liés aux charges de surface et à la présence d’une couche endommagée sur la mesure du potentiel électrostatique dans une jonction p-n de GaN. Les simulations effectuées prenant en compte ces effets permettent de se rapprocher des mesures expérimentales mais les écarts restent néanmoins importants en particulier à température ambiante, contrairement aux études réalisées sur GaAs ou Si, où les mesures expérimentales coïncident avec la théorie [124]. D’autres phénomènes entrent certainement en jeu lors de l’expérience tels que la génération de courants additionnels dans la zone de déplétion que nous n’avons pas pris en compte [122].

3.7 Discussion et conclusions

Au travers de l'étude d'une jonction p-n, l'holographie électronique hors axe optique apparaît comme une technique prometteuse pour accéder à la distribution du potentiel électrostatique dans des structures à base de GaN dopé. Notre étude a permis d'accéder pour la première fois à la mesure d'une couche inactive sur une lame mince de GaN préparée par FIB. Une valeur de 35 nm a été obtenue pour une préparation à 16 kV et une analyse en TEM/holographie à 200 kV. L'épaisseur de la couche inactive dépend bien sûr de la concentration en dopants (elle diminue pour des concentrations élevées), et des conditions expérimentales mais cette valeur donne un ordre de grandeur de ce qui peut être attendu dans GaN. La mesure de cette couche inactive est un pré-requis pour aller vers une analyse quantitative des sauts de potentiels liés au dopage et mesurés par holographie. Dans le cas d'une jonction p-n, nous avons vu que néanmoins un certain nombre de difficultés demeurent, intrinsèques ou expérimentales, qui rendent difficile l'accès à une valeur quantitative du potentiel électrostatique. Le GaN apparaît donc comme un matériau plus complexe que GaAs ou Si pour lesquels d'excellents accords entre mesures expérimentales et valeurs théoriques ont été rapportés dans la littérature. Plusieurs raisons peuvent être invoquées :

- Un problème intrinsèque au dopage de type p du GaN : la haute énergie d'ionisation du dopant Mg en site substitutionnel fait que la densité de trous générés est faible à température ambiante. Le signal mesuré en holographie le sera également. Nous avons vu que la sommation de plusieurs dizaines d'hogrammes permettait d'augmenter le signal de la mesure. De plus, la formation de domaines d'inversion pyramidaux et les complexes MgV_N diminuent la concentration effective d'accepteurs. Cela nous a amené à utiliser le chauffage *in-situ* de l'échantillon afin d'améliorer la concordance mesure expérimentale et les simulations.
- Des problèmes dus à la préparation des échantillons : la préparation par faisceaux d'ions focalisés endommage la surface de l'échantillon. Une couche amorphe est formée en surface où s'accumulent des charges, ce qui vient biaiser la mesure du potentiel. De plus, les ions Ga du FIB génèrent des défauts ponctuels en surface du cristal aminci, ce qui induit une épaisseur cristalline où les dopants sont électriquement inactifs. Ces deux effets contribuent à la formation d'une couche inactive électriquement qui devient d'autant plus importante que le dopage est faible et la lame plus mince. La fabrication de lames épaisses peut être une alternative, malgré l'augmentation des effets de diffraction multiple. Par ailleurs, d'éventuelles

3.7. Discussion et conclusions

variations d'épaisseur dans la lame mince engendrent des variations de potentiel qui doivent être prises en compte pour ne pas masquer les variations du potentiel liées au dopage, souvent beaucoup plus faibles.

- Des problèmes dus à l'interaction électron-matière dans le TEM : le faisceau d'électrons, très énergétique, contribue à la diminution du potentiel mesuré en particulier si son intensité est élevée [110][112]. De plus, cette interaction avec la matière génère des charges au sein de la zone de déplétion d'une jonction p-n. Des observations en utilisant une faible intensité du faisceau d'électrons réduit ces effets.

Notre étude suggère donc d'effectuer les analyses en holographie avec une faible intensité du faisceau d'électrons, sur des échantillons épais et *in-situ* à haute température (~ 600 °C) pour diminuer les artefacts. Des simulations numériques prenant en compte la couche inactive et les effets de compensation ont été comparées aux mesures expérimentales, et montrent qu'il reste des effets non identifiés qui affectent la mesure de la valeur du potentiel électrostatique d'une jonction p-n de façon importante.

Influence de la température de croissance sur le dopage de type p dans GaN

Sommaire

4.1	Structure des échantillons étudiés	96
4.2	Caractérisation structurale par imagerie (HR)-STEM	97
4.3	Etude par sonde atomique tomographique	99
4.3.1	Distribution spatiale en 3D des atomes de Mg	100
4.3.2	Effet de la température de croissance sur la composition en Mg et sur sa distribution spatiale	104
4.4	Etude par holographie électronique hors axe	108
4.4.1	Variations de l'épaisseur de l'échantillon	108
4.4.2	Etude du potentiel électrostatique à température ambiante	110
4.4.3	Etude du potentiel électrostatique à haute température en <i>in-situ</i>	112
4.4.4	Simulations de la distribution du potentiel électrostatique	115
4.5	Discussion et conclusions	118

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de la température de croissance par MOCVD sur la distribution spatiale d'atomes dopants de Mg dans GaN et sur leur activité électrique. Le couplage entre la sonde atomique tomographique et l'imagerie en haute résolution en TEM a permis d'observer et de caractériser les défauts de type domaines d'inversion pyramidaux formés (PIDs) en fonction de la température de croissance. La distribution spatiale du dopant Mg en 3D a été corrélée à la distribution en 2D du potentiel électrostatique obtenu par holographie électronique. Les résultats expérimentaux seront comparés à des simulations 2D du potentiel électrostatique des dopants généré dans la lame mince. Enfin, nous discuterons de l'effet de la température de croissance sur l'activité électrique en relation avec l'incorporation des dopants Mg dans GaN. Ce travail a été

effectué en collaboration avec P. Vennéguès et P. De Mierry du CRHEA à Sophia Antipolis.

4.1 Structure des échantillons étudiés

Les échantillons ont été élaborés par MOCVD au CRHEA à Sophia Antipolis par P. De Mierry sur un substrat en saphir orienté selon l'axe [0001]. Ils sont constitués d'un empilement de couches non intentionnellement dopées (NID) et de couches dopées d'épaisseurs respectives 130 nm et 65 nm. La croissance de ces couches a été réalisée à des températures variant de 1090 °C à 970 °C depuis le substrat vers la surface, comme le montre la figure 4.1(a). Ainsi, chaque couche est élaborée une température plus basse que la précédente et n'est donc pas modifiée structuralement, chimiquement ou électriquement par un "recuit" à plus haute température lors de la croissance de la couche suivante.

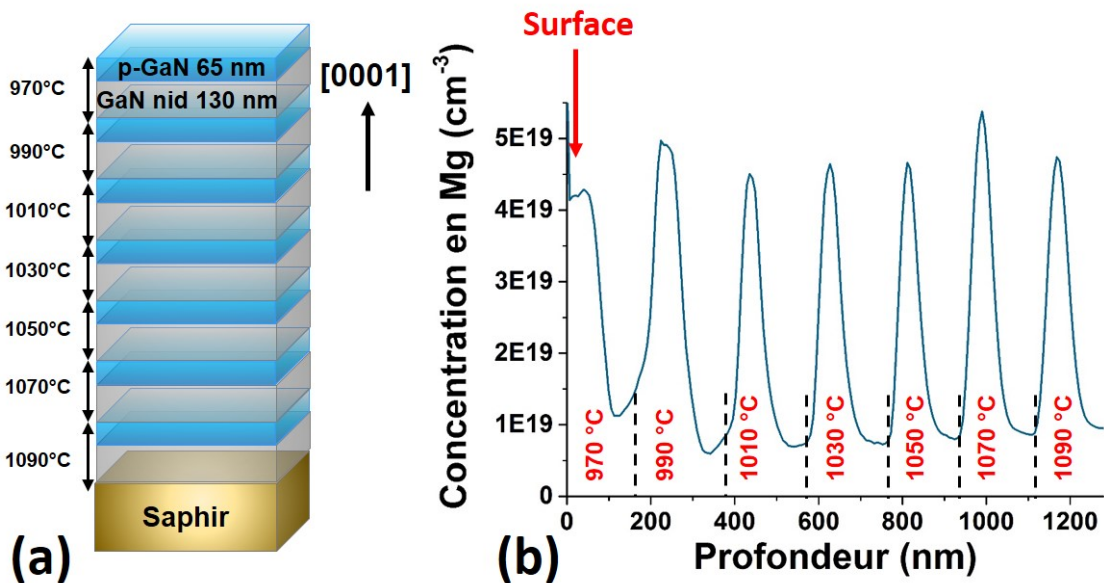


FIGURE 4.1 – (a) Schéma de la structure de l'échantillon avec les couches dopées de 65 nm en bleu et les couches NID de 130 nm en gris, élaborées selon l'axe [0001] à des températures décroissantes, sur un substrat saphir. (b) Profil de la concentration du Mg dans la structure mesuré par SIMS.

Le profil de concentration en Mg, obtenu par SIMS, est représenté en fonction de la profondeur sur la figure 4.1(b). La périodicité obtenue confirme l'alternance des sept couches dopées et NID. Les épaisseurs nominales ne sont pas exactement retrouvées en raison de la perte de résolution en profondeur qui résulte de la rugosité du cratère d'érosion

4.2. Caractérisation structurale par imagerie (HR)-STEM

lors de la gravure par ions du SIMS. Par conséquent, nous ne pouvons pas utiliser la courbe SIMS pour avoir la concentration en Mg des différentes couches. Nous considérerons seulement la valeur de la couche de surface comme valeur de référence fiable, égale à $4.2E19 \text{ cm}^{-3}$.

4.2 Caractérisation structurale par imagerie (HR)-STEM

Dans un premier temps, un échantillon a été préparé sous forme d'une lame mince dans la direction $[11\bar{2}0]$ pour une étude par STEM sur le microscope FEI Titan Ultimate avec une tension d'accélération des électrons de 300 kV. Les figures 4.2(a) et 4.2(b) représentent respectivement des images STEM en imagerie en champ clair (BF) et en champ noir à grand angle (HAADF).

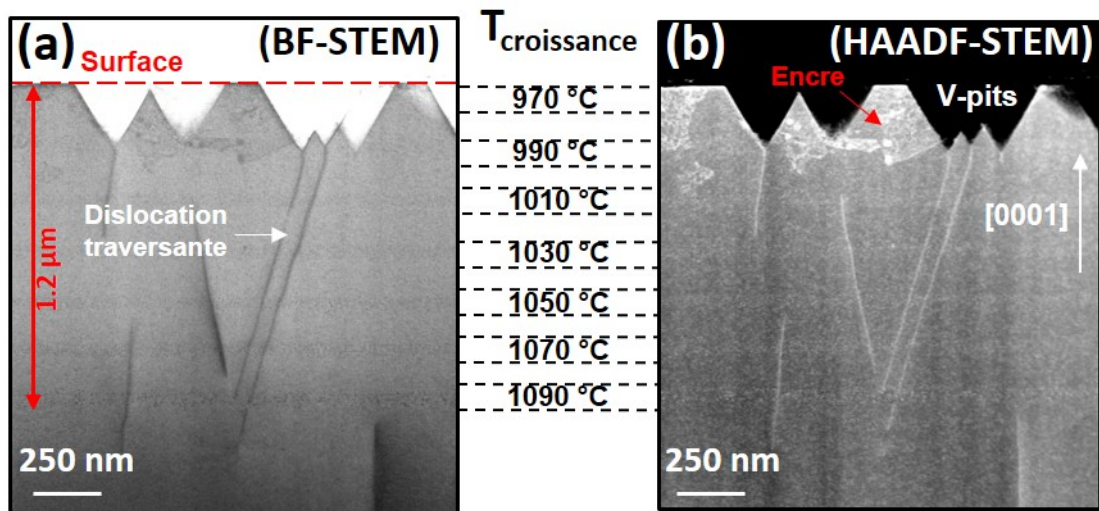


FIGURE 4.2 – Images STEM en conditions (a) BF et (b) HAADF d'une lame observée dans la direction $[11\bar{2}0]$.

Les images montrent l'existence de différents défauts dans la structure tels que des dislocations traversantes se propageant en direction de la surface. Certaines d'entre elles rejoignent des défauts triangulaires appelés V-pits correspondant à des creux en surface sous forme de pyramides inversées [125]. Un résidu d'encre déposé lors de la préparation FIB apparaît à la surface. Ce dernier n'est pas gênant car il ne se trouve que sur certaines zones localisées. La figure 4.2 montre la succession de couches GaN dopé d'environ 60 nm séparées par des couches NID d'environ 130 nm. À partir des épaisseurs nominales nous

pouvons déduire la position des différentes couches élaborées aux différentes températures, l'ensemble ayant une épaisseur totale de 1.2 μm .

À plus fort grandissement, des nanostructures triangulaires entourées par un "halo" clair sont visibles sur les images HAADF-STEM. Elles sont présentes pour les quatre couches élaborées entre 1030 $^{\circ}\text{C}$ et 1090 $^{\circ}\text{C}$ et sont d'autant plus visibles que la température de croissance est élevée comme le montrent les figures 4.3(b) à 4.3(e). En se référant à la littérature, pour des concentrations de Mg supérieures à $2\text{E}19\text{ cm}^{-3}$, des PIDs se forment pour des croissances de type MOCVD et HVPE et augmentent en densité avec la concentration [37][52]. Dans notre cas, l'analyse SIMS a permis d'estimer la concentration du dopage Mg à environ $4.2\text{E}19\text{ cm}^{-3}$. Les triangles observés sont donc identifiés comme étant des domaines d'inversion de forme pyramidale observés en projection. La figure

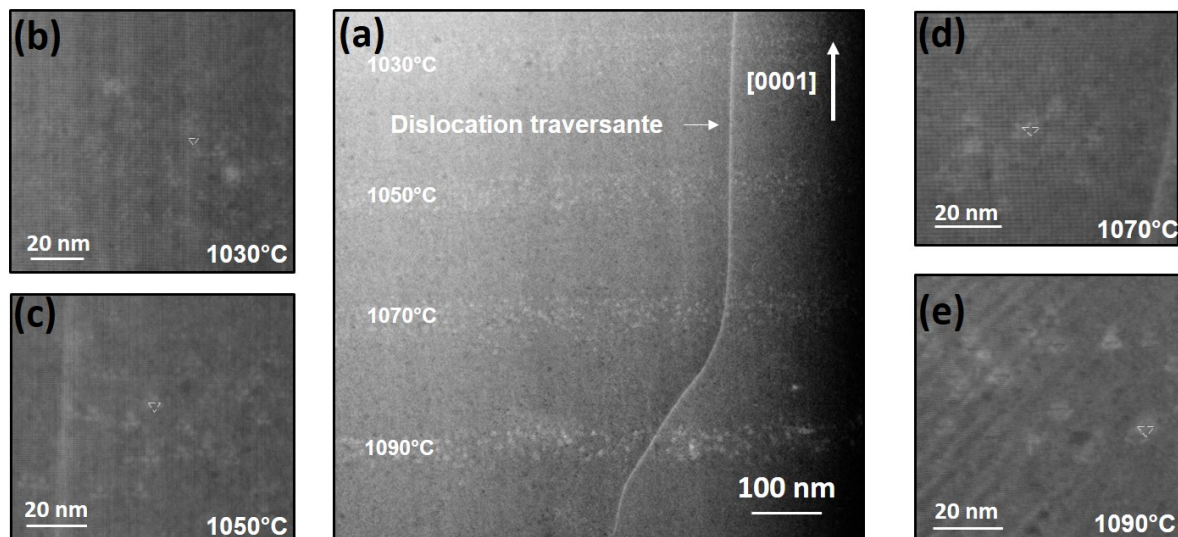


FIGURE 4.3 – (a) Images HAADF-STEM des quatre premières couches dopées Mg élaborées entre 1030 $^{\circ}\text{C}$ et 1090 $^{\circ}\text{C}$. (b), (c), (d) et (e) Images HAADF-STEM à plus fort grandissement, pour les différentes températures de croissance.

4.4(a) représente une image haute résolution d'un PID se trouvant dans la couche élaborée à 1090 $^{\circ}\text{C}$ mettant en évidence sa forme triangulaire. Pour chacune des couches dopées élaborées de 1030 $^{\circ}\text{C}$ à 1090 $^{\circ}\text{C}$, nous avons mesuré la base triangulaire de 15 PIDs pour estimer leur taille. Nous constatons que celle-ci augmente avec la température de croissance comme le montre la figure 4.4(b). Elle varie de $1.9 \pm 0.3\text{ nm}$ à $3.9 \pm 0.5\text{ nm}$ et présente une dispersion en taille plus élevée à haute température.

À l'issu de ces observations par STEM, nous pouvons conclure que :

4.3. Etude par sonde atomique tomographique

- Pour une concentration en Mg d'environ $4.2E19 \text{ cm}^{-3}$, les PIDs formés sont visibles à partir d'une température de croissance de 1030 °C.
- Si des PIDs sont formés à plus basses températures, leur taille doit être $< 2 \text{ nm}$. Les effets de projections au travers de la lame ne permettent pas de les observer.
- La température de croissance a pour effet d'augmenter la taille des PIDs, qui sont donc plus visibles à plus hautes températures avec une dispersion en taille plus élevée.

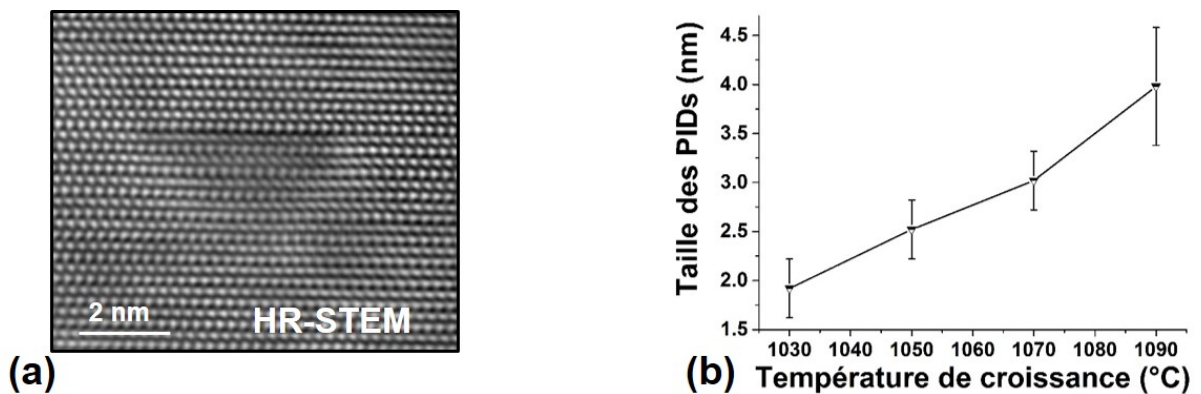


FIGURE 4.4 – (a) Image HAADF-STEM en haute résolution d'un PID de la couche élaborée à 1090 °C. (b) Variation de la taille des PIDs en fonction de la température de croissance.

4.3 Etude par sonde atomique tomographique

Dans le chapitre 2, nous avons exposé les difficultés pouvant être rencontrées lors d'une analyse par sonde atomique tomographique. Pour la structure étudiée dans ce chapitre, un des principaux défis est l'épaisseur totale de la zone d'intérêt de $1.2 \mu\text{m}$ qui nécessite la prise en compte des paramètres suivants :

- Le maintien des conditions d'évaporation constantes avec l'augmentation du rayon de courbure en fonction de la profondeur analysée.
- Une rupture possible de l'échantillon pouvant être générée par de fortes contraintes électrostatiques durant l'évaporation d'une couche de $1.2 \mu\text{m}$.

Nous avons donc choisi d'imposer une énergie laser élevée de 2 nJ avec un flux d'évaporation maintenu constant à 0.038 atomes par impulsion laser. Ceci correspond

à des conditions de bas champ et de haute énergie laser où une surestimation dans la mesure des éléments métalliques (Mg et Ga) est attendue. Mais cela permet une augmentation de la tension sur une large gamme avant d'atteindre la valeur maximale de 15 kV. De ce fait, un maximum d'ions sera collecté sur un grand volume. À l'issue de l'évaporation, un total de 200 millions d'atomes ont été identifiés sur le spectre de masse. Nous rappelons que la composition en Mg est estimée en tant que fraction d'éléments de site III $y = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ga})$ en % afin d'éviter les problématiques de détection de l'azote, N.

4.3.1 Distribution spatiale en 3D des atomes de Mg

La reconstruction en 3D du volume total détecté est effectuée en prenant en compte les dimensions de l'échantillon usiné sous forme de pointe (rayon de courbure et angle de cône). La figure 4.5 représente le volume reconstruit des atomes de Mg, représentés par des points bleus, pour les couches élaborées entre 990 °C et 1090 °C. Ce volume correspond à la zone schématisée en pointillés rouges sur l'image STEM-HAADF. Grâce au caractère tridimensionnel de la reconstruction en APT et à sa meilleure sensibilité chimique, la formation de précipités riches en Mg est mise en évidence à partir d'une température de croissance de 990 °C. Ceci n'a pas été possible en imagerie HR-STEM à cause d'effets de projection au travers de la lame mince et ce malgré la meilleure résolution spatiale dont elle dispose.

La présence de précipités riches en Mg permet d'identifier six couches dopées et cinq couches NID. La première couche dopée est attribuée à la température de croissance de 990 °C car les couches élaborées à 970 °C ont été endommagées lors de la préparation FIB.

À partir de la distribution spatiale de atomes de Mg, nous pouvons noter trois points significatifs :

- La formation de précipités au sein des six couches dopées. Il s'agit des couches intentionnellement dopées où les précipités sont attribués aux PIDs, comme discuté dans le chapitre 2.
- La présence d'atomes de Mg dans les couches NID avec une distribution homogène.
- L'accumulation du dopant Mg le long d'une dislocation traversante est mise en évidence dans une portion du volume reconstruit.

La présence de Mg^{2+} et de ses isotopes dans ces différentes zones est confirmée par les

4.3. Etude par sonde atomique tomographique

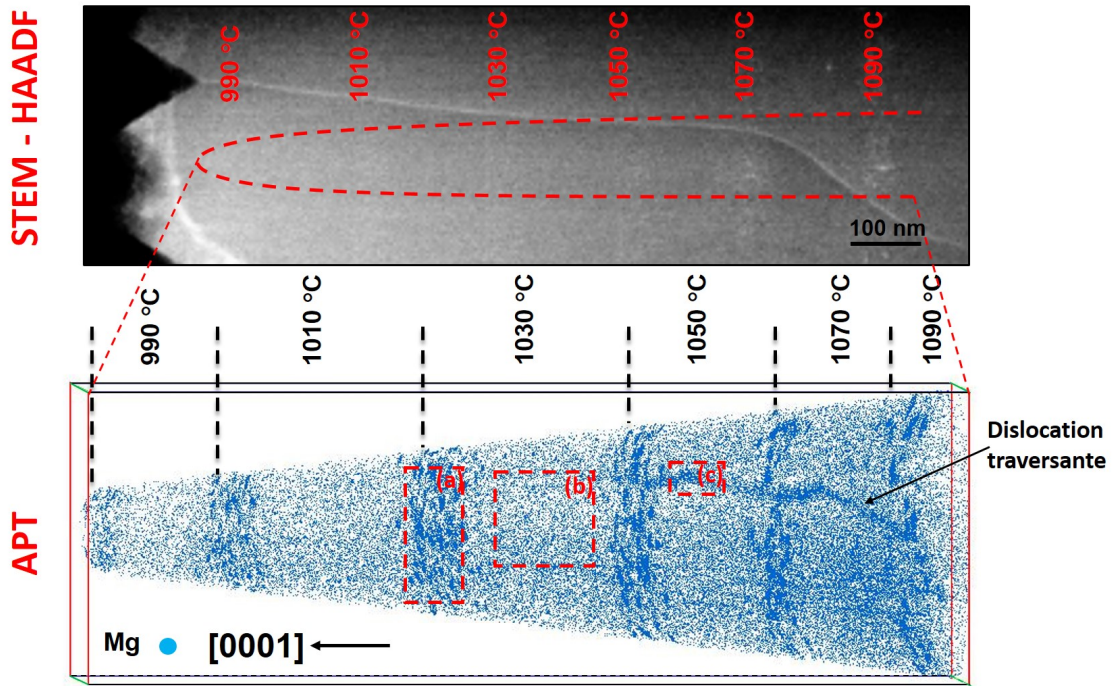


FIGURE 4.5 – Reconstruction en 3D obtenue par APT, seuls les atomes de dopants Mg sont représentés en points bleus.

spectres de masse extraits dans différents volumes indiqués par (a), (b) et (c) en rouge sur la figure 2 et représentés respectivement sur les figures 4.6(a), 4.6(b) et 4.6(c).

Nous pouvons noter que le volume reconstruit sur la figure 4.5 est déformé par rapport à la forme de la pointe schématisée en rouge sur l'image STEM-HAADF, et que l'épaisseur des différentes couches ne correspond pas aux épaisseurs nominales. Ceci est dû aux artefacts de grandissement introduits lors de la reconstruction de grands volumes en utilisant un rayon courbure R et un angle de cône α constants dans l'algorithme de reconstruction. Pour minimiser les distorsions engendrées, il est nécessaire de reconstruire indépendamment chaque couche dopée et NID avec des valeurs de R et α qui augmentent progressivement. Ces valeurs sont ajustées de manière à retrouver les épaisseurs nominales des différentes couches. Cela permet une procédure d'identification des précipités plus fiable et une meilleure perception de la distribution spatiale des atomes. La figure 5.5 montre, après correction, les différentes couches dopées analysées par APT où les atomes de Mg sont représentés à 100 % et les atomes de Ga à 1 % pour une meilleure visibilité.

