



**HAL**  
open science

# Propriétés des défauts ponctuels natifs et induits par irradiation dans les polytypes 3C et 6H du carbure de silicium déterminées par annihilation de positons et RPE

Xavier Kerbiriou

## ► To cite this version:

Xavier Kerbiriou. Propriétés des défauts ponctuels natifs et induits par irradiation dans les polytypes 3C et 6H du carbure de silicium déterminées par annihilation de positons et RPE. Physique [physics]. Université d'Orléans, 2006. Français. NNT: . tel-00110421

**HAL Id: tel-00110421**

**<https://theses.hal.science/tel-00110421>**

Submitted on 29 Oct 2006

**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.



UNIVERSITE D'ORLEANS

**THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS**  
*POUR OBTENIR LE GRADE DE*  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

**Discipline : Physique des Matériaux et des Surfaces**

PAR

**Xavier KERBIRIOU**

**PROPRIETES DES DEFAUTS PONCTUELS NATIFS ET INDUITS PAR  
IRRADIATION DANS LES POLYTYPES 3C ET 6H DU CARBURE DE  
SILICIUM DETERMINEES PAR ANNIHILATION DE POSITONS ET RPE**

Soutenue le : **24 février 2006**

**MEMBRES DU JURY :**

<b>M. Gilbert BLONDIAUX</b>	<b>Directeur de thèse, Directeur de recherche, CNRS, Orléans</b>
<b>M. Guillaume PETITE</b>	<b>Directeur de thèse, Ingénieur CEA, Palaiseau</b>
<b>Mme Catherine CORBEL</b>	<b>Rapporteur, Ingénieur CEA, Palaiseau</b>
<b>M. Jürgen VON BARDELEBEN</b>	<b>Rapporteur, Directeur de recherche, CNRS, Paris</b>
<b>M. Georges LOZES</b>	<b>Examineur, Ingénieur CEA, Saclay</b>
<b>M. Esidor NTSOENZOK</b>	<b>Président, Professeur, Université d'Orléans</b>







## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Gilbert Blondiaux, directeur du CERI, et Guillaume Petite, directeur du LSI, pour m'avoir ouvert les portes de leurs laboratoires respectifs, ainsi que pour l'attention qu'ils m'ont accordée durant ces trois années, puisqu'il s'avère qu'ils étaient également les deux co-directeurs de ma thèse.

Je lui suis redevable à tout jamais, et je me prosterne aux pieds de Marie-France Barthe pour exprimer toute l'étendue de ma gratitude la plus sincère. Je n'exagère que légèrement. En effet, j'ai toujours pu bénéficier de son soutien lors des moments les plus difficiles de ma thèse et sa (déjà) grande expérience m'a été très précieuse lorsque les résultats étaient au rendez-vous.

Danke gut à Jürgen Von Bardeleben et Catherine Corbel de m'avoir fait l'honneur d'assumer la charge de rapporteur. Je remercie également Esidor Ntsoenzok et Georges Lozes d'avoir accepté de participer au jury.

Je remercie tout particulièrement Stéphane Esnouf pour m'avoir accordé du temps et pour m'avoir plongé dans le bain de la RPE sans m'y noyer. Son aide m'a également été précieuse lors de la rédaction de ce manuscrit.

Mes remerciements vont également à l'équipe technique du CERI qui développe et entretient efficacement les « gros outils » indispensables aux études menées au laboratoire. J'ajoute un clin d'œil particulier à Pierre et Michel qui oeuvrent pour extraire la quintessence des « postillons ».

Au revoir et merci, enfin, à l'ensemble des personnels du CERI et du LSI pour votre bon accueil, qui m'a permis de passer trois années à travailler dans une ambiance très agréable.

Spéciales dédicaces à Anso qui a sacrifié quelques week-ends avec moi pour que j'aie le temps d'écrire cette thèse, à maman et papa pour leurs critiques pointues de ce document, à Hicham et Hanan pour leurs beaux sourires (chokrane !), à mamie pour ses crêpes, à la famille, aux amis, à tous les lanceurs de galettes et à tous ceux que j'ai oubliés.

*Ces travaux de recherches ont été réalisés avec le soutien financier du CPR ISMIR.*

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>17</b>
<b>I.1 Croissance du carbure de silicium.....</b>	<b>17</b>
I.1.a La méthode de Lely modifiée (PVT) .....	18
I.1.b Dépôt de couches de SiC par épitaxie (CVD) .....	19
I.1.c Croissance de monocristaux massifs 3C-SiC/Si par CVD .....	20
I.1.d Autres méthodes de croissance de monocristaux .....	20
<b>I.2 Propriétés du carbure de silicium.....</b>	<b>22</b>
I.2.a Propriétés physiques et cristallographiques.....	22
I.2.a.1 Propriétés communes aux différentes formes cristallographiques.....	22
I.2.a.2 Le polytypisme .....	22
I.2.b Propriétés électriques .....	23
I.2.c Le dopage du SiC .....	25
I.2.c.1 Eléments dopants.....	25
I.2.c.2 Sites de substitution – Niveaux d’énergie des impuretés.....	26
I.2.c.3 Dopage par implantation.....	26
<b>I.3 Confinement de la matière fissile.....</b>	<b>27</b>
I.3.a Les réacteurs de quatrième génération .....	27
I.3.b Réacteurs à caloporteur gaz à haute température (GFR et VHTR) .....	28
I.3.c Atouts du SiC pour participer au confinement dans les réacteurs à caloporteur gaz.....	29
<b>I.4 Défauts ponctuels dans SiC .....</b>	<b>31</b>
I.4.a Défauts intrinsèques et extrinsèques .....	31
I.4.b Défauts ponctuels : études théoriques .....	32
I.4.b.1 Niveaux d’ionisation des lacunes .....	32
I.4.b.2 Antisites.....	34
I.4.b.3 Stabilité des défauts - Effet de la température .....	34
I.4.c Défauts ponctuels : résultats expérimentaux .....	35
I.4.c.1 Défauts natifs.....	35
I.4.c.2 Génération de défauts par irradiation.....	36
I.4.c.3 Défauts ponctuels induits par irradiation .....	38
I.4.c.4 Défauts ponctuels : effet de la température.....	43
<b>I.5 Conclusion du chapitre.....</b>	<b>45</b>
<b>I.6 Références bibliographiques du chapitre I.....</b>	<b>46</b>
<b>CHAPITRE II : MÉTHODES DE CARACTÉRISATION.....</b>	<b>51</b>
<b>II.1 Spectroscopie d’Annihilation de Positons (PAS).....</b>	<b>51</b>
II.1.a Emission du positon et interaction avec la matière .....	51
II.1.a.1 Le positon .....	52
II.1.a.2 Profils d’implantation .....	53
II.1.a.3 Diffusion.....	55
II.1.a.4 Annihilation du positon .....	55
II.1.b Etats d’annihilation dans la matière .....	58
II.1.c Le piégeage des positons.....	60
II.1.d Mesure du temps de vie des positons .....	63
II.1.d.1 Principe.....	63
II.1.d.2 Sources de positons.....	63
II.1.d.3 Chaîne d’acquisition et caractéristiques des échantillons .....	64
II.1.d.4 Spectres de temps de vie.....	64
II.1.e Mesure de l’élargissement Doppler.....	66
II.1.e.1 Principe.....	66
II.1.e.2 Sources de positons.....	66
II.1.e.3 Chaîne d’acquisition .....	67

II.1.e.4	Analyse des spectres .....	68
II.1.e.5	Analyse Vepfit .....	70
II.1.f	Identification des défauts .....	70
II.1.g	Caractéristiques d'annihilation des défauts lacunaires dans SiC .....	74
II.1.g.1	Temps de vie des défauts lacunaires déterminés par calcul .....	74
II.1.g.2	Temps de vie des défauts lacunaires déterminés expérimentalement .....	75
II.1.h	Conclusion sur l'annihilation de positons .....	76
<b>II.2</b>	<b>Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....</b>	<b>76</b>
II.2.a	Principe de la RPE .....	76
II.2.a.1	Résonance des spins électroniques .....	76
II.2.a.2	Multiplicité de Spin .....	77
II.2.a.3	Susceptibilité magnétique .....	77
II.2.a.4	Etat triplet S=1 .....	78
II.2.a.5	Couplage Hyperfin .....	78
II.2.b	Dispositif expérimental .....	79
II.2.c	Détermination des caractéristiques d'un signal de RPE .....	80
II.2.c.1	Influence du niveau de dopage sur les spectres de RPE détectés .....	81
II.2.c.2	Le facteur $g_e$ , le tenseur D et le spin de l'espèce paramagnétique .....	82
II.2.c.3	La concentration en défauts paramagnétiques .....	82
II.2.c.4	Détermination du nombre de voisins .....	83
II.2.d	Conclusion sur la Résonance Paramagnétique Electronique .....	84
<b>II.3</b>	<b>Références bibliographiques du chapitre II .....</b>	<b>84</b>
<b>CHAPITRE III : DEFAUTS NATIFS DANS LES MONOCRISTAUX MASSIFS 3C-SiC</b>		
<b>HOYA ET 6H-SiC LETI ET CREE .....</b>		
		<b>87</b>
<b>III.1</b>	<b>Caractérisation des monocristaux 6H-SiC massifs type n (<math>n_D-n_A \approx 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}</math>) CREE et des matériaux référence : rappels de la thèse de Laurent Henry .....</b>	<b>87</b>
III.1.a	Description des monocristaux 6H-SiC CREE et rappel des conclusions de la thèse de Laurent Henry .....	88
III.1.b	Description des couches minces épitaxiées 6H-SiC et rappel des conclusions de la thèse de Laurent Henry .....	89
<b>III.2</b>	<b>Caractérisation des monocristaux massifs 6H-SiC LETI de type n (<math>n_D-n_A = 1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}</math>) .....</b>	<b>89</b>
III.2.a	Description des monocristaux .....	89
III.2.b	Détermination par RPE de la concentration de porteurs libres dans un monocristal 6H-SiC LETI .....	90
III.2.c	Elargissement Doppler et temps de vie des positons dans les cristaux 6H-SiC massifs type n LETI .....	92
III.2.c.1	Variation des fractions S et W en fonction de l'énergie des positons dans 6H-SiC massif LETI : S(E) et W(E) .....	92
III.2.c.2	Caractéristiques d'annihilation déterminées par analyse Vepfit dans les monocristaux 6H-SiC LETI polis « epready » et dans les matériaux références .....	95
III.2.c.3	Temps de vie des positons dans les monocristaux LETI 207A-3 .....	96
III.2.d	Défauts lacunaires et ions négatifs détectés dans le volume des monocristaux 6H-SiC LETI 207A-3 .....	97
III.2.e	Défauts lacunaires et ions négatifs détectés sous la surface (face C) des monocristaux 6H-SiC LETI 207 .....	98
III.2.e.1	Dans le « volume » (2 $\mu\text{m}$ ) .....	98
III.2.e.2	Près de la surface .....	99
III.2.e.3	Conclusion .....	99
III.2.f	Influence du polissage et de la face sur les mesures Doppler pour les cristaux 6H-SiC LETI .....	99
III.2.f.1	Dans le volume (2 $\mu\text{m}$ ) .....	99
III.2.f.2	Près de la surface .....	100
III.2.f.3	Conclusion .....	100
<b>III.3</b>	<b>Caractérisation des monocristaux massifs 3C-SiC HOYA de type n (<math>\neq</math> niveaux de dopage) .....</b>	<b>101</b>
III.3.a	Description des monocristaux et des matériaux « référence » .....	101



III.3.b	Mesures de RPE et vérification par RPE de la concentration de porteurs libres dans les monocristaux 3C-SiC HOYA.....	102
III.3.c	Elargissement Doppler mesuré avec des positons lents dans les monocristaux 3C-SiC massifs type n HOYA.....	103
III.3.c.1	Elargissement Doppler dans les cristaux 3C-SiC HOYA type N1 face « croissance ».....	104
III.3.c.2	Elargissement Doppler dans les cristaux 3C-SiC HOYA type N2 face « croissance ».....	105
III.3.c.3	Elargissement Doppler dans les cristaux 3C-SiC HOYA type N+1 face « croissance »...	106
III.3.c.4	Elargissement Doppler dans les cristaux 3C-SiC HOYA type N1, N2 et N+1 face « substrat »	107
III.3.c.5	Caractéristiques d'annihilation déterminées par analyse Vepfit pour la « face croissance » polie finition des monocristaux 3C-SiC HOYA .....	108
III.3.d	Temps de vie des positons rapides dans les monocristaux 3C-SiC massifs type n HOYA ....	108
III.3.d.1	Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC HOYA type N1F.....	109
III.3.d.2	Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC HOYA type N2F.....	110
III.3.d.3	Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC HOYA type N+1F2 .....	111
III.3.e	Défauts lacunaires détectés dans le volume des monocristaux 3C-SiC HOYA .....	111
III.3.e.1	Etude en volume de la qualité des différents monocristaux 3C-SiC HOYA .....	112
III.3.e.2	Influence de la face (« croissance » ou « substrat ») sur la distribution des défauts lacunaires détectés près de la surface dans les cristaux non polis N1, N2 et N+1 .....	113
III.3.e.3	Effet du polissage sur la face croissance des différents types de monocristaux 3C-SiC HOYA	113

### **III.4 Conclusion du chapitre..... 117**

### **III.5 Références bibliographiques du chapitre III..... 118**

## **CHAPITRE IV : DEFAUTS PONCTUELS INDUITS PAR IRRADIATION AVEC DES ELECTRONS DANS DES MONOCRISTAUX MASSIFS 3C- ET 6H-SiC ..... 119**

### **IV.1 Conditions d'irradiation des différents cristaux ..... 119**

### **IV.2 Calcul de la distribution des défauts lacunaires générés par irradiation avec des électrons dans 6H- et 3C-SiC ..... 121**

IV.2.a	Distribution angulaire du faisceau d'électrons .....	121
IV.2.b	Distribution en énergie du faisceau d'électrons.....	123
IV.2.c	Calcul du nombre d'atomes déplacés .....	124

### **IV.3 Résonance Paramagnétique Electronique dans les monocristaux 6H-SiC LETI et 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons..... 126**

IV.3.a	RPE dans les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de basse énergie.....	126
IV.3.b	RPE dans le monocristal 6H-SiC LETI irradié avec des électrons de haute énergie.....	129
IV.3.c	RPE dans le monocristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons de basse énergie .....	131
IV.3.d	RPE dans le monocristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons de haute énergie .....	132

### **IV.4 Mesures de spectroscopie d'annihilation de positons dans les monocristaux 6H-SiC LETI et 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons..... 134**

IV.4.a	Elargissement Doppler (positons lents) et temps de vie avec des positons rapides dans les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons.....	135
IV.4.a.1	Fractions d'annihilation S et W en fonction du temps de « recuit » à 300K après irradiation (positons lents).....	135
IV.4.a.2	Fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie pour les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 330keV et 880keV (positons lents).....	136
IV.4.a.3	Fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie pour les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 190keV, 330keV et 880keV aux fortes fluences (positons lents)	137
IV.4.a.4	Comparaison des fractions d'annihilation des cristaux LETI irradiés avec des électrons de 880keV avec celles d'un cristal LETI irradié avec des protons de 12MeV (positons lents).....	138
IV.4.a.5	Mesures de temps de vie avec des positons rapides pour les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons .....	139
IV.4.b	Elargissement Doppler et temps de vie des positons sur les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons .....	142
IV.4.b.1	Fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie pour les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons (positons lents).....	142

IV.4.b.2	Mesures de temps de vie avec des positons rapides pour les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons de 880keV .....	143
<b>IV.5</b>	<b>Paires de Frenkel, défauts lacunaires, et ions négatifs dans les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons .....</b>	<b>145</b>
IV.5.a	Monocristaux 6H-LETI irradiés à haute énergie (880keV).....	145
IV.5.b	Monocristaux 6H-LETI irradiés à basse énergie (190 et 330keV).....	148
IV.5.c	Conclusion.....	151
<b>IV.6</b>	<b>Défauts lacunaires et ions négatifs dans les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons.....</b>	<b>151</b>
IV.6.a	Monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés à haute énergie (880keV) .....	151
IV.6.b	Monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés à basse énergie (190keV) .....	154
IV.6.c	Conclusion.....	155
<b>IV.7</b>	<b>Seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium pour les polytypes 6H et 3C de SiC</b>	<b>155</b>
<b>IV.8</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>157</b>
<b>IV.9</b>	<b>Références bibliographiques du chapitre IV .....</b>	<b>157</b>
<b>CHAPITRE V : DEFAUTS PONCTUELS INDUITS PAR IRRADIATION AVEC DES IONS CARBONE ET DES PROTONS DANS DES MONOCRISTAUX MASSIFS 3C- ET 6H-SiC .....</b>		
<b>159</b>		
<b>V.1</b>	<b>Conditions d'irradiation des différents monocristaux.....</b>	<b>159</b>
<b>V.2</b>	<b>Calcul par TRIM de la distribution des défauts lacunaires générés par irradiation avec des ions carbone et des protons dans 3C et 6H-SiC.....</b>	<b>161</b>
V.2.a	Irradiation de monocristaux 3C et 6H-SiC avec des ions carbone .....	161
V.2.b	Irradiation de monocristaux 3C-SiC avec des protons .....	163
<b>V.3</b>	<b>Caractérisation par spectrométrie d'annihilation de positons et RPE des monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons : thèse de Laurent Henry.....</b>	<b>164</b>
<b>V.4</b>	<b>Résonance Paramagnétique Electronique dans les monocristaux 3C-SiC HOYA et 6H-SiC CREE irradiés avec des ions carbone de 132MeV et des protons de 12MeV.....</b>	<b>165</b>
V.4.a	RPE dans les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N2 irradiés avec des ions carbone de 132MeV à la fluence $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ .....	165
V.4.b	RPE dans le monocristal 6H-SiC CREE de type N2 irradié avec des ions carbone de 132MeV à la fluence $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ .....	166
V.4.c	RPE dans les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec protons de 12 MeV .....	168
<b>V.5</b>	<b>Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC HOYA et 6H-SiC CREE irradiés avec des ions carbone de 132MeV et des protons de 12MeV .....</b>	<b>169</b>
V.5.a	Temps de vie des positons dans les monocristaux 6H-SiC CREE de type N2 ( $n_D - n_A = 2.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) irradiés avec des ions carbone.....	170
V.5.b	Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N2 ( $n_D - n_A = 1.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) irradiés avec des ions carbone.....	171
V.5.c	Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC type N1F1 ( $n_D - n_A = 1.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) irradiés avec des protons de 12MeV.....	172
V.5.c.1	Irradiation $\text{H}^+$ 12MeV à $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ .....	172
V.5.c.2	Irradiation $\text{H}^+$ 12MeV à $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ .....	174
<b>V.6</b>	<b>Défauts lacunaires et ions négatifs induits par irradiation avec des protons de 12MeV dans les cristaux 3C-SiC HOYA .....</b>	<b>175</b>
<b>V.7</b>	<b>Défauts lacunaires et ions négatifs induits par irradiation avec des ions carbone de 132MeV dans les cristaux 3C et 6H-SiC .....</b>	<b>178</b>
V.7.a	Lacunnes de silicium détectées dans la « région des traces » et dans la « région des cascades » des ions	178
V.7.b	Défauts lacunaires et ions négatifs détectés par annihilation de positons dans la région des traces de 6H-SiC irradié avec des ions carbone.....	179

V.7.c	Défauts lacunaires et ions négatifs détectés par annihilation de positons dans 3C-SiC irradié avec des ions carbone .....	180
<b>V.8</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>181</b>
<b>V.9</b>	<b>Références bibliographiques du chapitre V.....</b>	<b>182</b>
<b>CHAPITRE VI : ETUDE DU RECUI T DE MONOCRISTAUX MASSIFS 6H-SiC</b>		
<b>IRRADIES AVEC DES PROTONS DE 12MeV..... 183</b>		
<b>VI.1</b>	<b>Conditions d'irradiation et de recuit des monocristaux.....</b>	<b>183</b>
<b>VI.2</b>	<b>Mesures de PAS et de RPE avant recuit sur les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons .....</b>	<b>184</b>
VI.2.a	Rappels.....	184
VI.2.b	RPE dans le monocristal 6HN1H+05 irradié avec des protons de 12MeV à la fluence $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ en 2005.....	185
VI.2.b.1	Mesures de RPE à température ambiante .....	185
VI.2.b.2	Mesures de RPE à basse température .....	186
<b>VI.3</b>	<b>Temps de vie des positons et RPE après recuit à différentes températures des monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons .....</b>	<b>188</b>
VI.3.a	Evolution avec le recuit du temps de vie des positons dans 6H-SiC irradié avec des protons de 12MeV .....	189
VI.3.a.1	Evolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température de mesure après recuit à différentes températures.....	189
VI.3.a.2	Evolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température de recuit pour différentes températures de mesure .....	195
VI.3.b	Evolution avec le recuit des spectres de RPE détectés dans 6H-SiC irradié avec des protons de 12MeV .....	200
VI.3.b.1	Mesures de RPE à température ambiante .....	200
VI.3.b.2	Mesures de RPE à 80K.....	201
<b>VI.4</b>	<b>Stades de recuit de la monolacune de silicium .....</b>	<b>201</b>
VI.4.a	Stades de recuit de la lacune de silicium observés par RPE dans les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons de 12MeV.....	202
VI.4.a.1	Niveau de Fermi dans le cristal 6HN1H+05 en fonction de la température de recuit.....	202
VI.4.a.2	Stades de recuit de la lacune de silicium .....	202
VI.4.b	Stades de recuit de la lacune de silicium observés par temps de vie des positons dans les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés aux protons de 12MeV.....	203
VI.4.c	Conclusion.....	204
<b>VI.5</b>	<b>Formation et dissociation de complexes lacunaires .....</b>	<b>204</b>
VI.5.a	Population des défauts lacunaires après recuit à différentes températures .....	205
VI.5.b	Agglomération des lacunes et formation de trilacunes.....	207
VI.5.c	Dissociation des trilacunes .....	209
<b>VI.6</b>	<b>Détection et dissociation du di-interstitiel <math>(\text{C-C})_{\text{C}}^0</math> dans 6HN1H+05.....</b>	<b>210</b>
<b>VI.7</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>211</b>
<b>VI.8</b>	<b>Références bibliographiques du chapitre VI.....</b>	<b>212</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		
<b>213</b>		
<b>ANNEXE A : CARACTERISATION DES COUCHES MINCES POLYCRISTALLINES</b>		
<b>3C-SiC TYPE n LETI..... 219</b>		
<b>A.1</b>	<b>Description des couches minces 3C-SiC LETI .....</b>	<b>219</b>
<b>A.2</b>	<b>Elargissement Doppler en fonction de l'énergie dans les couches minces 3C-SiC LETI</b>	<b>220</b>
A.2.a	Fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie dans les couches minces 3C-SiC LETI .....	220
A.2.b	Comparaison avec le monocristal 3C-SiC HOYA (Href) .....	221

<b>A.3</b>	<b>Défauts natifs dans les couches minces 3C-SiC LETI.....</b>	<b>222</b>
A.3.a	Faces « sombres » .....	222
A.3.b	Faces « poreuses » .....	222
<b>A.4</b>	<b>Conclusion de l'annexe .....</b>	<b>223</b>
<b><i>ANNEXE B : COMPLEMENTS SUR L'ANNIHILATION DE POSITONS.....</i></b>		<b>224</b>
<b>B.1</b>	<b>Description d'une chaîne de temps de vie .....</b>	<b>224</b>
<b>B.2</b>	<b>Modèles de piégeage.....</b>	<b>226</b>
B.2.a	Modèle de piégeage avec un seul piège profond.....	226
B.2.b	Modèle de piégeage avec un piège profond et un piège peu profond.....	228
<b>B.3</b>	<b>Références bibliographiques de l'annexe.....</b>	<b>229</b>
<b><i>ANNEXE C : LOGICIELS DE SIMULATION .....</i></b>		<b>230</b>
<b>C.1</b>	<b>SRIM et TRIM [1] .....</b>	<b>230</b>
<b>C.2</b>	<b>PENELOPE [2] .....</b>	<b>231</b>
<b>C.3</b>	<b>Programmes POLY et SMOTT [7] .....</b>	<b>231</b>
<b>C.4</b>	<b>Références bibliographiques de l'annexe.....</b>	<b>232</b>



## **INTRODUCTION GENERALE**

Depuis sa découverte en 1824, des propriétés exceptionnelles ont été mises en évidence dans le carbure de silicium (SiC). Dès 1907, ses propriétés électroluminescentes sont remarquées, ce qui en fait un des premiers semiconducteurs connus. Grâce à sa large bande interdite, sa tenue en température, sa résistance au rayonnement, le carbure de silicium est un excellent candidat pour des applications dans l'électronique de puissance, ainsi que dans les domaines du spatial et du nucléaire.

Cependant, la commercialisation de composants à base de carbure de silicium s'est longtemps heurtée à plusieurs verrous technologiques, tels que la délicate maîtrise de sa qualité cristallographique ainsi que la difficulté à incorporer des dopants. Les gros efforts de recherche qui ont été menés depuis plusieurs décennies ont permis en 2001 de voir enfin sortir des lignes de production les premiers composants à base de carbure de silicium. SiC pourrait donc à moyen terme venir contrarier l'hégémonie du silicium sur certains marchés de la microélectronique où le besoin de performance se fait cruellement ressentir. Néanmoins, un des paliers à gravir, avant de pouvoir utiliser à plein le potentiel du SiC en microélectronique, reste l'identification précise des défauts structuraux générés pendant la croissance ou par l'implantation ionique. Ces défauts influent en effet sur les propriétés électriques du carbure de silicium.

Parmi les systèmes réacteurs-combustibles pressentis pour la quatrième génération de centrales nucléaires, les projets de réacteurs à caloporteur gaz semblent les plus prometteurs. Néanmoins, leurs températures de fonctionnement sont sensiblement plus élevées que celles des réacteurs actuels. Le problème technologique majeur à résoudre avant la mise en service de tels réacteurs est dès lors la mise au point de matériaux capables de résister à ces températures. Dans le cadre du confinement de la matière fissile, les nombreux atouts du carbure de silicium en font le candidat pressenti pour jouer le rôle de « barrière résistante » dans les réacteurs à caloporteur gaz.

Pour confirmer le potentiel du carbure de silicium, il s'agit maintenant de simuler et d'évaluer le comportement en réacteur de SiC et d'obtenir entre autres des données fondamentales sur l'effet de l'irradiation dans SiC. Cette thèse vise à déterminer les propriétés des défauts lacunaires dans SiC (nature, migration, agglomération, interaction avec des impuretés). Ces propriétés vont piloter le comportement du carbure de silicium en réacteur, c'est-à-dire soumis à différents types d'irradiation (neutrons, produits de fission, gamma...) et porté à des températures élevées. La détermination des caractéristiques fondamentales des dégâts d'irradiation dans SiC (seuils de déplacement des éléments, énergies de migration des défauts...) permettra d'alimenter les codes de calculs qui visent à simuler le comportement en réacteur de SiC. Dans cette optique, nous avons étudié des matériaux modèles, à savoir des monocristaux 3C et 6H-SiC dont les caractéristiques sont proches de celles du réseau SiC. La forme cristallographique 3C est à priori celle dont les caractéristiques se prêtent le mieux à l'application « réacteurs du futur ». Ces

matériaux sont très différents des matériaux qui seront réellement utilisés en réacteur, car le type d'études que nous avons menées nécessite l'utilisation de matériaux d'une haute qualité cristallographique, sans quoi il serait impossible de distinguer les défauts natifs des défauts induits par irradiation.

Si plusieurs techniques expérimentales permettent de caractériser les propriétés électriques et optiques des défauts (DLTS, effet Hall, photoluminescence), très peu sont capables de fournir des informations sur leur configuration atomique.

La méthode d'annihilation de positons est une technique particulièrement puissante pour identifier la nature lacunaire d'un défaut. L'annihilation de positons permet une détection sélective des défauts de type lacunaire et peut aussi apporter une information sur les défauts ioniques (accepteurs) dans les semiconducteurs. Les grandeurs mesurées sont le temps de vie des positons et l'élargissement Doppler de la raie d'annihilation à  $511\text{keV} \pm \Delta E$ . Le temps de vie reflète la densité électronique sondée par les positons et l'élargissement Doppler donne la distribution des moments des paires électrons-positons qui s'annihilent. Ces grandeurs renseignent sur le volume, l'état de charge et éventuellement la décoration des défauts lacunaires par des impuretés.

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet de mettre en évidence les défauts ponctuels dans lesquels est impliqué au moins un électron célibataire ou non apparié. Cette technique, utilisée depuis 30 ans pour caractériser les défauts ponctuels dans le carbure de silicium, se révèle très complémentaire de l'annihilation de positons. Les paramètres RPE (spin, dépendance angulaire, interactions hyperfines...) des signaux détectés fournissent des informations quant à la configuration du défaut et à son état de charge.

La présente thèse est composée de six chapitres :

- Le premier chapitre fournit une description des principales propriétés physiques et électriques remarquables du carbure de silicium, puis explique en quoi ces propriétés font de SiC le candidat pressenti pour jouer le rôle de barrière de confinement dans les réacteurs à caloporteur gazeux du futur (4ème génération). Il dresse ensuite le bilan des principaux résultats de la littérature sur les défauts ponctuels, en tentant de corrélérer les résultats théoriques et expérimentaux obtenus depuis plusieurs décennies.
- Le deuxième chapitre présente en détail les méthodes de caractérisation des monocristaux et couches minces de SiC que nous avons mises en œuvre : l'annihilation de positons et ses deux techniques (spectroscopie d'élargissement Doppler et spectrométrie de temps de vie de positons) et la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Les deux types de sources de positons utilisés sont présentés : positons lents issus d'accélérateurs pour l'étude des couches minces et positons rapides émis par des sources radioactives de  $^{22}\text{Na}$  pour l'étude des cristaux massifs. Nous expliquons comment déterminer les états d'annihilation des positons à partir de la décomposition des spectres de temps de vie et des mesures d'élargissement Doppler. Ensuite nous donnons les caractéristiques des états d'annihilation qui ont été déterminées expérimentalement et théoriquement dans SiC. Enfin le principe de la Résonance

Paramagnétique Electronique et son appareillage sont décrits, ainsi que les moyens pratiques de la détermination des caractéristiques d'un signal RPE.

- Le troisième chapitre présente les résultats du contrôle de la qualité de plusieurs monocristaux 3C-SiC et 6H-SiC type n (dopés azote) provenant de trois fabricants : la société HOYA (Japon) pour le 3C, et la société CREE (USA) et le laboratoire LETI (France) pour le 6H. Cette caractérisation des défauts natifs est indispensable car la croissance des monocristaux de SiC est aujourd'hui encore difficile à maîtriser, et l'obtention de monocristaux sans défauts n'est pas à l'ordre du jour. Cette étape est dès lors primordiale pour pouvoir par la suite distinguer les défauts générés par irradiation des défauts natifs.
- Le quatrième chapitre concerne la caractérisation des défauts ponctuels générés dans les polytypes 3C et 6H de SiC par des électrons de différentes énergies. L'irradiation avec des électrons de basse énergie est supposée créer les défauts les plus « simples » dans SiC. Trois énergies d'irradiation (190keV, 330keV et 880keV) ont été utilisées pour tenter d'obtenir notamment des renseignements concernant l'énergie de seuil de déplacement du silicium dans SiC. L'énergie minimale d'un faisceau d'électrons qui permet de déplacer les atomes de silicium dans 6H-SiC fait en effet actuellement l'objet d'un débat.
- Le cinquième chapitre concerne la caractérisation des défauts ponctuels générés dans les polytypes 3C et 6H de SiC par deux particules différentes : des protons de 12MeV et des ions carbone de 132MeV. L'influence de la particule incidente et du polytype sur la nature et la concentration des défauts ponctuels est discutée. L'effet de la fluence des protons est également étudié. Nous nous appuyons pour cette étude sur les travaux de thèse de Laurent Henry. L'irradiation avec des ions carbone, plus lourds que les protons, des monocristaux de SiC a notamment pour but d'étudier l'éventuelle participation de l'excitation électronique à la génération des défauts lors de l'irradiation. Cette étude aurait idéalement dû être menée avec des ions encore plus lourds (tels que des ions krypton ou xenon), mais nous n'avons eu accès qu'à un faisceau d'ions carbone.
- Le sixième et dernier chapitre présente les défauts ponctuels détectés par RPE et temps de vie de positons dans les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons et recuits à différentes températures (jusqu'à 1000°C). Il décrit ensuite successivement les différents stades de recuit observés dans les cristaux lorsque la température de recuit augmente. Les informations obtenues avec les deux techniques sont corrélées avec les résultats relevés dans la littérature afin de proposer les processus responsables des différents stades de recuit observés. Les réacteurs du futur à caloporteur gaz sont destinés à fonctionner à haute température (>1000°C), il est dès lors primordial d'étudier l'évolution des défauts lacunaires avec la température.





---

## CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

---

*Le carbure de silicium est un matériau qui existe essentiellement sur terre sous forme synthétique, même s'il a été découvert en 1904 sous forme naturelle par Henri Moissan dans une météorite du Canyon du Diable en Arizona. L'appellation utilisée depuis lors par les géologues pour nommer le carbure de silicium est d'ailleurs la « moissanite ». Des propriétés physiques extraordinaires ont été mesurées dans ce matériau semiconducteur, ce qui a fait de lui un intense objet de recherche, tant dans l'optique d'applications en microélectronique que dans le domaine du spatial et désormais dans le domaine nucléaire. Ce chapitre présente tout d'abord les méthodes de croissance de monocristaux massifs de SiC de manière non exhaustive. Il fournit ensuite une description des principales propriétés physiques et électriques remarquables du carbure de silicium, puis explique en quoi ces propriétés font de SiC le candidat pressenti pour jouer le rôle de barrière de confinement dans les réacteurs à caloporteur gazeux du futur (4<sup>ème</sup> génération). Il dresse enfin le bilan des principaux résultats de la littérature sur les défauts ponctuels, en tentant de corréler les résultats théoriques et expérimentaux obtenus depuis plusieurs décennies.*

---

### I.1 Croissance du carbure de silicium

La difficulté de la maîtrise de la qualité cristallographique du carbure de silicium, ainsi que celle de l'incorporation des dopants, a été très longtemps l'obstacle majeur à son lancement sur le marché de la microélectronique. Néanmoins, depuis quelques années, de gros efforts de recherche ont permis à des sociétés telles que CREE (USA), HOYA (Japon) ou encore SiCrystal et Okmetic (Europe) d'obtenir des plaquettes (ou « wafers ») de SiC d'une qualité suffisante pour les applications en microélectronique et de les rendre enfin disponible à la vente. Ainsi les premiers composants à base de SiC (des diodes Schottky de puissance) utilisables sont enfin sortis des lignes de production en 2001. Ce résultat traduit la levée d'un bon nombre des verrous technologiques sur l'utilisation du SiC, qui pourrait venir contrarier l'hégémonie du silicium sur certains marchés de la microélectronique où le besoin de performance se fait cruellement ressentir.

Les études que nous avons réalisées concernent des matériaux modèles, dont les caractéristiques sont proches de celles du réseau SiC. Ces matériaux sont très différents des matériaux qui seront réellement utilisés en réacteur. L'objectif de cette thèse est en effet plus de comprendre les propriétés fondamentales des défauts induits par irradiation dans SiC que de caractériser les matériaux réels irradiés dans des conditions approchant celles des réacteurs. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser des matériaux d'une haute qualité cristallographique, sans quoi il serait impossible de distinguer les défauts natifs des défauts induits par irradiation. Les méthodes de croissance présentées dans cette partie sont dès lors celles qui permettent à ce jour d'obtenir les concentrations de défauts ponctuels les plus faibles.

### I.1.a La méthode de Lely modifiée (PVT)

L'histoire du carbure de silicium débute en 1824 avec sa découverte accidentelle par Berzelius tandis qu'il tentait de produire du diamant. Le développement du procédé d'Acheson en 1891 a ensuite permis sa commercialisation en tant qu'abrasif [1]. Round remarque en 1907 ses propriétés électroluminescentes, ce qui en fait un des premiers semiconducteurs connus.

La « méthode de Lely » est née en 1955 et permet alors de produire les premiers cristaux de bonne pureté, même si leur taille est encore réduite. Un dernier pas a été franchi grâce aux travaux de Tairov et Tsvetkov qui ont mis au point la « méthode du germe » ou méthode de Lely modifiée [2]. Cette méthode est pour l'instant la mieux adaptée pour obtenir des substrats de bonne qualité et de taille importante. Elle est notamment utilisée par la société CREE, leader mondial dans le domaine du SiC massif, pour l'obtention de cristaux hexagonaux (polytypes 4H et 6H).

Cette méthode est une technique de croissance physique en phase vapeur (PVT). Son principe consiste à placer un germe monocristallin et de la poudre de SiC, qui sert de source, aux deux extrémités d'une enceinte soumise sur sa longueur à un gradient de température (Figure I.1). Ce gradient permet la condensation de la vapeur SiC sur le germe.

Il est primordial que l'équipement utilisé lors de la croissance reste neutre. Cependant aucun matériau ne peut rester insensible aux hautes températures exigées pour la sublimation de SiC. Dans cette optique, des creusets cylindriques en graphite, très minces et perforés, ont été choisis. Ces creusets contiennent le SiC polycristallin, ils sont chauffés, et la croissance a lieu dans une atmosphère d'argon maintenue à 2500°C. La vapeur Si maintenue au-dessus des creusets en graphite diffuse à travers les cylindres perforés. Le cristal de germination est maintenu à environ 1800°C, et le gradient de température induit une condensation de la vapeur SiC sur le cristal. Le silicium interagit également avec le graphite perforé et crée d'autres composés, notamment Si<sub>2</sub>C et SiC<sub>2</sub> qui sont des agents de transport du carbone [3,4].

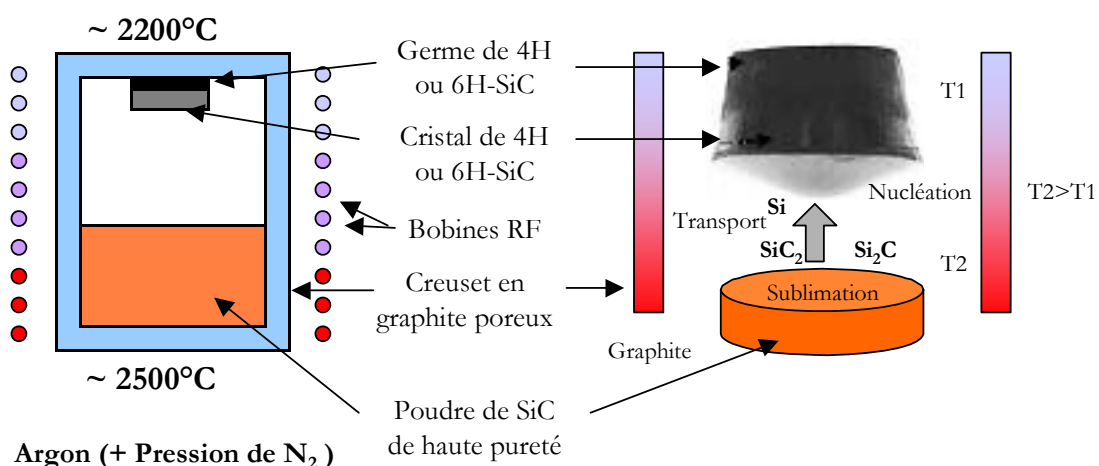


Figure I.1 : Principe de la méthode de Lely modifiée – Croissance par sublimation [5]

Plusieurs paramètres sont à optimiser pour obtenir des cristaux de SiC de bonne qualité :

- La poudre SiC utilisée : pureté et stœchiométrie

- Le germe : orientation et structure cristallographique, état de surface, collage...
- Le creuset : géométrie, pureté
- La distance poudre-germe
- La différence de température entre la poudre et le germe, la pression d'argon...

Malgré la maîtrise de ces différents paramètres, la présence d'impuretés et de défauts de croissance (ou défauts « natifs ») reste difficile à éviter [6]. Ainsi la fabrication de cristaux de grands diamètres supérieurs à 100mm est limitée par l'apparition de défauts majeurs, appelés « micropipes » ou canaux possédant la caractéristique de traverser le cristal de part en part. Le diamètre de ces micropipes peut varier entre 0.5 et 10 $\mu$ m. Par ailleurs, il est jusqu'ici impossible par cette technique d'éviter l'incorporation de certaines impuretés telles que l'azote (en concentration  $> 10^{17}$ at.cm<sup>-3</sup>).

### I.1.b Dépôt de couches de SiC par épitaxie (CVD)

L'épitaxie consiste à faire croître une couche monocristalline sur un substrat monocristallin, qui peut être soit de même nature (homoépitaxie), soit de nature différente (hétéroépitaxie). La méthode de déposition chimique en phase vapeur (CVD) est la principale technique utilisée pour produire des couches épitaxiées SiC sur des substrats SiC ou silicium. Le principe de la CVD consiste à pyrolyser un composé gazeux du matériau à déposer au voisinage du substrat porté à température élevée [7]. Les substrats sont déposés sur un bloc de graphite (suscepteur) chauffé par une boucle Haute Fréquence. Le gaz porteur est l'hydrogène, il est préalablement purifié en passant dans une cellule de diffusion au palladium. Les précurseurs de silicium et de carbone sont généralement du silane SiH<sub>4</sub> et un propane C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> de haute pureté. Ces gaz se décomposent au voisinage du suscepteur dont la température varie entre 1100°C et 1600°C, température plus basse que celle utilisée pour la croissance des cristaux massifs SiC [8]. Le dépôt est précédé d'une attaque chimique du substrat destinée à éliminer l'épaisseur endommagée près de la surface. Cette attaque est effectuée par des vapeurs chlorhydriques (HCl) à 1500 °C.

Outre le silane, le propane et l'hydrogène, on peut introduire dans le réacteur des composés gazeux de différentes impuretés (N, B,...) qui permettent de doper les couches élaborées.

Pour la croissance, le contrôle des paramètres de température et de l'angle d'orientation du substrat définit le critère de structure cristalline de la couche. En fonction de ces paramètres, le carbure de silicium peut cristalliser sous différentes formes cristallographiques appelées polytypes.

L'équipe de M.Perez du CEA-LETI développe une technique permettant de déposer des couches minces cubiques (polytype 3C) de SiC par CVD sur des surfaces sphériques. Leur travail a pour but d'approcher les conditions de l'application potentielle de SiC en tant que barrière de confinement dans les éléments de combustible dits « à particules » (voir la partie I.3 page 27). Dans le cadre du CPR ISMIR, nous avons été amenés à caractériser ces couches minces 3C-SiC mais, de part les exigences expérimentales des mesures de spectroscopie d'annihilation de positons, elles ont été déposées sur une surface plane de silicium. Leur épaisseur est de l'ordre de 10 $\mu$ m. L'étude de ces couches minces a montré qu'elles n'étaient pas homogènes et contenaient de nombreux défauts, dont des inclusions de silicium. La mauvaise qualité de ces couches est

probablement due au fait qu'elles sont déposées sur un substrat plan, et que le protocole de dépôt n'est pas adapté à cela. En tous cas, elles ne sont pas utilisables pour les études de défauts ponctuels que nous souhaitons réaliser. L'étude de ces couches est dès lors reportée en Annexe A.

### I.1.c Croissance de monocristaux massifs 3C-SiC/Si par CVD

Les méthodes de croissance par PVT du type méthode de Lely modifiée ne sont pas adaptées à la croissance de monocristaux massifs de la forme cubique (3C) de SiC. En effet les températures utilisées pour la sublimation de SiC ne permettent d'obtenir que des cristaux hexagonaux. Dès lors, des efforts de recherche sont menés pour tenter d'élaborer par d'autres méthodes des monocristaux de 3C-SiC qui ne contiennent que peu de défauts. L'élaboration de monocristaux de 3C-SiC est d'un grand intérêt dans le domaine de l'électronique car il ferait un excellent substrat pour le nitrure de gallium (GaN) qui a de nombreuses applications potentielles. Son grand atout par rapport aux autres polytypes est qu'il peut être obtenu à des températures de croissance de 1400°C, beaucoup plus faibles que pour les techniques de sublimation qui permettent de faire croître les polytypes hexagonaux, ce qui en fait un substrat bon marché. Un autre avantage du polytype 3C est que les niveaux d'ionisation des dopants y sont moins profonds que dans 4H et 6H.

La technique qui donne pour l'instant les meilleurs résultats a été développée par la société japonaise HAST (HOYA Advanced Semiconductors Technologies Corporation, Tokyo, Japon). Ils élaborent des monocristaux massifs de SiC par CVD sur substrat de silicium, puis éliminent le substrat après la croissance [9]. L'orientation choisie pour le substrat silicium est le plan (100) mais la surface entière de ce substrat est rendue ondulée par abrasion, avec les arêtes alignées suivant la direction  $[\bar{1}10]$  et distantes de 500nm environ. Le choix de cette orientation pour les arêtes a pour but de minimiser le désaccord de maille avec le 3C-SiC. Les précurseurs gazeux pour la croissance du 3C-SiC sont  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$ . La température et la pression dans le réacteur sont respectivement de 1350°C et 100mTorr. A l'aide de cette technique, HAST est désormais en mesure de commercialiser des monocristaux massifs de 3C-SiC d'épaisseur 200 $\mu\text{m}$  et de diamètre maximum 6 pouces. Si ces monocristaux sont globalement de bonne qualité, ils semblent néanmoins contenir une concentration importante de défauts étendus tels que des fautes d'empilement et des dislocations qui posent des problèmes pour les applications potentielles en microélectronique.

### I.1.d Autres méthodes de croissance de monocristaux

D'autres techniques d'élaboration de **monocristaux massifs de 3C-SiC** sont également envisagées. L'équipe de Jean-Louis Santailier au CEA-LETI à Grenoble essaie notamment d'optimiser une **méthode d'élaboration en solution du type SG-FZ** (Silicon Growth – Floating Zone). Cette méthode utilise une solution riche en silicium, et la température du substrat est de l'ordre de 1450°C [10]. Ces deux paramètres favorisent la croissance du polytype 3C.

Il convient également de citer la **méthode CF-PVT**, qui est développée à l'INPG à Grenoble par l'équipe de Roland Madar et qui permet d'ores et déjà d'obtenir des monocristaux 3C-SiC orientés (111), de qualité correcte et d'un diamètre proche de 30mm [11]. La CF-PVT (Continuous Feed Physical Vapour Transport) est une variante de la méthode de sublimation dans laquelle la source polycristalline de SiC est élaborée in-situ par CVD à haute température à partir de précurseurs gazeux. Ce procédé est basé sur la superposition de deux étapes se déroulant simultanément :

- une étape de sublimation pour la croissance du monocristal,
- une étape de dépôt chimique en phase vapeur à très haute température (HTCVD) pour la formation in situ et l'alimentation de la partie source.

Enfin le laboratoire CHREA à Valbonne a élaboré une technique qui permet de résoudre d'une part les problèmes liés à l'écart de paramètre cristallin entre le silicium et le carbure de silicium (20% de moins pour SiC que pour Si), qui crée des dislocations, et d'autre part ceux qui sont liés à l'écart de coefficient de dilatation thermique, qui crée une contrainte au refroidissement. La solution consiste à **convertir le silicium d'un substrat Si en SiC par phase liquide (LPE)**. Dans un premier temps, une couche monocristalline de SiC est déposée sur un substrat Si, y compris sur la tranche. Ensuite cette couche est utilisée comme creuset-germe et le silicium du substrat fondu comme source de silicium. La conversion se fait par apport de carbone par décomposition de propane et croissance de SiC à partir de l'interface SiC/Si. Cette technique supprime à la fois les problèmes de contrainte thermique et de désaccord de maille. Ensuite la croissance de la couche de 3C-SiC est réalisée par la méthode de CVD classique, telle qu'elle est décrite dans la partie I.1.b.

Si la méthode de Lely modifiée est de loin la technique la plus courante pour la croissance de **monocristaux hexagonaux**, après plusieurs années de recherche, la société suédoise Okmetic vient d'annoncer le lancement de plusieurs lignes de production à l'échelle industrielle de plaquettes de carbure de silicium élaborées par la **méthode HTCVD** (déposition chimique en phase vapeur à haute température). La HTCVD utilise, comme la CVD, des gaz précurseurs contenant du carbone et du silicium qui sont utilisés en tant que source. Néanmoins, le processus étant mené à des températures supérieures à 2000°C, on pourrait aussi parler de « sublimation alimentée par gaz » [12]. Cette méthode permet notamment à Okmetic d'obtenir, sans utiliser de dopants, des cristaux massifs 4H- et 6H-SiC semi-isolants de haute pureté qui sont particulièrement recherchés pour la fabrication de composants hyperfréquences.

## I.2 Propriétés du carbure de silicium

### I.2.a Propriétés physiques et cristallographiques

#### I.2.a.1 Propriétés communes aux différentes formes cristallographiques

La grande originalité du carbure de silicium est qu'il existe à température ambiante plusieurs formes cristallographiques stables de SiC (appelées polytypes), chacune étant caractérisée par un empilement atomique différent. Bien que de structures cristallographiques différentes, tous les polytypes de SiC présentent des propriétés physiques communes. Celles-ci proviennent de la spécificité de la liaison chimique Si-C qui, à l'échelle atomique, régit la plupart des propriétés mécaniques et thermiques ainsi que la forte résistance aux agents corrosifs. Par exemple, la dureté du SiC provient directement de la faible valeur des distances interatomiques dans la liaison Si-C ( $\approx 0.194\text{nm}$ ), qui peut être comparée aux valeurs du silicium ( $0.234\text{nm}$ ) et du diamant ( $0.154\text{nm}$ ). Pour les mêmes raisons, la conductivité thermique du SiC est très largement supérieure à celle du silicium ou de l'arséniure de gallium. Elle est en fait de l'ordre de grandeur de celle du cuivre.

#### I.2.a.2 Le polytypisme

Le terme « carbure de silicium » recouvre toutes les formes stœchiométriques de carbone et de silicium existant en phase solide. En pratique, il en existe plusieurs dizaines et on peut toutes les décrire en partant de  $N$  bicouches élémentaires SiC constituant chacune un plan hexagonal compact.

Un polytype déterminé comprend  $N$  bicouches (plans) et ne diffère des autres polytypes que par le détail de la séquence d'empilement des  $N$  plans successifs (figure I.2).

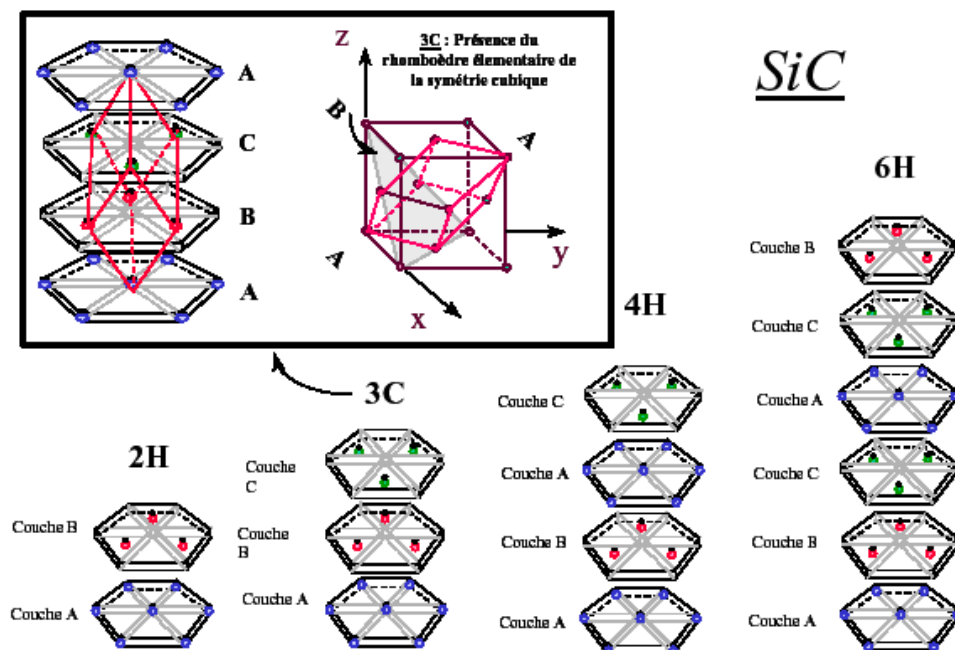


Figure I.2 : Représentation des polytypes 2H, 3C, 4H et 6H

Dans chaque plan, les atomes de silicium (resp. carbone) se trouvent au centre d'un tétraèdre formé par leur partenaire intercouche et par trois atomes de carbone (resp. silicium) situés en position de premiers voisins dans la couche (inférieure ou supérieure) immédiatement adjacente. Seule la position relative des deuxièmes voisins, correspondant au mode d'empilement de deux plans consécutifs, peut changer d'un polytype à un autre. La symétrie d'ensemble du cristal dépend donc du nombre  $N$  de bicouches successives qui constituent la cellule unitaire. On utilise souvent pour la représenter la notation de Ramsdell «  $NX$  » avec :

- $N$  : nombre de bicouches de la cellule,
- $X = C, H$  ou  $R$ . Ces lettres précisent la symétrie (cubique, hexagonale ou rhomboédrique).

Au total, environ 180 polytypes ont été identifiés et, parmi ceux-ci, quatre seulement présentent un intérêt pour les applications dans le domaine de la microélectronique. Ce sont ceux qui ont été les plus étudiés :

- 2H-SiC qui est de structure wurzite (symétrie identique à celle de GaN),
- 3C-SiC ou  $\beta$ -SiC qui est de structure cubique (symétrie identique à celle de GaAs),
- 4H-SiC et 6H-SiC qui sont de structures hexagonales, improprement appelés  $\alpha$ -SiC.

## I.2.b Propriétés électriques

Contrairement aux propriétés mécaniques qui sont surtout fonction de l'énergie de cohésion du matériau, on observe d'un polytype à l'autre des différences notables de propriétés électriques. En particulier la largeur de la bande interdite varie de 2.39eV pour le 3C-SiC à 3.33eV pour le 2H-SiC.

Le carbure de silicium est un semiconducteur à bande interdite indirecte, c'est-à-dire que le maximum absolu de la bande de valence ne correspond pas au même vecteur d'onde que le minimum absolu de la bande de conduction (Figure I.3).

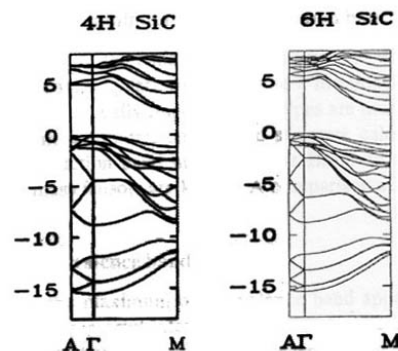


Figure I.3 : Structures de bandes calculées pour les polytypes 4H et 6H de SiC [13]  
(l'unité pour l'échelle des ordonnées est l'eV)

L'une des caractéristiques d'un semiconducteur est la dépendance en température de ses propriétés électriques. Le niveau de Fermi est un paramètre important parce que l'état de charge des défauts d'un semiconducteur peut changer en fonction de la position de ce niveau. Le niveau



de Fermi se trouve proche du milieu de la bande interdite dans le cas d'un semiconducteur semi-insolant intrinsèque. Il est possible de modifier la position du niveau de Fermi en ajoutant des impuretés extrinsèques qui jouent le rôle d'accepteurs ou de donneurs et qui introduisent des porteurs dans la bande de valence ou de conduction. Sur la figure I.4, la variation du niveau de Fermi dans 6H-SiC est présentée en fonction de la température pour différentes concentrations de porteurs type n et p.

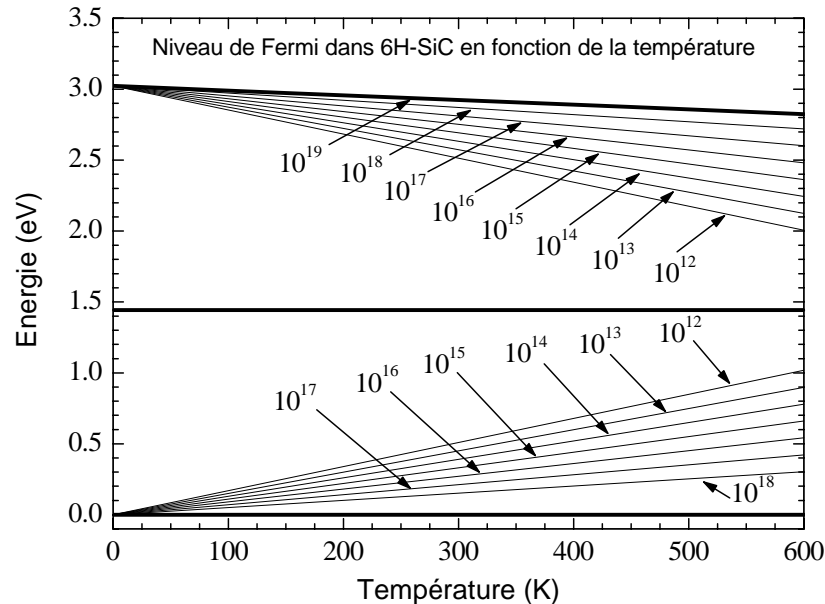


Figure I.4 : Position du niveau de Fermi dans 6H-SiC en fonction de la température pour différentes concentrations de porteurs de type n et p. (concentrations de porteurs en  $\text{cm}^{-3}$ )

A basse température, le niveau de Fermi se trouve près de la bande de conduction pour les matériaux dopés avec des impuretés de type donneur peu profondes. Lorsque la température augmente, les porteurs intrinsèques deviennent dominants et le niveau de Fermi bouge vers le milieu de la bande interdite. Pour des concentrations de porteurs supérieures à  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  le niveau de Fermi reste bloqué sur le niveau donneur N.

Le tableau I.1 donne quelques caractéristiques physiques et électriques importantes des polytypes 3C et 6H du carbure de silicium.

Polytype	3C-SiC	6H-SiC
Structure	Cubique – Blende de Zinc	Hexagonal - Wurtzite
Densité	3,210 g.cm <sup>-3</sup>	3,211 g.cm <sup>-3</sup>
Paramètre de maille à T = 0 K	a = 4.3582	a = 3,0806 Å c = 15,1173 Å
Paramètre de maille à T = 300 K	a = 4.3596	a = 3,080 Å c = 15,1173 Å
Densité atomique	9,44.10 <sup>22</sup> at.cm <sup>-3</sup>	9,44.10 <sup>22</sup> at.cm <sup>-3</sup>
Bande interdite à 0 K	2.390 eV	3,023 eV
Bande interdite à 300 K	2.354 eV	2,92 eV
Numéro atomique Si	14	14
Numéro atomique C	6	6
Structure électronique externe Si	[Ne] 3s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>
Structure électronique externe C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>

Tableau I.1 : Propriétés structurales et électriques des polytypes 3C et 6H de SiC [14]

## I.2.c Le dopage du SiC

### I.2.c.1 Éléments dopants

La figure I.5 présente les éléments proches du carbone et du silicium dans le tableau de Mendeleïev. Le carbure de silicium est un semiconducteur IV-IV. Les éléments de la colonne V (N, P et As) sont donc des donneurs d'électrons (dopage de type n) et les éléments de la colonne III (B, Al et Ga) sont des accepteurs d'électrons (dopage de type p).

	III	IV	V	
•••	5 B	6 C	7 N	•••
•••	13 Al	14 Si	15 P	•••
•••	31 Ga	32 Ge	33 As	•••
	• • •	• • •	• • •	

Figure I.5 : Donneurs et accepteurs utilisés pour le dopage de SiC

Les cristaux massifs non intentionnellement dopés sont généralement de type n, le dopage résiduel provenant de la présence d'azote dans le réacteur. Il est possible d'augmenter la concentration d'azote dans SiC, et donc la conductivité de type n, en augmentant le flux d'azote dans le réacteur. Pour obtenir des cristaux massifs de type p, on compense les donneurs résiduels en ajoutant de l'aluminium dans le matériau source. Les cristaux massifs semi-isolants sont obtenus soit par la méthode HTCVD (voir partie I.1.d), soit par PVT en incorporant du vanadium. Le vanadium V<sup>4+</sup> joue le rôle d'un donneur profond ( $\approx 1.48\text{eV}$ ) qui compense les accepteurs résiduels [15].

### I.2.c.2 Sites de substitution – Niveaux d'énergie des impuretés

Dans SiC, les dopants se substituent soit au carbone, soit au silicium. Pour l'azote donneur, le site de substitution est le site carbone, alors que pour le phosphore (donneur) il s'agit la plupart du temps du site silicium [16]. Une étude a montré que le taux d'incorporation de dopants dépend du rapport Si/C lors de la croissance [17]. En effet, en augmentant le rapport Si/C de 0.1 à 0.5, l'incorporation intentionnelle d'azote est passée de  $10^{15}\text{cm}^{-3}$  à  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ . Ces impuretés de type donneur possèdent des niveaux donneurs superficiels. Les accepteurs Al se substituent aux atomes de silicium. L'accepteur bore peut quant à lui se substituer soit au site silicium en constituant un niveau superficiel, soit au site carbone en créant un centre profond. Les niveaux d'énergies des impuretés N, Al et B dans 6H-SiC sont donnés dans le tableau I.2.

Dopant	Azote	Aluminium	Bore
Niveau d'énergie (meV)	$E_C - (200 \pm 30)$	$E_V + (240 \pm 20)$	$E_V + (390 \pm 40)$ $E_V + (710 \pm 13)$

Tableau I.2 : Niveaux d'énergie des impuretés dans 6H-SiC déterminés par photoluminescence.  $E_C$  et  $E_V$  sont respectivement les énergies des bandes de conduction et de valence [18]

Ces substitutions atomiques par les impuretés de types donneurs ou accepteurs sont indépendantes du polytype. A température ambiante, certains dopants dans SiC sont partiellement ionisés étant donnée la profondeur de leurs niveaux dans la bande interdite.

### I.2.c.3 Dopage par implantation

Pour certaines applications, on peut être amené à vouloir doper le cristal après la croissance, or le dopage par diffusion est très peu performant dans SiC [19], notamment du fait de la faible distance interatomique qui induit de faibles coefficients de diffusion des dopants. La solution restante est l'implantation ionique. Cette technique n'est pourtant pas exempte d'inconvénients. En effet, des défauts sont générés lors de l'implantation, et des recuits au-delà de  $1700^\circ\text{C}$  sont nécessaires pour les éliminer et pour activer thermiquement les dopants [20]. Les dopants utilisés pour l'implantation sont l'azote ou le phosphore pour le dopage de type n, l'aluminium, le bore ou le béryllium pour le dopage de type p. D'autre part, puisque l'azote se place en site carbone et le phosphore en site silicium, il est possible d'implanter simultanément (co-implanter) les deux espèces chimiques. On peut ainsi diminuer (diviser par 2 environ) la résistivité des couches, c'est-à-dire les pertes ohmiques dans les dispositifs de puissance. Enfin, en implantant du vanadium, il est possible de compenser efficacement les accepteurs et d'assurer ainsi une isolation efficace entre les différents composants d'un circuit intégré.

### I.3 Confinement de la matière fissile

Lors du fonctionnement d'une centrale nucléaire, les matériaux sont soumis à des contraintes mécaniques très importantes (dues à l'irradiation par les neutrons et les produits de fission, aux chocs thermiques...).

Il s'agit dès lors de trouver un dispositif de protection qui permette de contenir les produits radioactifs à l'intérieur d'un périmètre déterminé fermé.

#### I.3.a Les réacteurs de quatrième génération

Fondé à l'initiative du Département américain de l'Énergie (DoE), le forum international « Génération IV » est un forum de réflexion et de recherche qui compte dix pays membres – Argentine, Brésil, Canada, France, Japon, Corée du Sud, Afrique du Sud, Suisse, Royaume-Uni, États-Unis – auxquels s'est jointe la Commission européenne. Son objectif est d'explorer l'avenir possible de la filière électronucléaire à l'horizon 2030. Les premiers travaux de ce forum ont permis de sélectionner, parmi d'abondantes pistes technologiques, six systèmes (tableau I.3) répondant au cahier des charges imposé en terme de durabilité (en particulier réduction drastique des déchets), économie, sûreté et sécurité (non-prolifération et protection contre le terrorisme).

<i>I- Réacteur à eau légère</i>		
<b>SCWR</b>	Super Critical Water cooled Reactor <i>(réacteur à caloporteur eau supercritique)</i>	puissance: 1500 MWe version 1: neutrons thermiques avec cycle du combustible ouvert version 2 : neutrons rapides avec cycle fermé
<i>II- Réacteur à très haute température refroidi au gaz</i>		
<b>VHTR</b>	Very High Temperature gas cooled Reactor <i>(réacteur thermique à caloporteur gaz à très haute température)</i>	puissance: 600 MWth neutrons thermiques le VHTR devrait opérer à 1000-1200°C Production d'hydrogène, désalement de l'eau de mer
<i>III- Réacteurs à neutrons rapides</i>		
<b>SFR</b>	Sodium cooled Fast Reactor <i>(réacteur rapide à caloporteur sodium)</i>	puissance : 1000 – 5000 MWth constitue une évolution des réacteurs Phénix et Superphénix (France) et Monju (Japon) cycle du combustible fermé
<b>GFR</b>	Gas cooled Fast Reactor <i>(réacteur rapide à caloporteur gaz)</i>	puissance : 600 MWth réacteur refroidi à l'hélium cycle du combustible fermé
<b>LFR</b>	Lead cooled Fast Reactor <i>(réacteur rapide à caloporteur plomb)</i>	puissance 120 – 400MWth réacteur refroidi au plomb cycle du combustible fermé
<i>IV- Réacteur à sels fondus</i>		
<b>MSR</b>	Molten Fast Reactor <i>(réacteur à sels fondus)</i>	puissance : 1000 MWe neutrons thermiques cycle du combustible fermé

Tableau I.3 : Principales caractéristiques des 6 projets de réacteurs pré-sélectionnés par le forum Génération IV [21]

### I.3.b Réacteurs à caloporteur gaz à haute température (GFR et VHTR)

L'effort de recherche français dans les années à venir devrait se porter sur trois de ces réacteurs de quatrième génération : SFR (Sodium cooled Fast Reactor), GFR (Gas cooled Fast Reactor) et VHTR (Very High Temperature gas cooled Reactor), ayant pour objectifs une économie des ressources naturelles et une production de déchets réduite [22]. La priorité de la stratégie de R&D française est donnée aux systèmes à neutrons rapides avec cycle du combustible fermé SFR et GFR tout en considérant les atouts des systèmes à hautes températures capables de produire de l'hydrogène tels que le VHTR [23]. Le GFR est un système très innovant qui associe neutrons rapides et haute température, dans lequel le refroidissement sera assuré par un caloporteur gazeux (l'hélium). L'objectif du réacteur GFR à neutrons rapides est non seulement de brûler de l'uranium, mais aussi d'incinérer du plutonium et des mélanges de plutonium avec certains actinides mineurs. Sa faisabilité est liée à différents développements technologiques dont ceux qui concernent le combustible. Il s'agit de trouver un concept qui permettra à la fois de confiner des produits de fission, de résister aux très hautes températures (850°C-950°C) et de conduire la chaleur, fonctionnalités qui devront être maintenues dans une ambiance d'irradiation aux neutrons rapides. Il faut noter que si certaines de ces fonctionnalités sont communes au système VHTR, l'environnement du combustible est différent : irradiations aux neutrons thermiques et des températures supérieures à celles du GFR, puisque la température du gaz caloporteur devrait atteindre 1000 à 1200°C dans le VHTR.

