

Sujet de thèse pour le groupe MADIR du CIMAP

Etude du profil en profondeur des modifications induites par irradiation aux ions de semi-conducteurs nitrures (AlN, GaN et alliages $Al_{1-x}Ga_xN$)

La compréhension et la maîtrise des modifications induites lors d'irradiations dans les matériaux sont des enjeux importants dans des domaines tels que l'énergie ou l'électronique. A titre d'exemples, l'interaction ion-matière est prépondérante dans le vieillissement des matériaux soumis à des irradiations de longues durées et la dégradation de composants exposés à des flux importants de particules (vents solaires, rayons cosmique); l'irradiation est par ailleurs une technique efficace de dopage des semi-conducteurs pourvu que les mécanismes de formation de défauts par implantation ionique soient bien compris et n'altèrent pas les propriétés envisagées. D'un point de vue fondamental, l'irradiation des matériaux trouve aussi un intérêt dans l'étude des mécanismes et des cinétiques de formation de défauts, ainsi que leur rôle sur l'évolution de certaines propriétés électriques, optiques, mécaniques, etc.

Deux processus qui dépendent de l'énergie initiale du projectile, régissent le ralentissement des ions dans la matière. A basse énergie, l'énergie du projectile est déposée sur la cible par interaction élastique et collisions balistiques avec les atomes où le pouvoir d'arrêt nucléaire (S_n en keV/nm) est le paramètre prépondérant. Alors qu'à haute énergie, l'énergie est déposée par un processus inélastique induisant des excitations électroniques majoritaires avec un pouvoir d'arrêt électronique (S_e en keV/nm) important. La sensibilité et la réponse des matériaux à ces deux processus peuvent être très variables tout comme le type de défauts créés, leur morphologie, etc. Les ions lourds rapides comme ceux produits sur l'installation GANIL et sur la ligne IRRSUD, induisent des excitations électroniques intenses sur la trajectoire de l'ion avec un maximum proche de la surface où les collisions balistiques sont négligeables. Lorsque la distance parcourue par le projectile dans le matériau augmente, le S_e diminue plus ou moins rapidement alors que le S_n va augmenter pour être maximal au pic d'implantation en fin de parcours. En faisant varier la nature ou l'énergie des ions, il est possible d'explorer une large gamme de S_e et de S_n afin d'étudier les modifications induites par ces processus d'interactions. Suivant l'énergie des ions, les profils d'endommagement par interaction électronique ou nucléaire pourront fortement varier en fonction de la profondeur sondée du matériau et ainsi affecter le type de défauts produits et les possibles transitions de phase.

Au sein du laboratoire, différentes familles de composés sont étudiées pour appréhender l'influence sur les propriétés, des défauts, de leur morphologie et des transitions de phase associées. Au cours de cette thèse on propose de poursuivre l'étude de semi-conducteurs nitrures irradiés aux ions du GANIL. Les semi-conducteurs nitrures III-V (AlN, GaN, InN) constituent une famille intéressante de matériaux avec un large panel d'applications micro-électroniques et opto-électroniques fonctionnant à haute puissance ou fréquence. Pour le groupe des semi-conducteurs III-N et particulièrement pour AlN et GaN, l'implantation par des ions de basses énergies (centaines de keV) est l'objet de recherche poussée pour optimiser le dopage n ou p par du Si ou Mg mais aussi pour incorporer des éléments optiquement actifs tels que des terres rares. De plus, grâce à leur résistance mécanique, leur résistance aux agents chimiques et leur bonne tenue en température, ils sont envisagés pour fonctionner dans des milieux hostiles comme l'espace notamment dans des cellules solaires à haut rendement. Dans ce contexte, les matériaux doivent être résistants aux radiations issues du rayonnement cosmique et des vents solaires que l'on simule en laboratoire par l'irradiation par des ions lourds de ces matériaux.