L'image STEM-HAADF montre la présence de défauts linéaires traversant l'ensemble des couches et l'analyse en APT montre une accumulation de Mg le long

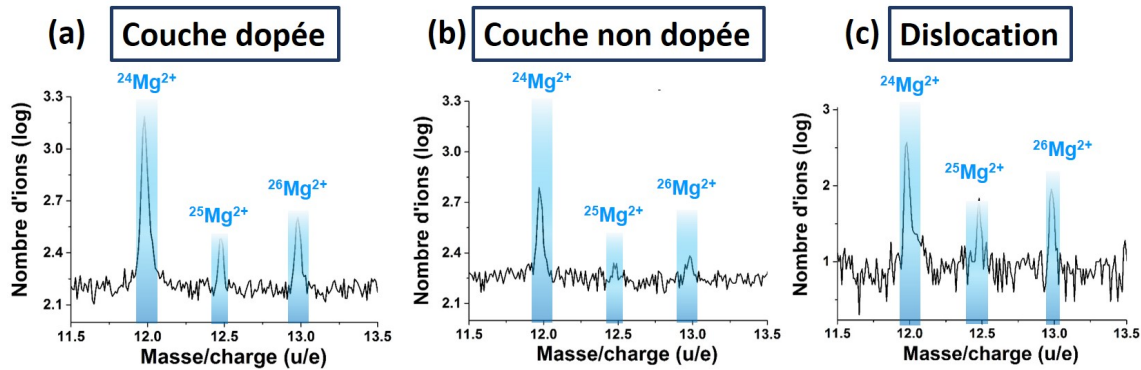


FIGURE 4.6 – Spectres de masse obtenus dans une couche dopée en (a), dans une couche NID en (b) et dans la dislocation traversante en (c) obtenus à partir des volumes schématisés sur la figure 4.5.

d'une telle dislocation dans les couches élaborées entre 1050 °C et 1090 °C (figure 4.8(a)). La figure 4.8(b) montre le profil de la fraction de site y tracé au travers d'un volume de $20 \times 6 \times 30 \text{ nm}^3$ dans la couche NID à 1050 °C, perpendiculairement à la dislocation. On observe un enrichissement sur un rayon de 2 nm autour du cœur de la dislocation, y passant d'une moyenne de $\sim 0.1\%$ en dehors de la dislocation à $\sim 0.6\%$ dans la dislocation. Cette même analyse a été faite pour chacune des couches NID (en cercles verts) et dopées (en disques bleus) (figure 4.8(c)) pour des températures de croissance variant de 1050 °C et 1090 °C. En considérant les incertitudes, la fraction de site y dans la dislocation ne semble dépendre ni de la température de croissance ni du dopage de la couche. Ceci peut s'expliquer par le fait que la diffusion de Mg est très importante au sein d'une dislocation, en particulier dans la direction $[0001]$ selon des calculs de dynamique moléculaire [45]. Cette accumulation est connue pour rendre le Mg électriquement inactif car il se trouverait en site interstitiel. De ce fait, nous excluons dans la suite de notre étude les zones contenant la dislocation.

L'accumulation de dopants au sein de dislocations ou autres défauts structuraux a déjà été mise en évidence par APT. Par exemple, dans du FeAl dopé bore, un enrichissement du dopant a été observé à proximité d'une dislocation coin, sur une distance de 5 nm, la composition du bore étant 50 fois plus grande que dans la matrice [126]. Dans le cas de semiconducteurs, on peut citer l'étude récente de la ségrégation du Zn le long de fautes d'empilement dans des super réseaux ZnTe/CdSe, qui a été interprétée comme une manifestation de l'effet Suzuki [127]. La ségrégation d'éléments de soluté dans les défauts structuraux est connue pour décroître l'énergie de ces défauts et les stabiliser [128]. Dans la

4.3. Etude par sonde atomique tomographique

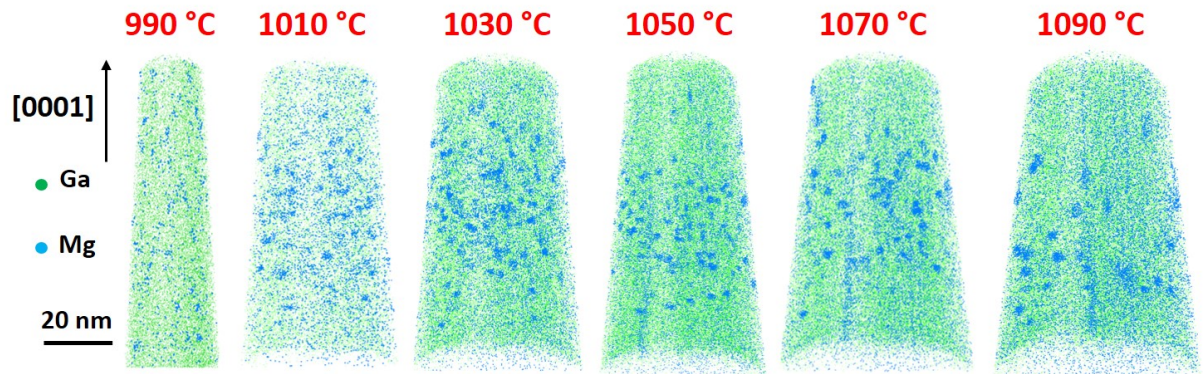


FIGURE 4.7 – Reconstructions 3D des atomes de Mg en bleu et de Ga en vert pour les différentes couches dopées aux températures de croissance entre 990 °C et 1090 °C obtenues avec des paramètres de reconstruction calibrés en fonction des épaisseurs nominales.

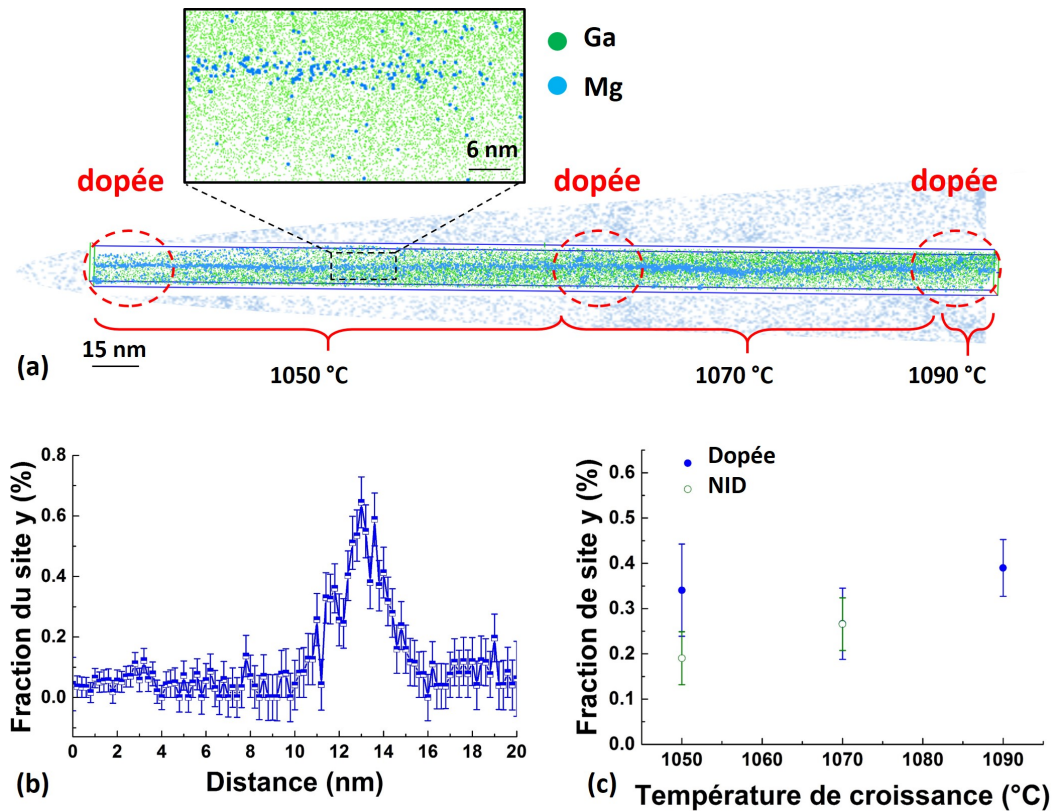


FIGURE 4.8 – (a) Reconstruction APT de la diffusion du Mg le long d'une dislocation traversante en bleu. (b) Profil de la fraction de site y calculé perpendiculairement à la dislocation traversante. (c) Fraction de site y tracée en fonction de la température de croissance pour la couche dopée (bleu) et NID (vert).

littérature, nous ne retrouvons pas de mise en évidence de dislocation traversante dans des alliages de GaN par APT. De nombreuses tentatives ont été effectuées sur des structures GaN contenant des dislocations traversantes mais ont été infructueuses. Il a été suggéré que la rupture des échantillons sous forme de pointe lors de l'analyse APT pourrait être causée par les champs de contraintes qui entourent la dislocation [129]. Dans notre cas, ces champs de contraintes ne doivent pas être considérables étant donné que la dislocation, d'un diamètre d'environ 4 nm, est évaporée sur une distance > 450 nm.

4.3.2 Effet de la température de croissance sur la composition en Mg et sur sa distribution spatiale

Pour étudier l'effet de la température de croissance sur la composition en Mg incorporée dans GaN, il faut que les différentes couches soient évaporées selon les mêmes conditions de champ. La figure 4.9(a) montre la valeur moyenne du ratio de charge $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$ pour chaque série dopée/NID, qui donne une indication de l'intensité du champ, au cours de l'évaporation de la pointe. Les températures de croissance des couches successives sont indiquées. On voit que ce rapport a une valeur élevée et varie fortement lors de l'évaporation de la première couche dopée ($T_{\text{croissance}} = 990$ °C) car en début d'analyse le rayon de courbure est petit et induit donc un champ électrique élevé. Nous n'allons donc pas considérer cette température de croissance dans nos analyses ultérieures et commencer à partir de $T_{\text{croissance}} = 1010$ °C où le rayon de courbure évolue faiblement. La figure 4.9(b) montre la variation de la fraction de site y pour les différentes couches dopées en fonction de la température de croissance. Un appauvrissement en Mg se produit entre $T_{\text{croissance}} = 1010$ °C et 1050 °C puis la fraction de site y devient constante à environ 0.12 % pour $T_{\text{croissance}} \geq 1050$ °C. Cet effet peut s'expliquer par les phénomènes de re-évaporation des atomes dopants Mg à hautes températures de croissance où l'incorporation devient moins importante (chapitre 1).

En ce qui concerne la fraction de site y mesurée dans les couches NID, elle est représentée en rouge sur la figure 4.9(c). Elle est constante pour les températures de croissance entre 1010 °C et 1050 °C et vaut environ 0.070 % puis augmente à 0.085 % pour une température de 1070 °C. Le Mg s'est incorporé dans les couches NID car c'est un surfactant qui s'accumule sur la surface libre après la croissance de la couche dopée p. Cet effet devient plus important à plus hautes températures de croissance [21].

4.3. Etude par sonde atomique tomographique

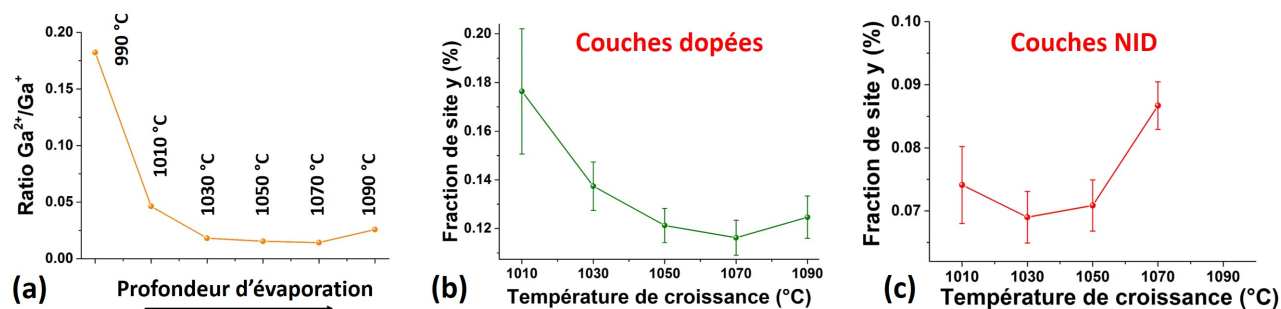


FIGURE 4.9 – (a) Evolution du ratio de charge Ga^{2+}/Ga^+ au cours de l'évaporation de la pointe. Variation de la fraction de site $y = Mg/(Mg + Ga)$ en fonction de la température de croissance pour les couches dopées en (b) et les couches NID en (c).

4.3.2.1 Etude des précipités riches en Mg

La procédure d'identification des précipités permet d'estimer d'une part leur densité et d'autre part leur taille pour chaque couche dopée. La technique de la séparation de distance maximale basée sur la distance aux premiers voisins entre atomes de Mg, décrite dans le chapitre 2, a été utilisée pour identifier les précipités.

La densité présente une diminution avec la température de croissance, passant de $3E17\text{ cm}^{-3}$ à 1010 °C à $5E16\text{ cm}^{-3}$ à 1090 °C (figure 4.10(a)). La couche élaborée à la plus haute température contient environ 6 fois moins de précipités que celle obtenue à 1010 °C.

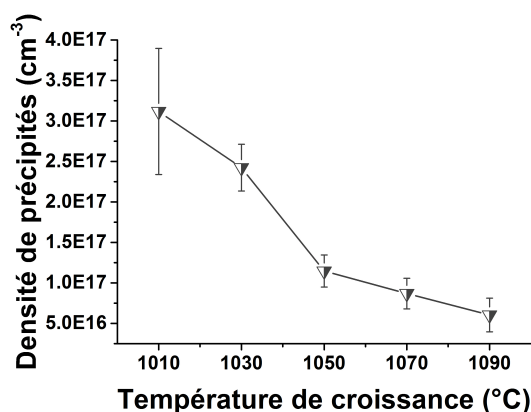


FIGURE 4.10 – Variation de la densité de précipités en fonction de la température de croissance.

Pour étudier la taille des précipités, nous avons étudié la fréquence de distribution du nombre d'atomes de Mg qu'ils contiennent. Pour chaque couche dopée, nous avons représenté cette distribution normalisée en histogrammes sur les figures 4.11(a) à 4.11(e).

Nous pouvons remarquer que :

- À basses températures de croissance, le nombre moyen d'atomes de Mg est petit, de l'ordre de 45 atomes par précipité pour 1010 °C. La dispersion des valeurs est faible, c'est à dire qu'une majorité de précipités contient un nombre d'atomes de Mg équivalent.
- L'augmentation de la température de croissance induit une forte augmentation du nombre d'atomes de Mg, jusqu'à 150 atomes par précipité à 1090 °C et la dispersion devient plus importante.

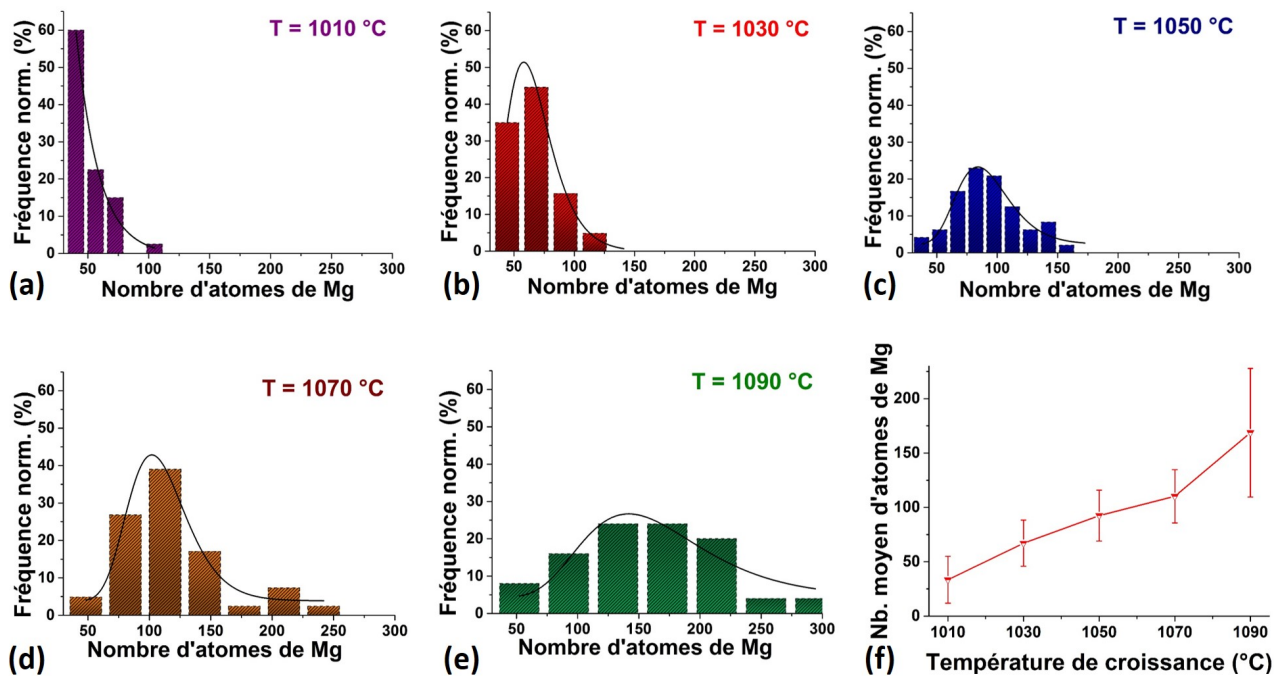


FIGURE 4.11 – (a) à (e) Fréquences de distribution normalisées du nombre d'atomes de Mg contenus dans les précipités identifiés dans les couches dopées aux différentes températures de croissance. (f) Evolution du nombre moyen d'atomes de Mg contenus dans les précipités en fonction de la température de croissance.

Un ajustement des histogrammes par une loi log normal est représenté en courbes noires sur les figures de 4.11(a) à 4.11(e). Une moyenne obtenue à partir de cet ajustement est alors tracée en fonction de la température de croissance (figure 4.11(f)), l'écart type étant utilisé en tant que barre d'erreur. Cette figure montre une augmentation continue de la taille des précipités ainsi qu'une augmentation de la dispersion en taille avec la température de croissance. Cette évolution est en accord avec celle obtenue par les mesures de la dimension des PIDs effectuées par HR-STEM.

4.3. Etude par sonde atomique tomographique

En conclusion, l'augmentation de la température de croissance MOCVD induit une augmentation de la taille des PIDs formés et de sa dispersion, ainsi qu'une diminution de leur densité. De plus, la composition totale en Mg incorporé dans les couches diminue avec l'augmentation de la température de croissance.

4.3.2.2 Evolution du dopage Mg potentiellement actif hors précipités

Les atomes de dopant qui se trouvent dans des précipités ou qui s'accumulent au sein d'un défaut structural ne sont pas incorporés en site substitutionnel, ce qui les rend inactifs électriquement. Il en est de même pour les dopants ayant formé des complexes avec des défauts ponctuels du type lacunes ou encore avec des impuretés type hydrogène, mais ces derniers ne peuvent pas être mis en évidence par imagerie STEM ou reconstruction 3D par APT. Faute de cette identification, nous allons supposer que tous les dopants hors précipités et défauts structuraux sont "potentiellement" actifs électriquement. Afin d'avoir accès à ces derniers, tous les précipités identifiés au préalable dans les couches dopées sont supprimés du volume analysé et nous mesurons directement le Mg résiduel resté en dehors.

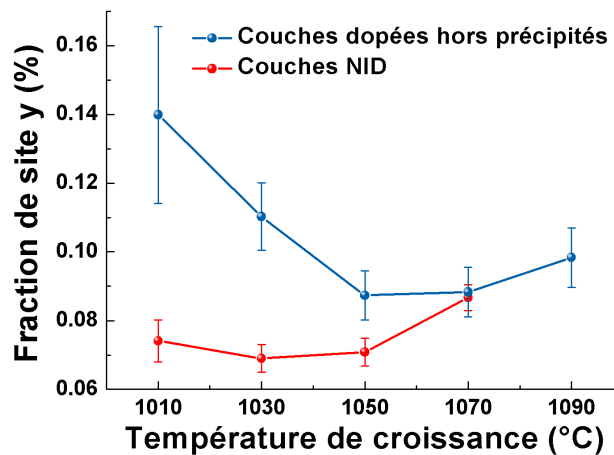


FIGURE 4.12 – Evolution de la composition en Mg potentiellement actif définie en tant que fraction de site y dans les couches dopées en bleu et dans les couches NID en rouge en fonction de la température de croissance.

La figure 4.12 représente la variation du Mg potentiellement actif en tant que fraction de site y en fonction de la température de croissance dans les différentes couches. La courbe bleue représente la variation dans les couches dopées où la même tendance que pour la

composition globale de Mg est observée. La composition décroît entre 1010 °C et 1050 °C de 0.14 ± 0.03 % à 0.08 ± 0.01 % respectivement puis se stabilise au-delà à environ 0.09 ± 0.01 %. Sur la figure 4.12, nous avons superposé la mesure effectuée dans les couches NID en rouge où nous supposons que tous les dopants Mg sont potentiellement actifs en raison de leur distribution homogène.

Ces observations signifient que lorsque la température de croissance augmente, une diminution de la concentration de trous est attendue dans la couche dopée, tandis que dans la couche NID, on s'attend à une légère augmentation de la concentration de trous. La structure peut alors être assimilée à des jonctions successives p^+ -p où le saut de potentiel diminue. Ces résultats basés sur une étude chimique des dopants par APT nous ont amenés à nous intéresser à la mesure plus directe du dopage actif dans cette même structure par holographie électronique afin de valider ou non les conclusions tirées de l'étude par APT.

4.4 Etude par holographie électronique hors axe

L'étude par holographie électronique a été effectuée sur une lame mince sur le microscope FEI Titan Themis avec une tension d'accélération des électrons de 200 kV, l'épaisseur totale des couches d'intérêt étant de 1.235 μm . La tension du biprisme a été fixée à 177 V permettant d'obtenir un champ de vue d'environ 0.9 μm (i.e. largeur d'hologramme) et une interfrange de 2.5 nm en utilisant la lentille de Lorentz. L'échantillon a été incliné d'environ 2 ° par rapport à l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ de façon à réduire les effets de diffraction multiple et à ce que les couches restent bien parallèles au faisceau incident. Nous avons acquis des séries de 20 hologrammes de l'échantillon et 20 hologrammes dans le vide, de 8 s chacun, avec une caméra CCD de 2048×2048 pixels.

4.4.1 Variations de l'épaisseur de l'échantillon

Les hologrammes de l'échantillon et du vide ont été acquis à température ambiante et nous avons utilisé la procédure de reconstruction décrite dans le chapitre 3. L'image d'amplitude de l'échantillon est représentée sur la figure 4.13(a) et montre un contraste uniforme. Seule une dislocation traversante aboutissant à un V-pit est mise en évidence par un contraste de diffraction. Un profil d'épaisseur est extrait à partir d'une zone d'intérêt d'une taille de 200 nm \times 1235 nm schématisée sur la cartographie d'amplitude en rouge. Il est représenté sur la figure 4.13(b) et met en évidence un amincissement de l'échantillon

4.4. Etude par holographie électronique hors axe

en direction du substrat de 230 nm à 190 nm, soit une différence de 40 nm. Cette différence d'épaisseur induit un changement de la phase du potentiel interne moyen du GaN (MIP) de : $\Delta\phi_{MIP} = C_E \times V_{MIP} \times \Delta t = 4.7$ rad au travers de la zone d'intérêt.

Il sera nécessaire de tenir compte de cette variation lors de la soustraction de la phase du MIP pour mesurer le déphasage causé par le dopage, ϕ_{dopant} [105] :

$$\phi_{dopant}(z) = \phi_E - C_E \times V_{MIP} \times t(z) \quad (4.1)$$

où ϕ_E est la phase mesurée, C_E est la constante d'interaction, t est l'épaisseur de la lame et z la profondeur de la zone d'intérêt qui varie de 0 à 1235 nm. Pour ce faire, la courbe du profil d'épaisseur est ajustée avec un polynôme de 2nd ordre qui sera utilisé pour soustraire la phase du MIP de la phase mesurée. La variation de l'épaisseur sera également prise en compte dans la mesure du potentiel à partir du déphasage tel que $V_{dopant} = \phi_{dopant}/(C_E \times t(z))$.

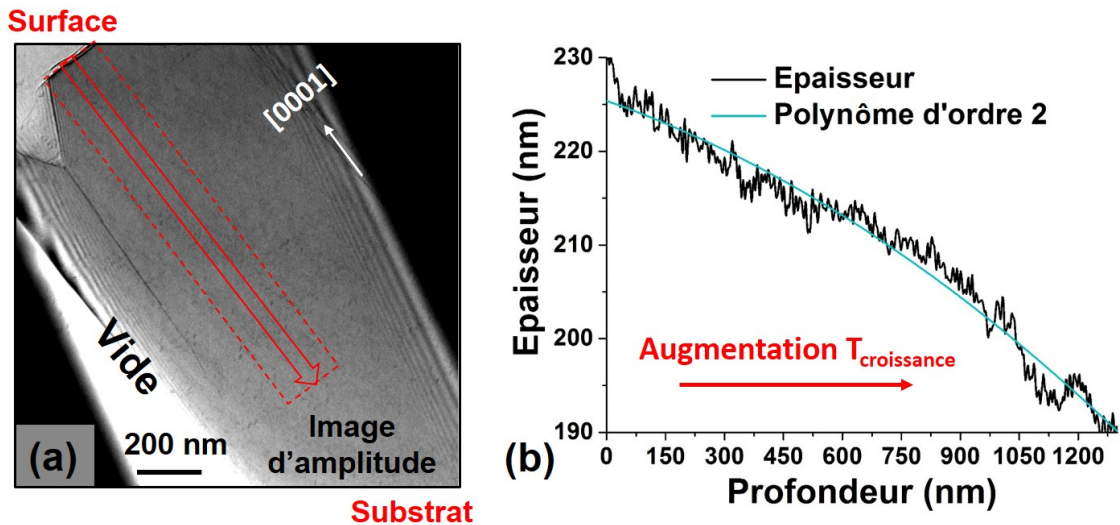


FIGURE 4.13 – (a) Image d'amplitude de l'échantillon préparé en lame mince. La zone d'intérêt est marquée en rouge. (b) Profil de l'épaisseur extrait de la zone d'intérêt (en noir) avec un ajustement par un polynôme d'ordre 2 (en bleu).

Nous avons complété cette mesure de l'épaisseur à partir de l'image d'amplitude par une mesure ponctuelle CBED au milieu de la lame mince (figure 4.14(a)). Sur la figure 4.14(b), nous avons représenté les clichés CBED pour trois épaisseurs différentes. Nous trouvons un meilleur accord entre expérience et simulation pour 230 ± 10 nm. Cette valeur est proche de celle obtenue à partir de l'image d'amplitude.