Le choix du matériau combustible dans le réacteur GFR n'est pas encore arrêté, même si les carbures d'uranium semblent aujourd'hui les mieux placés.

Dans le plan de développement du GFR, des tests sont prévus aux environs de 2020 sur un REDT (Réacteur d'Etude et de Développement Technologique). Pour le VHTR, compte tenu des délais de réalisation imposés, le projet ANTARES de la société AREVA fait appel dans un premier temps à des concepts éprouvés, par contre des recherches en vue de l'évolution du système et notamment du combustible semblent envisageables [24].

Les projets VHTR et GFR ont tous deux les particularités d'utiliser un caloporteur gazeux et de fonctionner à haute température. De ce fait, un cycle de recherche « matériaux » commun à ces deux projets a été lancé il y a quelques années.

### I.3.c Atouts du SiC pour participer au confinement dans les réacteurs à caloporteur gaz

Le problème technologique majeur à résoudre avant la mise en service de réacteurs à caloporteur gaz est la mise au point de matériaux capables de garder leurs propriétés même à de très hautes températures et soumis à une irradiation intense.

Pour le réacteur GFR des combustibles à base carbures sont envisagés du fait de leurs propriétés thermiques, meilleures que celles des oxydes. Le confinement des produits de fission pourrait être assuré par des matrices inertes à base carbure. D'autres structures seront utilisées pour confiner le combustible, afin d'extraire plus facilement le combustible de sa matrice après l'utilisation en réacteur. Une structure en nids d'abeille, à base de composite SiC/SiC, est ainsi envisagée.

Le combustible des réacteurs à caloporteur gaz VHTR devrait prendre la même forme que celui des réacteurs à haute température déjà testés, avec un conditionnement sous la forme de billes millimétriques agglomérées sous la forme de cylindres, insérées ensuite dans les éléments combustibles.

Ces billes de 0.5mm de diamètre présentent plusieurs avantages encore plus précieux avec les très hautes températures. Chaque particule contient une quantité très réduite de combustible. Leur revêtement comprend une couche pour absorber les gaz des produits de fission, mais aussi une barrière résistante assurant leur confinement ainsi que celui des actinides mineurs (figure I.6). Cette forme de conditionnement a déjà été testée avec succès dans d'autres types de réacteurs.

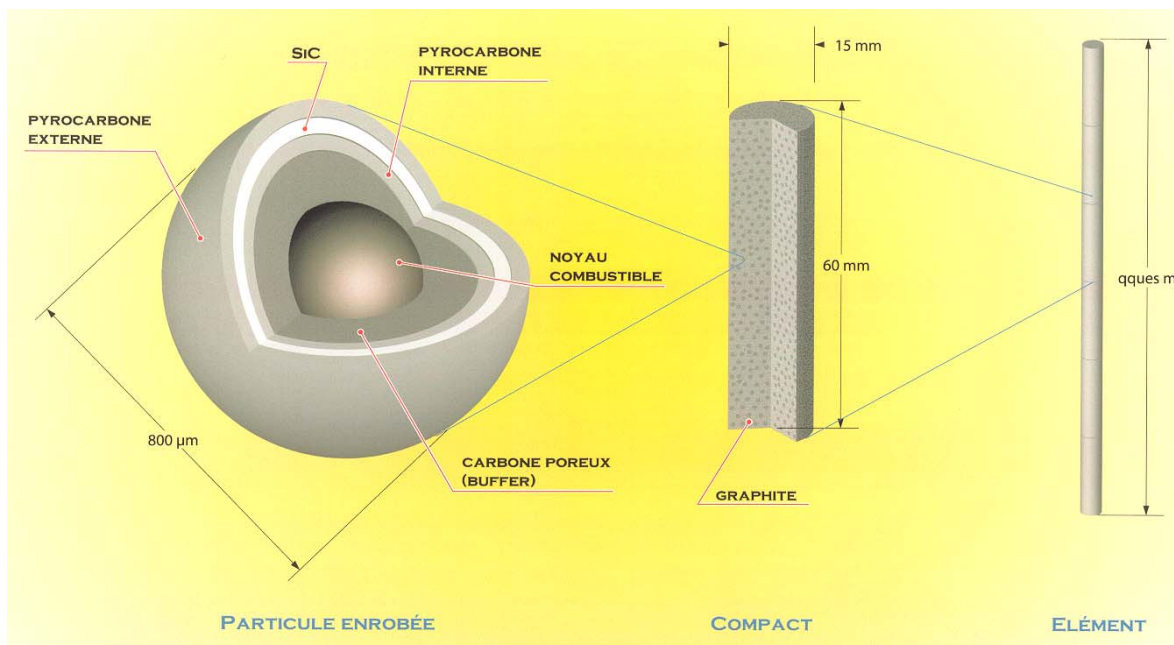


Figure I.6 : Schéma de principe d'un élément combustible à particules

Le choix du SiC pour jouer le rôle de « barrière résistante » se base sur les nombreux atouts de ce matériau :

- Une grande dureté,
- Une très haute conductivité thermique, qui devrait permettre de maintenir une température de fonctionnement du combustible assez basse
- Une température de fusion élevée  $\approx 2973\text{K}$
- Une bonne stabilité chimique, et notamment une bonne résistance à l'oxydation dans l'air
- Pas de changement de phase problématique
- Une faible absorption des neutrons

Pour confirmer le potentiel du SiC, il s'agit maintenant de simuler et d'évaluer le comportement en réacteur de SiC et d'obtenir entre autres des données fondamentales sur l'effet de l'irradiation dans SiC. Plusieurs besoins de recherche et développement paraissent cruciaux. Dans cette optique le Contrat Pluriannuel de Recherche ISMIR a été signé entre le CEA et le CNRS en 2003. Il a depuis permis de lancer différents projets de recherche impliquant plusieurs laboratoires français :

- Elaboration d'échantillons en couches minces et monocristaux ;
- Calculs ab-initio des défauts ponctuels dans SiC ;
- Gonflement de SiC induit par l'amorphisation : étude par dynamique moléculaire classique ;
- Densification des carbures de types ZrC et SiC par des procédés par frittage flash et CIC ;
- Défauts d'irradiation dans le SiC, effet des impuretés ;
- Effets d'irradiation dans le carbure de silicium. Influences sur les propriétés mécaniques ;
- Migration sous irradiation de I, Cs dans SiC ;
- Plasticité dans  $\alpha$ -SiC proche de la transition fragile ductile ;
- Structure et comportement mécanique des fibres de SiC.

La synthèse des différentes études devrait permettre de faire ressortir les problèmes éventuels à surmonter avant l'utilisation finale en réacteur.

La partie du travail qui nous a été allouée dans le cadre de cette thèse vise à déterminer les propriétés des défauts lacunaires (nature, migration, agglomération, interaction avec des impuretés). Ces propriétés vont piloter le comportement du carbure de silicium en réacteur, c'est-à-dire soumis à différents types d'irradiation (neutrons, produits de fission, gamma...) et porté à des températures proches de 1000-1200°C en situation normale et de 1600°C en cas d'accident. Notre fonction est notamment de participer à la détermination des caractéristiques fondamentales des dégâts d'irradiation dans SiC (seuils de déplacement des éléments, énergies de migration des défauts...). Ces données alimenteront les codes de calculs qui permettront de simuler le comportement en réacteur de SiC.

## I.4 Défauts ponctuels dans SiC

Les défauts de structure des semiconducteurs modifient leurs propriétés électriques, optiques et mécaniques. Pour les applications en microélectronique, un intérêt tout particulier leur a donc été porté depuis plusieurs décennies. Dans l'optique d'une utilisation éventuelle de SiC en réacteur, les décideurs vont donc pouvoir bénéficier de la quantité de résultats accumulés par ces études antérieures.

Dans les matériaux massifs, des défauts de structure sont généralement créés pendant la croissance du cristal et leurs concentrations dépendent des conditions de croissance : température, stœchiométrie, présence d'impuretés... Parmi les défauts cristallins répertoriés dans les semiconducteurs, les défauts linéaires et les défauts ponctuels ont une importance considérable. Les défauts linéaires, tels que les micropipes, peuvent modifier considérablement leurs propriétés mécaniques. Dans le cadre de ce travail, ce sont principalement les défauts ponctuels qui ont été étudiés. Une description de leurs propriétés connues à ce jour est détaillée dans cette partie.

### I.4.a Défauts intrinsèques et extrinsèques

On peut distinguer parmi les défauts ponctuels les défauts intrinsèques (lacunes, interstitiels, antisites) et les défauts extrinsèques (impuretés en sites substitutionnels ou interstitiels). Présents dans les cristaux bruts de croissance ou générés par irradiation, ils ajoutent des niveaux d'ionisation supplémentaires dans la bande interdite, modifiant ainsi les propriétés électriques et optiques du matériau. Le tableau I.4 donne la notation usuelle des différents défauts ponctuels intrinsèques dans SiC.

$V_C$	Lacune de carbone
$V_{Si}$	Lacune de silicium
$V_{Si}-V_C$	Bilacune de carbone et de silicium
$C_{Si}, Si_C$	Défaut substitutionnel (antisite) d'atome de C à la place de Si, respectivement de Si à la place de C
$Si_i, C_i$	Atome de Si ou C en site interstitiel

Tableau I.4 : Notation des défauts ponctuels intrinsèques dans SiC

Ces défauts ponctuels intrinsèques et extrinsèques peuvent se combiner ou s'agglomérer pour donner des défauts plus complexes tels que  $V_C-C_{Si}$  (lacune de carbone + atome de carbone en substitution du silicium),  $(V_{Si}-V_C)_2$  (quadrilacune de carbone et de silicium) ou encore  $V_C-2H$  (lacune de carbone + 2 impuretés hydrogène).

Dans un semiconducteur, les défauts ponctuels modifient la concentration des porteurs libres selon leurs propriétés acceptrices ou donneuses.



## I.4.b Défauts ponctuels : études théoriques

Le développement récent des méthodes de calcul *ab initio* et les performances des supercalculateurs ont permis de prédire un certain nombre de propriétés des défauts ponctuels dans le carbure de silicium. Les calculs sont en général basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et utilisent des approximations telles que l'approximation locale de la densité (LDA) pour les fonctions d'échange-corrélation. Les effets de spins peuvent aussi être considérés grâce à l'approximation locale spin-densité (LSDA).

### I.4.b.1 Niveaux d'ionisation des lacunes

Les niveaux d'ionisation d'un défaut sont déterminés par les différences d'énergie entre ses différentes configurations électroniques. L'état de charge d'un défaut est défini par la position relative de ses niveaux d'ionisation et du niveau de Fermi. Le défaut change son état de charge quand le niveau de Fermi croise un de ses niveaux d'ionisation (Figure I.4 page 24). La position du niveau de Fermi gouverne donc les probabilités de peuplement des différents niveaux.

Par ailleurs, les relaxations atomiques autour d'une lacune peuvent avoir une influence considérable sur son état de charge. En effet, la configuration ou symétrie atomique autour d'une lacune peut évoluer si la population électronique de cette lacune change. Cette relaxation atomique peut évacuer de l'énergie et peut donc influencer la position des niveaux d'ionisation. Dans certains cas, les relaxations peuvent même modifier la séquence des états de charge, ce phénomène est appelé effet U-Négatif. Un défaut possède la propriété d'effet U-Négatif si celui-ci, après avoir capturé des porteurs supplémentaires, voit l'énergie de liaison des porteurs renforcée. Ce défaut peut ainsi par exemple passer de l'état de charge 0 à l'état de charge ++ alors que le niveau de Fermi n'a croisé qu'un état d'ionisation.

Les niveaux d'ionisation des lacunes ont été calculés par Zywietz *et al.* [25] dans le cas des polytypes 4H et 3C-SiC et par Torpo *et al.* [26] dans le cas du 3C-SiC uniquement. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la figure I.7 dans le cas du 4H-SiC et dans le tableau I.5 dans le cas de la lacune de silicium dans le 3C-SiC.

Selon ces études, la lacune de carbone  $V_C$  serait positive dans des matériaux de type p ou semi-isolant et pourrait atteindre des états de charge négatifs dans les matériaux de type n. La lacune de carbone  $V_C$  aurait un comportement U-Négatif à la fois pour les lacunes chargées positivement, mais aussi pour les lacunes chargées négativement [25].

Il est à remarquer que pour la lacune de silicium  $V_{Si}$ , tous les niveaux d'ionisation sont au-dessus de la bande de valence. D'après ces calculs,  $V_{Si}$  posséderait deux états positifs, un état neutre et deux états négatifs. Les différents états de charge possibles pour  $V_{Si}$  sont positifs pour des matériaux de type p, négatifs ou neutres pour des matériaux semi-isolants et au moins doublement négatifs pour des matériaux de type n.

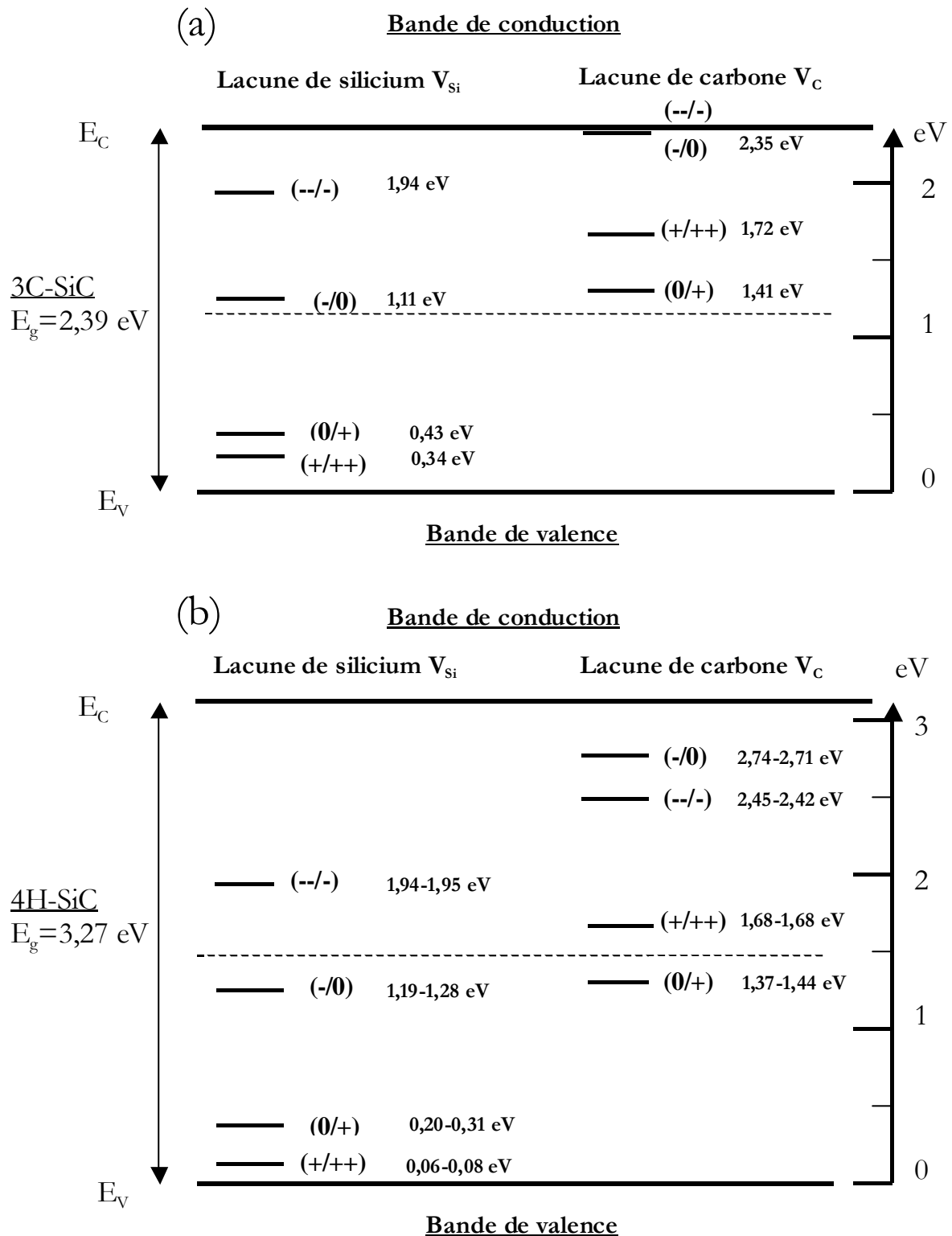


Figure I.7 : Représentation des niveaux d'ionisation des lacunes de silicium et de carbone dans le  $3C-SiC$  (a) et dans le  $4H-SiC$  (b) pour les sites cubiques (première valeur) et hexagonaux (deuxième valeur)[25]

Dans le 3C-SiC, Zywiez *et al.* [25] et Torpo *et al.* [26] donnent pour les différents états de charge de lacune de silicium  $V_{Si}$ , différentes énergies d'ionisation, avec plusieurs niveaux d'ionisation négatifs (tableau I.5). D'après les calculs de Torpo *et al.*, la présence de monolacunes  $V_{Si}$  quatre fois chargées négativement est possible, tandis que les calculs de Zywiez *et al.* ne prédisent pas d'état de charge plus négatif que  $V_{Si}^{2-}$ . Ce désaccord sur les énergies d'ionisation de la lacune de silicium  $V_{Si}$  peut provenir de l'utilisation de modèles et d'approximations différents.

Auteurs	$2^+/1^+$	$1^+/0$	$0/1^-$	$1^-/2^-$	$2^-/3^-$	$3^-/4^-$
Zywiez et al.	0,34	0,43	1,11	1,94	--	--
Torpo et al.	0,433	0,495	0,561	1,224	1,353	1,403

Tableau I.5 : Comparaison des énergies d'ionisation pour la lacune de silicium dans le 3C-SiC calculées par deux auteurs différents (en eV au-dessus de la bande de valence) [25,26]

#### I.4.b.2 Antisites

Des calculs sur les antisites ont été réalisés par Torpo *et al.* [27] dans le 3C-SiC. Les antisites  $C_{Si}$  et  $Si_C$  ont été étudiés dans des structures cubiques et hexagonales de SiC, les polytypes 4H et 6H étant considérés comme des combinaisons des réseaux cubiques et hexagonaux. Les antisites de silicium possèdent des niveaux d'ionisation positifs près de la bande de valence. Cependant, l'antisite de carbone  $C_{Si}$  n'introduirait pas d'états dans la bande interdite. L'association de deux antisites voisins  $C_{Si}$  et  $Si_C$  peut conduire à la formation de différents niveaux d'ionisation négatifs dans la bande interdite. Des niveaux  $3^-/4^-$  sont susceptibles d'être introduits dans le 3C-SiC. Il est également possible d'envisager la formation de tels états dans le 6H-SiC.

#### I.4.b.3 Stabilité des défauts - Effet de la température

Les calculs de Bockstedte *et al.* [28] ont montré que la lacune de silicium est métastable dans 3C-SiC type p et 3C-SiC compensé, alors qu'elle est stable dans 3C-SiC type n. Elle se transformerait dans 3C-SiC type p en un complexe lacune-antisite  $V_C-C_{Si}$ . Cette propriété a des implications importantes sur les mécanismes de diffusion des défauts. Cette étude montre par ailleurs que les interstitiels sont beaucoup plus mobiles que les lacunes et jouent par conséquent un rôle prédominant dans la diffusion. Enfin, elle souligne que les mécanismes de diffusion dépendent fortement de l'état de charge des défauts.

Torpo *et al.* ont calculé les énergies de dissociation des bilacunes  $V_{Si}-V_C$  dans 3C- et 4H-SiC [29]. Leurs valeurs sont élevées : 3.34 eV pour 3C-SiC et proches de 4 eV pour les différentes configurations dans 4H-SiC. Ils en concluent que la bilacune est un défaut extrêmement stable dans 3C- et 4H-SiC.

Néanmoins, Bockstedte *et al.* [30] ont également calculé que l'agglomération de lacunes à partir de cette bilacune  $V_{Si}-V_C$  était possible. On peut s'attendre à une agglomération avec jusqu'à quatre lacunes de carbone, créant des complexes  $V_{Si}-(V_C)_n$  qui ont des énergies de dissociation élevées. Le processus est présenté sur la figure I.8.

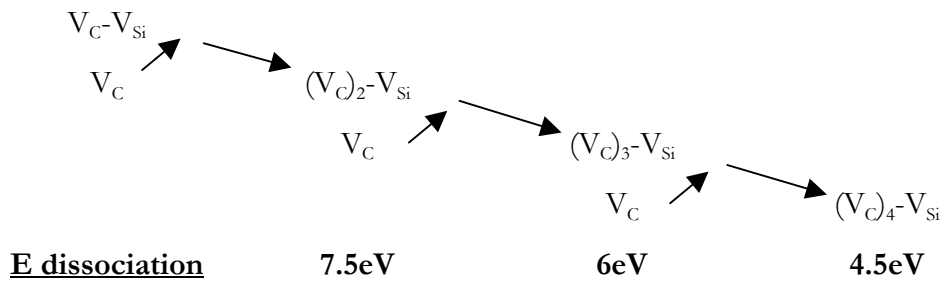


Figure I.8 : Processus d'agglomération des lacunes de carbone sur la bilacune  $V_C-V_{Si}$

Les calculs de Mattausch *et al.* [31] indiquent enfin que l'agglomération des interstitiels de carbone ou des atomes de carbone dans un antisite est énergétiquement possible. Ces processus pourraient aboutir à des agglomérats de 4 atomes de C en position interstitielle ou dans un antisite.

### I.4.c Défauts ponctuels : résultats expérimentaux

Nous distinguons dans cette partie les défauts ponctuels « natifs », c'est-à-dire détectés dans les cristaux bruts de croissance et les défauts ponctuels induits par irradiation. Par ailleurs, les processus de génération des défauts sont décrits succinctement, et l'influence d'un traitement thermique sur les différents défauts ponctuels induits par irradiation est commentée.

#### I.4.c.1 Défauts natifs

Des défauts dans des cristaux 6H-SiC « bruts de croissance », élaborés par la méthode Lely modifiée ont été révélés par Zhang *et al.* [32], en utilisant les techniques de DLTS et d'absorption infrarouge. Ils y ont détecté deux types de défauts. Les niveaux d'énergie de ces défauts appelés centres  $Z_1$  et  $Z_2$  se situent à 0,620 eV et 0,640 eV en dessous de la bande de conduction. Ces deux états correspondent à des accepteurs, et sont thermiquement stables jusqu'à 1700°C. En revanche, ces défauts semblent absents dans les couches épitaxiées. L'attribution de ces centres  $Z_1/Z_2$  a fait l'objet d'un débat, puisqu'ils ont été associés successivement à la bilacune  $V_{Si}-V_C$  selon Kawasuso *et al.* [33] et à la monolacune de silicium isolée selon Arpiainen *et al.* [34]. C'est la deuxième hypothèse qui semble désormais admise par la communauté.

Des études, menées par Polity *et al.* [35] et Henry *et al.* [36] et utilisant l'annihilation de positons en fonction de la température de mesure, montrent la présence de défauts chargés négativement, attribués à des monolacunes de silicium isolées ou complexées dans 6H-SiC massifs type n. Ces mêmes études réalisées en fonction de la température mènent aussi à la détection de bilacunes  $V_{Si}-V_C$  et d'ions négatifs encore actifs à des températures supérieures à la température ambiante.

Les études menées en temps de vie de positons par Friessneg *et al.* [37] sur cinq cristaux 6H-SiC type n et type p issus de plaquettes différentes indiquent que la taille et la concentration des défauts lacunaires détectés dans les cristaux « bruts de croissance » obtenus par la méthode de Lely modifiée peuvent varier considérablement d'une plaquette à l'autre. Les temps de vie des positons mesurés dans les différentes plaquettes indiquent notamment que la taille des défauts lacunaires détectés va de la quadrilacune  $(V_{Si}-V_C)_2$  à des agglomérats d'au moins huit lacunes. De

même, les distributions des défauts lacunaires détectés dans les deux plaquettes CREE utilisées lors de la thèse de Laurent Henry [38] étaient très différentes. L'une de ces plaquettes contenait des monolacunes et des bilacunes, tandis que dans l'autre des amas lacunaires neutres, dont la taille moyenne est celle de la quadrilacune ( $V_{Si}-V_C$ )<sub>2</sub>, étaient détectés.

Dans les couches 6H-SiC épitaxiées, la concentration des défauts de type lacunaire est beaucoup plus faible. Le centre piège ayant le plus attiré l'attention est le centre D, accepteur profond, observé en DLTS et qui serait lié à la présence d'atomes de bore [39]. Des études complémentaires affirment que des couches épitaxiées 4H ou 6H-SiC type n révèlent des centres profonds différents en DLTS. Ces centres sont notamment stables à haute température et leur attribution n'est pas certaine, même si l'hypothèse privilégiée par Doyle *et al.* est celle de complexes liés à la présence d'oxygène ou d'hydrogène [40].

Par ailleurs, une étude menée par Barthe *et al.* [41] a montré l'influence du polissage sur les défauts lacunaires détectés près de la surface de monocristaux 6H-SiC par annihilation de positons. Il en résulte qu'un polissage mécanique induit l'apparition d'une couche de défauts lacunaires d'une épaisseur proche de 100nm sous la surface, tandis qu'un polissage mecano-chimique réalisé dans les bonnes conditions permet d'éviter la formation d'une telle couche.

#### I.4.c.2 Génération de défauts par irradiation

De nombreux articles et ouvrages traitent déjà de l'interaction particule-matière [42]. Ce chapitre se résume dès lors à une introduction aux phénomènes d'interaction.

L'irradiation par des particules de haute énergie permet de contrôler la concentration de défauts dans les matériaux. Pour irradier les solides, les particules les plus utilisées sont les électrons, les protons et les alphas qui peuvent être accélérés en utilisant des accélérateurs Van de Graaff ou des cyclotrons. Un appareillage plus lourd, comme au GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds), permet d'irradier avec des ions lourds. Pour une particule donnée, le taux d'introduction des défauts dépend de l'énergie d'irradiation, et la fluence (ou dose) de l'irradiation détermine la concentration totale des défauts.

L'énergie incidente  $E$  d'un ion bombardant un cristal est absorbée par la cible sous deux formes distinctes :

- une énergie perdue au cours du freinage électronique, qui peut conduire à l'ionisation ou à l'excitation des partenaires en collision,
- une énergie perdue lors des chocs nucléaires, qui ne modifie pas l'énergie interne des deux partenaires.

Ces mécanismes de perte d'énergie provoquent le ralentissement du projectile et à terme son arrêt si le matériau est suffisamment épais (on parle alors d'implantation).

Lors des collisions nucléaires, l'ion incident transfère une certaine quantité de mouvement aux atomes du réseau. Si l'énergie transmise est supérieure à un seuil  $E_d$  (énergie seuil de déplacement), l'atome cible quitte son site cristallin, laissant un site vacant ou lacune [43]. Les énergies seuils de déplacement dans le SiC des atomes Si et C ont été déterminées

expérimentalement et par des simulations numériques. Le tableau I.7 dresse le bilan des différentes valeurs des seuils de déplacement relevées dans la littérature.

Polytype	Seuil de déplacement (eV)		Techniques	Référence
	Silicium	Carbone		
6H 4H	19 24	18 18	Exp : MET + PL	[44]
6H	>30	--	Exp : VdG + Positons	[45]
6H	30-35	--	Exp : VdG + RBS/C	[46]
6H	>30	20	Exp : VdG + DLTS	[47]
3C	Min 22 Max 46 Moy 38	Min 14 Max 38 Moy 19	Calc : DM ab initio	[48]
3C	Min 36 Max 135	Min 21 Max 71	Calc : DM classique	[49]
6H	Min 35 Max 120	Min 24 Max 65	Calc : DM classique	[49]

Tableau I.6 : Valeurs des énergies de seuil de déplacement déterminées dans SiC

Acronymes utilisés dans le tableau : MET = Microscope Electronique à Transmission, PL = PhotoLuminescence, VdG = accélérateur d'électrons de type Van de Graaff, RBS/C = Rutherford BackScattering en Canalisation, DM = Dynamique Moléculaire.

Ce tableau illustre le débat qui est toujours de mise concernant la valeur du seuil de déplacement du silicium dans 6H-SiC. Steeds *et al.* [44] observent en effet par photoluminescence à basse température les lignes « zero phonon » (ZPLs) attribuées par Sörman *et al.* à la lacune de silicium neutre [50] après irradiation par un faisceau d'électrons de 180keV (à vérifier). Rempel *et al.* [45], pour leur part, ne détectent par spectroscopie d'annihilation de positons (temps de vie et élargissement Doppler en coïncidence) que des lacunes de carbone dans des monocristaux 6H-SiC irradiés dans un accélérateur Van de Graaff par un faisceau d'électrons d'énergie 300keV. Une telle divergence des résultats paraît surprenante, même si les conditions expérimentales ne sont pas strictement identiques.

Les calculs de seuil de déplacement récents utilisent soit la dynamique moléculaire (DM) classique, avec le potentiel de Tersoff et différentes approximations, soit la dynamique moléculaire ab initio (plus précise, mais très gourmande en temps de calcul). Les résultats théoriques obtenus pour le 3C-SiC semblent aujourd'hui converger, et les différences observées dans le tableau [48,49] proviennent essentiellement de définitions différentes de l'énergie de seuil de déplacement. En effet Lucas *et al.* [48] ont considéré la valeur minimale pour laquelle l'atome considéré est déplacé, même s'il revient ensuite dans son site après un choc avec un atome voisin, tandis que Devanathan *et al.* [49] ont considéré l'énergie minimale pour créer la paire de Frenkel. Par ailleurs, dans le 3C-SiC, l'énergie de seuil est fortement anisotrope, comme le montrent les valeurs minimales et maximales présentées dans le tableau. Peu d'études théoriques ont été menées sur la comparaison entre les différents polytypes, mais celle qui a été menée par Devanathan *et al.* [49] sur les polytypes 3C et 6H montre de fortes similarités entre les deux polytypes. Les valeurs des énergies de seuil de déplacement du carbone et du silicium dans des

directions équivalentes sont comparables, même si elles sont supérieures de 5eV en moyenne dans le 3C par rapport au 6H.

Il est cependant difficile de comparer les résultats expérimentaux qui ont été obtenus en irradiant les cristaux dans différentes directions cristallographiques (en pénétrant dans la matière, la distribution angulaire du faisceau d'électrons de basse énergie s'élargit considérablement) aux études théoriques qui sont menées dans des directions bien déterminées. Une partie de cette thèse s'attache à tenter d'éclaircir le débat concernant la valeur du seuil de déplacement du silicium dans SiC.

En fonction de l'énergie d'irradiation, la zone endommagée peut être constituée de paires de Frenkel (l'atome déplacé se place en position interstitielle juste à côté du site cristallin laissé vacant), de lacunes et d'interstitiels isolés ou de bilacunes... Eventuellement des complexes peuvent être formés entre ces défauts élémentaires et des impuretés contenues dans le matériau. Pendant le bombardement lui-même, il peut y avoir diffusion et recombinaison de ces défauts et donc diminution de leur concentration. Les seuils critiques d'amorphisation d'un cristal vont par conséquent dépendre de la température d'implantation. Pour des températures élevées, la diffusion est favorisée, notamment pour les interstitiels et les lacunes isolées, et les doses nécessaires pour atteindre l'amorphisation du matériau sont grandes. Au contraire, aux basses températures, la diffusion des défauts et des impuretés est peu probable et les doses d'amorphisation sont plus faibles.

#### I.4.c.3 Défauts ponctuels induits par irradiation

De nombreuses études des défauts ponctuels induits par irradiation ont été menées. Ces études ont été réalisées après irradiation par différentes particules dans diverses conditions, et les méthodes de caractérisation utilisées sont elles aussi variées. Nous présentons dans cette partie les défauts ponctuels détectés par Résonance Paramagnétique Electronique, par Spectroscopie d'Annihilation de Positons (PAS), par Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) et par Photoluminescence (PL).

#### ***Défauts détectés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)***

Si des attributions erronées des signaux RPE ont été faites par le passé du fait de l'absence de théorie, un consensus concernant l'attribution de plusieurs signaux a été rendu possible par le calcul récent [51,52,53] des interactions hyperfines (HF) et superhyperfines (SHF) des différents défauts ponctuels.

Le tableau I.7 présente les différents défauts ponctuels détectés par RPE, ainsi que les conditions d'irradiation correspondantes.

Modèle proposé	Polytype (dopage)	Appellation RPE	Particule	Energie	Réf
$V_{Si^-}$	3C (n)	T1	$H^+$	2 MeV	[54]
	4H (n)	--	Neutrons	Neutrons réacteur	[55]
	6H (n)	--	$e^-$	3 MeV	[56]
$V_{Si^0}$	4H (n)	--	$H^+$	12MeV	[57]
	6H (n)	--	$H^+$	12MeV	[57]
FP $V_{Si^-}/Si$	6H (p)	--	$e^-$	300keV	[58]
FP $V_{Si^3^-}/Si$	6H (n)	--	$e^-$	350keV	[59]
$V_C^+$	4H (p)	EI5, EI6	$e^-$	2.5MeV	[61]
	6H (p)	Ky1, Ky2 et Ky3	$e^-$	2MeV	[53]
$V_C^-$	4H (n)	HEI1	$e^-$ (850°C)	3.5MeV	[62]
$(C-C)^+_C$	3C (p)	T5	$e^-, H^+$	Resp. 1 et 2MeV	[60]
	4H et 6H (p)	EI1	$e^-$	2.5MeV	[63,64]
$(C-C)^0_C$	4H et 6H	EI3	$e^-$	2.5MeV	[63,64]
$C_{Si^-}$	4H (n)	ND1	--	--	[65]
$V_C-C_{Si}$	4H	SI-5	--	--	[66]
$(V_{Si^-}-V_C)^0$	4H et 6H	P6/P7	$e^-$	2.5MeV	[67]
$V_{Si-N}$	6H (n)	P12	--	--	[68]
$V_C-P_{Si}$	6H (n)	--	Neutrons	Neutrons thermiques	[69]

Tableau I.7 : Bilan des principaux défauts ponctuels natifs ou induits par irradiation dans SiC et observés par RPE

On peut remarquer dans ce tableau que la plupart des références sont récentes. En effet, si la plupart des signaux avaient déjà été détectés par le groupe russe de recherche de Saint-Petersbourg [70,71] et par Balona *et al.* [72] dans les années 1970-1980, les attributions erronées qui ont été faites depuis lors ont été corrigées par une communauté « RPE » de chercheurs sur SiC qui ont su collaborer efficacement à la corrélation expérience-théorie.

Il est reconnu que les **irradiations aux électrons** à basse température introduisent préférentiellement des défauts ponctuels primaires. On peut observer que les paires de Frenkel ont effectivement été détectées par Bardeleben *et al.* comme les défauts majoritaires après irradiation aux électrons de basse énergie (300-350keV) de monocristaux 6H-SiC. L'état de charge de la paire de Frenkel détectée dépend fortement du dopage initial du matériau, puisque les auteurs révèlent sa détection soit dans son état de charge une fois négatif dans le cas du dopage type p [58], soit dans son état de charge trois fois négatif dans le cas du dopage type n [59]. En utilisant une énergie des électrons plus importante (3MeV), Schneider *et al.* [56] ont détecté la monolacune de silicium isolée.

La monolacune de carbone est désormais également un défaut bien connu en RPE, qui peut être obtenu par irradiation aux électrons. Si elle a essentiellement été détectée dans les polytypes 4H et 6H type p dans son état de charge positif  $V_C^+$  [61,53], une étude récente [62] a montré qu'elle pouvait aussi être présente avec un état de charge négatif  $V_C^-$ , dans des conditions très particulières (cristal type n irradié aux électrons de 3.5MeV à la température de 850°C).

Par ailleurs les signaux P6/P7, connus depuis plus de 20 ans et détectés après irradiations aux électrons dans 6H et 4H-SiC, viennent d'être attribués, avec l'appui de calculs théoriques, à la bilacune  $V_{Si^-}-V_C$  [67].



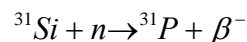
De plus, les di-interstitiels de carbone [63,64] ont été observés très fréquemment après irradiation des polytypes 4H et 6H de SiC avec différentes particules.

Les études menées par RPE sur le polytype 3C sont très rares car la croissance de monocristaux 3C-SiC de bonne qualité n'a été rendue possible que très récemment par la société HOYA (voir partie I.1.c page 20). La seule équipe qui s'y est attachée est celle de Itoh, en utilisant des couches minces monocristallines de 3C-SiC dopées type n et type p déposées sur substrat silicium [60]. Les auteurs montrent que les irradiations aux électrons de 1MeV de ces couches génèrent des monolacunes de silicium négatives  $V_{Si}^-$  dans le cas des couches dopées type n. Dans le cas du dopage type p, la population des défauts détectés est plus variée. Itoh *et al.* montrent la présence simultanée des monolacunes de silicium négatives  $V_{Si}^-$ , d'un signal (T5) caractéristique du di-interstitiel  $(C-C)_C$  chargé positivement, et enfin de deux signaux caractérisés par une interaction dipôle-dipôle et attribués à des paires lacunes-interstitiels. Il faut souligner que l'état de charge des défauts ponctuels générés par irradiation dépend du dopage initial du matériau, mais aussi de son degré de compensation par les accepteurs (type n) ou donneurs (type p) générés pendant l'irradiation.

Ces mêmes auteurs ont également étudié les défauts générés par **irradiation aux protons** de 2MeV [54] de couches minces 3C-SiC type n et p. Leurs mesures RPE révèlent la présence de monolacunes de silicium  $V_{Si}$  chargées négativement pour les deux types de dopage, et aussi de di-interstitiels de carbone chargés positivement  $(C-C)^+$  dans les couches dopées p.

L'étude en RPE de monocristaux 6H-SiC type n irradiés avec des protons de 12MeV révèle des monolacunes de silicium neutres (en sites hexagonaux et cubiques) et chargés négativement [57]. Les fluences d'irradiation utilisées vont de  $10^{16}H^+.cm^{-2}$  à  $8.10^{16}H^+.cm^{-2}$ . L'absence du spectre de l'azote donneur à basse température et la présence simultanée des deux états de charge de la lacune indiquent que les cristaux irradiés sont compensés électriquement quelle que soit la fluence. Dans ces cristaux 6H-SiC dopés n et irradiés protons à de fortes fluences, le niveau d'ionisation  $-/0$  de  $V_{Si}$  semble gouverner le niveau de Fermi et se situe près du milieu de la bande interdite.

Baranov *et al.* [69] ont utilisé des **neutrons** dans le but de réaliser une réaction de transmutation du silicium dans 6H-SiC type n suivant la relation :



La réaction a effectivement produit du phosphore car les auteurs ont présenté les signaux RPE caractéristiques du phosphore donneur isolé et du phosphore complexé avec une lacune de carbone  $V_C-P_{Si}$ .

Après irradiation par des neutrons de monocristaux de 4H-SiC, Wimbauer *et al.* [55] ont par ailleurs détecté la monolacune de silicium isolée et chargée négativement  $V_{Si}^-$ .

Les antisites de carbone [65] ont pour leur part été observés dans des monocristaux 4H-SiC semi-isolants « bruts de croissance » élaborés par PVT, et cette attribution a été confirmée par l'analyse de monocristaux 4H-SiC type n enrichis en carbone, qui présentaient une forte concentration de ce défaut appelé ND1.

Enfin, le signal SI-5 [64] correspondant aux complexes lacune-antisite  $V_C-C_{Si}$  a été détecté dans des monocristaux semi-isolants 4H-SiC « bruts de croissance » élaborés par HTCVD. Ce signal a été momentanément attribué à la bilacune  $V_{Si}-V_C$ , mais il est désormais accepté par la plupart des spécialistes qu'il est plus probablement caractéristique du complexe lacune antisite.

### ***Défauts détectés par Spectroscopie d'Annihilation de Positons (PAS)***

L'annihilation de positons, qui est spécifiquement sensible aux défauts lacunaires, à elle aussi permis d'identifier un certain nombre de défauts générés par irradiation. Les positons n'étant attirés que par les pièges neutres ou chargés négativement, cette technique ne permet pas de détecter les défauts chargés positivement (sauf sous illumination), et les travaux concernent par conséquent le plus souvent des matériaux dopés n.

Plusieurs études ont été menées après **irradiation avec des électrons** de monocristaux de SiC. Dans 6H-SiC type n irradié avec des électrons de 2.2 et 20MeV, Dannefaer *et al.* [73] révèlent la détection simultanée de la lacune de carbone et d'un défaut plus gros dans lequel la lacune de silicium serait impliquée. Ces deux types de défauts sont neutres. Par contre, après irradiation dans les mêmes conditions d'un monocristal type p, les positons ne détectent pas de défauts lacunaires.

Après irradiation de monocristaux 6H-SiC avec des électrons de 3MeV, Kawasuso *et al.* [74] ont déterminé que les positons ne sont piégés que dans un seul type de défauts, la monolacune de silicium, puisque le temps de vie mesuré est proche du temps de vie théorique de  $V_{Si}$ .

Barthe *et al.* [75] ont quant à eux mené une étude en temps de vie de positons qui porte sur la nature des défauts lacunaires générés en fonction de l'énergie des électrons. Il en résulte qu'aux faibles énergies des électrons (350keV et 800keV), deux types de défauts lacunaires sont détectés. A basse température, les auteurs reportent la détection de lacunes de silicium pour lesquelles ils proposent l'état de charge 3-, tandis qu'à 300K un défaut neutre, de taille plus importante, piège les positons. Après irradiation à 2MeV, la population des défauts est différente, et le temps de vie mesuré à température ambiante est celui de la bilacune  $V_{Si}-V_C$ , qui semble être le défaut majoritaire.

Sur les mêmes cristaux irradiés aux électrons de 2MeV, des mesures d'annihilation de positons sous illumination à basse température par une source monochromatique ont été réalisées par Arpiainen *et al.* [76] afin de déterminer notamment les niveau d'ionisation de la lacune de silicium. Les auteurs ont montré en étudiant le coefficient de piégeage des positons que la lacune de silicium possède des niveaux d'ionisation à  $E_C-0.6eV$  et à  $E_C-1.1eV$ . Ces niveaux ont été attribués aux niveaux (2-/1-) et (1-/0) de la lacune tel que présenté sur la figure I.9.

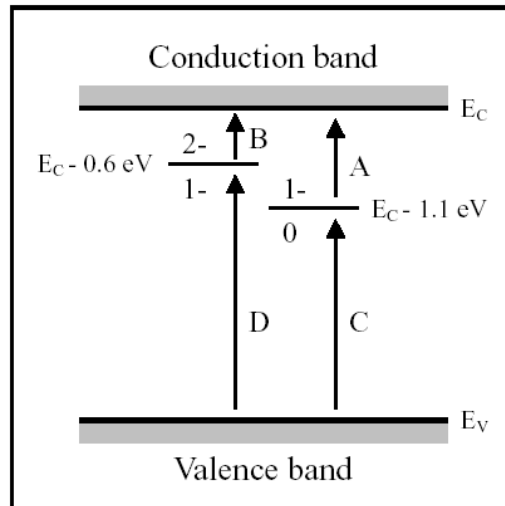


Figure I.9 : Transitions optiques, états de charge et positions des niveaux d'ionisation de la lacune de silicium dans 6H-SiC d'après [76]

Une étude menée par Henry *et al.* [36] sur des monocristaux 6H-SiC type n et type p **irradiés avec des protons** de haute énergie (12MeV) donne des résultats comparables à ceux obtenus par irradiation aux électrons. Les mesures de temps de vie dans les cristaux type n montrent la compétition entre le piégeage dans des lacunes de silicium négatives à basse température et dans des bilacunes neutres  $V_{Si}-V_C$  à température plus élevée. La concentration de bilacunes augmente avec la fluence de protons et, après une fluence de  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , seule la bilacune est détectée quelle que soit la température de mesure.

Enfin les défauts générés par implantation d'ions germanium d'énergie 200keV dans des cristaux 6H-SiC type n ont été étudiés par Brauer *et al.* [77] par spectroscopie d'annihilation couplée à un accélérateur de positons lents (en fonction de l'énergie des positons). Dans la région des traces des ions, le défaut majoritaire est la bilacune  $V_{Si}-V_C$ , même si des monolacunes de silicium sont aussi détectées. Dans la région des cascades des ions, des agrégats de 4 à 6 lacunes sont détectés.

### ***Défauts détectés par Photoluminescence (PL) et Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)***

Sörman *et al.* [50] se sont attachés à corréliser des observations de photoluminescence et de RPE sous photoexcitation (ou ODMR) dans des cristaux 6H-SiC type n **irradiés aux électrons** de 2MeV. Les mesures de photoluminescence laissent apparaître trois pics nommés  $V_3$  à 1,368 eV,  $V_2$  à 1,398 eV et  $V_1$  à 1,434 eV dans les échantillons pour lesquels la fluence est inférieure ou égale à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Ce spectre s'amplifie à partir de 170K et reste stable jusqu'à 700K où il voit son intensité diminuer fortement puis disparaît à 750K. La décomposition des spectres d'ODMR montre que les signaux ne peuvent provenir que de transitions entre un état triplet et un état singulet. Des mesures de RPE ont été réalisées sur l'échantillon irradié à forte fluence ( $10^{18} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$ ) et révèlent la présence de la lacune négative de silicium  $V_{Si}^-$ . Mais celle-ci ne peut pas être attribuée à un état de spins triplets, du fait de son nombre impair d'électrons.

Les candidats possibles pour cet état triplet restent les lacunes  $V_{Si}^{2-}$  et  $V_{Si}^0$ . Etant donné les niveaux de Fermi attendus après irradiation et l'énergie d'excitation en photoluminescence qui est

comprise entre 1,13 eV et 1,77 eV, le seul candidat possible générant les trois états excités est la lacune de silicium neutre  $V_{Si}^0$ .

La figure I.10 représente les positions des différents états de charge de la lacune de silicium dans la bande interdite, déterminées d'après cette étude.

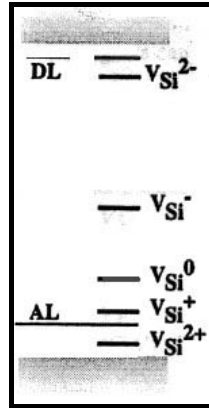


Figure I.10 : Représentation des transitions électroniques déterminées par les mesures d'ODMR et de photoluminescence [50] (DL = niveau donneur et AL = niveau accepteur)

Les différents niveaux obtenus en DLTS après irradiation aux électrons dans SiC sont encore mal connus. Une étude réalisée par Aboelfotoh *et al.* [78] montre les différents signaux  $E_1/E_2$  et  $Z_1/Z_2$  détectés après des irradiations aux électrons de 2 MeV. La lacune de carbone serait impliquée dans les signaux  $E_1/E_2$ , tandis que le caractère accepteur des signaux  $Z_1/Z_2$  à  $E_C-0,62$  eV et  $E_C-0,64$  eV irait dans le sens d'une attribution à la monolacune de silicium.

De même que pour les irradiations aux électrons, des échantillons **irradiés deutérium ou hydrogène** à 300keV révèlent le même centre  $Z_1/Z_2$  à  $E_C-0,62/0,64$ eV attribué à la monolacune de silicium  $V_{Si}$  [78].

#### I.4.c.4 Défauts ponctuels : effet de la température

Les applications potentielles de SiC nécessitent de connaître l'évolution sous recuit des différents défauts ponctuels. En effet, des recuits sont nécessaires après implantation de dopants en microélectronique afin de retrouver la conductivité, et les utilisations de SiC dans les centrales de quatrième génération et dans l'espace le soumettent (ou le soumettront) également à des températures élevées.

De nombreuses études ont dès lors été menées pour comprendre les mécanismes de diffusion et de recuit des défauts ponctuels dans SiC, et une partie de la présente thèse apporte une contribution à cette importante question.

Le tableau I.9 dresse le bilan des différents stades de recuit qui ont été observés et les processus physiques qui leur ont été associés.

Défaut dont la C° diminue	Type de SiC	Stade de recuit	Processus	Technique de caractérisation	Réf
Lacune de Si	3C + 6H (n)	150°C	Migration interstitiel	Positons	[60,35]
Lacune de Si	3C et 6H (n)	750°C	Migration lacune	RPE + Positons	[60,74]
Lacune de C	4H (p)	1100°C-1600°C	Migration lacune	Photo-RPE	[79]
(C-C) <sup>+</sup>	3C (p)	150-350°C	Dissociation ??	RPE	[54]
(C-C) <sup>0</sup>	6H	200-240°C	Dissociation ??	RPE	[80]
bilacune	4H (p)	1100-1400°C	Migration lacune	RPE	[81]
	6H (n)	900-1470°C	Migration lacune	Positons	[35]

Tableau I.9 : Stades de recuit observés expérimentalement et processus proposés

Les défauts primaires dans SiC semblent être stables à la température ambiante. Kawasuso *et al.* [74] ont utilisé la spectroscopie d'annihilation de positons pour étudier le recuit d'échantillons 6H-SiC type n irradiés avec des électrons de 3 MeV. Ils ont déterminé que le recuit des lacunes de silicium s'effectue à 750 °C, ce qui correspond à une énergie d'activation de 2.2eV. Leurs attributions des autres stades de recuit observés à ceux de la lacune de carbone et des bilacunes carbone-carbone ont depuis lors été reconsidérées.

Pour le polytype 3C, dans des monocristaux irradiés protons et électrons, Itoh *et al.* [60] ont déterminé en observant l'évolution de l'intensité des signaux positons et RPE avec la température de recuit que, de la même manière, les lacunes de silicium disparaissent à 750°C. Ils ont de plus montré que la concentration en lacunes de silicium diminue dès 150°C, et attribuent ce stade de recuit à la migration des interstitiels vers les lacunes.

D'après Aboelfotoh *et al.* [78] les signaux  $E_1/E_2$  observés après des irradiations aux électrons de 2 MeV et attribués à la lacune de carbone présentent plusieurs étapes de recuits entre 200 et 300°C qui pourraient correspondre à une disparition des états de charges neutres et positifs du défaut, alors qu'un recuit à 1400°C serait nécessaire à la disparition de l'état négatif.

Polity *et al.* [35] ont mené une étude par annihilation de positons identifiant plusieurs étapes de recuit dans des échantillons 6H-SiC type n irradiés avec des électrons de 2MeV. Contrairement à ce qui est observé dans le silicium, aucun stade de recuit n'est détecté en-dessous de la température ambiante. La première étape de recuit se situe entre 25°C et 300°C, et son attribution à la disparition de la lacune de carbone  $V_C$  est aujourd'hui discutée. La seconde étape entre 300°C et 750°C correspond à la disparition des monolacunes de silicium  $V_{Si}$  et la dernière étape à plus hautes températures (900-1470°C) est attribuée à la disparition d'un défaut plus stable, vraisemblablement la bilacune  $V_{Si}-V_C$ .

Ling *et al.* [82] observent par annihilation de positons des stades de recuit similaires dans des cristaux 6H-SiC non irradiés, puisqu'il détectent la disparition de la monolacune de silicium autour de 650°C, température à partir de laquelle le temps de vie de la bilacune  $V_{Si}-V_C$  est mesuré. On peut dès lors penser que le processus observé est celui de l'agglomération des monolacunes pour former les bilacunes. De plus, la bilacune est encore détectée après recuit à 1400°C, ce qui confirme les résultats de Polity *et al.*

La récente attribution des signaux de RPE P6/P7 à la bilacune  $V_{Si}-V_C$  permet de comparer le stade de recuit (900°C-1400°C) observé par Polity *et al.* à l'évolution de l'intensité des signaux

P6/P7 détectés par Lingner *et al.* [81] après irradiation électrons dans 6H-SiC type n. L'intensité de ces signaux est maximale après recuit à 1100°C puis le stade de recuit se produit entre 1100°C et 1400°C où les signaux disparaissent. Les stades de recuit observés par les deux techniques sont donc très proches, et c'est peut-être le recuit d'un défaut différent de la bilacune  $V_{Si}-V_C$  qui est détecté par annihilation de positons entre 900°C et 1100°C.

Après irradiation avec des protons de 5MeV de monocristaux 6H-SiC type n, l'annihilation de positons a mis en évidence plusieurs étapes de recuits similaires à celles observées après irradiations aux électrons [83]. Ces trois étapes : 100-300°C, 700-800°C et 1000-1100°C, sont respectivement attribuées aux recombinaisons lacunes-interstitiels, à la migration des lacunes et à la disparition des bilacunes  $V_{Si}-V_C$ .

La monolacune de carbone disparaît quant à elle à une température beaucoup plus élevée, puisque son signal RPE, détecté par Zolnai *et al.* [79] après irradiation de monocristaux 4H-SiC type p avec des électrons de 2.5MeV, peut encore être détecté (en concentration très faible) après recuit à 1600°C.

Enfin, le di-interstitiel carbone-carbone, fréquemment rencontré en RPE, disparaît à basse température à la fois dans le polytype 6H [80] et dans le polytype 3C [54]. Les stades de recuit mesurés vont en effet de 150 à 350°C dans 3C-SiC (signal T5) et de 200°C à 240°C dans 6H-SiC (signal EI3).

## I.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux propriétés du carbure de silicium SiC, en insistant sur les propriétés cristallographiques, électriques et sur les caractéristiques des défauts ponctuels. Le carbure de silicium a été identifié comme un matériau possédant une importante diversité de formes cristallographiques ou polytypes. Les polytypes qui ont le plus attiré l'attention sont le 3C-SiC (cubique), le 4H et le 6H-SiC (hexagonaux) car ils semblent les plus prometteurs pour les applications en microélectronique. SiC est un semiconducteur à grand gap, qui peut être dopé type n ou p par incorporation de dopants, tels que l'azote, l'aluminium et le bore. Malgré le grand effort réalisé pour trouver de nouvelles méthodes de croissance de monocristaux et pour les optimiser, les plaquettes obtenues présentent encore des défauts linéaires ou étendus, mais aussi des défauts ponctuels qui peuvent être problématiques pour certaines applications.

Nous avons par ailleurs souligné les atouts de SiC pour participer au confinement des matières fissiles dans les réacteurs à caloporteur gazeux du futur (4ème génération). Les données accumulées durant des décennies de recherches intenses sur ce matériau font partie de ces atouts, néanmoins un certain nombre de points d'ombre liés à cette application très particulière en milieu hostile restent à investiguer. L'objectif du CPR ISMIR est dès lors de simuler et d'évaluer le comportement en réacteur de SiC et d'obtenir des données fondamentales sur l'effet de l'irradiation dans ce matériau. Plusieurs études ont été menées en parallèle, et la présente thèse en fait partie.

Les études antérieures menées sur les propriétés des défauts lacunaires dans SiC sont nombreuses. Des travaux utilisant différentes techniques de caractérisation (RPE, PAS, PL et DLTS) montrent que les irradiations avec différentes particules introduisent un ensemble de défauts ponctuels dans SiC, dont les paires de Frenkel, les monolacunes isolées, les bilacunes, des antisites et des di-interstitiels. La stabilité en température de ces différents défauts a été étudiée par différents auteurs. Ils sont plus stables que les défauts du silicium, puisqu'ils sont détectés à température ambiante. Une hiérarchie de leur stabilité peut être proposée puisque d'après la littérature disparaissent successivement les interstitiels de silicium, les di-interstitiels de carbone, les monolacunes de silicium, les bilacunes carbone-silicium et les monolacunes de carbone.

Durant cette thèse, nous avons utilisé la Résonance Paramagnétique Electronique et la Spectroscopie d'Annihilation de Positons pour étudier les propriétés (nature, taille, état de charge, migration et agglomération sous recuit) des défauts ponctuels natifs et induits par irradiation avec différentes particules ( $H^+$ ,  $e^-$ , ions carbone) dans les polytypes 3C et 6H de SiC, en nous appuyant sur les résultats antérieurs et les calculs théoriques réalisés sur les différents défauts.

La littérature révèle enfin que la valeur de l'énergie de seuil de déplacement du silicium dans SiC fait l'objet d'un débat, auquel nous apportons notre contribution dans la partie qui traite des irradiations avec des électrons de basse énergie.

## I.6 Références bibliographiques du chapitre I

1. Acheson A.G. :British Patent, 1892, 17911
2. Tairov Y.M., Tsvetkov S.F., Journal of Crystals Growth, 1978, Vol. 43, n°2, p.209-212
3. A.O. Konstantinov, Emis Datareviews Series N° 13, INSPEC, (1995), p. 170.
4. R.C. Glass, D. Henshall, V.F. Tovetkov, C.H. Carter, MRS Bulletin, Vol. 22, N° 3, (1997), p. 30
5. Moulin C., thèse de doctorat, INP Grenoble, 2001.
6. M. Anikin, K. Chourou, M. Pons, J.M. Bluet, R. Madar, P. Grosse, C. Faure, G. Basset, Y. Grange, Mat. Science Eng. B, Vol. 61-2, ISS Jul., pp. 73-76
7. S. Nishino, Emis Datareviews Series N° 13, INSPEC, p. 204.
8. W. Wesch, Nucl. Instr. Meth., B 116, (1996), 305-321.
9. Nagasawa, H., Kawahara, T., and Yagi, K.: Materials-Science-Forum. 2002; 389-393 pt. 1: 319-22.
10. Eid J., Camassel J., Polychrionadis A., Balloud C., Soares F., Mantzari A.: Materials-Science-Forum, 2006, à paraître.
11. Latu-Romain L., Chaussende D., Balloud C., Camassel J., Rapenne L., Pernot E., Pons M., Madar R. : Materials-Science-Forum, 2006, à paraître.
12. Ellison, B. Magnusson, B. Sundqvist, G. Pozina, P. Bergman, E. Janzén, and A. Vehanen : Mater. Sci. Forum 457-460, 9 (2004).
13. Camassel J., Contreras S., Robert J.L. : C.R. Acad. Sci. Paris, t.1, Série IV, p. 5-21, 2000.
14. Harris, G.L. (ed.). *Properties of Silicon Carbide*, INSPEC, Institution of Electrical Engineers, London, 1995.
15. Glass R.C., Augustine G., Balakrishna V., McD. Hogood H., Hopkins R.H., Hopkins R.H., Jenny J., Skowronski M., Choyke W.J., Ins. Phys. Conf. Series Vol.142, p.37-40, IOP Publishing Ltd, 1996.
16. Rurali R., Godignon P., Rebollo J., Hernandez E., and Ordejon P., Applied Physics Letters, 2003. 82(24): p. 4298-300.
17. D.J. Larkin, MRS Bulletin, Vol. 22, N° 3, (1997), p. 36.

18. J.A. Freitas, Emis Datareviews Series N° 13, INSPEC, (1995), p. 29.
19. N.T. Bagraev, A.A. Gippius, L.E. Klyachkin, A.M. Malyarenko, Mat. Science For., Vols. 258-263, (1997), pp. 1833-1838, Trans. Tech. Publications.
20. W.J. Choyke, G. Pensl, MRS Bulletin, Vol. 22, N° 3, (1997), p. 25.
21. <http://gen-iv.ne.doe.gov/>
22. Rapport n° 832 Assemblée nationale – n° 290 Sénat – consultable sur les sites Internet AN et Sénat
23. « Les systèmes du futur » dossier de presse CEA 05/01/2006  
<http://www.cea.fr/fr/presse/dossiers/SystemesNucleaireFutur.pdf>
24. Gauthier J.C., Brinkmann G., Copsey B., Lecomte M.: “ANTARES: the HTR/VHTR project at Framatome ANP”, 2nd International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology, Pékin, Chine, Septembre 2004.
25. Zywiets, A., Furthmuller, J., and Bechstedt, F.: Physical-Review-B-Condensed-Matter. 15 June 1999; 59(23): 15166-80.
26. Torpo, L., Nieminen, R.M., Laasonen, K.E., and Poykko, S.: Applied-Physics-Letters. 11 Jan. 1999; 74(2): 221-3.
27. Torpo, L., Staab, T., Marlo, M., and Nieminen, R.M. Journal-of-Physics.-Condensed-Matter (16 Jul 2001) v. 13(28) p. 6203-6231.
28. Bockstedte, M., Mattausch, A., and Pankratov, O. Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics. 15 Nov. 2003; 68(20): 205201-1-17.
29. Torpo, L., Staab, T.E.M., and Nieminen, R.M. Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics. 15 Feb. 2002; 65(8): 085202/1-10.
30. Bockstedte, M., Mattausch, A., and Pankratov, O. A paraître dans le numéro spécial de Material Science Forum relatif à la conférence ICSCRM'05 à Pittsburgh.
31. Mattausch, A., Bockstedte, M., and Pankratov, O. Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics. 15 Dec. 2004; 70(23): 235211-1-15.
32. H. Zhang, G. Pensl, A. Dornen, S. Leibenzeder, Electrochem. Soc., Vol. 89-2, (1989), p. 699.
33. Kawasuso, A., Itoh, H., Okada, S., and Okumura, H. Journal-of-Applied-Physics. 15 Nov. 1996; 80(10): 5639-45.
34. Arpiainen, S., Saarinen, K., Hautojarvi, P., Henry, L., Barthe, M.F., and Corbel, C. Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics. 15 Aug. 2002; 66(7): 075206/1-10.
35. Polity, A., Huth, S., and Lausmann, M. Physical-Review-B-Condensed-Matter. 15 April 1999; 59(16): 10603-6.
36. Henry, L., Barthe, M.F., Corbel, C., Desgardin, P., Blondiaux, G., Arpiainen, S., and Liskay, L. Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics. 15 March 2003; 67(11): 115210-1-10.
37. Friessnegg, T. and Dannefaer, S. Defects-in-Electronic-Materials-II.-Symposium. 1997: 625-9.
38. Thèse de Laurent Henry, Université d'Orléans, 2002.
39. M.G. Spencer, Emis Datareviews Series N° 13, INSPEC, (1995), p. 93.
40. J.P. Doyle, PhD Thesis, Department of Electronics, Solid State Electronics, Stockholm, Sweden.
41. Barthe, M.F., Desgardin, P., Henry, L., Corbel, C., Britton, D.T., Kogel, G., Sperr, P., Triftshauser, W., Vicente, P., and diCioccio, L. Materials-Science-Forum. 2002; 389-393 pt. 1: 493-6.
42. Balanzat E., Bouffard S.: Materials under irradiation, Solid State Phenomena vols. 30-31, Trans Tech Publications, (1993).
43. P. Favennec, L'implantation ionique pour la microélectronique et l'optique, Masson, (1993).
44. Steeds, J.W., Evans, G.A., Danks, L.R., Furkert, S., Voegeli, W., Ismail, M.M., and Carosella, F., Diamond and Related Materials. Dec., 2002. 11(12): p. 1923-45.
45. Rempel, A.A., Sprengel, W., Blaurock, K., Reichle, K.J., Schaefer, H.E., and Major, J. Physical-Review-Letters (28 Oct 2002) v. 89(18) p. 185501-185501.4.



46. Jiang, W., Weber, W.J., Thevuthasan, S., and McCreedy, D.E. Nuclear-Instruments-&Methods-in-Physics-Research,-Section-B-Beam-Interactions-with-Materials-and-Atoms. Jan. 1999; 148(1-4): 557-61.
47. Chen, X.D., et al.: Physical-Review-Letters. 26 March 2004; 92(12): 125504/1-4.
48. Lucas G., Pizzagalli, L. : Phys. Rev. B 72, 161205(R) (2005).
49. Devanathan, R. and W.J. Weber: Journal-of-Nuclear-Materials. April 2000; 278(2-3): 258-65.
50. Sörman, E., Son, N.T., Chen, W.M., Kordina, O., Hallin, C., and Janzen, E. Physical-Review-B-Condensed-Matter. 15 Jan. 2000; 61(4): 2613-20.
51. Gali, A., Deak, P., Son, N.T., Janzen, E., von-Bardeleben, H.J., and Monge, J.L. Materials-Science-Forum. 2003; 433-436: 511-14.
52. Bockstedte, M., Heid, M., and Pankratov, O. Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics. 15 May 2003; 67(19): 193102-1-4.
53. Bratus, V.Y., Petrenko, T.T., Okulov, S.M., and Petrenko, T.L. Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics. 15 March 2005; 71(12): 125202-1-22.
54. Itoh, H., Yoshikawa, M., Nashiyama, I., Misawa, S., Okumura, H., and Yoshida, S. Journal-of-Electronic-Materials. July 1992; 21(7): 707-10.
55. Wimbauer, T., Meyer, B.K., Hofstaetter, A., Scharmann, A., and Overhof, H., Physical Review B Condensed Matter, 1997. 56(12): p. 7384-8.
56. Schneider, J. and Maier, K. Physica-B. April 1993; 185(1-4): 199-206.
57. Bardeleben Von, H.J., Cantin, J.L., Vickridge, I., and Battistig, G. Physical-Review-B-Condensed-Matter. 15 Oct. 2000; 62(15): 10126-34.
58. Bardeleben Von, H.J., Cantin, J.L., Henry, L., and Barthe, M.F. Physical-Review-B-Condensed-Matter. 15 Oct. 2000; 62(16): 10841-6.
59. Bardeleben Von, H.J., Cantin, J.L., Baranov, P., and Mokhov, E.N. Materials-Science-Forum. 2001; 353-356: 509-12.
60. Itoh, H., Uedono, A., Ohshima, T., Aoki, Y., Yoshikawa, M., Nashiyama, I., Tanigawa, S., Okumura, H., and Yoshida, S., Applied Physics A Materials Science Processing. Sept., 1997. 65(3): p. 315-23.
61. Son, N.T., Hai, P.N., and Janzen, E., Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 2001. 63(20): p. 1-4.
62. Umeda, T., Ishitsuka, Y., Isoya, J., Son, N.T., Janzen, E., Morishita, N., Ohshima, T., Itoh, H., and Gali, A. Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics. 15 May 2005; 71(19): 193202-1-4.
63. Petrenko, T.T., T.L. Petrenko, and V.Y. Bratus: Journal-of-Physics:-Condensed-Matter. 2 Dec. 2002; 14(47): 12433-40.
64. Son, N.T., Chen, W.M., Lindstrom, J.L., Monemar, B., and Janzen, E. Materials-Science-&-Engineering-B-Solid-State-Materials-for-Advanced-Technology. 30 July 1999; B61-B62: 202-6.
65. Kalabukhova, E.N., et al.: Physica-B. 31 Dec. 2003; 340-342: 156-9.
66. Son N.T., Magnusson B., Zolnai Z., Ellison A., Janzen E. Materials-Science-Forum. 2004; 457-460 : p.437-442.
67. Son N.T., Umeda T., Isoya J., Gali A., Bockstedte M., Magnusson B., Ellison A., Morishita N., Ohshima T., Itoh H., Janzen E. Materials-Science-Forum. 2006; à paraître.
68. Gerstmann, U., et al., Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 2003. 67(20): p. 205202-1.
69. Baranov, P.G., Ilyin, I.V., Mokhov, E.N., von-Bardeleben, H.J., and Cantin, J.L. Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics. 15 Oct. 2002; 66(16): 165206-1-7.
70. Pavlov, N.M., Iglitsyn, M.I., Kosaganova, M.G., and Solomatin, V.N. Soviet-Physics-Semiconductors. ; 9(7): 845-9; Original: Fizika-i-Tekhnika-Poluprovodnikov. July 1975; 9(7): 1279-85.
71. Vainer, V.S. and Il'in, V.A. Soviet-Physics-Solid-State. Dec. 1981; 23(12): 2126-33; Original: Fizika-Tverdogo-Tela. Dec. 1981; 23(12): 3659-71.
72. Balona, L.A.S. and Loubser, J.H.N. Journal-of-Physics-C-Solid-State-Physics. Nov. 1970; 3(11): 2344-51.