L'étude de semi-conducteurs nitrures irradiés a débuté il y a quelques années au laboratoire et a fait l'objet de deux thèses, Mamour Sall soutenue en novembre 2013 et Florent Moisy qui va soutenir à l'automne 2016. Ces travaux se sont principalement intéressés à des films minces déposés sur saphir des composés binaires AlN et GaN, à leur sensibilité aux excitations électroniques et à la formation de traces latentes ainsi qu'aux évolutions de leurs propriétés optiques sous irradiation. AlN présente une remarquable résistance à la formation de traces latentes par excitations électroniques. InN est le plus sensible et montre une décomposition partielle dans les traces sous forme de N_2 et de clusters métalliques de In. Quant à GaN, des traces sont observés contenant des poches amorphes bien qu'à haute fluence on n'observe pas de couche amorphe expliquée par de la recristallisation induite par recouvrements de traces. Les propriétés optiques ont aussi été étudiées à 15K afin d'éviter une guérison de défauts par effet thermique proche de la température ambiante. Dans AlN et sous les seuils en pouvoir d'arrêt électronique de formation de traces latentes, une bande d'absorption à 4.7eV caractéristiques de défauts ponctuels étant des lacunes sur le sous-réseau azote, a été mise en évidence. Une analyse détaillée de l'influence des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire a montré qu'une synergie entre excitations électroniques et collisions balistiques est l'origine de la formation de ces défauts. Pour les ions les plus lourds, une augmentation du rendement de formation des centres colorés de deux ordres de grandeurs est attribuée au fort pouvoir d'arrêt électronique. Dans le GaN une bande d'absorption à 2.8eV se forme sous irradiation, elle est concomitante à la formation d'un nouveau mode Raman à 300cm^{-1} et est attribué à une lacune de gallium pour lesquelles uniquement les chocs balistiques sont mis en cause à la différence de AlN. La spectroscopie Raman a aussi mis en évidence des contraintes induites par irradiation dans la couche de GaN. En effet un décalage vers les hautes fréquences du mode E_2 en fonction de la fluence permet de quantifier la contrainte bi-axiale dans le plan-c. Pour les alliages ternaires $Al_{1-x}Ga_xN$, une bande d'absorption est également observée pour $x < 0.7$ et sa position dépend de la composition de l'alliage. Comme pour l'AlN, un effet à la fois des excitations électroniques et des collisions nucléaires a été mis en évidence pour la création des centres colorés, Il apparait donc que le modèle de synergie est adapté à ces alliages $Al_{1-x}Ga_xN$.

Au cours de cette thèse on propose de poursuivre l'étude de semi-conducteurs nitrures (AlN, GaN et alliages $(Al_{1-x}Ga_xN)$ irradiés aux ions du GANIL. Durant la thèse et à la différence des précédents travaux, les modifications structurales seront finement étudiées notamment grâce aux nouveaux outils fournis par la plateforme GENSIS : diffractomètre haute résolution, microscope MEB couplé à un FIB et un microscope MET doublement corrigé équipé d'un EELS. L'objectif sera d'étudier le profil en profondeur des modifications induites afin d'identifier le ou les processus de dépôt d'énergie (électronique, nucléaire ou un mélange de ces contributions plus ou moins complexes) à l'origine des effets observés. La structure des traces latentes (cristalline ou amorphe, formation de clusters ou ségrégation) et de la zone environnant ces traces (micro-contraintes, champ de déformation) sera analysée en fonction de la nature de l'ion, de son énergie et de la fluence déposée afin de mieux appréhender la modification du matériau à l'échelle locale et les mécanismes de formation de trace. L'évolution de la matrice cristalline autour des traces sera également étudiée, nous montrerons l'influence de l'irradiation sur la déformation globale à longue distance (comme mise en évidence par Raman) ainsi que sur la microstructure (taille de domaines, texture). Afin de corrélérer ces évolutions en fonction de la profondeur dans le matériau et l'énergie déposée par le projectile, la diffraction des rayons X à différentes incidences sera l'outil de choix et sera complété par des préparations MET réalisées par FIB à différentes profondeurs. Par ailleurs les modifications sous irradiation du substrat saphir sur lequel sont déposées les couches de nitrures ne sont pas négligeables, ainsi l'influence du substrat sera aussi

prise en compte dans l'analyse des modifications observées. Ces études seront réalisées sur les composés binaires et alliages ternaires en compléments des précédents travaux afin d'appréhender une vue globale de la susceptibilité de cette famille de nitrures sous irradiation aux ions.

En plus de l'étude structurale, les propriétés de transport de ces semi-conducteurs irradiés seront étudiées. Nous entreprendrons la caractérisation in-situ de la résistivité, la grandeur électrique la plus aisément mesurable durant une expérience d'irradiation. Un développement expérimental en cours de finalisation au laboratoire sera utilisé, phase à laquelle le doctorant participera. L'évolution sous irradiation de la conductivité électrique sera ainsi quantifiée. La DLTS (deep level transient spectroscopy) sera utilisée en complément pour étudier les défauts créés et leurs niveaux d'énergie. Pour les nitrures étudiés avec un gap allant de 0.6 à 6.2eV, une corrélation entre les concentrations et positions des défauts, les mesures de spectroscopie optique et les observations structurales et microstructurales sera entreprise.

Outre le travail bibliographique, le travail expérimental consistera à participer aux expériences d'irradiation, à caractériser les séries d'échantillons irradiés par les différentes techniques précédemment cités, mettre en évidence et corréler les différentes observations pour proposer un modèle d'endommagement de cette famille de matériaux en fonction de la profondeur et d'associer les processus d'interaction à l'origine des modifications.

Contact : Directeur de thèse : Isabelle MONNET : monnet@ganil.fr; 03.31.45.46.70
Co-encadrant: Clara GRYGIEL : grygiel@ganil.fr; 02.31.45.49.34