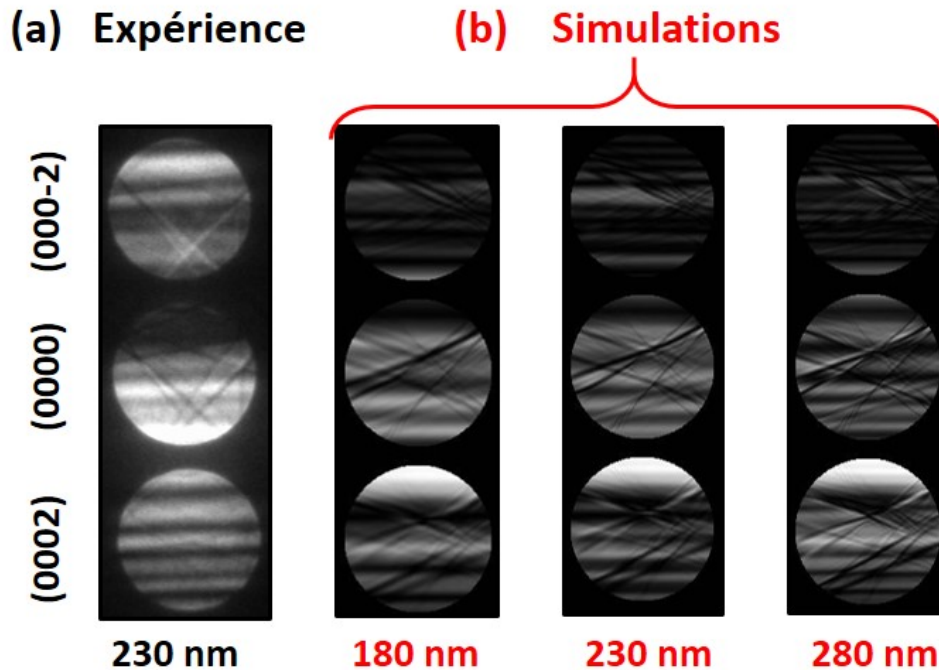


FIGURE 4.14 – Clichés CBED dans la direction $[11\bar{2}0]$ expérimentaux en (a) et simulés par JEMS en (b).

4.4.2 Etude du potentiel électrostatique à température ambiante

La figure 4.15(a) représente la cartographie de phase de l'échantillon à température ambiante qui traduit la distribution du potentiel électrostatique des dopants électriquement actifs. Un contraste est visible au niveau de deux dislocations traversantes, mais ces régions ne seront pas prises en compte. Une alternance de contrastes clairs et sombres est observée au niveau de la zone d'intérêt. Les zones de contraste sombre correspondent à un potentiel électrostatique minimal associé au dopage de type p. Les régions de contraste plus clair correspondent aux couches NID, considérées comme faiblement dopées p. Nous pouvons remarquer que la largeur des zones dopées devient plus étroite en profondeur, i.e. avec l'augmentation de la température de croissance, et inversement pour les zones NID.

Un profil de potentiel extrait de la zone d'intérêt ($200 \text{ nm} \times 1235 \text{ nm}$ sous la surface) est représenté sur la figure 4.15(b). Nous n'avons pas pris en compte la valeur de la couche inactive dans l'estimation de ce potentiel car elle est inconnue pour les différentes concentrations en Mg dans les différentes couches. Le potentiel présente une courbure générale d'environ 1 V et met en évidence les différentes régions sous forme d'alternance

4.4. Etude par holographie électronique hors axe

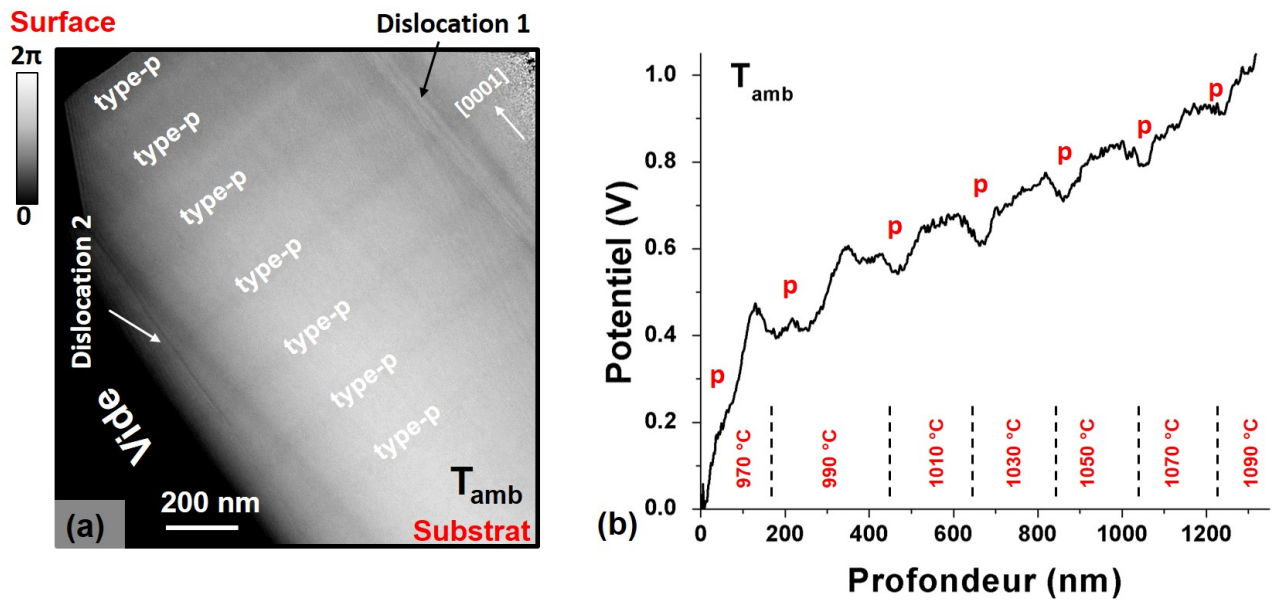


FIGURE 4.15 – (a) Image de phase de la structure à température ambiante. (b) Profil de potentiel mesuré au travers de la zone d'intérêt.

de pics. Nous pouvons constater que :

- Lorsque la profondeur augmente, la largeur des zones à potentiel minimal (couches dopées p) devient plus étroite contrairement aux zones à potentiel maximal (couches NID). Ceci suggère qu'il y a moins de dopants Mg actifs à hautes températures de croissance.
- Le niveau du potentiel électrostatique augmente dans la zone dopée ainsi que dans la zone NID.
- Le niveau de potentiel dans la couche p élaborée à 970 °C est croissant en raison d'effets de charges se trouvant à la surface qui causent une courbure du potentiel. Nous utiliserons la valeur du potentiel au milieu de la couche.
- Le saut de potentiel entre zones dopées p et NID est très faible et diminue pour les couches élaborées à hautes températures (tableau 4.1).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le dopant Mg est faiblement ionisé à température ambiante ce qui rend les effets des différents artefacts importants par rapport à l'effet des dopants actifs. Si l'on considère une concentration en Mg moyenne de $4.2E19 \text{ cm}^{-3}$ dans notre structure (mesure par SIMS), l'énergie d'ionisation est estimée à environ 0.15 eV. Cela permet de prédire un taux d'ionisation de seulement 1.6 % à

Température de croissance (°C)	970	990	1010	1030	1050	1070	1090
saut de potentiel (±0.01 V)	0.17	0.12	0.05	0.05	0.06	0.04	0.04

Tableau 4.1 – Saut de potentiel entre couches dopées et NID pour chaque température de croissance.

température ambiante, estimé à partir de l'équation de la neutralité des charges (1.3 dans le chapitre 1). Comme nous avons vu dans le chapitre 3 lors de l'étude de la jonction p-n, des mesures *in-situ* à haute température dans le TEM doivent permettre d'augmenter la contribution des dopants actifs dans le signal de phase mesuré par holographie et donc d'améliorer l'analyse.

4.4.3 Etude du potentiel électrostatique à haute température en *in-situ*

L'échantillon a été analysé en utilisant le porte-objet chauffant Gatan en gardant les mêmes conditions d'analyse qu'à température ambiante. La température maximale de chauffage dans ce porte-objet étant limitée à 500 °C, nous avons choisi de travailler à une température de 400 °C, ce qui permet un taux d'ionisation théorique de Mg d'environ 15 %, à priori suffisant pour avoir une amélioration significative du signal.

L'image de phase de l'échantillon (figure 4.16(a)) montre, comme à température ambiante, que la largeur des zones dopées diminue puis devient constante et inversement pour les zones NID en fonction de la température de croissance. Par contre, on note un contraste entre les couches dopées et NID nettement amélioré par rapport aux mesures à température ambiante. De plus, un contraste additionnel causé par des effets de charges apparaît sous la surface en haut à gauche, ce qui réduit la largeur de la première zone dopée de type p.

Ces différentes observations se retrouvent sur le profil de potentiel mesuré au travers de la zone d'intérêt (figure 4.16(b)). Celui-ci présente le même aspect général qu'observé à température ambiante avec une différence de potentiel entre la première et une dernière couche d'environ 1 V. La courbe met en évidence un premier pic d'une largeur d'environ 37 nm et un potentiel de 0.3 V causé par des effets de charges sur la surface. Nous ne le prendrons pas en compte. Dans les couches dopées, on note une augmentation continue du niveau du potentiel entre $T_{croissance} = 970$ °C et 1090°C, ce qui correspond à une diminution de l'activité électrique de type p. Dans les couches NID, le niveau du potentiel

4.4. Etude par holographie électronique hors axe

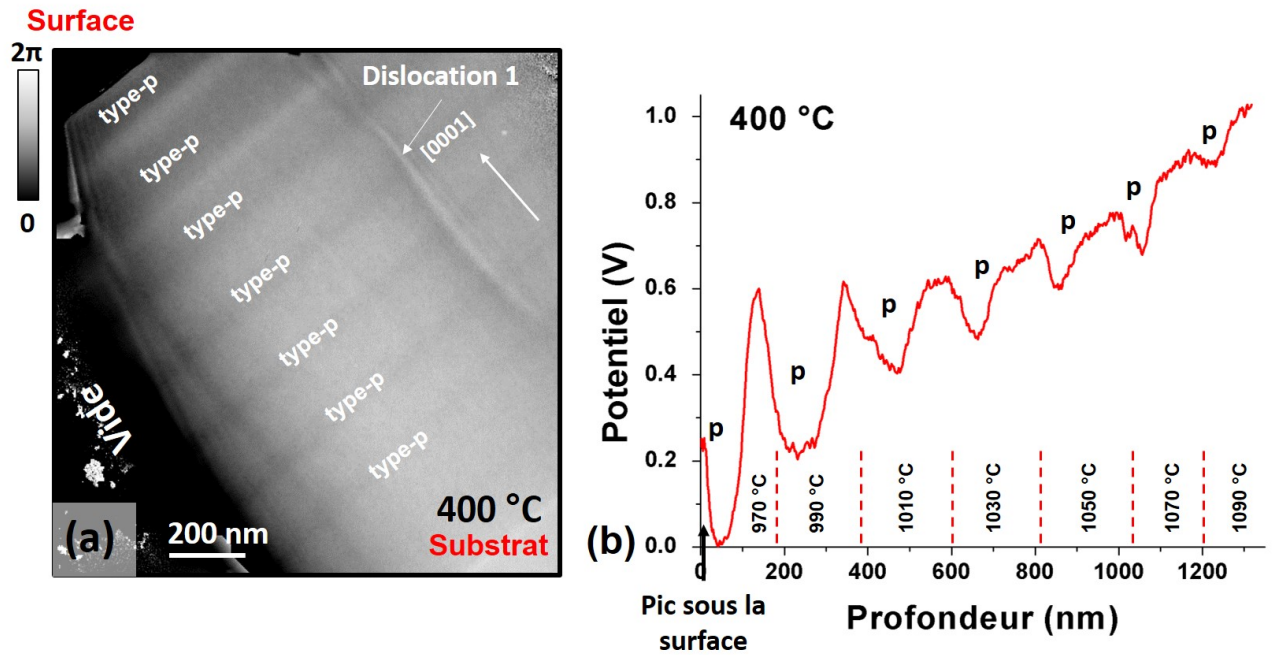


FIGURE 4.16 – (a) Image de phase de l'échantillon à 400 °C. (b) Profil de potentiel mesuré au travers de la zone d'intérêt.

est constant entre $T_{croissance} = 970 \text{ °C}$ et 1010 °C puis il augmente de manière continue pour $T_{croissance} > 1010 \text{ °C}$ correspondant à une diminution de l'activité de type p. Les différences de potentiel entre les couches p et NID sont plus élevées qu'à l'ambiante en particulier pour les températures de croissance les plus basses. Cela se voit clairement en comparant les deux courbes sur la figure 4.17 où le saut de potentiel en fonction de la température de croissance a été tracé pour les deux températures de mesure.

La figure 4.17 nous révèle également une réduction de la différence d'activité électrique entre couche dopée et NID entre 970 °C et 1030 °C , puis une stabilisation au-delà et jusqu'à 1090 °C . Ce comportement est en bon accord qualitatif avec ce qui était attendu à partir des résultats d'APT.

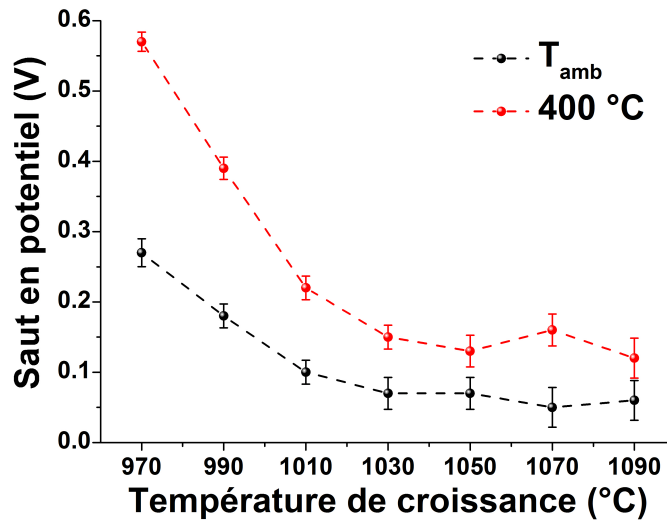


FIGURE 4.17 – Sauts de potentiel mesurés à température ambiante et à 400 °C en fonction de la température de croissance.

4.4.4 Simulations de la distribution du potentiel électrostatique

Les simulations ont été faites à l'aide du logiciel Nextnano³ déjà présenté au chapitre 3. Nous avons décrit notre structure comme une succession de jonctions du type p⁺-p d'une épaisseur totale de 1360 nm dans la direction de croissance, préparée sous forme d'une lame mince d'une épaisseur de 250 nm. Une couche inactive prenant en compte les effets de charges de 1.7 eV (annexe C) et l'endommagement FIB sur 35 nm est ajoutée de part et d'autre sur les surfaces. Les valeurs effectives des concentrations de donneurs et accepteurs, N_D et N_A , sont inconnues. La concentration N_D sera maintenue fixe et supposée égale à $1E17 \text{ cm}^{-3}$ pour l'ensemble des couches dopées et NID [32]. Nous avons uniquement fait varier N_A pour chacune des couches p et NID (14 variables) de manière itérative dans nos simulations afin de reproduire au mieux le potentiel électrostatique mesuré à 400 °C, le but étant d'estimer l'évolution de la concentration d'accepteurs avec la température de croissance dans chacune des couches en reproduisant au mieux la courbe expérimentale. Nous avons également ajouté des états de charge au niveau de la surface libre de l'échantillon afin de reproduire le pic mesuré directement sous la surface.

La concentration N_A de départ pour la première couche dopée (970 °C) est prise égale à $2E19 \text{ cm}^{-3}$, valeur inférieure à la valeur mesurée par SIMS d'environ $4E19 \text{ cm}^{-3}$ car nous prenons en compte d'éventuels effets de compensation mais dont l'importance est inconnue. Les valeurs de N_A pour les autres couches ont été modifiées de manière itérative afin de reproduire la variation expérimentale. Les valeurs de N_A obtenues après

4.4. Etude par holographie électronique hors axe

le processus d'optimisation pour chaque couche sont rapportées dans le tableau 4.2.

$T_{\text{croissance}}$ (°C)	970	990	1010	1030	1050	1070	1090
Couches p (cm^{-3})	2E19	4E18	3.3E18	2.7E18	2.3E18	1.9E18	1.6E18
Couches NID (cm^{-3})	0	4E17	4E17	4E17	4E17	4E17	4E17

Tableau 4.2 – Concentration d'accepteurs N_A dans les couches dopées et NID, correspondant au meilleur accord entre potentiel expérimental et simulé.

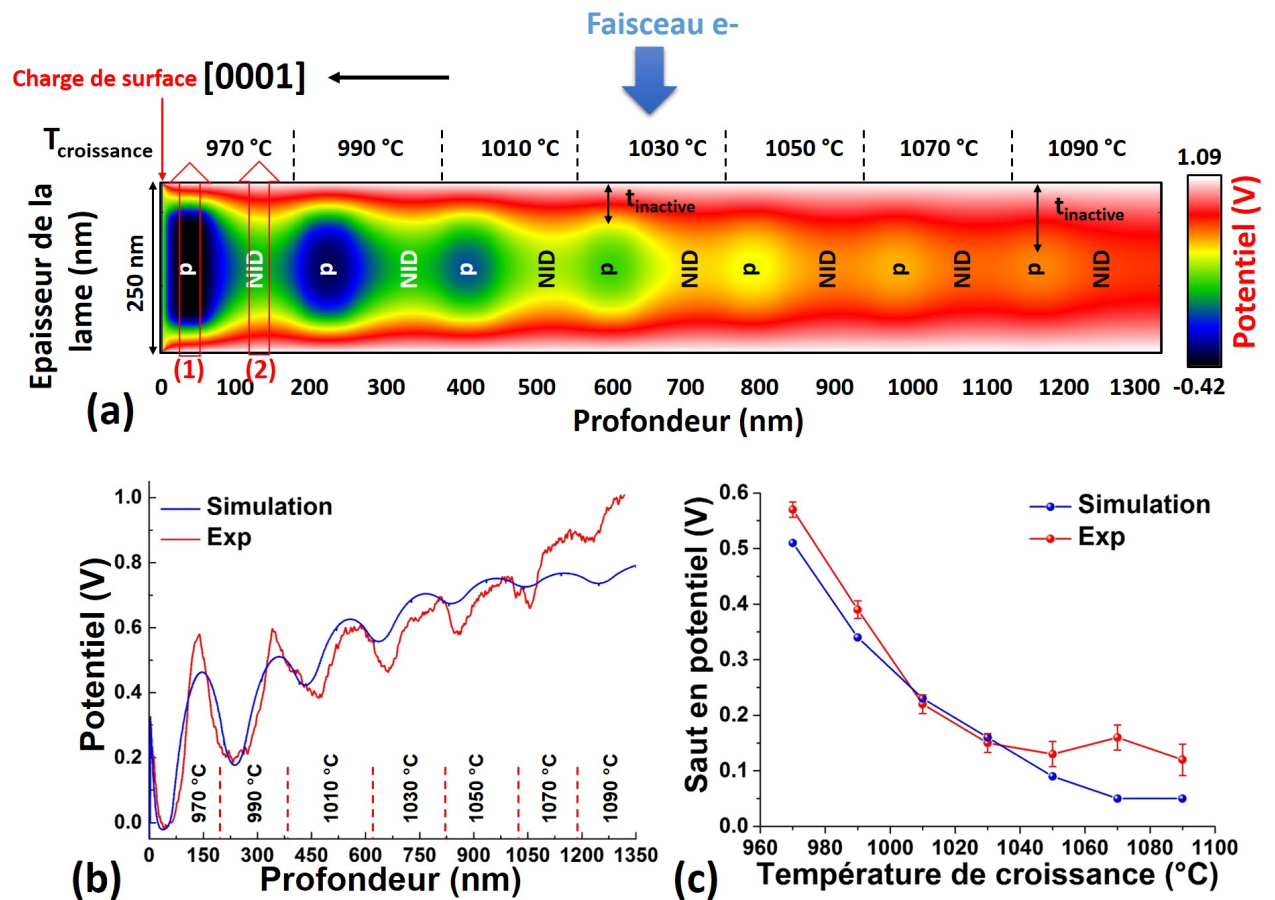


FIGURE 4.18 – (a) Distribution 2D du potentiel dans une lame en fonction des épaisseurs des couches minces : dopées et NID, en profondeur. (b) Profil de potentiel projeté au travers de l'épaisseur de la lame en bleu et celui mesuré à 400 °C en rouge en fonction de la profondeur. (b) Sauts de potentiel respectifs en fonction de la température de croissance.

La figure 4.18(a) montre la distribution simulée du potentiel dans le cas des valeurs optimisées des N_A . Au sein des couches dopées de type p, les lignes de potentiel sont courbées sous les surfaces amincies, correspondant à une zone de déplétion qui augmente

en taille avec la température de croissance car la concentration en accepteurs diminue et donc la couche inactive augmente. Les mêmes observations se font pour les couches NID mais les concentrations en accepteurs sont plus faibles et donc la couche inactive est encore plus épaisse. Le profil de potentiel, projeté au travers de l'épaisseur de la lame mince, est tracé en fonction de la profondeur sur la figure 4.18(b) en bleu. À celui-ci s'ajoute le profil mesuré expérimentalement à 400 °C par holographie en rouge. Les courbes présentent la même allure avec une augmentation du niveau de potentiel dans les couches dopées et NID. On retrouve un premier pic de 0.3 V associé aux états de charges pour la courbe bleue simulée

La figure 4.18(c) nous montre le bon accord entre les sauts de potentiel simulés et expérimentaux en fonction de la température de croissance. Néanmoins ces valeurs de sauts correspondent en fait à une moyenne effectuée sur toute l'épaisseur de la lame qui comprend une région active et une région inactive dont les épaisseurs varient et donc la concentration en dopants. Pour mieux visualiser ces effets, la figure 4.19 présente les

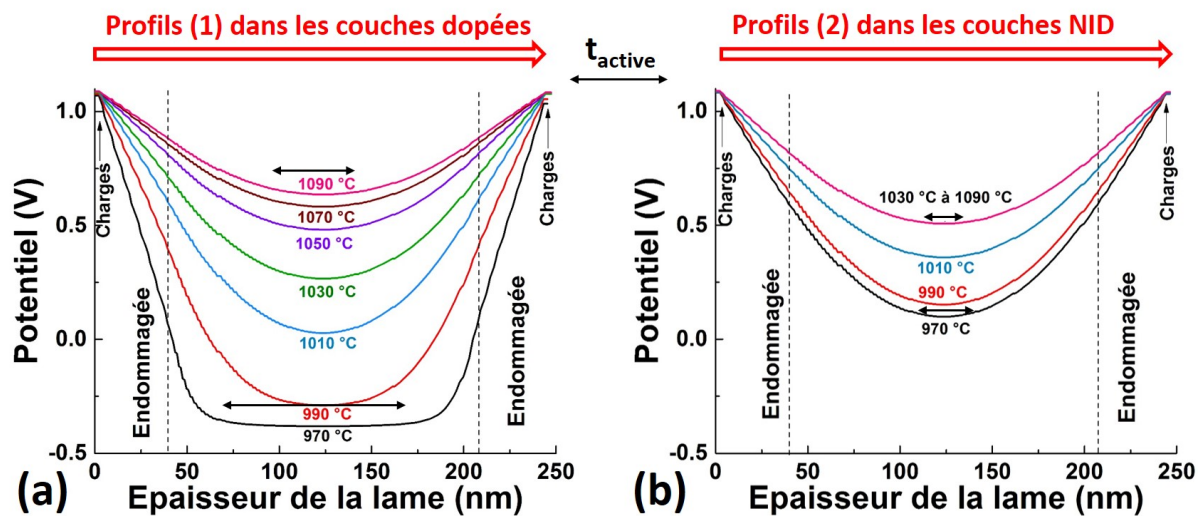


FIGURE 4.19 – Profils du potentiel simulés et projetés au travers de l'épaisseur des couches dopées en (a) et NID en (b) en fonction de l'épaisseur de la lame mince.

profils de potentiel tracés pour chaque température de croissance et chaque couche en fonction de l'épaisseur de la lame. Les flèches (1) et (2) sur la figure 4.18(a) montrent à titre d'exemple la direction des profils à 970 °C. Les courbes de la figure 4.19 mettent en évidence que :

- Le niveau de potentiel au centre de chaque couche dopée augmente avec la température de croissance car le dopage actif diminue. Le niveau de potentiel au

4.5. Discussion et conclusions

centre des couches NID est plus élevé que pour les couches dopées. Il augmente jusque 1030 °C puis devient constant.

- La largeur de la zone de potentiel minimal (zone active) diminue avec la température de croissance (flèches noires) car les effets de couche inactive deviennent plus importants.

D'après la figure 4.19, il ressort que la mesure par holographie du saut de potentiel entre deux zones dopées correspondant à une moyenne sur toute l'épaisseur de la lame, celle-ci sera d'autant plus fiable que la valeur de la couche inactive pour les deux zones sera du même ordre de grandeur, donc que le taux de dopage des deux zones sera proche. Cet effet est bien mis en évidence sur la figure 4.20 qui montre le saut de potentiel simulé pour une même structure, avec ou sans couche inactive respectivement en bleu et en vert. On voit que le saut de potentiel varie d'un facteur 2 pour la plus faible température de croissance, c'est à dire le cas où on a le plus grand écart de concentration en accepteurs entre la couche p et la couche NID. Au contraire, à haute température de croissance, cet écart est très faible et les deux courbes convergent.

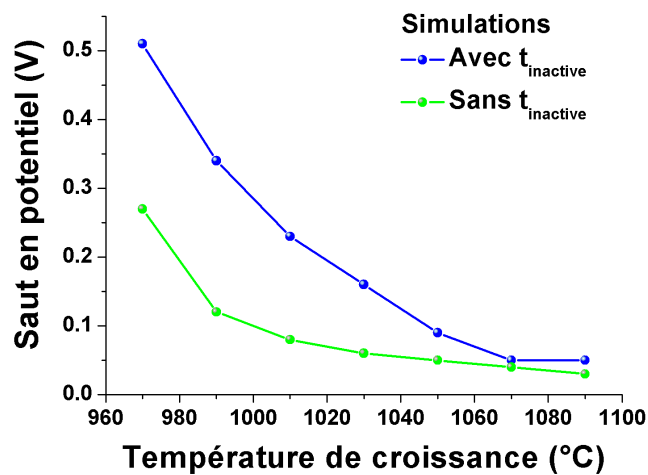


FIGURE 4.20 – Saut de potentiel simulé avec et sans couche inactive en bleu et en vert respectivement en fonction de la température de croissance.