73. Dannefaer, S., Craigen, D., and Kerr, D. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 Jan. 1995; 51(3): 1928-30.
74. Kawasuso, A., Itoh, H., Okada, S., and Okumura, H. *Journal-of-Applied-Physics*. 15 Nov. 1996; 80(10): 5639-45.
75. Barthe, M.F., Henry, L., Arpiainen, S., and Blondiaux, G., *Materials Science Forum*, 2005. 485: p. 473-6.
76. Arpiainen, S., Saarinen, K., Hautojarvi, P., Henry, L., Barthe, M.F., and Corbel, C. *Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics*. 15 Aug. 2002; 66(7): 075206/1-10.
77. Brauer, G., Anwand, W., Coleman, P.G., Knights, A.P., Plazaola, F., Pacaud, Y., Skorupa, W., Stormer, J., and Willutzki, P. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 1 Aug. 1996; 54(5): 3084-92.
78. Aboelfotoh, M.O. and Doyle, J.P., *Physical Review B Condensed Matter*, 1999. 59(16): p. 10823-9.
79. Zolnai, Z., Son, N.T., Hallin, C., and Janzen, E. *Journal-of-Applied-Physics* (15 Aug 2004) v. 96(4) p. 2406-2408.
80. Son, N.T., Hai, P.N., and Janzen, E. *Materials-Science-Forum*. 2001; 353-356: 499-504.
81. Lingner, T., Greulich-Weber, S., Spaeth, J.M., Gerstmann, U., Rauls, E., Hajnal, Z., Frauenheim, T., and Overhof, H. *Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics*. 15 Dec. 2001; 64(24): 245212/1-10.
82. Ling, C.C., Beling, C.D., and Fung, S., *Physical Review B Condensed Matter*, 2000. 62(12): p. 8016-22.
83. Puff, W., Mascher, P., Balogh, A.G., and Baumann, H. *Materials-Science-Forum*. 1997; 258-263 pt. 2: 733-8.



## CHAPITRE II: MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

---

*La découverte du piégeage des positons par les défauts lacunaires dans les métaux a permis à partir des années 1970 d'étudier les propriétés des lacunes et de leurs amas. Le positon, par sa charge positive, est très sensible aux défauts lacunaires. Cette propriété unique fait de l'annihilation de positons une méthode privilégiée de détection et de caractérisation des défauts de type lacunaire. Elle joue un rôle important dans l'étude de la structure atomique des défauts dans les métaux et les semiconducteurs. La Résonance Paramagnétique Electronique, utilisée depuis 30 ans pour caractériser les défauts ponctuels dans le carbure de silicium, se révèle très complémentaire de l'annihilation de positons.*

*Ce chapitre présente en détail les méthodes de caractérisation des monocristaux et couches minces de SiC que nous avons mises en œuvre : l'annihilation de positons et ses deux techniques (spectroscopie d'élargissement Doppler et spectrométrie de temps de vie de positons) et la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). La physique du positon dans les solides, les grandeurs mesurées (élargissement Doppler de la raie d'annihilation et temps de vie des positons) et les dispositifs expérimentaux sont successivement décrits dans la première partie. La RPE a été également très utilisée lors de cette thèse. Son principe et le dispositif expérimental sont exposés dans une deuxième partie.*

---

### II.1 Spectroscopie d'Annihilation de Positons (PAS)

Le processus de l'annihilation du positon et la physique du positon dans les solides sont détaillés dans cette partie. Les grandeurs caractéristiques de l'annihilation du positon et les dispositifs expérimentaux qui permettent de les mesurer sont également décrits. Nous expliquons enfin en quoi les propriétés des défauts ponctuels (lacunes, ions négatifs) influent sur ces grandeurs.

#### II.1.a Emission du positon et interaction avec la matière

Le positon, antiparticule de l'électron, a été théoriquement prévu par Dirac en 1930 [1] et physiquement détecté pour la première fois en 1932 [2]. Il présente les mêmes caractéristiques que l'électron, excepté sa charge et son moment magnétique qui sont de signe opposé. Si le positon est stable dans le vide, dans la matière son interaction avec un électron conduit rapidement à l'annihilation des deux particules avec émission de photons gamma qui emportent l'énergie et la quantité de mouvement de la paire  $e^+ - e^-$ . Les grandeurs mesurées renseignent donc sur la structure électronique vue par le positon dans les solides.

II.1.a.1 Le positon

La décroissance d'un atome radioactif  $\beta^+$  ( $^{22}\text{Na}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{19}\text{Ne}$ ,  $^{58}\text{Co}$ , ...) mène à l'émission d'un positon. Les sources qui permettent de mesurer le temps de vie des positons et qui sont utilisées dans les laboratoires prennent souvent la forme d'un sel  $^{22}\text{NaCl}$  enrichi en sodium 22. Les sources radioactives de  $^{22}\text{Na}$  ont la particularité d'émettre simultanément un positon et un photon gamma  $\gamma$  d'énergie 1.28MeV qui permet de déterminer la naissance du positon.

***Positons rapides***

Un sel de  $^{22}\text{NaCl}$  est déposé sur une feuille métallique (aluminium dans notre cas) très fine (entre 3 et  $6\mu\text{m}$ ). La source est placée entre deux échantillons de caractéristiques identiques. Les positons émis par la source pénètrent immédiatement dans les échantillons. L'énergie cinétique maximale des positons émis par une source de  $^{22}\text{Na}$  est de 540keV. Cette énergie leur permet de sonder des échantillons épais.

***Positons lents***

Dans les semiconducteurs, l'étude des couches minces, des défauts près de la surface et des interfaces est primordiale [3]. Pour observer les défauts près de la surface, une faible pénétration des positons dans la matière est nécessaire. Des systèmes expérimentaux ont donc été développés pour produire des faisceaux de positons monoénergétiques de faibles énergies communément appelés positons lents. Le dispositif capable de contrôler l'énergie des positons est appelé accélérateur de positons lents [4]. Son principe est schématisé sur la figure II.1.

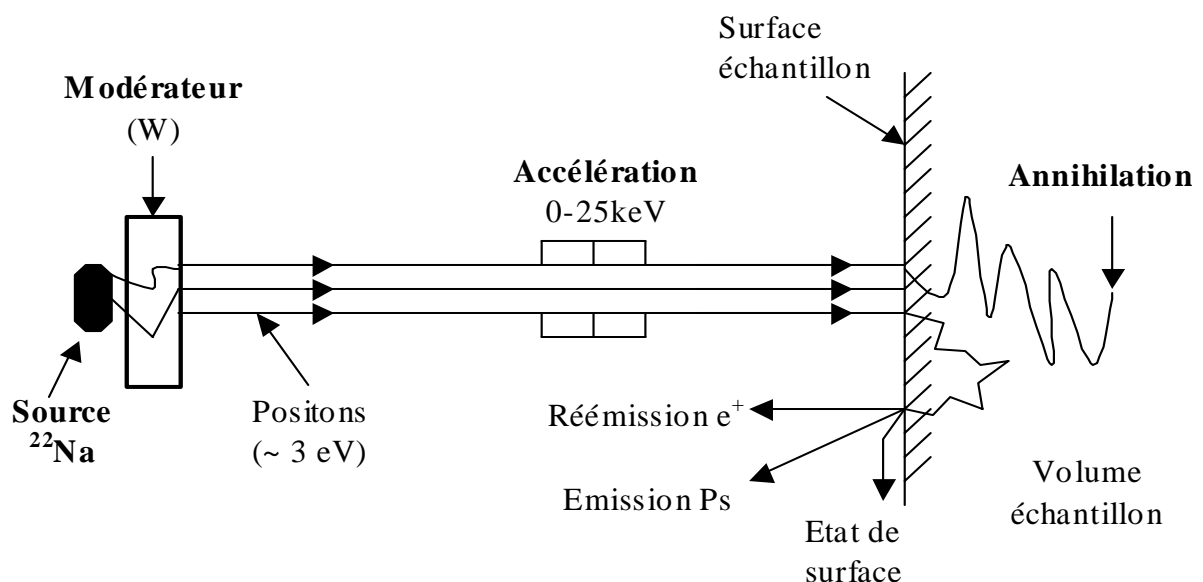


Figure II.1 : Schéma de principe du faisceau de positons lents du CERI

Une partie des positons émis par une source radioactive ( $\approx 30\text{mCi}$ ) est thermalisée par un modérateur. Celui-ci est généralement constitué d'une feuille de tungstène, de faible épaisseur ( $\approx 5\mu\text{m}$ ) pour laquelle le travail d'extraction du positon est négatif. Les positons arrêtés et thermalisés près de la surface du modérateur sont spontanément réémis avec une énergie cinétique égale au travail d'extraction,  $3\text{eV}$  pour le tungstène, dans une direction perpendiculaire à la surface du modérateur.

La petite partie de positons monoénergétiques réémis par le modérateur (rendement  $\approx 10^{-4}$ ) doit être séparée de la majeure partie des positons non modérés avant d'être utilisée pour les expériences. Ceci est réalisé à l'aide d'un filtre en énergie, qui prend au CERI la forme d'un coude soumis à un champ magnétique que seuls peuvent suivre les positons ayant la bonne énergie. Les particules forment alors un faisceau de positons lents guidé et accéléré vers l'échantillon à étudier grâce à des champs magnétiques et électriques. Les positons monoénergétiques peuvent acquérir des énergies comprises entre  $0.1$  et  $50\text{keV}$ , mais nos mesures sont habituellement réalisées jusqu'à  $25\text{keV}$ .

### II.1.a.2 Profils d'implantation

Lorsqu'un positon pénètre dans la matière, il est ralenti puis thermalisé en quelques picosecondes ( $10^{-12}\text{s}$ ). Ensuite il diffuse pour finalement s'annihiler avec un électron. Le profil d'implantation dépend de son énergie incidente.

#### ***Sources radioactives (positons rapides)***

Pour les positons émis directement par une source radioactive  $\beta^+$ , le profil d'implantation est de forme exponentielle [5] :

$$P(z) = e^{-\alpha z} \text{ avec } \alpha (\text{cm}^{-1}) = 16 \times \frac{\rho [\text{g.cm}^{-3}]}{E_{\text{max}}^{1.4} [\text{MeV}]}$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption linéaire, qui dépend de la densité du matériau  $\rho$  et de  $E_{\text{max}}$ , l'énergie maximale des positons émis par la source radioactive. On constate sur la figure II.2 que le profil d'implantation dans SiC s'étend jusqu'à une épaisseur de  $450\mu\text{m}$  pour une source radioactive de  $^{22}\text{Na}$ . La fraction de positons implantée à une profondeur supérieure à  $300\mu\text{m}$  est négligeable ( $\approx 1\%$ ). Dans ce travail, soit les cristaux massifs de SiC ont une épaisseur supérieure à  $300\mu\text{m}$ , soit nous superposons deux échantillons identiques de chaque côté de la source. Une telle épaisseur permet de négliger les annihilations qui ont lieu dans le porte-échantillon.

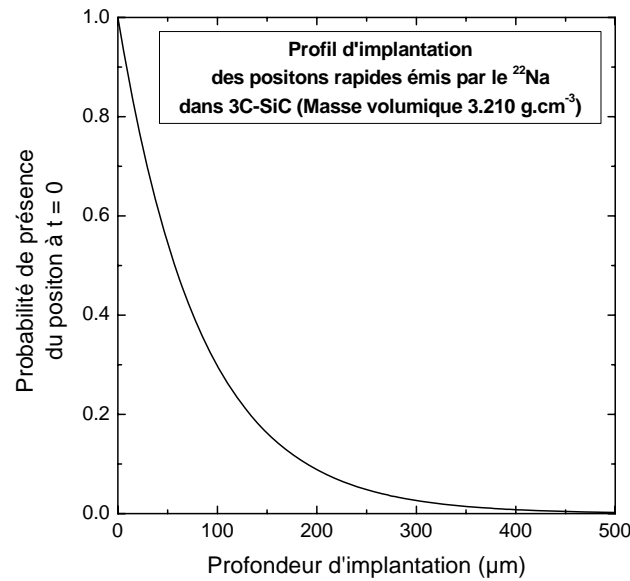


Figure II.2 : Profil d'implantation des positons rapides émis par une source de  $^{22}\text{Na}$  dans 3C-SiC

### Faisceau de positons lents

Pour un faisceau de positons monoénergétiques, le profil d'implantation des positons est donné par la dérivée d'une fonction gaussienne de la forme suivante [6] :

$$P(z) = -\frac{d}{dz} \left( e^{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \right)$$

La profondeur d'arrêt moyenne des positons dépend du matériau. Elle est donnée par la relation :

$$\bar{z}(cm) = 0,886z_0 = AE^n \quad \text{avec} \quad A = \frac{2,95 \left[ \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{keV}^{-n} \right]}{\rho \left[ \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \right]} \quad \text{et} \quad n = 1,7$$

Dans notre travail, l'énergie des positons monoénergétiques varie de 0.5 à 25keV, la profondeur moyenne de pénétration dans SiC est d'environ  $2\mu\text{m}$  pour des positons de 25keV (figure II.3). On constate que le profil est très piqué à faible énergie et s'élargit lorsque l'énergie augmente (à 25keV on sonde plus de  $5\mu\text{m}$  sous la surface).

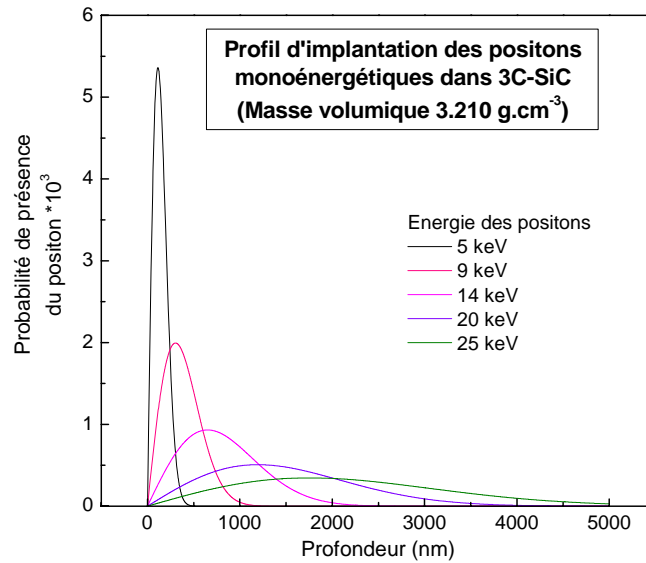


Figure II.3 : Profil d'implantation des positons lents monoénergétiques dans 3C-SiC

### II.1.a.3 Diffusion

Après implantation et thermalisation, les positons diffusent dans le matériau analysé. D'après la relation de Nernst-Einstein et l'approximation du temps de relaxation, le coefficient de diffusion du positon  $D_+$  s'écrit :

$$D_+ = \frac{\mu_+}{e} k_b T = \frac{k_b T}{m_+} \tau_{relaxation}$$

$\mu_+$  est la mobilité du positon,  $k_b$  la constante de Boltzman,  $T$  la température en K,  $e$  la charge élémentaire de l'électron,  $m_+$  la masse effective du positon et  $\tau_{relaxation}$  le temps de relaxation pour sa diffusion.

La longueur de diffusion effective des positons dans un matériau est donnée par la relation suivante [7,8] :

$$L_+ = \left[ \frac{D_+}{K_d + \lambda_L} \right]^{1/2}$$

avec  $K_d$  le taux de piégeage dans les défauts et  $\lambda_L$  le taux d'annihilation du positon dans le réseau.

En l'absence de défauts :  $L_+ = \left[ \frac{D_+}{\lambda_L} \right]^{1/2}$

### II.1.a.4 Annihilation du positon

Le processus d'annihilation d'une paire électron-positon conserve l'énergie, le spin et la quantité de mouvement de la paire  $e^+e^-$ . L'annihilation s'accompagne toujours de l'émission d'un rayonnement électromagnétique gamma. Le nombre de photons émis dépend de l'état de spin de



la paire électron-positon et de la présence d'autres particules ou noyaux au voisinage proche du site de l'annihilation :

l'annihilation à un photon se produit pour des positons d'énergie cinétique élevée ( $> 1 \text{ MeV}$ ) qui peuvent s'approcher suffisamment d'un noyau pour que ce dernier participe à la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Cet état d'annihilation est quasiment inexistant dans nos conditions car l'énergie maximale des positons est de  $540 \text{ keV}$  pour des sources de  $^{22}\text{Na}$ .

l'annihilation à  $2\gamma$  a la section efficace la plus importante. Elle a lieu pour un spin  $S = 0$ .

les annihilations à  $3\gamma$  ou plus ont des sections efficaces faibles. La section efficace diminue lorsque le nombre de photons  $\gamma$  augmente.

Le processus dominant est l'annihilation à  $2 \gamma$  quand les positons émis par une source radioactive pénètrent dans la matière condensée.

L'annihilation du positon avec un électron du cristal peut avoir lieu à partir de deux états de la paire électron-positon :

un **état libre** : le positon est en interaction avec le milieu sans être lié avec un électron particulier,

un **état lié** : le positon forme un atome de type hydrogénoïde avec un électron : le positronium.

### *Annihilation libre*

L'annihilation d'une paire  $e^-e^+$  de quantité de mouvement  $\vec{P}$  s'accompagne de l'émission caractéristique de deux photons gamma d'énergie  $511 \text{ keV} \pm \Delta E$  avec un angle d'émission de  $180^\circ \pm \Delta\theta$ . L'élargissement Doppler  $\Delta E$  de la raie d'annihilation à  $511 \text{ keV}$  et la déviation angulaire  $\Delta\theta$  sont reliés à  $\vec{P}$  par :

$$\Delta E = \frac{cP_L}{2} \quad \text{et} \quad \Delta\theta = \frac{P_T}{m_0c}$$

où  $P_L$  (resp.  $P_T$ ) est la composante longitudinale (resp. transversale) de la quantité de mouvement de la paire  $e^-e^+$ . L'élargissement Doppler de la raie  $\Delta E$  représente la distribution des moments des paires  $e^-e^+$  qui s'annihilent.

La corrélation angulaire (ACAR) consiste à mesurer la déviation angulaire  $\Delta\theta$  entre les 2 gammas d'annihilation.

Enfin le temps de vie ( $\Delta t$ ) du positon est défini comme le temps qui s'écoule entre l'entrée du positon dans le matériau et son annihilation. Le temps de vie dépend de la densité électronique vue par le positon au moment de l'annihilation.

La figure II.4 schématise les différentes grandeurs mesurées pour caractériser l'annihilation du positon : élargissement Doppler, corrélation angulaire et temps de vie.

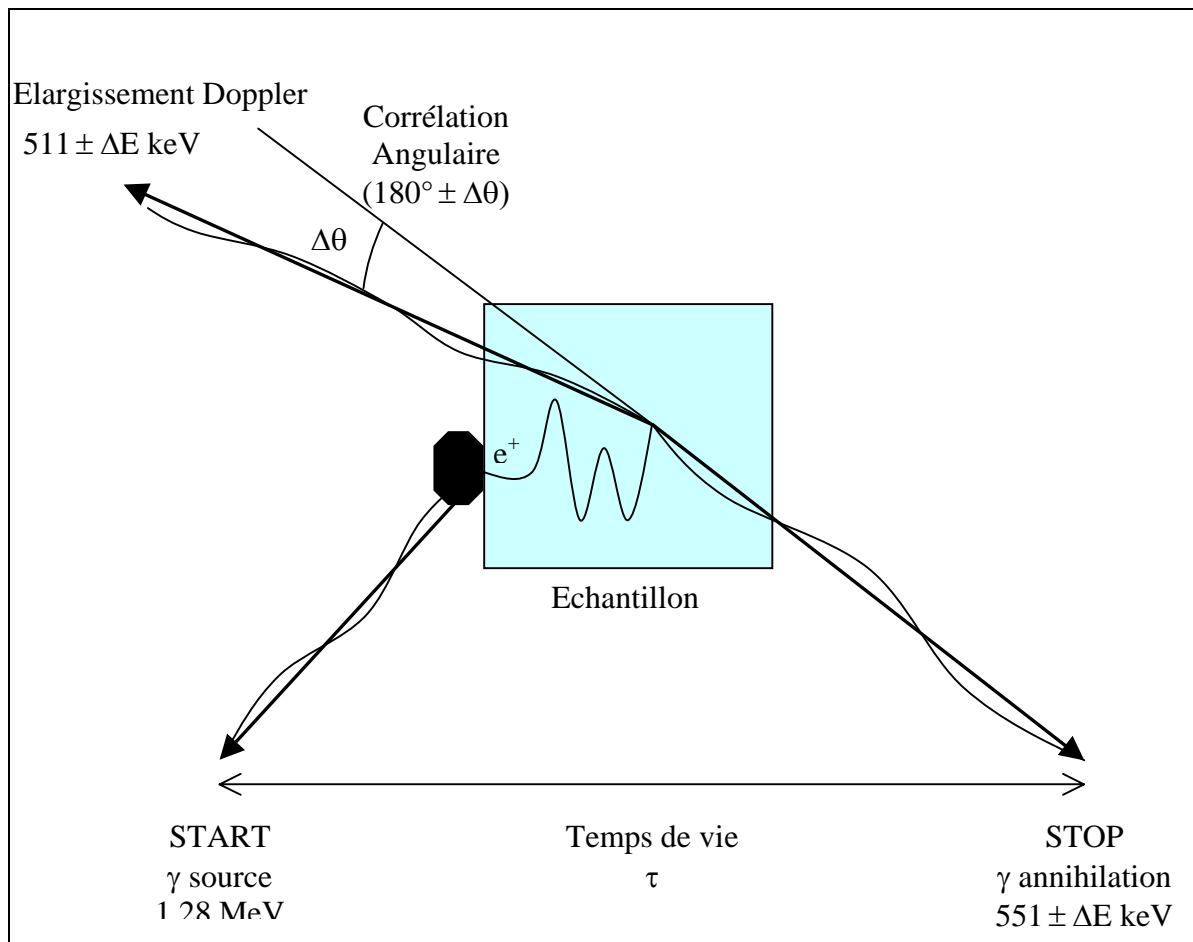


Figure II.4 : Annihilation du positon dans les solides : mesures du temps de vie, de l'élargissement Doppler et de la corrélation angulaire

Au cours de cette thèse nous avons effectué des mesures de temps de vie du positon et d'élargissement Doppler de la raie à 511 keV. Dans la suite, nous nous limitons à la description de ces deux techniques expérimentales.

### ***Annihilation d'une paire $e^-e^+$ liée***

Au cours de son ralentissement dans les milieux à faible densité électronique, le positon peut se lier avec un électron pour former un atome purement électromagnétique, le positronium. Cet atome possède une structure analogue à celle de l'atome d'hydrogène. La différence est que dans l'hydrogène le proton reste presque immobile, tandis que dans le positronium, lorsque son centre de masse est fixe, le positon et l'électron acquièrent la même vitesse. Pour un état donné du positronium, sa masse réduite et son énergie de liaison sont 2 fois plus faibles que celle de l'hydrogène.

Suivant l'orientation des spins de l'électron et du positon, le positronium peut se trouver dans l'état para ( $S=0$ , singulet) ou dans l'état ortho ( $S=\pm 1$ ,  $S=0$ , triplet). L'état ortho ( $S=\pm 1$ ,  $S=0$ , triplet) est 3 fois plus abondant que l'état para ( $S=0$ , singulet) dans le vide. Dans le vide, l'ortho-positronium s'annihile à 3  $\gamma$  et le para-positronium à 2  $\gamma$ . Dans la matière, l'environnement

électronique perturbe le positronium. La proportion d'annihilations à  $2\gamma$  est accrue par le phénomène de « pick-off » : l'annihilation se produit avec un électron du milieu, différent de celui avec lequel le positon a formé le positronium.

Le positronium possède trois durées de vie caractéristiques [9] :

- pour le para-positronium,  $\tau$  est de l'ordre de 125 ps (dans la matière),
- pour l'ortho-positronium avec « pick-off »,  $\tau$  est supérieur à 500ps, dépendant du pourcentage de pick-off (dans la matière),
- pour l'ortho-positronium,  $\tau$  est beaucoup plus long, environ 140 ns (dans le vide).

La formation de positronium se produit dans des milieux à faible densité électronique (gaz, vide primaire ou secondaire, matériaux poreux...) et se produit à la surface des matériaux. Des positons de quelques eV après ralentissement dans le matériau, peuvent diffuser et être réémis à la surface sous forme de positronium. Cette réémission est importante pour des couches SiC de très bonne qualité.

La fraction totale de positronium formée par des positons monoénergétiques peut être déterminée grâce au spectre  $\gamma$  d'annihilation par la relation suivante [10] :

$$f(Ps) = \frac{1}{1 + \frac{P_1}{P_0} \left( \frac{11-R}{R-R_0} \right)} \quad \text{où} \quad R = \frac{T-P}{P}$$

avec T : total d'impulsions dans le spectre,

P : total d'impulsions dans le pic à 511 keV,

$P_1/P_0$  : paramètre fixé à 0,4 dans notre cas, caractéristique du faisceau de positons lents,

$R_0$  : valeur calculée pour laquelle la fraction de positronium est nulle à des énergies de positons élevées, environ 20 keV,

$R_1$  est généralement compris entre 10 et 12.

Cette formule est empirique et prend en compte la formation de positronium sous forme de para-positronium et d'ortho-positronium. Les termes T et P sont respectivement sensibles à l'annihilation à  $3\gamma$  et à  $2\gamma$ . Le para-positronium qui s'annihile à  $2\gamma$  perturbe l'élargissement Doppler de la raie à 511keV.

Mis à part ce phénomène, les positons s'annihilent généralement à l'état libre dans les semiconducteurs et conduisent donc à la formation de deux rayons gamma. Nous décrivons dans la suite les principaux états d'annihilation correspondant à cet état libre.

## II.1.b États d'annihilation dans la matière

### *État délocalisé et état localisé du positon*

Les positons peuvent s'annihiler librement avec les électrons à partir d'un état délocalisé ou au contraire très localisé, notamment dans des défauts de type lacunaire.

- états délocalisés : dans un cristal parfait le positon est soumis à un potentiel périodique. Sa fonction d'onde est une fonction de Bloch du type  $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  où  $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  est une fonction dont la périodicité est celle du réseau cristallin (Figure II.5a).

Le positon est repoussé par les noyaux positifs du réseau cristallin, sa probabilité de présence est donc maximale dans les sites interstitiels. On dit qu'il s'annihile dans le réseau ou « lattice ». L'état d'annihilation est défini par les valeurs de temps de vie  $\tau_L$  et par une distribution des moments des paires  $e^+e^- \rho_L(p)$ . Cette distribution est caractérisée par la fraction d'annihilation de faible quantité de mouvement  $S_L$  et la fraction d'annihilation de forte quantité de mouvement  $W_L$ .

- états localisés : dans les régions où il existe des déficits en noyaux (présence de lacunes ou de dislocations), les volumes libres se comportent comme des centres attractifs qui piègent les positons si la densité de charges positives est suffisamment faible [11,12]. Les défauts de type lacunaire sont des puits de potentiel pour le positon (Figure II.5b). L'énergie de liaison  $E_b$  du positon dans un piège est de l'ordre de 1 à 2eV.

L'état d'annihilation dans un **défaut lacunaire** est défini par un temps de vie  $\tau_V$  et une distribution des moments des paires  $e^+e^- \rho_V(p)$ . Cette distribution est caractérisée par la fraction d'annihilation de faible quantité de mouvement  $S_V$  et la fraction d'annihilation de forte quantité de mouvement  $W_V$ . Dans un défaut lacunaire, la densité électronique vue par le positon est plus faible que dans le réseau. Le temps de vie augmente et la distribution des moments devient plus étroite :  $\tau_V > \tau_L$ ,  $S_V > S_L$  et  $W_V < W_L$ .

Dans un semiconducteur, aux basses températures, les positons peuvent aussi se localiser sur des états de type Rydberg, autour de défauts ioniques accepteurs. Dans ces pièges peu profonds pour le positon ( $E_b \approx 0.1\text{eV}$ ), le dépiégeage augmente avec la température et le piégeage peut disparaître totalement à des températures élevées.

Dans un état situé autour d'un **ion négatif**, le positon voit une densité électronique comparable à celle du réseau. L'état d'annihilation d'un ion négatif (accepteur de type ionique A) a des caractéristiques  $\tau_{A^-}$ ,  $S_{A^-}$  et  $W_{A^-}$  qui sont comparables à celles du réseau  $\tau_{A^-} \approx \tau_L$ ,  $S_{A^-} \approx S_L$  et  $W_{A^-} \approx W_L$ .

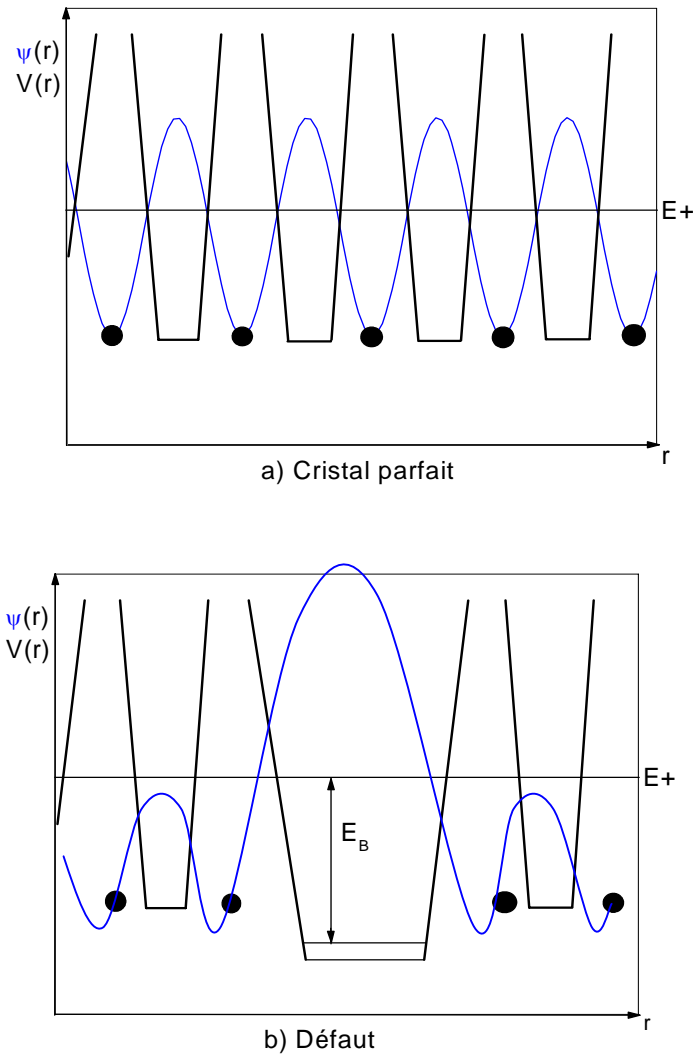


Figure II.5 : Représentation simplifiée de la fonction d'onde  $\psi(r)$  d'un positon et du potentiel  $V(r)$  auquel il est soumis, (a) dans un cristal parfait et (b) dans un cristal contenant des lacunes

### II.1.c Le piégeage des positons

Dans un échantillon, les positons peuvent s'annihiler dans plusieurs états d'annihilation différents. Chaque état d'annihilation  $i$  est caractérisé par un temps de vie  $\tau_i$ , inversement proportionnel au taux d'annihilation  $\lambda_i = 1/\tau_i$  et par la distribution des quantités de mouvement des paires  $e^+e^-$  qui s'annihilent  $\rho_i(p)$ .  $\rho_i(p)$  est caractérisée par la fraction d'annihilation de faible quantité de mouvement  $S_i$  et la fraction d'annihilation de forte quantité de mouvement  $W_i$ .

Les caractéristiques d'annihilation mesurées représentent une moyenne  $\bar{A} = \sum_i f_i A_i$  des caractéristiques d'annihilation  $A_i$  spécifiques à chacun des états d'annihilation pondérées des fractions d'annihilation  $f_i$  dans chacun de ces états.

Les fractions d'annihilation dépendent des taux d'annihilation du positon dans les différents états  $\lambda_i = 1/\tau_i$  et des taux de transition avec piégeage  $K_{d_i}$  ou dépiégeage  $\delta_{d_i}$  du positon dans les défauts.

Le taux de piégeage  $K_V$  ( $s^{-1}$ ) dans la lacune est le produit du coefficient de piégeage  $\mu_V$  ( $cm^{-3}.s^{-1}$ ) dans le défaut lacunaire par la concentration en défauts  $C_V$  ( $cm^{-3}$ ) :

$$K_V = \mu_V \times C_V$$

Une approche thermodynamique permet d'obtenir l'expression du taux de dépiégeage  $\delta_{St}$  pour les pièges peu profonds :

$$\frac{\delta_{St}}{K_{St}} = \frac{1}{C_{St}} \left( \frac{m_+ k_b T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{E_R}{k_b T} \right)$$

Où  $m_+$  est la masse effective du positon,  $E_R$  est l'énergie de liaison du positon sur les états de Rydberg liés aux ions négatifs,  $k_b$  est la constante de Boltzmann et  $\hbar$  celle de Planck,  $C_{St}$  est la concentration de pièges peu profonds et  $K_{St}$  le taux de piégeage des pièges peu profonds.

$m_+$  est comprise entre  $1.3m_0$  et  $1.7m_0$  ( $m_0$  masse de l'électron au repos) du fait du scattering des phonons, de l'écrantage des positons par les électrons et de la périodicité du réseau [13].

Suivant la nature des états localisés, différents modèles de piégeage permettent de relier les caractéristiques mesurées à celles des états d'annihilation [14].

### *Piégeage des positons autour des ions négatifs et dans les lacunes*

Le coefficient de piégeage pour les ions négatifs et les lacunes négatives varie avec la température en  $T^{-1/2}$ . Pour les lacunes neutres, il reste constant alors que la température varie (figure II.6).

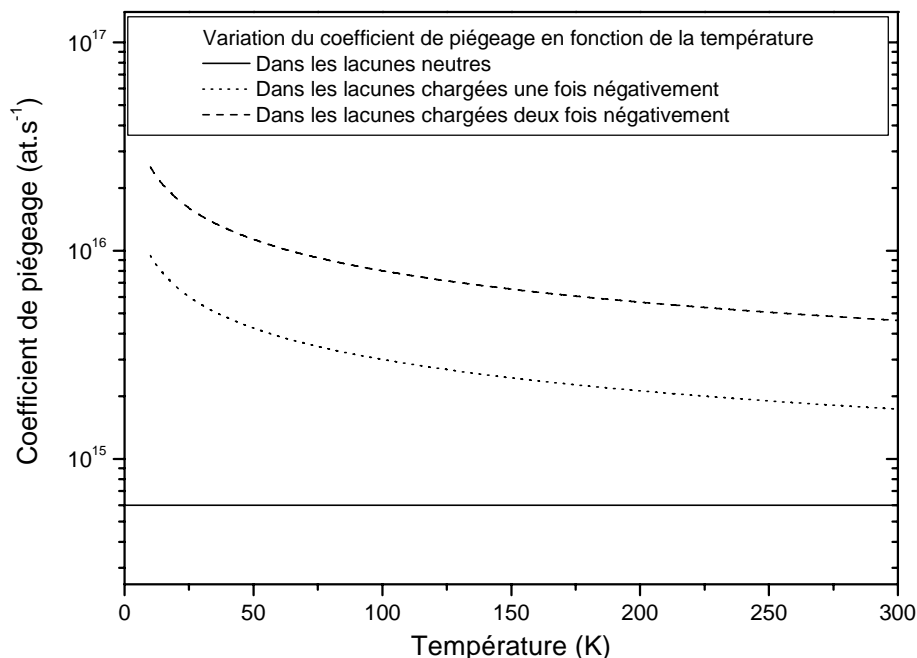


Figure II.6 : Variation du coefficient de piégeage  $\mu$  ( $at.s^{-1}$ ) du positon dans les lacunes neutres et négatives en fonction de la température [15,16]

Le coefficient de piégeage des positons dans la lacune négative est un ordre de grandeur plus élevé que celui de la lacune neutre à température ambiante. L'explication vient de la présence

d'états peu profonds autour de la lacune négative appelé états de Rydberg. Le piégeage d'un positon par une lacune négative peut s'effectuer soit directement sur son état fondamental, soit indirectement sur les états de Rydberg qui jouent le rôle d'états précurseurs au piégeage [15,16,17,18].

Pour un équilibre thermique entre les états localisés et délocalisés du positon, le rapport dépiégeage/piégeage  $\delta_{R_V}/K_{R_V}$  du positon dans l'état de Rydberg précurseur du piégeage s'écrit :

$$\frac{\delta_{R_V}}{K_{R_V}} = \frac{1}{C_V} \left( \frac{m_+ k_b T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{R_V}}{k_b T}\right)$$

Où  $m_+$  est la masse effective du positon prise égale à celle de l'électron,  $k_b$  est la constante de Boltzmann et  $\hbar$  celle de Planck,  $E_{R_V}$  est l'énergie de liaison du positon dans les états de Rydberg,  $C_V$  est la concentration en lacunes négatives.

Le taux de piégeage dans la lacune négative varie fortement en fonction de la température car les états de Rydberg sont des états peu profonds et le positon qui y est localisé peut se dépiéger et retourner vers l'état délocalisé quand la température est suffisamment élevée. La dépendance en température du coefficient de piégeage dans la lacune négative est donnée par :

$$\mu_{V^-}(T) = \mu_V(T) + \frac{\mu_{R_V}(T)}{1 + \frac{\mu_{R_V}}{N\nu_{R_V}} \left( \frac{m_+ k_b T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{R_V}}{k_b T}\right)}$$

$$\text{avec } \mu_V = \mu_{V0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-1/2} \quad \text{et } \mu_{R_V} = \mu_{R0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-1/2}$$

où  $\mu_{R0}$  est le coefficient de piégeage indirect dans l'état de Rydberg à la température  $T_0$ ,  $\mu_{V0}$  est le coefficient de piégeage dans la lacune à la température  $T_0$ ,  $N$  la densité atomique du matériau et  $\nu_R$  est le taux de transition de l'état précurseur vers l'état fondamental de la lacune.  $\nu_R$  est grand devant  $\lambda_L$ .

La figure II.7 présente l'évolution du temps de vie moyen en fonction de la température lorsque différents défauts sont actifs dans le processus de piégeage du positon :

- en présence de lacunes neutres ( $\tau_V = 215$  ps), puis de lacunes négatives ( $\tau_V = 215$  ps)
- en présence de lacunes neutres ( $\tau_V = 215$  ps) et d' ions négatifs ( $\tau_{St} = 140$  ps), puis de lacunes négatives ( $\tau_V = 215$  ps) et d' ions négatifs ( $\tau_{St} = 140$  ps)

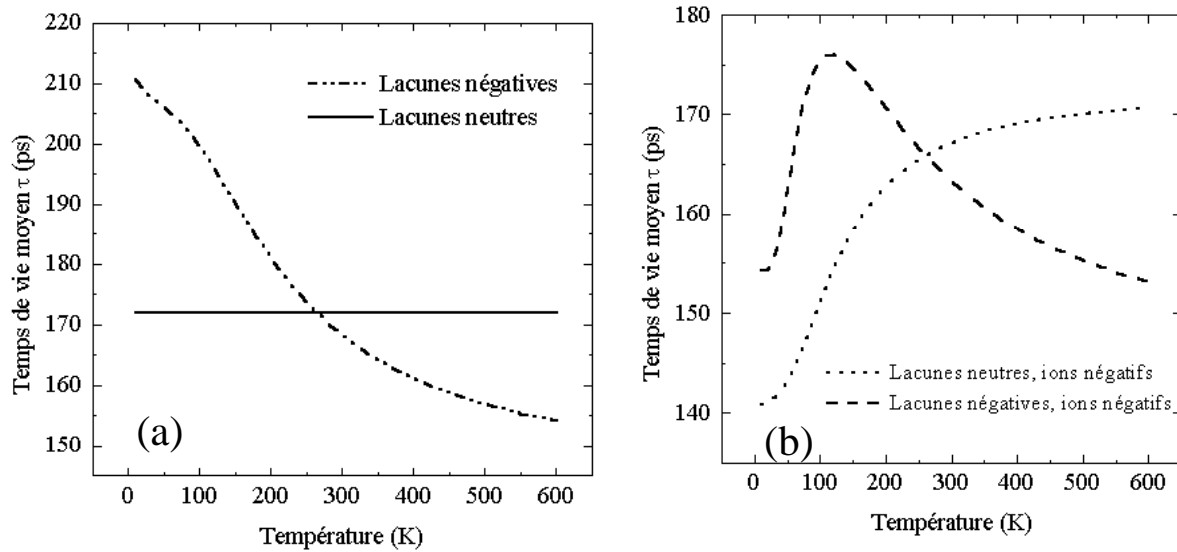


Figure II.7 : Evolution du temps de vie moyen  $\tau$  des positons en fonction de la température en présence de défauts :  
 a) Lacunes neutres ( $\tau_V = 215$  ps) puis de lacunes négatives ( $\tau_V = 215$  ps) b) Lacunes neutres ( $\tau_V = 215$  ps) et d'ions négatifs ( $\tau_I = 140$  ps), puis de lacunes négatives ( $\tau_V = 215$  ps) et d'ions négatifs ( $\tau_I = 140$  ps)

## II.1.d Mesure du temps de vie des positons

### II.1.d.1 Principe

Une expérience de temps de vie consiste à mesurer le temps séparant la naissance du positon de son annihilation dans l'échantillon. Deux types de systèmes permettent de mesurer le temps de vie. Le premier, le plus courant et celui que nous avons utilisé, est le spectromètre de temps de vie qui utilise une source radioactive de  $^{22}\text{Na}$ . Ce système permet de sonder des échantillons épais (positons rapides). Le deuxième est un faisceau pulsé de positons lents, pour l'étude des surfaces et des couches minces, il n'est pas décrit dans ce chapitre car il n'a pas été utilisé dans le cadre de ce travail.

### II.1.d.2 Sources de positons

Les sources sont préparées par évaporation de quelques gouttes d'une solution aqueuse de sel enrichi en  $^{22}\text{Na}$  ( $^{22}\text{NaCl}$ ), préalablement déposées sur une feuille de métal d'épaisseur comprise entre 3 et 6  $\mu\text{m}$ . Le métal le plus utilisé est l'aluminium.

L'activité des sources doit être faible et le choix de sa valeur est un compromis entre :

- le taux de comptage obtenu lors des mesures,
- la probabilité de détecter des événements non corrélés,
- l'importance d'éviter les phénomènes d'empilement des impulsions électroniques,
- les problèmes de sécurité : la radioprotection.
- L'activité des sources utilisées lors de nos expériences est de l'ordre de 0.8MBq.



Lors de la mesure, la source de positons et le solide étudié sont au contact. Le montage prend la forme d'un "sandwich", c'est-à-dire que la source est placée entre deux échantillons de caractéristiques identiques. L'épaisseur des échantillons doit être suffisante pour que la quasi-totalité des positons s'annihilent dans la paire d'échantillons.

#### II.1.d.3 Chaîne d'acquisition et caractéristiques des échantillons

La chaîne d'acquisition utilisée lors de nos expériences est un spectromètre à coïncidence, de type rapide-rapide. Il comporte deux voies de détection : une voie START qui détecte l'émission du photon à 1.28MeV, émis simultanément lors de la naissance du positon et une voie STOP qui détecte l'émission du photon à 511keV caractéristique de l'annihilation du positon.

Ces voies de détection sont reliées à un ensemble électronique qui permet de mesurer le temps qui sépare les détections des deux photons et transforme les mesures en signaux numériques utilisables par traitement informatique. Le schéma de principe d'une chaîne de temps de vie est reporté en annexe B, page 224, de même que la description détaillée des différents éléments qui la constituent.

Le spectromètre de temps de vie de positons du CERI est couplé à un cryocooler à circuit fermé d'hélium gazeux pour effectuer des expériences à des températures comprises entre 15 et 600K. Pour ce type de mesures, nous utilisons deux cristaux identiques de dimensions 5x5mm<sup>2</sup> et d'épaisseur minimum 300µm entre lesquels est placée la source radioactive. Cet ensemble est monté sur le porte-échantillon en cuivre. Les détecteurs START et STOP sont placés le plus près possible des échantillons pour maximiser le taux de comptage en coïncidence qui est de l'ordre de 200 impulsions par seconde.

#### II.1.d.4 Spectres de temps de vie

##### *Analyse des spectres*

Le système consiste à mesurer le nombre d'annihilations en fonction du temps. La probabilité pour qu'un positon s'annihile à l'instant t est donnée par :

$$p = \frac{dn(t)}{dt} = \sum_i I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \text{ avec } \sum_i I_i = 1$$

où n(t) représente la population de positons dans différents états à l'instant t,  $\tau_i$  le temps de vie caractéristique de l'annihilation dans l'état i et  $I_i$  son intensité relative.

Le spectre expérimental est la somme du bruit de fond et du produit de convolution de la distribution statistique des annihilations en fonction du temps p(t) avec la fonction de résolution du spectromètre R(t) :

$$N_j = BF + \int_{t_j - \frac{\Delta t}{2}}^{t_j + \frac{\Delta t}{2}} R(t - t_j) p(t) dt$$

La figure II.8 présente un spectre de temps de vie des positons mesuré dans une paire de monocristaux 3C-SiC HOYA de type n « brut de croissance ». Le spectre a été acquis avec un taux de comptage de 200 impulsions/s pendant 10000s et contient donc environ  $2.10^6$  impulsions. La partie gauche du spectre permet de déterminer la fonction de résolution du spectromètre et la partie droite résulte de la convolution du temps de vie des positons et de la fonction de résolution.

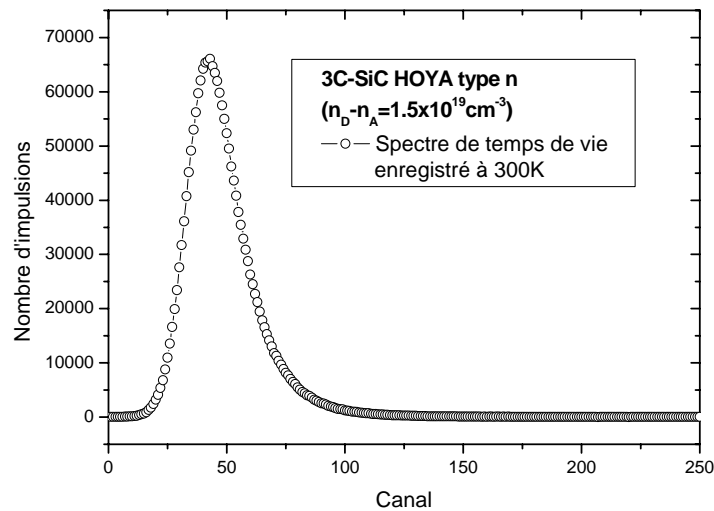


Figure II.8 : Spectre de temps de vie expérimental obtenu à 300K dans une paire de monocristaux 3C-SiC HOYA type n

### Programme d'analyse

Un programme d'analyse des spectres expérimentaux permet d'extraire les composantes du spectre de temps de vie  $\tau_i$  expérimentales et les intensités  $I_i$  associées. Certains de ces temps de vie sont relatifs à des annihilations dans la source radioactive. La détermination des composantes de source est réalisée par analyse d'échantillons exempts de défauts (à un seul temps de vie). Trois composantes de source caractéristiques ont été détectées dans nos sources déposées sur aluminium. La fraction d'annihilation dans la source dépend des caractéristiques de la source mais aussi du numéro atomique de l'échantillon. Le taux de positons rétrodiffusés augmente avec le numéro atomique et la fraction de positons qui s'annihilent dans la source augmente. L'annihilation dans une source de  $^{22}\text{Na}$  déposée sur Al est caractérisée par 3 composantes : 230ps, 450ps et 1500ps. Ces composantes et leurs intensités respectives ont été déterminées à l'aide d'échantillons étalons à un seul temps de vie (nickel, silicium). Les valeurs des composantes de source et des intensités associées pour les échantillons de SiC sont reportées dans le tableau II.1 :

	Temps de vie caractéristiques (ps)	Intensité (%)
Source ( $^{22}\text{NaCl}$ + feuilles Al)	230	5.27
	450	1.47
	1500	0.05

Tableau II.1 : temps de vie caractéristiques et intensités relatives des composantes de source utilisées pour les décompositions de temps de vie présentées dans la thèse

Le programme d'analyse utilisé est le programme ANAPC qui est inspiré du modèle de Kirkegaard *et al.* [19]. ANAPC base sa décomposition sur une fonction de résolution gaussienne. Après avoir soustrait le bruit de fond du spectre expérimental, le programme calcule un spectre théorique à partir de données introduites par l'utilisateur : éventuellement la FWHM, le nombre de composantes  $\tau_i$  (éventuellement leurs valeurs), et les composantes de sources (temps de vie et intensités associées fixés). Il compare ensuite le spectre expérimental au spectre théorique et, par itérations successives, recherche le spectre théorique le mieux ajusté.

Après soustraction des composantes de source, les résultats de l'analyse donnent le temps de vie moyen du positon dans le matériau. L'obtention de bonnes décompositions est caractérisée par l'observation d'une variance proche de 1 et une faible déviation standard en fonction du numéro de canal, entre le spectre théorique et le spectre expérimental.

Le choix du canal à partir duquel on commence l'analyse est très important. En considérant  $T_{\max}$  comme étant le temps correspondant au canal maximum du spectre de temps de vie, on obtient de bonnes décompositions en commençant l'analyse à partir du canal  $T_{\max} - 1/2(\text{FWHM})$ .

La possibilité de décomposer des spectres de temps de vie dépend essentiellement du nombre de composantes dans le spectre, du pouvoir de séparation de deux composantes proches, et des statistiques de mesures. Une séparation convenable des composantes de temps de vie est obtenue pour un spectre composé au minimum de  $2 \cdot 10^6$  impulsions au pic.

## II.1.e Mesure de l'élargissement Doppler

### II.1.e.1 Principe

Le principe de la spectrométrie d'élargissement Doppler réside dans la mesure précise de l'énergie des  $\gamma$  émis lors de l'annihilation, en particulier de la raie d'annihilation à 511keV. Cela nécessite une chaîne de spectrométrie gamma de haute résolution.

### II.1.e.2 Sources de positons

Les mesures d'élargissement Doppler peuvent être faites en utilisant une source radioactive ou un faisceau de positons lents. Seuls les résultats obtenus à l'aide de l'accélérateur de positons lents sont utilisés dans la présente thèse. La chaîne d'acquisition utilisée est la même pour les deux types de systèmes.

## II.1.e.3 Chaîne d'acquisition

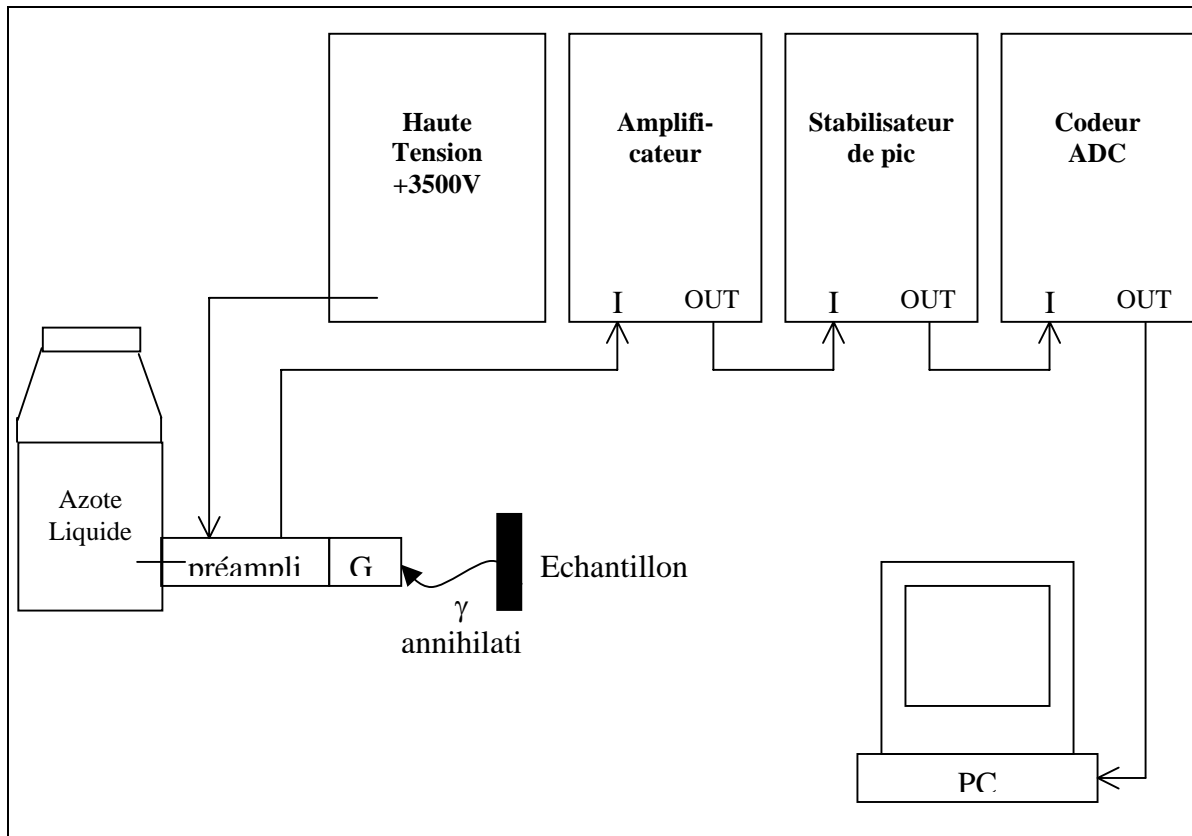


Figure II.9 : Schéma de principe d'une chaîne de mesure d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation à 511 keV

La figure II.9 présente les différents éléments composant une chaîne de mesure d'élargissement Doppler. Les rayons gamma émis lors de l'annihilation des positons sont détectés par une jonction Ge de haute résolution maintenue à la température de l'azote liquide et polarisée à une tension de 3500V. Les charges créées dans le détecteur sont recueillies par l'intermédiaire d'un préamplificateur placé au contact de la jonction. Les signaux passent ensuite dans un amplificateur conventionnel. Cette amplificateur possède plusieurs réglages (gain, pôle zéro) et un dispositif anti-empilement nécessaire car le taux de comptage lors des mesures d'élargissement Doppler est beaucoup plus grand que celui des mesures de temps de vie (réalisées en coïncidence).

Pour compenser la dérive du centroïde des spectres et une instabilité en gain, on ajoute après l'amplificateur un stabilisateur de pic. Les signaux obtenus sont ensuite classés et stockés suivant leur amplitude par un convertisseur analogique numérique (ADC) identique à celui utilisé pour la chaîne de temps de vie. Ces données sont collectées par informatique et forment un spectre Doppler (figure II.10) dans lequel sont classés les photons gamma  $\gamma$  d'énergie comprise entre  $511 \text{ keV} \pm dE$  où  $dE$  est la largeur d'un canal en keV ( $8.25 \times 10^{-2} \text{ keV/canal}$  dans notre cas).

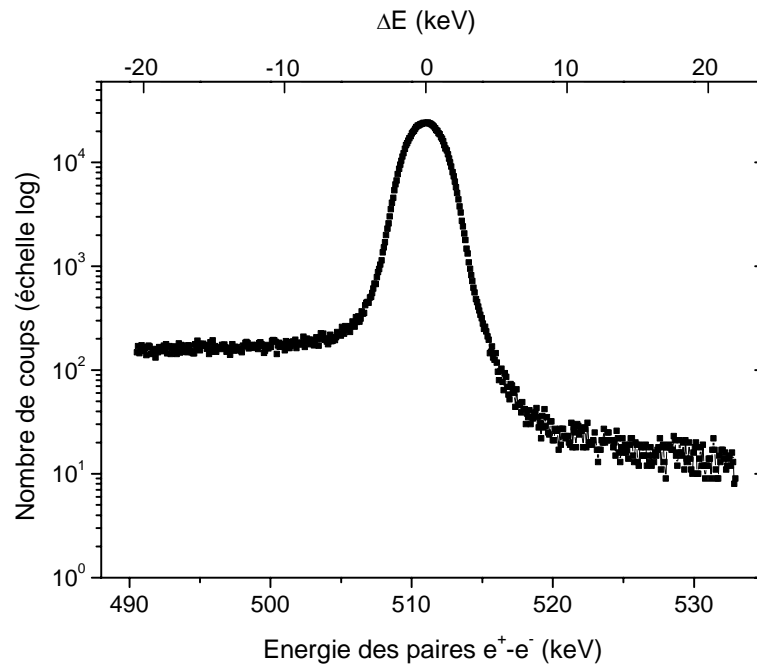


Figure II.10 : spectre Doppler brut obtenu avec des positons lents de 25 keV pour un monocristal 3C-SiC HOYA type n

On accumule environ  $10^6$  impulsions dans un spectre Doppler. Le spectre Doppler de la figure II.10 montre la raie d'annihilation dans un monocristal 3C-SiC HOYA type n. Il est représenté en coordonnées semi-logarithmiques et le bruit de fond n'est pas encore soustrait.

#### II.1.e.4 Analyse des spectres

##### ***Soustraction du bruit de fond***

Les spectres Doppler sont analysés après soustraction du bruit de fond. Pour des faisceaux de positons lents, le bruit de fond est dû à la diffusion par effet Compton des photons  $\gamma$  de 511 keV. A cause de cet effet Compton des photons  $\gamma$  à 511 keV, le bruit de fond à gauche de la raie à 511 keV est plus élevé qu'à droite. Pour les sources radioactives (positons rapides), au front Compton des photons à 511 keV se superpose celui des photons  $\gamma$  à 1.28 MeV émis simultanément avec le positon.

Pour rendre bien compte de sa discontinuité au passage du front Compton, le bruit de fond à une énergie E est calculé de la manière suivante [20] :

$$BG(E) = A + (B - A) \frac{F(E)}{F_{totale}}$$

A représente le bruit de fond à droite de la raie à 511 keV et B est le bruit de fond à gauche du pic. F(E) indique l'aire du spectre comprise entre l'énergie E et la fin du spectre après soustraction de A, et F(totale) est l'aire totale du spectre après soustraction de A.

Le spectre total est sauvegardé sur un intervalle  $[-E_0, E_0]$  centré autour du pic à 511 keV de manière à pouvoir calculer correctement le bruit de fond. Les valeurs de bruit de fond à droite et à gauche du pic sont calculées en moyennant le nombre d'impulsions sur une fenêtre définie. Nous choisissons en général une plage d'environ 250 canaux de  $8.25 \times 10^{-2}$  keV/canal à droite et à gauche du centre.

### ***Paramètres de forme du pic d'annihilation***

Après soustraction du bruit de fond, pour un même matériau, le phénomène d'élargissement Doppler présente des variations relativement faibles d'un échantillon à l'autre. Nous caractérisons la distribution de la probabilité qu'une annihilation se produise avec la composante  $p_L$  donnée,  $\rho(p_L)$ , par deux intégrales normalisées au nombre d'impulsions dans le spectre Doppler,  $S$  et  $W$ .  $S$  est la fraction d'annihilations survenues avec un faible écart à l'énergie d'annihilation 511 keV, c'est-à-dire une faible composante longitudinale  $p_L$  de la quantité de mouvement de la paire  $e^-e^+$  annihilée.  $W$  est la fraction d'annihilations avec un écart  $\Delta E$  élevé soit une quantité de mouvement longitudinale élevée. Pour calculer ces fractions, il est nécessaire de définir une fenêtre en énergie au centre de la raie à 511 keV  $[-E_s, E_s]$  permettant le calcul de  $S$  et deux fenêtres sur les ailes du pic symétriques par rapport au centre  $[-E_{W1}, -E_{W2}]$  et  $[E_{W2}, E_{W1}]$  qui permettent le calcul de  $W$ .  $S$  et  $W$  sont définis comme les rapports entre le nombre d'évènements dans leurs intervalles respectifs et le nombre total d'évènements dans le pic d'annihilation.

$$S = \frac{N(-E_s; E_s)}{N_{Total}} \quad \text{et} \quad W = W_R + W_L = \frac{N(-E_{W1}; -E_{W2}) + N(E_{W2}; E_{W1})}{N_{Total}}$$

### ***Choix des fenêtres de calcul des fractions d'annihilations S et W***

Pour conserver le maximum d'informations et suivre l'évolution des fractions d'annihilations  $S$  et  $W$ , il est important de bien déterminer les domaines d'intégration sur  $\Delta E$ . Les valeurs de la fenêtre centrale sont choisies proches de 0,5keV. Quant aux fenêtres des ailes, elles doivent être suffisamment éloignées du centre pour que  $W$  reflète essentiellement les annihilations positon-électron de cœur. Pour étudier les défauts lacunaires, les ouvertures optimales des fenêtres pour  $S$  et  $W$  sont obtenues lorsque les différences entre les valeurs du réseau  $S_L$  et  $W_L$  ( $L$  : Lattice) et celles caractéristiques du défaut ( $d$ ) lacunaire étudié  $S_d$  et  $W_d$  sont maximales.

Dans la pratique, on ne connaît pas toujours  $S_d$  et  $W_d$ . Les fenêtres en  $S$  et  $W$  sont déterminées à partir d'un échantillon de référence, qui présente aussi peu de différence que possible entre sa surface et son volume. Cet échantillon est étudié en faisceau de positons lents, en comparant les fractions  $S$  et  $W$  de surface pour des énergies de positons faibles entre 1 et 3keV, et les fractions  $S$  et  $W$  en profondeur pour des énergies de positons élevées entre 20 et 25keV.

Le choix des fenêtres est conservé pour toutes les séries de mesures d'élargissement Doppler, pour comparer les différents types d'échantillons. Les fenêtres en énergie que nous avons adoptées sont reportées dans le tableau II.2 :

	S	W	Bruit de fond gauche	Bruit de fond droit
Fenêtres en énergie (keV)	[- 0,73 ; 0,73]	[- 6,98 ; - 2,70] ∪ [2,70 ; 6,98]	[- 24,5 ; - 12,24]	[24,5 ; 12,24]

Tableau II.2 : Fenêtres utilisées pour le calcul des fractions d'annihilations S et W dans SiC

### II.1.e.5 Analyse Vepfit

L'utilisation d'un faisceau de positons monoénergétiques permet de mesurer les fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie E des positons. Les mesures donnent alors une information sur la distribution de défauts en profondeur. Les mesures d'élargissement Doppler sont analysées à l'aide d'un programme d'ajustement et de modélisation des courbes expérimentales, le programme Vepfit [5], qui utilise un modèle de structure en couches. L'implantation est modélisée à partir du profil d'implantation de Makhovian :

$$P(z) = -\frac{d}{dz} \left( e^{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \right)$$

Le programme Vepfit décrit le système en terme d'empilement de plusieurs couches. Dans chacune des couches, les caractéristiques d'annihilation peuvent différer. Les valeurs de S et de W pour une énergie donnée s'écrivent :

$$S(E) = \sum_{i=1}^n f_i(E) S_i + f_{surface}(E) S_{surface}$$

$$W(E) = \sum_{i=1}^n f_i(E) W_i + f_{surface}(E) W_{surface}$$

$f_i(E)$  est la fraction d'annihilation des positons implantés à une énergie E, dans la région homogène i et  $f_{surface}(E)$  est la fraction d'annihilation des positons d'énergie E à la surface. L'ajustement des courbes expérimentales S(E) et W(E) permet de remonter aux caractéristiques de chaque couche :  $S_i$ ,  $W_i$ , la longueur de diffusion effective des positons  $L_{i,eff}^+$  et l'épaisseur de chaque couche  $d_i$ .

### II.1.f Identification des défauts

Dans ce paragraphe, nous expliquons comment déterminer la concentration et la nature des défauts à partir des mesures du temps de vie du positon et des mesures d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation à 511keV.

### Utilisation de la décomposition des spectres de temps de vie

La décomposition des spectres de temps de vie permet de déterminer le nombre des différents défauts piégeant le positon et les temps de vie caractéristiques des différents états d'annihilation. Le programme d'analyse a cependant ses limites : après soustraction des composantes de sources, le nombre de composantes déterminées de façon acceptable dans nos expériences est en général limité à deux quand les valeurs des composantes sont inférieures ou égales à 500 ps.

Pour vérifier que le spectre expérimental à deux composantes correspond à deux états d'annihilation dont l'un est le réseau, nous comparons la quantité  $\tau_{\text{mod}}$  définie dans un **modèle à un seul défaut profond** et  $\tau_L$  le temps de vie caractéristique du réseau.

Pour cela nous calculons la quantité  $\frac{1}{\tau_{\text{mod}}} = \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}$ . Lorsque  $1/\tau_{\text{mod}}$  est égal au taux

d'annihilation dans le réseau  $\lambda_L$ , nous pouvons conclure que les positons s'annihilent uniquement dans deux états : le **réseau et un piège profond (défaut lacunaire)**. Ce modèle de piégeage est dit « à un seul piège » (voir annexe B).

Dans le cas où le piégeage implique des **ions négatifs et des défauts lacunaires** (voir annexe B), la composante longue correspond en général au temps d'annihilation  $\tau_V$  des défauts lacunaires et la composante courte  $\tau_1'$  à un mélange de  $\tau_+ = 1/\lambda_+$  et  $\tau_- = 1/\lambda_-$ . Les paramètres  $\tau_+$  et  $\tau_-$  sont définis dans la description de ce modèle de piégeage (annexe B, page 224). Le temps de vie moyen  $\bar{\tau}$  s'exprime par :  $\bar{\tau} = I_1' \times \tau_1' + I_2 \times \tau_2$ .