4.5 Discussion et conclusions

La sonde atomique tomographique a montré que des PIDs se forment et augmentent en taille de manière continue avec la température de croissance jusqu'à 1090 °C. Ces

PIDs consomment des atomes dopants de Mg, les rendant inactifs électriquement. La concentration en Mg en dehors des PIDs diminue jusqu'à une température de croissance de 1050 °C puis devient constante. Dans les couches NID la concentration en Mg est constante puis augmente à plus haute température. Si on considère que seuls les PIDs rendent les dopants inactifs, on devrait donc avoir d'une part une réduction de l'activité électrique jusque une température de croissance de 1050 °C puis stabilisation dans les couches dopées et d'autre part une faible augmentation de cette activité dans la couche NID à 1070 °C. Ceci devrait induire une diminution du saut de potentiel entre les couches dopées et NID. Or, jusqu'à 1050 °C, la mesure par holographie a montré qu'on avait bien une diminution du saut de potentiel avec la température de croissance. Par contre, l'activité électrique diminue de manière continue dans les couches dopées jusque 1090 °C, tout comme celle des couches NID. Cela signifie donc que d'autres effets de compensation que les PIDs existent et s'amplifient au-delà de 1050 °C. Il pourrait s'agir de la présence de lacunes d'azote, V_N , qui agissent en tant que donneurs, plus abondantes pour une température de croissance élevée d'après la littérature [18][130]. Le dopage résiduel de type n pourrait aussi provenir de contaminants tels que l'oxygène ou le carbone qui sont surtout incorporés à basses températures de croissance [131, 132], mais dont nous ne sommes pas capables d'estimer l'impact sur nos mesures. Nous supposons que leur concentration est trop faible pour contribuer au dopage résiduel en nous appuyant sur une étude récente d'un GaN NID en fonction de la température de croissance [130]. Nous considérons donc la formation de lacunes d'azote, et ses complexes, comme les principaux facteurs à l'origine de l'activité de type n et qui croît avec la température.

L'holographie électronique met bien en évidence une signature de la variation de concentration de dopants actifs dans les couches successives. Néanmoins, nous ne sommes pas capables d'extraire directement une valeur quantitative de la concentration d'accepteurs dans chaque couche car le potentiel mesuré ne contient pas seulement la contribution des dopants mais la contribution d'autres effets tels que la couche inactive, l'interaction électron-matière qui génère des charges supplémentaires ...etc. Grâce à des simulations numériques, nous avons pu analyser en détails l'effet de la couche inactive qui n'est pas négligeable en particulier pour les couches faiblement dopées. Par conséquent, la mesure d'un saut de potentiel à l'interface d'une couche fortement dopée et une couche faiblement dopée sera moins fiable que dans le cas où les niveaux de dopage des deux couches sont proches, car l'effet de la couche inactive ne sera pas de même ampleur dans les deux couches. Nous avons ensuite montré que l'influence de la couche inactive pouvait être diminuée en travaillant *in-situ* à haute température grâce à l'augmentation

4.5. Discussion et conclusions

de l'ionisation des dopants.

Les autres effets qui impactent la mesure des sauts de potentiel ne peuvent pas être mesurés. Dans les simulations, ces effets ont été seulement introduits via des effets de charges en surface, sans influence sur la densité de porteurs en volume. Pour mieux les prendre en compte et avoir des valeurs initiales fiables de N_A et N_D il faudrait recourir à des techniques indépendantes et complémentaires telles que des mesures par courants induits par faisceaux d'électrons (EBIC) ou encore des mesures de capacitance-résistance ($C(V)$). Actuellement les simulations sont faites en fixant une valeur de N_D et faisant varier N_A de façon itérative jusqu'au meilleur accord avec les mesures expérimentales. Mais plusieurs couples (N_A, N_D) permettent d'atteindre cet accord. Dans l'état actuel nous ne pouvons donc pas obtenir des valeurs de N_A quantitatives dans chaque couche.

Influence de la concentration nominale en Mg sur la répartition spatiale des dopants et sur leur activité électrique

Sommaire

5.1	Structure des échantillons étudiés	122
5.2	Caractérisation structurale par imagerie STEM	123
5.3	Etude par sonde atomique tomographique	124
5.3.1	Reconstruction 3D et identification des couches dopées	125
5.3.2	Densité et distribution de taille des précipités riches en Mg	129
5.3.3	Evolution du Mg potentiellement actif dans les couches dopées	130
5.4	Etude par holographie électronique hors axe optique	131
5.4.1	Variations de l'épaisseur de la lame mince	131
5.4.2	Etude du potentiel mesuré à température ambiante	132
5.4.3	Etude du potentiel électrostatique à haute température <i>in-situ</i> dans le TEM	135
5.4.4	Simulations du potentiel électrostatique à 400 °C	137
5.5	Discussion et conclusions	139

Chapitre 5. Influence de la concentration nominale en Mg sur la répartition spatiale des dopants et sur leur activité électrique

Dans le chapitre précédent, en couplant la sonde atomique tomographique et l'holographie électronique, nous avons étudié l'influence de la température de croissance MOCVD sur la concentration chimique en dopant Mg, sa répartition spatiale et son activité électrique dans GaN. Par contre, nous ne connaissions pas la concentration nominale en Mg de chaque couche et nous n'avons donc pas pu conclure sur la variation du dopage actif en fonction du dopage chimique. Pour aller plus loin, nous avons donc décidé d'étudier un échantillon contenant plusieurs couches de concentrations nominales en Mg croissantes et connues, élaborées par MOCVD à température fixe. C'est l'objet de ce chapitre qui rapporte les résultats obtenus sur la distribution chimique des dopants et l'activité électrique grâce à la corrélation de la sonde atomique tomographique avec l'holographie électronique. Des simulations utilisant le logiciel Nextnano³ ont également été effectuées et comparées aux résultats expérimentaux d'holographie dans le but d'obtenir une analyse plus quantitative.

5.1 Structure des échantillons étudiés

L'échantillon étudié a été élaboré par MOCVD par A. Dussaigne (CEA-LETI) à une température de croissance de 950 °C sur un substrat GaN conducteur afin de réduire les effets de charges introduits par un substrat isolant type saphir ainsi que la formation d'éventuels défauts structuraux causés par un désaccord de maille. Il est constitué de trois couches successives de GaN dopées Mg à des concentrations nominales respectives de $3E19 \text{ cm}^{-3}$ sur 400 nm, $7E19 \text{ cm}^{-3}$ sur 300 nm et $2E20 \text{ cm}^{-3}$ sur 200 nm (figure 5.1(a)).

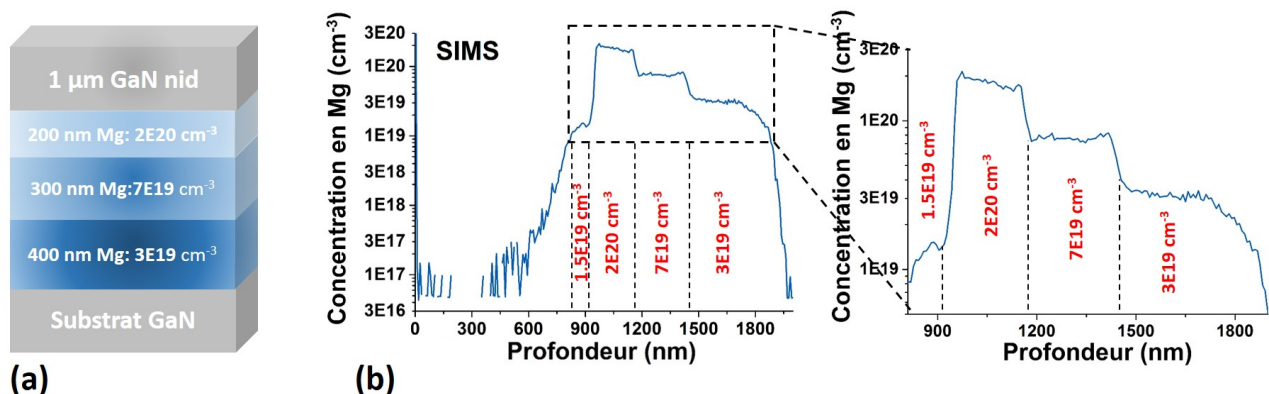


FIGURE 5.1 – (a) Schéma de la structure de l'échantillon. (b) Profil de concentration de Mg obtenu par SIMS.

Une dernière couche de protection de GaN non intentionnellement dopée (NID)

5.2. Caractérisation structurale par imagerie STEM

d'une épaisseur de 1 μm a été ajoutée au sommet de l'échantillon. La mesure SIMS réalisée sur cet échantillon (figure 5.1(b)) met en évidence les trois zones de concentrations décrites ci-dessus. Elle montre aussi qu'entre 600 nm et 900 nm en profondeur dans la couche NID, du Mg est présent avec une concentration qui augmente jusqu'à une valeur maximale d'environ $1.5\text{E}19\text{ cm}^{-3}$. Cet effet est probablement dû à l'effet surfactant de Mg qui est resté libre en surface puis s'est incorporé dans la couche NID déposée par-dessus. Cette couche sera considérée comme une nouvelle couche de p-GaN dopée $1.5\text{E}19\text{ cm}^{-3}$. Elle s'étend sur environ 50 nm au-dessus de la couche dopée à $2\text{E}20\text{ cm}^{-3}$.

L'intérêt de cette étude vient du fait que les couches, avec différentes concentrations en Mg, appartiennent au même échantillon et ont été analysées selon les mêmes conditions contrairement aux études par effet Hall rapportées dans la littérature [52]. L'analyse SIMS reproduit les épaisseurs et concentrations nominales de chaque couche dopée et NID. Nous pouvons en déduire que la résolution en profondeur est meilleure que dans l'étude présentée dans le chapitre 4 et nous allons nous servir de ces valeurs de concentrations en Mg comme références fiables pour la suite.

5.2 Caractérisation structurale par imagerie STEM

Une lame mince a été préparée par FIB dans la direction $[11\bar{2}0]$ avec un nettoyage final à 2 kV pour limiter les endommagements. L'analyse en microscopie électronique en transmission a été effectuée sur un microscope FEI Titan Ultimate avec une tension d'accélération des électrons de 300 kV. Une image STEM-HAADF, présentée sur la figure 5.2(a), met en évidence la couche dopée à $2\text{E}20\text{ cm}^{-3}$ avec un contraste plus clair, d'une épaisseur de 200 nm, ce qui correspond à la valeur nominale. La position des autres couches dopées, dont la différence de contraste est peu visible, est alors déduite en fonction de leurs différentes épaisseurs nominales. La figure 5.2(b) représente un agrandissement de la zone dopée à $2\text{E}20\text{ cm}^{-3}$ et montre la présence de nombreux PIDs à l'origine de ce contraste. La figure 5.2(c) montre de la même manière un zoom de la couche dopée à $7\text{E}19\text{ cm}^{-3}$ où la densité de PIDs est beaucoup moins importante. La mesure de la base triangulaire des PIDs a été possible uniquement pour la couche dopée à $7\text{E}19\text{ cm}^{-3}$ car ils sont moins denses et plus grands, donc plus facilement identifiables. Une mesure sur 15 PIDs donne alors une moyenne $3.1 \pm 0.4\text{ nm}$.

Dans les couches dopées à $3\text{E}19\text{ cm}^{-3}$ et $1.5\text{E}19\text{ cm}^{-3}$ en Mg, aucun PID n'est visible soit parce qu'il ne sont pas formés soit parce que les effets de projection dans la lame

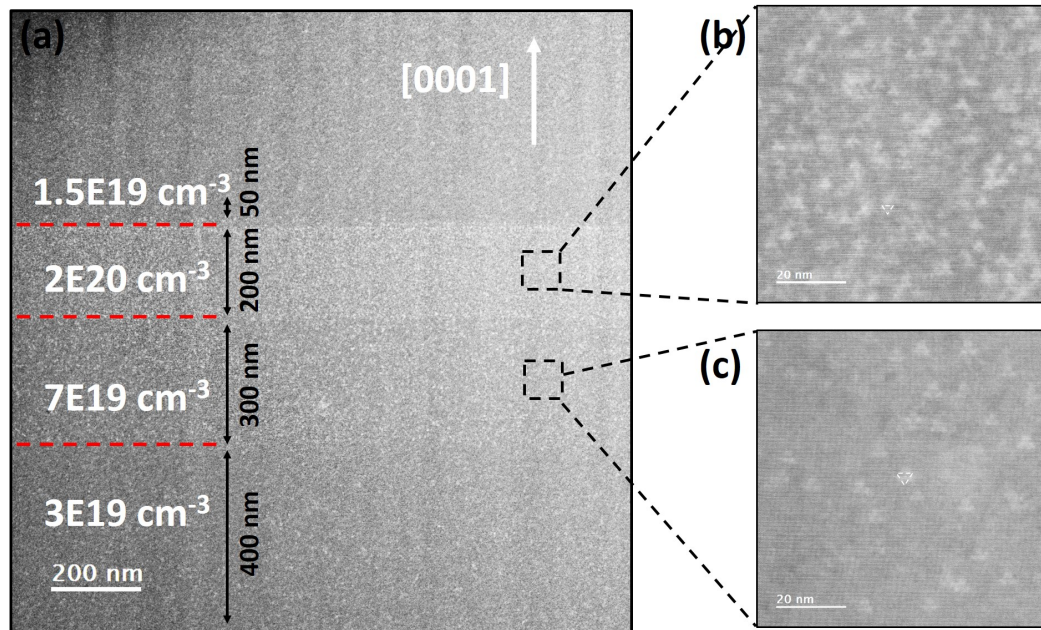


FIGURE 5.2 – (a) Image STEM-HAADF de l'échantillon en coupe transverse le long de l'axe de zone $[11\bar{2}0]$. Agrandissement des couches dopée à $2E20\text{ cm}^{-3}$ en (b) et à $7E19\text{ cm}^{-3}$ en (c).

mince ne permettent pas de les observer en raison d'une faible densité et de leur petite taille.

En conclusion, l'augmentation de la concentration en Mg induit la formation de PIDs dont la densité augmente avec elle. Ces observations sont en accord avec des études précédentes sur le même effet [33][36]. Mis à part les PIDs, nous n'observons pas d'autres défauts structuraux de type V-pits et dislocations traversantes dans cet échantillon contrairement au cas de l'échantillon étudié au chapitre 4, probablement en raison de l'accord de maille entre le substrat et les couches minces.

5.3 Etude par sonde atomique tomographique

L'échantillon étudié présente deux difficultés pour une analyse par APT

- La couche NID au-dessus des couches d'intérêt a une grande épaisseur, environ $1\text{ }\mu\text{m}$, qui empêcherait l'analyse de la couche d'intérêt. Il est donc nécessaire d'en retirer une grande partie lors de la préparation de la pointe pour l'analyse. Par conséquent, lors de l'étape de finition par FIB à une tension d'accélération des ions de 2 kV, la gravure de l'échantillon a été poursuivie jusqu'à une profondeur d'environ 700 nm

5.3. Etude par sonde atomique tomographique

sous la surface. Cette méthode est d'une part peu précise, ce qui nous a valu plusieurs échecs, et d'autre part l'implantation d'ions Ga^+ a tout de même lieu malgré la faible tension. Cependant, comme le montrent les simulations d'implantation ionique de Ga^+ dans GaN (Annexe B), les distances axiales et latérales d'implantation sont considérablement minimisées à cette tension (respectivement 2.4 nm et 5 nm). Nous pouvons alors considérer que les couches dopées seront peu endommagées, en particulier si plusieurs nanomètres de la couche NID ont été laissés en surface.

- L'épaisseur totale des couches dopées est grande, de l'ordre de 900 nm. De ce fait, l'observation de la dernière couche dopée à $3\text{E}19 \text{ cm}^{-3}$ par APT n'a pas abouti malgré plusieurs tentatives car les pointes cassent systématiquement à l'issue de l'évaporation de grands volumes.

Comme expliqué dans le chapitre 2, nous avons évaporé ce grand volume selon des conditions de bas champ. En effet, la tension électrique appliquée peut alors varier sur une grande gamme, ce qui permet l'évaporation d'un nombre d'atomes maximal, ainsi que la réduction des contraintes électrostatiques. Lors de notre expérience, nous avons maintenu un flux d'évaporation compris entre 0.01 et 0.03 atomes détectés par impulsion laser avec une énergie de 0.8 nJ et une température de 40 K. Au début de l'évaporation, le ratio de charge $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$ a fortement diminué, mais sur une partie de l'échantillon correspondant à la couche NID qui ne nous intéressera pas par la suite. Le ratio de charge est ensuite devenu constant, entre 0.021 à 0.025. Nous rappelons que pour ce ratio de charges, une surestimation de la valeur de la concentration en élément III, Mg et Ga, est attendue. Néanmoins, les valeurs extraites pour chaque couche dopée pourront être comparées de manière relative via la fraction de site $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ga})$. Cela sera fiable et représentatif de l'évolution des propriétés du dopage Mg dans GaN.

5.3.1 Reconstruction 3D et identification des couches dopées

La figure 5.3(a) montre une image STEM-HAADF de l'échantillon. On a schématisé sur cette image, en pointillés, une zone représentative de la pointe évaporée comprenant les trois couches minces dopées aux différentes concentrations en Mg. Un total de 140 millions d'ions identifiés a permis la reconstruction du volume représenté sur la figure 5.3(b) où Mg apparaît en points bleus, à partir de l'algorithme d'angle de cône utilisant le rayon de courbure R et l'angle de cône α . La distribution spatiale des atomes de Mg met en évidence une zone homogène (région (1)) suivie d'une zone avec une forte densité

de précipités (région (2)) puis d'une zone où la densité des précipités est réduite (région (3)).

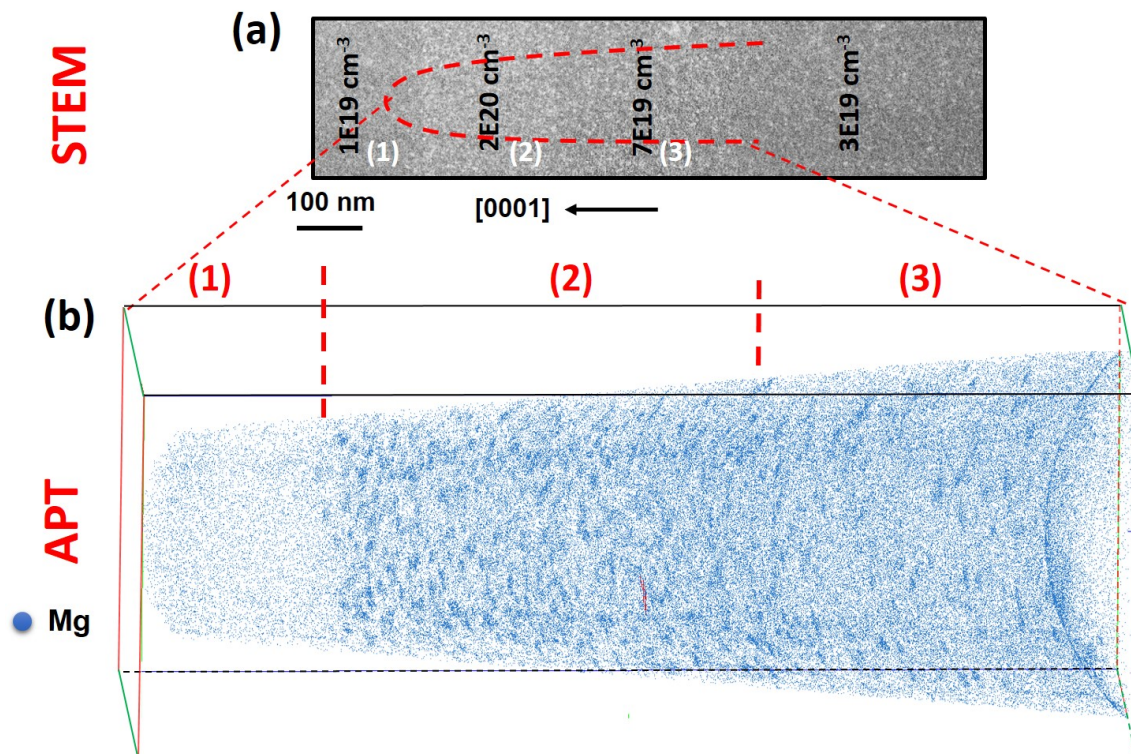


FIGURE 5.3 – Reconstruction 3D du volume évaporé, avec les atomes de Mg représentés par des points bleus.

Le profil de la composition en Mg exprimé en tant que fraction de site $y = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ga})(\%)$ est présenté sur la figure 5.4(a), en fonction de la profondeur du volume en unités arbitraires. À ce stade l'épaisseur du volume reconstruit n'était pas connue car l'utilisation de valeurs constantes de R et α dans la reconstruction d'un grand volume introduit des artefacts dans les dimensions de celui-ci. Néanmoins, ce profil met en évidence trois zones :

1. La première zone montre deux niveaux légèrement différents de la fraction de site correspondant aux petites variations de concentration du Mg sur le profil SIMS à 900 nm sous la surface (figure 5.1). Nous considérons que ce n'est pas significatif et prendrons une valeur moyenne de 0.15 %. Cette région correspond à la zone (1) de la figure 5.3 où la distribution des atomes de dopant est homogène. Le spectre de masse extrait de cette zone est représenté sur la figure 5.4(b). Il met en évidence seulement la détection de l'isotope ^{24}Mg à 12 u/e ce qui révèle qu'on s'approche des

5.3. Etude par sonde atomique tomographique

limites de détection du dopant par APT, d'environ $1\text{E}19\text{ cm}^{-3}$. Ceci est cohérent avec la valeur de concentration de $1.5\text{E}19\text{ cm}^{-3}$ mesurée par SIMS.

2. Une seconde région comporte une fraction moyenne de 0.4 %. Elle correspond à la région (2) de la figure 5.3. La très forte densité de précipités riches en Mg révèle un dopage élevé, compatible avec la couche dopée à $2\text{E}20\text{ cm}^{-3}$ selon la mesure effectuée par SIMS.
3. Une troisième région comporte une fraction de site moyenne de 0.30 % qui correspond à la région (3) de la figure 5.3 où la densité de précipités devient moins importante. Il s'agit de la couche dopée à $7\text{E}19\text{ cm}^{-3}$ en Mg selon la mesure effectuée par SIMS.

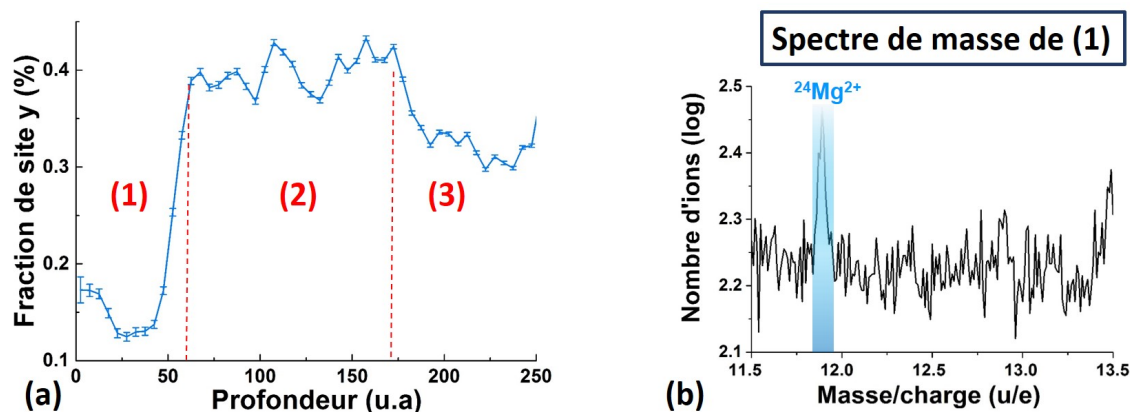


FIGURE 5.4 – (a) Profil de la fraction de site y du Mg en fonction de la profondeur évaporée en unités arbitraires. (b) Spectre de masse extrait de la région (1).

Nous pouvons constater que la variation de la fraction de site y entre les couches dopées n'est pas proportionnelle aux valeurs de concentration obtenues par SIMS. Cela n'est pas dû à des variations du champ électrique car nous avons vu que le ratio de charges a peu varié lors de l'évaporation. Il est possible que la mesure de la composition à partir de la fraction de site ne soit pas représentative pour des volumes contenant une très forte densité de précipités. En effet, la fraction de site suppose que tous les atomes N occupent le site V d'une structure würtzite. Or dans les PIDs, le Mg formerait une phase Mg_3N_2 de structure différente. Pour une mesure plus fiable de la composition moyenne dans la couche, en particulier dans la région (2), l'élément N devrait être comptabilisé. Mais les conditions de bas champ ne nous permettent pas de le prendre en compte car il s'évapore sous forme d'ions ou de molécules neutres qui ne sont pas détectés. Néanmoins, si on s'intéresse uniquement à la matrice, qui est de structure würtzite, dans les zones dopées

Chapitre 5. Influence de la concentration nominale en Mg sur la répartition spatiale des dopants et sur leur activité électrique

après avoir "supprimé" les PIDs, la fraction de site y devrait permettre de comparer les concentrations en Mg des différentes couches.

Le profil de la figure 5.4(a) permet non seulement d'identifier les trois couches dopées à différentes concentrations mais également de vérifier l'évaporation complète de la couche dopée à $2E20 \text{ cm}^{-3}$ (région (2)) dont l'épaisseur est connue (200 nm). À partir de cette information, le rayon de courbure R , et l'angle de cône α ont été ajustés afin d'obtenir une reconstruction représentative de l'épaisseur réelle de cette couche. Les deux autres régions, (1) et (3), ont été reconstruites séparément avec des valeurs de R et α issues des valeurs dans la région (2). Ces reconstructions sont montrées sur les figures 5.5(a), 5.5(b) et 5.5(c) où Ga est représenté à 1 % pour une meilleure visibilité avec une échelle de taille correcte.

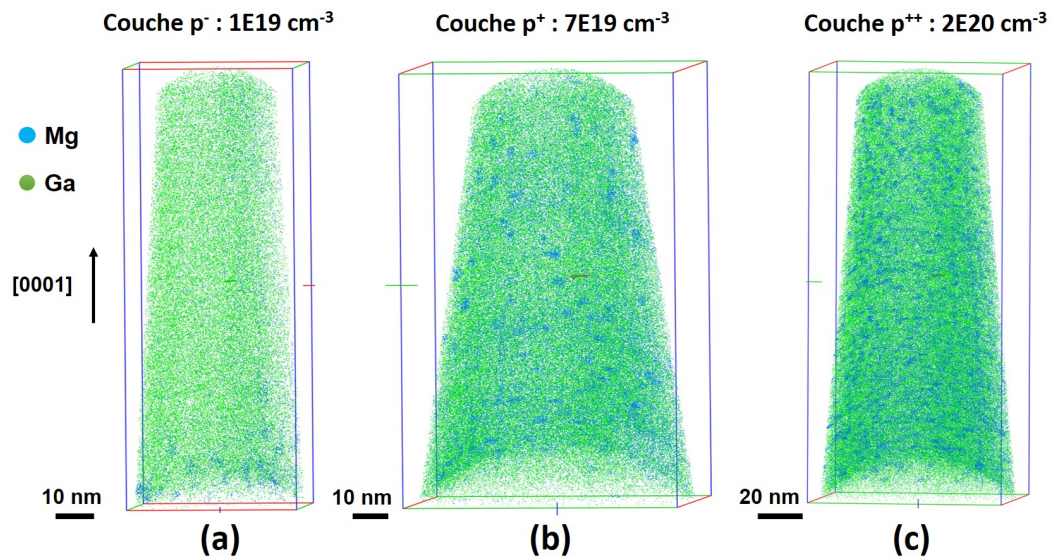


FIGURE 5.5 – Volumes reconstruits en 3D à la bonne échelle avec les atomes de Mg en bleu et de Ga en vert pour les couches dopées respectivement à $1.5E19 \text{ cm}^{-3}$ en (a), à $7E19 \text{ cm}^{-3}$ en (b) et $2E20 \text{ cm}^{-3}$ en (c).

Par souci de simplification, dans ce qui suivra, nous allons faire référence aux couches dopées avec les notations suivantes : p^- pour la couche dopée à $1.5E19 \text{ cm}^{-3}$, p pour la couche dopée à $3E19 \text{ cm}^{-3}$, p^+ pour la couche dopée à $7E19 \text{ cm}^{-3}$ et p^{++} pour la couche dopée à $2E20 \text{ cm}^{-3}$.

5.3. Etude par sonde atomique tomographique

5.3.2 Densité et distribution de taille des précipités riches en Mg

La sonde atomique permet d'identifier individuellement les précipités de dopants rendant le Mg inactif électriquement. Pour cela, nous avons étudié un volume contenant 20 millions d'atomes pris au milieu de chacune des couches p^+ et p^{++} afin d'obtenir une même statistique pour l'identification des précipités. Cela permet de les comparer correctement dans le but de déterminer l'évolution de leur distribution en taille et de leur composition moyenne. Une densité de précipités de $1.8E18 \text{ cm}^{-3}$ est mesurée pour la couche p^{++} contre $1.2E17 \text{ cm}^{-3}$ pour la couche p^+ , soit 15 fois plus. À partir de l'image STEM-HAADF de la couche p^+ , sur la figure 5.2(c), nous pouvons estimer une densité de PIDs d'environ $1E17 \text{ cm}^{-3}$ si l'on considère une lame mince d'épaisseur de 50 nm. Cette valeur est proche de celle obtenue par APT et conforte la procédure d'évaluation des PIDs par APT.

La répartition du nombre d'atomes contenus dans les précipités pour chacune des couches est représentée sur la figure 5.6. Le nombre total de précipités identifiés dans la couche p^{++} est de 539 contenant une moyenne de 55 atomes de Mg par précipité et un écart type de 20 atomes selon l'ajustement par une loi log normale (figure 5.6(a)). La couche p^+ présente un nombre total de précipités identifiés beaucoup moins élevé de 140 avec une moyenne de 119 atomes de Mg par précipité et un écart type de 57 atomes (figure 5.6(b)). En conclusion, à concentration nominale élevée en Mg, les précipités formés deviennent plus denses, moins grands et avec une dispersion en taille réduite.

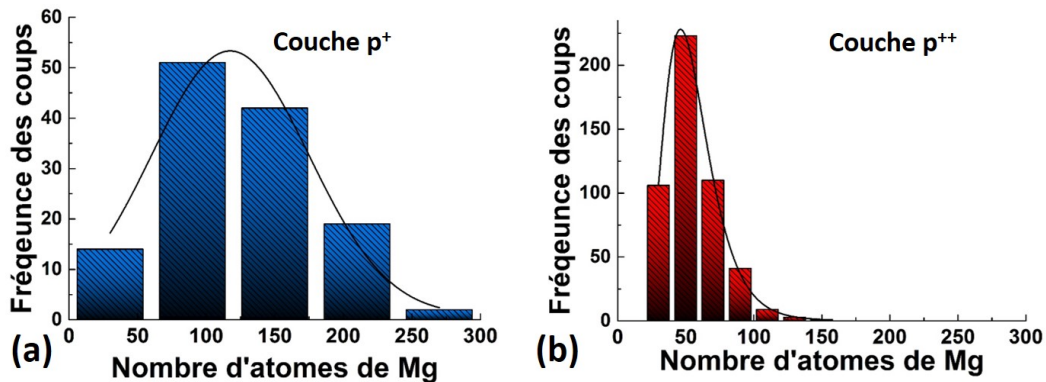


FIGURE 5.6 – Distribution de la fréquence du nombre d'atomes de Mg identifiés dans les précipités pour le dopage p^+ en (a) et le dopage p^{++} en (b).

5.3.3 Evolution du Mg potentiellement actif dans les couches dopées

L'un des principaux atouts de la sonde atomique est de réussir à identifier et analyser les précipités de dopants mais aussi de pouvoir mesurer la composition résiduelle en dehors de ces précipités. Cela est particulièrement intéressant car seuls les atomes de dopants en dehors des précipités, dans ce que nous appelons la matrice, sont considérés comme potentiellement actifs électriquement. Nous avons étudié des volumes contenant 20 millions d'atomes pris dans chaque couche dopée. La figure 5.7 montre l'évolution de la fraction de site y mesurée pour la matrice en dehors des précipités en rouge pour chacune des couches dopées en fonction de la concentration mesurée par SIMS. La valeur moyenne contenant la totalité des atomes, les précipités y compris, est représentée en bleu sur la même figure. Sur la courbe rouge on voit que c'est dans la couche p^- que y est la plus faible, de l'ordre de 0.15 %. Puis y augmente avec la concentration en Mg et atteint une valeur plateau d'environ 0.29 % pour les couches p^+ et p^{++} .

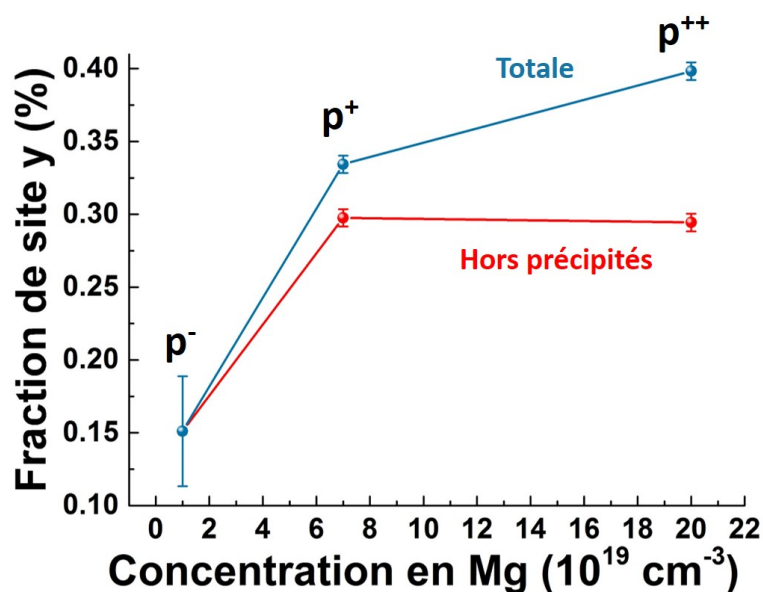


FIGURE 5.7 – Fraction de site y pour les trois concentrations en Mg mesurées par SIMS. En rouge pour la matrice seule ; en bleu pour la couche incluant matrice et précipités.

Nous observons ainsi deux effets :

1. $p^- \rightarrow p^+$: amélioration de la composition en Mg potentiellement actif malgré la formation de précipités.

5.4. Etude par holographie électronique hors axe optique

2. $p^+ \rightarrow p^{++}$: la forte densité de précipités ne permet pas d'augmenter le taux de Mg potentiellement actif dans la couche p^{++} , la rendant équivalente à celle obtenue pour une couche d'une concentration en Mg totale moins élevée.

5.4 Etude par holographie électronique hors axe optique

Les résultats sur la répartition spatiale des dopants obtenus par APT laissent prévoir que l'activité électrique devrait augmenter entre les couches p^- et p^+ puis saturer entre p^+ et p^{++} . Il est donc intéressant d'étudier la mesure directe de l'activité électrique du dopant par holographie électronique, incluant les effets de compensation, via la mesure du potentiel. L'étude par holographie a été réalisée sur le microscope FEI Titan Themis avec une tension d'accélération des électrons de 200 kV et une tension du biprisme de 150 V. Cela permet de former un hologramme d'une largeur d'environ 700 nm avec une interfrange de 3 nm, acquis sur une camera CCD de 2048×2048 pixels, permettant donc d'avoir une résolution spatiale de l'ordre de 9 nm. Nous avons acquis 30 hologrammes sur l'échantillon, suivis de 30 hologrammes dans le vide, avec un temps d'exposition de 8 s pour chaque hologramme.

5.4.1 Variations de l'épaisseur de la lame mince

Nous cherchons à mesurer un saut en potentiel entre des couches dopées de type p à différents taux de dopage qui sera donc a priori beaucoup plus petit que celui mesuré dans une jonction p-n (chapitre 3). Pour amplifier le signal le plus possible, nous avons préparé une lame mince par FIB d'une épaisseur importante. De cette façon, la phase mesurée sera plus élevée car elle est directement proportionnelle à l'épaisseur ($\phi = C_E \times V \times t$). Une mesure CBED effectuée localement au niveau des couches dopées (figure 5.8(a)) dans la direction cristallographique $[10\bar{1}0]$, comparée à une image simulée par JEMS pour trois épaisseurs cristallines (figure 5.8(b)), a permis de déterminer une épaisseur de lame de 500 ± 10 nm. Notons que cette épaisseur élevée a l'inconvénient de créer des effets de diffraction multiple. Pour les minimiser, l'échantillon a été incliné d'environ 2° par rapport à l'axe de zone $[10\bar{1}0]$. Un second moyen d'améliorer le signal est de sommer plusieurs hologrammes acquis dans l'échantillon. Nous avons acquis 30 hologrammes avec un temps d'exposition de 8 s pour chacun. De cette façon, la sensibilité est améliorée d'un

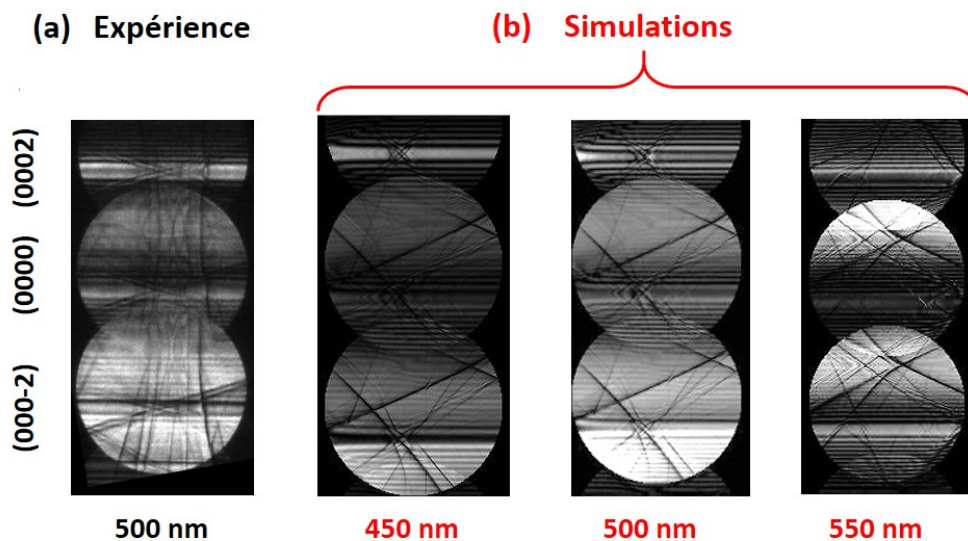


FIGURE 5.8 – Clichés CBED obtenus expérimentalement en (a) et par simulations JEMS pour trois épaisseurs cristallines en (b).

facteur de $1/\sqrt{30}$ par rapport à l’acquisition d’un seul hologramme. Afin de soustraire les distorsions relatives aux lentilles du microscope, 30 hologrammes sont également acquis dans le vide.

Pour évaluer la variation de l’épaisseur de la lame sur tout l’échantillon, nous avons utilisé l’image d’amplitude obtenue en holographie après la procédure de reconstruction (figure 5.9(a)). Un profil d’épaisseur en fonction de la profondeur, extrait de la zone d’intérêt marquée en jaune sur la figure 5.9(a), est représenté en vert sur la figure 5.9(b). Il montre une décroissance de 550 nm à 525 nm ce qui peut introduire une variation de la phase relative au MIP d’environ 3 rad. Après un ajustement polynômial de la courbe expérimentale (courbe rouge sur la figure 5.9(b)), la phase du MIP peut être soustraite à la phase mesurée [105]. Nous pouvons remarquer que les valeurs d’épaisseur mesurées ainsi sont en bon accord avec la mesure locale par CBED.

5.4.2 Étude du potentiel mesuré à température ambiante

L’image de phase issue de l’hologramme est présentée sur la figure 5.10(a). Une large zone de contraste légèrement plus sombre est observée entre deux autres zones de contraste légèrement plus clair. Cette large zone plus sombre correspond à l’ensemble des couches dopées à $2E20 \text{ cm}^{-3}$, $7E19 \text{ cm}^{-3}$ et $3E19 \text{ cm}^{-3}$, représentant une épaisseur totale de 900 nm. Un profil de potentiel en fonction de la profondeur correspondant à la zone

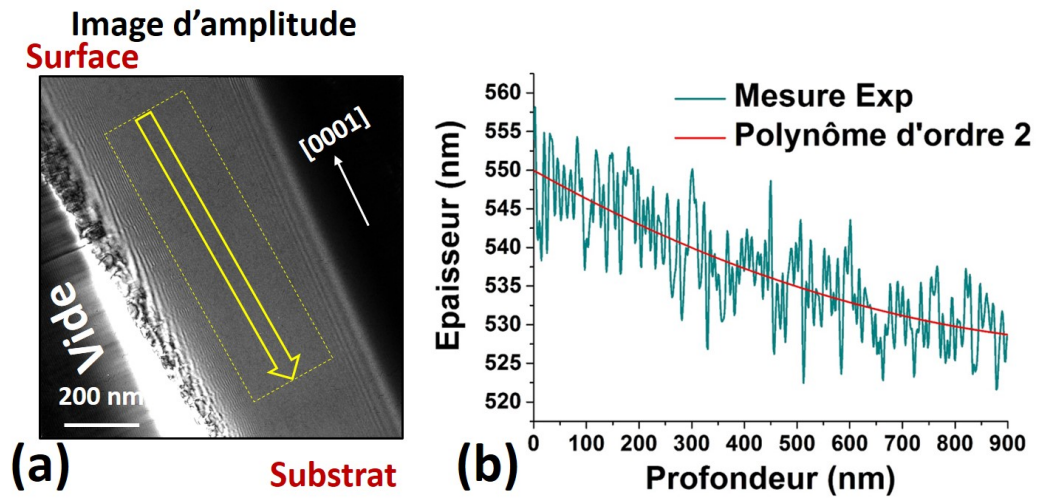


FIGURE 5.9 – (a) Image d'amplitude de l'échantillon à température ambiante. (b) Profil d'épaisseur mesuré au travers de la zone d'intérêt en vert avec un ajustement polynômial en rouge.

d'intérêt représenté en rouge sur l'image de phase 5.10(a), est donné sur la figure 5.10(b) avec un zoom sur la figure 5.10(c).

Il montre que :

- Le potentiel décroît depuis la surface (couche NID) en direction des couches dopées, où il est minimal. Il croît ensuite en direction du substrat à travers une couche NID.
- Un premier saut en potentiel de 0.05 ± 0.01 V met en évidence la transition entre la couche dopée à $1.5E19 \text{ cm}^{-3}$ et la couche dopée à $2E20 \text{ cm}^{-3}$ (jonction p^-p^{++}). Cette dernière présente le niveau de potentiel le plus bas (voir agrandissement sur la figure 5.10(c)).
- Un second saut en potentiel, plus faible, d'environ 0.02 ± 0.01 V, correspond à la jonction entre la couche à $2E20 \text{ cm}^{-3}$ et celle à $7E19 \text{ cm}^{-3}$ (jonction $p^{++}-p^+$).
- Aucun saut en potentiel n'est mis en évidence entre les couches à $7E19 \text{ cm}^{-3}$ et à $3E19 \text{ cm}^{-3}$.
- Une petite variation du potentiel est observée vers 1050 nm que nous associons à un artefact dû à une impureté ou à un re-dépôt car aucune autre couche dopée ne se trouve à cette profondeur. Elle est ensuite suivie d'une transition vers la couche NID en direction du substrat vers 1200 nm.

Ces observations mettent en évidence des sauts en potentiel entre les différentes couches. Les couches NID sont intrinsèquement dopées de type n, nous pouvons alors

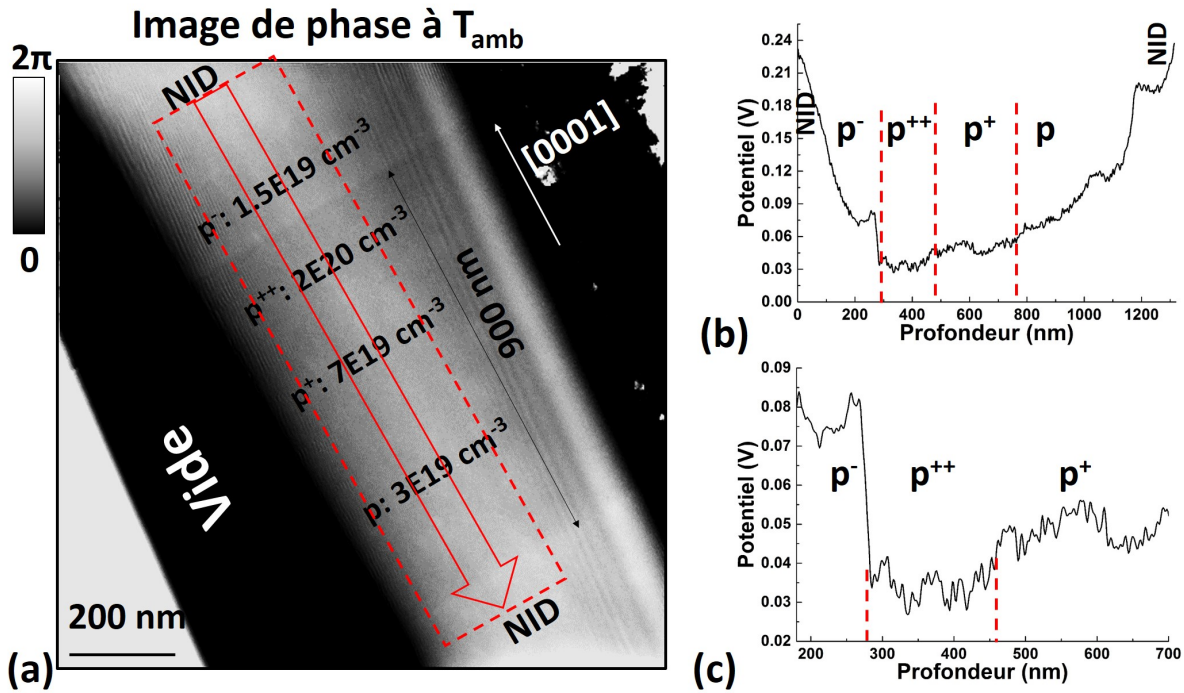


FIGURE 5.10 – (a) Image de phase de la zone d’intérêt à température ambiante. (b) Profil de potentiel associé avec un zoom mettant en évidence les sauts en potentiel en (c).

considérer qu’elles forment une jonction p-n avec les couches dopées de type p. La concentration d’électrons dans la couche NID est faible et induit une large zone de déplétion à l’interface de ces jonctions ce qui explique la décroissance non abrupte entre zones NID et p sur la courbe de potentiel (cf. figure 5.10(b)). La figure 5.10(c) montre une augmentation de l’activité électrique avec celle de la concentration en Mg malgré la formation de PIDs, en accord avec les observations APT pour les couches p⁻ et p⁺⁺. On note aussi un niveau de potentiel légèrement plus bas pour un dopage de 2E20 cm⁻³ que pour 7E19 cm⁻³, malgré l’importante densité de PIDs qui s’y trouve. Cela est sensiblement différent du résultat obtenu par APT qui montrait un niveau constant de fraction de site y pour ces deux concentrations.

Afin de vérifier que la différence de potentiel mesurée par holographie ne provienne pas d’une variation du MIP, nous avons calculé sa valeur pour les trois concentrations en Mg mesurées par SIMS à partir de l’équation (3.6). En sachant que le facteur de diffusion atomique de Mg vaut 5.17 Å [101], le MIP vaut 19.5 V dans les trois cas, comme pour du GaN non dopé, ce qui signifie que la différence de potentiel mesurée est purement liée à l’activité électrique du dopage.

5.4.3 Etude du potentiel électrostatique à haute température *in-situ* dans le TEM

Comme dans le cas de la jonction p-n (chapitre 3), nous avons ensuite effectué des mesures *in-situ* à haute température pour augmenter le nombre d'atomes de dopants ionisés afin de réduire les effets de la couche inactive et d'améliorer le signal de mesure en holographie.

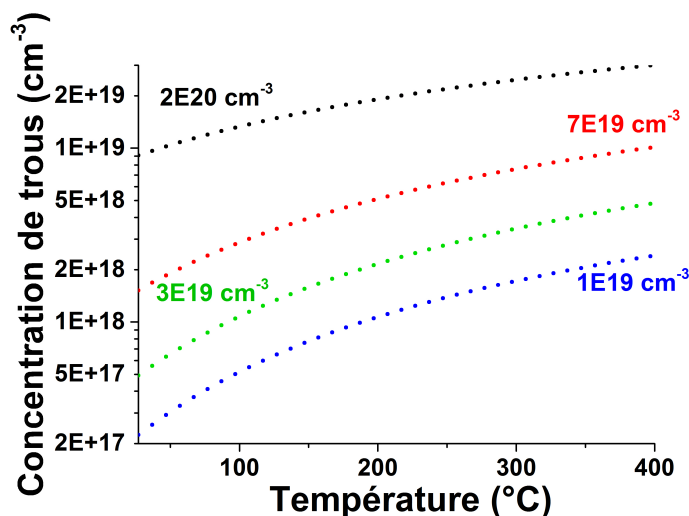


FIGURE 5.11 – Concentration de trous générés pour différentes concentrations en Mg en fonction de la température.

La figure 5.11 montre la variation de la concentration de trous calculée à partir de l'équation de la neutralité des charges (1.3 dans le chapitre 1), en fonction de la température, pour les quatre concentrations en Mg que comporte notre structure. Cette variation est approximative car nous estimons que $N_A = [\text{Mg}]_{SIMS}$ sans prendre en compte les effets de compensation mais elle fournit néanmoins une estimation globale de la variation. Les différentes énergies d'ionisation pour chaque concentration en Mg ont été prises en compte. Pour une température de 400 °C, le taux d'ionisation théorique est alors de 15 % pour le plus fort dopage et de 24 % pour le plus faible comparé à respectivement 4.5 % et 2.2 % à l'ambiante. Ces valeurs laissent espérer une amélioration notable et suffisante du signal expérimental. L'étude a de ce fait été effectuée *in-situ* à 400 °C en utilisant le porte-objet chauffant de Gatan.

L'image de phase correspondante est présentée sur la figure 5.12(a) et montre des différences de contraste beaucoup plus marquées au sein des couches dopées et NID qu'à température ambiante (figure 5.10). Le profil de potentiel tracé au travers de la zone

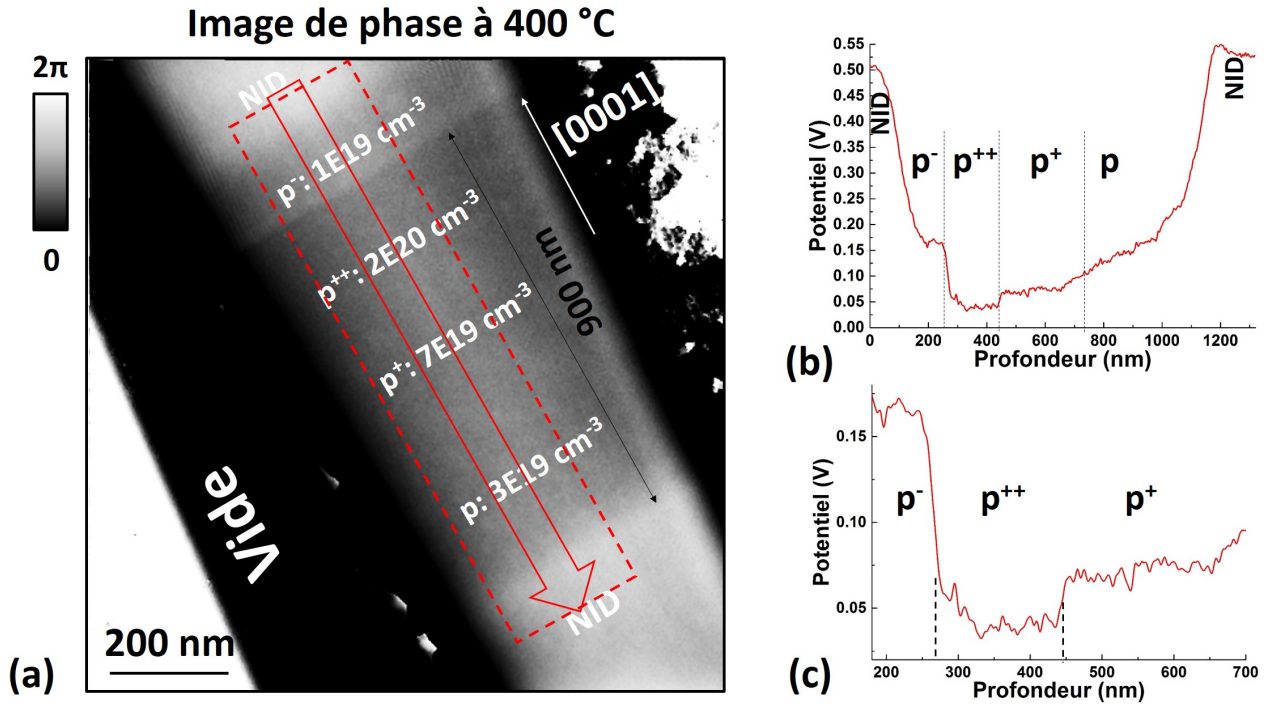


FIGURE 5.12 – (a) Image de phase à 400 °C de la zone d'intérêt. (b) Profil de potentiel associé avec un zoom mettant en évidence les sauts en potentiel en (c).

d'intérêt schématisée en rouge est représenté sur la figure 5.12(b). Les observations sont les mêmes qu'à température ambiante mais avec des sauts en potentiel entre les couches plus élevés. Comme le montre l'agrandissement de cette région sur la figure 5.12(c), le signal mesuré est nettement amélioré et la couche p⁺⁺ présente clairement un potentiel minimal. Nous mesurons 0.13 ± 0.01 V pour la jonction p⁻-p⁺⁺ et 0.05 ± 0.01 V pour la jonction p⁺⁺-p⁺. De ce fait, les couches p⁻ et p⁺ présentent une différence de 0.07 V. Par ailleurs, on constate qu'aucun saut n'est observé à la jonction p⁺-p. Cela peut s'expliquer par une différence entre les niveaux de potentiel très faible, mais aussi par le fait que le potentiel croît en direction de la couche NID avec une large zone de déplétion.