Nous pouvons décrire cette décomposition avec les temps de vie suivants :

$$\begin{cases} \tau_1' = \frac{1}{I_+ + I_-} \left( \frac{I_+}{\lambda_+} + \frac{I_-}{\lambda_-} \right) \\ \tau_2 = \tau_V \end{cases}$$

où l'intensité de la composante courte est  $I_1' = I_+ + I_-$ . Les fonctions qui décrivent le temps de vie court et son intensité sont d'un caractère très élaboré et, pour comparer avec les taux  $\lambda_{\pm}$ , il est utile de calculer les valeurs limites de  $\lambda_1'$  et  $I_1'$ .

Dans le cas où le dépiégeage  $\delta_{St}$  à partir des ions négatifs tend vers 0 :

$$\lambda_1' \xrightarrow{\delta_{St} \rightarrow 0} \lambda_{St} \frac{(\lambda_L + K_{St} + K_V)(\lambda_L - \lambda_{St} + K_{St})}{K_{St}(\lambda_L - \lambda_V + K_{St} + K_V) + \lambda_{St}(\lambda_L - \lambda_V + K_{St})}$$

et

$$I_1' \xrightarrow{\delta_{St} \rightarrow 0} \frac{\lambda_L - \lambda_V + K_{St}}{\lambda_L - \lambda_V + K_{St} + K_V}$$

Dans le cas où le dépiégeage  $\delta_{St}$  à partir des ions négatifs tend vers l'infini :

$$\lambda_1' \xrightarrow{\delta_{St} \rightarrow \infty} \lambda_L + K_V$$



$$\text{et } I_1' \xrightarrow{\delta_{St} \rightarrow \infty} \frac{\lambda_L - \lambda_V}{\lambda_L - \lambda_V + K_V}$$

La quantité  $\lambda_1'$  a donc les caractéristiques d'un taux d'annihilation qui est un mélange entre le réseau et les ions négatifs pour un faible dépiégeage à partir des ions négatifs  $\delta \rightarrow 0$ , et les caractéristiques d'un taux d'annihilation de réseau pour un fort dépiégeage à partir des ions négatifs  $\delta \rightarrow \infty$ .

Le taux de piégeage  $K_{St} = \mu_{St} \times C_{St}$  a pour expression :

$$K_{St} = \mu_{St} \times C_{St} = \left( \frac{\lambda_{St} + \delta_{St}}{\lambda_{St} (\tau - \tau_{St})} \right) (\lambda_L (\tau_L - \tau) + K_V (\tau_V - \tau))$$

Les formes de variations de  $\bar{\tau}$  en fonction de la température (Figure II.7 page 63) peuvent donner des indications sur le nombre et le type des états d'annihilation présents dans l'échantillon. Il faut vérifier que le modèle pressenti décrit aussi correctement les composantes extraites des spectres expérimentaux.

### ***Utilisation de la distribution des quantités de mouvement (S et W)***

Les mesures d'élargissement Doppler ne permettent pas de décomposer aussi facilement S et W en plusieurs fractions correspondant aux différents états d'annihilation. La représentation de la fraction de faible quantité de mouvement en fonction de la fraction de forte quantité de mouvement W, avec l'énergie des positons ou la température de mesure comme variable, fournit un certain nombre d'informations concernant les différents états d'annihilation dans l'échantillon.

Lorsque le matériau solide comporte des défauts de structure, la distribution en énergie des électrons est modifiée localement. Un positon piégé dans une lacune où la densité d'électrons de cœur est faible s'annihile avec une énergie des photons d'énergie proche de 511 keV. La valeur de S augmente et celle de W diminue.

Pour des positons s'annihilant dans le réseau (« Lattice »), dans un état délocalisé, on mesure les caractéristiques  $S_L$  et  $W_L$ . Pour des positons piégés dans des défauts ( $d_i$ ), on mesure  $S_{di}$  et  $W_{di}$ . La valeur globale mesurée est la somme de toutes les contributions :

$$S = \sum_i f_i S_i, \quad W = \sum_i f_i W_i \quad \text{avec} \quad \sum_i f_i = 1$$

Lorsque les annihilations se produisent à partir de deux états différents 1 et 2, quelle que soit la température de mesure où l'énergie incidente des positons, les fractions d'annihilation de faible moment S et de fort moment W, fonctions de la température T ou de l'énergie E, s'expriment par :

$$\begin{cases} S(T, E) = f_1 S_1 + f_2 S_2 \\ W(T, E) = f_1 W_1 + f_2 W_2 \end{cases}$$

$$\text{avec } f_1 + f_2 = 1$$

où  $f_1$  et  $f_2$  sont respectivement les fractions d'annihilations dans l'état 1 et dans l'état 2.

En éliminant  $f_1$  et  $f_2$  du système d'équations, on obtient les relations linéaires suivantes :

$$S(T, E) = S_1 + \frac{S_2 - S_1}{W_1 - W_2} (W_1 - W(T, E)) \quad (a)$$

Les courbes  $S(W)$  sont des droites de pentes  $R = \frac{S_2 - S_1}{W_1 - W_2}$  [21]. De plus, on a

$$f_2 = 1 - f_1 = \frac{S - S_1}{S - S_2}.$$

Hakala *et al.* [22] ont montré dans le cas du silicium qu'il est possible de distinguer des défauts de natures différentes grâce à la représentation de  $S$  en fonction de  $W$  (figure II.11). Ils ont calculé les valeurs  $S_L$  et  $W_L$  dans le réseau ainsi que  $S_{V_i}$  et  $W_{V_i}$  correspondant aux différents défauts lacunaires où  $i$  représente le nombre d'atomes manquants. Si  $i = 1$  ce sont les valeurs correspondant à la monolacune  $V_{Si}$ , pour  $i = 2$  à la bilacune, pour  $i = 3$  à la trilacune....

Pour chaque défaut  $i$ , la pente  $R = \frac{S_{V_i} - S_L}{W_{V_i} - W_L}$  est différente. Elle a une valeur absolue qui augmente avec le nombre de lacunes que contient le défaut.

Si les points  $S(W)$  décrivent une droite caractéristique de deux états d'annihilations, le réseau et un défaut lacunaire, il est possible de remonter à la concentration du défaut par l'intermédiaire des fractions d'annihilations dans chacun des états avec :

$$f_2 = \frac{S - S_1}{S - S_2}$$

La concentration de défauts lacunaires  $C_V$  est reliée à  $f_2$  par la relation :

$$C_V = \frac{1}{\mu_V} \frac{f_2 \lambda_L}{1 - f_2}$$

Il faut noter que lorsque les positons s'annihilent dans trois états d'annihilations différents, dont les proportions ne varient pas en fonction de la température ou de l'énergie des positons, les points  $S(W)$  représentés en fonction de  $E$  ou de  $T$  décrivent également une droite.

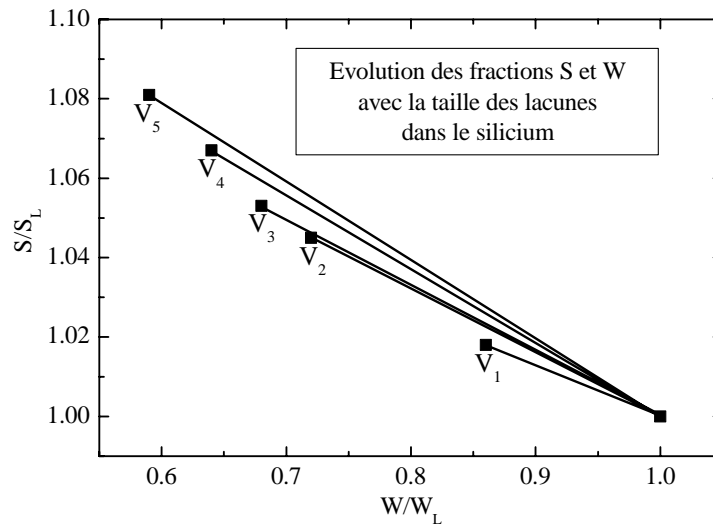


Figure II.11 : Evolution théorique des fractions d'annihilations positon-électron de faible moment  $S$  et positon-électron de fort moment  $W$  en fonction de la taille des lacunes dans le silicium [22]

### II.1.g Caractéristiques d'annihilation des défauts lacunaires dans SiC

A chaque type de défauts lacunaires correspondent des caractéristiques d'annihilation  $\tau_V$ ,  $SV$  et  $WV$  spécifiques. Cette partie présente les valeurs de temps de vie obtenues par le calcul et expérimentalement pour plusieurs défauts lacunaires.

#### II.1.g.1 Temps de vie des défauts lacunaires déterminés par calcul

Afin d'attribuer un temps de vie mesuré dans un échantillon à un type de défauts lacunaires précis, il est souvent nécessaire de s'appuyer sur des calculs numériques. Brauer *et al.* [23] ont calculé les temps de vie du positon dans des lacunes de carbone et de silicium dans 6H-SiC. D'après ces auteurs, le temps de vie du positon dans les lacunes de carbone est de 153ps, soit 10ps de plus que dans le réseau, alors qu'il est de 194ps dans la lacune de silicium. Ceci s'explique par la taille du volume libre des lacunes, un atome de silicium ayant un rayon plus important qu'un atome de carbone. Pour la bilacune, le temps de vie du positon calculé est de 214ps, donc proche de celui de la lacune de silicium, ce qui suggère qu'il peut être difficile de distinguer les deux types de défauts. Une étude similaire a été réalisée par Staab *et al.* [24] pour le polytype 4H-SiC en utilisant d'autres approximations. Des différences apparaissent quant aux temps de vie calculés pour les mêmes défauts lacunaires. Les valeurs du temps de vie et de l'énergie de liaison du positon dans les défauts calculées par les deux auteurs sont dès lors reportées dans le tableau II.3 :

Etat d'annihilation du positon	Temps de vie caractéristique (ps)	Energie de liaison du positon dans le défaut $E_b$ (eV)
Réseau	138 (a) 141 (b) 131 (c)	0
Lacune de C ( $V_C$ )	153 (a) 153 (b) 137 (c)	+ 1,05 (a) + 0,26 (b) -0,08 (c)
Lacune de Si ( $V_{Si}$ )	191 (a) 192-194 (b) 193-195 (c)	+ 2,66 (a) + 2,30 - 2,46 (b) + 2,01 - 2,07 (c)
Bilacune Si-C ( $V_{Si}-V_C$ )	212 (a) 214 (b) 209 (c)	+ 3,17 (a) + 2,95 (b) + 2,25 (c)
Bilacune Si-Si ( $V_{Si}-V_{Si}$ )	194 (a) 196 (b)	+ 2,69 (a) + 2,64 (b)
Bilacune C-C ( $V_C-V_C$ )	160 (a) 161 (b)	+ 1,29 (a) + 0,58 (b)
Complexe : Lacune Si+N ( $V_{Si}-N$ )	191 (a) 194 (b)	+ 2,73 (a) + 2,52 (b)
Quadrilacune ( $V_{Si}-V_C$ ) <sub>2</sub>	254 (a)	
Hexalacune ( $V_{Si}-V_C$ ) <sub>3</sub>	286 (a)	

Ta

bleau II.3 : temps de vie du positon localisé  $\tau_L$  dans le réseau et délocalisé  $\tau_d$  dans les défauts, calculés pour 3C-SiC (a) [23], 6H-SiC (b) [23] et 4H-SiC (c) [24]

### II.1.g.2 Temps de vie des défauts lacunaires déterminés expérimentalement

Les valeurs de temps de vie déterminées expérimentalement peuvent être légèrement différentes des valeurs théoriques, pour différentes raisons : approximations dans le calcul (qui ne tient pas toujours compte des relaxations atomiques), décompositions imparfaites du programme d'analyse, mauvaise résolution du spectromètre... Il sera en tous cas plus commode dans la suite de cette thèse de se référer aux résultats qui ont été obtenus lors de la thèse de Laurent Henry [25] au CERI, sur le même système de mesure. Les temps de vie des différents défauts détectés dans 6H-SiC par Laurent Henry sont reportées dans le tableau II.4.

Etats d'annihilation du positon	Temps de vie caractéristiques (ps)
Ions négatifs : impuretés ou antistes	140 ± 5
$V_C$ décorées	160 ± 5
$V_{Si}$	202 ± 5
$V_{Si}-V_C$ ou $V_{Si}$ décorées ?	215 ± 5
$V_{Si}-V_C$	225 ± 3
2*( $V_{Si}-V_C$ )	257 ± 1
3*( $V_{Si}-V_C$ )	280 ± 1

Tableau II.4 : caractéristiques d'annihilation des défauts lacunaires détectés dans 6H-SiC au laboratoire durant la thèse de Laurent Henry [25]

## II.1.h Conclusion sur l'annihilation de positons

L'annihilation de positons est une méthode d'analyse spectroscopique des défauts dans les solides. Elle présente de nombreux atouts pour l'étude des semiconducteurs. Elle met tout d'abord en évidence la nature des défauts de type lacunaire présents dans les échantillons : monolacunes neutres ou négatives, amas de lacunes ou complexes lacunes-impuretés. Elle permet également de détecter des « ions négatifs » tels que des impuretés et des antisites : leur présence modifie surtout les propriétés de piégeage des positons à basse température. Enfin, la spectroscopie d'annihilation de positons s'applique non seulement aux matériaux massifs mais aussi à l'étude des couches minces ou des interfaces grâce aux faisceaux de positons lents.

Les grandeurs caractéristiques extraites de l'analyse des résultats fournissent de multiples informations sur les défauts. L'exploitation des mesures de temps de vie des positons renseigne sur le nombre de défauts, le volume d'un défaut lacunaire, son état de charge, éventuellement sa concentration. La détermination des fractions d'annihilation de faible moment S et de fort moment W informe sur la nature des défauts, lacunaires ou non, et sur leur décoration.

Les résultats expérimentaux doivent être comparés aux valeurs théoriques et aux autres techniques de caractérisation, telles que la RPE présentée dans la suite du chapitre, afin d'approfondir leur interprétation.

## II.2 Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les premières observations du phénomène de résonance magnétique en milieu condensé sont à mettre à l'actif de Zavoisky qui a mesuré le spectre d'absorption d'une onde hertzienne d'une fréquence de l'ordre de 100 MHz, par des sels d'ions de transition dans un champ magnétique dont on faisait varier linéairement l'intensité [26]. Ces expériences sont à la base des deux disciplines principales de la résonance magnétique, la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

La RPE concerne toutes les molécules ou les ions possédant au moins un électron non apparié tels que les radicaux libres formés par rupture d'une liaison covalente, par arrachement ou addition d'un électron. La RPE a de nombreuses applications aussi bien en chimie qu'en biologie et en physique des solides.

L'étude des différents paramètres de la résonance et la corrélation avec les calculs théoriques ont permis d'identifier une partie des défauts ponctuels paramagnétiques dans le carbure de silicium d'après leurs spectres de RPE.

### II.2.a Principe de la RPE

#### II.2.a.1 Résonance des spins électroniques

La Résonance Paramagnétique Electronique consiste à induire une transition entre deux niveaux d'états de spin électronique dont la levée de dégénérescence résulte de l'effet Zeeman sous l'action d'un champ magnétique externe.

En effet, l'électron interagit avec le champ magnétique externe par l'intermédiaire de son moment magnétique :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \mu_B \vec{S} / \hbar$$

avec  $\vec{S}$  moment angulaire intrinsèque de spin,  
 $g_e$  facteur sans dimension qui est égal à 2,0023 pour l'électron libre,  
 $\mu_B$  magnéton de Bohr ( $9,274 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$ ).

L'énergie d'interaction est égale à :

$$E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = g_e \mu_B M_S B$$

$M_S$  représente le nombre quantique magnétique, pour  $S=1/2$ ,  $M_S = \pm 1/2$

La transition entre les niveaux d'énergie, soumise à la règle de sélection  $\Delta m_s = \pm 1$ , peut être induite par une onde électro-magnétique si, d'une part, la direction du champ magnétique associée à cette onde est perpendiculaire au champ magnétique externe  $\vec{B}$ , et d'autre part, si l'énergie de l'onde vérifie la **condition de résonance** suivante :

$$h\nu = g_e \mu_B B = \gamma_e B$$

où  $\nu$  est exprimée en Hz.

$\gamma_e = g_e \mu_B / \hbar$  est le facteur gyromagnétique de l'électron.

$\omega = 2\pi\nu_0$  représente la fréquence de précession de l'électron autour du champ magnétique à la résonance. Elle est appelée fréquence de Larmor.

Les fréquences  $\nu_0$  des spectromètres de RPE se situent dans des bandes étroites comprises entre 1 et 400GHz, c'est-à-dire dans un domaine qui s'étend des hyperfréquences (ondes centimétriques) à l'infrarouge lointain (ondes millimétriques). La bande X, la plus courante pour les spectromètres commerciaux, est comprise entre 9 et 10GHz et correspond à une longueur d'onde de l'ordre de 3cm.

### II.2.a.2 Multiplicité de Spin

Théoriquement, tous les électrons d'une molécule ou d'un atome peuvent contribuer à la fonction de spin totale. Toutefois, en pratique seuls les électrons non appariés contribuent à cette fonction. Le nombre quantique de spin  $S$  est donné par :  $S=n/2$  ; où  $n$  représente le nombre d'électrons non appariés. La multiplicité de spin représente l'ensemble des nombres quantiques  $M_S$  [ $M_S = -S, -(S-1), \dots, (S-1), S$ ] associées à  $S$ .

Pour un électron non apparié, on a un doublet puisque  $2S+1=2$ . Pour deux électrons non appariés, on a soit un état singulet correspondant à  $S=0$ , soit un état triplet correspondant à  $S=1$ .

### II.2.a.3 Susceptibilité magnétique

La résultante d'un ensemble de moments magnétiques électroniques en précession autour de  $\vec{B}_0$  est l'aimantation électronique  $\vec{M}$  dont le module  $M_0$  est proportionnel à la susceptibilité paramagnétique  $\chi_0$  de l'échantillon et à  $B_0$ , avec :

$$\chi_0 = \frac{N\gamma_e^2 \hbar^2 S(S+1)}{3kT}$$

avec N nombre de spins électroniques de l'échantillon,  
k constante de Boltzmann,  
T température en kelvins.

#### II.2.a.4 Etat triplet S=1

Le spectre de RPE de l'état triplet se distingue de celui d'un état doublet par l'apparition d'une structure fine qui est due à l'interaction dipolaire entre les électrons non appariés. Dans l'hamiltonien de spin, cette interaction est décrite par le terme suivant :  $\vec{S}_1 \cdot D \cdot \vec{S}_2$

D représente un tenseur symétrique de trace nulle et est appelé *zero-field splitting* (ZFS). Il dépend de  $\vec{r}$ , vecteur reliant  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ . La somme des valeurs principales de ce tenseur  $D_x + D_y + D_z$  étant nulle, elles sont remplacées par deux paramètres notés D et E. La valeur absolue de E est, en général, plus faible que celle de D. De plus, E est nul dans le cas d'une symétrie axiale. La séparation des deux raies  $\Delta B$  vérifie l'expression :

$$\Delta B = \frac{D}{g_e \mu_B} [3(\cos \theta)^2 - 1]$$

où  $\theta$  est l'angle entre  $\vec{r}$  et  $\vec{B}$ .

#### II.2.a.5 Couplage Hyperfin

La structure hyperfine des spectres de RPE résulte du couplage magnétique entre l'électron non apparié et le spin nucléaire des atomes présents dans son voisinage. Elle permet dans un grand nombre de cas d'identifier les espèces paramagnétiques. L'influence de ce couplage sur un spectre de RPE est illustrée sur la figure II.12 par l'exemple simple d'un spin électronique couplé à un noyau de spin  $1/2$  :

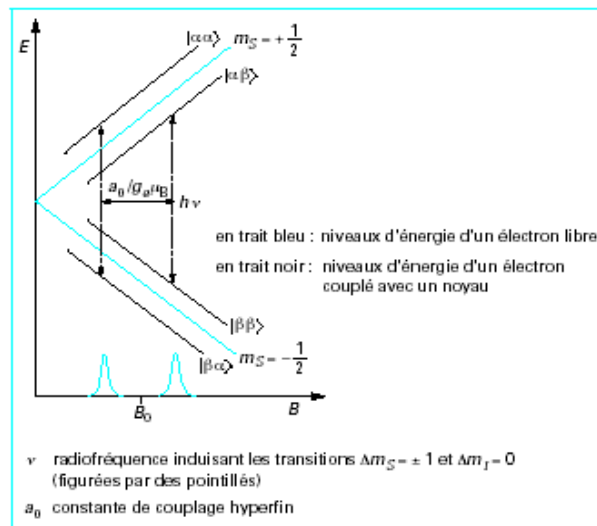


Figure II.12 : Niveaux d'énergie, en fonction du champ magnétique directeur  $B$ , pour un noyau de spin  $1/2$  couplé à un spin électronique  $S = 1/2$  [27]

Il existe alors quatre niveaux d'énergie correspondant aux nombres quantiques magnétiques électroniques et nucléaires  $M_S = \pm 1/2$  et  $M_I = \pm 1/2$ . Deux transitions sont observées qui vérifient les règles de sélection de la RPE :  $\Delta M_S = \pm 1$  et  $\Delta M_I = 0$ . Les différentes composantes ont la même intensité. La distance entre les deux raies est la valeur absolue du couplage hyperfin  $a_0$ . Ce paramètre étant indépendant de la valeur du champ magnétique externe, il est habituellement exprimé en unité de champ magnétique, mT ou Gauss.

Dans le cas où les atomes présentent des isotopes, le spectre se compose de plusieurs raies dont l'intensité est proportionnelle à l'abondance naturelle des isotopes. Le rapport des intensités des raies correspondant aux différents isotopes permet de déterminer le nombre d'atomes équivalents avec lesquels l'électron non apparié interagit.

## II.2.b Dispositif expérimental

Le spectromètre utilisé lors de cette thèse est un spectromètre BRUKER ESP 300e travaillant en bande X, c'est-à-dire à une fréquence proche de 9.5GHz.

Ses principaux composants (figure II.13) sont :

- une source **hyperfréquence**, qui est une diode GUNN stabilisée sur la fréquence de résonance de la cavité résonnante ;
- une **cavité résonnante** type TE102 contenant l'échantillon, placée dans la partie la plus homogène du champ magnétique ;
- un **électroaimant** dont le champ peut varier linéairement dans un domaine de quelques gauss à plusieurs milliers de gauss ( $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$ ) ;
- un **amplificateur synchrone** accordé sur la fréquence de modulation du champ magnétique, assurée par une bobine de Helmholtz fixée à la cavité.

La diode GUNN est reliée à la cavité par un pont hyperfréquence dont l'élément principal est un « T magique » ou un circulateur à ferrite. Son rôle est de séparer l'onde incidente de l'onde



réfléchi par la cavité, qui est dirigée vers la diode détectrice du signal, elle-même connectée à l'amplificateur.

En absence de signal, la cavité est adaptée afin que la réflexion de l'onde incidente soit nulle. La polarisation de la diode de détection est assurée par une faible fraction de l'onde incidente qui est envoyée directement sur la diode (bras de référence). En pratique, on réalise un balayage en champ ; lorsque la condition de résonance est vérifiée, l'échantillon va absorber une partie de la puissance hyperfréquence maintenue dans la cavité. Cette perturbation va entraîner un léger découplage du résonateur qui va se traduire par l'apparition d'une puissance réfléchi. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit, une détection synchrone associée à une modulation du champ magnétique extérieur est utilisée. La fréquence de modulation est de 100 kHz.

A cause de la détection synchrone, le signal est enregistré sous forme de la dérivée du signal d'absorption. L'intensité du signal est proportionnelle à l'amplitude de modulation jusqu'à ce que celle-ci atteigne la largeur pic-à-pic de raie  $\Delta H_{pp}$ . Au-delà, l'amplitude du signal tend vers une limite et une distorsion du signal est observée. En pratique, on choisit une amplitude du champ de modulation  $H_m$  qui vérifie la relation :  $H_m \leq \Delta H_{pp}/3$ .

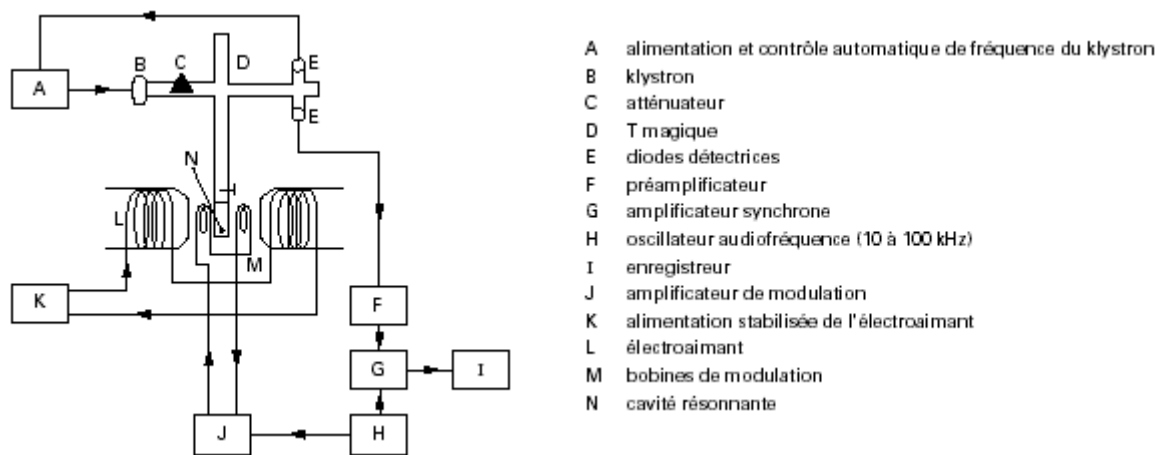


Figure II.13 : Schéma de principe d'un spectromètre RPE [27]

Le spectromètre utilisé est équipé de deux systèmes de régulation de la température, l'un permettant un refroidissement à flux d'azote (de 110K à 300K), l'autre à flux d'hélium liquide (de 4K à 300K). Dans ce dernier cas, le contrôle de la température est assuré par un régulateur OXFORD ITC 5500.

L'échantillon est placé sur une tige en quartz, au centre de la cavité résonante. Dans le cas de l'étude de la variation angulaire des signaux de RPE, cette tige est elle-même insérée dans un goniomètre, qui permet de faire varier l'angle entre le champ magnétique et l'axe c du cristal de  $0^\circ$  à  $90^\circ$ .

### II.2.c Détermination des caractéristiques d'un signal de RPE

Cette partie a pour objectif de présenter les moyens pratiques de la détermination de certaines caractéristiques d'un signal de RPE. Seules les caractéristiques principales sont présentées ici : le facteur  $g_c$  et sa dépendance angulaire, les caractéristiques de l'interaction hyperfine et la

concentration en spin. De plus, la difficulté de l'étude des cristaux fortement conducteurs est expliquée.

### II.2.c.1 Influence du niveau de dopage sur les spectres de RPE détectés

Nous avons tenté de faire de la RPE sur des cristaux fortement dopés. Mais les mesures réalisées font apparaître, du fait de la forte conductivité, une forme de Dyson et un signal fortement élargi, ce qui nous empêche de voir les éventuelles interactions hyperfines. Même à basse température où la compensation est plus forte, le signal reste élargi, et une attribution correcte des signaux est impossible.

#### *Exemple d'un monocristal 6H-SiC CREE de type N<sup>+</sup> ( $n_D - n_A = 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )*

Il est possible de calculer l'épaisseur de peau de monocristaux 6H-SiC CREE de type N<sup>+</sup> « bruts de croissance » à partir de leur résistivité :

$$\delta = \sqrt{\frac{R}{4\pi^2 10^{-7} \times f}}$$

avec  $f$  = fréquence du spectromètre :  $f \approx 9.6 \text{ GHz}$

$R$  = résistivité des cristaux :  $R \approx 0.022 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$

Donc dans notre cas  $\delta = 7.6 \text{ } \mu\text{m} \ll \text{épaisseur cristal}$ , l'épaisseur de peau est alors bien trop faible pour que le champ magnétique soit homogène dans le cristal. Cela explique la difficulté de l'étude RPE sur ces cristaux. La détection d'une forme de Dyson dans le cristal 6H-SiC N<sup>+</sup> (figure II.14) irradié montre qu'il n'est pas compensé électriquement, même après irradiation avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

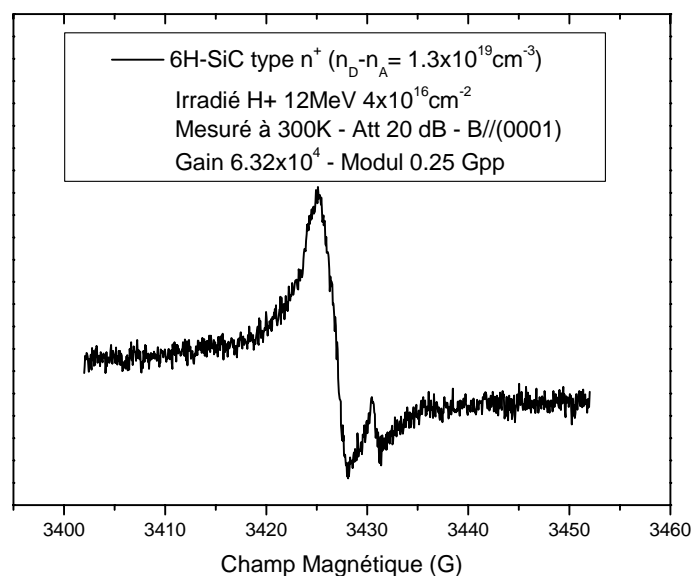


Figure II.14 : forme de Dyson observée à 300K dans un monocristal 6H-SiC CREE type N<sup>+</sup> ( $n_D - n_A = 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) irradié avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

La compensation éventuelle du dopage initial par introduction d'accepteurs lors de l'irradiation peut être vérifiée en regardant à basse température si le signal de l'azote donneur est encore présent. L'absence de ce signal est une preuve de la compensation électrique. La conduction électrique du cristal peut également être mise en évidence par l'absorption d'une partie du signal, en utilisant une « cavité double » (voir partie II.2.c.3)

### II.2.c.2 Le facteur $g_e$ , le tenseur D et le spin de l'espèce paramagnétique

La détermination du facteur gyromagnétique  $g_e$  permet d'identifier l'espèce paramagnétique observée. Il est obtenu à partir de la condition de résonance. Si  $B_0$  est le champ magnétique à la résonance, le facteur  $g_e$  est calculé à partir de la relation suivante :

$$g_e = \frac{h\nu_0}{\mu_B B_0}$$

où  $\nu_0$  et  $\mu_B$  représentent respectivement la fréquence du spectromètre et le magnéton de Bohr.

En pratique,  $g_e$  est un tenseur. L'étude de la variation angulaire du facteur  $g_e$  par rapport aux axes cristallographiques peut permettre de déterminer la géométrie du centre paramagnétique. Dans le cas de SiC, les études angulaires ont été réalisées par rapport à l'axe c des monocristaux.

Dans le cas d'un défaut possédant un état triplet ( $S=1$ ) et une symétrie axiale suivant l'axe c, le spectre de RPE se compose de plusieurs raies dont les positions vérifient la relation suivante :

$$B_0 = \frac{1}{g_e \mu_B} \left( h\nu \pm \frac{D}{2} [3(\cos\theta)^2 - 1] + AM_I \right)$$

$g_e$  désigne le facteur gyromagnétique,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr, D le splitting à champ nul, A la constante hyperfine de l'atome de moment magnétique I,  $M_I$  le nombre magnétique quantique. Enfin,  $\theta$  est l'angle entre l'axe c du cristal et le champ magnétique externe.

### II.2.c.3 La concentration en défauts paramagnétiques

La RPE est également une technique quantitative moyennant quelques précautions. L'intensité du signal d'absorption est obtenue soit par double intégration du signal enregistré, soit en ajustant le signal par une somme de dérivées de Lorentziennes et en utilisant les paramètres des fonctions obtenues. C'est cette deuxième méthode que nous avons utilisée. La dérivée d'une lorentzienne est décrite par la relation suivante :

$$f(B - B_0) = -\frac{16 \times I_{\text{échan}} \times \Delta H_{1/2} \times (B - B_0)}{\pi \times (4 \times (B - B_0)^2 + \Delta H_{1/2}^2)^2}$$

Où  $I_{\text{échan}}$  est l'intensité du signal,  $\Delta H_{1/2}$  la largeur à mi-hauteur et  $B_0$  le champ magnétique à la résonance.

Pour déterminer la concentration en centres paramagnétiques  $[\text{spin}]_{\text{échan}}$ , il faut connaître leur spin S et ensuite comparer l'intensité  $I_{\text{échan}}$  mesurée dans l'échantillon à analyser et l'intensité  $I_{\text{étalon}}$

mesurée pour un échantillon dont la quantité de spins électroniques  $N_{\text{étalon}}$  est connue (dans notre cas un morceau de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  de 1,52mg,  $N_{\text{étalon}}=3.7 \times 10^{18}$   $\text{Cu}^{2+}$  ( $S=1/2$ )). La concentration volumique en spins est alors déduite de l'expression suivante :

$$[\text{spin}]_{\text{éch}} = \frac{3}{4S(S+1)} \frac{I_{\text{éch}}}{I_{\text{étalon}}} \frac{\rho}{m} N_{\text{étalon}}$$

Avec  $\rho$  la masse volumique du produit analysé et  $m$  la masse de l'échantillon.

Des facteurs correctifs sont à appliquer si les spectres de RPE de l'échantillon analysé et de l'échantillon étalon ont été enregistrés dans des conditions différentes (gain, modulation, atténuation...). Il est de plus nécessaire de vérifier que le signal n'est ni saturé ni surmodulé, c'est une condition nécessaire pour que l'intensité mesurée soit effectivement proportionnelle à la concentration de spins.

Dans le cas d'échantillons conducteurs, une partie de la puissance hyperfréquence est absorbée par l'échantillon, ce qui a pour conséquence de réduire l'intensité du signal. Pour compenser l'absorption due à l'échantillon, il convient alors d'appliquer une dernière correction. Pour cela nous avons utilisé une cavité type TE104 (dite « cavité double ») équipée de deux dispositifs de modulation distincts qui permet d'enregistrer séparément l'échantillon et un échantillon de référence. La variation de l'intensité de l'échantillon de référence avec et sans échantillon fournit le facteur correctif qui permet de calculer l'intensité réelle de l'échantillon absorbant.

#### II.2.c.4 Détermination du nombre de voisins

L'intensité des raies hyperfines correspondant à l'interaction avec différents isotopes permet de déterminer le nombre  $n$  d'atomes équivalents avec lesquels l'électron est en interaction. Par exemple, nous pouvons évoquer le cas du silicium 29 dans SiC qui nous intéresse et qui a une abondance naturelle de 4.7% et un spin  $I_{\text{Si}29}=1/2$ . Le rapport des intensités de la raie centrale  $I=0$  et des deux raies hyperfines  $I_{\text{Si}29}=1/2$  relatives à l'interaction avec un seul silicium 29 s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{I_{I=0}}{I_{I_{\text{Si}29}=1/2}} = \frac{1 - \sum P_{I \neq 0}}{P_{I_{\text{Si}29}=1/2}}$$

Avec  $\sum P_{I \neq 0}$  la somme des probabilités d'interaction avec des noyaux de spin non nul, dont la probabilité  $P_{I_{\text{Si}29}=1/2}$  d'interaction avec un seul silicium 29 fait partie.

Cette probabilité d'interaction hyperfine de l'électron avec un seul des  $n$  voisins silicium s'exprime en fonction du nombre de voisins :

$$P_{I_{\text{Si}29}=1/2} = n \times 0.047 \times (1 - 0.047)^{n-1}$$

## II.2.d Conclusion sur la Résonance Paramagnétique Electronique

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet de mettre en évidence les défauts ponctuels dans lesquels est impliqué au moins un électron célibataire ou non apparié. Cette méthode d'analyse spectroscopique se révèle complémentaire de l'annihilation de positons pour l'étude des semiconducteurs. L'un de ses atouts par rapport à l'annihilation de positons est son aspect quantitatif : lorsqu'un centre paramagnétique est détecté et attribué, sa concentration est déterminée par comparaison avec un échantillon dont la concentration en spins est connue. Pour l'annihilation de positons, des mesures quantitatives sont également possibles si le modèle est simple et que les coefficients de piégeage sont connus. Ce n'est malheureusement que rarement le cas dans SiC. Par ailleurs, la RPE permet de dire si un cristal initialement dopé est compensé électriquement ou non, et éventuellement de donner la position du niveau de Fermi. Les paramètres RPE (spin, dépendance angulaire, interactions hyperfines...) des signaux détectés fournissent des informations quant à la configuration du défaut et à son état de charge. Par contre, seuls les défauts paramagnétiques sont détectés, et l'attribution des signaux demande de grandes précautions et l'aide des calculs théoriques des tenseurs d'interactions hyperfines.

La corrélation des résultats obtenus avec ces deux techniques (RPE et annihilation de positons) devrait nous permettre de caractériser au mieux les défauts ponctuels générés par irradiation avec différentes particules dans les monocristaux 3C et 6H-SiC.

## II.3 Références bibliographiques du chapitre II

1. Dirac P.A.M : Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Sci. 26, 361, (1930).
2. Anderson : Science 76, 238, (1932).
3. Schultz P.J., Lynn K.G. : Reviews of Modern Physics, Vol. 60, N°3, 1988.
4. Desgardin, P., Barthe, M.F., Henry, L., Briaud, J., Saillard, M., Lepolotec, L., Corbel, C., Blondiaux, G., Liskay, L., Colder, A., Marie, P., and Levalois, M. Materials-Science-Forum (2001) v. 363-365 p. 523-525.
5. Brandt W., Paulin R. : Phys. Rev. B 15, 5, (1997), p. 2511.
6. Valkealahti S., Nieminen R.M. : Appl. Phys. A 35, p. 51 (1984).
7. Van-Veen, A., Schut, H., de-Vries, J., Hakvoort, R.A., and Ijpmma, M.R. AIP-Conference-Proceedings. 1991; (218): 171-96.
8. Uedono A., Itoh H., Ohshima T., Aoki Y., Yoshikawa M., Kawano I., Okumura H., Yoshida S., Moriya T., Kawano T. and Tanigawa S. : Jpn. Appl. Phys. Vol. 35, p. 5986, (1996).
9. Bodineau J.C. : Mémoire d'ingénieur CNAM, Paris, (1992).
10. Lynn K.G. : International School of Physics "Enrico Fermi", (1983), p. 609.
11. Krause-Rehberg R., Drust T., Polity A. : Materials Science Forum, 143-147, (1994) p. 429.
12. Hautojärvi P., Mäkinen J., Palko S., Saarinen K., Corbel C. : Materials Sciences and Engineering B 22, (1993), p. 16.
13. Schulz P.J. et Lynn K.G. : Rev. Mod. Phys. 60, (1988), p.701.
14. West R.N. : Positrons in solids (Topics in current Phys., 12) Edité par Hautojärvi P. (Springer-Verlag 1979), p. 89.
15. Puska M., Corbel C., Nieminen R.M. : Phys. Rev. B 41, 0, (1990), p 9980.
16. Krause-Rehberg R. and Leipner H.S. : Positron studies of semiconductors, Springer Verlag, Berlin (1999).
17. Le Berre C. : Thèse Université Paris XI - Orsay, (1994).
18. Corbel C., Stucky M., Hautojärvi P., Moser P. : Phys.Rev.B 38, p.8192, (1988).
19. Kirkegaard P., Pedersen N.J., Eldrup M. : A Data Processing System to Positron.

20. Baroux L. : Thèse Université Paris XI, (1995).
21. Saarinen K., Hautojärvi P., Keinsnen J., Rauhala E., Räisänen J., Corbel C. : Phys. Rev. B 43, (1991), p. 4249.
22. Hakala M., Puska M.J., Nieminen R.M. : Phys. Rev. B, Vol. 57, N° 13, (1998).
23. Brauer G., Anwand W., Coleman P.G., Knights A.P., Plazaola E., Pacaud Y., Skorupa W., Störmer J., Willutzki P. : Phys. Rev. B, Vol. 54, N° 5, p. 3084, (1996).
24. Staab T.E.M., Torpo L.M., Puska M.J., Nieminen R.M. : Materials Science Forum Vols. 353-356 (2001) p.533
25. Thèse de Laurent Henry, Université d'Orléans, 2002.
26. Zavoiski E., Journ. Phys. USSR, 9, 211 (1945).
27. Chachaty C., Techniques De l'Ingénieur, P 2 885.



## CHAPITRE III: DEFAUTS NATIFS DANS LES MONOCRISTAUX MASSIFS 3C-SiC HOYA ET 6H-SiC LETI ET CREE

---

*Ce chapitre présente les résultats du contrôle de la qualité de plusieurs monocristaux 3C-SiC et 6H-SiC type n (dopés azote) provenant de trois fabricants : la société HOYA (Japon) pour le 3C, et la société CREE (USA) et le laboratoire LETI (France) pour le 6H. Les défauts natifs ont été détectés près de la surface en mesurant les distributions des quantités de mouvement des paires  $e^+ - e^-$  en fonction de l'énergie des positons et dans le volume grâce au temps de vie des positons en fonction de la température de mesure. Les concentrations en porteurs libres ont par ailleurs été estimées par RPE dans les monocristaux 3C-SiC HOYA et 6H-SiC LETI.*

*Dans un premier temps, les résultats obtenus au laboratoire lors de la thèse de Laurent Henry sur les monocristaux 6H-SiC CREE sont brièvement résumés. Ensuite nous avons étudié par annihilation de positons la qualité de plusieurs monocristaux LETI élaborés par la méthode de Lely modifiée. Les influences de la face (carbone ou silicium) et de la qualité du polissage (mécanique ou mécano-chimique) sur les défauts lacunaires détectés près de la surface sont notamment examinées dans le détail. L'annihilation de positons a enfin permis de contrôler l'état de surface et la qualité en volume des monocristaux 3C-SiC HOYA avant et après polissage Novasic réalisé dans différentes conditions (polissage mécanique ou mécano-chimique).*

*Ces caractérisations préalables sont indispensables car la croissance des monocristaux de SiC est aujourd'hui encore difficile à maîtriser, et l'obtention de monocristaux sans défauts n'est pas à l'ordre du jour. Cette étape est dès lors primordiale pour pouvoir par la suite distinguer les défauts générés par irradiation des défauts natifs.*

---

### III.1 Caractérisation des monocristaux 6H-SiC massifs type n ( $n_D - n_A \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) CREE et des matériaux référence : rappels de la thèse de Laurent Henry

Les défauts natifs dans les monocristaux 6H-SiC CREE ont déjà été caractérisés dans le cadre de la thèse de Laurent Henry [1,2]. Cette partie rappelle succinctement les principaux résultats qu'il a obtenus. Dans les chapitres suivants, nous utilisons en effet ces plaquettes pour nos irradiations, et la connaissance des défauts lacunaires dans les matériaux bruts de croissance est indispensable pour pouvoir les distinguer des défauts induits par irradiation.

De même, dans une partie de la thèse, Laurent Henry s'attache à caractériser des couches minces épitaxiées de 6H-SiC déposées sur substrat 6H-SiC. Nous avons utilisé l'une de ces couches minces « brute de croissance » et une couche mince implantée avec des protons en tant que références pour nos mesures. Les principales conclusions de Laurent Henry sur ces deux échantillons sont dès lors reportées dans cette partie.



### III.1.a Description des monocristaux 6H-SiC CREE et rappel des conclusions de la thèse de Laurent Henry

Les monocristaux étudiés proviennent de deux plaquettes monocristallines de 6H-SiC élaborées par la société américaine CREE. Le procédé de fabrication utilisé est la méthode de Lely modifiée.

Les caractéristiques des deux plaquettes sont rappelées dans le tableau III.1 :

Nom	Dopage	$n_D-n_A$ (cm <sup>-3</sup> )	Epaisseur (μm)	Polissage
CREEN1	Type n (N)	$1.9 \times 10^{17}$	385	Mécano-chimique (face silicium)
CREEN2	Type n (N)	$2.3 \times 10^{17}$	320	Mécano-chimique (face silicium)

*Tableau III.1 : principales caractéristiques des monocristaux 6H-SiC CREE type n*

Les cristaux massifs type n CREEN1 ( $n_D-n_A=1.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) et CREEN2 ( $n_D-n_A=2.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) présentent plusieurs états d'annihilations des positons caractéristiques d'ions négatifs et de défauts lacunaires.

Dans les deux types de cristaux, deux types d'ions négatifs ont été mis en évidence. Un premier type d'ions négatifs influence le piégeage des positons à basse température entre 15K et 50K et le second intervient dans le piégeage des positons entre 15K et 300K.

Les cristaux contiennent par ailleurs plusieurs types de défauts lacunaires dont les natures sont différentes selon le cristal :

Dans les cristaux CREEN1, à basse température, le piégeage des positons est dominé par les monolacunes  $V_{Si}$  chargées négativement, dont le temps de vie est de 202ps. Ces monolacunes chargées négativement peuvent posséder plusieurs états de charges 2- et -. A des températures plus élevées le piégeage des positons est plus sensible à des défauts lacunaires négatifs et complexés avec des impuretés, dont le temps de vie est de 215 ps. Les candidats possibles sont la monolacune  $V_{Si}$  ou la bilacune  $V_{Si}-V_C$  complexée à une impureté, par exemple l'azote.

Des défauts lacunaires de taille supérieure ou égale à la bilacune  $V_{Si}-V_C$ , de temps de vie 226ps, ont été mis en évidence dans les cristaux CREEN2. Le temps de vie de 230ps peut correspondre à des bilacunes  $V_{Si}-V_C$  chargées négativement qui dominent le piégeage aux basses températures. Le temps de vie de 260ps indique la présence d'amas lacunaires neutres dont la taille peut correspondre à la quadrilacune  $2x(V_{Si}-V_C)$ .

Dans le cristal CREEN1, un modèle de piégeage qui prend en compte un type d'ions négatifs et deux défauts lacunaires permet de donner un ordre de grandeur de la concentration en ions négatifs qui est proche de  $10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Cette valeur est dix fois plus élevée que celle de la concentration de porteurs libres, ce qui indique que la conduction du cristal résulte de l'équilibre entre des concentrations très élevées de donneurs (azote) et d'accepteurs.

Les ions négatifs peuvent être des impuretés acceptrices ou des antisites chargés négativement insérés ou créés pendant la croissance.

### **III.1.b Description des couches minces épitaxiées 6H-SiC et rappel des conclusions de la thèse de Laurent Henry**

L'épitaxie IIRef2 est utilisée comme référence pour toutes les mesures. Sa mesure récurrente nous permet de contrôler et de maîtriser les dérives éventuelles du système de mesure d'élargissement Doppler couplé à l'accélérateur de positons lents.

Caractéristiques de IIRef2 : 6H-SiC type n (Azote), épitaxie d'épaisseur 4  $\mu\text{m}$  ( $n_D - n_A = 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) sur substrat CREE d'épaisseur 300 $\mu\text{m}$ . Cet échantillon présente les caractéristiques d'annihilation S et W du réseau 6H-SiC [3] dans les 2 premiers  $\mu\text{m}$  sous la surface. Au-delà de 15keV, les valeurs de S et W forment un plateau ( $S_{\text{ref}}=0.404$ ,  $W_{\text{ref}}=0.0500$ ). Les valeurs de S et W pour les différentes mesures sont normalisées par rapport à  $S_{\text{ref}}$  et  $W_{\text{ref}}$ .

D'autre part l'épitaxie IIIH a été utilisée afin d'approfondir la discussion sur le type de défauts détectés dans les cristaux.

Caractéristiques de IIIH : 6H-SiC type n ( $n_D - n_A = 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ), épitaxie d'épaisseur 4 $\mu\text{m}$  sur substrat CREE d'épaisseur 300 $\mu\text{m}$ , implantée  $\text{H}^+$  à 1 $\mu\text{m}$  de profondeur avec une fluence de  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . Les mesures d'annihilation de positons réalisées dans cette épitaxie montrent que l'implantation de protons a généré des défauts lacunaires de taille supérieure à la bilacune  $V_{\text{Si}} - V_{\text{C}}$  dans le premier micron [3].

## **III.2 Caractérisation des monocristaux massifs 6H-SiC LETI de type n ( $n_D - n_A = 1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )**

### **III.2.a Description des monocristaux**

Nous avons étudié des plaquettes monocristallines de 6H-SiC type n ( $n_D - n_A = 1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) dont la croissance a été réalisée au LETI (CEA, Grenoble, France). Ces plaquettes ont été élaborées à l'aide de la méthode de Lely modifiée et sont issues de deux lingots différents : 205 et 207.

Le tableau III.2 rappelle les principales caractéristiques des plaquettes dont les préparations de surface diffèrent :

Nom	Dopage	Diam (mm)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Polissage (face mesurée)
207A-4A	Type n (N)	17	460	Epiready (C)
207A-4B	Type n (N)	17	470	Epiready (C)
207A-3	Type n (N)	27	420	Epiready (C)
207A-7	Type n (N)	27	$560 \pm 40$	Epiready (C)
207A-8	Type n (N)	27	517	Epiready (C)
207A-5	Type n (N)	37	430	Epiready (C)
205A-2-1	Type n (N)	27	500	Optique (les 2)
205A-7	Type n (N)	37	520	Epiready (Si)

*Tableau III.2 : principales caractéristiques des plaquettes monocristallines 6H-SiC LETI*

Les 6 plaquettes « 207 » ont été polies « epiready » sur la face carbone et « optique » sur la face silicium. Le polissage « epiready » est un polissage de type mécano-chimique tandis que le polissage « optique » est de type mécanique, on peut donc s'attendre après un polissage « epiready » à un état de surface meilleur qu'après un polissage « optique ». La plaquette 205A-2-1 a quant à elle subi un polissage « optique » sur les deux faces et la plaquette 205A-7 un polissage epiready sur la face silicium.

Au cours de ce travail les mesures réalisées sur les plaquettes LETI sont comparées aux résultats obtenus pour trois autres échantillons 6H-SiC : les deux couches minces épitaxiées IIRef2 et IIIH décrites dans la partie III.1.b page 89 ainsi que le cristal Cref, monocristal 6H-SiC CREE issu de la plaquette CREEN2 présentée dans le paragraphe III.1.a page 88.

### **III.2.b Détermination par RPE de la concentration de porteurs libres dans un monocristal 6H-SiC LETI**

L'azote donneur a la propriété d'être paramagnétique dans SiC. Comme la Résonance Paramagnétique Electronique est une technique d'analyse quantitative, il est possible d'estimer avec une bonne précision la concentration de porteurs libres ( $n_D - n_A$ ) dans les monocristaux.

Des mesures RPE ont été effectuées pour le monocristal 6H-SiC LETI 207A-3 à différentes températures (de 5K à 300K), sur le spectromètre Bruker EMX à bande X du LSI. Les spectres ont été décomposés par simulation numérique en différentes composantes de forme lorentzienne. Les concentrations absolues de spins ont été déterminées par comparaison avec un échantillon standard de  $\text{CuSO}_4$  dont la concentration en spins est connue.

L'azote donneur dans SiC est déjà bien connu, puisque la première étude menée par RPE sur ce centre paramagnétique dans 6H-SiC a été publiée dès 1961 [4].

L'azote 14 (de spin nucléaire  $I=1$ ) a une abondance isotopique proche de 100%, on s'attend donc à avoir trois raies d'égales intensités séparées par interaction hyperfine. Il y a de plus trois sites

crystallins inéquivalents (deux quasi-cubiques  $k_1$  et  $k_2$  et un site hexagonal h) dans 6H-SiC, on doit donc observer trois spectres différents composés chacun de trois raies d'égales intensités. Nous avons réalisé des mesures RPE à bande X dans le monocristal LETI 207A-3. La figure III.1 présente le spectre caractéristique de l'azote donneur, détecté à 20K pour un champ  $B//\langle 0001 \rangle$  dans ce monocristal :

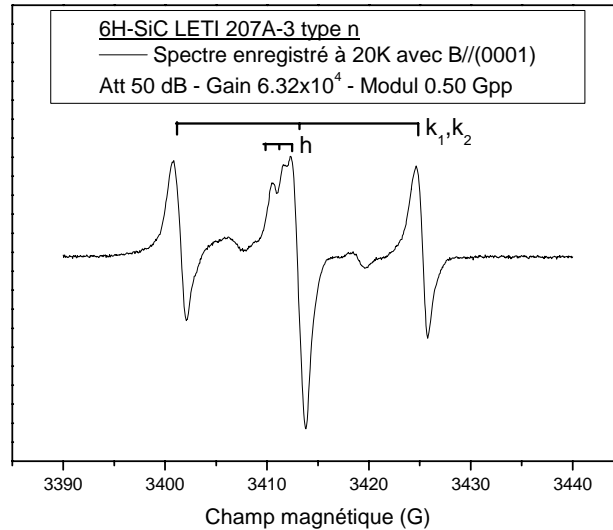


Figure III.1 : Spectre RPE du monocristal 6H-SiC LETI 207A-3 dopé N, mesuré à 20K avec  $B//\langle 0001 \rangle$

Les spectres de l'azote donneur dans les deux sites quasi-cubiques ( $k_1$ ,  $k_2$ ) présentent des constantes d'interaction hyperfines très grandes et ne sont donc pas séparables l'un de l'autre. Le spectre de l'azote donneur dans le site hexagonal a un splitting hyperfin beaucoup plus petit et est superposé sur les raies centrales des deux spectres des sites quasi-cubiques. Les caractéristiques des trois spectres correspondant aux trois sites inéquivalents sont présentées dans le tableau III.3, la distinction n'a pas pu être faite entre le site  $k_1$  et le site  $k_2$ .

Site cristallin	h	$k_1, k_2$
g ( $B//\langle 0001 \rangle$ )	2.0048	2.0042
Splitting HF $^{14}\text{N}$ ( $B//\langle 0001 \rangle$ )	1.6 G	24 G

Tableau III.3 : Caractéristiques des centres RPE correspondant aux trois sites inéquivalents dans 6H-SiC, déterminées dans le cristal LETI 207A-3

Les spectres ne sont observables que jusqu'à 120K environ. La concentration en azote donneur a été déterminée dans le monocristal 207A-3. Elle est de  $1.2 \times 10^{18}$  at.cm<sup>-3</sup>, et correspond à la concentration de porteurs libres dans le cristal.

### III.2.c Elargissement Doppler et temps de vie des positons dans les cristaux 6H-SiC massifs type n LETI

#### III.2.c.1 Variation des fractions S et W en fonction de l'énergie des positons dans 6H-SiC massif LETI : S(E) et W(E)

Pour toutes les plaquettes, les fractions d'annihilation S et W de la raie d'annihilation à 511keV ont été mesurées à 300K en fonction de l'énergie des positons. Nous avons fait varier l'énergie du faisceau de positons de 0.5 à 24.5keV, puis de 25keV à 0.7keV avec un pas de 1keV. Cela correspond à une profondeur moyenne d'implantation de 2 $\mu$ m pour l'énergie maximale de 25keV. Nous avons ainsi pu observer les différences entre les annihilations de surface (faible énergie) et les annihilations de volume. Afin de pouvoir les comparer, toutes les mesures ont été normalisées à l'aide d'un même échantillon étalon (« IIRef2 »). Ce sont les valeurs des rapports « S/S<sub>Ref</sub> » et « W/W<sub>Ref</sub> » qui sont représentées, mais nous continuons à les appeler S et W.

#### Mesures d'élargissement Doppler sur les différentes plaquettes 207A-X

La figure III.2 représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de W pour les plaquettes 207A-3, 207A-4A, 207A-4B, 207A-5, 207A-7 et 207A-8 mesurées sur la face C polie epi-ready.

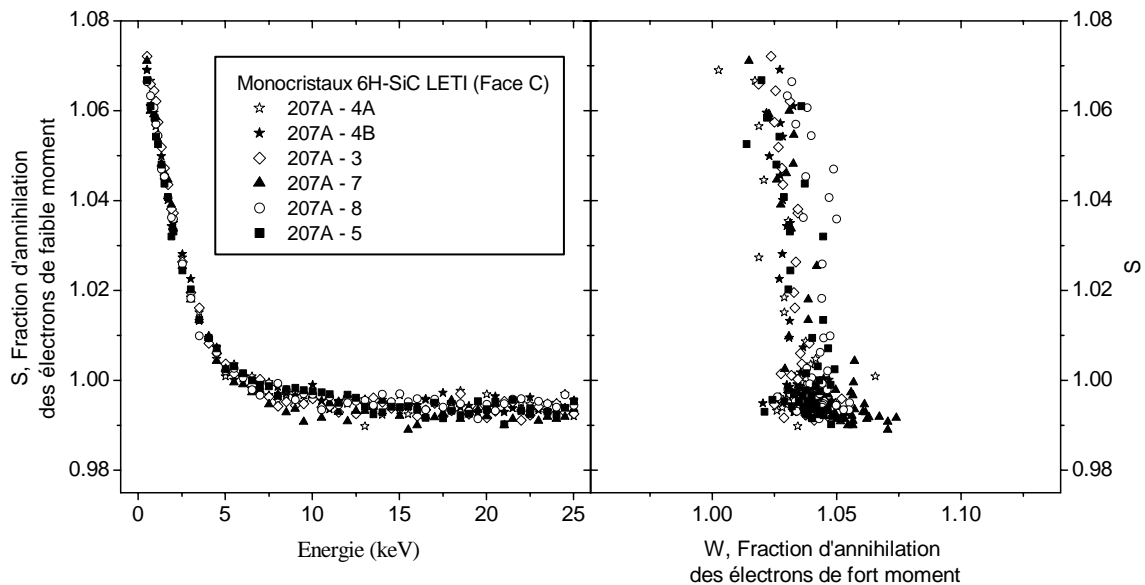


Figure III.2 : évolution de la fraction d'annihilation des électrons de faible moment S en fonction de l'énergie des positons et de S en fonction de W pour les différentes plaquettes 207A-X face C polie epi-ready

Les mesures réalisées sur les différentes plaquettes sont très similaires. Seules les valeurs de S et de W obtenues pour la plaquette 207A-7 donnent des écarts supérieurs à l'erreur de mesure par rapport aux autres plaquettes. La dispersion des mesures pour cette plaquette fait d'ailleurs plus penser à un problème de mesure qu'à des caractéristiques d'annihilation différentes.

Pour les différentes plaquettes, S diminue rapidement entre 0.5keV ( $S_{0.5keV}=1.07$ ) et 8keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25keV}=0.995$ ). W augmente rapidement entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=1.015$ ) et 6keV puis se stabilise jusqu'à 25keV ( $W_{25keV}=1.04$ ).

Il est difficile de dire si la courbe  $S=f(W)$  est constituée d'un ou de deux segments de droite pour les différentes plaquettes. Ce (ou ces) segment est de pente quasiment vertical. A partir de 8keV, les mesures sont regroupées autour d'un point ( $S\approx 0.995$ ,  $W\approx 1.04$ ).

**Mesures d'élargissement Doppler sur la face Si polie « epiready » du cristal 207A-5**

La figure III.3 représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de W pour les plaquettes 207A-3 face C polie « epiready » et 207A-5 face Si polie « epiready ». Il faut noter que nous comparons ici des plaquettes provenant de deux lots différents (205 et 207).

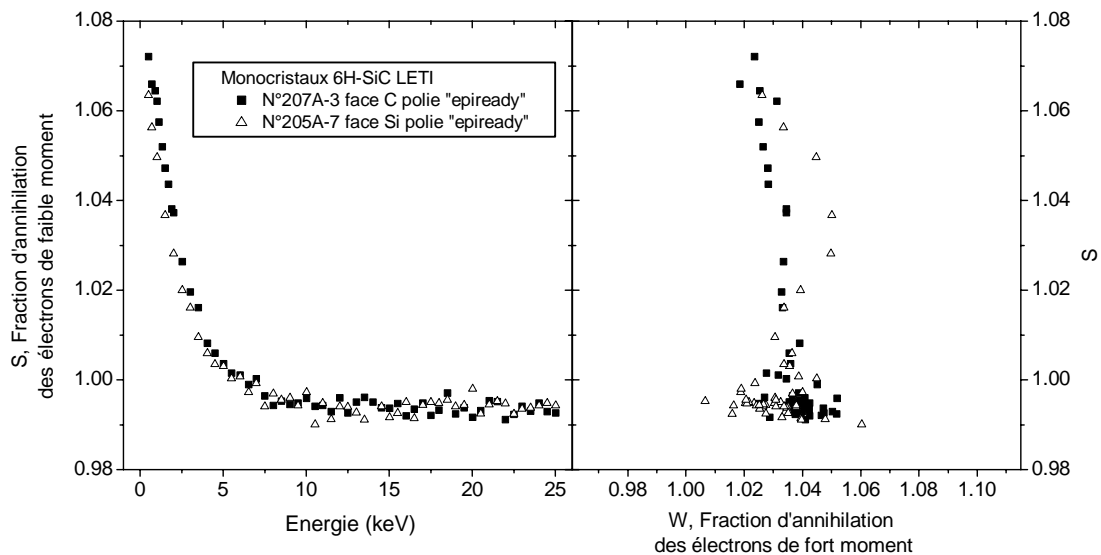


Figure III.3 : évolution de la fraction d'annihilation de faible moment S en fonction de l'énergie des positons et de S en fonction de W pour les plaquettes polies « epiready » 207A-3 (face C) et 207A-5 (face Si)

Les valeurs des caractéristiques S et W sont très proches pour les deux plaquettes.

Pour la plaquette 205A-7 polie « epiready » face Si, S diminue rapidement entre 0.5keV ( $S_{0.5keV}=1.065$ ) et 8keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25keV}=0.995$ ). W augmente rapidement entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=1.025$ ) et 2keV ( $W_{2keV}=1.05$ ), diminue rapidement jusqu'à 4keV puis se stabilise jusqu'à 25keV ( $W_{25keV}=1.03$ ).

**Mesures d'élargissement Doppler sur le cristal 205A-2-1 (polissage optique)**

Sur la figure III.4 sont représentées les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de W pour le cristal 205A-2-1 poli optique face C, la plaquette 207A-3 polie epiready face C et la plaquette 205A-7 polie epiready face Si.

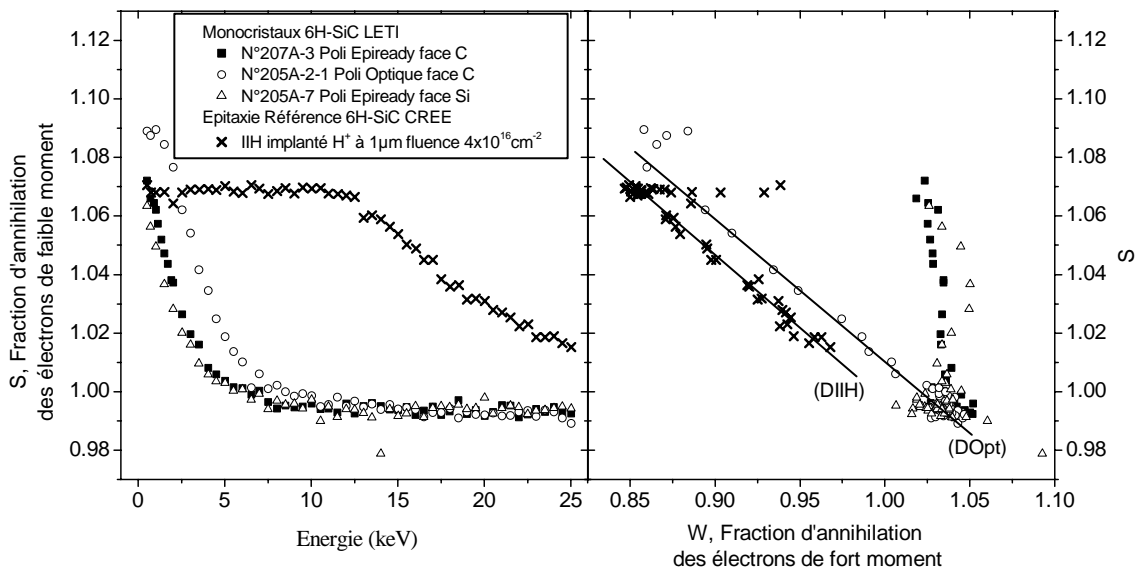


Figure III.4 : évolution de la fraction d'annihilation de faible moment  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons et de  $S$  en fonction de  $W$  pour les plaquettes 6H-SiC 207A-3 (face C epiready), 205A-7 (face Si epiready) et 205A-2-1 (face C optique)

A basse énergie ( $E < 10 \text{ keV}$ ), les valeurs de  $S$  sont plus élevées pour le cristal 205A-2-1 ( $S_{0.5 \text{ keV}} = 1.09$ ) que pour les cristaux 207A-3 et 205A-7, alors que les valeurs de  $W$  sont inférieures ( $W_{0.5 \text{ keV}} = 0.88$ ).

Pour les hautes énergies ( $E > 10 \text{ keV}$ ), les valeurs de  $S$  et de  $W$  pour le cristal 205A-2-1 sont égales à celles mesurées pour les plaquettes 207A-3 et 205A-7. ( $S/S_{\text{ref}} = 0.995$ ,  $W/W_{\text{ref}} = 1.04$ ).

La courbe  $S=f(W)$  est constituée de deux segments de droite pour le monocristal poli optique 205A-2-1. Le premier segment ( $E < 1.5 \text{ keV}$ ) est quasiment horizontal et le deuxième ( $E > 1.5 \text{ keV}$ ) est de pente négative.

Les mesures réalisées sur les faces Silicium (non représentée sur la figure) et Carbone du cristal 205A-2-1 donnent des valeurs de  $S$  et de  $W$  identiques, à l'erreur de mesure près.

### Comparaison avec la référence IIref2 et un monocristal CREE

La figure III.5 représente les variations de  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de  $S$  en fonction de  $W$  pour la plaquette 207A-3, l'épitaxie référence IIref2 et le cristal CREE Cref. Il faut noter que c'est la face silicium qui est mesurée sur IIref2 et le cristal Cref, et la face carbone pour la plaquette 207A-3. Nous avons choisi de ne représenter que la plaquette LETI polie « epiready » face carbone (207A-3) car les résultats obtenus pour la plaquette 205A-7 polie « epiready » face silicium sont très similaires (Figure III.2).