En conclusion, les mesures par holographie, en particulier à 400 °C, mettent en évidence une augmentation de la concentration en porteurs avec l'accroissement de la concentration nominale en Mg.

5.4. Etude par holographie électronique hors axe optique

5.4.4 Simulations du potentiel électrostatique à 400 °C

Nous avons simulé le potentiel électrostatique pour un empilement de couches correspondant à notre échantillon en utilisant le logiciel Nextnano³. De la même manière que dans les chapitres précédents, nous prenons en compte des effets de charges sur les surfaces amincies. Leur énergie est supposée constante dans l'épaisseur chargée et nous l'avons fixée à 1.7 eV (annexe C). De plus, nous avons ajouté une couche endommagée par FIB de 40 nm sur chaque face amincie où le dopage est inactif électriquement. Les sauts en potentiel expérimentaux étant mieux résolus à 400 °C, nous avons effectué les simulations pour cette température, avec un dopage résiduel de type n supposé égal à $1E17 \text{ cm}^{-3}$ dans l'ensemble des couches [32]. La concentration en Mg actif électriquement, i.e. la concentration en accepteurs N_A , n'est pas connue dans les différentes couches dopées car le taux de compensation n'est pas connu. Cependant, nous avons utilisé la couche p^{++} comme référence où nous avons supposé arbitrairement que la concentration en accepteurs N_A est égale à $6E19 \text{ cm}^{-3}$, valeur inférieure à elle du SIMS égale à $2E20 \text{ cm}^{-3}$ car nous avons considéré les différents effets de compensation dont le pourcentage est inconnu. Nous avons ensuite varié uniquement le paramètre N_A de manière itérative dans chacune des autres couches dopées afin de reproduire au mieux le profil expérimental via les simulations.

Concentration nominale en Mg (cm^{-3})(SIMS)	1.5E19	2E20	7E19
Concentration finale en N_A (cm^{-3}) (Simulations)	8E18	6E19	3E19

Tableau 5.1 – Valeurs des compositions finales en accepteurs N_A obtenues pour chaque concentration en Mg.

La figure 5.13(a) montre la distribution en 2D du potentiel simulé dans la lame pour les valeurs de N_A qui reproduisent au mieux les valeurs expérimentales. Des courbures du potentiel ont lieu à l'approche des surfaces au sein d'une étroite zone de déplétion. Il s'agit des effets de la couche inactive qui est moins importante que pour les études précédentes car la lame est relativement épaisse et la concentration en accepteurs est plus élevée. Au sein des couches NID, une zone de déplétion est visible en raison des interfaces avec les couches dopées. Par ailleurs, une large zone au centre de la lame présente un potentiel minimal et correspond aux couches actives de type p.

La figure 5.13(b) montre en bleu le profil simulé et projeté sur la lame mince, superposé au profil expérimental en rouge. On constate un bon accord entre les deux courbes. Le profil simulé met en évidence les différents niveaux correspondant aux différentes couches dopées. L'augmentation du potentiel en direction des couches NID

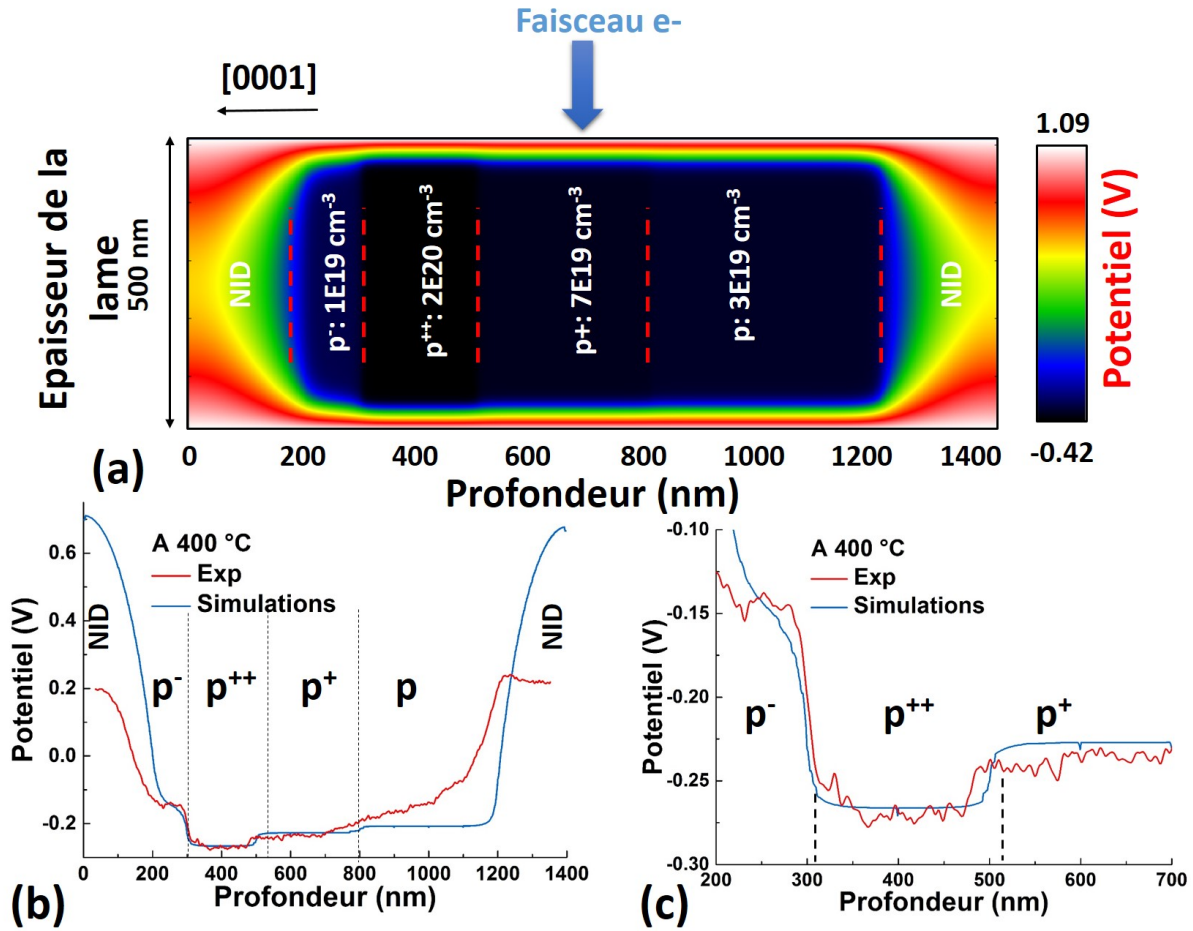


FIGURE 5.13 – (a) Simulation en 2D de la distribution du potentiel au sein d’une lame préparée par FIB. (b) Profils de potentiel simulé et projeté sur l’épaisseur de la lame (bleu) et expérimental (rouge). (c) Zoom sur les sauts en potentiel au travers de deux jonctions p^- - p^{++} et p^{++} - p^+ .

au sein d’une zone de déplétion est également visible, correspondant à une jonction p-n à faible concentration d’électrons dans la couche n, ici NID. Un agrandissement sur les deux jonctions d’intérêt, p^- - p^{++} et p^{++} - p^+ , est montré sur la figure 5.13(c). Les sauts en potentiel simulés valent respectivement 0.11 V et 0.05 V en bon accord avec la mesure expérimentale. Grâce à l’épaisseur importante de la lame mince, la couche inactive est minimisée et varie très peu entre les différentes concentrations. De ce fait, les sauts en potentiel obtenus peuvent être considérés comme représentatifs de l’activité électrique des dopants, ce qui n’était pas le cas pour l’échantillon étudié au chapitre 4. Le choix d’une concentration d’accepteurs de départ de $6E19 \text{ cm}^{-3}$ pour la couche p^{++} est arbitraire mais il a permis d’estimer l’écart en N_A avec les autres couches. Une valeur différente de départ

5.5. Discussion et conclusions

n'aurait pas beaucoup changé dans l'absolu les tendances obtenues dans les simulations, les valeurs auraient simplement été décalées mais avec les mêmes écarts entre elles.

5.5 Discussion et conclusions

La corrélation entre les mesures de sonde atomique tomographie et les mesures d'holographie électronique a permis de déterminer la relation directe entre la distribution chimique et l'activité électrique de dopants Mg dans du GaN, en fonction de la concentration nominale en Mg incorporé lors de la croissance.

Notre étude par APT a mis en évidence la très forte densité de précipités riches en Mg pour les forts dopages, en accord avec la caractérisation structurale par imagerie STEM-HAADF et les diverses études retrouvées dans la littérature [33][34][37][85]. Cet effet diminue considérablement la concentration du Mg potentiellement actif qui tend vers une saturation. Basé sur ces résultats, et en ne prenant pas en compte d'autres effets de compensation, les deux plus fortes concentrations nominales en Mg devraient générer une activité de type p similaires, mais plus importante que pour la concentration nominale de $1.5E19 \text{ cm}^{-3}$.

Ce comportement général attendu est corroboré par les résultats obtenus par holographie électronique, qui ont en effet révélé une augmentation de l'activité électrique pour des concentrations en Mg croissantes. Mais à la différence de ce qui était attendu par APT, ils ont montré que c'est la couche à plus forte concentration nominale de Mg, contenant une très forte densité de précipités ($2E20 \text{ cm}^{-3}$), qui présente la plus grande activité électrique. À ce niveau, il faut noter que la barre d'incertitude estimée en APT est seulement statistique et ne prend pas en compte certains artefacts intrinsèques à la technique et à l'évaporation à bas champ tels que les multi-coups sur le détecteur, l'évaporation de molécules neutres, les effets de diffusion des atomes en surface de la pointe et d'absorption plus importants à haute énergie laser. On peut donc conclure que l'APT et holographie sont en bon accord, aux incertitudes de mesure près.

Par ailleurs, le comportement obtenu par holographie est en accord avec l'augmentation théorique de la concentration de porteurs en fonction de la concentration nominale du dopant tirée de l'étude de Leroux et al. [33] et représentée en traits pleins noirs sur la figure 5.14. Sur la même figure nous avons ajouté en triangles verts les résultats issus d'une étude récente de Iida et al. [52]. Nous avons aussi ajouté sur la figure la concentration de trous attendue pour les concentrations nominales en Mg venant

Chapitre 5. Influence de la concentration nominale en Mg sur la répartition spatiale des dopants et sur leur activité électrique

nos mesures, en sphères bleues. Ces valeurs ont été calculées à partir de l'équation de la neutralité des charges avec des valeurs de N_A utilisées dans nos simulations à température ambiante (tableau 5.1). On voit que nos résultats sont en accord avec la courbe théorique de la figure 5.14, extrapolée vers les plus fortes concentrations (pointillés), mais qu'ils s'écartent des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature.

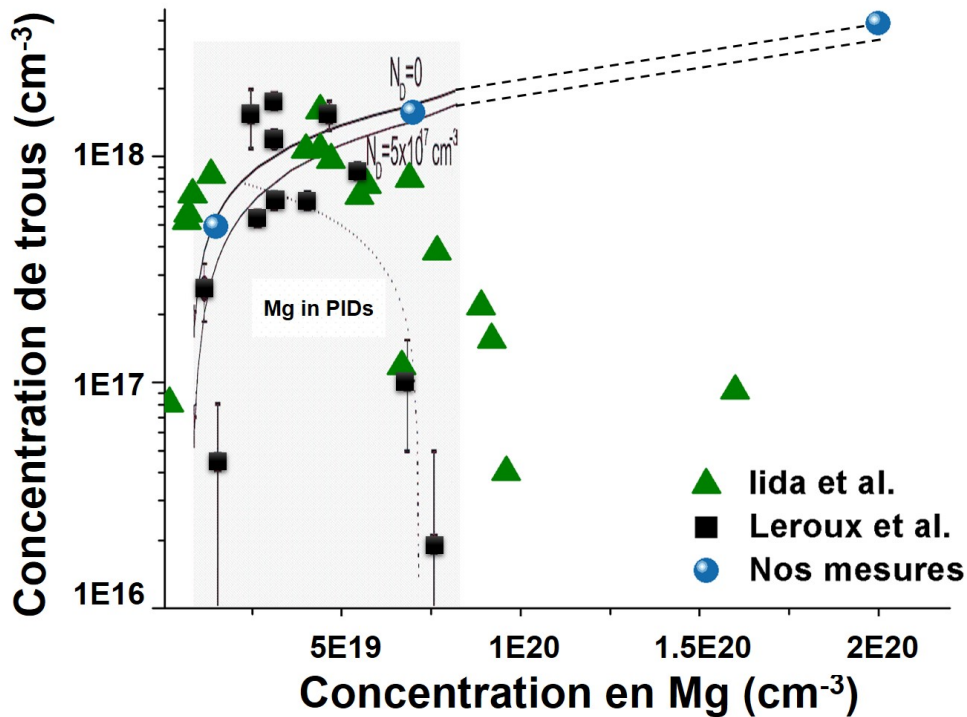


FIGURE 5.14 – Concentration de trous en fonction de la concentration en Mg dans GaN élaboré par MOCVD selon des mesures par effet Hall (carrés noirs) et courbe théorique en traits pleins (avec ou sans dopage résiduel) par Leroux et al. [33] ; mesures expérimentales par Lida et al. en triangles noirs [52]. Valeurs attendues à partir de nos mesures représentées par des sphères bleues.

Pour des concentrations égales à celles de notre structure, ces mesures montrent en effet une décroissance drastique de la concentration de trous au-delà de la concentration Mg seuil de $3E19 \text{ cm}^3$. À ce stade il faut souligner qu'une différence notable entre notre étude et les précédentes tient au fait que dans notre cas tous les points de mesure sont issus du même échantillon, analysé dans les mêmes conditions. Comme nous l'avons écrit dans le chapitre 1, cette chute a été attribuée à l'augmentation de la densité de PIDs ou à l'abondance de complexes du type MgV_N . Dans la mesure où malgré l'augmentation des PIDs, nous avons observé une amélioration de l'activité électrique, il semblerait donc que

5.5. Discussion et conclusions

la réduction du nombre de dopants Mg actifs soit plutôt liée à la formation de complexes du type MgV_N . Cependant, des calculs par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) prédisent une augmentation du nombre de lacunes d'azote avec le dopage [133]. Ainsi la formation de complexes MgV_N devrait théoriquement aussi induire une diminution de l'activité électrique. On peut supposer que dans le cas de notre échantillon, le nombre de complexes MgV_N soit faible et qu'il faudrait atteindre de plus fortes concentrations en Mg pour observer la décroissance du nombre de porteurs.

Ce chapitre a mis en évidence combien la corrélation entre plusieurs techniques de caractérisation est importante et permet de rendre compte des limitations de chaque technique en apportant des informations complémentaires sur les problématiques liées au matériau étudié. Pour aller plus loin dans l'interprétation de nos résultats, il faudrait envisager des études complémentaires sur ce même échantillon telles que la mesure directe des porteurs générés par courants induits par faisceau d'électrons (EBIC pour electron beam induced current) pour confirmer ou non nos mesures par holographie.

Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur l'étude du dopage p dans des nanostructures GaN, le but étant de relier la distribution spatiale des dopants Mg à leur activité électrique. En effet, plusieurs études avaient montré que pour des échantillons élaborés par MOCVD, au-delà d'une concentration nominale de l'ordre de $3E19 \text{ cm}^{-3}$, les atomes de Mg n'étaient plus répartis de façon homogène dans GaN. Ce phénomène pourrait être, en partie au moins, à l'origine de la brutale décroissance de la densité de porteurs dans les nanostructures de GaN. Pour atteindre cet objectif, nous avons corrélié deux méthodes d'analyse complémentaires, qui sont la sonde atomique tomographique et l'holographie électronique.

En effet, la sonde atomique tomographique permet d'obtenir la distribution chimique en 3D des atomes d'un échantillon, alors que l'holographie donne accès au potentiel électrostatique associé aux dopants actifs électriquement. Ces deux techniques d'analyse paraissaient bien adaptées à la problématique posée. Néanmoins, il faut souligner qu'assez peu de résultats existaient sur la mesure du dopage Mg dans GaN par ces techniques, en particulier pour l'holographie électronique. Cela nous a obligé à optimiser la préparation des échantillons et les conditions expérimentales de mesure. Également, l'identification et la minimisation des artefacts de mesures et intrinsèques au matériau a permis d'évaluer les limitations de chaque technique. Cette partie du travail correspond à une facette "technique - méthodologie" de la thèse. Par ailleurs, nous avons choisi d'étudier trois nanostructures à base de GaN élaborées par MOCVD : une jonction p-n qui est la brique de base des dispositifs optoélectroniques et deux échantillons comportant plusieurs couches dopées p pour lesquelles la température de croissance ou la concentration nominale en Mg variait. Cette partie constitue une facette "matériau" de la thèse.

Evaporation du GaN dopé Mg par APT

On sait que l'évaporation de nitrures en APT est complexe et très dépendante du champ électrique et de l'énergie laser, ce qui biaise la mesure des compositions. Dans notre cas, nous avons dû optimiser les conditions d'évaporation pour des structures épaisses de GaN comportant un empilement de couches d'intérêt de $\sim 1 \mu\text{m}$. Nous avons montré que des conditions de bas champ (correspondant à un ratio $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+ \leq 0.1$) et de haute énergie laser sont nécessaires. Cela permet non seulement de démarrer l'évaporation à

une faible tension électrique mais aussi de limiter l'effet de pôle en surface en rendant le champ électrique plus homogène. De plus, le rapport signal sur bruit est optimisé. En pratique nous avons travaillé à 2 nJ d'énergie laser et avec un rapport $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+ \leq 0.05$. Néanmoins ces conditions favorisent la formation d'ions moléculaires, les effets de diffusion en surface et l'évaporation de l'azote sous forme d'ions neutres. De ce fait, le rapport III/V est toujours > 1 dans ces conditions d'évaporation. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons choisi d'estimer la concentration en Mg en tant que fraction de site III, $y = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ga})$, en supposant qu'il se place en substitution de Ga. Cela a déjà été rapporté dans le cas de composés nitrures ternaires AlGaN [72]. À condition que le rapport $\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^+$ soit maintenu constant durant l'analyse, la valeur relative de y sur des couches successives permet ainsi d'obtenir une mesure fiable de la variation du dopage chimique. Cette méthode atteint cependant sa limite dans le cas d'un matériau inhomogène où tous les atomes considérés ne sont pas sur le même type de site cristallographique. Nous avons ainsi expliqué les différences entre valeurs relatives, sur des couches successives, des concentrations SIMS et des concentrations globales obtenues par APT. Dans le cas de matériau non homogène en composition, nous avons montré que la grande force de l'APT vient de la possibilité, lors du traitement des données, d'identifier les précipités grâce à un algorithme basé sur la distance aux premiers voisins, de caractériser leur taille et leur densité, puis de les enlever du volume considéré de façon à avoir accès à la composition de la matrice, et donc à la concentration en atomes de Mg potentiellement actifs électriquement. Le caractère tridimensionnel de l'APT a permis de détecter des précipités plus petits que ceux qui sont vu par TEM et donc de mieux les prendre en compte, même si la résolution spatiale de l'APT est moins bonne.

Mesure du potentiel induit par le dopant Mg dans GaN par holographie électronique

La faible énergie d'ionisation du dopant Mg dans GaN rend son activité électrique faible. Par conséquent, le signal de phase mesuré par holographie, lié au dopage de GaN, sera faible. Nous avons montré qu'il était possible de gagner en sensibilité de mesure en sommant n hologrammes. Par ailleurs, les endommagements causés par le FIB, la présence d'effets de charges en surface et l'action du faisceau d'électrons sur l'échantillon, englobés sous le terme d'artefacts, ont aussi une contribution à la valeur du potentiel mesuré, mais qui n'est pas connue. Pour pouvoir déduire l'activité électrique des dopants dans les différentes couches de nos échantillons nous nous sommes donc attachés à d'une part augmenter la fraction du signal lié aux dopants et d'autre part comprendre et minimiser

Conclusions et perspectives

les artefacts, par ailleurs inévitables.

Pour ce qui est des "artefacts", nous avons pu mesurer pour la première fois l'épaisseur de la couche inactive électriquement sur une lame mince de GaN préparée par FIB. Cette couche résulte à la fois de la couche endommagée par la préparation FIB et des effets de charges en surface. Son épaisseur est liée aux conditions expérimentales mais aussi aux caractéristiques propres du matériau : d'une part une préparation FIB à faible tension d'accélération des ions et une faible intensité du faisceau d'électrons en TEM permet de la réduire ; d'autre part, grâce à des simulations numériques du potentiel électrostatique via le logiciel Nextnano³, nous avons montré que l'épaisseur de cette couche inactive diminue lorsque la concentration en porteurs augmente. Dans le cas d'une jonction p-n de GaN, avec des concentrations en Mg de $1\text{E}20\text{ cm}^{-3}$ et en Si de $5\text{E}18\text{ cm}^{-3}$, et avec des conditions expérimentales optimisées, une valeur de l'ordre de 35 nm a été déterminée pour l'épaisseur de la couche inactive. C'est une valeur du même ordre de grandeur que les valeurs de 80 nm et 25 nm rapportées pour respectivement GaAs et Si [112]. Nous avons aussi montré que contrairement aux cas de GaAs et de Si, un recuit de l'échantillon jusqu'à 600 °C ne permettait pas de réduire cette couche inactive en réparant les défauts ponctuels et en réactivant les dopants piégés (annexe D). Par contre, augmenter l'épaisseur de la lame mince permet de réduire la contribution relative de la couche inactive aux sauts de potentiel.

Nous avons montré que dans le cas de GaN dopé Mg, une mesure *in-situ* à haute température (400 °C - 600 °C) avec un porte-objet chauffant permettait une augmentation importante de l'amplitude des sauts de potentiel grâce à l'augmentation de l'ionisation des dopants actifs et donc de la concentration en porteurs. Cela nous a permis de mieux visualiser et de mesurer les sauts de phase entre couches de dopages différents. Par ailleurs nous avons vu qu'augmenter la concentration en porteurs permettait de réduire la couche inactive.

En conclusion, notre étude a montré que les analyses par holographie de nanostructures GaN étaient optimisées pour des échantillons préparés à basse tension dans le FIB, sous forme de lame mince d'environ 500 nm, en travaillant avec un faisceau d'électron de faible intensité et à haute température, et en sommant plusieurs dizaines d'hologrammes.

Malgré l'optimisation des mesures, notre travail a clairement mis en évidence que les sauts de potentiel mesurés par holographie sur GaN ne pouvaient pas être directement associés à des valeurs quantitatives de la concentration de porteurs. Seule la comparaison

entre mesures expérimentales et simulations numériques nous a permis d'obtenir des estimations de concentrations en accepteurs fiables dans le cas où les artefacts étaient minimisés et bien pris en compte (chapitre 5). Les résultats sont d'autant meilleurs que les écarts entre concentration de porteurs des couches adjacentes sont faibles. Analyser des échantillons contenant une plus large gamme de concentration de dopants et à différentes températures d'analyse permettrait d'avoir plus de valeurs expérimentales pour affiner les simulations et mieux voir l'effet des différentes contributions. Dans le cas de la jonction p-n, d'autres effets non clairement identifiés sont probablement présents qui n'ont pas permis de retrouver les mesures expérimentales par simulations. Il pourrait s'agir de courants générés au niveau de la jonction et qui agiraient en tant que polarisation directe [122].

Influence des conditions de croissance sur les propriétés du dopage Mg dans GaN

Nous avons corrélé APT et holographie électronique pour étudier l'influence sur la concentration en porteurs, d'une part de la température de croissance en MOCVD, d'autre part de la concentration nominale en dopants dans deux nanostructures dédiées de GaN. Grâce à l'APT, nous avons pu confirmer l'existence de précipités riches en Mg que nous avons attribués aux PIDs vus par TEM, dès la température de 970 °C et/ou une concentration nominale d'environ $4E19 \text{ cm}^{-3}$. Leur densité (respectivement taille) augmente (respectivement diminue) avec la concentration nominale et diminue (respectivement augmente) avec la température de croissance.

Dans la matrice, en dehors des PIDs, la concentration chimique des dopants diminue en tendant vers une saturation lorsque la température de croissance augmente. Elle augmente puis sature lorsque la concentration nominale augmente. Ces dopants sont considérés comme potentiellement actifs et on s'attend donc à observer par holographie une variation de l'activité électrique en accord avec ce comportement, si les PIDs sont la seule source de compensation. Or, de son côté, l'holographie électronique appuyée par des simulations numériques a montré que la concentration en porteurs diminuait de façon continue lorsque la température de croissance augmente et augmentait continûment avec la concentration nominale, même pour des valeurs atteignant $2E20 \text{ cm}^{-3}$.

La comparaison des résultats issus de l'APT et de l'holographie indique donc que les PIDs n'auraient pas de rôle prépondérant pour expliquer la variation du taux de porteurs en fonction de la concentration nominale. La formation de lacunes d'azote, V_N , et des complexes à base de cette lacune, qui ont aussi été évoqués dans la littérature,

Conclusions et perspectives

seraient des facteurs de compensation plus importants que les PIDs. Si on se base sur des calculs de DFT par Neugebauer et al. [134], l'abondance de ces lacunes devrait augmenter avec la température de croissance et la concentration. Ce comportement est en accord avec ce que nous avons observé au chapitre 4 sur l'échantillon élaboré à différentes températures de croissance. Par contre l'existence de ces lacunes ne permet pas d'expliquer nos résultats du chapitre 5. Par ailleurs, l'holographie a montré pour la première fois que c'était pour la concentration nominale la plus élevée en Mg, de $2E20 \text{ cm}^{-3}$, que l'activité électrique était la plus élevée. Ce résultat va à l'encontre de ce qui a été publié jusqu'à maintenant montrant une décroissance drastique des trous au-delà d'une concentration nominale de Mg de $3E19 \text{ cm}^{-3}$. Nous pouvons supposer que la décroissance soit repoussée à des concentrations nominales plus élevées dans notre cas. D'une part, il serait bon de reproduire ces mesures sur de nouveaux échantillons et d'autre part des études complémentaires avec des techniques plus quantitatives telles que l'EBIC ou les mesures C(V) doivent être envisagées sur les mêmes échantillons pour conforter ou non les analyses issues de l'holographie.

Perspectives

Ce travail de thèse, a mis en évidence l'intérêt du couplage APT/holographie pour la compréhension du dopage p dans des nanostructures, et pourrait être poursuivi dans deux directions.