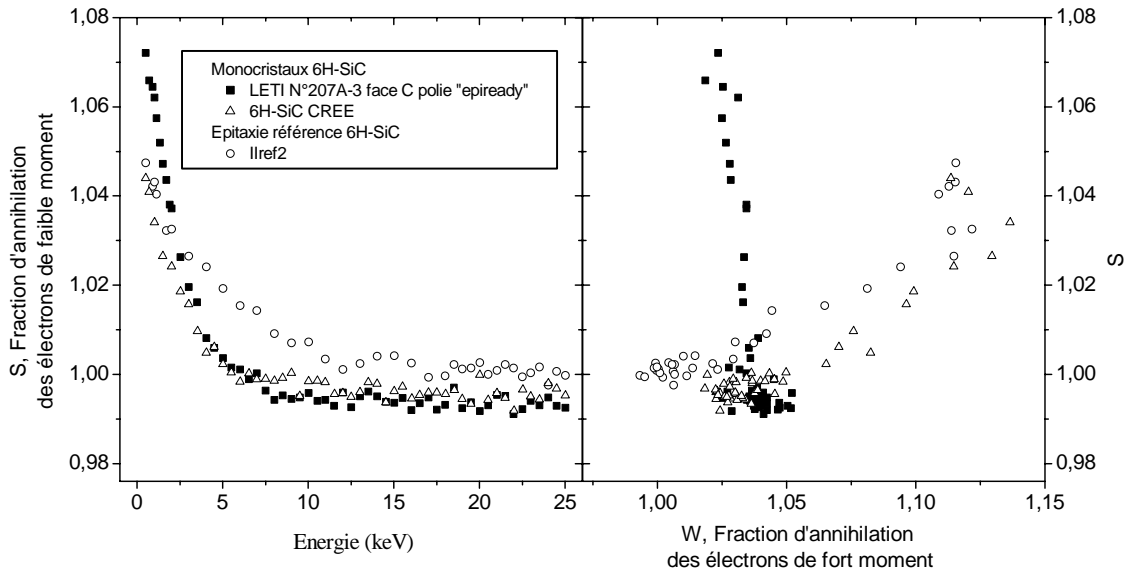


Figure III.5 : évolution de la fraction d'annihilation de faible moment  $S$  en fonction de l'énergie des positons et de  $S$  en fonction de  $W$  pour la plaquette 207A-3, l'épitaxie référence IIref2 et le cristal CREE Cref

A basse énergie ( $E < 3\text{keV}$ ), les valeurs de  $S$  sont plus élevées pour la plaquette 207A-3 que pour l'épitaxie référence IIref2, alors que les valeurs de  $W$  sont inférieures. Les valeurs de  $S$  et de  $W$  pour la plaquette 207A-3 forment un plateau à plus basse énergie ( $E > 11\text{keV}$ ) que celles de la référence ( $E > 17\text{keV}$ ).

Pour les hautes énergies ( $E > 11\text{keV}$ ), les valeurs de  $S$  pour la plaquette 207A-3 sont inférieures à celles de la référence tandis que les valeurs de  $W$  sont supérieures ( $S = 0.995$ ,  $W = 1.04$ ).

Pour le cristal CREE Cref,  $S$  diminue rapidement entre  $0.5\text{keV}$  ( $S_{0.5\text{keV}} = 1.045$ ) et  $8\text{keV}$  puis tend vers une valeur constante ( $S_{25\text{keV}} = 0.997$ ).  $W$  augmente rapidement entre  $0.5\text{keV}$  ( $W_{0.5\text{keV}} = 1.12$ ) et  $1\text{keV}$  ( $W_{2\text{keV}} = 1.14$ ), diminue rapidement jusqu'à  $10\text{keV}$  puis se stabilise jusqu'à  $25\text{keV}$  ( $W_{25\text{keV}} = 1.03$ ).

A basse énergie ( $E < 8\text{keV}$ ), les valeurs de  $S$  pour le monocristal LETI 207A-3 sont donc supérieures à celles du monocristal CREE Cref, alors que les valeurs de  $W$  sont inférieures. Pour les hautes énergies ( $E > 8\text{keV}$ ), les valeurs de  $S$  dans le cristal 207A-3 sont légèrement supérieures à celles du cristal Cref, alors que les valeurs de  $W$  pour le cristal 207A-3 sont plus sensiblement inférieures à celles du cristal Cref.

### III.2.c.2 Caractéristiques d'annihilation déterminées par analyse Vepfit dans les monocristaux 6H-SiC LETI polis « epiready » et dans les matériaux références

Le programme Vepfit [5] associé à un modèle prenant en compte une seule couche homogène permet d'ajuster correctement les courbes théoriques aux courbes expérimentales pour les différents **cristaux polis « epiready » LETI**, et les références IIref2 et Cref. Dans le cas des références, l'ajustement a été réalisé à partir de  $2.5\text{keV}$  pour s'affranchir de la forte influence du positronium à basse énergie (voir chapitre II). Les valeurs des fractions d'annihilation  $S$  et  $W$  et de la longueur de diffusion effective des positons  $L^+$  sont reportées dans le tableau III.4. Ces caractéristiques sont identiques dans les différents cristaux LETI.



6H-SiC type n	$S_{Vepfit}$	$S_{Vepfit}/S_{Ref}$	$W_{Vepfit}$	$W_{Vepfit}/W_{Ref}$	$L^+$ (nm)
Cristaux LETI	0.4016	0.994	0.05187	1.037	48±2
Iref2	0.4040	1	0.05002	1	206±5
Cref	0.4024	0.996	0.05182	1.036	67±3

Tableau III.4 : Fractions d'annihilations des électrons de faible moment  $S$  et de fort moment  $W$  et longueur de diffusion effective des positons  $L^+$  déterminées par le programme  $Vepfit$  dans les monocristaux 6H-SiC LETI et les matériaux références

### III.2.c.3 Temps de vie des positons dans les monocristaux LETI 207A-3

Le temps de vie des positons en fonction de la température de mesure a été étudié pour une paire de monocristaux massifs 6H-SiC LETI issus de la plaquette 207A-3 ( $n_D - n_A = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Ces mesures ont été réalisées à l'aide du système en température du CERI qui utilise un cryocooler à hélium pour refroidir l'échantillon. Une source radioactive de  $^{22}\text{Na}$  qui émet des positons rapides est placée entre deux cristaux découpés dans la plaquette 207A-3. Les spectres de temps de vie ont été enregistrés entre 15K et 575K avec un pas de 15K. les évolutions du temps de vie moyen des positons et des décompositions avec la température sont représentées sur la figure III.6.

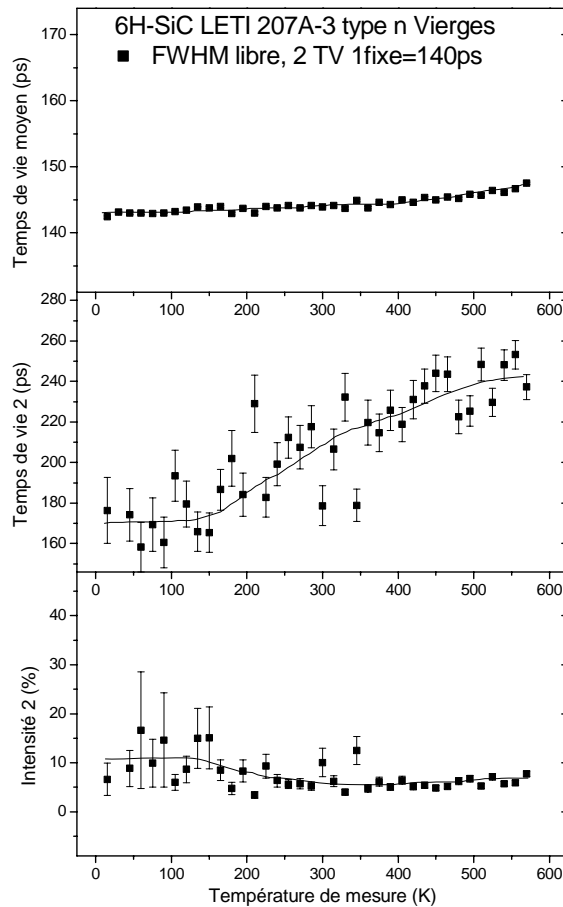


Figure III.6 : évolution du temps de vie moyen des positons, du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité relative  $I_2$  en fonction de la température pour les cristaux 6H-SiC LETI type n 207A-3

On observe tout d'abord que **le temps de vie moyen**  $\tau_{\text{moy}}$  varie avec la température de mesure. A 15K  $\tau_{\text{moy}}=143\text{ps}$ , puis il augmente légèrement jusqu'à 575K pour atteindre la valeur de 147ps. **La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes quelle que soit la température de mesure. Les décompositions ont tout d'abord été effectuées avec les deux composantes  $\tau_1$  et  $\tau_2$  libres. La composante  $\tau_1$  est quasiment constante à  $140\pm 2\text{ps}$  sur l'ensemble du domaine de température de mesure. Pour une meilleure précision, les décompositions présentées ci-dessus ont dès lors été effectuées en fixant la composante  $\tau_1$  à 140ps. La composante  $\tau_2$  est de  $170\pm 10\text{ps}$  entre 15K et 150K, puis augmente jusqu'à 575K pour atteindre la valeur de  $237\pm 12\text{ps}$ . L'intensité relative  $I_2$  diminue de 11% à 6% entre 15K et 250K puis reste quasiment constante autour de 6% jusqu'à 575K.

### III.2.d Défauts lacunaires et ions négatifs détectés dans le volume des monocristaux 6H-SiC LETI 207A-3

Les mesures de temps de vie avec des positons rapides fournissent des informations sur la distribution des défauts lacunaires et des ions négatifs dans le volume ( $300\mu\text{m}$ ) des cristaux 6H-SiC LETI découpés dans la plaquette 207A-3.

Les mesures donnent un temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$  plus long que 140ps, quelle que soit la température de mesure. Ce temps de vie de 140ps a été attribué au temps de vie du réseau 6H-SiC par les calculs théoriques de Brauer *et al.* [6] et par l'expérience [2,7]. Cela indique que **les cristaux 207A-3 contiennent des défauts lacunaires**. Les décompositions des spectres de temps de vie donnent une composante courte  $\tau_1$  constante en fonction de la température et égale à 140ps. De plus l'intensité relative à cette composante courte est supérieure à 90% quelle que soit la température de mesure. Cela indique une forte concentration de **défauts accepteurs de type « ions négatifs »**, car le temps de vie dans ce type de piège est proche du temps de vie dans le réseau SiC.

Les valeurs de la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  augmentent de 170ps à 237ps lorsque la température de mesure augmente de 15K à 575K. Cela indique qu'au moins deux types de défauts lacunaires de tailles différentes, dont les taux de piégeage varient avec la température, sont détectés dans les cristaux. Le temps de vie de 170ps n'est pas un temps de vie déjà répertorié, on peut dès lors faire l'hypothèse que le **piégeage à basse température** a lieu dans plusieurs défauts lacunaires différents, de type **monolacunes**, car les temps de vie calculés pour les monolacunes de carbone et de silicium dans SiC sont respectivement  $\tau(V_C)=153\text{ps}$  et  $\tau(V_{Si})=194\text{ps}$  [6]. Des résultats expérimentaux donnent également des valeurs comparables, puisque Henry *et al.* [2] ont attribué le temps de vie de 202ps à la monolacune de silicium et Dannefaer *et al.* [8] le temps de vie de 160ps à la monolacune de carbone. Il en va de même pour le **piégeage à haute température**, caractérisé par un temps de vie de 237ps, qui pourrait correspondre à un **mélange de bilacunes  $V_{Si}-V_C$  avec des défauts lacunaires de taille supérieure à  $V_{Si}-V_C$** , le temps de vie de la bilacune déterminé expérimentalement après irradiation avec des protons étant de 226ps [2].

Par ailleurs, dans ces cristaux fortement dopés, le niveau de Fermi ne varie que très peu, donc les concentrations des défauts détectés varient peu également. L'augmentation du temps de vie long  $\tau_2$  en fonction de la température indique dès lors que les défauts de petite taille détectés à basse température sont chargés négativement, tandis que les défauts de grande taille sont neutres.

Il est difficile d'avoir une idée de la concentration de ces défauts lacunaires car le piégeage dans les défauts de type ions négatifs semble important et les intensités relatives aux deux temps de vie  $I_1$  et  $I_2$  (respectivement caractéristiques des ions négatifs et des défauts lacunaires) résultent de la compétition entre les deux types de pièges.

### **III.2.e Défauts lacunaires et ions négatifs détectés sous la surface (face C) des monocristaux 6H-SiC LETI 207**

Nous avons observé une bonne reproductibilité des caractéristiques  $S(E)$ ,  $W(E)$  et  $S(W)$  sur les différentes plaquettes LETI « 207 ». L'étude de la qualité des cristaux est réalisée à partir de la comparaison entre la plaquette 207A-3, l'épitaxie référence 6H-SiC et le monocristal 6H-SiC CREE Cref (figure III.5). Nous distinguons les résultats obtenus près de la surface (positons lents de basse énergie) des résultats obtenus dans le « volume » (profondeur  $2\mu\text{m}$  ; positons lents de haute énergie).

#### **III.2.e.1 Dans le « volume » ( $2\mu\text{m}$ )**

A partir de 11keV, les caractéristiques d'annihilation des positons (les fractions d'annihilation des moments des paires électrons-positons ;  $S$  et  $W$ ) atteignent un plateau pour les différentes plaquettes monocristallines « 207 » du LETI. Les valeurs  $S$  et  $W$  sur ces plateaux sont les mêmes pour les différents cristaux LETI mais différentes de celles mesurées dans l'épitaxie 6H-SiC de référence considérée comme exempte de défauts lacunaires (Iref2). La fraction d'annihilation des paires électron-positon de faible moment,  $S$ , est plus faible dans l'échantillon 6H-SiC LETI 207A-3 que dans la référence Iref2 et la fraction d'annihilation des paires électron-positon de fort moment,  $W$ , est plus forte dans la plaquette 207A-3 que dans la référence. Pour le cristal CREE Cref, les valeurs de  $S$  sont également inférieures à celles de la référence Iref2, et les valeurs de  $W$  supérieures. On observe donc la même tendance dans le volume des cristaux LETI et du cristal CREE Cref, mais ce comportement est plus marqué pour les cristaux LETI.

De plus, la longueur de diffusion effective des positons déterminée par analyse Vepfit dans les monocristaux LETI est de 48nm, valeur légèrement plus faible que dans le cristal Cref (67nm), et beaucoup plus faible que dans la référence Iref2 (195nm). Cela indique que les positons sont piégés et ne peuvent pas diffuser vers la surface dans les cristaux LETI 207 et dans le cristal Cref. L'hypothèse privilégiée pour expliquer le piégeage plus important dans ces cristaux est celle de la présence de pièges négatifs dont la nature serait différente de SiC, telles que des impuretés acceptrices. Parmi les candidats, on peut citer l'aluminium, qui est introduit lors de la croissance pour compenser l'incorporation non intentionnelle du donneur azote. Par ailleurs l'incorporation de bore est difficile à éviter lors de la croissance par la méthode de Lely modifiée. De plus une étude par annihilation de positons [9] a montré que les valeurs de  $S$  diminuent et celles de  $W$  augmentent lorsqu'une concentration importante de bore est introduite dans les échantillons, par

implantation puis recuit. Ces deux éléments font du bore un autre candidat au rôle de « piège négatif ».

### III.2.e.2 Près de la surface

A basse énergie, les valeurs de S sont plus élevées pour la plaquette 207A-3 que pour l'épitanie référence et le cristal CREE Cref, alors que les valeurs de W sont inférieures. Cela suggère que l'état de surface de la plaquette 207A-3 est différent de celui de l'épitanie référence Href2 et du cristal CREE Cref. Après le polissage epiready, une couche endommagée ou de nature différente est donc détectée sous la surface.

### III.2.e.3 Conclusion

Les caractéristiques d'annihilation S et W dans le volume des cristaux LETI sont différentes de celles du réseau 6H-SiC (S est inférieur, W supérieur et la longueur de diffusion effective des positons est beaucoup plus faible). Cela apparaît également dans une moindre mesure pour le cristal CREE. Ce comportement peut s'expliquer par la présence de pièges négatifs dans le volume des cristaux.

Par ailleurs, l'état de surface des plaquettes LETI est différent de celui de l'épitanie référence et du cristal CREE.

## **III.2.f Influence du polissage et de la face sur les mesures Doppler pour les cristaux 6H-SiC LETI**

On observe des différences sur les comportements de S et W en fonction de l'énergie entre le cristal poli « optique » 205A-2-1 et les plaquettes polies « epiready » face Si 205A-7 et face C 207A-3 (figures III.3 et III.4). L'étude de l'influence du polissage et de la face mesurée est faite en distinguant les caractéristiques d'annihilation observées dans le volume (positons lents de haute énergie) de celles obtenues près de la surface (positons lents de basse énergie).

### III.2.f.1 Dans le volume (2 $\mu$ m)

A partir de 4keV, les valeurs de S et de W sont très proches pour le cristal poli epiready face C 207A-3 et le cristal poli epiready face Si 205A-7. De même les mesures réalisées sur les deux faces polies « optique » du cristal 205A-2-1 donnent des résultats identiques. La face mesurée ne semble donc pas avoir beaucoup d'influence sur les caractéristiques d'annihilation dans le volume.

A partir de 10keV, les courbes  $S=f(\text{énergie})$  et  $W=f(\text{énergie})$  se superposent pour le cristal poli « optique » 205A-2-1 et les plaquettes polies « epiready » 207A-3 et 205A-7. Cela montre que le type de polissage n'influe pas sur les caractéristiques S et W des cristaux en profondeur. De plus les valeurs de S et de W forment un plateau pour des énergies supérieures à 10keV, ce qui suggère que le polissage n'a pas créé de défauts en profondeur dans les cristaux.

### III.2.f.2 Près de la surface

A basse énergie, les courbes  $S=f(\text{énergie})$  et  $W=f(\text{énergie})$  n'ont pas exactement le même comportement pour les cristaux polis epiready face Si 205A-7 et face C 207A-3. Une explication peut être l'influence de la nature chimique de la surface sur la modération des positons.

Les valeurs de  $S$  et  $W$  pour le cristal poli optique 205A-2-1 sont très différentes aux basses énergies ( $E < 10\text{keV}$ ) de celles mesurées pour les cristaux polis epiready 205A-7 et 207A-3.

Dans le domaine d'énergies incidentes des positons comprises entre 0.5 et 10keV, on a :

$$S_{205A-2-1} > S_{\text{epiready}}$$
$$\text{et } W_{205A-2-1} < W_{\text{epiready}}$$

Cela indique que sous la surface la distribution des états d'annihilation est différente en fonction du type de polissage .

Dans le cristal poli « optique » 205A-2-1, différents états d'annihilation sont sondés par les positons près de la surface, la forte valeur de  $S$  et la faible valeur de  $W$  -comparées à celles du réseau SiC- mesurées autour de 1keV ainsi que la pente négative du deuxième segment de droite de la courbe  $S=f(W)$  suggèrent que des défauts lacunaires sont détectés en concentration importante sous la surface. La droite (DIII) représentée sur la figure III.4 est caractéristique des défauts lacunaires et du réseau détectés dans l'épitaxie référence implantée avec des protons IIIH. De même (DOpt) est caractéristique des défauts lacunaires et des ions négatifs détectés dans le cristal poli « optique » 205A-2-1. Ces deux droites sont quasiment parallèles, les différences entre les positions des deux droites et entre les pentes des deux droites résultent probablement de la détection d'ions négatifs dans les cristaux LETI, ce qui n'est pas le cas dans l'épitaxie IIIH. Cela suggère que dans le cristal poli « optique » 205A-2-1, les positons sont piégés dans le même type de défauts lacunaires que dans IIIH, soit dans des défauts lacunaires de taille supérieure à la bilacune  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  [3].

Rappelons que les mesures concernant le polissage « epiready » sont présentées dans la partie III.2.e. Il en résulte que ce type de polissage a quant à lui permis d'éliminer une grande partie des défauts lacunaires sous la surface, mais qu'il en reste une faible concentration.

### III.2.f.3 Conclusion

Les plaquettes 6H-SiC polies epiready présentent moins de défauts lacunaires près de la surface que le cristal poli optique 205A-2-1, mais il semble qu'une faible partie de ces défauts soit encore présente. Par ailleurs, le type de polissage n'influe pas sur la qualité des cristaux dans le volume. La face mesurée (Carbone ou Silicium) semble quant à elle n'avoir que peu d'influence sur la population des défauts détectés par les positons sous la surface.

### III.3 Caractérisation des monocristaux massifs 3C-SiC HOYA de type n ( $\neq$ niveaux de dopage)

#### III.3.a Description des monocristaux et des matériaux « référence »

Nous avons étudié des monocristaux de 3C-SiC de niveaux de dopage différents dont la croissance a été réalisée par la société japonaise HOYA (HOYA Corporation, Tokyo, Japon). La méthode de croissance est décrite dans le chapitre I. Ces cristaux ont été caractérisés avant et après polissage réalisé par la société NovasiC, dont la compétence est reconnue dans le domaine du polissage de SiC. Le tableau III.5 rappelle les principales caractéristiques des différentes plaquettes :

Nom	Dopage	$n_D - n_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Résistivité ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )
N1	Type n (N)	$8.4 \times 10^{15}$	7.64	157
N2	Type n (N)	$1.4 \times 10^{16}$	2.91	178
N <sup>+</sup> 1	Type n (N)	$1.5 \times 10^{19}$	0.0076	150

*Tableau III.5 : principales caractéristiques des monocristaux 3C-SiC HOYA*

Les deux faces de chaque cristal sont inéquivalentes. Nous appelons par la suite face « substrat » la face orientée vers le substrat silicium lors de la croissance et face « croissance » la face opposée. On peut donc s'attendre à voir éventuellement des différences entre les deux faces quant aux défauts lacunaires détectés près de la surface. Les deux faces des cristaux ont été caractérisées à l'aide du faisceau de positons lents du CERI.

A leur réception de la société HOYA, nous avons mesuré une rugosité importante (supérieure au micron) des cristaux HOYA de type N1 et N2. Les positons sont très sensibles à l'état de surface, un mauvais état de surface peut notamment gêner la détermination de la longueur de diffusion effective des positons. Nous avons dès lors choisi de faire polir les cristaux. Deux types de polissage ont été réalisés sur la face « croissance » des plaquettes : un polissage de type « Finition » (mécano-chimique) sur les trois plaquettes, et sur une partie de la plaquette N2 un polissage de type « Optique » (mécanique). Le polissage « Finition » donne a priori un meilleur état de surface que le polissage « Optique ». Les références des polissages Novasic sont rappelées dans le tableau III.6, avec F pour « Finition » et O pour « optique » :

Nom	Dopage	Type de polissage	Dimensions
N <sup>+</sup> 1F1	N <sup>+</sup> 1	Finition	(13*15) mm <sup>2</sup>
N <sup>+</sup> 1F2	N <sup>+</sup> 1	Finition	(18*44) mm <sup>2</sup>
N2F	N2	Finition	(9*57.5) mm <sup>2</sup>
N2O	N2	Optique	(6.5*56) mm <sup>2</sup>
N1F1	N1	Finition	(13*72) mm <sup>2</sup>
N1F2	N1	Finition	(7.5*7) mm <sup>2</sup>
N1F3	N1	Finition	(6*10) mm <sup>2</sup>

*Tableau III.6 : types de polissage et dimensions des monocristaux 3C-SiC HOYA*

Nous avons découpé les plaquettes N+1F1, N+1F2, N2F, N2O et N1F1 pour en faire des échantillons de (5\*5) mm<sup>2</sup> adaptés à nos mesures. Les échantillons N1F2 et N1F3 ont été analysés sans découpe préalable.

Dans cette partie, les mesures réalisées sur les cristaux 3C-SiC HOYA sont comparées à celles obtenues pour les deux épitaxies références 6H-SiC IIRef2 (vierge) et IIIH (implantée avec des protons) dont les caractéristiques sont présentées dans la partie III.1.b page 89.

### III.3.b Mesures de RPE et vérification par RPE de la concentration de porteurs libres dans les monocristaux 3C-SiC HOYA

Des mesures de RPE à basse température (de 4K à 60K) ont été effectuées pour le monocristal 3C-SiC HOYA de type N2, sur le spectromètre Bruker EMX à bande X du LSI. Les variations angulaires des spectres RPE ont été mesurées. Les spectres ont été décomposés par simulation numérique en différentes composantes de forme lorentzienne. Les concentrations absolues de spins ont été déterminées par comparaison avec un échantillon standard de CuSO<sub>4</sub> dont la concentration en spins est connue.

Contrairement au 6H-SiC, un seul type de site cristallin (quasi-cubique k) existe pour l'azote donneur dans le 3C-SiC. Le **signal de l'azote donneur** est par conséquent simplement constitué de trois raies d'égales intensités dues à l'interaction hyperfine avec l'azote 14. La figure III.7 présente le spectre obtenu à 40K avec B//(001) dans le monocristal 3C-SiC HOYA type n N2F.

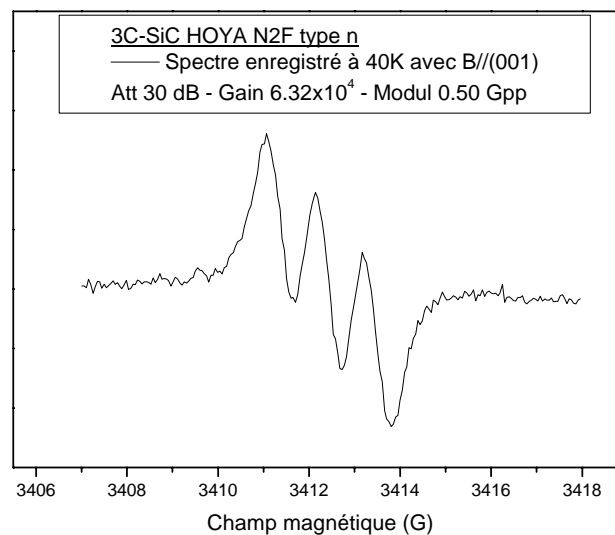


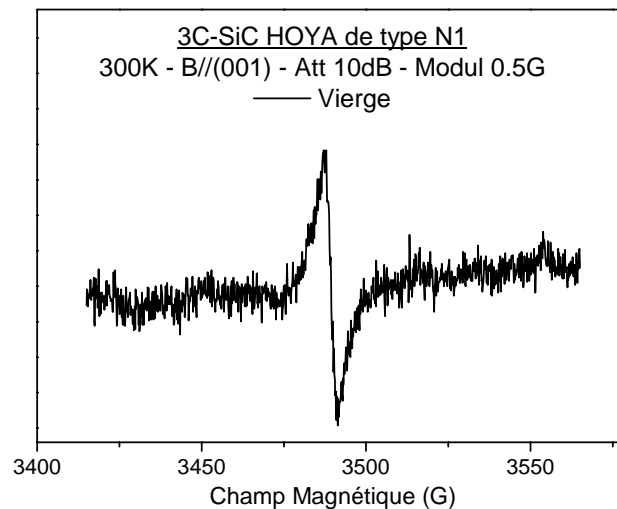
Figure III.7 : Spectre RPE du monocristal 3C-SiC HOYA N2F dopé à l'azote, mesuré à 40K avec B//(001)

A la température de 40K, le splitting hyperfin relativement faible permet de séparer les trois raies dues à l'interaction hyperfine avec l'azote 14 (S=1, abondance proche de 100%). A plus basse température ces raies sont plus larges et le spectre est moins bien résolu tandis que le signal disparaît complètement à 60K, température plus basse que dans le polytype 6H car le niveau d'ionisation de l'azote est moins profond dans le 3C que dans le 6H.

Une étude angulaire nous a permis de constater que le spectre de l'azote donneur  $N^0$  est isotrope, son facteur g est égal à 2.0050 et la valeur du splitting hyperfin dû à l'azote 14 est de 2.0G.

La concentration en azote donneur a été déterminée à 40K, elle est de  $1.5 \times 10^{16} \text{at.cm}^{-3}$ , et correspond à la concentration de porteurs libres dans le monocristal. Cette valeur est très proche de la valeur donnée par le fournisseur des monocristaux (HOYA) qui est de  $1.4 \times 10^{16} \text{at.cm}^{-3}$ .

La figure III.8 représente le spectre RPE obtenu à température ambiante pour le monocristal 3C-SiC HOYA de type N1.



*Figure III.8 : Spectres RPE mesurés à 300K avec B// (001) pour les monocristaux 3CHOYA190 et 3CHOYAVierge*

Un signal de faible intensité est détecté dans le cristal 3C-SiC HOYA de type N1. Ce signal est très large ( $\Delta H_{pp}=3.8\text{G}$ ) et son facteur g est égal à 2.0039. Il est trop large pour pouvoir obtenir des informations quant à sa structure hyperfine. Il est dès lors impossible de tirer des conclusions sur la nature du centre paramagnétique détecté. Néanmoins les positons détectent une forte concentration de défauts de type lacunaire sur la face « substrat » des cristaux 3C-SiC HOYA, située près de l'interface de croissance Si/SiC (voir partie III.3.e.2 page 113). On peut donc proposer que le signal de RPE détecté peut être en rapport avec la bande de défauts lacunaires détectée près de l'interface de croissance. La concentration locale de ces défauts détectés par annihilation de positons est forte, mais elle devient faible si elle est rapportée à l'épaisseur totale des cristaux. Or c'est le volume des cristaux qui est analysé par RPE, ce qui pourrait expliquer la faible intensité du signal de RPE détecté.

### III.3.c Elargissement Doppler mesuré avec des positons lents dans les monocristaux 3C-SiC massifs type n HOYA

Pour les cristaux 3C-SiC HOYA, les fractions d'annihilation S et W de la raie à 511keV ont été mesurées à 300K en fonction de l'énergie des positons sur les deux faces. Les deux faces de chaque cristal sont en effet inéquivalentes. Nous rappelons que la face « substrat » est la face



orientée vers le substrat silicium lors de la croissance et la face « croissance » est la face opposée. Nous avons fait varier l'énergie du faisceau de positons de 0.5 à 24.5keV, puis de 25keV à 0.7keV avec un pas de 1keV. Cela correspond à une profondeur moyenne d'implantation de 2 $\mu$ m pour l'énergie maximale de 25keV. Nous avons ainsi pu observer les différences entre les annihilations de surface (faible énergie) et les annihilations de volume. Afin de pouvoir les comparer, toutes les mesures ont été normalisées à l'aide d'un même échantillon étalon (« IRef2 »). Ce sont les valeurs des rapports « S/S<sub>Ref</sub> » et « W/W<sub>Ref</sub> » qui sont représentées et néanmoins toujours appelées S et W.

### III.3.c.1 Elargissement Doppler dans les cristaux 3C-SiC HOYA type N1 face « croissance »

La figure III.9 représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de W pour des cristaux issus de la plaquette de type N1 : un cristal non poli (N1) et deux cristaux polis « finition » (N1F1 et N1F2). Les mesures concernant le cristal poli « finition » N1F3 (issu de la même plaquette N1 mais poli indépendamment des autres cristaux N1F1 et N1F2) ne sont pas représentées car elles se superposent aux mesures réalisées sur le cristal N1F2.

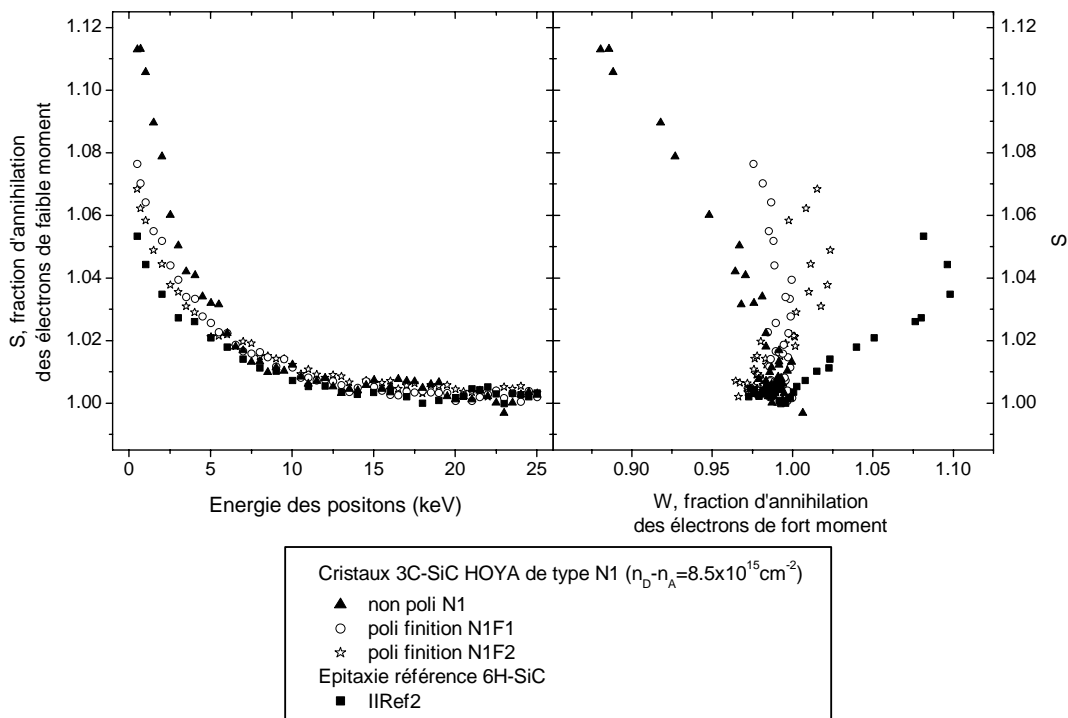


Figure III.9 : évolution de la fraction d'annihilation de faible moment  $S$  en fonction de l'énergie des positons et de  $S$  en fonction de  $W$  pour la face « croissance » des cristaux 3C-SiC N1 (non poli), N1F1 et N1F2 (polis « finition »)

Pour le cristal non poli N1,  $S$  diminue entre 0.5keV ( $S_{0.5\text{keV}}=1.113$ ) et 16keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25\text{keV}}=1$ ).  $W$  augmente rapidement entre 0.5keV ( $W_{0.5\text{keV}}=0.88$ ) et 10keV puis se stabilise jusqu'à 25 keV ( $W_{25\text{keV}}=1$ ).

Pour le cristal poli « finition » N1F1, S diminue entre 0.5keV ( $S_{0.5keV}=1.077$ ) et 16keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25keV}=1$ ). W augmente légèrement entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=0.975$ ) et 4 keV ( $W_{4keV}=1.005$ ), diminue très légèrement jusqu'à 10keV, puis se stabilise jusqu'à 25keV ( $W_{25keV}=1$ ).

Pour le cristal poli « finition » N1F2, S diminue entre 0.5keV ( $S_{0.5keV}=1.068$ ) et 16keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25keV}=1$ ). W augmente légèrement entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=1.01$ ) et 2keV ( $W_{2keV}=1.025$ ), diminue jusqu'à 10keV, puis se stabilise jusqu'à 25 keV ( $W_{25keV}=1$ ).

La courbe  $S=f(W)$  est constituée de deux segments de droite pour les trois cristaux. Pour le cristal non poli N1, ces deux segments sont de pentes négatives. La pente du premier segment, qui correspond aux mesures à basse énergie ( $E < 5keV$ ) est plus faible que celle du deuxième qui correspond aux mesures aux plus hautes énergies ( $E > 5keV$ ). Dans le cas des cristaux polis « finition » N1F1 et N1F2, les premiers segments ( $E < 3keV$ ) sont de pentes négatives, et les deuxièmes ( $E > 3keV$ ) de pentes positives. La pente de ce deuxième segment est plus forte pour le cristal N1F1 que pour le cristal N1F2.

### III.3.c.2 Elargissement Doppler dans les cristaux 3C-SiC HOYA type N2 face « croissance »

La figure III.10 représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de W pour des cristaux issus de la plaquette de type N2 : un cristal non poli (N2), un cristal poli « finition » (N2F) et un cristal poli « optique » (N2O).

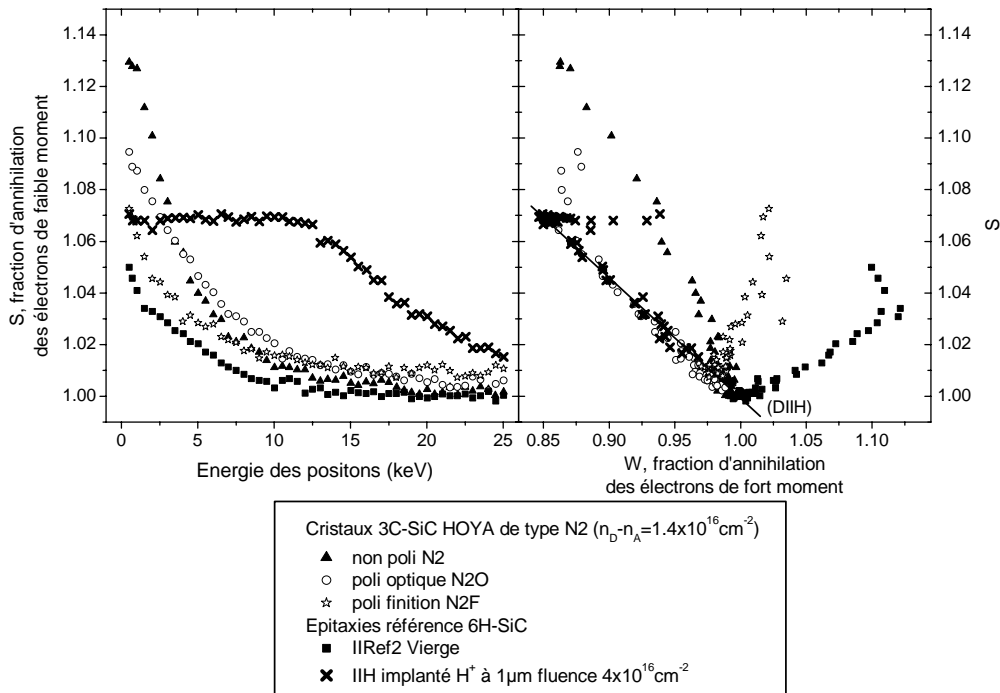


Figure III.10 : évolution de la fraction d'annihilation de faible moment S en fonction de l'énergie des positons et de S en fonction de W pour la face croissance des cristaux 3C-SiC N2 (non poli), N2F (poli « finition ») et N2O (poli « optique »)

Pour le cristal non poli N2, S diminue entre 0.5keV ( $S_{0.5keV}=1.13$ ) et 20keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25keV}=1.002$ ). W augmente rapidement entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=0.86$ ) et 10 keV puis se stabilise jusqu'à 25keV ( $W_{25keV}=0.99$ ).

Pour le cristal poli « finition » N2F, S diminue entre 0.5keV ( $S_{0.5keV}=1.073$ ) et 16keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25keV}=1.008$ ). W augmente très légèrement entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=1.015$ ) et 2keV ( $W_{2keV}=1.03$ ), diminue jusqu'à 10keV, puis se stabilise jusqu'à 25keV ( $W_{25keV}=0.98$ ).

Pour le cristal poli « optique » N2O, S diminue lentement entre 0.5keV ( $S_{0.5keV}=1.095$ ) et 16keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25keV}=1.004$ ). W diminue légèrement entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=0.88$ ) et 3keV ( $W_{3keV}=0.86$ ), augmente lentement jusqu'à 20keV, puis se stabilise jusqu'à 25keV ( $W_{25keV}=0.98$ ).

La courbe  $S=f(W)$  est constituée de deux segments de droite pour les trois cristaux. Pour le cristal non poli N2 ces deux segments sont de pentes négatives. La pente du premier segment, qui correspond aux mesures à basse énergie ( $E < 3$  keV) est plus faible que celle du deuxième qui correspond aux mesures à plus haute énergie ( $E > 3$  keV). Dans le cas du cristal poli « finition » N2F, le premier segment de droite ( $E < 3$  keV) est quasiment vertical, alors que le deuxième ( $E > 3$  keV) est de pente positive. Enfin, pour le cristal poli « optique » N2O, le premier segment ( $E < 3$  keV) est de pente positive et le deuxième ( $E > 3$  keV) est de pente négative.

III.3.c.3 Elargissement Doppler dans les cristaux 3C-SiC HOYA type N+1 face « croissance »

La figure III.11 représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de W pour deux cristaux issus de la plaquette de type N<sup>+</sup>1 : un cristal non poli (N<sup>+</sup>1) et un cristal poli « finition » (N<sup>+</sup>1F).

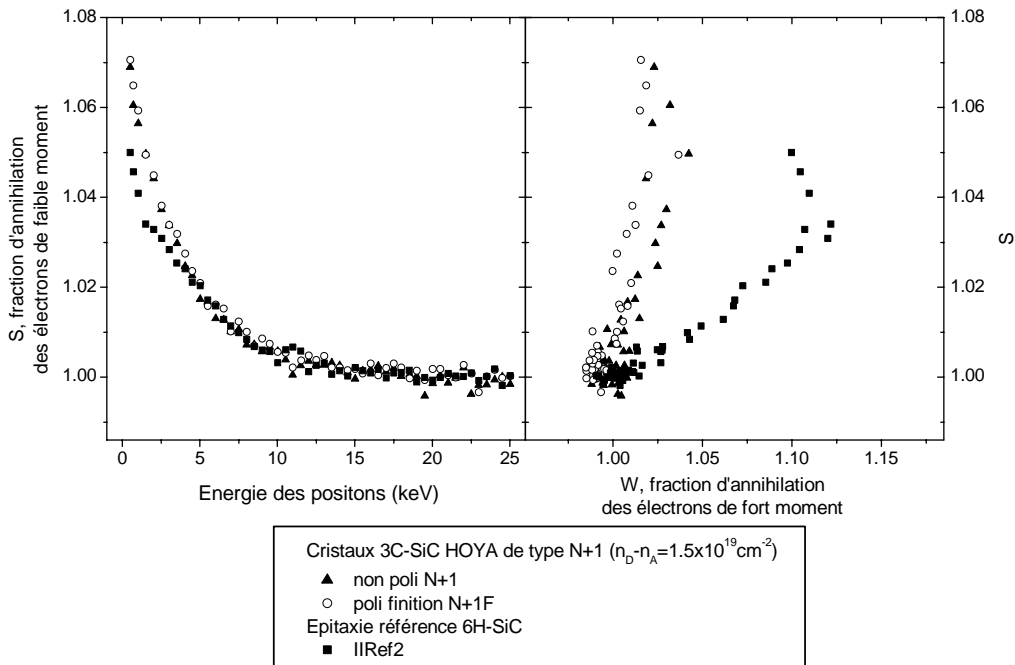


Figure III.11 : évolution de la fraction d'annihilation de faible moment S en fonction de l'énergie des positons et de S en fonction de W pour la face croissance les cristaux 3C-SiC N<sup>+</sup>1 (non poli) et N<sup>+</sup>1F (poli « finition »)

Pour le cristal non poli N+1, S diminue entre 0.5keV ( $S_{0.5keV}=1.07$ ) et 16keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25keV}=1$ ). W augmente légèrement entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=1.02$ ) et 2keV ( $W_{2keV}=1.04$ ), diminue jusqu'à 10keV et se stabilise jusqu'à 25keV ( $W_{25keV}=1$ ).

Pour le cristal poli « finition » N+1F, S diminue entre 0.5keV ( $S_{0.5keV}=1.07$ ) et 16keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25keV}=1$ ). W augmente légèrement entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=1.025$ ) et 2keV ( $W_{2keV}=1.035$ ), diminue jusqu'à 10keV et se stabilise jusqu'à 25keV ( $W_{25keV}=0.99$ ).

Pour les deux cristaux poli et non poli, la courbe  $S=f(W)$  est constituée de deux segments de droite : le premier qui correspond aux mesures à basse énergie ( $E < 2keV$ ) est de pente négative, alors que le deuxième qui correspond aux mesures à plus hautes énergies ( $E > 2keV$ ) est de pente positive.

### III.3.c.4 Elargissement Doppler dans les cristaux 3C-SiC HOYA type N1, N2 et N+1 face « substrat »

La figure III.12 représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de W pour la face « substrat », polie finition, des cristaux 3C-SiC HOYA de type N1, N2 et N+1.

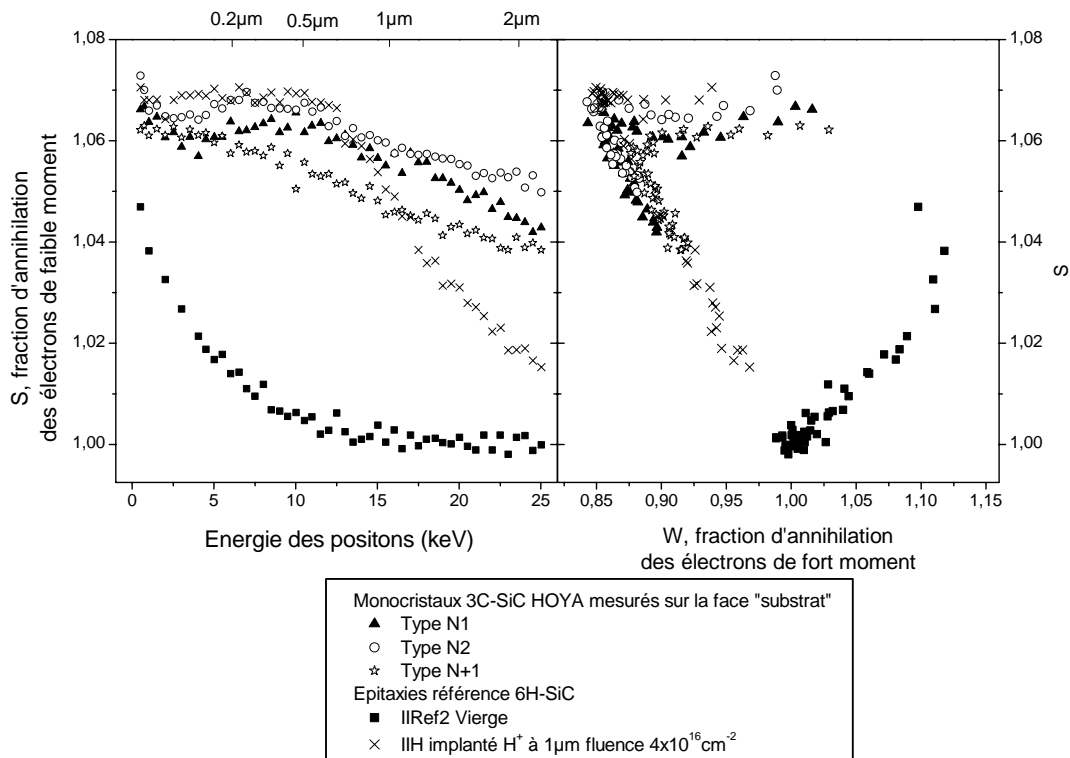


Figure III.12 : évolution de la fraction d'annihilation de faible moment S en fonction de l'énergie des positons et de S en fonction de W pour la face « substrat » polie finition des cristaux 3C-SiC HOYA de type N1, N2 et N+1

Pour le cristal N1, S est quasiment stable entre 0.5keV et 12keV ( $S=1.067$ ), puis diminue jusqu'à 25keV ( $S_{25keV}=1.042$ ). W diminue entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=1.02$ ) et 10keV ( $W_{10keV}=0.85$ ) puis augmente jusqu'à 25keV ( $W_{25keV}=0.90$ ).

Pour le cristal N2, S est quasiment stable entre 0.5keV et 12keV ( $S=1.068$ ), puis diminue jusqu'à 25keV ( $S_{25keV}=1.05$ ). W diminue entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=0.985$ ) et 10keV ( $W_{10keV}=0.85$ ) puis augmente jusqu'à 25 keV ( $W_{25keV}=0.88$ ).

Pour le cristal N+1, S est quasiment stable entre 0.5keV et 6keV ( $S=1.062$ ), puis diminue jusqu'à 25keV ( $S_{25keV}=1.04$ ). W diminue entre 0.5keV ( $W_{0.5keV}=1.03$ ) et 10keV ( $W_{10keV}=0.88$ ) puis augmente jusqu'à 25keV ( $W_{25keV}=0.92$ ).

La courbe  $S=f(W)$  est constituée de deux segments de droite pour les trois cristaux. Le premier segment, qui correspond aux mesures à basse énergie ( $E<10keV$ ), est horizontal, alors que la pente du deuxième qui correspond aux mesures aux plus hautes énergies ( $E>10keV$ ) est négative. Les deux segments sont quasiment superposés aux segments observés dans l'épitaxie référence 6H-SiC IIIH, implantée à  $1\mu m$  avec des protons à la fluence  $4 \times 10^{16} cm^{-2}$ . Contrairement aux mesures précédentes, aucun amas de points n'est observé sur la représentation  $S(W)$ .

### III.3.c.5 Caractéristiques d'annihilation déterminées par analyse Vepfit pour la « face croissance » polie finition des monocristaux 3C-SiC HOYA

Le programme Vepfit [5] associé à un modèle prenant en compte une seule couche homogène permet d'ajuster correctement les courbes théoriques aux courbes expérimentales pour les différents cristaux HOYA **polis finition**. L'ajustement a été réalisé à partir de 2.5keV pour s'affranchir de la forte influence du positronium à basse énergie (voir chapitre II). Les valeurs des fractions d'annihilations S et W et de la longueur de diffusion effective des positons  $L^+$  sont reportées dans le tableau III.7. Ces caractéristiques sont identiques dans les différents cristaux HOYA de type N1 polis finition (N1F1, N1F2 et N1F3). Il en va de même pour les différents cristaux HOYA de type N+1 polis finition (N+1F1 et N+1F2).

Matériaux	$S_{Vepfit}$	$S_{Vepfit}/S_{Ref}$	$W_{Vepfit}$	$W_{Vepfit}/W_{Ref}$	$L^+$ (nm)
HOYA N1F1-2-3	0.4052	1.003	0.04987	0.997	195±6
HOYA N2F	0.4102	1.0153	0.04864	0.9725	114±4
HOYA N+1F1-2	0.4044	1.001	0.04972	0.994	145±4
IIRef2	0.4040	1	0.05002	1	206±5

*Tableau III.7 : Fractions d'annihilations des électrons de faible moment S et de fort moment W et longueur de diffusion effective des positons  $L^+$  déterminées par le programme Vepfit pour les mesures sur la face croissance des monocristaux 3C-SiC HOYA et l'épitaxie référence IIRef2*

### III.3.d Temps de vie des positons rapides dans les monocristaux 3C-SiC massifs type n HOYA

Le temps de vie des positons en fonction de la température de mesure a été étudié pour les monocristaux massifs 3C-SiC HOYA de type N1F ( $n_D-n_A=8.5 \times 10^{15} cm^{-3}$ ), N2F ( $n_D-n_A=1.4 \times 10^{16} cm^{-2}$ ) et N+1F2 ( $n_D-n_A=1.5 \times 10^{19} cm^{-2}$ ). Ces mesures ont été réalisées à l'aide du système équipé d'un porte-échantillon régulé en température du CERI qui utilise un cryocooler à hélium pour refroidir l'échantillon. Une source radioactive de  $^{22}Na$  qui émet des positons rapides

est placée entre deux empilements de deux cristaux. Le nombre d'échantillons est doublé pour que la majorité des positons émis s'annihilent dans les cristaux 3C-SiC, qui sont en effet peu épais (de 150 $\mu\text{m}$  à 178 $\mu\text{m}$ ). Les spectres de temps de vie ont été enregistrés entre 15K et 295K avec un pas de 15K.

### III.3.d.1 Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC HOYA type N1F

La décomposition des spectres de temps de vie mesurés dans les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N1F ( $n_D - n_A = 8.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ) donne deux composantes, quelle que soit la température de mesure. Les évolutions du temps de vie moyen des positons, des temps de vie court  $\tau_1$  et long  $\tau_2$  et de l'intensité relative  $I_2$  en fonction de la température sont représentées sur la figure III.13 :

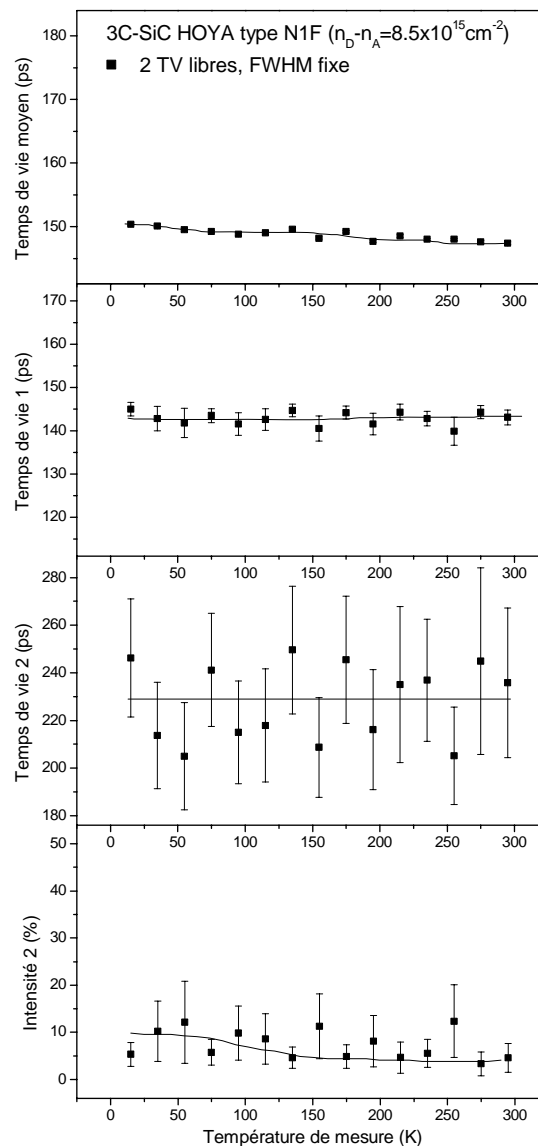


Figure III.13 : évolution du temps de vie moyen des positons, des temps de vie court  $\tau_1$  et long  $\tau_2$  et de l'intensité relative  $I_2$  en fonction de la température pour les cristaux 3C-SiC HOYA de type N1F

On observe tout d'abord que le **temps de vie moyen**  $\tau_{\text{moy}}$  varie très légèrement avec la température de mesure. A 15K  $\tau_{\text{moy}}=150\text{ps}$ , puis il diminue régulièrement jusqu'à 295K pour atteindre la valeur de 147ps.

La **décomposition des spectres de temps de vie** donne deux composantes quelle que soit la température de mesure. Les composantes  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont quasiment constantes sur l'ensemble du domaine de température, respectivement autour de  $143\pm 3\text{ps}$  et de  $228\pm 8\text{ps}$ . L'intensité  $I_2$  relative à la composante longue  $\tau_2$  semble diminuer légèrement, de 9% à 6% entre 15K et 295K.

### III.3.d.2 Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC HOYA type N2F

La décomposition des spectres de temps de vie mesurés dans les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N2F ( $n_D-n_A=1.4\times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ ) donne deux composantes, quelle que soit la température de mesure. Les évolutions du temps de vie moyen des positons, des temps de vie court  $\tau_1$  et long  $\tau_2$  et de l'intensité relative  $I_2$  en fonction de la température sont représentées sur la figure III.14 :

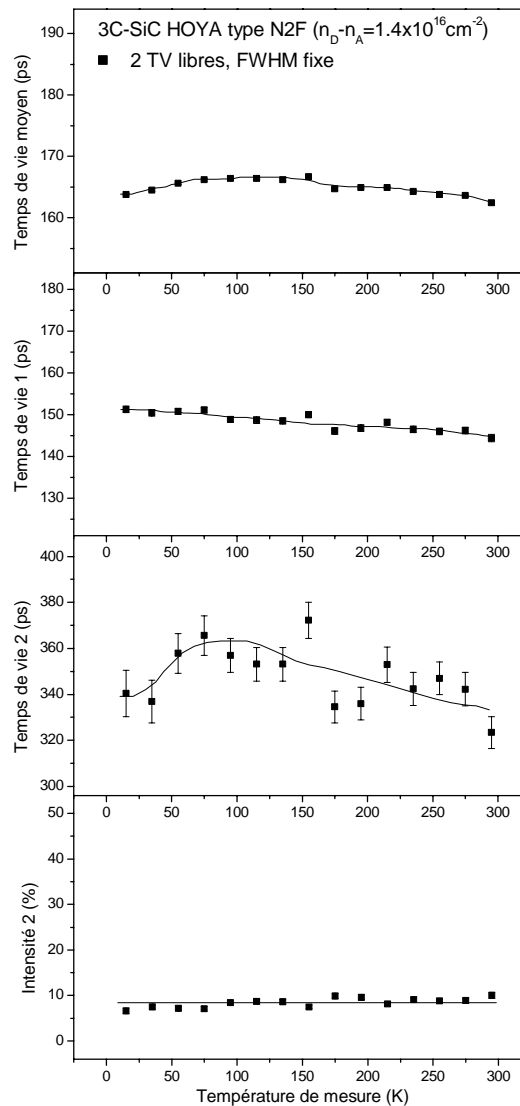


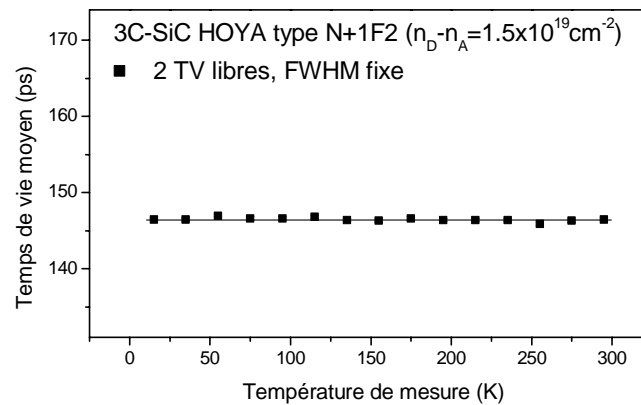
Figure III.14 : évolution du temps de vie moyen des positons, des temps de vie court  $\tau_1$  et long  $\tau_2$  et de l'intensité relative  $I_2$  en fonction de la température pour les cristaux 3C-SiC HOYA de type N2F

On observe tout d'abord que **le temps de vie moyen**  $\tau_{\text{moy}}$  augmente légèrement de 164ps à 166ps entre 15K et 95K puis diminue jusqu'à 295K pour atteindre la valeur de  $162\pm 3\text{ps}$ .

La **décomposition des spectres de temps de vie** donne deux composantes quelle que soit la température de mesure. La composante  $\tau_1$  diminue légèrement de 151ps à 144ps entre 15K et 295K. La composante longue de temps de vie  $\tau_2$  augmente de 340ps à 365ps entre 15K et 75K puis diminue jusqu'à 295K pour atteindre la valeur de 335ps. L'intensité  $I_2$  de cette composante longue  $\tau_2$  est quasi-invariante autour de 8%.

### III.3.d.3 Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC HOYA type N+1F2

L'évolution du temps de vie moyen des positons en fonction de la température dans les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N+1F2 ( $n_D - n_A = 1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-2}$ ) est représentée sur la figure III.15 :



*Figure III.15 : évolution du temps de vie moyen des positons en fonction de la température pour les cristaux 3C-SiC HOYA de type N+1F2*

On observe tout d'abord que **le temps de vie moyen**  $\tau_{\text{moy}}$  reste constant quelle que soit la température de mesure. Sa valeur est de  $146\pm 1\text{ps}$ .

Du fait de la faible différence entre le temps de vie moyen mesuré et le temps de vie court qui est proche de 143ps, la **décomposition des spectres de temps de vie** en deux composantes n'a été possible que pour certaines températures. Lorsque deux composantes de temps de vie sont extraites des spectres de temps de vie mesurés en fonction de la température, la composante  $\tau_1$  est presque constante et a pour valeur  $142\pm 2\text{ps}$ . L'incertitude sur la mesure de la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  est grande, les valeurs mesurées sont proches de 210ps, avec une intensité relative  $I_2$  de l'ordre de 5%.

### III.3.e **Défauts lacunaires détectés dans le volume des monocristaux 3C-SiC HOYA**

Les résultats d'élargissement Doppler (positons lents) et de temps de vie des positons rapides montrent que les caractéristiques d'annihilation dans les cristaux sont différentes selon leur type



(N1, N2 ou N+1). De même la distribution des défauts lacunaires détectés dépend de la zone sondée dans les cristaux. Nous discuterons donc successivement des défauts lacunaires présents dans le volume des cristaux (positons rapides), de l'influence de la face mesurée (« croissance » ou « substrat ») et de l'influence du polissage sur les défauts lacunaires détectés près de la surface des cristaux.

### III.3.e.1 Etude en volume de la qualité des différents monocristaux 3C-SiC HOYA

Pour les trois types de monocristaux 3C-SiC HOYA, les mesures de temps de vie des positons rapides (figures III.13, III.14 et III.15) donnent un temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$  plus long que les temps de vie dans le réseau 6H-SiC, qui est de 140ps, quelle que soit la température de mesure. Cela indique que **les trois types de cristaux contiennent des défauts lacunaires**.

Si la décomposition en deux composantes de temps de vie des spectres enregistrés en fonction de la température pour les cristaux de type N+1 s'est révélée très difficile du fait du faible écart entre le temps de vie moyen mesuré et le temps de vie du réseau, elle a été possible pour les cristaux type N1 et N2. Dans ces deux types de cristaux, les valeurs de la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  sont quasiment indépendantes de la température, et différentes d'un cristal à l'autre. Les valeurs sont proches de 230ps pour N1 et de 350ps pour N2. Aux températures pour lesquelles le programme d'analyse parvient à décomposer les spectres des cristaux N+1, le temps de vie long  $\tau_2$  est de l'ordre de 210ps. Ces résultats indiquent que **les distributions des défauts lacunaires sont différentes pour les trois types de cristaux**.

Pour les trois types de cristaux, le modèle à seul piège (voir annexe B page 224) est exclu car les valeurs de  $\tau_{\text{mod}}$  sont supérieures au temps de vie du réseau SiC. La différence entre  $\tau_{\text{mod}}$  et  $\tau_L$  est respectivement de 6ps pour les cristaux N+1, de 7ps pour les cristaux N1 et de 15ps pour les cristaux N2. Les valeurs du temps de vie court  $\tau_1$  mesurées pour le cristal N2 sont proches de 148ps, donc sensiblement supérieures au temps de vie du réseau SiC (140ps). Pour le cristal N2, le temps de vie court  $\tau_1$  est donc probablement caractéristique du réseau et d'un défaut lacunaire de temps de vie relativement faible. Par comparaison avec des études menées précédemment au laboratoire sur des échantillons 6H-SiC irradiés ou implantés avec des protons, nous pouvons déduire des valeurs de  $\tau_2$  que les cristaux de type N1 contiennent des défauts lacunaires de taille supérieure ou égale à la bilacune  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  ( $\tau_{\text{exp}}=226\text{ps}$ , [2]) et que les cristaux de type N2 contiennent des défauts lacunaires de taille supérieure ou égale à l'hexalacune  $(V_{\text{Si}}-V_{\text{C}})_3$  ( $\tau_{\text{exp}}=280\text{ps}$ , [10]). Les concentrations de ces défauts semblent faibles car leurs intensités relatives sont proches de 7% pour les cristaux de type N1 et N2. Enfin l'absence de variation du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$  et des intensités des deux composantes de temps de vie en fonction de la température indique a priori un piégeage négligeable dans des défauts de type « ions négatifs ». De même les longueurs de diffusion effectives  $L^+$  des positons déterminées à l'aide du programme Vepfit (tableau III.7) sont comprises entre 114 et 195nm et sont donc beaucoup plus longues que celles qui sont déterminées dans les cristaux 6H-SiC LETI et CREE (48 et 67nm, tableau III.4)

qui contiennent des ions négatifs. Ces valeurs de  $L^+$  mesurées dans les cristaux 3C-SiC sont proches de la valeur déterminée dans l'épitaxie référence 6H-SiC dont les caractéristiques sont celles du réseau SiC. **Les cristaux HOYA ne contiennent donc pas une concentration importante d'« ions négatifs ».**

### III.3.e.2 Influence de la face (« croissance » ou « substrat ») sur la distribution des défauts lacunaires détectés près de la surface dans les cristaux non polis N1, N2 et N+1

Les mesures d'élargissement Doppler réalisées sur la **face « croissance »** pour les trois types de cristaux non polis N1 (figure III.9), N2 (figure III.10) et N+1 (figure III.11) montrent que dans le « volume » des cristaux ( $E > 15\text{keV}$ ), les valeurs des fractions d'annihilation de faible moment  $S$  et de fort moment  $W$  tendent respectivement vers les valeurs  $S_{\text{ref}}$  et  $W_{\text{ref}}$ , qui sont caractéristiques du réseau SiC. Près de la surface ( $E < 15\text{keV}$ ), les caractéristiques  $S(E)$  et  $W(E)$  diffèrent des valeurs mesurées pour l'épitaxie référence IIRef2. Pour les trois cristaux, les valeurs de  $S$  diminuent lorsque l'énergie augmente de  $0.5\text{keV}$  à  $15\text{keV}$  mais  $S_{\text{N2}}(E) > S_{\text{N1}}(E) > S_{\text{N+1}}(E) > S_{\text{ref}}$ . Les valeurs de  $W$  augmentent avec l'énergie pour les cristaux de type N1 et N2, alors qu'elles restent constantes pour le cristal de type N+1 et dans la gamme d'énergie  $0.5\text{-}15\text{keV}$   $W_{\text{N2}}(E) < W_{\text{N1}}(E) < W_{\text{N+1}}(E) < W_{\text{ref}}$ . Cela indique que les cristaux contiennent plus de défauts près de la surface que dans le volume. De plus, les positons détectent moins de défauts lacunaires (ou des défauts lacunaires de taille inférieure) dans le cristal de type N+1 que dans les cristaux de type N1 et N2.

Pour les trois types de cristaux, les valeurs des fractions d'annihilation de faible moment  $S$  et de fort moment  $W$  varient en fonction de l'énergie des positons, même pour des énergies proches de  $25\text{keV}$ . De même, il n'existe pas d'amas de points sur les représentations  $S(W)$ . Cela indique que **les faces « substrat »** ne sont pas homogènes en fonction de la profondeur. Sur la courbe  $S(W)$  (figure III.12), deux segments de droite sont observés pour les trois types de cristaux. Les seconds segments correspondant aux points  $(S, W)$  mesurés pour les hautes énergies ( $> 7\text{-}12\text{keV}$  en fonction du type de cristal) sont superposés pour les trois types de cristaux et l'épitaxie référence implantée avec des protons IIIH. Cela indique que dans les cristaux N1, N2 and N+1 face substrat, les positons sont piégés dans le même type de défauts que dans IIIH, soit dans des défauts lacunaires de taille supérieure à la bilacune  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  [3].

Pour les trois types de cristaux 3C-SiC HOYA, et quelle que soit l'énergie des positons, les mesures d'élargissement Doppler sont telles que  $S(\text{face « croissance »}) < S(\text{face « substrat »})$  et  $W(\text{face « croissance »}) > W(\text{face « substrat »})$ . On peut dès lors conclure que **la face « substrat » contient beaucoup plus de défauts lacunaires que la face « croissance ».**

### III.3.e.3 Effet du polissage sur la face croissance des différents types de monocristaux 3C-SiC HOYA

#### III.3.e.3.i Effet du polissage sur la face croissance des cristaux 3C-SiC de type N1

On observe des différences sur les comportements de  $S$  et  $W$  en fonction de l'énergie des positons entre le cristal non poli N1 et les cristaux polis « finition » N1F1 et N1F2 mesurés sur la

face croissance (figure III.9). Pour chaque cristal, on distinguera les caractéristiques d'annihilation observées dans le volume de celles obtenues près de la surface.

### ***En volume (2 μm)***

A partir de 16keV, les courbes  $S=f(\text{énergie})$  et  $W=f(\text{énergie})$  se superposent pour les différents cristaux 3C-SiC non polis ou polis « Finition » (N1, N1F1 et N1F2) ainsi que pour la référence 6H-SiC (IIRef2) dont les caractéristiques S et W en volume sont considérées comme égales à celles du réseau SiC. Cela se traduit sur le graphe  $S=f(W)$  par un agglomérat de points ( $S/S_{\text{ref}}=1$ ,  $W/W_{\text{ref}}=1$ ). Cela indique que le polissage n'a pas modifié les valeurs de S et de W en profondeur. Tous les cristaux présentent des caractéristiques d'annihilation très proches des valeurs du réseau suggérant que le polissage n'a pas introduit de défauts détectables par les positons en volume (profondeur d'environ 2μm).

### ***Près de la surface***

Contrairement aux hautes énergies incidentes des positons, les valeurs de S et W sont différentes aux basses énergies ( $E < 9\text{keV}$ ) pour la face croissance des cristaux N1, N1F1 et N1F2. Dans tout le domaine d'énergies incidentes des positons comprises entre 0.5 et 9keV, les mesures donnent :

$$S_{N1} > S_{N1F1} > S_{N1F2}$$
$$\text{et } W_{N1} < W_{N1F1} < W_{N1F2}$$

Cela indique que sous la surface la distribution des états d'annihilation évolue après polissage. Dans le cristal non poli N1, différents états d'annihilation sont sondés par les positons près de la surface, les fortes valeurs de S et W -comparées à celles du réseau SiC- mesurées autour de 1keV ainsi que les pentes négatives des segments de droite  $S=f(W)$  suggèrent que des défauts lacunaires sont détectés sous la surface. Notons que la forte rugosité (supérieure au micron) du cristal non poli N1 gêne la détermination de la nature des défauts détectés.

Après polissage « finition », les fractions S et W mesurées pour des positons de basse énergie se rapprochent des valeurs mesurées dans l'épitaxie référence IIref2. Dans le cristal poli « finition » N1F1,  $S(E)$  est inférieur à  $S(E)$  mesuré dans le cristal non poli N1, et respectivement  $W(E)$  est supérieur à  $W(E)$  mesuré dans N1. De plus, sur la courbe  $S=f(W)$ , les deux segments de droite ont des pentes négatives pour le cristal non poli N1 alors que le deuxième segment ( $E > 3\text{keV}$ ) est de pente positive pour N1F1. Ces deux points suggèrent que les positons détectent moins de défauts lacunaires près de la surface après polissage finition. Cet effet est accentué dans le cristal poli N1F2 (et N1F3 non représenté). Cela suggère que la qualité du polissage est meilleure pour les cristaux N1F2 et N1F3 que pour le cristal N1F1.

Une explication des différences observées entre N1F1 et N1F2 peut être la difficulté à polir des échantillons de grande taille de manière optimale. En effet N1F1 provient d'un polissage réalisé sur un rectangle de  $(13*72)\text{mm}^2$  bien plus grand que le cristal N1F2 qui a été poli après découpe aux dimensions de  $(7.5*7)\text{mm}^2$  et que N1F3 qui a également été poli après découpe aux dimensions de  $(6*10)\text{mm}^2$ . De plus, il faut noter que le cristal N1F1 vient d'une plaquette qui

était légèrement bombée, ce qui peut générer une augmentation des contraintes mécaniques durant le polissage.

### **Conclusion**

Les cristaux de type N1 polis « finition » présentent moins de défauts près de la surface (face croissance) que les cristaux non polis, et les caractéristiques d'annihilation en profondeur n'ont pas été modifiées par le polissage.

#### III.3.e.3.ii Effet du polissage sur la face croissance des cristaux 3C-SiC de type N2

On observe des différences importantes sur les comportements de S et W en fonction de l'énergie entre le cristal non poli N2, le cristal poli « finition » N2F et le cristal poli optique N2O mesurés sur la face croissance (figure III.10). Pour chaque cristal, on distinguera les caractéristiques d'annihilation observées dans le volume de celles obtenues près de la surface.

#### **En volume (2 μm)**

A partir de 20keV, les courbes  $S=f(\text{énergie})$  et  $W=f(\text{énergie})$  se superposent pour le cristal non poli N2 et la référence 6H-SiC (IIRef2) dont les caractéristiques S et W en volume sont considérées comme égales à celles du réseau SiC. Par contre, à ces énergies, les caractéristiques S et W sont différentes pour les cristaux poli « finition » N2F et poli « optique » N2O. En effet, dans le domaine d'énergies incidentes des positons comprises entre 20 et 25 keV, les mesures donnent :

$$S_{N2F} > S_{N2O} > S_{N2}$$
$$\text{et } W_{N2F} < W_{N2O} < W_{N2}$$

Cela suggère que le polissage a modifié les valeurs de S et de W en profondeur, et que des défauts lacunaires sont détectés dans le volume (profondeur d'environ 2μm) du cristal poli « finition » N2F (et dans une moindre mesure dans le cristal poli « optique » N2O) après polissage, alors qu'ils ne l'étaient pas avant polissage.

De la même façon que pour le cristal N1F1, on peut évoquer la difficulté à polir des échantillons de grande taille de manière optimale. En effet, les dimensions des cristaux poli « finition » N2F et poli « optique » N2O étaient respectivement de (9\*57.5)mm<sup>2</sup> et (6.5\*56) mm<sup>2</sup>.

Pour les hautes énergies incidentes des positons, les valeurs de S (resp. W) mesurées à 295K dans le cristal poli finition N2F sont supérieures (resp. inférieures) à celles qui sont mesurées dans les cristaux N1F et N+1F. Cette différence est en accord avec les valeurs des temps de vie moyens des positons à 295K, qui sont respectivement de 163ps, 150ps et 146ps dans les cristaux N2, N1 et N+1. De même la longueur de diffusion effective des positons est plus faible pour les cristaux polis finition N2F ( $L^+=114\text{nm}$ ) que pour les cristaux N1F et N+1F ( $L^+=195\text{nm}$  et  $145\text{nm}$ ), confirmant que la concentration de pièges pour les positons y est supérieure.

***Près de la surface***

Les valeurs de S et W sont très différentes aux basses énergies ( $E < 12\text{keV}$ ) pour les différents cristaux. Dans le domaine d'énergies incidentes des positons comprises entre 0.5 et 4keV, les mesures donnent :

$$S_{N_2} > S_{N_{2O}} > S_{N_{2F}}$$

$$\text{et } W_{N_{2O}} < W_{N_2} < W_{N_{2F}}$$

Cela indique que sous la surface la distribution des états d'annihilation évolue après polissage. Dans le cristal non poli N2, différents états d'annihilation sont sondés par les positons près de la surface, la forte valeur de S et la faible valeur de W -comparées à celles du réseau SiC- mesurées autour de 1keV ainsi que les pentes négatives des segments de droite  $S=f(W)$  suggèrent que des défauts lacunaires sont détectés sous la surface. Notons que la forte rugosité (supérieure au micron) du cristal non poli N2 gêne la détermination de la nature des défauts détectés.

De même, après polissage « optique », la valeur de S est élevée et la valeur de W est faible (par rapport au réseau SiC) lorsque l'énergie des positons est inférieure à 12keV. Le polissage optique ne semble donc pas avoir éliminé les défauts lacunaires sous la surface. De plus, les comportements de S et W dans le domaine d'énergies incidentes des positons comprises entre 4 et 12keV suggèrent que l'épaisseur de la zone qui contient des défauts lacunaires est plus grande pour le cristal poli « optique » N2O que pour le cristal non poli N2. En effet, dans cette gamme d'énergie, les mesures donnent :

$$S_{N_{2O}} > S_{N_2}$$

$$\text{et } W_{N_{2O}} < W_{N_2}$$

Les pentes de droite  $R_{N_{2O}}$  et  $R_{N_2}$  observées sur la représentation  $S(W)$  respectivement pour le cristal poli « optique » N2O et pour le cristal non poli N2 sont différentes :  $R_{N_2} > R_{N_{2O}}$ . Deux hypothèses peuvent expliquer cela. Soit la nature des défauts lacunaires détectée est différente pour les cristaux N2O et N2, soit c'est un effet de la rugosité qui est observé pour N2. La rugosité peut en effet augmenter la fraction des positons qui peuvent revenir vers la surface, et modifier ainsi les caractéristiques S et W mesurées.

La comparaison avec un échantillon 6H-SiC de référence (IIH) permet en outre de déterminer la nature des défauts lacunaires observés pour le cristal poli « optique » N2O. En effet, les deuxièmes segments de droite ( $E < 3\text{keV}$  pour N2O) sur la courbe  $S=f(W)$  se superposent exactement (droite DIIH sur la figure III.10) pour le cristal N2O et la référence IIH. Cela suggère que le cristal poli « optique » N2O contient le même type de défauts que IIH, à savoir des défauts lacunaires de taille supérieure ou égale à la bilacune  $V_{Si}-V_C$  [3].

Après polissage « Finition », les fractions S et W mesurées pour des positons de basse énergie se rapprochent des valeurs mesurées dans l'épitaixie référence IIref2. Dans le cristal poli « finition » N2F, S(E) est inférieur à S(E) mesuré dans le cristal non poli N2, et respectivement W(E) est supérieur à W(E) mesuré dans N2. De plus, sur la courbe  $S=f(W)$ , les deux segments de droite ont des pentes négatives pour N2 alors que le deuxième segment est de pente positive pour N2F. Ces deux points suggèrent que les positons détectent moins de défauts lacunaires, et donc que l'état de surface du cristal N2 a cette fois-ci été amélioré par le polissage.

### **Conclusion**

Comme pour le cristal N1, les cristaux de type N2 polis « finition » présentent moins de défauts près de la surface (face croissance). Néanmoins le cristal N2F semble avoir été légèrement endommagé en profondeur par le polissage. Le polissage « optique » a quant à lui créé des défauts sur une épaisseur plus grande que celle des défauts détectés avant polissage.

#### *III.3.e.3.iii Effet du polissage sur la face croissance des cristaux 3C-SiC de type N<sup>±</sup>1*

On n'observe que peu de différences sur les comportements de S et W en fonction de l'énergie entre le cristal non poli N+1 et le cristal poli « finition » N+1F mesurés sur la face croissance (figure III.11). Donc le polissage n'a pas endommagé la surface de l'échantillon. Les caractéristiques d'annihilation en profondeur n'ont pas non plus été modifiées par le polissage. Il convient de préciser que l'état de surface avant polissage était déjà très correct, ce qui explique que le polissage « finition » ne l'ait pas amélioré quant à la distribution des défauts lacunaires détectée.

## **III.4 Conclusion du chapitre**

La spectroscopie d'annihilation de positons nous a permis d'étudier les défauts lacunaires près de la surface et dans le volume de monocristaux 6H-SiC LETI élaborés par la méthode de Lely modifiée et de monocristaux 3C-SiC HOYA élaborés par CVD sur substrat silicium.

Dans les monocristaux 6H-SiC LETI, les mesures d'annihilation de positons ont montré que l'état de surface des cristaux 6H-SiC polis « epi-ready » est reproductible, meilleur que celui du cristal poli « optique » mais légèrement moins bon que celui de l'épitaixie référence. Ces mesures ont également montré qu'il y a dans les cristaux des pièges négatifs qui modifient les valeurs de S et W dans le volume (S augmente et W diminue) et diminuent la longueur de diffusion effective des positons. La qualité des cristaux semble néanmoins intéressante et convient pour nos études. Des mesures en positons rapides, qui permettent de séparer les différents pièges, ont confirmé la détection d'une forte concentration d'accepteurs de type ions négatifs qui dominent le piégeage des positons aux basses températures de mesure. Ces ions négatifs peuvent être des impuretés acceptrices ou des antisites.

Dans les monocristaux 3C-SiC, le temps de vie des positons mesuré avec une source de <sup>22</sup>Na révèle la présence de défauts lacunaires en volume. La distribution et la nature de ces défauts

dépend du type de cristal, ce qui se traduit par des variations de la composante longue de temps de vie qui est de 210ps dans le cristal de type N+1, de 230ps dans le cristal N1 et de 350ps dans le cristal N2. L'absence de variation du temps de vie moyen, des composantes de temps de vie et de leurs intensités relatives en fonction de la température de mesure indique pas a priori un piégeage négligeable dans des défauts accepteurs de type « ions négatifs ». L'absence d'une forte concentration d'« ions négatifs » est confirmée par la forte longueur de diffusion effective des positons déterminée dans ces cristaux. L'utilisation du faisceau de positons lents nous a permis de montrer que les faces « substrat » des trois types de cristaux contiennent une forte concentration de défauts lacunaires, à cause du désaccord de maille entre le substrat silicium et la couche SiC. Sur la face « croissance », de bonne qualité au sens des positons, la distribution des défauts lacunaires dépend du type de cristaux. L'étude de l'effet du polissage réalisé par la société Novasic a clairement démontré qu'un polissage de type mécano-chimique permet d'éliminer une grande partie des défauts lacunaires près de la surface, tandis qu'un polissage de type mécanique augmente la concentration de ces défauts.

Pour conclure, la qualité des cristaux 6H-SiC LETI et 3C-SiC HOYA semble globalement bonne et convient pour nos études.

### **III.5 Références bibliographiques du chapitre III**

1. Thèse de Laurent Henry, Université d'Orléans, 2002.
2. Henry, L., Barthe, M.F., Corbel, C., Desgardin, P., Blondiaux, G., Arpiainen, S., and Liskay, L. *Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics*. 15 March 2003; 67(11): 115210-1-10.
3. Barthe, M.F., Henry, L., Corbel, C., Blondiaux, G., Saarinen, K., Hautajarvi, P., Hugonnard, E., Di-Cioccio, L., Letertre, F., and Ghyselen, B. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 Dec. 2000; 62(24): 16638-44.
4. Woodbury, H. and Ludwig, G. *Physical Review* 121, p.1083 (1961).
5. Van-Veen, A., Schut, H., de-Vries, J., Hakvoort, R.A., and Ijpma, M.R. *AIP-Conference-Proceedings*. 1991; (218): 171-96.
6. Brauer, G., Anwand, W., Nicht, E.M., Coleman, P.G., Wagner, N., Wirth, H., and Skorupa, W. *Applied-Surface-Science*. May 1997; 116: 19-22.
7. Polity, A., Huth, S., and Lausmann, M. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 April 1999; 59(16): 10603-6.
8. Dannefaer, S., Craigen, D., and Kerr, D. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 Jan. 1995; 51(3): 1928-30.
9. Anwand, W., Brauer, G., Skorupa, W., and Kuriplach, J. *Materials-Science-Forum* (2004) v. 445-446 p. 36-38.
10. Britton, D.T., Barthe, M.F., Corbel, C., Hempel, A., Henry, L., Desgardin, P., Bauer-Kugelmann, W., Kogel, G., Sperr, P., and Triftshauser, W. *Applied-Physics-Letters*. 26 Feb. 2001; 78(9): 1234-6.

## **CHAPITRE IV : DEFAUTS PONCTUELS INDUITS PAR IRRADIATION AVEC DES ELECTRONS DANS DES MONOCRISTAUX MASSIFS 3C- ET 6H-SiC**

---

*L'irradiation avec des électrons de basse énergie est supposée créer les défauts les plus « simples » dans SiC. Trois énergies d'irradiation (190keV, 330keV et 880keV) ont été utilisées pour tenter d'obtenir notamment des renseignements concernant l'énergie de seuil de déplacement du silicium dans SiC. L'énergie minimale d'un faisceau d'électrons qui permet de déplacer les atomes de silicium dans 6H-SiC fait actuellement l'objet d'un débat. En effet, à partir de résultats de photoluminescence couplée à un TEM, Steeds et al.[1] lui attribuent une valeur comprise entre 180keV et 250keV selon le polytype, tandis que Rempel et al. [2] affirment que cette valeur est supérieure à 300keV (Van de Graaff + annihilation de positons). Ce rapport présente les résultats de l'étude des défauts ponctuels créés par irradiation avec des électrons dans les monocristaux massifs 6H-SiC (LETI) et 3C-SiC (HOYA). Les mesures d'élargissement Doppler en fonction de l'énergie des positons ont été réalisées pour l'ensemble des cristaux irradiés avec des électrons grâce au faisceau de positons lents du CERI, qui sonde jusqu'à 4 $\mu$ m dans SiC. Des mesures de temps de vie avec des positons rapides et de Résonance Paramagnétique Electronique ont également été réalisées sur certains de ces cristaux, elles fournissent quant à elles des informations relatives aux défauts ponctuels détectés dans le volume des cristaux.*

---

### **IV.1 Conditions d'irradiation des différents cristaux**

Les **monocristaux massifs 6H-SiC LETI**, orientés (0001), type n (N) avec une concentration de porteurs libres  $n_D - n_A = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , ont été irradiés avec des électrons grâce à l'accélérateur de type Van De Graaff du LSI à Palaiseau.

Un accélérateur de type Van de Graaff est un accélérateur électrostatique qui fonctionne par accumulation des charges sur un terminal isolé de la masse par une colonne isolante. Les charges sont déposées sur une courroie à l'aide d'un peigne de charge porté à une tension de 15kV. La courroie entraîne les charges qui sont collectées par un peigne de décharge sur le terminal. Une partie du courant retourne à la masse au travers d'une série de résistances. Ce courant impose alors le potentiel du terminal. Le restant du courant est envoyé sur le filament placé dans le tube accélérateur maintenu sous vide. Ces électrons sont alors accélérés entre le terminal et la masse et constituent le faisceau. Au LSI, l'énergie des électrons est comprise entre 300keV et 2.5MeV. L'intensité peut atteindre 250 $\mu$ A.

La face irradiée est la face carbone polie « epi-ready » (voir chapitre III). Les monocristaux ont été irradiés 2 par 2 à l'intérieur d'un « sac » en cuivre soudé par points puis placé dans l'hydrogène liquide (température 20K). Les flux utilisés pour les irradiations sont compris entre  $8 \times 10^{13}$  et



$1.4 \times 10^{14} \text{e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Après irradiation à 20K, les cristaux ont été transportés et conservés dans l'azote liquide (77K).

Par ailleurs, un monocristal issu de la même plaquette LETI a été irradié avec des protons de 12MeV à 300K au CERI et est utilisé dans ce chapitre à titre de comparaison.

Le tableau IV.1 décrit les conditions d'irradiation pour les différents monocristaux 6H-SiC LETI. Le calcul de l'énergie moyenne à l'entrée dans SiC est présenté dans la partie IV.2.

<i>Nom</i>	<i>Particule</i>	<i>Energie initiale du faisceau</i>	<i>E<sub>moy</sub> à l'entrée dans SiC</i>	<i>Fluence</i>	<i>Temp. irr/recuit</i>
6HLETI190	e <sup>-</sup>	350 keV	190keV	$3 \times 10^{19} \text{cm}^{-2}$	20K/300K
6HLETI330F1	e <sup>-</sup>	470 keV	330keV	$5 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$	20K/300K
6HLETI330F2	e <sup>-</sup>	470 keV	330keV	$10^{19} \text{cm}^{-2}$	20K/300K
6HLETI880F1	e <sup>-</sup>	1 MeV	880keV	$10^{18} \text{cm}^{-2}$	20K/300K
6HLETI880F2	e <sup>-</sup>	1 MeV	880keV	$5 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$	20K/300K
6HLETIH+	H <sup>+</sup>	12 MeV	12MeV	$8 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$	300K/300K

*Tableau IV.1 : Conditions d'irradiation des différents monocristaux 6H-SiC LETI*

*NB : à chaque énergie et à chaque fluence, deux cristaux ont été irradiés pour rendre possible les mesures en positons rapides.*

Du fait de la rareté du matériau, seulement trois **monocristaux massifs 3C-SiC HOYA** orientés (100) ont été irradiés avec des électrons au LSI. Ces cristaux proviennent de la plaquette N1F1 décrite au chapitre III. Les monocristaux ont été irradiés sur la face qui présente le moins de défauts lacunaires, la face « croissance » éloignée de l'interface de croissance Si/SiC (voir chapitre III). Cette face a été polie « Finition » par la société Novasic. Les monocristaux ont été irradiés à l'intérieur d'un « sac » en cuivre soudé par points puis placé dans l'hydrogène liquide (température 20K). Les flux utilisés pour les irradiations sont compris entre  $8 \times 10^{13}$  et  $1.4 \times 10^{14} \text{e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Après irradiation à 20K, les cristaux ont été transportés et conservés dans l'azote liquide (77K).

Le tableau IV.2 décrit les conditions d'irradiation des monocristaux HOYA :

<i>Nom</i>	<i>Particule</i>	<i>Energie initiale du faisceau</i>	<i>E<sub>moy</sub> à l'entrée dans SiC</i>	<i>Fluence</i>	<i>Temp. irr/recuit</i>
3CHOYA190	e <sup>-</sup>	350 keV	190keV	$3 \times 10^{19} \text{cm}^{-2}$	20K/300K
3CHOYA880	e <sup>-</sup>	1 MeV	880keV	$5 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$	20K/300K

*Tableau IV.2 : Conditions d'irradiation des différents monocristaux 3C-SiC HOYA de type N1F1*

*NB : à 880keV, deux cristaux ont été irradiés pour rendre possible les mesures avec des positons rapides.*

### ***Echantillons de référence***

Au cours de ce travail les mesures réalisées sur les cristaux LETI et HOYA sont comparées aux résultats obtenus pour deux autres échantillons 6H-SiC.

D'une part l'échantillon IIRef2 est utilisé comme référence pour toutes les mesures d'élargissement Doppler effectuées dans ce chapitre.

Caractéristiques de IIRef2 : 6H-SiC type n (Azote), épitaxie d'épaisseur  $4\mu\text{m}$  ( $n_D - n_A = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) sur substrat CREE d'épaisseur  $300\mu\text{m}$ . Cet échantillon présente les caractéristiques d'annihilation S et W du réseau 6H-SiC [3] dans les 2 premiers  $\mu\text{m}$  sous la surface. Au-delà de  $15\text{keV}$ , les valeurs de S et W forment un plateau ( $S_{\text{ref}}=0.404$ ,  $W_{\text{ref}}=0.0500$ ). Les valeurs de S et W pour les différentes mesures sont normalisées par rapport à  $S_{\text{ref}}$  et  $W_{\text{ref}}$ .

D'autre part, il nous a semblé intéressant de comparer les mesures réalisées sur les monocristaux 6H-SiC LETI et 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons à un monocristal 6H-SiC CREE irradié avec des protons de  $12\text{MeV}$  à forte fluence.

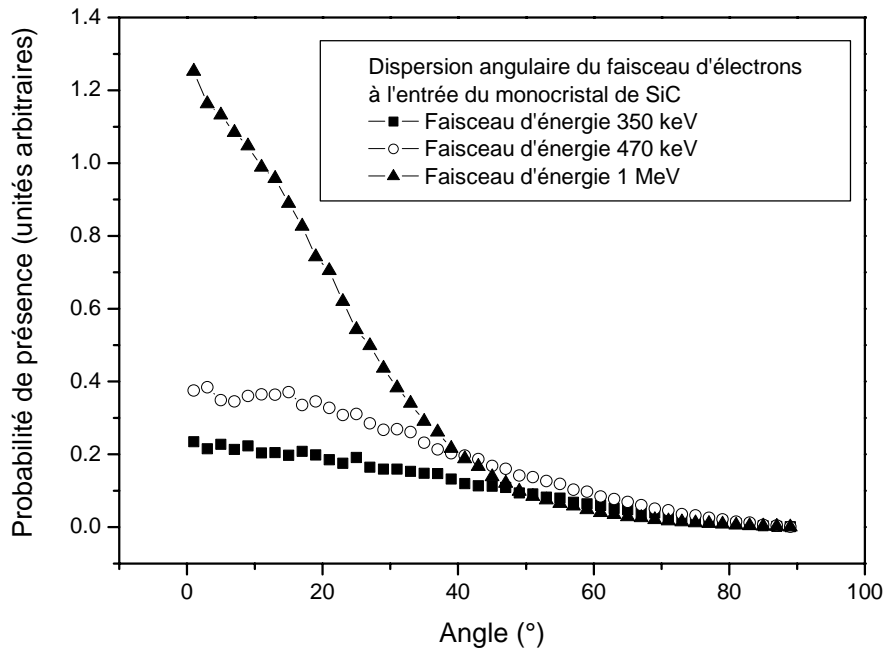
Caractéristiques de CREEH+ : monocristal 6H-SiC type n (Azote,  $n_D - n_A = 1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) CREE, issu de la plaquette CREEN1 présentée dans le chapitre III (paragraphe III.1), irradié avec des protons de  $12\text{MeV}$  à  $300\text{K}$  à la fluence de  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les défauts lacunaires détectés à  $300\text{K}$  par annihilation de positons dans ce cristal sont des bilacunes  $V_{\text{Si}} - V_{\text{C}}$  [4].

## IV.2 Calcul de la distribution des défauts lacunaires générés par irradiation avec des électrons dans 6H- et 3C-SiC

Le programme PENELOPE (voir annexe C page 230) permet de simuler les pertes d'énergie des électrons lors de l'irradiation d'un matériau, considéré comme amorphe [5]. Les programmes POLY et SMOTT de M. Lesueur du LSI (voir annexe C page 230) permettent quant à eux d'estimer la section efficace de déplacements atomiques en fonction de l'énergie des électrons dans les solides polyatomiques [6]. La combinaison de ces deux programmes donne une estimation du nombre de déplacements atomiques, en fonction de l'énergie incidente des électrons et de la profondeur de SiC traversée, dans les monocristaux 3C- et 6H-SiC. Ces valeurs pourront par la suite être comparées aux concentrations de défauts déterminées par annihilation de positons et Résonance Paramagnétique Electronique.

### IV.2.a Distribution angulaire du faisceau d'électrons

Le programme PENELOPE donne la dispersion angulaire du faisceau d'électrons à l'entrée des monocristaux de SiC, c'est-à-dire après qu'il ait traversé tout d'abord une fenêtre d'inox de  $25\mu\text{m}$ , puis  $2\text{mm}$  d'hydrogène liquide et enfin  $10\mu\text{m}$  de cuivre. La figure IV.1 présente la dispersion angulaire observée pour les trois énergies incidentes du faisceau d'électrons :  $350\text{keV}$ ,  $470\text{keV}$  et  $1\text{MeV}$ . La dispersion angulaire augmente et le nombre d'électrons transmis (intégrale de la courbe) diminue lorsque l'énergie incidente des électrons diminue.



*Figure IV.1 : dispersion angulaire à l'entrée de SiC en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons*

La dispersion angulaire est également calculée après  $n$  couches de  $20\mu\text{m}$  de SiC traversées. Une donnée caractérisant cette dispersion angulaire est la valeur de l'ouverture angulaire incluant 50% des électrons. A l'entrée de SiC, elle est de  $25^\circ$  pour le faisceau de 350keV, de  $24^\circ$  pour le faisceau de 470keV et de  $15^\circ$  pour le faisceau de 1MeV. Après  $40\mu\text{m}$  de SiC traversés, elle devient  $25^\circ$  pour le faisceau de 350keV,  $25^\circ$  pour le faisceau de 470keV et  $17^\circ$  pour le faisceau de 1MeV. Le faisceau s'élargit donc considérablement lorsque l'énergie diminue. Les fractions d'électrons dirigés dans les directions particulières  $0\pm 2^\circ$  et  $45\pm 2^\circ$ , à l'entrée des cristaux et après avoir traversé  $40\mu\text{m}$ , pour les énergies de 350keV, 470keV et 1MeV sont reportées dans le tableau IV.3 :

Energie du faisceau	Fraction à $0\pm 2^\circ$		Fraction à $45\pm 2^\circ$	
	à l'entrée	après $40\mu\text{m}$	à l'entrée	après $40\mu\text{m}$
350keV	9.3%	8.7%	4.5%	4.8%
470keV	9.4%	8.2%	4.2%	4.5%
1MeV	16.1%	13.3%	1.9%	2.5%

*Tableau IV.3 : fraction des électrons, à la surface et à  $40\mu\text{m}$  de profondeur dans les cristaux, dans les directions particulières  $0\pm 2^\circ$  et  $45\pm 2^\circ$  pour les faisceaux d'énergies 350keV, 470keV et 1MeV*

Des calculs de Dynamique Moléculaire ab initio [7] ont montré que l'énergie de seuil de déplacement est la plus faible pour la direction (0001) dans 6H-SiC et la plus forte pour la direction (100) dans 3C-SiC. La direction particulière  $0^\circ$  est donc théoriquement la direction pour laquelle les déplacements sont les plus faciles pour les cristaux 6H LETI et les plus difficiles pour les cristaux 3C HOYA. Inversement, la direction  $45^\circ$  est théoriquement la direction pour laquelle

les déplacements sont les plus difficiles pour les cristaux 6H LETI et les plus faciles pour les cristaux 3C HOYA.

La figure IV.1 et le tableau IV.3 illustrent l'élargissement considérable du faisceau entre 470keV et 1MeV. Par contre, les valeurs déterminées pour les faisceaux de 350keV et 470keV sont quant à elles très proches. Par ailleurs, il apparaît que, pour ces énergies, la dispersion angulaire varie peu avec l'épaisseur de SiC traversée. L'effet de l'épaisseur traversée est essentiellement visible à 1MeV où la dispersion angulaire des électrons à la surface de l'échantillon reste relativement étroite.

### IV.2.b Distribution en énergie du faisceau d'électrons

Le programme PENELOPE fournit également la distribution en énergie des électrons transmis en fonction de l'épaisseur de SiC traversée. Le calcul a été fait après  $n$  tranches d'épaisseur  $20\mu\text{m}$  de SiC, jusqu'à la profondeur maximale d'implantation des électrons. Le programme tient compte de la perte d'énergie dans les différents matériaux traversés avant d'atteindre SiC. Les figures IV.2a et IV.2b présentent respectivement les exemples des dispersions en énergie du faisceau d'électrons aux profondeurs  $0\mu\text{m}$  (à l'entrée de SiC) et  $100\mu\text{m}$  pour les trois énergies du faisceau d'électrons : 350keV, 470keV et 1MeV.

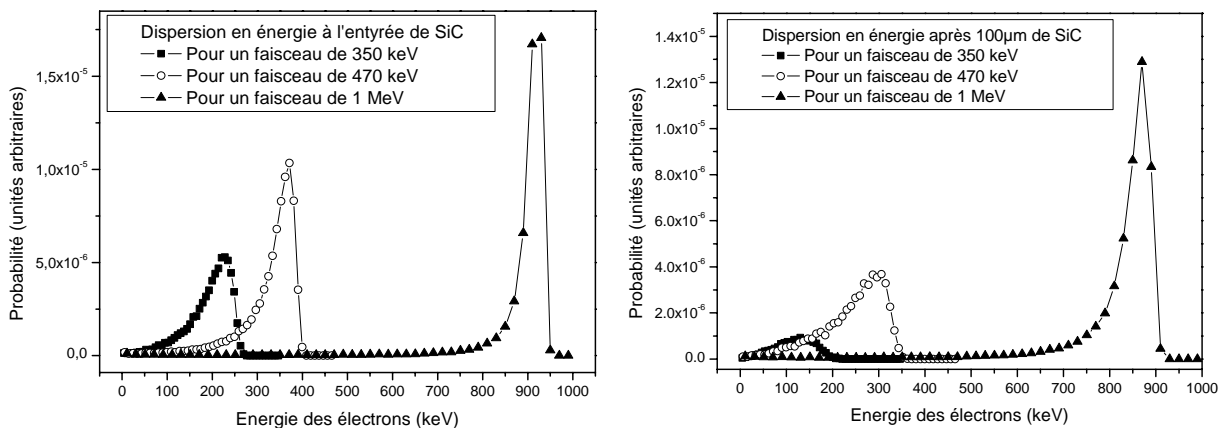


Figure IV.2 : dispersion en énergie des électrons (a) à l'entrée de SiC et (b) après une épaisseur de  $100\mu\text{m}$  de SiC traversée, pour les trois énergies de faisceau d'électrons 350keV, 470keV et 1MeV

On observe que la dispersion en énergie à la surface du faisceau est d'autant plus faible que son énergie initiale est élevée. D'autre part, la dispersion en énergie augmente avec la profondeur de SiC traversée, quelle que soit l'énergie initiale du faisceau.

Les énergies moyennes des électrons à l'entrée dans SiC ont été déterminées à partir de la figure IV.2a. Elles sont respectivement de 190keV, 330keV et 880keV pour les énergies initiales du faisceau d'électrons de 350keV, 470keV et 1MeV.

La fraction d'électrons à l'entrée de SiC est maximale à 220keV pour un faisceau de 350keV, à 370keV pour un faisceau de 470keV et à 930keV pour un faisceau de 1MeV.

### IV.2.c Calcul du nombre d'atomes déplacés

Le nombre d'atomes déplacés dans les cristaux, noté  $N$ , peut être estimé à partir de l'expression suivante :

$$N = \phi N_A \int_0^L \int_0^{E_{\max}} p(E, x) \sigma(E) dE dx$$

avec A : Si ou C

$N_A$  : concentration en atomes A ( $\text{cm}^{-3}$ )

$\phi$  : fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )

$L$  : épaisseur de l'échantillon (cm)

$p(E, x)$  : distribution des électrons en énergie et en profondeur

$\sigma(E)$  : section efficace de déplacement en barns ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ )

Dans notre cas, le cristal a été découpé pour le calcul en tranches d'épaisseur  $l = 20 \mu\text{m}$ . L'expression du nombre d'atomes déplacés devient alors :

$$N = \phi N_A l \sum_{i=0}^n \int_0^{E_{\max}} p(E, i.l) \sigma(E) dE$$

La section efficace de déplacement est calculée à partir des programmes POLY et SMOTT. L'énergie de seuil de déplacement  $E_d$  du silicium faisant toujours l'objet d'un débat (voir chapitre I, partie I.4.c.2), le calcul a été réalisé pour plusieurs valeurs de ce seuil. Le seuil de déplacement pour l'atome de carbone fait pour sa part l'objet d'un relatif consensus autour de la valeur 20eV. La figure IV.3 présente la section efficace de déplacement dans les deux sous-réseaux de SiC en fonction de l'énergie incidente des électrons pour les énergies de seuil de déplacement du silicium  $E_d(\text{Si})=20\text{eV}$  et du carbone  $E_d(\text{C})=20\text{eV}$ .

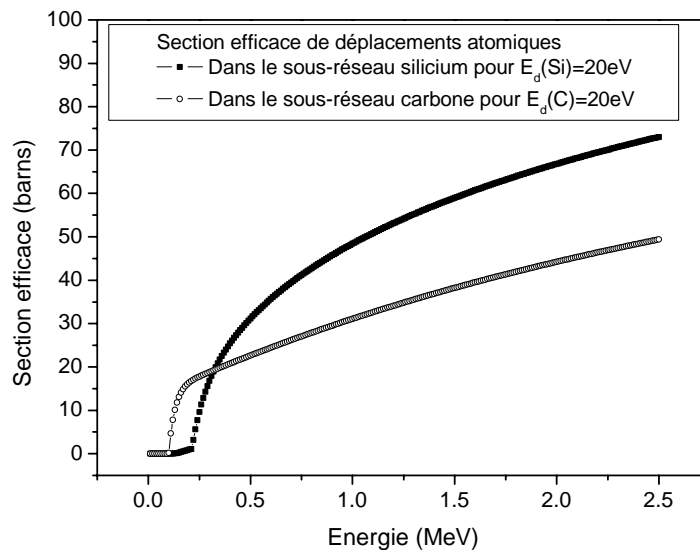


Figure IV.3 : Section efficace de déplacement dans les deux sous-réseaux de SiC (pour  $E_d(\text{Si})=20\text{eV}$  et  $E_d(\text{C})=20\text{eV}$ ) en fonction de l'énergie incidente des électrons

A titre d'exemple, la figure IV.4 présente le nombre de déplacements dans le sous-réseau silicium dans 6H-SiC en fonction de l'épaisseur de SiC traversée par des faisceaux d'électrons d'énergie initiale 350keV, 470keV et 1MeV et pour une énergie de seuil de déplacement du silicium  $E_d(\text{Si})=20\text{eV}$ .

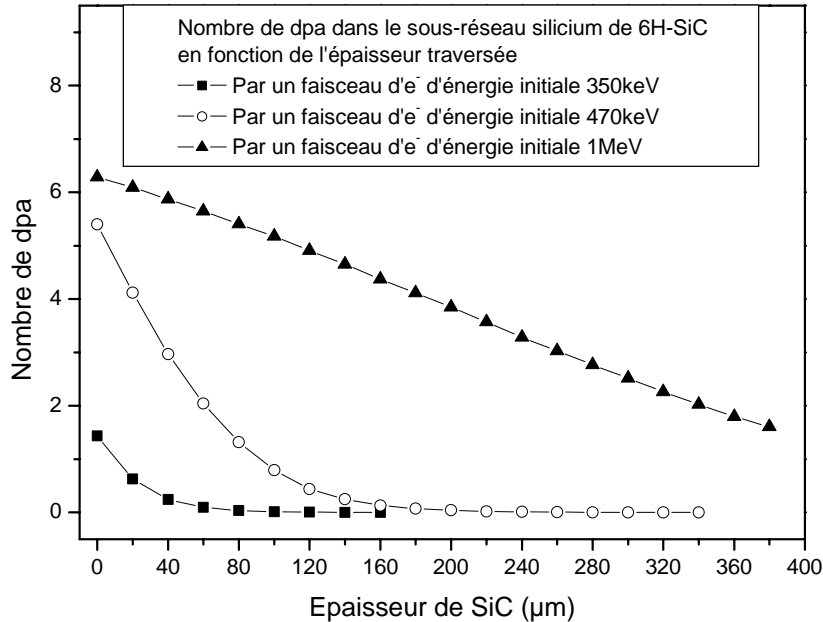


Figure IV.4 : Nombre de déplacements dans le sous-réseau silicium de SiC (pour  $E_d(\text{Si})=20\text{eV}$ ) en fonction de l'épaisseur de SiC traversée pour les trois énergies du faisceau d'électrons

Il apparaît que la profondeur maximale pour laquelle des atomes sont déplacés dans le sous-réseau silicium est de l'ordre de 100μm pour les électrons de 350keV et de 200μm pour les électrons de 470keV. Des déplacements dans le sous-réseau silicium sont prévus sur toute l'épaisseur des cristaux irradiés avec les électrons de 1MeV. Ces épaisseurs sont utilisées par la suite pour calculer les concentrations moyennes des défauts de type lacune de silicium.

De même, la profondeur maximale pour laquelle des atomes sont déplacés dans le sous-réseau carbone est de l'ordre de 160μm pour les électrons de 350keV et de 340μm pour les électrons de 470keV. Des déplacements dans le sous-réseau carbone sont prévus sur toute l'épaisseur des cristaux irradiés avec les électrons de 1MeV. Ces épaisseurs correspondent aux épaisseurs endommagées des cristaux pour les différentes énergies incidentes du faisceau d'électrons.

Les valeurs du nombre total d'atomes de silicium et de carbone déplacés par unité de surface en fonction de l'énergie de seuil de déplacement et de l'énergie initiale du faisceau sont données dans le tableau IV.4 pour les fluences intéressantes par rapport aux mesures de RPE :

$N = \phi N_A l \sum_{i=0}^n \int_0^{E_{\max}} p(E, i.l) \sigma(E) dE \quad (\text{en cm}^{-2})$							
E <sub>ini</sub> faisceau	Fluence	A	E <sub>d</sub> =15eV	E <sub>d</sub> =20eV	E <sub>d</sub> =25eV	E <sub>d</sub> =30eV	E <sub>d</sub> =35eV
350 keV	3x10 <sup>19</sup> cm <sup>-2</sup>	Si	4.9x10 <sup>16</sup>	7.0x10 <sup>15</sup>	9.3x10 <sup>14</sup>	2.7x10 <sup>14</sup>	6.5x10 <sup>13</sup>
		C	1.2x10 <sup>17</sup>	5.9x10 <sup>16</sup>	3.0x10 <sup>16</sup>	1.5x10 <sup>16</sup>	7.4x10 <sup>15</sup>
470 keV	1x10 <sup>19</sup> cm <sup>-2</sup>	Si	6.8x10 <sup>16</sup>	1.7x10 <sup>16</sup>	2.6x10 <sup>15</sup>	5.5x10 <sup>14</sup>	2.0x10 <sup>14</sup>
		C	1.0x10 <sup>17</sup>	5.6x10 <sup>16</sup>	3.2x10 <sup>16</sup>	1.8x10 <sup>16</sup>	1.1x10 <sup>16</sup>
1 MeV 3C (180µm)	5x10 <sup>18</sup> cm <sup>-2</sup>	Si	5.2x10 <sup>16</sup>	2.3x10 <sup>16</sup>	8.6x10 <sup>15</sup>	1.8x10 <sup>15</sup>	3.8x10 <sup>14</sup>
		C	4.5x10 <sup>16</sup>	2.6x10 <sup>16</sup>	1.7x10 <sup>16</sup>	1.2x10 <sup>16</sup>	8.3x10 <sup>15</sup>

*Tableau IV.4 : Nombre total d'atomes de silicium et de carbone déplacés par unité de surface en fonction de l'énergie initiale du faisceau d'électrons et du seuil de déplacement*

Ces valeurs seront par la suite divisées par l'épaisseur endommagée des cristaux et par leur surface irradiée pour pouvoir être comparées aux concentrations mesurées par RPE.

### IV.3 Résonance Paramagnétique Electronique dans les monocristaux 6H-SiC LETI et 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons

Des mesures de RPE à différentes températures (de 120K à 300K) et en faisant varier l'orientation des monocristaux par rapport au champ magnétique ont été effectuées pour les monocristaux 6H-SiC LETI et 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons.

#### IV.3.a RPE dans les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de basse énergie

Dans le monocristal 6H-SiC LETI irradié avec des électrons de 190keV à la fluence 3x10<sup>19</sup>cm<sup>-2</sup>, on observe deux signaux différents (Figure IV.5). Le signal dominant est composé d'une raie centrale et d'un doublet hyperfin quasi-isotrope. Le spin de ce signal est S=1/2, g<sub>B//*(0001)*</sub>=2.0027 et g<sub>B⊥*(0001)*</sub>=2.0029. La raie centrale, de largeur ΔH<sub>pp</sub>=1.2G, et ce doublet sont correctement simulés par une interaction avec 6 voisins silicium équivalents (abondance <sup>29</sup>Si=4.7%, I=1/2, I<sub>HF</sub>/I<sub>raie centrale</sub>=25%) et un splitting hyperfin de 2.2G. Ce signal a déjà été observé par Von Bardeleben *et al.* [8] dans des monocristaux 6H-SiC CREE de type n irradiés avec des électrons de 350keV. Le nombre de voisins silicium est supérieur à 4, ce qui suggère un défaut en site silicium. De plus, à cette énergie, l'irradiation génère théoriquement des paires de Frenkel de manière majoritaire. Enfin les paires de Frenkel chargées une fois négativement ont été détectées dans les cristaux 6H-SiC type p irradiés avec des électrons de 300keV [9], Von Bardeleben *et al.* proposent dès lors l'attribution de ce signal à la paire de Frenkel dans un état de charge plus négatif, car les cristaux sont de type n. L'état de charge 2- n'étant pas paramagnétique, c'est **la paire de Frenkel chargée trois fois négativement V<sub>Si</sub><sup>3-</sup>/Si** qui est pressentie. Nous suivons cette attribution

même si seule la théorie, et en particulier le calcul des constantes d'interaction hyperfine, pourrait valider définitivement cette proposition.

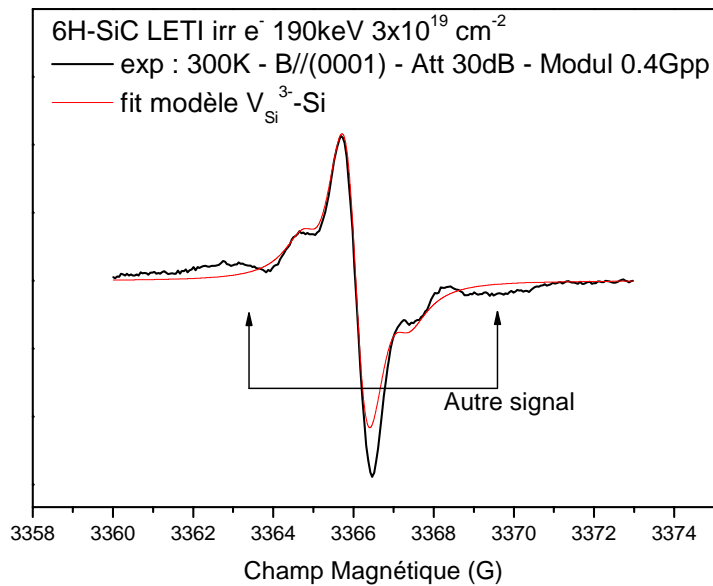


Figure IV.5 : Spectres expérimentaux et simulés de la paire de Frenkel  $V_{Si}^{3-}/Si$  (6 voisins Si,  $T_{iso}=2.2G$ ), avec  $B// (0001)$  et à 300K, pour le monocristal 6HLETI190

Le deuxième signal n'est pas isotrope, il se décompose en plusieurs raies lorsque l'on fait varier l'angle entre le champ magnétique et la direction (0001). Ces raies ne semblent pas correspondre à des interactions hyperfines avec le <sup>13</sup>C car leurs intensités sont trop fortes. Von Bardeleben *et al.*, qui avaient obtenu le même signal, ont essayé d'utiliser des cristaux enrichis en <sup>13</sup>C mais n'ont pas obtenu beaucoup d'informations car les raies se sont alors fortement élargies. Ces raies n'ont donc pas été attribuées pour l'instant.

A basse température (120K), les signaux obtenus sont très similaires, et le signal de l'azote donneur (voir chapitre III) vient s'ajouter (figure IV.6). Ce signal peut provenir de la partie non endommagée du cristal, car la profondeur endommagée à cette énergie n'est que de 160μm (sous-réseau carbone) alors que l'épaisseur du cristal est de 420μm. On ne peut donc pas dire si la région endommagée du cristal est compensée électriquement ou non.



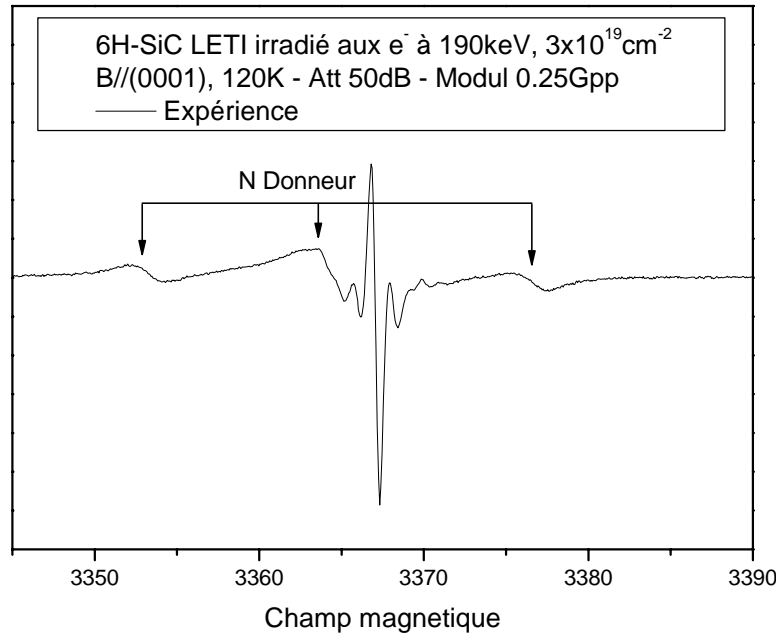


Figure IV.6 : Spectre mesuré à 120K avec  $B // (0001)$ , pour le monocristal 6H-LETI190

Dans le monocristal 6H-SiC LETI irradié avec des électrons de 330keV à la fluence  $10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , les mêmes signaux sont détectés, seules les intensités diffèrent.

Les concentrations en paires de Frenkel ont été déterminées dans les cristaux irradiés à 190keV à la fluence  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  et à 330keV à la fluence  $10^{19} \text{ cm}^{-2}$ . Elles sont reportées dans le tableau IV.5, avec les nombres de spins détectés et les concentrations « théoriques » en lacunes de silicium calculées pour deux énergies de seuil de déplacement du silicium (15 et 20eV) :

Energie - Fluence	Nb de spins $V_{\text{Si}^{3-}}/\text{Si}$	Concentration $V_{\text{Si}^{3-}}/\text{Si}$ (exp)	Concentration théorique (nb dpa/vol) Pour $E_d(\text{Si})=15\text{eV}$	Concentration théorique (nb dpa/vol) Pour $E_d(\text{Si})=20\text{eV}$
190keV- $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$	$1.9 \times 10^{15}$	$9.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$3.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$4.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
330keV- $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$	$7.0 \times 10^{14}$	$1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$4.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Tableau IV.5 : Nombre de spins, concentrations en paires de Frenkel et concentrations théoriques en lacunes de silicium dans les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 190keV et 330keV

Les concentrations expérimentales ont été déterminées en considérant l'épaisseur de cristal dans laquelle des déplacements sont prévus pour le sous-réseau silicium (voir partie V.2.c). Cette épaisseur est de  $100 \mu\text{m}$  à 190keV et de  $200 \mu\text{m}$  à 330keV. Les concentrations données sont donc des concentrations moyennes sur ces épaisseurs.

Les concentrations « théoriques » sont déterminées à partir des nombres totaux d'atomes de silicium déplacés en fonction de la fluence qui sont présentés dans le tableau IV.4. Il s'agit également des concentrations moyennes sur les épaisseurs données ci-dessus.

### IV.3.b RPE dans le monocristal 6H-SiC LETI irradié avec des électrons de haute énergie

Dans le monocristal 6H-SiC LETI irradié avec des électrons de 880keV à la fluence  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ , le spectre de l'azote donneur est observé à 120 K, ce qui montre que l'échantillon n'est pas compensé électriquement.

Outre le signal de l'azote, différents signaux sont observés : une raie centrale et un doublet qui apparaît lorsque le signal est enregistré sur un large intervalle de champ magnétique. Ce dernier sera nommé « DD6H » (pour Dipôle-Dipôle).

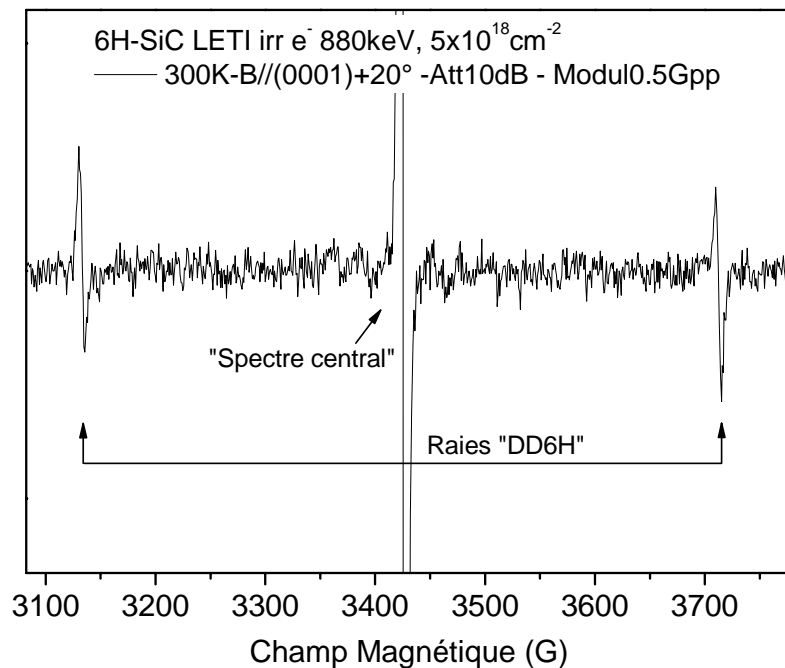


Figure IV.7 : Spectre large mesuré à 300K avec  $B // (0001) + 20^\circ$ , pour le monocristal 6HLETI880F2

L'une de ces deux raies a été enregistrée avec une meilleure résolution (figure IV.8a). Elle est en fait composée d'une raie centrale et d'un doublet hyperfin. La dépendance angulaire (figure IV.8b) montre que ce signal correspond à un centre  $S=1$  de tenseur  $g$  de symétrie axiale ( $g_{B//(0001)}=2.0041$ ,  $g_{B\perp(0001)}=2.0073$ ) et de paramètre  $D=345 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

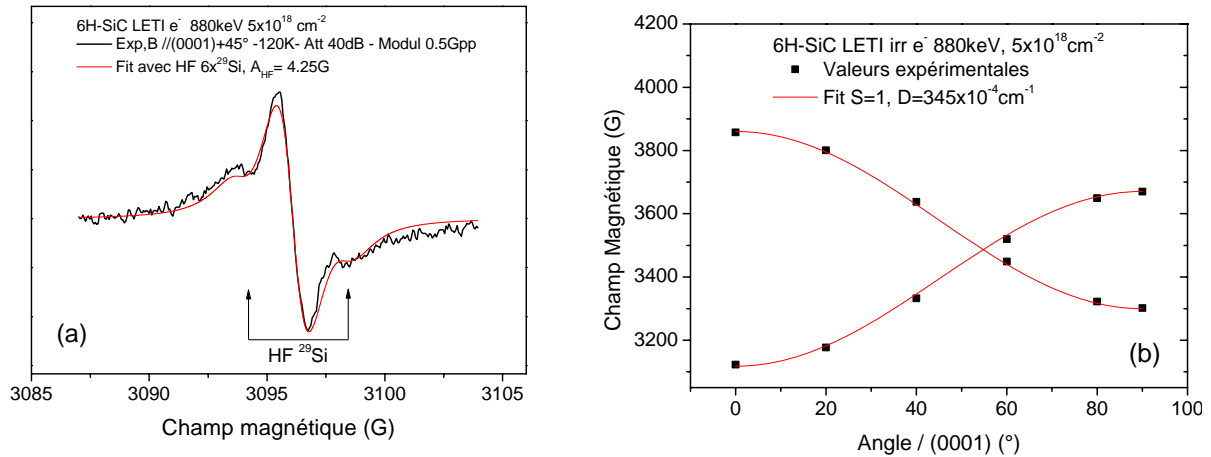


Figure IV.8 : raies « DD6H » détectées dans 6HLETI880F2, a) spectre représentant la structure HF enregistré à 120K, b) variation angulaire du champ magnétique de résonance à 300K

A 300K chaque signal peut être simulé par une lorentzienne de largeur  $\Delta H_{\text{pp}}=8\text{G}$ . La concentration de ce défaut DD6H est de  $7.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . A basse température, les raies se rétrécissent et un doublet apparaît. Le signal est simulé par une interaction avec 6 voisins silicium équivalents (abondance  ${}^{29}\text{Si}=4.7\%$ ,  $I=1/2$ ,  $I_{\text{HF}}/I_{\text{raie centrale}}=25\%$ ) et une constante d'interaction hyperfine de 4.25G.

La valeur importante du paramètre de ZFS D semble indiquer que l'interaction dipolaire est prépondérante dans le signal, qui peut dès lors être attribué à **l'interaction dipolaire entre deux défauts proches**. La structure hyperfine du défaut (interaction avec 6 voisins silicium) suggère que **la lacune de silicium est impliquée dans le défaut**, même si les raies correspondant aux interactions HF avec les 6 autres voisins silicium et avec les 4 voisins carbone n'ont pu être détectées du fait du faible rapport signal/bruit. De plus, la dépendance angulaire du signal indique que **les deux dipôles sont alignés suivant l'axe c**. Nous proposons dès lors d'attribuer le signal DD6H à l'interaction entre deux défauts générés par l'irradiation avec des électrons suivant l'axe c : une lacune de silicium et un interstitiel de silicium. La valeur du paramètre de ZFS D donne la valeur moyenne de la distance entre les deux dipôles, elle est proche de  $4\text{Å}$ .

Le « spectre central » est représenté sur la figure IV.9. Il est composé de plusieurs raies superposées. Nos tentatives d'ajustement de ce spectre se sont révélées infructueuses. En effet, même si les différentes raies se déplacent légèrement avec l'angle, elles ne sont jamais réellement distinctes. A basse température, le signal est différent, mais reste composé de plusieurs raies non attribuées.

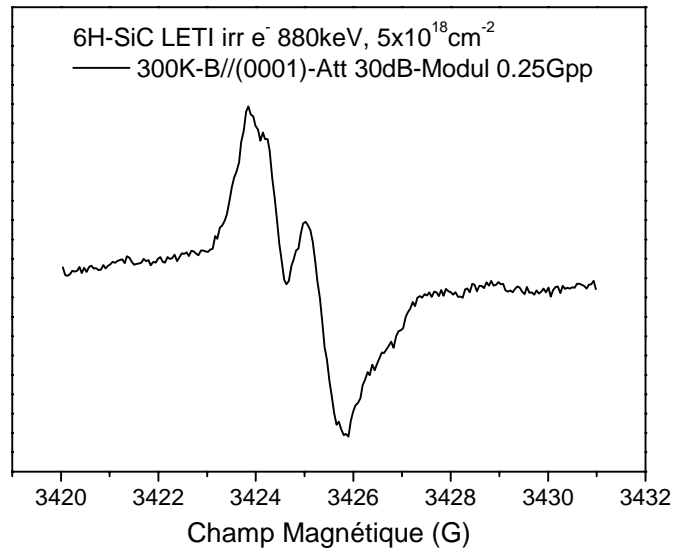


Figure IV.9 : « Spectre central » mesuré à 300K avec  $B // (0001)$  pour le monocristal 6HLETI880F2

### IV.3.c RPE dans le monocristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons de basse énergie

La figure IV.10 représente les spectres de RPE obtenus pour le monocristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons de 190 keV à la fluence  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  et pour le monocristal 3C-SiC HOYA brut de croissance. Les signaux ont été normalisés par rapport à la masse des cristaux.

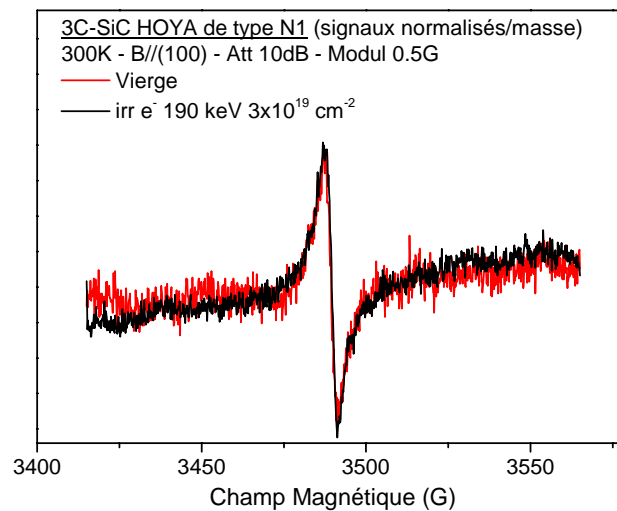


Figure IV.10 : Spectres RPE mesurés à 300K avec  $B // (100)$  pour les monocristaux 3CHOYA190 et 3CHOYAVierge

Les deux signaux, de faibles intensités, sont superposés. A plus basse température (120K), il en va de même. Cela indique qu'aucun défaut paramagnétique créé par irradiation avec des électrons de 190keV dans 3C-SiC HOYA n'est détecté par RPE.

### IV.3.d RPE dans le monocristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons de haute énergie

Dans le monocristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons de 880keV à la fluence  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ , deux signaux différents sont observés. Dans le cas de la mesure réalisée sur un large domaine de champ magnétique (Figure IV.11) apparaît en plus de la « raie centrale » deux raies avec un fort splitting appelées raies « DD3C » (pour Dipôle-Dipôle). Les caractéristiques du signal DD3C sont proches de celles de DD6H détecté après irradiation dans les mêmes conditions du cristal 6H-SiC LETI.

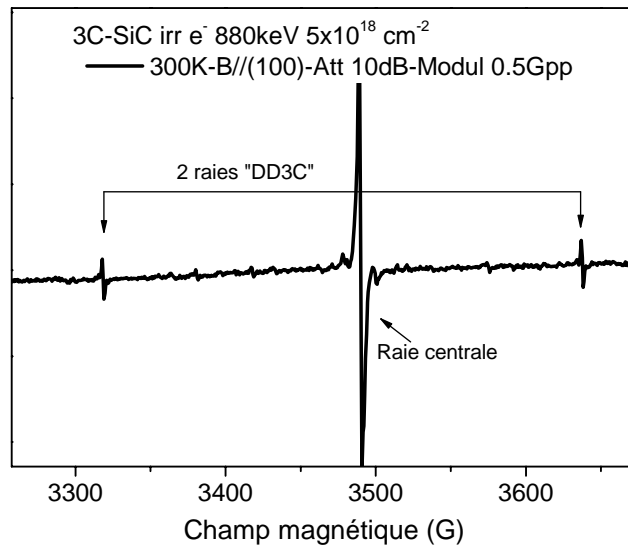


Figure IV.11 : Spectre large mesuré à 300K avec B// (100) pour le monocristal 3CHOYA880

L'une des deux raies DD3C a été enregistrée avec une meilleure résolution (figure IV.12). Elle est en fait composée d'une raie centrale et d'un doublet hyperfin. La dépendance angulaire réalisée sur ce signal n'a pas donné d'information car l'axe de rotation n'était pas connu (les orientations de découpe des cristaux n'ont pas été précisées par la société HOYA).

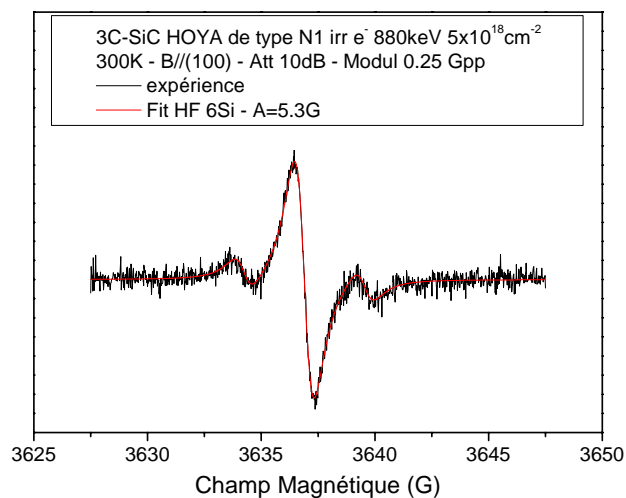


Figure IV.12 : spectre RPE représentant la structure HF du signal DD3C enregistré à 300K avec B// (100)

Le spin de ce signal DD3C est  $S=1$ ,  $g_{B//(100)}=2.0103$ ,  $g_{B\perp(100)}=2.0072$ . Sa concentration est de  $4.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Comme pour DD6H, le doublet hyperfin est caractéristique de l'interaction avec 6 voisins silicium équivalents. Même si la valeur du paramètre de ZFS D n'a pas pu être déterminé, sa valeur est importante. Comme dans 6H-SiC, nous proposons dès lors d'attribuer ce signal DD3C à l'interaction entre deux défauts générés par l'irradiation avec des électrons : une lacune de silicium et un interstitiel de silicium.

La figure IV.13 présente le signal central, il est le signal majoritaire après irradiation avec des électrons de 880keV de ce monocristal 3C-SiC.

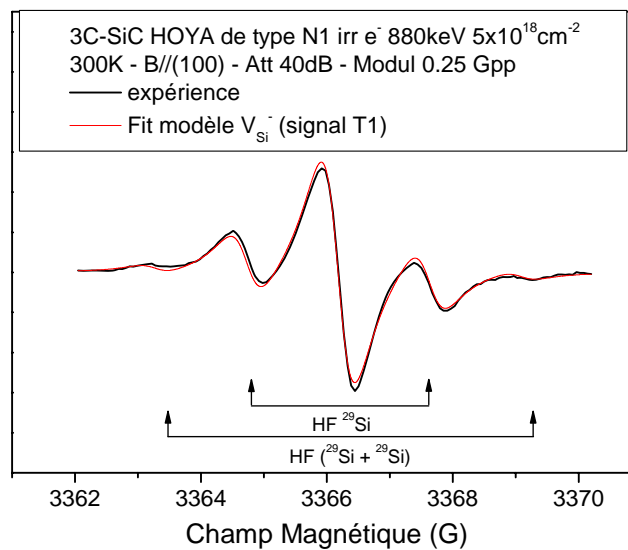


Figure IV.13 : Spectres RPE expérimentaux et simulés, mesuré à 300K avec  $B//(100)$ , pour le monocristal 3CHOYA880

Ce signal est composé d'une raie centrale et de deux doublets hyperfins. Il est isotrope et son facteur  $g_{\text{iso}}=2.0032$ . La raie centrale, de largeur  $\Delta H_{\text{pp}}=0.9\text{G}$ , et les deux doublets sont correctement simulés par une interaction avec respectivement 1  $^{29}\text{Si}$  et 2  $^{29}\text{Si}$  dans des sites correspondant à 12 voisins silicium équivalents. Les constantes d'interaction hyperfine sont de 2.9G et 5.8G. En augmentant le gain et le nombre d'accumulations, il est possible de résoudre l'interaction hyperfine avec les atomes de  $^{13}\text{C}$ . Ce signal résulte d'un défaut situé en site silicium. Il a déjà été observé par Itoh *et al.* [10] après irradiations avec des électrons, des protons, des neutrons et des ions lourds de couches minces de 3C-SiC. Il s'agit du signal T1, caractéristique de la **monolacune de silicium  $\text{V}_{\text{Si}}^-$** , de spin 3/2. La concentration en lacunes de silicium négatives est de  $1.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ .

Cette concentration en lacunes de silicium chargées négativement dans le cristal 3C-SiC irradié à 880keV à la fluence  $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$  est reportée dans le tableau IV.6, avec les concentrations « théoriques » en lacunes de silicium calculées pour deux énergies de seuil de déplacement du silicium (25 et 30eV) :

Energie - Fluence	Concentration $V_{Si^-}$ (exp)	Concentration théorique	
		(nb dpa/vol) Pour $E_d(Si)=25eV$	(nb dpa/vol) Pour $E_d(Si)=30eV$
880keV– $5 \times 10^{18} cm^{-2}$	$1.6 \times 10^{17} cm^{-3}$	$5.6 \times 10^{17} cm^{-3}$	$1.2 \times 10^{17} cm^{-3}$

Tableau IV.6 : concentrations en lacunes de silicium détectées par RPE et concentrations théoriques en lacunes de silicium dans les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons de 880keV

Les concentrations expérimentale et « théoriques » ont été déterminées en considérant l'épaisseur totale du cristal. En effet le cristal de 3C-SiC d'épaisseur 178 $\mu m$  est entièrement traversé par le faisceau de 880keV. Les concentrations données sont donc des concentrations moyennes sur ces épaisseurs.