D'une part, pour aller vers des mesures plus quantitatives, que ce soit en APT ou en holographie, il nous paraît important de poursuivre un travail à caractère fondamental sur des échantillons dont la structure sera optimisée : l'épaisseur des couches successives doit être adaptée pour pouvoir évaporer en APT dans des conditions telles que la stœchiométrie III/V soit respectée sachant que l'épaisseur totale de l'échantillon ne devrait pas dépasser environ 300 - 400 nm incluant une couche de protection. Il faudrait que la différence de dopage entre couches successives soit faible et donc éviter les couches NID entre deux couches dopées. Il serait également souhaitable de limiter l'incorporation non désirée du Mg dans les couches supérieures liée à l'effet surfactant en stoppant temporairement la croissance entre deux couches pour évacuer le Mg resté en surface. Concernant l'holographie, il serait possible d'évacuer les charges de surface en polarisant *in-situ* l'échantillon. Ceci a déjà été rapporté dans le cas de jonctions GaAs [112] et de nanofils [135]. Mais dans ce cas, les expériences devront se faire à température ambiante.

D'autre part, la méthodologie développée au cours de la thèse est un outil unique

qui pourrait permettre des avancées significatives pour la compréhension du dopage dans différents dispositifs à base de nitrures. On peut penser au domaine de l'électronique de puissance pour lequel le dopage par implantation suivi de recuits à hautes températures est actuellement étudié (thèse de A. Lardeau-Falcy [136]). Il serait également intéressant d'étendre notre travail à l'étude des dopants dans des nanofils utilisés pour les LEDs, géométrie pour laquelle la distribution spatiale et la concentration des dopants peut s'écarter notablement de ce qui existe pour les couches 2D [81, 137]. Cette géométrie nécessitera cependant une adaptation des mesures expérimentales : complexité accrue en APT pour le montage de l'échantillon sur la pointe support et pour la prise en compte des effets de pôle cristallographique ; pas d'endommagement lié au FIB en holographie mais selon le diamètre du nanofil et la concentration en porteurs, les effets de charges pourront être importants. Enfin, les recherches sur les nitrures s'orientent de plus en plus vers le domaine de l'UV lointain accessible grâce aux alliages ternaires AlGa_N pour lesquels le dopage p est encore plus problématique que pour Ga_N du fait de l'augmentation de l'énergie d'ionisation avec le contenu en Al. Ceci sera un nouveau challenge pour l'holographie. Des études d'AlGa_N par APT ont déjà été rapportées [72] mais il faudra voir si les conditions d'évaporation employées sont adaptées à la mesure de dopants.

Annexes

Les annexes ajoutées à cette thèse comportent un récapitulatif des principaux échantillons analysés et présentés dans ce manuscrit. Ces échantillons ont entièrement été préparés par faisceaux d'ions focalisés (FIB) (annexe A). Une brève description sera de ce fait effectuée sur l'effet de l'implantation ionique des ions Ga^+ dans GaN à l'aide de simulations (annexe B). Nous ajoutons en annexe C une discussion sur l'effet des charges qui ont lieu au niveau d'une lame mince préparée par FIB. Enfin, nous présentons une étude par holographie électronique de l'effet du recuit sur une lame mince contenant une jonction p-n GaN.

A Caractéristiques des échantillons étudiés durant la thèse

L'ensemble des structures étudiées et présentées dans ce manuscrit est résumé dans le tableau ci-dessous en précisant leur type de croissance et le type d'analyse effectuée sur chacune. Les échantillons ont été fournis par nos collaborateurs du CRHEA : Julien Brault, Philippe de Mierry et Philippe Vennéguès ; du CEA-LETI : Amélie Dussaigne.

Tableau 2 – Récapitulatif des structures étudiées durant la thèse

Echantillons	Structure	Croissance	Provenance	Analyses	Objectifs
#1 (Chap. 2)	p-GaN : $1.3E20\text{cm}^{-3}$ Substrat : Saphir	MBE	CRHEA J. Brault	SIMS APT	Calibrations d'un p-GaN par APT.
#2 (Chap. 3)	Jonction p-n de GaN p-GaN : $1E20\text{ cm}^{-3}$ n-GaN $5E18\text{ cm}^{-3}$ Substrat : GaN	MOCVD	CEA LETI A. Dussaigne	SIMS STEM APT Holographie	Calibrations en holographie et mise en évidence de la jonction par APT.
#3 (Chap. 4)	Séries de p-GaN/GaN NID à différentes $T_{\text{croissance}}$ p-GaN : $4.2E19\text{ cm}^{-3}$ Substrat : Saphir	MOCVD	CRHEA P. De Mierry P. Vennégués	SIMS HR-STEM APT Holographie	Impact de la température de croissance sur la distribution spatiale du Mg et son activité électrique.
#4 (Chap. 5)	Empilement de p-GaN $2E20\text{ cm}^{-3}$ $7E19\text{ cm}^{-3}$ $3E19\text{ cm}^{-3}$ Substrat GaN	MOCVD	CEA LETI A. Dussaigne	SIMS STEM APT Holographie	Impact de la concentration de Mg sur la distribution spatiale et les propriétés électriques du dopant.

B Simulations de l'implantation ionique lors d'une préparation FIB

La gravure sous faisceau d'ions génère une couche endommagée et amorphe sous la surface de l'échantillon où des défauts ponctuels se forment. Le taux d'endommagement dépend principalement de la tension d'accélération des ions de Ga^+ . Une estimation de son ampleur est obtenue à l'aide de simulations Monte Carlo implémentées dans le logiciel SRIM-2013.00 (SRIM pour stopping and range of ions in matter) [138].

À titre de simplification, nous allons simuler le cas d'une incidence des ions perpendiculaire à la surface de l'échantillon d'un GaN non dopé, d'une épaisseur de 50 nm et d'une densité de 6.15 g.cm^{-3} . Expérimentalement, trois tensions d'accélération sont utilisées : 30 kV, 16 kV et 2 kV en considérant l'incidence de 100000 ions de Ga^+ pour chaque cas. Les figure 15(a), 15(b) et 15(c) représentent la trajectoire des ions implantés dans le GaN pour les trois tensions. Une cascade de collision se produit sur différentes gammes de distances dans des directions latérales et axiales [65]. Nous pouvons distinguer aisément que la poire d'interaction devient moins importante à basse tension. En effet, les distances d'implantation dans les directions axiales et latérales, R_p et R_r , passent respectivement de 35 nm et 14 nm à 5 nm et 2.4 nm pour les énergies 30 kV et 2 kV. Cet effet devient moins important à plus hauts angles d'incidence du faisceau d'ion. [65].

Les figures 15(d), 15(e) et 15(f) reflètent la distribution des défauts générés par ion implanté et par nanomètre en fonction de la profondeur pour les trois tensions 30 kV, 16 kV et 2 kV. Nous pouvons clairement voir qu'à plus basse énergie, le taux des défauts ponctuels générés est beaucoup plus faible et qu'ils s'étendent sur une plus petite distance en profondeur. Au contraire, à plus haute tension, le taux de défauts augmente et ils se propagent plus profondément sous la surface en créant ainsi une couche endommagée plus importante.

L'implantation des ions Ga^+ peut biaiser les mesures de concentrations que nous souhaitons effectuer en APT. De plus, la couche amorphe peut dégrader l'imagerie HR-STEM en microscopie électronique où l'on cherchera à observer des plans cristallins. Cette couche peut être pénalisante pour l'holographie électronique car elle peut contenir d'importants effets de charge qui nuisent à la mesure. À haute tension (30 kV), le faisceau induit une seconde couche qui reste cristalline mais contient un nombre significatif de défauts, qui viennent piéger les dopants. Dans le cadre de la préparation de nos échantillons, nous allons usiner nos échantillon à 16 kV pour limiter les distances

d'implantation. Un nettoyage final sera appliqué automatiquement à 2 kV pour minimiser l'endommagement.

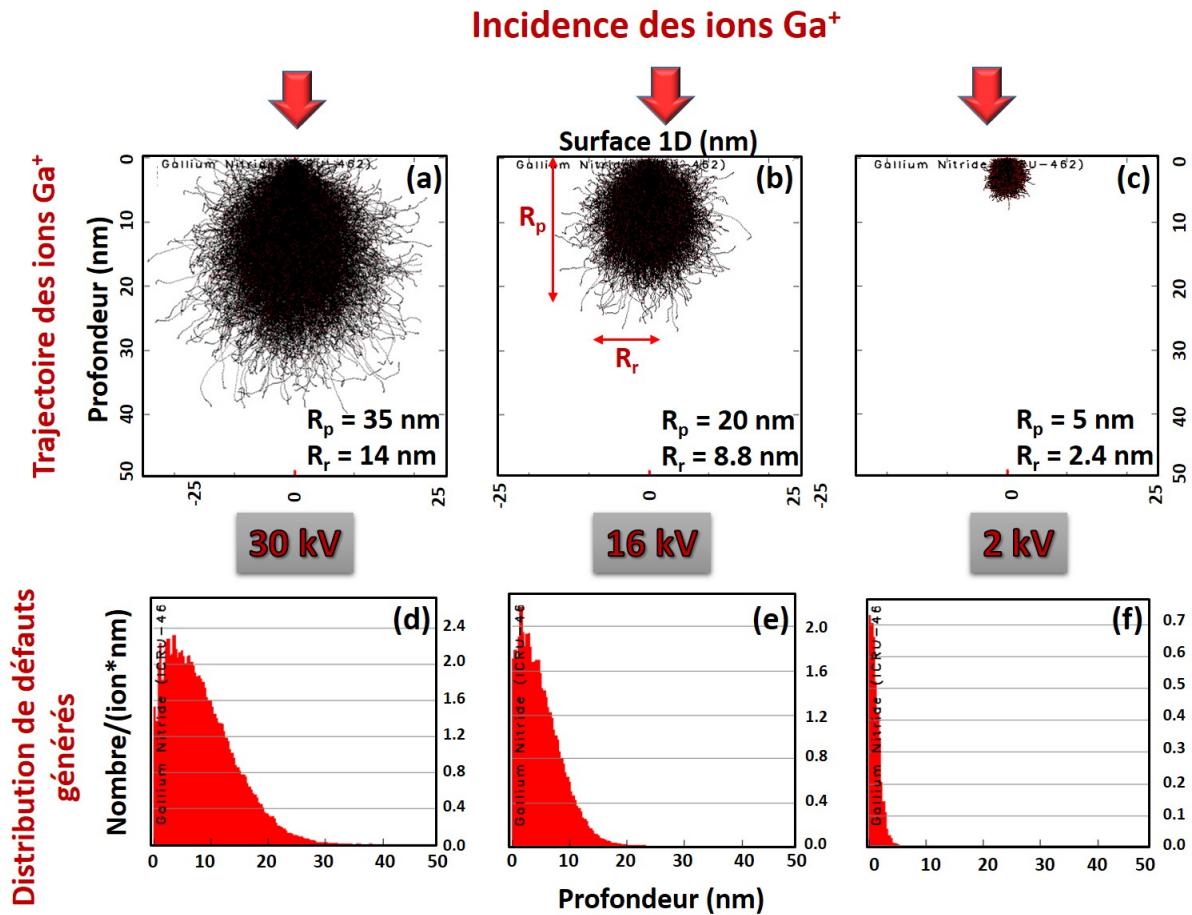


FIGURE 15 – Simulations SRIM de la trajectoire des ions Ga⁺ implantés dans 50 nm de GaN sous la surface à (a) 30 kV, (b) 16 kV et (c) 2kV. Distributions des défauts générés lors de la collision en fonction de la profondeur en (d), (e) et (f).

C Effets des charges en surface lors de l'observation d'une lame mince préparée par FIB

Les effets de charges en surface représentent un artefact important dans la mesure du potentiel. Leur énergie à la surface d'une lame TEM est inconnue et est difficile à estimer. Néanmoins, différents travaux en holographie montrent qu'en dehors d'une lame mince préparée par FIB, on n'observe pas de franges de champ électrostatique [124, 139]. Ce qui signifie que les épaisseurs des surfaces chargées peuvent être considérées comme des équipotentielles. L'énergie des états de surface, dans les plans (x,y), peuvent prendre alors une seule valeur constante, résultant typiquement d'un épinglement du niveau de Fermi sur les surfaces amincies.

Les énergies de surface peuvent avoir un effet sur la mesure de V_{bi} et de W_{DZ} d'une jonction p-n de GaN en fonction de la concentration des dopants. Nous retrouvons des calculs de cet effet dans GaN en utilisant le logiciel de programmation Diffpack basé sur les équations de Poisson dans la thèse de P. Somodi [140]. La structure étudiée est une jonction p-n d'une épaisseur totale de 300 nm. Elle est dopée symétriquement à différentes concentrations de Mg et Si. Les variations de V_{bi} et W_{DZ} sont représentées sur les figures 16(a) et 16(b) en fonction d'états de charges qui varient dans le gap de GaN. Les concentrations sont de $1E16 \text{ cm}^{-3}$ (noir), $1E17 \text{ cm}^{-3}$ (orange), $1E18 \text{ cm}^{-3}$ (marron) et $1E19 \text{ cm}^{-3}$ (vert).

Les valeurs de V_{bi} et de W_{DZ} sont constantes pour les concentrations les plus élevées tandis que pour $1E17 \text{ cm}^{-3}$ et $1E16 \text{ cm}^{-3}$, elles présentent des valeurs plus élevées pour des énergies prises au milieu du gap. Par conséquent, V_{bi} et W_{DZ} sont pratiquement indépendantes de l'énergie des états de charge aux surfaces de la lame pour des concentrations élevées. Cette observation est importante car la valeur de cette énergie est inconnue et peut dépendre de la méthode de préparation d'échantillon. Nous considérons que les concentrations étudiées dans le cadre de cette thèse sont suffisamment élevées, même en prenant en compte les effets de compensation, pour être indépendantes des énergies des états de surface.

Sur la figure 16(c), nous avons schématisé le profil de potentiel mesuré au travers de la partie p (en bleu) et de la partie n (en rouge) d'une jonction p-n chargée en surface. Pour des concentrations élevées de dopant, les potentiels respectifs de la partie p et n sont faiblement courbés sous les surfaces amincies. Ils ont une valeur fixe à la surface, correspondant à l'épinglement du niveau de Fermi à une énergie donnée. La mesure de

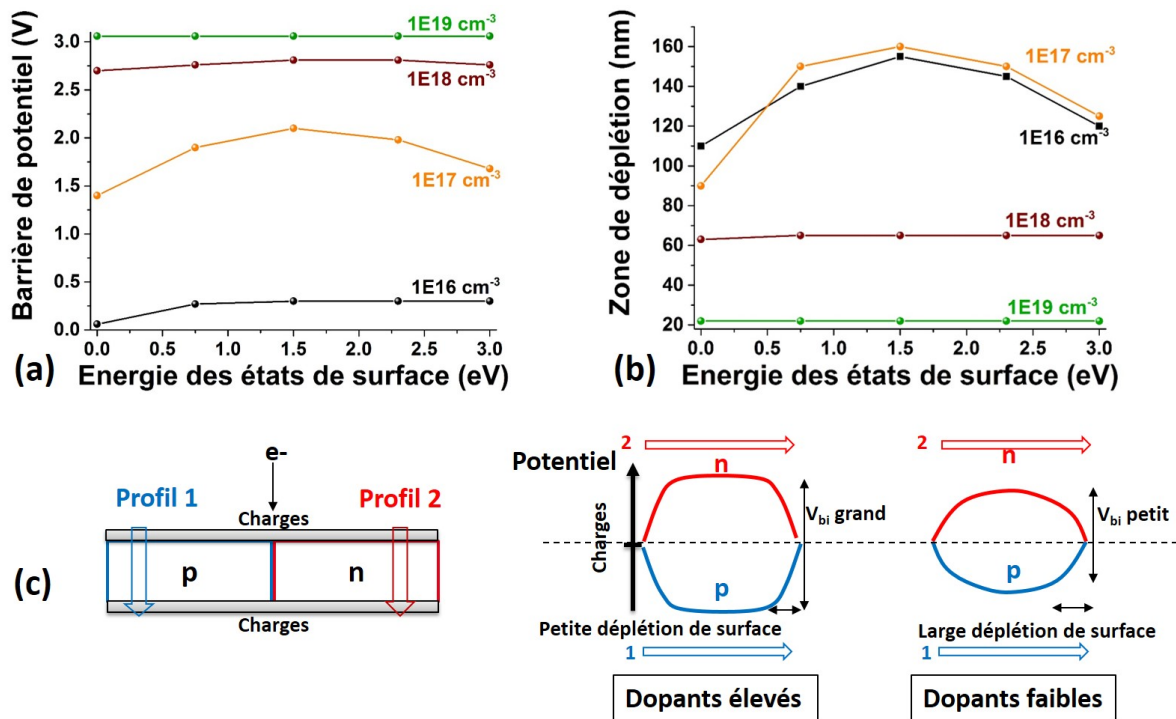


FIGURE 16 – Effets de l'énergie des états de charge sur la barrière de potentiel en (a) et sur la largeur de la zone de déplétion en (b) pour différentes concentrations calculés dans le cadre de la thèse de P. Somodi [140]. (c) Schéma explicatif de la courbure du potentiel à l'approche des surfaces chargées en fonction de la concentration des dopants de type n et p (à partir de [140]).

V_{bi} reste néanmoins élevée et proche d'un cas parfait. La déplétion sous la surface est alors faible; à ne pas confondre avec la zone de déplétion à l'interface de la jonction p-n. Au contraire, pour un dopage plus faible, la courbure devient plus importante et V_{bi} plus petit car une plus grande déplétion sous les surfaces amincies se produit. Cette distance de déplétion correspond à la couche inactive mentionnée précédemment. Cette dernière devient plus importante avec l'ajout d'une couche GaN endommagée par FIB où les dopants sont inactifs sous les surfaces amincies.

D Etude de la jonction p-n à température ambiante après un recuit à haute température

L'étude de jonctions p-n de GaAs et de Si a montré que la couche inactive pouvait être fortement diminuée par un recuit grâce à la réparation des endommagements des ions du FIB : des diminutions de 80 nm à 17 nm pour GaAs recuit à 500 °C et de 25 nm à 5 nm pour Si ont été rapportées dans la littérature [124]. Dans le cas du GaN dopé n, une étude a montré que la concentration en défauts ponctuels créés par irradiation γ était considérablement réduite par un recuit entre 150 °C et 750 °C [141]. Afin de déterminer l'effet du recuit sur la couche inactive, une mesure du saut de phase dans plusieurs épaisseurs est requise. Nous avons de ce fait effectué ces mesures sur la jonction p-n de GaN étudiée au chapitre 3 à température ambiante après un recuit à 200 °C et un recuit à 300 °C.

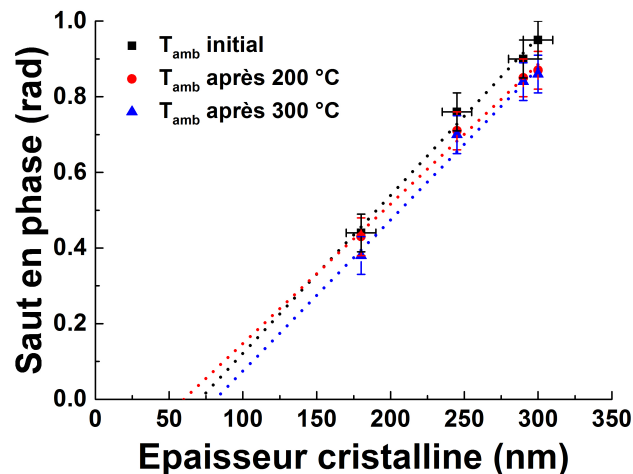


FIGURE 17 – Saut en phase à la jonction p-n en fonction de l'épaisseur cristalline mesurée à température ambiante avant recuit en noir, après un recuit à 200 °C et à 300 °C, respectivement en rouge et en bleu.

La figure 17 représente la mesure du saut de phase en fonction de l'épaisseur cristalline de chaque couche pour trois températures ambiantes : avant recuit (noir), après des recuits à 200 °C (rouge) et à 300 °C (bleu). Les variations sont linéaires et l'ajustement pour chaque variation montre que la couche inactive vaut 60 ± 10 nm et 80 ± 10 nm après respectivement un recuit à 200 °C et à 300 °C, correspondant à l'interception avec l'axe des abscisses. Comme nous l'avons vu précédemment, la couche inactive mesurée avant recuit vaut 71 ± 10 nm (cf. figure 3.15). Nous considérons de ce fait ces valeurs

inchangées dans le cadre de la barre d'erreur. Par conséquent, cette observation suggère que les pièges énergétiques générés lors de l'implantation d'ions du FIB ne sont pas guéris après un recuit à 300 °C.

Les mesures après des recuits à plus hautes températures (600 °C) n'ont pu être effectuées que sur une seule épaisseur cristalline (300 nm) et il n'est de ce fait pas possible de déterminer la couche inactive. Cependant, le saut de phase mesuré après un recuit à 600 °C vaut 1.04 ± 0.05 rad, valeur similaire à 1.01 ± 0.05 rad avant recuit. Cela signifie donc que les défauts n'ont pas été réduits, et nous pouvons en déduire que la couche inactive est inchangée. Pour des raisons de contaminations dans le TEM, de l'instabilité thermique du GaN à haute température (830 °C [116]) et de rupture du collage de la lame TEM sur la grille support à partir de 800 °C, nous n'avons pas approfondi cette étude au-delà d'une température seuil de 600 °C même si une température plus haute pourrait peut-être réparer des défauts [141]. Un recuit maximal proche de 830 °C dans un four ou encore la réduction de la tension des ions FIB à 8 kV pourraient potentiellement réduire la valeur de cette couche.

Liste des abréviations

APT	Atom probe tomography
BF	Bright field
C(V)	Capacitance-Résistance
DFT	Density fonctionnal theory
EBIC	Electron beam induced current
EDX	Energy dispersive X-rays
EELS	Electron energy loss spectroscopy
FIB	Focused ion beam
GIS	Gas injection system
HAADF	High angle annular dark field
HR-STEM	High resolution scanning transmission electron microscopy
HVPE	Hydride vapor phase epitaxy
MBE	Molecular beam epitaxy
MOCVD	Metal-organic chemical vapor deposition
SEM	Scanning electron microscopy
SIMS	Secondary ion mass spectrometry
SRIM	Stopping and range of ions in matter
STEM	Scanning transmission electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy

Bibliographie

- [1] H. Maruska, D. Stevenson, and J. Pankove, “Violet luminescence of Mg-doped GaN,” *Applied Physics Letters*, vol. 22, no. 6, pp. 303–305, 1973.
- [2] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, “Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 31, no. 2B, p. L139, 1992.
- [3] S. Fritze, A. Dadgar, H. Witte, M. Bügler, A. Rohrbeck, J. Bläsing, A. Hoffmann, and A. Krost, “High Si and Ge n-type doping of GaN doping limits and impact on stress,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 12, p. 122104, 2012.
- [4] S. Brochen, J. Brault, S. Chenot, A. Dussaigne, M. Leroux, and B. Damilano, “Dependence of the Mg-related acceptor ionization energy with the acceptor concentration in p-type GaN layers grown by molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 3, p. 032102, 2013.
- [5] W. Li and W.-X. Ni, “Residual strain in GaN epilayers grown on sapphire and (6H) SiC substrates,” *Applied physics letters*, vol. 68, no. 19, pp. 2705–2707, 1996.
- [6] H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide, and N. Sawaki, “Effects of the buffer layer in metalorganic vapour phase epitaxy of GaN on sapphire substrate,” *Thin Solid Films*, vol. 163, pp. 415–420, 1988.
- [7] T. S. Cheng, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. W. Orton, and D. E. Lacklison, “Selective growth of zinc blende, wurtzite, or a mixed phase of gallium nitride by molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 66, pp. 1509–1511, Mar. 1995.
- [8] W. Gian, M. Skowronski, and G. Rohrer, “Structural defects and their relationship to nucleation of GaN thin films,” *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 423, 1996.
- [9] J. Bardeen, “Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact,” *Physical Review*, vol. 71, no. 10, p. 717, 1947.
- [10] O. Ambacher, J. Smart, J. Shealy, N. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. Schaff, L. Eastman, R. Dimitrov, and L. Wittmer, “Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures,” *Journal of applied physics*, vol. 85, no. 6, pp. 3222–3233, 1999.

-
- [11] I. Vurgaftman and J. Meyer, “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 6, pp. 3675–3696, 2003.
- [12] T. Zhu and R. Oliver, “Unintentional doping in GaN,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 27, pp. 9558–9573, 2012.
- [13] J. Kolnik, I. Oguzman, K. Brennan, R. Wang, P. Ruden, and Y. Wang, “Electronic transport studies of bulk zincblende and wurtzite phases of GaN based on an ensemble Monte Carlo calculation including a full zone band structure,” *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 2, pp. 1033–1038, 1995.
- [14] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials : GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, 2001.
- [15] V. Bougrov, M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and A. Zubrilov, “Band gap energy vs temperature for wurtzite GaN,” *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. Eds. Levinshtein ME, Rumyantsev SL, Shur MS, John Wiley & Sons, Inc., New York*, pp. 1–30, 2001.
- [16] P. Perlin, T. Suski, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, P. Boguslawski, J. Bernholc, and J. Chervin, “Towards the identification of the dominant donor in GaN,” *Physical review letters*, vol. 75, no. 2, p. 296, 1995.
- [17] P. Boguslawski, E. Briggs, and J. Bernholc, “Native defects in gallium nitride,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 23, p. 17255, 1995.
- [18] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, “Native defects and impurities in GaN,” in *Advances in Solid State Physics 35*, pp. 25–44, Springer, 1996.
- [19] W. Götz, L. Romano, J. Walker, N. Johnson, and R. Molnar, “Hall-effect analysis of GaN films grown by hydride vapor phase epitaxy,” *Applied physics letters*, vol. 72, no. 10, pp. 1214–1216, 1998.
- [20] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, “Chemical trends for acceptor impurities in GaN,” *Journal of applied physics*, vol. 85, no. 5, pp. 3003–3005, 1999.
- [21] E. Martinez-Guerrero, *Elaboration en épitaxie par jets moléculaires des nitrures d’éléments III en phase cubique*. PhD thesis, Lyon, INSA, 2002.
- [22] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, “P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI),” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 28, no. 12A, p. L2112, 1989.
- [23] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, “Highly p-typed Mg-doped GaN films grown with GaN buffer layers,” *Japanese journal of applied physics*, vol. 30, no. 10A, p. L1708, 1991.