Les concentrations « théoriques » sont déterminées à partir des nombres totaux d'atomes de silicium déplacés pour la fluence de  $5 \times 10^{18} cm^{-2}$  qui sont présentés dans le tableau IV.4.

La discussion concernant le seuil de déplacement du silicium (voir partie IV.7 page 155) est menée en ne considérant que les monolacunes de silicium isolées (signal T1). En effet, la concentration du centre DD3C, qui implique également la lacune de silicium, est négligeable par rapport à la concentration en monolacunes de silicium (rapport 40).

#### **IV.4 Mesures de spectroscopie d'annihilation de positons dans les monocristaux 6H-SiC LETI et 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons**

Nous avons utilisé l'accélérateur de positons lents du CERI pour mesurer l'élargissement Doppler dans les cristaux de SiC irradiés. Dans cette partie sont présentées les mesures réalisées sur des monocristaux 6H-SiC LETI et 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons au LSI.

Pour tous les cristaux, les fractions d'annihilation S et W de la raie d'annihilation à 511keV ont été mesurées à 300K en fonction de l'énergie des positons. Nous avons fait varier l'énergie du faisceau de positons de 0.5 à 24.5keV, puis de 25keV à 0.7keV avec un pas de 1keV. Cela correspond à une profondeur moyenne d'implantation de 2 $\mu m$  pour l'énergie maximale de 25keV (profil large qui s'étend de 1 à 4 $\mu m$ ). Nous avons ainsi pu observer les différences entre les annihilations de surface (faible énergie) et les annihilations de « volume ». Afin de pouvoir les comparer, toutes les mesures ont été normalisées à l'aide d'un même échantillon référence (« IRef2 »). Ce sont les valeurs de «  $S/S_{Ref}$  » et «  $W/W_{Ref}$  » qui sont représentées.

Des mesures de temps de vie avec des positons rapides ont également été réalisées sur certains de ces cristaux.

#### IV.4.a Elargissement Doppler (positons lents) et temps de vie avec des positons rapides dans les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons

##### IV.4.a.1 Fractions d'annihilation S et W en fonction du temps de « recuit » à 300K après irradiation (positons lents)

Tous les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons au LSI ont été mesurés par spectroscopie d'élargissement Doppler en fonction du temps de recuit à 300K. Les comportements de S et W à 25keV en fonction du temps étant équivalents (S et W ne varient pas en fonction du temps de recuit), nous n'avons reporté sur la figure IV.14 que ceux qui concernent le monocristal 6HLETI330F2

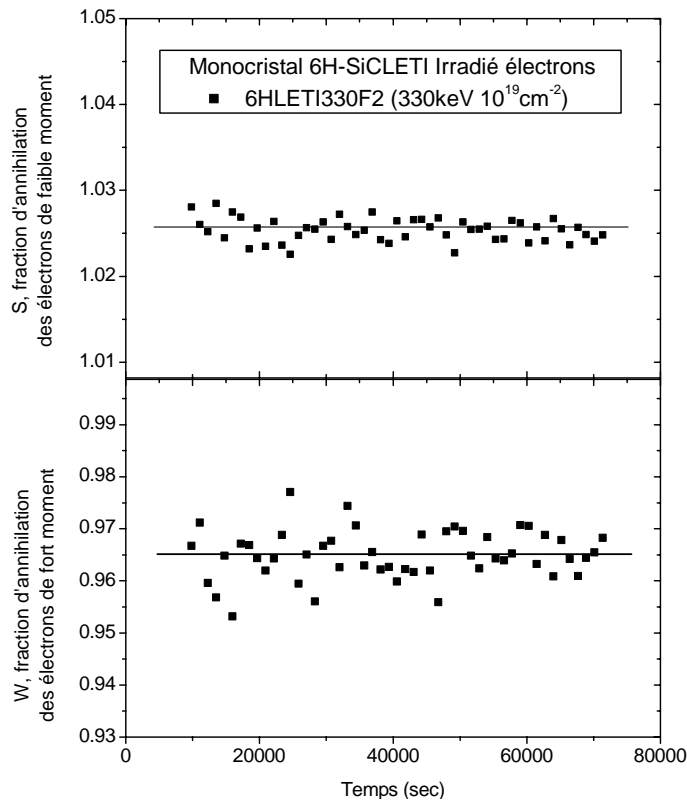


Figure IV.14 : évolution des fractions d'annihilation S et W en fonction du temps de « recuit » à 300K pour le monocristal 6HLETI330F2

L'abscisse du premier point ( $t \approx 10000$  sec.) correspond au temps nécessaire pour faire le vide dans l'accélérateur de positons lents.

Les variations de S et de W en fonction du temps de recuit sont très faibles, elles correspondent à l'incertitude de mesure. Les valeurs de S et de W sont donc stables en fonction du temps de recuit à 300K ( $S \approx 1.025$ ,  $W \approx 0.965$ ) pour des temps de recuit supérieurs à 10000sec.



IV.4.a.2 Fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie pour les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 330keV et 880keV (positons lents)

La figure IV.15 représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de W pour les monocristaux 6H-SiC LETI vierge 6HLETIVierge, ainsi que pour les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons au LSI à deux énergies (330keV et 880keV) et deux fluences différentes : 6HLETI330F1, 6HLETI330F2, 6HLETI880F1 et 6HLETI880F2.

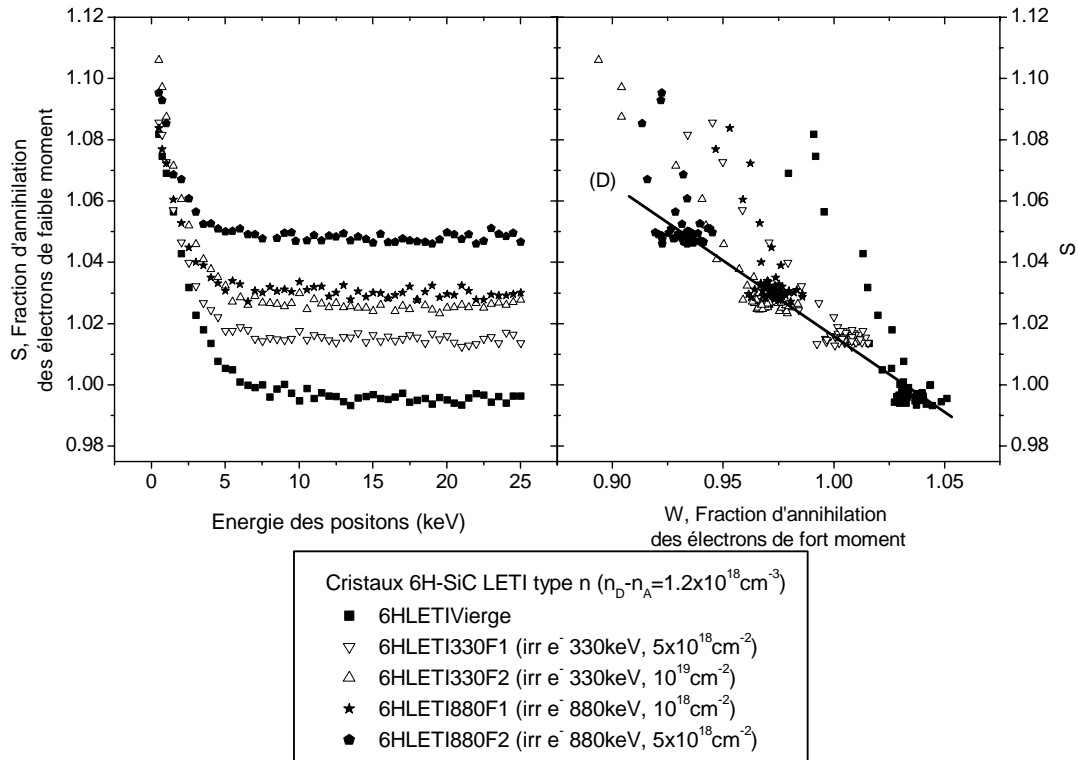


Figure IV.15 : évolution de la fraction d'annihilation de faible moment S en fonction de l'énergie des positons et de S en fonction de W pour les monocristaux vierge 6HLETIVierge et irradiés avec des électrons 6HLETI330F1, 6HLETI330F2, 6HLETI880F1 et 6HLETI880F2

Pour le monocristal 6HLETI330F1, S diminue rapidement entre 0.5keV ( $S_{0.5\text{keV}}=1.086$ ) et 8keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25\text{keV}}=1.014$ ). W augmente rapidement entre 0.5keV ( $W_{0.5\text{keV}}=0.94$ ) et 6keV puis se stabilise jusqu'à 25keV ( $W_{25\text{keV}}=1.005$ ). La courbe  $S=f(W)$  est constituée d'un seul segment de droite, de pente négative. A partir de 8keV, les mesures sont regroupées autour d'un point ( $S \approx 1.014$ ,  $W \approx 1.005$ ).

Le même comportement est observé pour toutes les mesures concernant les différents cristaux irradiés. Les valeurs de  $S_{\text{surface}}$  et  $W_{\text{surface}}$  mesurées près de la surface pour une énergie des positons de 0.5keV, et de  $S_{\text{volume}}$  et  $W_{\text{volume}}$  mesurées dans le volume pour une énergie des positons comprise entre 8keV et 25keV sont reportées dans le tableau IV.7 pour les différents cristaux.

Cristal	$S_{\text{surface}}$	$W_{\text{surface}}$	$S_{\text{volume}}$	$W_{\text{volume}}$
6HLETI330F1	1.086	0.94	1.014	1.005
6HLETI330F2	1.107	0.89	1.026	0.97
6HLETI880F1	1.084	0.95	1.03	0.975
6HLETI880F2	1.096	0.915	1.048	0.932

Tableau IV.7 : Valeurs de  $S_{\text{surface}}$  et  $W_{\text{surface}}$  mesurées près de la surface pour une énergie des positons de 0.5keV, et de  $S_{\text{volume}}$  et  $W_{\text{volume}}$  mesurées dans le volume pour une énergie des positons comprise entre 8keV et 25keV, pour les cristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 330keV et 880keV à différentes fluences

Sur la courbe  $S=f(W)$ , on observe que les points (S,W) correspondant au plateau à haute énergie des positons pour les monocristaux vierge 6HLETIVierge et irradiés avec des électrons de 880keV 6HLETI880F1 et 6HLETI880F2 sont alignés sur une même droite D. Par contre, les amas de points (S,W) correspondant aux plateaux à haute énergie des positons pour les monocristaux irradiés à 330keV 6HLETI330F1 et 6HLETI330F2 sont respectivement légèrement au-dessus (faible fluence) et légèrement en-dessous (forte fluence) de cette droite.

#### IV.4.a.3 Fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie pour les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 190keV, 330keV et 880keV aux fortes fluences (positons lents)

La figure IV.16 représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de W pour les monocristaux 6H-SiC LETI vierge 6HLETIVierge, ainsi que pour les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés aux électrons 6HLETI190, 6HLETI330F2 et 6HLETI880F2.

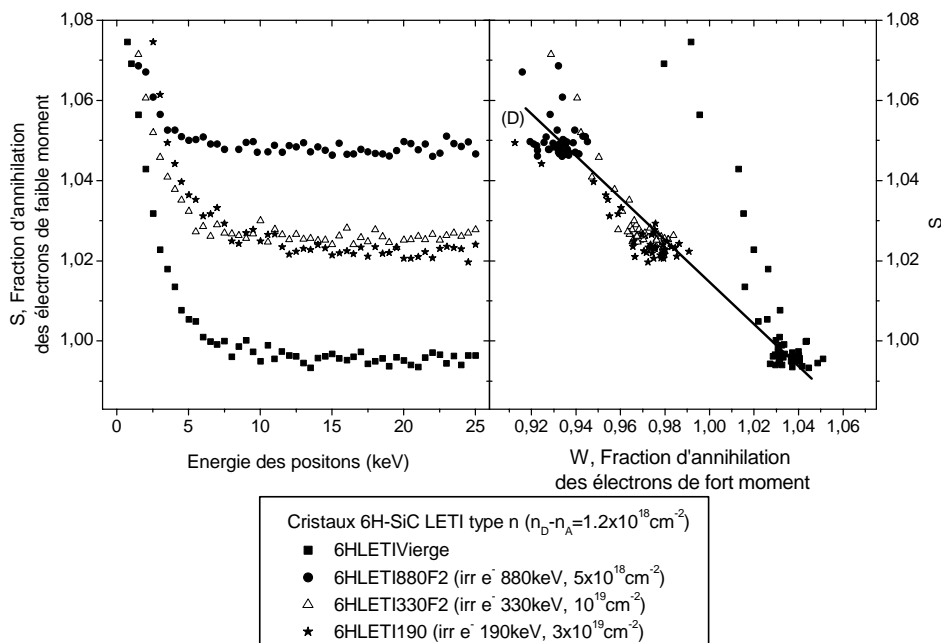


Figure IV.16 : évolution de la fraction d'annihilation de faible moment S en fonction de l'énergie des positons et de S en fonction de W pour les monocristaux vierge 6HLETIVierge et irradiés avec des électrons 6HLETI880F2, 6HLETI330F2 et 6HLETI190

Les variations des fractions S et W observées pour les cristaux 6HLETI190 et 6HLETI330F2 sont similaires. Les valeurs des couples  $(S_{\text{surface}}, W_{\text{surface}})$  mesurés près de la surface pour une énergie des positons de 0.5keV, et  $(S_{\text{volume}}, W_{\text{volume}})$  mesurés dans le volume pour une énergie des positons comprise entre 8keV et 25keV sont respectivement égales à (1.178, 0.681) et (1.022, 0.976)

Les amas de points (S,W) correspondant au plateau à haute énergie des positons pour les monocristaux 6HLETI190 et 6HLETI330F2 sont tous deux en-dessous de la droite D définie dans la partie IV.4.a.2 qui relie les points (S,W) correspondant au plateau à haute énergie des positons pour les monocristaux 6HLETIVierge et 6HLETI880F2.

IV.4.a.4 Comparaison des fractions d'annihilation des cristaux LETI irradiés avec des électrons de 880keV avec celles d'un cristal LETI irradié avec des protons de 12MeV (positons lents)

La figure IV.17 représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de W pour les monocristaux 6HLETIVierge, 6HLETI880F1, 6HLETI880F2 et 6HLETIH+ irradié avec des protons de 12MeV à la fluence  $8 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ .

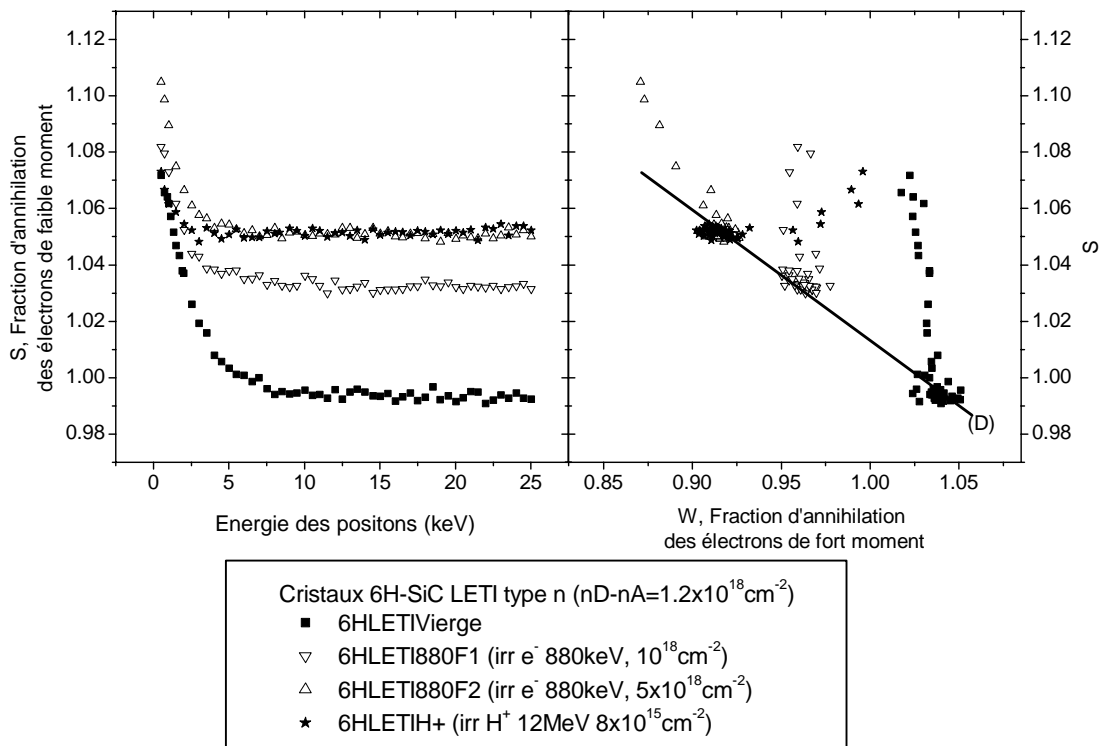


Figure IV.17 : évolution de la fraction d'annihilation de faible moment S en fonction de l'énergie des positons et de S en fonction de W pour les monocristaux 6HLETIVierge, 6HLETI880F1, 6HLETI880F2, 6HLETIH+

En comparant les valeurs de S et de W sur les plateaux, on observe que  $S_{6HLETIH+} \approx S_{6HLETI880F2}$  et que  $W_{6HLETIH+} \approx W_{6HLETI880F2}$ .

Sur la courbe  $S=f(W)$ , les points  $(S,W)$  correspondant au plateau à haute énergie pour les différents monocristaux sont alignés sur la même droite D définie dans la partie IV.4.a.2 qui relie les points  $(S,W)$  correspondant au plateau à haute énergie des positons pour les monocristaux 6HLETIVierge et 6HLETI880F2.

#### IV.4.a.5 Mesures de temps de vie avec des positons rapides pour les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons

Nous avons utilisé le spectromètre de temps de vie des positons du CERI avec une source de  $^{22}\text{Na}$ . Les spectres de temps de vie ont été enregistrés en fonction de la température pour les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 190keV à la fluence  $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-2}$  et avec des électrons de 880keV à la fluence  $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ . Ces mesures ont été réalisées en utilisant un « sandwich » composé d'un cristal irradié, de la source radioactive de  $^{22}\text{Na}$  et de l'autre cristal irradié. Les températures ont été fixées dans l'intervalle 15-295K, avec un pas de 20K. Les spectres de temps de vie ont ensuite été décomposés en plusieurs composantes à l'aide du programme ANAPC.

#### ***Monocristaux 6H-SiC LETI irradiés aux électrons de 190keV à la fluence $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-2}$***

Il convient de rappeler que l'épaisseur endommagée dans les cristaux n'est que de 160 $\mu\text{m}$  environ (voir partie IV.2.c), alors que des positons sont implantés sur une profondeur de 300 $\mu\text{m}$  environ. 15% des positons sont dès lors implantés dans la partie vierge des cristaux. Les composantes de temps de vie présentées ci-après tiennent compte à la fois des annihilations qui ont lieu dans la partie irradiée des cristaux et dans la partie vierge des cristaux, dans laquelle le piégeage des positons se produit essentiellement autour des ions négatifs ( $\tau_{\text{moy}}=145 \pm 2 \text{ps}$ , voir chapitre III, partie III.2.c.3).

Ce paragraphe présente les résultats obtenus dans les cristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 190keV à la fluence  $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-2}$ . Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure IV.18.

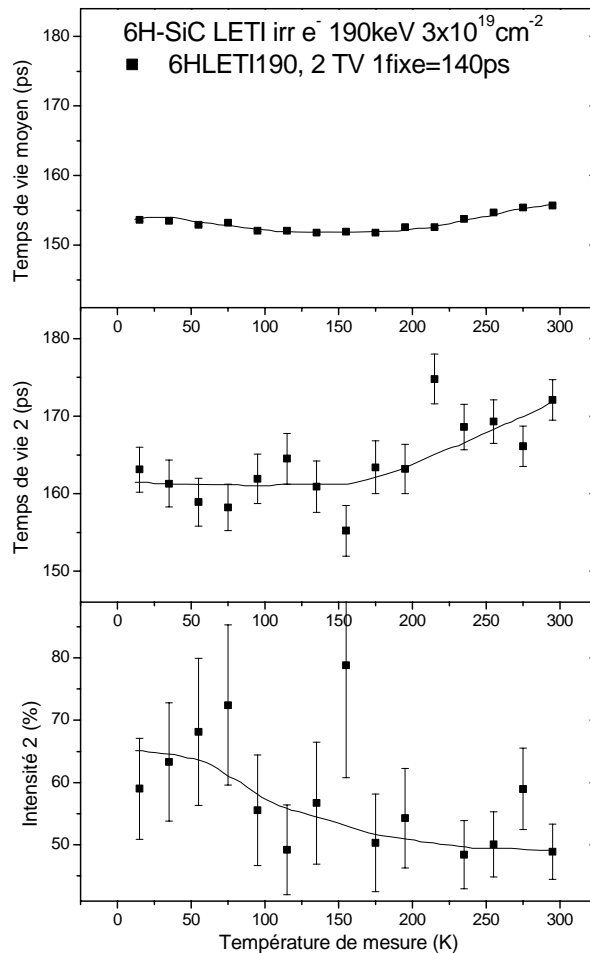


Figure IV.18 : évolution du temps de vie moyen  $\tau_{moy}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 6H-LETI190, irradiés  $e^-$  190keV à la fluence  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{moy}$**  reste quasiment stable à entre 152ps et 155ps quelle que soit la température de mesure entre 15K et 295K.

**La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes quelle que soit la température de mesure. Les décompositions ont tout d'abord été effectuées avec les deux composantes  $\tau_1$  et  $\tau_2$  libres. La composante  $\tau_1$  est comprise entre 140ps et 150ps sur l'ensemble du domaine de température de mesure. On peut supposer que cette composante courte résulte de la détection d'ions négatifs comme nous avons pu le constater dans les cristaux vierges (voir chapitre III). Les décompositions présentées sur la figure IV.18 ont dès lors été effectuées en fixant la composante  $\tau_1$  à 140ps. La composante  $\tau_2$  est proche de 160ps entre 15K et 155K puis augmente jusqu'à 295K pour atteindre 172ps. L'intensité relative  $I_2$  diminue légèrement de 65% à 50% entre 15K et 115K puis reste stable jusqu'à 295K.

**Monocristaux 6H-SiC LETI irradiés aux électrons de 880keV à la fluence  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$**

Ce paragraphe présente les résultats obtenus dans les cristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 880keV à la fluence  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{moy}$ , du temps de

vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure IV.19.

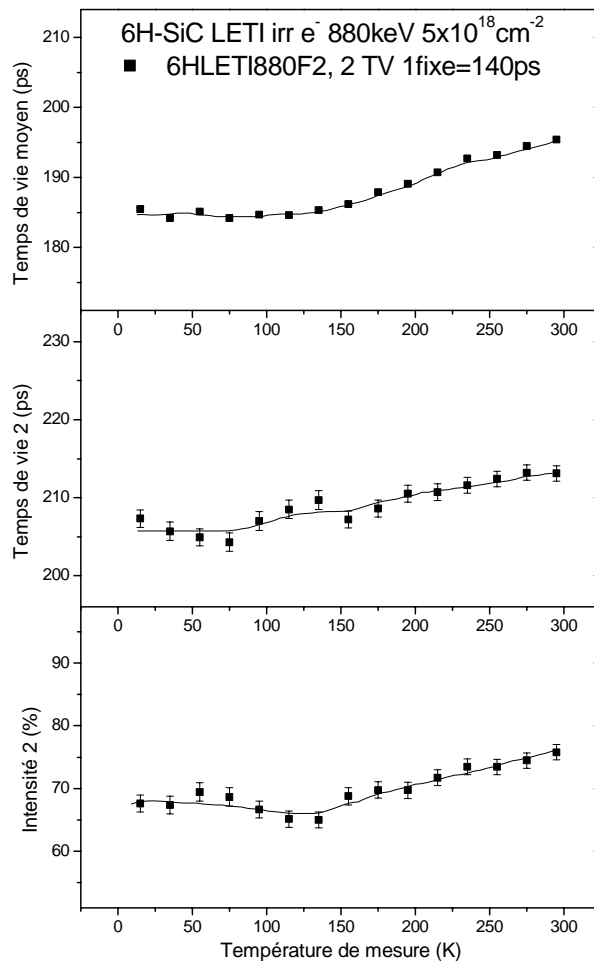


Figure IV.19 : évolution du temps de vie moyen  $\tau_{moy}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 6HLETI880F2, irradiés  $e^-$  880keV à la fluence  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{moy}$**  reste stable à 185ps entre 15K et 135K, puis augmente avec la température jusqu'à 295K pour atteindre la valeur de 195ps.

**La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes quelle que soit la température de mesure. Les décompositions ont tout d'abord été effectuées avec les deux composantes  $\tau_1$  et  $\tau_2$  libres. La composante  $\tau_1$  est quasiment constante à  $140 \pm 10$ ps sur l'ensemble du domaine de température de mesure. Les décompositions présentées sur la figure IV.19 ont dès lors été effectuées en fixant la composante  $\tau_1$  à 140ps. La composante  $\tau_2$  est tout d'abord proche de 207ps entre 15K et 155K, puis augmente fortement jusqu'à 295K pour atteindre la valeur de 213ps. L'intensité relative  $I_2$  est proche de 66% entre 15K et 135K, puis augmente jusqu'à 295K pour atteindre la valeur de 76%.

### IV.4.b Elargissement Doppler et temps de vie des positons sur les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons

#### IV.4.b.1 Fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie pour les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons (positons lents)

La figure IV.20 représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de W pour le monocristal 3C-SiC vierge 3CHOYAVierge et pour les monocristaux 3C-SiC irradiés au LSI avec des électrons de 190keV 3CHOYA190 et 880keV 3CHOYA880.

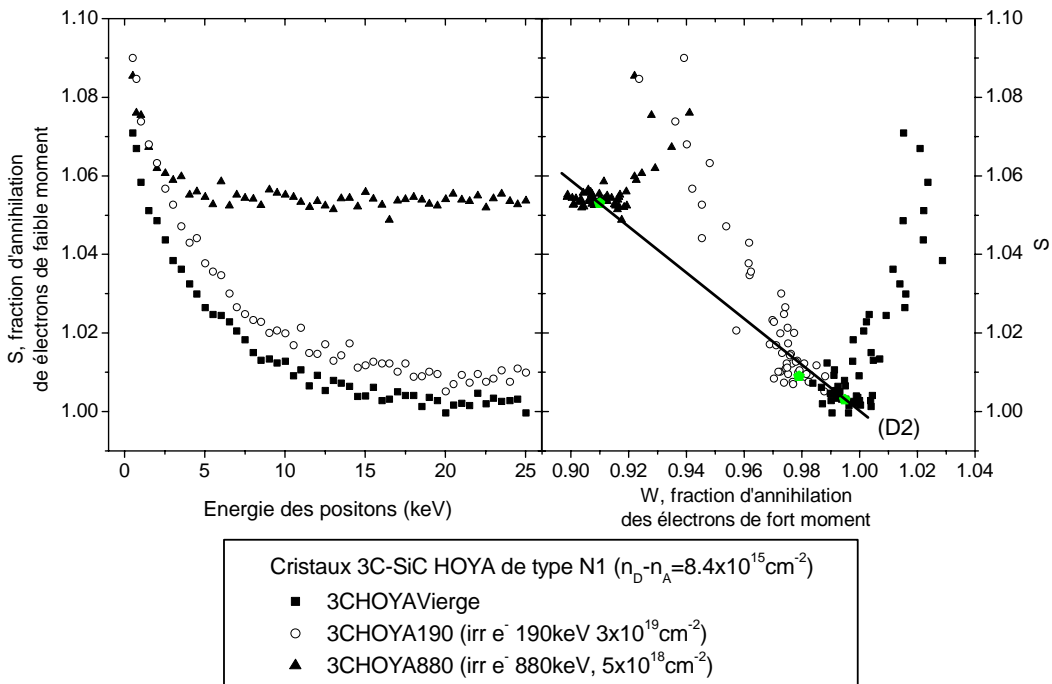


Figure IV.20 : évolution de la fraction d'annihilation de faible moment S en fonction de l'énergie des positons et de S en fonction de W pour les monocristaux: 3CHOYAVierge, 3CHOYA190 et 3CHOYA880

Pour le monocristal 3CHOYA190, S diminue fortement entre 0.5keV ( $S_{0.5\text{keV}}=1.090$ ) et 20keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25\text{keV}}=1.009$ ). W augmente entre 0.5keV ( $W_{0.5\text{keV}}=0.936$ ) et 15.5keV puis se stabilise jusqu'à 25 keV ( $W_{25\text{keV}}=0.979$ ). La courbe  $S=f(W)$  est constituée d'un seul segment de droite de pente négative. A partir de 20keV, les mesures sont regroupées autour d'un point ( $S\approx 1.009$ ,  $W\approx 0.979$ ).

Pour le monocristal 3CHOYA880, S diminue entre 0.5keV ( $S_{0.5\text{keV}}=1.085$ ) et 6keV puis tend vers une valeur constante ( $S_{25\text{keV}}=1.053$ ). W augmente légèrement entre 0.5keV ( $W_{0.5\text{keV}}=0.923$ ) et 1.5keV ( $W_{1.5\text{keV}}=0.935$ ), diminue jusqu'à 6keV puis se stabilise jusqu'à 25keV ( $W_{25\text{keV}}=0.91$ ). La courbe  $S=f(W)$  est constituée de deux segments de droite. Le premier segment ( $E<2\text{keV}$ ) est de pente négative, alors que le deuxième ( $E>2\text{keV}$ ) est de pente positive. A partir de 6 keV, les mesures sont regroupées autour d'un point ( $S\approx 1.053$ ,  $W\approx 0.91$ ).

Sur la courbe  $S=f(W)$ , la droite D2 relie les points  $S(W)$  correspondant aux plateaux à haute énergie des positons pour les monocristaux 3CHOYAVierge et 3CHOYA880. L'amas de points  $S(W)$  correspondant au plateau à haute énergie des positons pour le monocristal 3CHOYA190 se situe en-dessous de cette droite.

IV.4.b.2 Mesures de temps de vie avec des positons rapides pour les monocristaux 3C-SiC  
HOYA irradiés avec des électrons de 880keV

Les spectres de temps de vie des positons en fonction de la température ont été mesurés pour les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N1F1 irradiés avec des électrons de 880keV à la fluence  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . Ces mesures ont été réalisées sur le dispositif équipé d'un porte-échantillon régulé en température du CERI en empilant un cristal vierge, un cristal irradié, la source radioactive de  $^{22}\text{Na}$ , l'autre cristal irradié et un autre cristal vierge. Des cristaux vierges sont placés derrière les cristaux irradiés car l'épaisseur des cristaux irradiés n'est que de  $157 \mu\text{m}$ , alors que des positons sont implantés sur une profondeur de  $300 \mu\text{m}$  environ. 15.5% des positons sont dès lors implantés dans les cristaux vierges placés derrière. Les composantes de temps de vie présentées ci-après tiennent compte à la fois des annihilations qui ont lieu dans les cristaux irradiés et dans les cristaux vierges, dont les caractéristiques sont proches de celles du réseau SiC ( $\tau_{\text{moy}} = 149 \pm 2 \text{ ps}$ , voir chapitre III, partie III.3.d.1).

Les températures ont été fixées dans l'intervalle 15-295K, avec un pas de 20K. Les spectres de temps de vie ont ensuite été décomposés en plusieurs composantes à l'aide du programme ANAPC. Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie court  $\tau_1$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure IV.21.



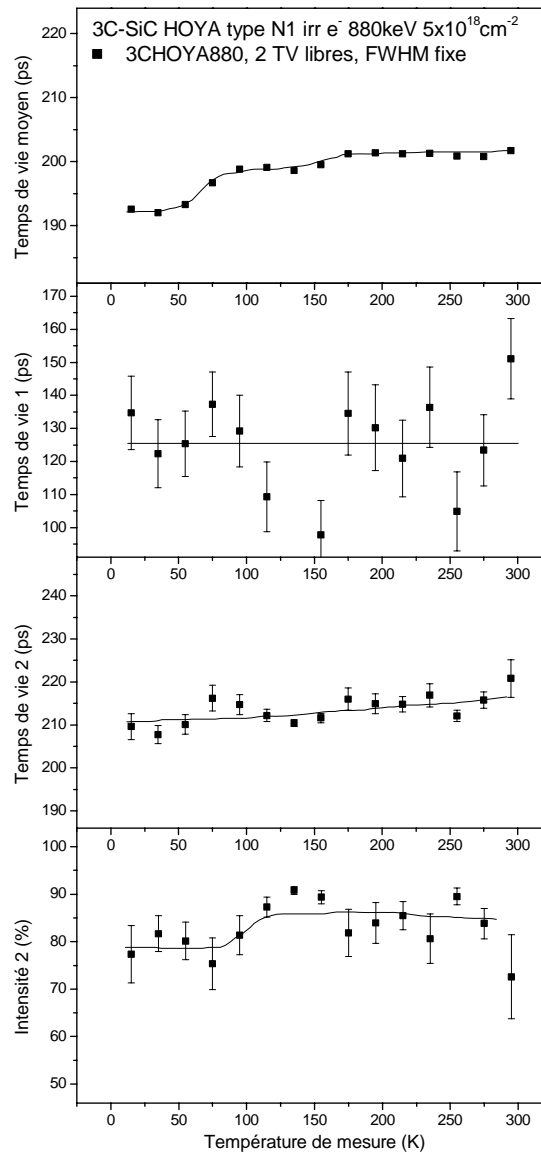


Figure IV.21 : évolution du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie court  $\tau_1$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 3CHOYA880, irradiés  $e^-$  880keV à la fluence de  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$**  reste stable à 193ps entre 15K et 55K, puis augmente jusqu'à 175K pour atteindre la valeur de 201ps et reste ensuite stable jusqu'à 295K.

**La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes quelle que soit la température de mesure. La composante  $\tau_1$  oscille avec une certaine dispersion autour de 125ps pour les températures de mesure comprises entre 15K et 295K. La composante  $\tau_2$  augmente légèrement de 210ps à 216ps entre 15K et 295K. L'intensité relative  $I_2$  augmente légèrement de 80% à 85% lorsque la température de mesure augmente de 15K à 295K.

## IV.5 Paires de Frenkel, défauts lacunaires, et ions négatifs dans les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons

Dans cette partie sont discutés les résultats des mesures des fractions d'annihilation de faible moment S et de fort moment W en fonction de l'énergie des positons, des mesures de temps de vie avec des positons rapides et des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique réalisées sur les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 190keV, 330keV et 880keV. Ces mesures fournissent des indications sur la nature et la concentration des défauts ponctuels détectés après irradiation avec des électrons à 20K.

Les caractéristiques d'annihilation des positons et les spectres de RPE ont été mesurées pour les monocristaux 6H-SiC LETI vierge et irradiés avec des électrons de 190keV, 330keV et 880keV, et pour le monocristal 6H-SiC LETI irradié avec des protons de 12MeV. Dans cette partie, les défauts ponctuels générés par irradiation avec des électrons à 20K sont étudiés en fonction de l'énergie des électrons.

Il convient de noter que les épaisseurs sondées par les différentes techniques sont différentes. La RPE fournit des informations globales sur l'ensemble du volume des cristaux. Le profil d'implantation des positons rapides utilisés pour le temps de vie s'étend quant à lui sur 300 $\mu$ m dans SiC, néanmoins la fraction des positons annihilée est d'autant plus forte que l'épaisseur traversée est faible (profil exponentiel décroissant, voir partie II.1.a.2 page 53). Enfin, les positons lents utilisés pour les mesures d'élargissement Doppler sondent soit l'extrême surface (faible énergie), soit une zone plus profonde que nous appellerons la zone des 1-4 $\mu$ m (10keV < énergie < 25keV).

Les résultats obtenus dans les différents cristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons conduisent à distinguer les états d'annihilation détectés par élargissement Doppler avec des positons lents dans la zone des 1-4 $\mu$ m de ceux détectés près de la surface. Près de la surface, l'existence d'une couche dont la nature est différente de SiC (vraisemblablement un oxyde) est attendue. Nous nous limitons dès lors à l'étude des défauts détectés dans la zone des 1-4 $\mu$ m des cristaux, c'est-à-dire, dans le cas des mesures d'élargissement Doppler en fonction de l'énergie, aux plateaux observés pour les fractions d'annihilation S et W.

La discussion est divisée entre l'étude des défauts ponctuels détectés après irradiation avec des électrons de haute énergie (880keV) et celle des défauts qui sont détectés après irradiation avec des électrons de basse énergie (190keV et 330keV).

### IV.5.a Monocristaux 6H-LETI irradiés à haute énergie (880keV)

Les **mesures de RPE** montrent plusieurs signaux dans les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 880keV (fluence 5x10<sup>18</sup>cm<sup>-2</sup>). Les signaux majoritaires sont superposés et n'ont malheureusement pas pu être attribués. Seul un signal relatif à l'interaction dipôle-dipôle entre la lacune de silicium et l'interstitiel de silicium a pu être clairement attribué. La concentration de ce centre paramagnétique est de 7.2x10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>.

Les caractéristiques d'annihilation des positons (**les fractions d'annihilation des moments des paires électrons-positons; S et W**) atteignent un plateau à partir d'une énergie incidente des

positons de 7-8keV pour les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 880keV 6HLETI880F1 et 6HLETI880F2. Cela se traduit par un amas de points sur les courbes S(W). On peut dire que les valeurs de S et W obtenues sur le plateau pour les deux cristaux correspondent aux caractéristiques d'annihilation dans la zone des 1-4 $\mu$ m de celui-ci.

On observe sur la figure IV.15 que pour les hautes énergies de positons, les valeurs de S (resp. W) pour les monocristaux irradiés avec des électrons de 880keV 6HLETI880F1 et 6HLETI880F2 sont plus élevées (resp. plus faibles) que celles du monocristal vierge 6HLETIVierge. L'irradiation avec des électrons a donc généré des défauts lacunaires.

Les amas de points (S,W) correspondant aux hautes énergies des positons pour les monocristaux 6H-SiC LETI vierge 6HLETIVierge et irradiés avec des électrons de 880keV 6HLETI880F1 (fluence  $10^{18}$ cm<sup>-2</sup>) et 6HLETI880F2 (fluence  $5 \times 10^{18}$ cm<sup>-2</sup>) sont alignés sur une même droite (D). Cette droite est caractéristique d'un mélange entre des états d'annihilation de type « ions négatifs » (prépondérant dans le monocristal vierge 6HLETIVierge voir chapitre III, partie III.2.e) et des défauts lacunaires générés par irradiation avec des électrons de 880keV. Les mesures d'élargissement Doppler à 300K ne nous permettent pas à elles seules de déterminer si les défauts créés sont uniquement lacunaires, ou si des défauts de type « ions négatifs » sont produits conjointement lors de l'irradiation. L'alignement sur une même droite des points (S,W) caractéristiques des monocristaux irradiés avec des électrons de 880keV 6HLETI880F1 (fluence  $10^{18}$ cm<sup>-2</sup>) et 6HLETI880F2 (fluence  $5 \times 10^{18}$ cm<sup>-2</sup>) indique que les mêmes types de défauts lacunaires sont détectés dans les deux cristaux irradiés à deux fluences différentes.

La figure IV.17 montre par ailleurs que les amas de points (S,W) correspondant aux caractéristiques d'annihilation dans la zone des 1-4 $\mu$ m pour le monocristal irradié avec des électrons de 880keV 6HLETI880F2 et pour le monocristal irradié avec des protons de 12MeV à la fluence  $8 \times 10^{15}$ cm<sup>-2</sup> 6HLETIH+ sont quasiment superposés. Cela indique que les concentrations des défauts lacunaires détectés à 300K dans ces deux monocristaux sont très proches. A cette fluence Henry *et al.* [4] ont montré par des mesures de temps de vie avec des positons sur des cristaux 6H CREE que les défauts détectés sont en fait un mélange de monolacunes  $V_{Si}$  et de bilacunes  $V_{Si}-V_C$ .

Les concentrations théoriques en défauts lacunaires impliquant la lacune de silicium ont été déterminées à partir des nombres de déplacements dans le sous-réseau silicium prédits par les programmes SMOFF et PENELOPE pour le monocristal irradié avec des électrons 6HLETI880F2 (voir partie IV.2, avec  $E_d(Si)=20$ eV) et SRIM pour le monocristal irradié avec des protons 6HLETIH+ (avec  $E_d(Si)=20$ eV et  $E_d(C)=20$ eV). Elles sont respectivement de  $1.5 \times 10^{18}$ cm<sup>-3</sup> et  $1.7 \times 10^{18}$ cm<sup>-3</sup> dans les 4 $\mu$ m sondés par les positons lents pour les cristaux 6HLETI880F2 et 6HLETIH+. Ces deux concentrations théoriques en lacunes de silicium sont très proches, ce qui explique la superposition des amas de points (S,W) correspondant aux caractéristiques d'annihilation dans la zone des 1-4 $\mu$ m pour le monocristal irradié avec des électrons de 880keV 6HLETI880F2 et pour le monocristal irradié avec des protons de 12MeV à la fluence  $8 \times 10^{15}$ cm<sup>-2</sup> 6HLETIH+.

Les mesures de **temps de vie de positons en fonction de la température** sur les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 880keV (figure IV.19) fournissent des informations

quant à la nature des défauts ponctuels générés. Les spectres RPE montrent que le signal de l'azote donneur est encore présent, en concentration importante, après irradiation avec des électrons de 880keV à la fluence  $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ . Les cristaux ne sont donc pas compensés et le niveau de Fermi peut varier avec la température de mesure. Cette information est importante pour discuter de l'évolution des décompositions des spectres de temps de vie avec la température. Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$  dans les cristaux irradiés, supérieur au temps de vie mesuré dans les cristaux vierges (voir chapitre III), confirme que des défauts lacunaires ont été générés par irradiation. Le temps de vie court  $\tau_1$  est égal à 140ps quelle que soit la température de mesure. De plus, son intensité relative  $I_1$  est proche de 33% jusqu'à 150K, puis diminue lorsque la température augmente. Ces deux informations montrent que des « ions négatifs » sont détectés. En effet le temps de vie caractéristique des ions négatifs est proche du temps de vie du réseau SiC (140ps) et l'évolution de l'intensité  $I_1$  correspond au comportement attendu si des ions négatifs sont présents, car ce sont des pièges peu profonds, et le dépiégeage devient d'autant plus important que la température augmente (voir chapitre II, page 61). Une forte concentration de ces défauts de type « ions négatifs » existe déjà dans le cristal vierge (voir chapitre III), il est dès lors impossible de dire si ceux qui sont détectés dans les cristaux irradiés à 880keV sont des défauts générés par irradiation ou non.

La composante longue de temps de vie  $\tau_2$  est caractéristique des défauts lacunaires. Sa valeur augmente de 206ps à 213ps avec la température de mesure, ce qui indique la compétition pour le piégeage des positons entre au moins deux types de défauts lacunaires dans ces cristaux. Comme il a déjà été proposé par Henry *et al.* [4] dans les monocristaux irradiés avec des protons de 12MeV, les deux types de défauts lacunaires détectés dans ces cristaux pourraient être des monolacunes de silicium  $V_{\text{Si}}$  ( $\tau_{\text{exp}}=202\text{ps}$ ) et des bilacunes  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  ( $\tau_{\text{exp}}=225\text{ps}$ ). Les cristaux ne sont pas compensés donc le niveau de Fermi peut descendre lorsque la température de mesure augmente. Deux hypothèses peuvent dès lors être émises quant à l'état de charge des lacunes de silicium et des bilacunes à partir des temps de vie mesurés en fonction de la température. Soit le niveau de Fermi varie peu et ne croise pas de niveau d'ionisation de la monolacune de silicium ou de la bilacune, et dans ce cas l'augmentation du temps de vie long  $\tau_2$  ne peut s'expliquer que par un état de charge neutre pour la bilacune et négatif (une fois ou plus) pour la monolacune de silicium. Soit le niveau de Fermi varie de manière plus importante et croise au moins un niveau d'ionisation de la monolacune de silicium et/ou de la bilacune, et dans ce cas au moins deux états de charge sont détectés en fonction de la température pour la monolacune et/ou la bilacune. Un changement d'état de charge induit une variation du coefficient de piégeage d'un défaut lacunaire (plus un défaut est négatif, plus il est piégeant, voir chapitre II), donc les taux de piégeage dans les monolacunes de silicium et dans les bilacunes peuvent évoluer avec la température de mesure et le temps de vie long  $\tau_2$  peut varier. Par exemple si la monolacune de silicium passe de l'état de charge deux fois négatif à l'état de charge une fois négatif lorsque la température augmente et que la bilacune conserve le même état de charge, alors le taux de piégeage dans la bilacune va augmenter avec la température et cela peut expliquer l'augmentation du temps de vie long  $\tau_2$ .

#### IV.5.b Monocristaux 6H-LETI irradiés à basse énergie (190 et 330keV)

Les **mesures de RPE** montrent que le signal majoritaire détecté dans les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 190keV (fluence  $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-2}$ ) et 330keV (fluence  $10^{19} \text{cm}^{-2}$ ) est la paire de Frenkel  $V_{\text{Si}}^{3-}/\text{Si}$ . Le nombre de paires de Frenkel détectées est quasiment trois fois plus grand dans le monocristal irradié à 190keV ( $1.9 \times 10^{15}$  paires de Frenkel) que dans le cristal irradié à 330keV ( $7.0 \times 10^{14}$  paires de Frenkel), tandis que le rapport des fluences est également de 3. Ces résultats indiquent que les paires de Frenkel détectées sont essentiellement générées à des énergies inférieures à 190keV, et supportent l'attribution du signal à la paire de Frenkel, qui ne peut être créée que pour des énergies transmises très proches de l'énergie de seuil de déplacement du silicium. A 330keV, moins de paires de Frenkel sont détectées car l'énergie plus importante transmise aux atomes de silicium mène à la création de lacunes et d'interstitiels isolés.

Comme dans les monocristaux irradiés avec des électrons de 880keV, les caractéristiques d'annihilation des positons (les **fractions d'annihilation des moments des paires électrons-positons; S et W**) atteignent un plateau à partir de 7-8keV pour les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 190keV 6HLETI190 ( $S=1.022, W=0.976$ ) et avec des électrons de 330keV 6HLETI330F1 ( $S=1.014, W=1.005$ ) et 6HLETI330F2 ( $S=1.026, W=0.97$ ). Cela se traduit par un amas de points sur les courbes  $S(W)$ . On peut dire que les valeurs de S et W sur le plateau pour chacun des monocristaux correspondent aux caractéristiques d'annihilation dans la zone des 1-4 $\mu\text{m}$  de celui-ci.

On observe sur la figure IV.15 que pour les hautes énergies de positons, les valeurs de S (resp. W) pour les monocristaux irradiés avec des électrons de 190keV 6HLETI190 et avec des électrons de 330keV 6HLETI330F1 et 6HLETI330F2 sont plus élevées (resp. plus faibles) que celles du monocristal vierge 6HLETIVierge. Les irradiations avec des électrons de 190keV et 330keV ont donc généré des défauts lacunaires.

La figure IV.22 représente l'évolution de S en fonction de W pour les monocristaux 6H-SiC LETI vierge et irradiés aux fortes fluences avec des électrons de 880keV, 330keV et 190keV. Sur cette figure les pentagones représentent les couples (S,W) moyens mesurés sur les plateaux pour les différents cristaux.

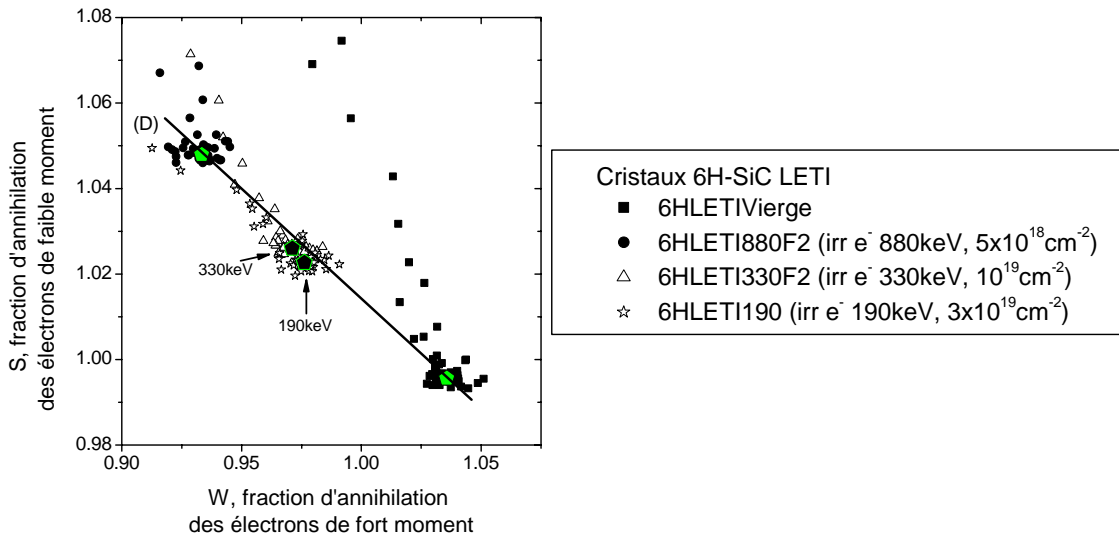


Figure IV.22 : évolution de  $S$  en fonction de  $W$  pour les monocristaux 6H-SiC LETI *Vierge*, et irradiés avec des électrons de 880keV 6HLETI880F2(880keV,  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ), 330keV 6HLETI330F2(330keV,  $10^{19} \text{ cm}^{-2}$ ) et 190keV 6HLETI190(190keV,  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ )

On observe que les centres de masse des amas de points ( $S, W$ ) correspondant aux hautes énergies des positons pour les monocristal 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 330keV 6HLETI330F2 à la fluence de  $10^{19} \text{ cm}^{-2}$  et avec des électrons de 190keV à la fluence de  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  sont légèrement au-dessous de la droite (D). Cela suggère que des défauts lacunaires de nature différente sont détectés après irradiation avec des électrons de basse énergie. Le volume libre de ces défauts lacunaires est plus faible que celui des défauts détectés après irradiation avec des électrons de haute énergie. On peut penser à un début de détection des monolacunes de carbone  $V_C$  à 190keV et 330keV puisqu'on se rapproche du seuil de déplacement du silicium.

Les mesures de **temps de vie de positons en fonction de la température** sur les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 190keV (figure IV.18) confirment le changement de nature des défauts ponctuels détectés entre les énergies d'irradiation 190keV et 880keV. Le spectre de l'azote donneur est détecté par RPE. Néanmoins, une partie des cristaux d'épaisseur 430 $\mu\text{m}$  est restée vierge car la profondeur endommagée n'est que de 160 $\mu\text{m}$  et on ne peut donc pas savoir si la région endommagée du cristal est compensée électriquement ou non et par conséquent si le niveau de Fermi bouge avec la température de mesure ou non.

Tout d'abord le temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$  varie de 152ps à 155ps lorsque la température augmente. Ces valeurs sont supérieures au temps de vie mesuré dans les cristaux vierges (de 143ps à 147ps, voir chapitre III), confirmant que des défauts lacunaires ont été générés. Le temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$  dans les cristaux irradiés avec des électrons de 190keV est par contre beaucoup plus faible que dans les cristaux irradiés avec des électrons de 880keV ( $\tau_{\text{moy}}$  varie de 185ps à 195ps). Cela indique que la taille et/ou la concentration des défauts lacunaires détectés est plus faible. Le temps de vie court  $\tau_1$ , égal à 140ps quelle que soit la température de mesure, et sa forte intensité (>30%), indiquent que des « ions négatifs » sont détectés. Une forte concentration de ces défauts de type « ions négatifs » existe déjà dans le cristal vierge (voir

chapitre III), il est dès lors impossible de dire si ceux qui sont détectés dans les cristaux irradiés à 190keV sont des défauts générés par irradiation ou non. La composante longue de temps de vie  $\tau_2$  varie avec la température de mesure, ce qui indique la compétition entre au moins deux types de défauts lacunaires dans ces cristaux. Les valeurs de  $\tau_2$  mesurées à basse température sont proches de 160ps et peuvent être comparées aux temps de vie calculés par Brauer *et al.* pour la monolacune de carbone ( $\tau=153ps$ , [11]) et à la valeur expérimentale mesurée par Dannefaer *et al.* ( $\tau=160ps$ , [12]). Les trois valeurs étant très proches, nous proposons que les défauts lacunaires détectés à basse température dans les cristaux irradiés avec des électrons de 190keV sont des monolacunes de carbone. Les valeurs de  $\tau_2$  augmentent avec la température de mesure pour atteindre la valeur de 172ps. Cela indique la détection d'un défaut lacunaire plus grand, ce qui est consistant avec la détection de la paire de Frenkel de silicium par RPE. Nous proposons dès lors qu'à 300K les positons sont piégés à la fois dans des défauts de type monolacune de silicium (monolacune de silicium isolée ou paire de Frenkel) et dans des défauts de type monolacune de carbone.

Les mesures de RPE ne permettent pas dans le cas présent de savoir si la zone endommagée des cristaux est compensée électriquement ou non. Si le défaut détecté à 300K est la paire de Frenkel  $V_{Si}^{3-}/Si$ , il faut que la monolacune de carbone  $V_C$  soit chargée négativement à basse température pour que le taux de piégeage dans  $V_C$  soit plus fort que dans la paire de Frenkel. Il faut alors que le niveau de Fermi bouge avec la température pour faire varier l'état de charge de  $V_C$  et par conséquent les taux de piégeage, de telle sorte que  $\tau_2$  varie avec la température de mesure. La zone endommagée du cristal ne serait donc pas compensée électriquement. Puisque le niveau de Fermi ne peut que descendre lorsque la température augmente, on peut imaginer que l'état de charge de  $V_C$  soit deux fois négatif à basse température et une fois négatif à 300K, voire neutre si un effet U-négatif est observé pour la lacune de carbone, ce qui est suggéré par les calculs de Zywietz *et al.* [13] pour le polytype 4H-SiC. Le changement d'état de charge de  $V_C$  est confirmé par l'évolution de l'intensité  $I_2$  relative aux défauts lacunaires. En effet, si l'état de charge des défauts lacunaires ne variait pas avec la température, on devrait voir l'intensité  $I_2$  relative aux défauts lacunaires augmenter avec la température, car le temps de vie court  $\tau_1$  est relatif aux ions négatifs et que le dépiégeage depuis ce type de pièges augmente avec la température.

Par ailleurs, nous avons vu sur la figure IV.14 que les caractéristiques d'annihilation S et W mesurées à 25keV pour le monocristal irradié avec des électrons de 330keV 6HLETI330F2 ne varient pas au-delà de l'incertitude de mesure **en fonction du temps de recuit** à 300K compris entre 10000 sec et 70000sec. Les mesures en fonction du temps de recuit à 300K ne débutent qu'au bout de 10000sec environ, ce qui correspond au temps nécessaire pour faire le vide dans l'accélérateur. Cela peut gêner considérablement la détection d'un éventuel stade de recuit. On peut en déduire que si des changements dans la distribution des défauts ont lieu à 300K, ceux-ci se produisent dans les 10000 premières secondes de recuit. Nous sommes en train de mettre au point au CERI un spectromètre d'annihilation de positons qui permettra de mesurer le temps de vie des positons en fonction de la température de recuit à partir de 80K, sans recuit préalable.

### IV.5.c Conclusion

L'irradiation avec des électrons a généré des défauts ponctuels dans les monocristaux 6H-SiC LETI. Les défauts détectés à 300K par élargissement Doppler avec des positons lents après irradiation avec des électrons de 880keV sont du même type que ceux qui sont détectés dans le monocristal 6H-SiC LETI irradié avec des protons de 12MeV. Les mesures de temps de vie des positons rapides en fonction de la température montrent qu'il s'agit probablement d'un mélange de monolacunes  $V_{Si}$  et de bilacunes  $V_{Si}-V_C$ . Par ailleurs, les mesures d'élargissement Doppler réalisées sur les monocristaux irradiés avec des électrons de 190keV et 330keV à forte fluence suggèrent un changement dans la population des défauts lacunaires. Cette différence est confirmée par les mesures de temps de vie des positons, puisque le piégeage des positons à basse température est dominé par la monolacune de carbone. Enfin le signal majoritaire détecté par RPE dans les monocristaux irradiés avec des électrons de 190keV et 330keV à forte fluence est la paire de Frenkel  $V_{Si}^{3-}/Si$ .

## IV.6 Défauts lacunaires et ions négatifs dans les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons

Dans cette partie sont discutés les résultats des mesures des fractions d'annihilation de faible moment S et de fort moment W en fonction de l'énergie des positons lents, des mesures de temps de vie avec des positons et des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique réalisées sur les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons de 190keV et 880keV. Ces mesures fournissent des indications sur la nature et la concentration des défauts ponctuels détectés après irradiation avec des électrons à 20K.

Les caractéristiques d'annihilation des positons et les spectres de RPE ont été mesurés pour les monocristaux 3C-SiC HOYA vierge et irradiés avec des électrons de 190keV et 880keV. Les résultats obtenus dans les différents cristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons conduisent à distinguer les états d'annihilation détectés dans la zone des 1-4 $\mu$ m de ceux détectés près de la surface. Près de la surface, l'existence d'une couche dont la nature est différente de SiC (vraisemblablement un oxyde) est attendue. Nous nous limitons dès lors à l'étude des défauts détectés dans la zone des 1-4 $\mu$ m des cristaux, c'est-à-dire, dans le cas des mesures d'élargissement Doppler en fonction de l'énergie, aux plateaux observés pour les fractions d'annihilation S et W. La discussion est divisée entre l'étude des défauts ponctuels détectés après irradiation avec des électrons de haute énergie (880keV) et celle des défauts qui sont détectés après irradiation avec des électrons de basse énergie (190keV).

### IV.6.a Monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés à haute énergie (880keV)

Les **mesures de RPE** montrent que le signal majoritaire dans les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons de 880keV (fluence  $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ ) est le signal T1, caractéristique de la monolacune de silicium chargée négativement  $V_{Si}^-$ . Sa concentration est de  $1.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . De plus un signal relatif à l'interaction dipôle-dipôle entre la lacune de silicium et l'interstitiel de silicium

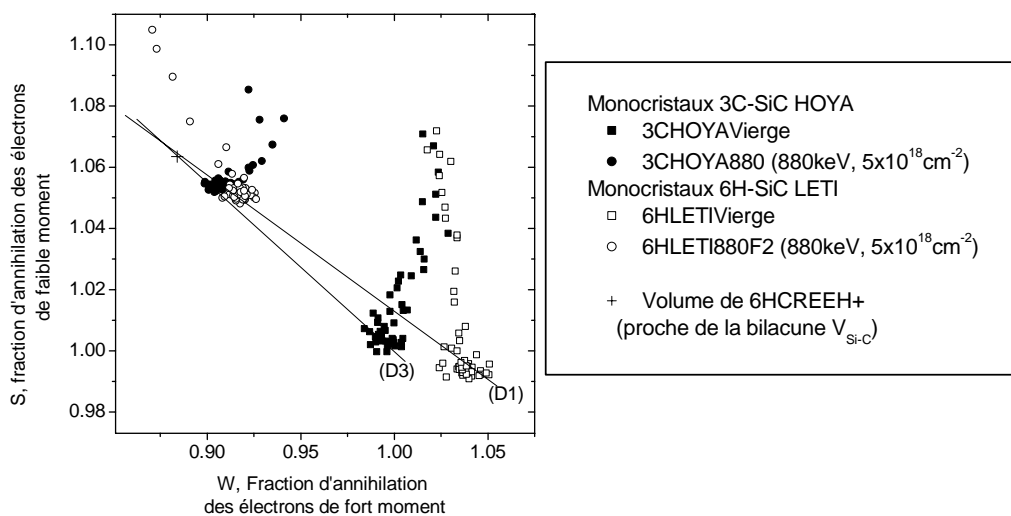


est également détecté dans ces cristaux. Ce signal est similaire au signal observé dans les cristaux 6H-SiC irradiés dans les mêmes conditions. La concentration de ce centre paramagnétique est de  $4.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , donc beaucoup plus faible que celle qui est mesurée dans les cristaux 6H-SiC irradiés dans les mêmes conditions (concentration de  $7.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ). Pour tenter d'expliquer cette différence, on peut évoquer une énergie de seuil de déplacement du silicium qui serait plus élevée pour le polytype 3C (voir partie IV.7 page 155). Un autre facteur explicatif peut être le fait que dans les cristaux 6H-SiC, la distribution de l'énergie transmise aux atomes de silicium est plus large parce que l'épaisseur des cristaux est plus grande et que l'énergie des électrons diminue avec la profondeur (voir partie IV.2.b page 123). La distance lacune-interstitiel correspondant à cette interaction dipolaire ne peut vraisemblablement être respectée que dans une certaine gamme d'énergie des électrons, qui pourrait mieux correspondre aux cristaux 6H-SiC.

Les caractéristiques d'annihilation des positons (**les fractions d'annihilation des moments des paires électrons-positons ; S et W**) atteignent un plateau à partir de 7-8keV pour le monocristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons de 880keV. Cela se traduit par un amas de points sur la courbe S(W). On peut dire que les valeurs de S et W sur le plateau correspondent aux caractéristiques d'annihilation dans la zone des 1-4 $\mu\text{m}$  de celui-ci.

On observe sur la figure IV.20 que pour les hautes énergies de positons, les valeurs de S (resp. W) pour le monocristal irradié avec des électrons de 880keV 3CHOYA880 sont plus élevées (resp. plus faibles) que celles du monocristal vierge 3CHOYAVierge. L'irradiation avec des électrons a donc généré des défauts. Les mesures d'élargissement Doppler ne permettent pas de dire si l'irradiation n'a produit que des défauts lacunaires ou à la fois des « ions négatifs » et des défauts lacunaires.

La figure IV.23 représente les variations de S en fonction de W pour le monocristal 3C-SiC HOYA vierge 3CHOYAVierge, pour le monocristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons 3CHOYA880, pour le monocristal 6H-SiC LETI vierge 6HLETIVierge et pour le monocristal 6H-SiC LETI 6HLETI880F2 irradié dans les mêmes conditions que le cristal 3CHOYA880.



*Figure IV.23 : évolution de S en fonction de W pour les monocristaux 3CHOYAVierge et 3CHOYA880 (880keV,  $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ ), et comparaison avec les monocristaux 6H-SiC LETI 6HLETIVierge et 6HLETI880F2 (880keV,  $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ )*

En comparant les valeurs de S et de W sur les plateaux, on observe que  $S_{3\text{CHOYA880}} > S_{6\text{HLETI880F2}}$  et que  $W_{3\text{CHOYA880}} < W_{6\text{HLETI880F2}}$ . Les différences en S et en W pour les monocristaux 3C-SiC HOYA et 6H-SiC LETI après irradiation avec des électrons de 880keV sont beaucoup plus faibles qu'avant irradiation.

Les différences en S et W pour les deux monocristaux vierges 3CHOYAVierge et 6HLETIVierge ont été attribuées à la présence « d'ions négatifs » en concentration plus importante dans le monocristal LETI que dans le monocristal HOYA. Sur la figure IV.23, on note que l'amas de points (S,W) définissant les caractéristiques d'annihilation dans la zone des 1-4 $\mu\text{m}$  de 3CHOYA880 est légèrement au-dessus de la droite (D3) passant par le point (S,W) caractéristique de 3CHOYAVierge et celui caractéristique des défauts lacunaires créés dans 6HCREEH+ situé dans le prolongement de la droite (D1). Cela suggère que soit les défauts lacunaires créés dans le cristal 3C-SiC HOYA sont globalement de taille plus importante que le mélange  $V_{\text{Si}}$ /bilacunes détecté dans les monocristaux LETI à 880keV, soit des ions négatifs participent au piégeage dans le cristal 3C-SiC HOYA. Sur la figure IV.23 on constate que (S,W)<sub>3CHOYA880</sub> est situé sur la droite (D1) caractéristique du mélange des défauts créés par irradiation aux électrons de 880keV (défauts lacunaires et ions négatifs) dans les monocristaux 6H-SiC LETI. Cela confirme une des hypothèses énoncées auparavant, celle de la création, en plus des défauts lacunaires, d'ions négatifs par irradiation avec des électrons de 880keV dans les cristaux 3C-SiC HOYA. Les valeurs de S légèrement plus élevées (et de W légèrement plus faibles) obtenues pour 3CHOYA880 par rapport à celles obtenues dans 6HLETI880F2 peuvent s'expliquer par une forte concentration initiale en « ions négatifs » dans le monocristal LETI.

Les mesures de **temps de vie de positons en fonction de la température** sur les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons de 880keV (figure IV.21) fournissent des informations quant à la nature des défauts lacunaires générés. Les spectres RPE n'ont pas pu être enregistrés à des températures inférieures à 60K, température maximale pour laquelle on peut détecter l'azote donneur, car la taille du cristal en interdisait l'entrée dans le cryostat à l'hélium. Néanmoins la concentration en monolacunes de silicium négatives est de  $1.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , soit très supérieure à la concentration initiale en porteurs libres. Or Von Bardeleben *et al.* ont montré que les monolacunes de silicium participent à la compensation dans SiC [9]. On peut donc supposer que les cristaux sont compensés, et que le niveau de Fermi ne varie pas en fonction de la température de mesure.

Tout d'abord les valeurs du temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$  sont comprises entre 193ps et 201ps, donc supérieures aux valeurs mesurées dans les cristaux vierges ( $\tau_{\text{moy}} \approx 150\text{ps}$ , voir chapitre III), confirmant que des défauts lacunaires ont été générés.

Le temps de vie court  $\tau_1$  est inférieur à 140ps, suggérant un piégeage partiel des positons. Les valeurs des deux composantes de temps de vie et de leurs intensités relatives ne peuvent pas correspondre à un modèle à un seul piège (voir annexe B). Ce temps de vie est supérieur au temps de vie détecté dans les cristaux 3C-SiC HOYA du même type irradié avec des protons de 12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  (voir chapitre V, les valeurs de  $\tau_1$  sont alors proches de 100ps). De plus l'intensité relative  $I_1$  diminue lorsque la température augmente. Cela indique que des « ions négatifs » ont été générés par irradiation aux électrons. La création par irradiation de ces

« ions négatifs » qui constituent par la suite un piège pour les positons a déjà été observée par Henry *et al.* [4] et Polity *et al.* [14]. La concentration de ces défauts de type « ions négatifs » semble néanmoins assez faible puisque le piégeage des positons n'est pas total.