Bibliographie

- [24] T. Nakamura, S. and Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, "Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 31, no. 2B, p. L139, 1992.
- [25] I. Gorczyca, A. Svane, and N. Christensen, "Theory of point defects in GaN, AlN, and BN : Relaxation and pressure effects," *Physical Review B*, vol. 60, no. 11, p. 8147, 1999.
- [26] F. Bernardini and A. Fiorentini, V. and Bosin, "Theoretical evidence for efficient p-type doping of GaN using beryllium," *Applied physics letters*, vol. 70, no. 22, pp. 2990–2992, 1997.
- [27] S. Fischer, C. Wetzel, E. Haller, and B. Meyer, "On p-type doping in GaN - acceptor binding energies," *Applied physics letters*, vol. 67, no. 9, pp. 1298–1300, 1995.
- [28] B. Cordero, V. Gómez, A. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, and S. Alvarez, "Covalent radii revisited," *Dalton Transactions*, no. 21, pp. 2832–2838, 2008.
- [29] U. Birkle, M. Fehrer, V. Kirchner, S. Einfeldt, D. Hommel, S. Strauf, P. Michler, and J. Gutowski, "Studies on carbon as alternative p type dopant for gallium nitride," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 537, 1998.
- [30] C. Van de Walle, "Hydrogen as a shallow center in semiconductors and oxides," *physica status solidi (b)*, vol. 235, no. 1, pp. 89–95, 2003.
- [31] C. Van de Walle and J. Neugebauer, "Theory of point defects and interfaces," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 449, 1996.
- [32] U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, and M. Maier, "Hole conductivity and compensation in epitaxial GaN : Mg layers," *Physical Review B*, vol. 62, no. 16, p. 10867, 2000.
- [33] M. Leroux, P. Vennegues, S. Dalmaso, M. Benaissa, E. Feltin, P. De Mierry, B. Beaumont, B. Damilano, N. Grandjean, and P. Gibart, "Structural defects and relation with optoelectronic properties in highly Mg-doped GaN," *physica status solidi (a)*, vol. 192, no. 2, pp. 394–400, 2002.
- [34] T. Remmele, M. Albrecht, K. Irmscher, R. Fornari, and M. Straßburg, "Pyramidal inversion domain boundaries revisited," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 14, p. 141913, 2011.
- [35] S. Myers, A. Wright, M. Sanati, and S. Estreicher, "Theoretical properties of the n vacancy in p-type GaN (Mg, H) at elevated temperatures," *Journal of applied physics*, vol. 99, no. 11, p. 113506, 2006.

-
- [36] P. Vennéguès, M. Benaïssa, B. Beaumont, E. Feltin, P. De Mierry, S. Dalmaso, M. Leroux, and P. Gibart, “Pyramidal defects in metalorganic vapor phase epitaxial Mg doped GaN,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 6, pp. 880–882, 2000.
- [37] M. Leroux, P. Vennéguès, S. Dalmaso, P. De Mierry, P. Lorenzini, B. Damilano, B. Beaumont, P. Gibart, and J. Massies, “Pyramidal defects in highly Mg-doped GaN : atomic structure and influence on optoelectronic properties,” *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 27, no. 1-3, pp. 259–262, 2004.
- [38] P. Vennéguès, M. Leroux, S. Dalmaso, M. Benaïssa, P. De Mierry, P. Lorenzini, B. Damilano, B. Beaumont, J. Massies, and P. Gibart, “Atomic structure of pyramidal defects in Mg-doped GaN,” *Physical Review B*, vol. 68, no. 23, p. 235214, 2003.
- [39] M. Benaïssa, P. Venegues, B. Beaumont, P. Gibart, W. Saikaly, and A. Charai, “Electron energy-loss spectroscopy characterization of pyramidal defects in metalorganic vapor-phase epitaxy Mg-doped GaN thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 14, pp. 2115–2117, 2000.
- [40] Z. Liliental-Weber, M. Benamara, W. Swider, J. Washburn, I. Grzegory, S. Porowski, R. Dupuis, and C. Eiting, “Ordering in bulk GaN : Mg samples : defects caused by Mg doping,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 273, pp. 124–129, 1999.
- [41] D. Partin, D. Williams, and M. O’Keeffe, “The crystal structures of Mg₃N₂ and Zn₃N₂,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 132, no. 1, pp. 56–59, 1997.
- [42] J. Northrup, “Magnesium incorporation at (0001) inversion domain boundaries in GaN,” *Applied physics letters*, vol. 82, no. 14, pp. 2278–2280, 2003.
- [43] B. Heying, X. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B. Keller, S. DenBaars, and J. Speck, “Role of threading dislocation structure on the x-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films,” *Applied physics letters*, vol. 68, no. 5, pp. 643–645, 1996.
- [44] N. Kuroda, C. Sasaoka, A. Kimura, A. Usui, and Y. Mochizuki, “Precise control of pn-junction profiles for GaN-based LD structures using GaN substrates with low dislocation densities,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 189, pp. 551–555, 1998.
- [45] K. Harafuji and K. Kawamura, “Magnesium diffusion at dislocation in wurtzite-type GaN crystal,” *Japanese journal of applied physics*, vol. 44, no. 9R, p. 6495, 2005.
- [46] P. Kozodoy, H. Xing, S. DenBaars, U. Mishra, A. Saxler, R. Perrin, S. Elhamri, and W. Mitchel, “Heavy doping effects in Mg-doped GaN,” *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 4, pp. 1832–1835, 2000.

Bibliographie

- [47] T. Tanaka, A. Watanabe, H. Amano, Y. Kobayashi, I. Akasaki, S. Yamazaki, and M. Koike, “p-type conduction in Mg-doped GaN and $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ grown by metalorganic vapor phase epitaxy,” *Applied physics letters*, vol. 65, no. 5, pp. 593–594, 1994.
- [48] W. Götz, N. Johnson, J. Walker, D. Bour, and R. Street, “Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 5, pp. 667–669, 1996.
- [49] M. Cheong, K. Kim, C. Kim, R. Choi, H. Yoon, N. Namgung, E. Suh, and H. Lee, “Strong acceptor density and temperature dependences of thermal activation energy of acceptors in a Mg-doped GaN epilayer grown by metalorganic chemical-vapor deposition,” *Applied physics letters*, vol. 80, no. 6, pp. 1001–1003, 2002.
- [50] S. Guha, N. Bojarczuk, and F. Cardone, “Mg in GaN : Incorporation of a volatile species at high temperatures during molecular beam epitaxy,” *Applied physics letters*, vol. 71, no. 12, pp. 1685–1687, 1997.
- [51] C. Hurni, J. Lang, P. Burke, and J. Speck, “Effects of growth temperature on Mg-doped GaN grown by ammonia molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 10, p. 102106, 2012.
- [52] D. Iida, K. Tamura, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, “Compensation effect of Mg-doped a-and c-plane GaN films grown by metalorganic vapor phase epitaxy,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, no. 21, pp. 3131–3135, 2010.
- [53] L. Romano, M. Kneissl, J. Northrup, C. Van de Walle, and D. Treat, “Influence of microstructure on the carrier concentration of Mg-doped GaN films,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 17, pp. 2734–2736, 2001.
- [54] A. Ajay, J. Schörmann, M. Jiménez-Rodríguez, C. Lim, F. Walther, M. Rohnke, I. Mouton, L. Amichi, C. Bougerol, and M. Den Hertogn, “Ge doping of GaN beyond the mott transition,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 49, no. 44, p. 445301, 2016.
- [55] W. Götz, N. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, and W. Imler, “Activation energies of Si donors in GaN,” *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 22, pp. 3144–3146, 1996.
- [56] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, “Si-and Ge-doped GaN films grown with GaN buffer layers,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 31, no. 9R, p. 2883, 1992.

-
- [57] H. Kobayashi and W. Gibson, "Lattice location of Si in ion implanted GaN," *Applied physics letters*, vol. 73, no. 10, pp. 1406–1408, 1998.
- [58] W. Götz, N. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, and W. Imler, "Activation energies of Si donors in GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 22, pp. 3144–3146, 1996.
- [59] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique des solides*. EDP sciences, 2012.
- [60] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials : GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, 2001.
- [61] E. Müller, "Field desorption," *Physical Review*, vol. 102, no. 3, p. 618, 1956.
- [62] M. Miller and R. Forbes, *Atom probe tomography : the local electrode atom probe*. Springer, 2014.
- [63] B. Gault, M. Moody, J. Cairney, and S. Ringer, *Atom probe microscopy*, vol. 160. Springer Science & Business Media, 2012.
- [64] D. Blavette, A. Bostel, J. Sarrau, B. Deconihout, and A. Menand, "An atom probe for three-dimensional tomography," *Nature*, vol. 363, no. 6428, p. 432, 1993.
- [65] L. A. Giannuzzi *et al.*, *Introduction to focused ion beams : instrumentation, theory, techniques and practice*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [66] T. Tsong, S. McLane, and T. Kinkus, "Pulsed laser time of flight atom probe field ion microscope," *Review of Scientific Instruments*, vol. 53, no. 9, pp. 1442–1448, 1982.
- [67] E. Di Russo, I. Blum, J. Houard, M. Gilbert, G. Da Costa, D. Blavette, and L. Rigutti, "Compositional accuracy of atom probe tomography measurements in GaN : Impact of experimental parameters and multiple evaporation events," *Ultramicroscopy*, 2018.
- [68] Y. Song, Z. Guo, and R. Yang, "Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage applications : a first-principles investigation," *Physical Review B*, vol. 69, no. 9, p. 094205, 2004.
- [69] R. Kolli, "Controlling residual hydrogen gas in mass spectra during pulsed laser atom probe tomography," *Advanced structural and chemical imaging*, vol. 3, no. 1, p. 10, 2017.
- [70] G. Gipson, "An improved empirical formula for the electric field near the surface of field emitters," *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 7, pp. 3884–3889, 1980.
- [71] G. Kellogg, "Determining the field emitter temperature during laser irradiation in the pulsed laser atom probe," *Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 8, pp. 5320–5328, 1981.

Bibliographie

- [72] L. Rigutti, L. Mancini, D. Hernández-Maldonado, W. Lefebvre, E. Giraud, R. Butté, J. Carlin, N. Grandjean, D. Blavette, and F. Vurpillot, “Statistical correction of atom probe tomography data of semiconductor alloys combined with optical spectroscopy : The case of $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$,” *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 10, p. 105704, 2016.
- [73] D. Kingham, “The post-ionization of field evaporated ions : A theoretical explanation of multiple charge states,” *Surface Science*, vol. 116, no. 2, pp. 273–301, 1982.
- [74] B. Gault, D. Saxey, M. Ashton, S. Sinnott, A. Chiaramonti, M. Moody, and D. Schreiber, “Behavior of molecules and molecular ions near a field emitter,” *New Journal of Physics*, vol. 18, no. 3, p. 033031, 2016.
- [75] L. Mancini, *Atom Probe-Based Correlative Multi-Microscopy for the Study of Low-Dimensional Semiconductors*. PhD thesis, Rouen, 2016.
- [76] D. Shinde, *Utilisation de la sonde atomique tomographique laser pour les études spectroscopiques des matériaux pour l’énergie*. PhD thesis, Rouen, 2016.
- [77] D. Diercks, B. Gorman, Kirchhofer., N. Sanford, K. Bertness, and M. Brubaker, “Atom probe tomography evaporation behavior of C-axis GaN nanowires : Crystallographic, stoichiometric, and detection efficiency aspects,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 18, p. 184903, 2013.
- [78] D. Haley, T. Petersen, G. Barton, and S. Ringer, “Influence of field evaporation on radial distribution functions in atom probe tomography,” *Philosophical Magazine*, vol. 89, no. 11, pp. 925–943, 2009.
- [79] A. Moore, “The simulation of FIM desorption patterns,” *Philosophical Magazine A*, vol. 43, no. 3, pp. 803–814, 1981.
- [80] A. Waugh, E. Boyes, and M. Southon, “Investigations of field evaporation with a field-desorption microscope,” *Surface Science*, vol. 61, no. 1, pp. 109–142, 1976.
- [81] A. Siladie, L. Amichi, N. Mollard, I. Mouton, B. Bonef, C. Bougerol, A. Grenier, E. Robin, P. Jouneau, N. Garro, and B. Daudin, “Dopant radial inhomogeneity in Mg-doped GaN nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 25, p. 255706, 2018.
- [82] M. Wada, “On the thermally activated field evaporation of surface atoms,” *Surface science*, vol. 145, no. 2-3, pp. 451–465, 1984.
- [83] F. Vurpillot, A. Bostel, and D. Blavette, “Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 21, pp. 3127–3129, 2000.

-
- [84] S. Bennett, R. Ulfing, P. Clifton, M. Kappers, J. Barnard, C. Humphreys, and R. Oliver, “Atom probe tomography and transmission electron microscopy of a Mg-doped AlGa_N/Ga_N superlattice,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 3, pp. 207–211, 2011.
- [85] D. Khromov, S. and Gregorius, R. Schiller, J. Lösch, M. Wahl, M. Kopnarski, H. Amano, B. Monemar, L. Hultman, and G. Pozina, “Atom probe tomography study of Mg-doped Ga_N layers,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 27, p. 275701, 2014.
- [86] D. Vaumousse, A. Cerezo, and P. Warren, “A procedure for quantification of precipitate microstructures from three-dimensional atom probe data,” *Ultramicroscopy*, vol. 95, pp. 215–221, 2003.
- [87] A. Baddeley, I. Bárány, and R. Schneider, “Spatial point processes and their applications,” *Stochastic Geometry : Lectures given at the CIME Summer School held in Martina Franca, Italy, September 13–18, 2004*, pp. 1–75, 2007.
- [88] T. Philippe, M. Gruber, F. Vurpillot, and D. Blavette, “Clustering and local magnification effects in atom probe tomography : A statistical approach,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 16, no. 5, pp. 643–648, 2010.
- [89] L. Stephenson, M. Moody, P. Liddicoat, and S. Ringer, “New techniques for the analysis of fine-scaled clustering phenomena within atom probe tomography (APT) data,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 13, no. 6, pp. 448–463, 2007.
- [90] D. Larson, T. Prosa, R. Ulfing, B. Geiser, and T. Kelly, “Local electrode atom probe tomography,” *New York, US : Springer Science*, 2013.
- [91] D. Williams and C. Carter, “The transmission electron microscope,” in *Transmission electron microscopy*, pp. 3–17, Springer, 1996.
- [92] L. Reimer, *Scanning electron microscopy : physics of image formation and microanalysis*, vol. 45. Springer, 2013.
- [93] G. Möllenstedt. and H. Düker, “Beobachtungen und messungen an biprisma-interferenzen mit elektronenwellen,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 145, no. 3, pp. 377–397, 1956.
- [94] E. Völkl, L. Allard, and D. Joy, *Introduction to electron holography*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [95] A. Claverie, *Transmission Electron Microscopy in Micro-nanoelectronics*. John Wiley & Sons, 2013.
- [96] FEI, “X-FEG module for titan^TM,” techreport, FEI Europe, July 2008.

Bibliographie

- [97] R. Ruskin, Z. Yu, and N. Grigorieff, “Quantitative characterization of electron detectors for transmission electron microscopy,” *Journal of structural biology*, vol. 184, no. 3, pp. 385–393, 2013.
- [98] V. Boureau, R. McLeod, B. Mayall, and D. Cooper, “Off-axis electron holography combining summation of hologram series with double-exposure phase-shifting : theory and application,” *Ultramicroscopy*, 2018.
- [99] T. Denneulin, C. Gatel, F. Houdellier, and M. Hÿtch, “Projector lens and CCD camera distortions in a Hitachi HF-3300 TEM,”
- [100] M. Gajdardziska-Josifovska, M. McCartney, W. De Ruijter, D. Smith, J. Weiss, and J. Zuo, “Accurate measurements of mean inner potential of crystal wedges using digital electron holograms,” *Ultramicroscopy*, vol. 50, no. 3, pp. 285–299, 1993.
- [101] P. G. I. Rez, D. and Rez, “Dirac–Fock calculations of X-ray scattering factors and contributions to the mean inner potential for electron scattering,” *Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography*, vol. 50, no. 4, pp. 481–497, 1994.
- [102] P. Kruse, M. Schowalter, D. Lamoen, A. Rosenauer, and D. Gerthsen, “Determination of the mean inner potential in III–V semiconductors, Si and Ge by density functional theory and electron holography,” *Ultramicroscopy*, vol. 106, no. 2, pp. 105–113, 2006.
- [103] A. Wong, G. Ho, R. Dunin-Borkowski, T. Kasama, R. Oliver, P. Costa, and C. Humphreys, “The mean inner potential of GaN measured from nanowires using off-axis electron holography,” *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 892, 2005.
- [104] K. Harada, A. Tonomura, Y. Togawa, T. Akashi, and T. Matsuda, “Double-biprism electron interferometry,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 17, pp. 3229–3231, 2004.
- [105] M. McCartney, M. Gribelyuk, J. Li, P. Ronsheim, J. McMurray, and D. Smith, “Quantitative analysis of one-dimensional dopant profile by electron holography,” *Applied physics letters*, vol. 80, no. 17, pp. 3213–3215, 2002.
- [106] L. Houben, M. Luysberg, and T. Brammer, “Illumination effects in holographic imaging of the electrostatic potential of defects and p-n junctions in transmission electron microscopy,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 16, p. 165313, 2004.

- [107] D. Wolf, A. Lubk, A. Lenk, S. Sturm, and H. Lichte, “Tomographic investigation of fermi level pinning at focused ion beam milled semiconductor surfaces,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 26, p. 264104, 2013.
- [108] W. Rau, P. Schwander, F. Baumann, W. Höppner, and A. Ourmazd, “Two-dimensional mapping of the electrostatic potential in transistors by electron holography,” *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 12, p. 2614, 1999.
- [109] J. Li, M. McCartney, and D. Smith, “Semiconductor dopant profiling by off-axis electron holography,” *Ultramicroscopy*, vol. 94, no. 2, pp. 149–161, 2003.
- [110] D. Cooper, R. Truche, A. Twitchett-Harrison, R. Dunin-Borkowski, and P. Midgley, “Quantitative off-axis electron holography of GaAs p-n junctions prepared by focused ion beam milling,” *Journal of microscopy*, vol. 233, no. 1, pp. 102–113, 2009.
- [111] D. Cooper, C. Ailliot, R. Truche, J. Barnes, J. Hartmann, and F. Bertin, “Experimental off-axis electron holography of focused ion beam-prepared Si p-n junctions with different dopant concentrations,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 6, p. 064513, 2008.
- [112] D. Cooper, C. Ailliot, J. Barnes, J. Hartmann, P. Salles, G. Benassayag, and R. Dunin-Borkowski, “Dopant profiling of focused ion beam milled semiconductors using off-axis electron holography ; reducing artifacts, extending detection limits and reducing the effects of gallium implantation,” *Ultramicroscopy*, vol. 110, no. 5, pp. 383–389, 2010.
- [113] P. Somodi, A. Twitchett-Harrison, P. Midgley, B. Kardynał, C. Barnes, and R. Dunin-Borkowski, “Finite element simulations of electrostatic dopant potentials in thin semiconductor specimens for electron holography,” *Ultramicroscopy*, vol. 134, pp. 160–166, 2013.
- [114] R. Berthier, N. Bernier, D. Cooper, C. Sabbione, F. Hippert, and P. Noé, “In situ observation of the impact of surface oxidation on the crystallization mechanism of GeTe phase-change thin films by scanning transmission electron microscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 122, no. 11, p. 115304, 2017.
- [115] L. Allard, W. Bigelow, M. Jose-Yacamán, D. Nackashi, J. Damiano, and S. Mick, “A new MEMS-based system for ultra-high-resolution imaging at elevated temperatures,” *Microscopy research and technique*, vol. 72, no. 3, pp. 208–215, 2009.

Bibliographie

- [116] J. Unland, B. Onderka, A. Davydov, and R. Schmid-Fetzer, "Thermodynamics and phase stability in the Ga-N system," *Journal of Crystal Growth*, vol. 256, no. 1-2, pp. 33–51, 2003.
- [117] T. Malis, S. Cheng, and R. Egerton, "EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM," *Microscopy Research and Technique*, vol. 8, no. 2, pp. 193–200, 1988.
- [118] R. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [119] D. Delille, R. Pantel, and E. Van Cappellen, "Crystal thickness and extinction distance determination using energy filtered CBED pattern intensity measurement and dynamical diffraction theory fitting," *Ultramicroscopy*, vol. 87, no. 1-2, pp. 5–18, 2001.
- [120] Pierre Stadelmann, "Jems - saas."
- [121] S.-M. Sze, *Semiconductor devices : physics and technology*. John Wiley & Sons, 2008.
- [122] J. Park, T. Niermann, D. Berger, A. Knauer, I. Koslow, M. Weyers, M. Kneissl, and M. Lehmann, "Impact of electron irradiation on electron holographic potentiometry," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 9, p. 094102, 2014.
- [123] S. Birner, T. Zibold, T. Andlauer, T. Kubis, M. Sabathil, A. Trellakis, and P. Vogl, "Nextnano : general purpose 3-D simulations," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, no. 9, pp. 2137–2142, 2007.
- [124] D. Cooper, A. Twitchett, P. Somodi, P. Midgley, R. Dunin-Borkowski, I. Farrer, and D. Ritchie, "Improvement in electron holographic phase images of focused-ion-beam-milled GaAs and Si p-n junctions by in situ annealing," *Applied physics letters*, vol. 88, no. 6, p. 063510, 2006.
- [125] K. Son, D. Kim, H. Cho, K. Lee, S. Kim, and K. Park, "Formation of V-shaped pits in GaN thin films grown on high temperature GaN," *Journal of crystal growth*, vol. 261, no. 1, pp. 50–54, 2004.
- [126] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, and A. Menand, "Three-dimensional atomic-scale imaging of impurity segregation to line defects," *Science*, vol. 286, no. 5448, pp. 2317–2319, 1999.
- [127] B. Bonaf, A. Grenier, L. Gerard, P.-H. Jouneau, R. André, D. Blavette, and C. Bougerol, "High spatial resolution correlated investigation of Zn segregation to

- stacking faults in ZnTe/CdSe nanostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 112, no. 9, p. 093102, 2018.
- [128] H. Suzuki, “Segregation of solute atoms to stacking faults,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 17, no. 2, pp. 322–325, 1962.
- [129] S. Bennett, *Nitride semiconductors studied by atom probe tomography and correlative techniques*. PhD thesis, University of Cambridge, 2011.
- [130] T. Tingberg, T. Ive, and A. Larsson, “Investigation of Si and O donor impurities in unintentionally doped MBE-grown GaN on SiC (0001) substrate,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, no. 8, pp. 4898–4902, 2017.
- [131] G. Parish, S. Keller, S. Denbaars, and U. Mishra, “SIMS investigations into the effect of growth conditions on residual impurity and silicon incorporation in GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 29, no. 1, pp. 15–20, 2000.
- [132] F. Schubert, S. Wirth, F. Zimmermann, J. Heitmann, T. Mikolajick, and S. Schmult, “Growth condition dependence of unintentional oxygen incorporation in epitaxial GaN,” *Science and technology of advanced materials*, vol. 17, no. 1, pp. 239–243, 2016.
- [133] C. Van de Walle, C. Stampfl, and J. Neugebauer, “Theory of doping and defects in III-V nitrides,” *Journal of crystal growth*, vol. 189, pp. 505–510, 1998.
- [134] J. Neugebauer and C. Van de Walle, “Theory of point defects and complexes in GaN,” *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 395, 1995.
- [135] M. den Hertog, F. Donatini, R. McLeod, E. Monroy, C. Sartel, V. Sallet, and J. Pernot, “In situ biasing and off-axis electron holography of a ZnO nanowire,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 2, p. 025710, 2017.
- [136] A. Lardeau-Falcy, *Dopage de couches de GaN sur substrat silicium par implantation ionique*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2018.
- [137] Z. Fang, E. Robin, E. Rozas-Jimeenez, A. Cros, F. Donatini, N. Mollard, J. Pernot, and B. Daudin, “Si donor incorporation in GaN nanowires,” *Nano letters*, vol. 15, no. 10, pp. 6794–6801, 2015.
- [138] James F. Ziegler, “Srim & trim,” 2013.
- [139] A. Twitchett, R. Dunin-Borkowski, and P. Midgley, “Quantitative electron holography of biased semiconductor devices,” *Physical review letters*, vol. 88, no. 23, p. 238302, 2002.

Bibliographie

- [140] P. Somodi, *Interpretation of electron holograms of doped semiconductors and phase retrieval in the transmission electron microscope*. PhD thesis, University of Cambridge, 2005.
- [141] V. Emtsev, V. Davydov, V. Kozlovskii, V. Lundin, D. Poloskin, A. Smirnov, N. Shmidt, A. Usikov, J. Aderhold, and H. Klausning, "Point defects in γ -irradiated n-GaN," *Semiconductor science and technology*, vol. 15, no. 1, p. 73, 2000.

Résumé

La thèse porte sur l'étude du dopage de type p (Mg) dans des nanostructures de GaN afin de relier la distribution spatiale du dopant à son activité électrique par corrélation entre sonde atomique tomographique (APT), qui permet l'analyse en termes de morphologie en 3D et de composition à l'échelle atomique, et holographie électronique, qui fournit des cartographies du potentiel électrostatique. Les conditions expérimentales ont du être optimisées pour chacune des techniques de façon à obtenir des données fiables. Il a en particulier été montré que réaliser les expériences d'holographie *in-situ* à haute température permettait d'augmenter significativement le signal lié au dopage et ainsi accroître la sensibilité de la mesure. Dans un deuxième temps, ces deux méthodes d'analyse ont été corrélées pour étudier l'influence de la température de croissance et celle de la concentration nominale en dopants dans GaN. Nous avons pu confirmer grâce à l'APT l'existence de précipités riches en Mg à concentration nominale élevée, dont la densité augmente avec la concentration nominale et diminue avec la température de croissance. Leur présence diminue la concentration en dopants potentiellement actifs en dehors de ces précipités. Néanmoins, les résultats obtenus par holographie, appuyés par des simulations numériques, indiquent que ces précipités n'auraient pas un rôle prépondérant dans la variation du potentiel électrostatique.

Abstract

The aim of the thesis is to develop a methodology for the investigation p-type GaN with Mg dopants. We relate the spatial distribution of the dopants with their electrical activity by coupling two approaches, atom probe tomography (APT), which allows the analysis both in terms of morphology and composition in 3D at the atomic scale, and electron holography, which measures the electrostatic potential arising from the active dopants. In this work the experimental procedure has been optimized for both techniques to recover accurate information about the position and activity of the dopants. We have developed and performed holography at high temperature *in-situ* as this increases the ionized dopant concentrations and improves the measurements. Having developed the methodology, these two techniques are then used to study the effect of growth temperature and dopant concentrations on the growth of p-GaN. We have been able to show by APT the existence of precipitates of Mg at high dopant concentration whose size and density depends on the growth temperature and the nominal dopant concentration. Their presence reduces the concentration of dopants that are potentially active in the specimens. However, the measurements of active dopants by holography combined with simulations suggest that the presence of these precipitates do not dominate the electrical properties of the material.