La composante longue de temps de vie  $\tau_2$  est caractéristique des défauts lacunaires. Sa valeur augmente de 208ps à 216ps avec la température de mesure, ce qui indique la compétition pour le piégeage des positons entre au moins deux types de défauts lacunaires dans ces cristaux. De la même manière que pour les cristaux 6H-SiC LETI irradiés dans les mêmes conditions, les deux types de défauts lacunaires détectés dans ces cristaux pourraient être des monolacunes de silicium  $V_{Si}$  ( $\tau=202ps$ ) et des bilacunes  $V_{Si}-V_C$  ( $\tau=226ps$ ). Les cristaux étant vraisemblablement compensés électriquement, l'augmentation de la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  avec la température indique que les monolacunes de silicium sont négatives (chargées une fois négativement d'après les spectres de RPE) et que les bilacunes sont neutres. Le temps de vie long  $\tau_2$  est légèrement plus long que pour les cristaux 6H-SiC LETI irradiés dans les mêmes conditions, cela pourrait suggérer un rapport  $C_{bilacunes}^{\circ}/C_{monolacunes}^{\circ}$  plus grand dans les cristaux 3C-SiC HOYA irradiés à 880keV que dans les cristaux 6H-SiC LETI. Néanmoins les cristaux 6H-SiC LETI ne sont pas compensés après irradiation à 880keV, et donc les états de charge des monolacunes de silicium et des bilacunes peuvent être différents et expliquer la différence entre les temps de vie long  $\tau_2$ .

#### IV.6.b Monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés à basse énergie (190keV)

Les **mesures de RPE** montrent le même signal dans le monocristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons de 190keV (fluence  $3 \times 10^{19} cm^{-2}$ ) que dans le cristal vierge (figure IV.10). Ce signal, de faible intensité, pourrait provenir de la face « substrat » des monocristaux, qui contiennent une forte concentration de défauts lacunaires (voir chapitre III, partie III.3.e.2). La RPE ne détecte donc aucun défaut paramagnétique généré par irradiation.

Les caractéristiques d'annihilation des positons (**les fractions d'annihilation des moments des paires électrons-positons ; S et W**) atteignent un plateau à partir de 7-8keV pour le monocristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons de 190keV ( $S=1.009, W=0.979$ ). Cela se traduit par un amas de points sur la courbe S(W). On peut dire que les valeurs de S et W sur le plateau correspondent aux caractéristiques d'annihilation dans la zone des 1-4 $\mu m$  du cristal.

On observe sur la figure IV.20 que pour les hautes énergies de positons, les valeurs de S (resp. W) pour le monocristal irradié avec des électrons de 190keV 3CHOYA190 sont plus élevées (resp. plus faibles) que celles du monocristal vierge 3CHOYAVierge ( $S=1.003, W=0.997$ ). L'irradiation avec des électrons de 190keV a donc généré des défauts lacunaires.

Sur la même figure, on observe que l'amas de points (S,W) correspondant aux hautes énergies des positons pour le monocristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons de 190keV à la fluence de  $3 \times 10^{19} cm^{-2}$  est au-dessous de la droite (D2) caractéristique des états d'annihilation détectés dans les monocristaux HOYA vierge et irradié avec des électrons de 880keV à la fluence  $5 \times 10^{18} cm^{-2}$ . Le point (S,W) mesuré pour le cristal irradié avec des électrons de 190keV est très éloigné du point (S,W) mesuré pour le cristal irradié avec des électrons de 880keV, suggérant une

distribution des défauts lacunaires très différente. Ce signal détecté après irradiation avec des électrons de 190keV dans le cristal HOYA (S=1.009,W=0.936) est également très différent du signal détecté dans le cristal 6H-SiC LETI irradié dans les mêmes conditions (S=1.022,W=0.976). Ces résultats ne correspondent pas à ceux qui ont été obtenus sur les cristaux 3C-SiC HOYA et 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 880keV, pour lesquels les mesures d'élargissement Doppler donnent des valeurs très proches (voir figure IV.23).

On peut dès lors penser que les positons détectent un défaut lacunaire de volume libre inférieur à la monolacune de silicium, et la monolacune de carbone  $V_C$  apparaît le meilleur candidat puisqu'on se rapproche du seuil de déplacement du silicium. Il semble que le signal relatif à la lacune de silicium n'apparaît pas pour ce cristal, ou en concentration très faible.

Un seul cristal 3C-SiC HOYA a été irradié à cette énergie, il n'a donc pas été possible de réaliser des mesures de temps de vie avec des positons rapides pour confirmer la détection de la lacune de carbone.

#### IV.6.c Conclusion

L'irradiation avec des électrons de 880keV a créé des défauts lacunaires dans les monocristaux 3C-SiC HOYA. Les mesures de RPE indiquent que la monolacune de silicium chargée négativement  $V_{Si}^-$  est détectée dans ces cristaux. La comparaison des mesures d'élargissement Doppler et de temps de vie des positons avec les mesures réalisées sur le monocristal 6H-SiC LETI irradié dans les mêmes conditions suggère que les distributions des défauts générés dans les deux types de cristaux sont très proches. Les temps de vie mesurés indiquent que le piégeage des positons est dominé par les monolacunes de silicium et les bilacunes.

Après irradiation avec des électrons de 190keV, les fractions d'annihilation S et W sont très différentes de celles qui sont détectées dans le cristal 6H-SiC LETI irradié dans les mêmes conditions. On peut penser que les défauts lacunaires détectés sont presque exclusivement de type monolacunes de carbone. Contrairement au polytype 6H, aucun défaut généré par irradiation avec des électrons de 190keV n'est détecté par RPE dans le cristal 3C-SiC HOYA.

### IV.7 Seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium pour les polytypes 6H et 3C de SiC

Les **mesures de RPE** montrent un signal attribué à la paire de Frenkel de silicium, détectée en concentration importante ( $5.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) dans les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 190keV (fluence  $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-2}$ ). Après irradiation dans les mêmes conditions d'un cristal 3C-SiC HOYA, aucun défaut généré par irradiation n'est détecté par RPE. Parallèlement, les **positons** détectent encore des défauts de type lacunes de silicium dans les monocristaux 6H-SiC LETI irradiés avec des électrons de 190keV tandis que le signal détecté dans le cristal 3C-SiC HOYA irradié dans les mêmes conditions semble plutôt relatif à des monolacunes de carbone.

Ces résultats suggèrent que les énergies de seuil de déplacement du silicium sont différentes pour les cristaux 6H LETI et 3C HOYA. Cette énergie serait plus élevée pour les cristaux 3C-SiC que pour les cristaux 6H-SiC.

Il convient à ce stade de rappeler que les deux polytypes ont été irradiés dans des directions inéquivalentes : les cristaux HOYA sont orientés (100), les cristaux LETI sont orientés (0001) et les irradiations ont été réalisées perpendiculairement à la surface. La direction perpendiculaire à la surface est théoriquement [7] la direction pour lesquels les déplacements sont les plus faciles pour les cristaux 6H-SiC LETI et les plus difficiles pour les cristaux 3C-SiC HOYA. Néanmoins, les calculs de dispersion angulaire du faisceau (figure IV.1) montrent que, à 190keV comme à 880keV, le faisceau est déjà très peu directif à l'entrée des cristaux de SiC à cause de la dispersion engendrée par les différents matériaux traversés par le faisceau avant d'atteindre les cristaux.

En comparant le nombre d'atomes de silicium déplacés en fonction de l'énergie seuil de déplacement - déterminé par calcul à l'aide des programmes de simulation SMOTT, POLY et PENELOPE - avec la concentration expérimentale en paires de Frenkel mesurées par RPE dans le cristal 6H-SiC LETI irradié avec des électrons de 190keV, nous pouvons estimer la valeur de cette énergie de seuil de déplacement dans **6H-SiC**. Cette estimation est faite en considérant que les déplacements d'atomes de silicium génèrent majoritairement des paires de Frenkel à la basse énergie de 190keV. L'égalité entre nombre de déplacements théoriques et concentration expérimentale est obtenue pour une valeur de l'énergie de seuil de déplacement  **$E_d$  légèrement inférieure à 20eV** (mais supérieure à 15eV, voir tableau IV.5). Ce résultat confirme la valeur de 19eV proposée par Steeds *et al.* [1] à partir de résultats de photoluminescence couplée à un TEM.

De la même manière, à partir de la concentration expérimentale en monolacunes de silicium mesurées par RPE dans le cristal 3C-SiC HOYA irradié avec des électrons de 880keV, nous pouvons estimer la valeur de l'énergie de seuil de déplacement du silicium dans **3C-SiC**. Cette estimation est faite en utilisant la concentration en monolacunes de silicium et en considérant que la monolacune est le défaut relatif au sous-réseau silicium qui est majoritairement généré avec des électrons de 880keV. L'égalité entre nombre de déplacements théoriques et concentration expérimentale en monolacunes de silicium est obtenue pour une valeur de l'énergie de seuil de déplacement  **$E_d$  légèrement inférieure à 30eV** (voir tableau IV.6). Cependant cette détermination ne tient pas compte de la création de défauts plus gros par irradiation, tels que les bilacunes qui sont effectivement détectées par temps de vie avec des positons rapides dans les cristaux irradiés avec des électrons de 880keV. La valeur de 30eV est donc une valeur majorée de  $E_d(\text{Si})$ , et nous utiliserons par la suite  **$E_d(\text{Si})=25\text{eV}$** .

Cette différence entre les énergies de seuil de déplacement du silicium pour les deux polytypes peut être comparée aux valeurs calculées par Devanathan *et al.* [7] pour les polytypes 3C et 6H. D'après leurs calculs, les valeurs des énergies de seuil de déplacement du carbone et du silicium dans des directions équivalentes sont supérieures de 5eV en moyenne dans le 3C par rapport au 6H. Ces calculs confirment les choix de  $E_d(\text{Si})=25\text{eV}$  pour le 3C-SiC, si  $E_d(\text{Si})\approx 19\text{eV}$  pour le polytype 6H.

Il faut souligner que les déplacements d'atomes de silicium générés par les électrons de basse énergie ne sont pas uniquement induits par des chocs primaires. Par exemple, pour un électron d'énergie 300keV, l'énergie maximale transmise à un atome de carbone est de 71eV, qui peut

transmettre à son tour jusqu'à 59eV à un atome de silicium, et cette énergie est supérieure à l'énergie maximale transmise par choc direct entre l'électron et l'atome de silicium qui est de 30eV. Mais les programmes de calcul utilisés (Smott et Poly) tiennent compte des processus indirects et donc nos estimations des énergies de seuil de déplacement également.

## IV.8 Conclusion du chapitre

Les mesures d'annihilation de positons et de RPE nous ont permis d'étudier différents monocristaux 6H-SiC LETI et 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons de différentes énergies. Quelles que soient les conditions d'irradiation, des défauts lacunaires sont générés et d'une manière générale la concentration des défauts détectés augmente avec l'énergie et la fluence des électrons.

Après irradiation à 880keV dans les cristaux 3C et 6H, les mesures de temps de vie avec des positons rapides montrent que les défauts lacunaires détectés sont des monolacunes  $V_{Si}$  et des bilacunes  $V_{Si}-V_C$ . Par contre, après irradiation avec des électrons à la basse énergie de 190keV, la nature des défauts détectés dépend fortement du type de cristal. Dans les cristaux 6H-SiC, la RPE détecte des paires de Frenkel de silicium, et l'annihilation de positons des défauts lacunaires de type monolacunes de silicium et monolacunes de carbone, tandis que dans les cristaux 3C-SiC seuls des défauts lacunaires relatifs au sous-réseau carbone semblent détectés par annihilation de positons.

Nous proposons que ces différences dans les populations des défauts lacunaires générés par irradiation avec des électrons de basse énergie proviennent de valeurs différentes de l'énergie de seuil de déplacement du silicium dans les deux polytypes. A l'aide du calcul des nombres de déplacements théoriques et des mesures des concentrations de défauts par RPE, les valeurs des énergies de seuil de déplacement du silicium  $E_d(Si)$  ont pu être estimées pour les deux polytypes. Dans le polytype 6H,  $E_d(Si)$  est légèrement inférieure à 20eV tandis que dans le polytype 3C,  $E_d(Si)$  est de l'ordre de 25eV.

## IV.9 Références bibliographiques du chapitre IV

1. Steeds, J.W., Evans, G.A., Danks, L.R., Furkert, S., Voegeli, W., Ismail, M.M., and Carosella, F., *Diamond and Related Materials*. Dec., 2002. **11**(12): p. 1923-45.
2. Rempel, A.A., Sprengel, W., Blaurock, K., Reichle, K.J., Schaefer, H.E., and Major, J. *Physical-Review-Letters* (28 Oct 2002) v. 89(18) p. 185501-185501.4.
3. Barthe, M.F., Henry, L., Corbel, C., Blondiaux, G., Saarinen, K., Hautajarvi, P., Hugonnard, E., Di-Cioccio, L., Letertre, F., and Ghyselen, B. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 Dec. 2000; **62**(24): 16638-44.
4. Henry, L., Barthe, M.F., Corbel, C., Desgardin, P., Blondiaux, G., Arpiainen, S., and Liskay, L. *Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics*. 15 March 2003; **67**(11): 115210-1-10.
5. PENELOPE, <http://www.nea.fr/html/dbprog/penelope>.
6. Lesueur, D. *Philosophical-Magazine-A-UK*. (Oct 1981). v. 44(4) p. 905-929.
7. Devanathan, R. and Weber, W.J. *Journal-of-Nuclear-Materials*. April 2000; **278**(2-3): 258-65.
8. Bardeleben Von, H.J., Cantin, J.L., Baranov, P., and Mokhov, E.N. *Materials-Science-Forum*. 2001; 353-356: 509-12.

9. Bardeleben Von, H.J., Cantin, J.L., Henry, L., and Barthe, M.F. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 Oct. 2000; 62(16): 10841-6.
10. Itoh, H., Uedono, A., Ohshima, T., Aoki, Y., Yoshikawa, M., Nashiyama, I., Tanigawa, S., Okumura, H., and Yoshida, S., *Applied Physics A Materials Science Processing*. Sept., 1997. **65**(3): p. 315-23.
11. Brauer, G., Anwand, W., Nicht, E.M., Kuriplach, J., Sob, M., Wagner, N., Coleman, P.G., Puska, M.J., and Korhonen, T. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 July 1996; 54(4): 2512-17.
12. Dannefaer, S., Craigen, D., and Kerr, D. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 Jan. 1995; 51(3): 1928-30.
13. Zywietz, A., Furthmuller, J., and Bechstedt, F.: *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 June 1999; 59(23): 15166-80.
14. Polity, A., Huth, S., and Lausmann, M. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 April 1999; 59(16): 10603-6.

## **CHAPITRE V : DEFAUTS PONCTUELS INDUITS PAR IRRADIATION AVEC DES IONS CARBONE ET DES PROTONS DANS DES MONOCRISTAUX MASSIFS 3C- ET 6H-SiC**

---

*L'étude de monocristaux de SiC irradiés avec des protons a débuté au CERI par l'étude des défauts générés dans le polytype 6H lors la thèse de Laurent Henry [1]. Cette thèse a notamment été motivée par l'apparition du procédé Smart-Cut\* qui utilise l'implantation de protons en vue du transfert de couches minces de SiC sur des structures isolantes [2]. Dans ce travail, des irradiations ont été réalisées à l'aide du cyclotron du CERI avec des protons à l'énergie de 12MeV dans des cristaux du polytype 3C.*

*L'irradiation avec des ions carbone, plus lourds que les protons, des monocristaux de SiC a notamment pour but d'étudier l'éventuelle participation de l'excitation électronique à la génération des défauts lors de l'irradiation. Cette étude aurait idéalement dû être menée avec des ions encore plus lourds (tels que des ions krypton ou xénon), mais nous n'avons eu accès qu'à un faisceau d'ions carbone. Les irradiations ont été réalisées au GANIL à l'énergie de 132MeV sur plusieurs monocristaux 3C- et 6H-SiC type n.*

*Ce chapitre dresse tout d'abord le bilan des résultats obtenus au CERI sur les monocristaux 6H-SiC irradiés avec des protons. Ensuite les résultats de l'étude des dégâts engendrés par irradiation avec des protons dans des monocristaux 3C-SiC HOYA sont présentés, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'effet de la fluence. Dans la dernière partie nous discutons de l'influence du polytype sur les défauts générés par irradiation avec des ions carbone. Les deux techniques de caractérisation utilisées pour cette étude sont la Spectroscopie d'Annihilation de Positons (Elargissement Doppler et Temps de Vie des positons) et la Résonance Paramagnétique Electronique.*

---

### **V.1 Conditions d'irradiation des différents monocristaux**

Les **irradiations avec des ions carbone** des monocristaux massifs 6H-SiC CREE et 3C-SiC HOYA ont été réalisées à l'aide du cyclotron du Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL, Caen). Cet accélérateur permet d'obtenir trois gammes d'énergie différentes pour des ions allant du carbone à l'uranium [3]. La sortie dite de « moyenne énergie » qui a été utilisée pour nos irradiations se situe après le passage des ions dans le premier cyclotron ; les ions multichargés ont alors une énergie de l'ordre de 10MeV par unité de masse atomique (11MeV/nucléon dans notre cas, soit des ions carbone de 132MeV). Les irradiations ont été menées à bien par Emmanuel Balanzat du CIRIL.

Plusieurs cristaux ont été irradiés sur un même porte-échantillon. Afin d'irradier une zone de plusieurs centimètres carrés de façon homogène, le faisceau, initialement focalisé, est balayé horizontalement et verticalement à l'aide de dipôles. De plus, le flux (nombre de particules reçues par la cible par centimètre carré et par seconde) est contrôlé grâce à un détecteur plein constitué de trois feuilles métalliques : 0.8µm d'aluminium, 1µm de titane et 0.8µm d'aluminium. Le



principe de la mesure a été décrit par Bouffard *et al.* [4]. Au cours de l'irradiation, nous nous sommes astreints à utiliser un flux suffisamment bas afin d'éviter une trop forte élévation de la température du matériau (le porte-échantillon n'est pas refroidi) et le recuit in situ des défauts qui s'ensuit. Le flux utilisé était de l'ordre de  $2 \times 10^9$  ions/cm<sup>2</sup>/s.

Les monocristaux ont été collés à la laque d'argent sur un porte-échantillon puis irradiés à température ambiante, sous vide, à l'énergie de 132MeV et à la fluence de  $2.5 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>.

Les **monocristaux 6H-SiC CREE** irradiés proviennent d'une plaquette type n dopée à l'azote ( $n_D - n_A = 2.3 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>), d'épaisseur 320µm. Les défauts natifs détectés dans cette plaquette CREEN2 sont présentés au chapitre III (partie III.1, page 87). Le tableau V.1 décrit les caractéristiques des irradiations pour les monocristaux 6H-SiC CREE :

<i>Nom</i>	<i>Particule</i>	<i>Energie</i>	<i>Fluence</i>	<i>Surface</i>	<i>n<sub>D</sub>-n<sub>A</sub> (avant irr)</i>	<i>Nb crist.</i>
6HN2C+E1	C <sup>+</sup>	132MeV	$2.5 \times 10^{14}$ cm <sup>-2</sup>	5x5 mm <sup>2</sup>	$2.3 \times 10^{17}$ cm <sup>-3</sup>	2
6HN2C+E2	C <sup>+</sup>	132MeV	$2.5 \times 10^{14}$ cm <sup>-2</sup>	2x5 mm <sup>2</sup>	$2.3 \times 10^{17}$ cm <sup>-3</sup>	1

*Tableau V.1 : Caractéristiques des irradiations avec des ions carbone des monocristaux 6H-SiC CREE*

Plusieurs **monocristaux massifs de 3C-SiC HOYA** provenant de la plaquette 3CN2, de type n dopée à l'azote ( $n_D - n_A = 1.4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>) et d'épaisseur 178µm, ont été irradiés avec des ions carbone. Ils ont été irradiés sur la face qui présente le moins de défauts lacunaires, la face « croissance » éloignée de l'interface de croissance Si/SiC (voir chapitre III). Cette face a été polie « Finition » par la société Novasic. Certains de ces cristaux ont été irradiés collés directement sur le porte-échantillon, d'autres étaient superposés deux par deux durant l'irradiation, cela est précisé dans le tableau V.2 qui décrit les caractéristiques des différents monocristaux 3C-SiC HOYA de type N2 irradiés :

<i>Nom</i>	<i>Particule</i>	<i>Energie</i>	<i>Fluence</i>	<i>Surface</i>	<i>n<sub>D</sub>-n<sub>A</sub> (avant irr)</i>	<i>Géométrie</i>
3CN2C+E1	C <sup>+</sup>	132MeV	$2.5 \times 10^{14}$ cm <sup>-2</sup>	5x5 mm <sup>2</sup>	$1.4 \times 10^{16}$ cm <sup>-3</sup>	2x2 superposés
3CN2C+E2	C <sup>+</sup>	132MeV	$2.5 \times 10^{14}$ cm <sup>-2</sup>	2x5 mm <sup>2</sup>	$1.4 \times 10^{16}$ cm <sup>-3</sup>	Seul (1 éch)

*Tableau V.2 : Caractéristiques des irradiations avec des ions carbone des monocristaux 3C-SiC HOYA*

Les **irradiations avec des protons des monocristaux massifs 3C-SiC (HOYA)** ont été réalisées à l'aide du cyclotron du CERI à Orléans.

Le cyclotron du CERI est un cyclotron isochrone à énergie variable, qui produit des faisceaux de grande intensité d'ions légers, dans des gammes d'énergie moyennes [5]. Les particules accélérées sont des deutons, alphas, hélions et protons. La gamme d'énergie utilisable pour les protons s'étend de 5 à 38MeV pour une intensité maximale sur cible de 40µA. Au cours de sa thèse, votre serviteur a participé à la mise au point d'un dispositif d'irradiation pour échantillons isolants. Les variations du courant sont suivies lors de l'irradiation, grâce à une chambre d'ionisation préalablement calibrée par rapport à une cage de Faraday. La température du porte-échantillon est régulé à 20°C lors de l'irradiation, par l'intermédiaire d'un refroidissement par circulation

d'eau. Après avoir traversé les deux feuilles de titane (épaisseur de 25µm chacune) de la chambre d'ionisation, l'énergie des protons qui arrivent sur la cible n'est en réalité que de 11.4MeV. Pour plus de « confort », nous utiliserons néanmoins la valeur de 12MeV.

Les cristaux 3C-SiC HOYA irradiés proviennent d'une plaquette monocristalline de type n dopée à l'azote N1F1 ( $n_D - n_A = 1.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) et d'épaisseur 157µm. Cette plaquette a été découpée à la scie à fil en cristaux de 5x5mm<sup>2</sup>.

Afin de pouvoir réaliser des mesures de temps de vie de positons qui nécessitent une épaisseur de 300µm, les monocristaux 3C ont été irradiés empilés deux par deux.

Ils ont été irradiés sous vide, à l'énergie de 12MeV et à la température de 300K sur un support refroidi par circulation d'eau. Pour éviter la surchauffe, le courant sur cible a été limité. Le flux utilisé était de l'ordre de  $5 \times 10^{11} \text{H}^+/\text{cm}^2/\text{s}$  pour la fluence  $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  (F1), et de l'ordre de  $2-3 \times 10^{12} \text{H}^+/\text{cm}^2/\text{s}$  pour la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  (F2).

Le tableau V.3 rappelle les caractéristiques des différents cristaux 3C-SiC irradiés :

<i>Nom</i>	<i>Particule</i>	<i>Energie</i>	<i>Fluence</i>	<i>Epaisseur (µm)</i>	<i>n<sub>D</sub>-n<sub>A</sub> (avant irr)</i>
3CN1H+F1	H <sup>+</sup>	12MeV	$4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$	157	$8.4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
3CN1H+F2	H <sup>+</sup>	12MeV	$4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$	157	$8.4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$

*Tableau V.3 : Caractéristiques des irradiations avec des protons des monocristaux 3C-SiC HOYA*

*NB : A chaque fluence, 4 cristaux ont été irradiés (superposés 2 par 2) pour permettre de faire le « sandwich » nécessaire aux mesures de temps de vie des positons rapides.*

## V.2 Calcul par TRIM de la distribution des défauts lacunaires générés par irradiation avec des ions carbone et des protons dans 3C et 6H-SiC

### V.2.a Irradiation de monocristaux 3C et 6H-SiC avec des ions carbone

Le programme TRIM permet de simuler les effets d'irradiation dans un matériau (voir annexe C). La figure V.1 présente les profils de concentration des lacunes en fonction de la profondeur dans 3C-SiC et 6H-SiC, obtenus par simulation TRIM pour des **ions carbone de 132MeV** à la fluence  $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ . Les valeurs des énergies de seuil de déplacement ont été choisies à partir des résultats présentés dans le chapitre IV et des valeurs relevées dans la littérature. Dans le sous-réseau silicium,  $E_d(\text{Si})$  a été fixé à 19eV pour le polytype 6H (chapitre IV et [6]) et à 25eV pour le polytype 3C (chapitre IV). Dans le sous-réseau carbone, les valeurs de la littérature [6,7] s'accordent pour une valeur moyenne de  $E_d(\text{C})=20\text{eV}$ , nous utilisons donc cette valeur pour les deux polytypes.

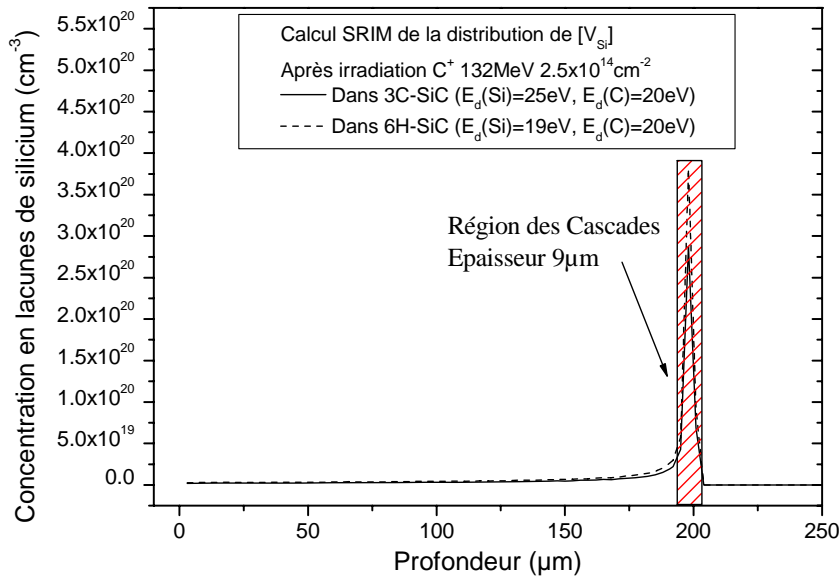


Figure V.1 : profils de concentration des lacunes de silicium en fonction de la profondeur dans 3C-SiC et 6H-SiC, obtenus par simulation TRIM pour des ions carbone de 132MeV à la fluence  $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

Le calcul fournit également le parcours moyen des ions carbone de 132MeV dans les cristaux, il est de 198 $\mu\text{m}$  pour les deux polytypes. Les ions traversent donc totalement les monocristaux 3C-SiC de type N2 collés directement sur le porte-échantillon (épaisseur 178 $\mu\text{m}$ ), tandis qu'ils sont implantés dans les monocristaux 6H-SiC (épaisseur 315 $\mu\text{m}$ ) et dans le deuxième monocristal des empilements de 3C-SiC type N2.

La distribution des lacunes de silicium  $N(V_{Si})$  calculée par TRIM nous amène à distinguer les défauts générés dans la région des traces (RT) et dans la région des cascades (RC) des ions carbone.  $N(V_{Si})$  est faible dans la région des traces des ions qui s'étend de la surface jusqu'à une épaisseur de 195 $\mu\text{m}$  environ.  $N(V_{Si})$  augmente ensuite jusqu'à un pic dans la région des cascades puis diminue pour atteindre 0 à la profondeur de 204 $\mu\text{m}$ .

Le cristal 3C-SiC HOYA 3CN2C+E2 a été irradié collé sur le porte-échantillon. En revanche, les deux cristaux 3C-SiC 3CN2C+E1, d'épaisseur 178 $\mu\text{m}$ , ont été irradiés l'un par-dessus l'autre comme le montre la figure V.2.

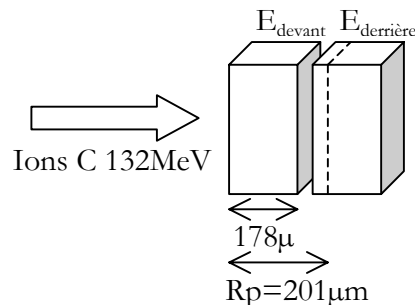


Figure V.2 : géométrie de l'irradiation avec des ions carbone des monocristaux 3C-SiC HOYA 3CN2C+E1

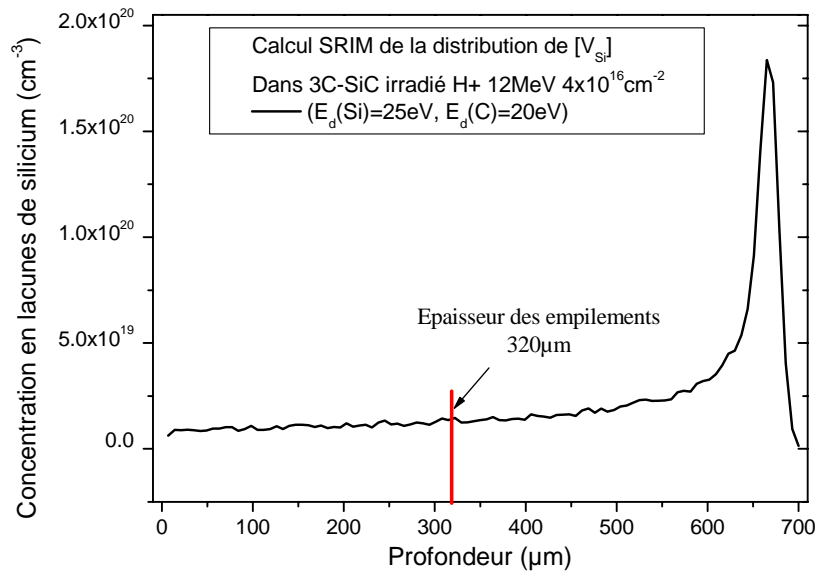
Pour la suite, nous avons donc considéré que la région des traces pouvait être divisée en deux couches : la première (RT1) située entre 0 et 178 $\mu\text{m}$  et la deuxième (RT2) située entre 178 et 195 $\mu\text{m}$ . Dans la couche RT1,  $N(V_{\text{Si}})$  n'augmente que légèrement avec l'épaisseur traversée, tandis qu'il augmente plus fortement dans la couche RT2. Les concentrations moyennes en lacunes de silicium dans les trois zones différentes sont reportée dans le tableau V.4 pour les deux polytypes. Ces concentrations ont été calculées en considérant que la concentration est proportionnelle à la fluence des ions carbone ( $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ).

	Concentrations moyennes en lacunes de silicium [ $V_{\text{Si}}$ ]		
	dans RT1	dans RT2	dans RC
3C-SiC	$3.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	$1.9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	$1.3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$
6H-SiC	$4.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	$2.6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	$1.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$

*Tableau V.4 : concentrations en lacunes de silicium calculées par TRIM dans les différentes couches des cristaux 3C et 6H-SiC irradiés avec des ions carbone de 132MeV à la fluence  $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$*

### V.2.b Irradiation de monocristaux 3C-SiC avec des protons

La figure V.3 présente le profil de concentration des lacunes en fonction de la profondeur dans 3C-SiC, obtenu par simulation TRIM pour des **protons de 12MeV** à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . Comme pour les irradiations avec des ions carbone, les valeurs choisies pour les énergies de seuil de déplacement des atomes de silicium et de carbone dans 3C-SiC sont respectivement  $E_d(\text{Si})=25\text{eV}$  et  $E_d(\text{C})=20\text{eV}$ .



*Figure V.3 : profil de concentration des lacunes de silicium en fonction de la profondeur dans 3C-SiC, obtenu par simulation TRIM pour des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$*

La simulation donne également le parcours des protons de 12MeV dans les cristaux, il est de 666 $\mu\text{m}$  dans 3C-SiC. Les ions traversent donc totalement les monocristaux 3C-SiC (empilements

d'épaisseur 320 $\mu$ m). Il apparaît par ailleurs que les défauts lacunaires créés dans les cristaux correspondent à la région des traces des protons de 12MeV.

La concentration des monolacunes de silicium prévue par TRIM augmente de 9x10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup> à 1.2x10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> entre la surface et l'épaisseur de 320 $\mu$ m dans 3C-SiC. Nous utiliserons la valeur moyenne de 1.0x10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> pour la comparaison avec la concentration en lacunes de silicium détectées par RPE.

Il faut souligner que le programme TRIM ne tient pas compte des processus de recombinaison ou de migration qui peuvent avoir lieu pendant l'irradiation.

### **V.3 Caractérisation par spectrométrie d'annihilation de positons et RPE des monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons : thèse de Laurent Henry**

Les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons au CERI ont été étudiés lors de la thèse de Laurent Henry. Le temps de vie des positons a été mesuré en fonction de la température [8]. Il en résulte qu'au moins deux types de défauts lacunaires sont détectés : des monolacunes V<sub>Si</sub> ( $\tau_{\text{exp}}=202\text{ps}$ ) et des bilacunes V<sub>Si</sub>-V<sub>C</sub> ( $\tau_{\text{exp}}=226\text{ps}$ ). Les monolacunes de silicium sont observées dans des états de charge négatifs et neutres. Lorsque la fluence augmente, une partie des monolacunes V<sub>Si</sub> deviennent neutres, et le piégeage devient plus fort dans les défauts lacunaires les plus gros, soit les bilacunes V<sub>Si</sub>-V<sub>C</sub> neutres, au détriment des monolacunes V<sub>Si</sub>.

Les temps de vie expérimentaux déterminés pour la monolacune de silicium et la bilacune l'ont été sur le spectromètre de temps de vie de l'université d'Helsinki (Finlande). Les mêmes mesures réalisées sur le spectromètre d'Orléans donnent un temps de vie de 219ps pour la bilacune.

La présence d'« ions négatifs » a également été mise en évidence. Ces pièges non lacunaires de type accepteur peuvent être des impuretés de type accepteur, ou encore des antisites créés pendant la croissance et/ou l'irradiation.

Des mesures RPE ont aussi été réalisées sur les mêmes cristaux au laboratoire GPS de Jussieu (aujourd'hui inclus dans l'Institut des NanoSciences de Paris) par Von Bardeleben *et al.* [9]. Les spectres obtenus pour les cristaux irradiés aux fluences 4x10<sup>14</sup>cm<sup>-2</sup> et 4x10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup> n'ont pas pu être attribués. Seuls les spectres obtenus pour les fortes fluences entre 10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup> et 8x10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup> ont pu être résolus. Les défauts majeurs observés sont des monolacunes V<sub>Si</sub><sup>-</sup> et V<sub>Si</sub><sup>0</sup> quelle que soit la température de mesure et la fluence. Dans ces cristaux, un accepteur dont le niveau d'ionisation est proche du niveau -/0 de V<sub>Si</sub> semble gouverner le niveau de Fermi. Ces centres négatifs gèrent la population électronique et permettent de compenser le dopage initial de type n ( $n_D - n_A = 1.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) des cristaux après irradiation à forte fluence. L'évolution de la concentration des monolacunes de silicium détectées par RPE en fonction de la fluence est représentée sur la figure V.4.

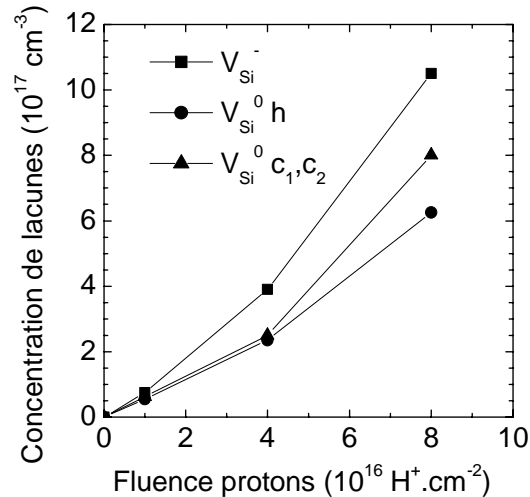


Figure V.4 : Evolution de la concentration de lacunes chargées négativement  $V_{Si}^-$  et neutres  $V_{Si}^0$  (en sites hexagonaux et cubiques) en fonction de la fluence des protons de 12MeV [9]

#### V.4 Résonance Paramagnétique Electronique dans les monocristaux 3C-SiC HOYA et 6H-SiC CREE irradiés avec des ions carbone de 132MeV et des protons de 12MeV

Des mesures de RPE à différentes températures (80K, 120K et 300K) ont été effectuées pour les monocristaux 3C-SiC de type N2 et un monocristal 6H-SiC de type N2 irradiés avec des ions carbone de 132MeV à la fluence  $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ , et pour les monocristaux 3C-SiC de type N1F1 irradiés avec des protons de 12MeV à deux fluences différentes.

##### V.4.a RPE dans les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N2 irradiés avec des ions carbone de 132MeV à la fluence $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$

La figure V.5 présente le seul signal détecté dans les monocristaux 3C-SiC HOYA après irradiation avec des ions carbone de 132MeV à la fluence  $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ . Le même signal, avec des intensités différentes, est détecté dans les deux cristaux de la paire 3CN2C+E1 ( $E_{\text{devant}}$  et  $E_{\text{derrière}}$ ) et dans le cristal 3CN2F4E2.

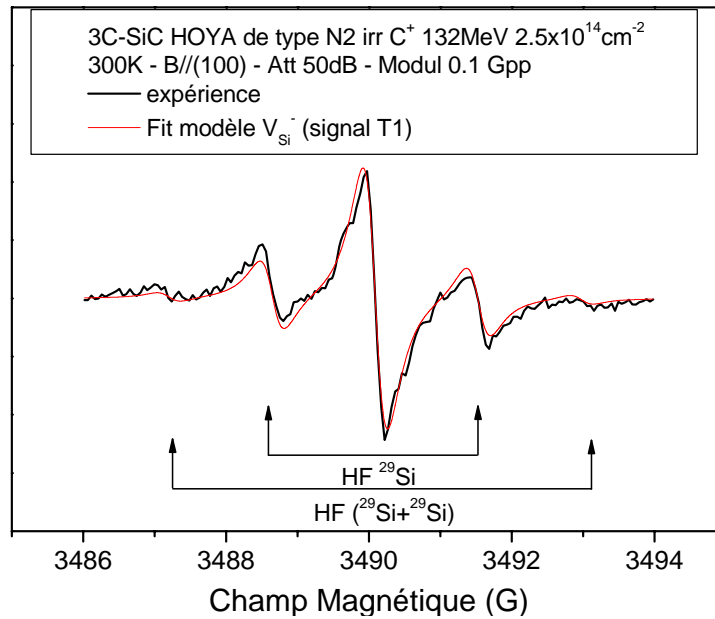


Figure V.5 : Spectres RPE expérimentaux et simulés de la lacune de silicium négative, détectée à 300K avec B//(100) pour le monocristal de la paire 3CN2C+E1, placé devant lors de l'irradiation aux ions carbone de 132MeV à la fluence 2.5x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>

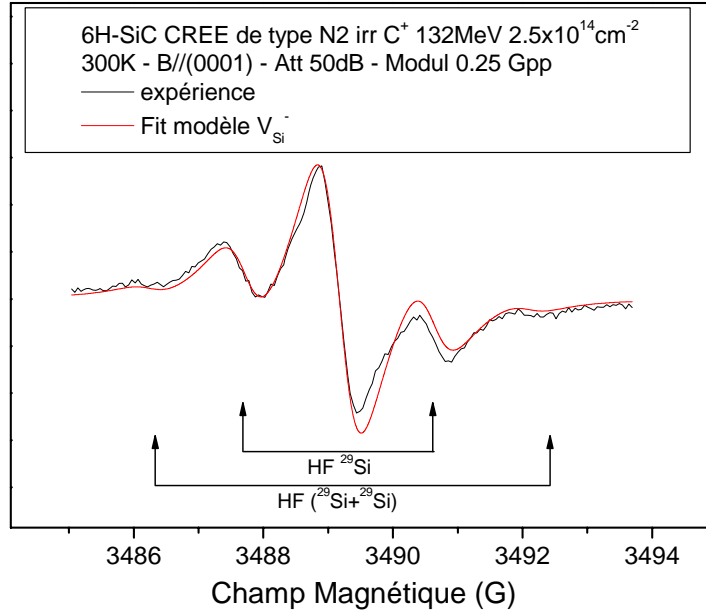
Ce signal possède les mêmes caractéristiques que celui observé dans le cristal 3C-SiC HOYA de type N1F1 irradié avec des électrons de 880 keV (voir chapitre IV, page 119) : facteur isotrope  $g_{\text{iso}}=2.0032$ , interactions hyperfines avec 1 et 2 <sup>29</sup>Si dans des sites correspondant à 12 voisins silicium équivalents et des constantes d'interaction hyperfine de 2.9G et 5.8G. Par conséquent, ce signal est attribué au signal T1, caractéristique de la monolacune de silicium V<sub>Si</sub><sup>-</sup> [10]. Les concentrations en lacunes de silicium chargées négativement mesurées dans les deux monocristaux de la paire 3CN2C+E1 sont respectivement de 2.2x10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> et de 1.63x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> pour le cristal placé devant (E<sub>devant</sub>) et le cristal placé derrière (E<sub>derrière</sub>) lors de l'irradiation. La concentration déterminée dans le cristal E<sub>devant</sub> correspond à la concentration dans la région des traces [V<sub>Si</sub>]<sup>3C</sup><sub>traces</sub>. La concentration moyenne dans la région des cascades est déterminée en modélisant la couche endommagée des cristaux placés à l'arrière pendant l'irradiation par deux couches homogènes superposées : une première couche d'épaisseur 17μm où les défauts créés sont du même type que dans la région des traces et une deuxième couche d'épaisseur 9μm qui correspond à la région des cascades. En utilisant ce modèle, on obtient [V<sub>Si</sub>]<sup>3C</sup><sub>casc</sub>=3.1x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> dans la région des cascades.

Le cristal 3CN2C+E2, plus petit, a pu être mesuré à basse température dans le cryostat à l'hélium, et le même signal qu'à température ambiante est observé. L'absence du signal de l'azote donneur à 5K (voir chapitre III) indique que le cristal est compensé électriquement.

#### V.4.b RPE dans le monocristal 6H-SiC CREE de type N2 irradié avec des ions carbone de 132MeV à la fluence 2.5x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>

L'acquisition à température ambiante des spectres de RPE pour le monocristal 6HN2C+E2 irradié avec des ions carbone de 132MeV à la fluence 2.5x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> montre trois centres

paramagnétiques principaux. Ces signaux ont été observés auparavant dans plusieurs études, et notamment par HJ Von Bardeleben *et al.* [9] dans son étude par RPE des monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons de 12MeV dans le cadre de la thèse de Laurent Henry. La raie centrale correspond au signal caractéristique de la monolacune de silicium chargée négativement.



*Figure V.6 : Spectre RPE de la lacune de silicium négative obtenu à 300K avec B//(0001) pour le cristal 6HN2F4E2 irradié avec des ions carbone de 132MeV à la fluence  $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$*

Deux doublets supplémentaires sont également observés (figure V.7). Pour B//(0001), ils sont chacun composés d'un doublet avec des séparations de 90.4G (signal 1) et 19.3G (signal 2) respectivement et des largeurs pic-à-pic de l'ordre de 5G. La variation angulaire du cristal par rapport au champ permet d'attribuer ce signal à des centres S=1 possédant un facteur g isotrope  $g_{\text{iso}} = 2.0032$  et de paramètres ZFS  $D = 42 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  pour le signal 1 et  $D = 9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  pour le signal 2.

Ces signaux ont été observés HJ Von Bardeleben *et al.* sur les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés aux protons de 12MeV, et ont été attribués, en se basant notamment sur une étude en ODMR de Sörman *et al* [11], à la monolacune neutre de silicium en sites hexagonaux (signal 1) et quasicubiques (signal 2).

La présence conjointe des états de charge négatif et neutre quelle que soit la température de mesure indique que la partie irradiée du cristal est compensée électriquement.



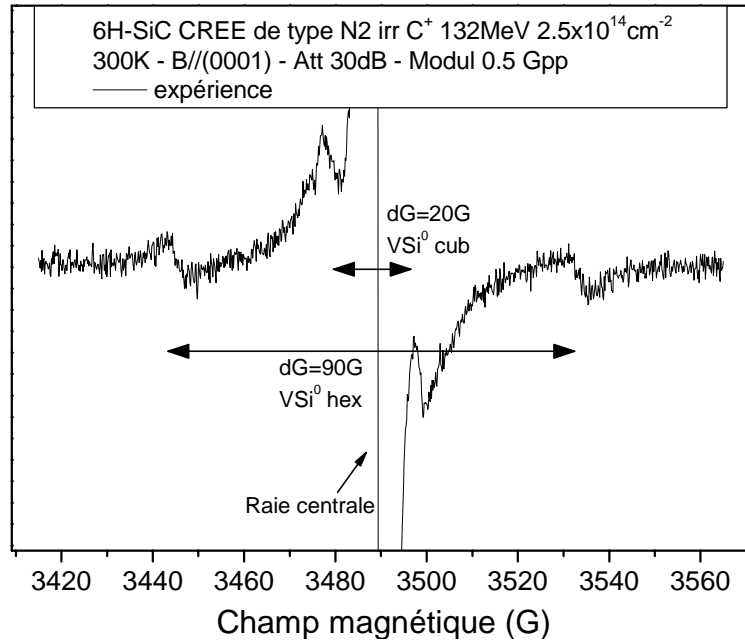


Figure V.7 : Signaux relatifs aux monolacunes de silicium neutres en sites cubiques et hexagonaux, à 300K avec B// (0001) pour le cristal 6HN2F4E2 irradié avec des ions carbone de 132MeV (fluence 2.5x10<sup>14</sup>cm<sup>-2</sup>)

A basse température ( $T < 120\text{K}$ ), on observe les mêmes signaux ainsi que le signal de l'azote donneur. Ce signal provient probablement de la partie non endommagée du cristal, car la profondeur d'implantation des ions carbone de 132MeV est de 198 $\mu\text{m}$  alors que l'épaisseur du cristal est de 320 $\mu\text{m}$ .

Les concentrations moyennes en lacunes de silicium négatives et neutres dans l'épaisseur endommagée sont respectivement  $[V_{\text{Si}}^{-}]^{6\text{H}}_{\text{tot}} = 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  et  $[V_{\text{Si}}^0]^{6\text{H}}_{\text{tot}} = 2.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Si on utilise le même modèle que celui utilisé pour les cristaux 3C-SiC, les concentrations totales en lacunes de silicium (négatives+neutres) dans la région des traces et dans la région des cascades sont respectivement  $[V_{\text{Si}}^{-}]^{6\text{H}}_{\text{traces}} = 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  et  $[V_{\text{Si}}^0]^{6\text{H}}_{\text{casc}} = 3.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ .

#### V.4.c RPE dans les monocristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec protons de 12 MeV

Des mesures de RPE à différentes températures (120K et 300K) ont été effectuées pour les monocristaux 3C-SiC de type N1F1 irradiés avec des protons de 12MeV aux fluences 4x10<sup>14</sup>cm<sup>-2</sup> et 4x10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>.

La figure V.8 présente l'unique signal détecté dans les monocristaux 3C-SiC HOYA après irradiation avec des protons de 12MeV aux fluences 4x10<sup>14</sup>cm<sup>-2</sup> et 4x10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>.

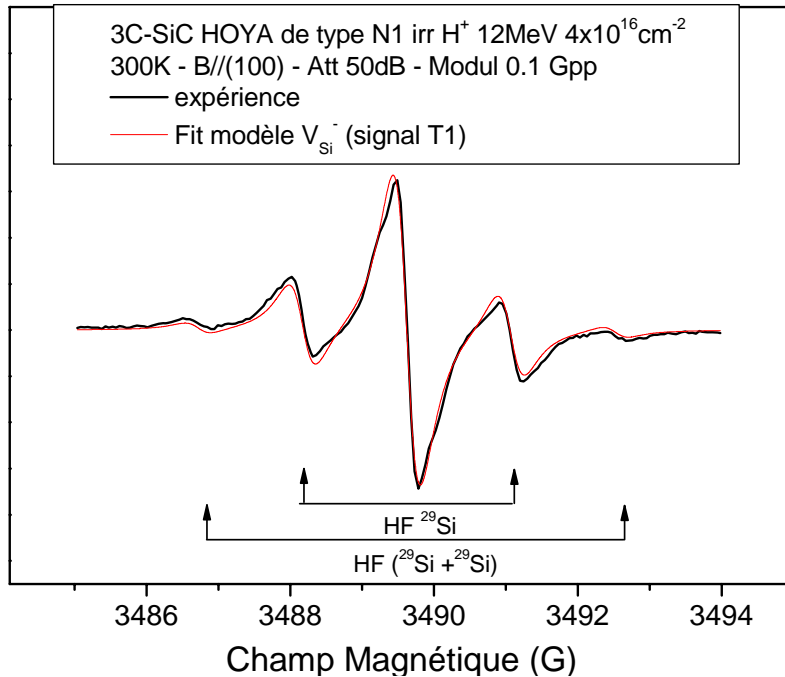


Figure V.8 : Spectres RPE expérimentaux et simulés de la lacune de silicium négative, détectée à 300K avec  $B// (100)$  pour le monocristal 3CN1H+F2 irradié  $H^+$  12MeV à  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$

Ce signal est à nouveau le signal T1, caractéristique de la monolacune de silicium  $V_{\text{Si}}^-$ , de spin 3/2 et également détecté dans le cristal 3C-SiC de type N2 irradié avec des ions carbone de 132MeV. Les concentrations en lacunes de silicium négatives mesurées dans les monocristaux 3CN1H+F1 ( $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ) et 3CN1H+F2 ( $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ ) sont respectivement de  $6.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  et de  $5.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Ces concentrations correspondent aux concentrations moyennes dans la région des traces des protons de 12MeV.

## V.5 Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC HOYA et 6H-SiC CREE irradiés avec des ions carbone de 132MeV et des protons de 12MeV

Nous avons utilisé le spectromètre de temps de vie des positons avec une source de  $^{22}\text{Na}$  pour caractériser les différents monocristaux 3C et 6H-SiC irradiés. Les spectres de temps de vie des positons ont été enregistrés à différentes températures fixées dans l'intervalle 15-295K, avec un pas de 20K. Les spectres de temps de vie ont ensuite été décomposés en plusieurs composantes à l'aide du programme ANAPC.

Les positons émis par la source de  $^{22}\text{Na}$  sondent plus de 300 $\mu\text{m}$  dans SiC, avec un profil d'implantation exponentiel décroissant (voir chapitre II, page 51). La fraction des positons implantés dans la couche endommagée par les ions carbone de 132MeV est de 92%, et la fraction des positons implantés dans la région des cascades est négligeable ( $< 0.3\%$ ).

### V.5.a Temps de vie des positons dans les monocristaux 6H-SiC CREE de type N2 ( $n_D - n_A = 2.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) irradiés avec des ions carbone

Cette partie présente les résultats obtenus pour les monocristaux 6H-SiC CREE de type N2 irradiés avec des ions carbone de 132MeV à la fluence  $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Ces mesures ont été réalisées en empilant un cristal irradié, la source radioactive de <sup>22</sup>Na et un deuxième cristal irradié dans les mêmes conditions. Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure V.9.

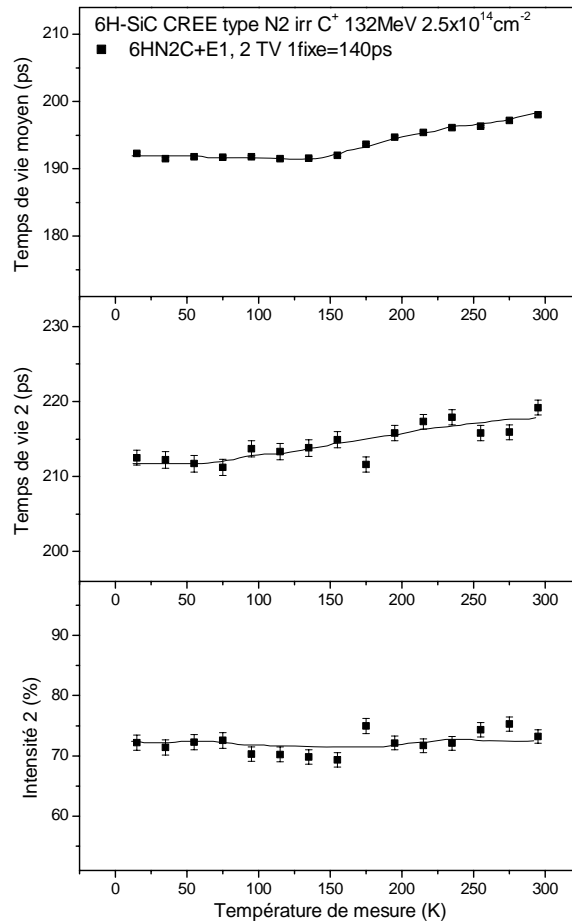


Figure V.9 : évolution du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 6HN2C+E1, irradiés C<sup>+</sup> 132MeV à la fluence de  $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$**  reste stable à 192ps entre 15K et 155K, puis augmente jusqu'à 295K pour atteindre la valeur de 198ps.

**La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes quelle que soit la température de mesure. Les décompositions ont tout d'abord été effectuées avec les deux composantes  $\tau_1$  et  $\tau_2$  libres. La composante  $\tau_1$  est quasiment constante à  $140 \pm 10 \text{ ps}$  sur l'ensemble du domaine de température de mesure. Les décompositions présentées ci-dessus ont dès lors été effectuées en fixant la composante  $\tau_1$  à 140ps. La composante  $\tau_2$

augmente régulièrement de 212ps à 219ps entre 15K et 295K. L'intensité relative I<sub>2</sub> est proche de 72% quelle que soit la température de mesure comprise entre 15K et 295K.

### V.5.b Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N2 (n<sub>D</sub>-n<sub>A</sub>=1.4x10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>) irradiés avec des ions carbone

Cette partie présente les résultats obtenus pour les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N2 irradiés avec des ions carbone de 132MeV à la fluence 2.5x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>. Ces mesures ont été réalisées en empilant deux cristaux irradiés l'un par-dessus l'autre (3CN2C+E1), la source radioactive de <sup>22</sup>Na et deux autres cristaux irradiés dans les mêmes conditions (3CN2C+E1). Les valeurs du temps de vie moyen τ<sub>moy</sub>, du temps de vie long τ<sub>2</sub> et de l'intensité I<sub>2</sub> en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure V.10.

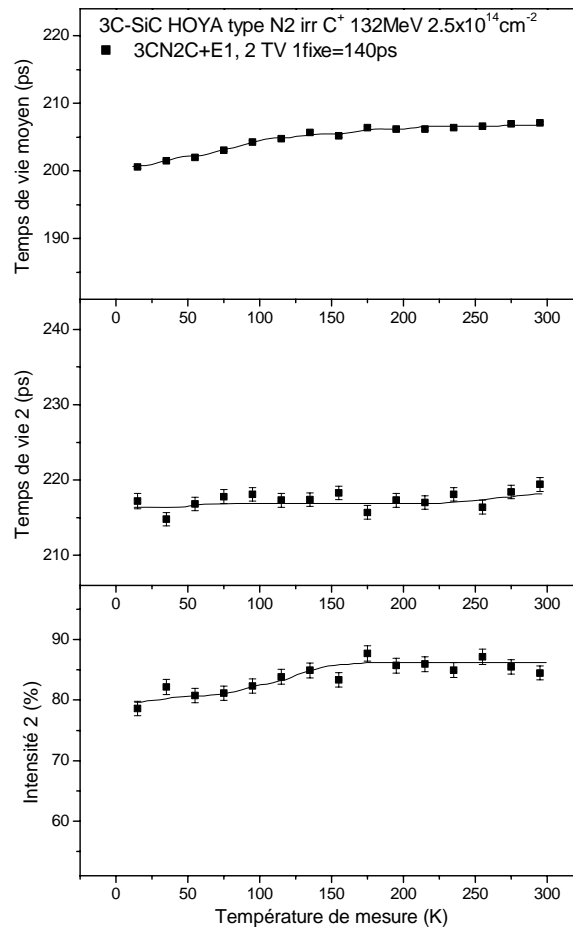


Figure V.10 : évolution du temps de vie moyen τ<sub>moy</sub>, du temps de vie long τ<sub>2</sub> et de l'intensité I<sub>2</sub> en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 3CN2C+E1, irradiés C<sup>+</sup> 132MeV à la fluence de 2.5x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>

**Le temps de vie moyen des positons τ<sub>moy</sub>** augmente lentement de 201ps à 206ps entre 15K et 175K, puis reste stable jusqu'à 295K.

**La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes quelle que soit la température de mesure. Les décompositions ont tout d'abord été

effectuées avec les deux composantes  $\tau_1$  et  $\tau_2$  libres. La composante  $\tau_1$  est quasiment constante à  $140 \pm 10$  ps sur l'ensemble du domaine de température de mesure. Les décompositions présentées ci-dessus ont dès lors été effectuées en fixant la composante  $\tau_1$  à 140 ps. La composante  $\tau_2$  est proche de 217 ps quelle que soit la température de mesure comprise entre 15 K et 295 K. L'intensité relative  $I_2$  augmente lentement de 79% à 86% entre 15 K et 195 K puis reste stable jusqu'à 295 K.

### **V.5.c Temps de vie des positons dans les monocristaux 3C-SiC type N1F1 ( $n_D - n_A = 1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) irradiés avec des protons de 12 MeV**

Les spectres de temps de vie des positons en fonction de la température ont été enregistrés pour les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N1F1 irradiés avec des protons de 12 MeV aux fluences  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Ces mesures ont été réalisées en empilant 2 cristaux irradiés, la source radioactive de  $^{22}\text{Na}$  et 2 autres cristaux irradiés dans les mêmes conditions.

#### **V.5.c.1 Irradiation H<sup>+</sup> 12 MeV à $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$**

Ce paragraphe présente les résultats obtenus pour les cristaux 3C-SiC de type N1F1 irradiés avec des protons de 12 MeV à la fluence  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , des temps de vie court  $\tau_1$  et long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure V.11.

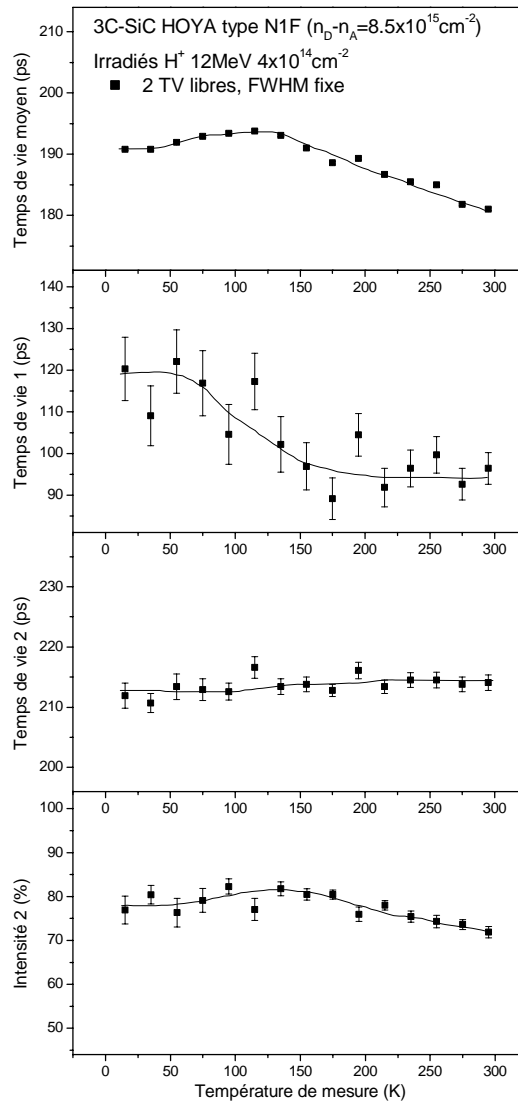


Figure V.11 : évolution du temps de vie moyen  $\tau_{moy}$ , des temps de vie court  $\tau_1$  et long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 3CN1H+F1, irradiés  $H^+$  12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{14} cm^{-2}$

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{moy}$**  augmente légèrement de 191ps à 194ps entre 15K et 115K, puis diminue jusqu'à 295K pour atteindre la valeur de 181ps.

**La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes quelle que soit la température de mesure. La composante  $\tau_1$  est tout d'abord proche de 115ps entre 15K et 115K, puis diminue jusqu'à 155K pour atteindre la valeur de 97ps et enfin reste stable jusqu'à 295K. La composante  $\tau_2$  est proche de 213ps quelle que soit la température de mesure comprise entre 15K et 295K. L'intensité relative  $I_2$  est stable autour de 80% entre 15K et 215K puis diminue légèrement jusqu'à 295K pour atteindre la valeur de 72%.

V.5.c.2 Irradiation  $H^+$  12MeV à  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$

Ce paragraphe présente les résultats obtenus pour les cristaux 3C-SiC de type N1F1 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure V.12.

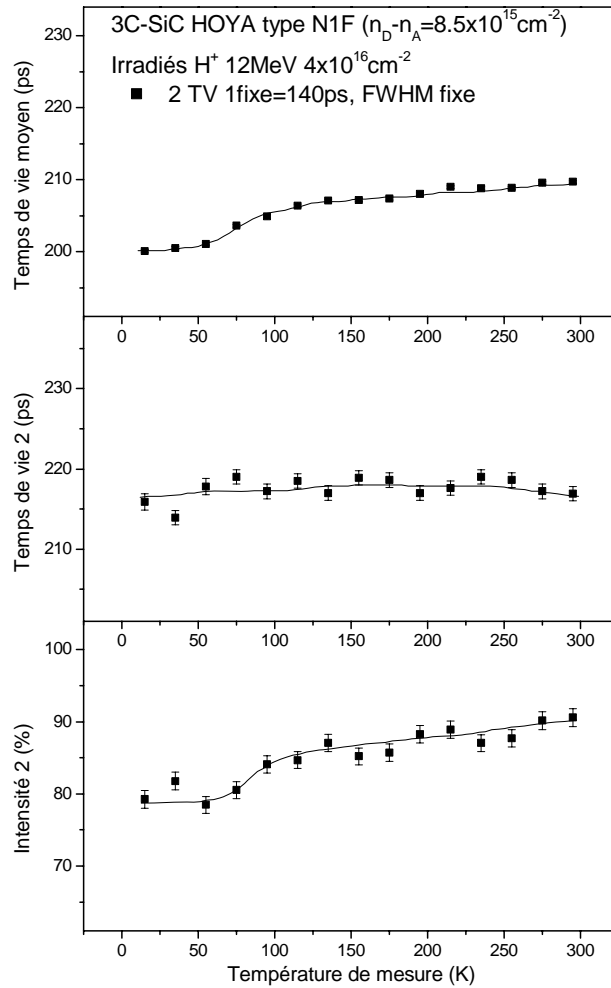


Figure V.12 : évolution du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 3CN1H+F2, irradiés  $H^+$  12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$**  est tout d'abord stable autour de 200ps entre 15K et 55K, puis augmente rapidement jusqu'à 135K pour atteindre la valeur de 207ps, et augmente enfin plus lentement jusqu'à 210ps à 295K.

**La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes quelle que soit la température de mesure. Les décompositions ont tout d'abord été effectuées avec les deux composantes  $\tau_1$  et  $\tau_2$  libres. La composante  $\tau_1$  est quasiment constante à  $140 \pm 15 \text{ps}$  sur l'ensemble du domaine de température de mesure. Les décompositions présentées

ci-dessus ont dès lors été effectuées en fixant la composante  $\tau_1$  à 140ps. La composante  $\tau_2$  est proche de 217ps quelle que soit la température de mesure comprise entre 15K et 295K. L'intensité relative  $I_2$  est tout d'abord stable autour de 80% entre 15K et 55K, puis augmente jusqu'à 295K pour atteindre la valeur de 90%.

## V.6 Défauts lacunaires et ions négatifs induits par irradiation avec des protons de 12MeV dans les cristaux 3C-SiC HOYA

Dans cette partie sont discutés les résultats des mesures de temps de vie des positons rapides et des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique réalisées sur les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N1F1 irradiés avec des protons aux fluences  $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  et  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ .

Les **spectres de RPE** enregistrés à 120K et 300K dans les cristaux 3C-SiC HOYA de type N1F1 irradiés avec des protons de 12MeV aux fluences  $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  et  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  montrent un seul signal. Comme pour les cristaux irradiés avec des ions carbone, il s'agit du signal T1, caractéristique de la **monolacune de silicium chargée négativement**  $V_{\text{Si}}^-$ . Le rapport des concentrations mesurées pour les deux fluences est de 80, tandis que le rapport des fluences est de 100. Cela indique que le taux de génération des défauts lacunaires est quasiment constant en fonction de la fluence.

La géométrie des cristaux n'a pas permis de vérifier la présence de l'azote donneur et d'en tirer des conclusions quant à la compensation électrique des cristaux. Néanmoins, pour les cristaux irradiés à la faible fluence de  $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ , la concentration en monolacunes de silicium négatives est  $[V_{\text{Si}}^-] = 6.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , valeur légèrement inférieure à la concentration initiale de porteurs libres  $n_D - n_A = 8.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Ces monolacunes de silicium négatives participent à la compensation dans SiC d'après Von Bardeleben *et al.* [9], mais leur concentration dans les cristaux irradiés à la faible fluence de  $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  ne nous permet pas de conclure quant à la compensation des cristaux. En revanche pour les cristaux irradiés à la forte fluence de  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  on peut penser qu'il y a compensation. En effet, la concentration en monolacunes de silicium négatives est  $[V_{\text{Si}}^-] = 5.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , valeur très supérieure à la concentration initiale de porteurs libres  $n_D - n_A = 8.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . De plus, les nombres de déplacements atomiques prévus par SRIM dans les deux sous-réseaux sont plus grands que pour les cristaux irradiés avec des ions carbone de 132MeV à la fluence  $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ , qui sont quant à eux compensés (voir partie V.7, page 178).

Les mesures de **temps de vie des positons en fonction de la température** sur les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N1F1 irradiés avec des protons de 12MeV aux fluences  $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  (figure V.11) et  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  (figure V.12) fournissent des informations quant à la nature et la concentration des défauts ponctuels générés dans la région des traces des protons de 12MeV. La comparaison des temps de vie moyens en fonction de la température pour les cristaux 3C-SiC de type N1F1 vierge, et irradiés H<sup>+</sup> 12MeV aux fluences  $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  3CN1H+F1 et  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  3CN1H+F2 est représentée sur la figure V.13 :



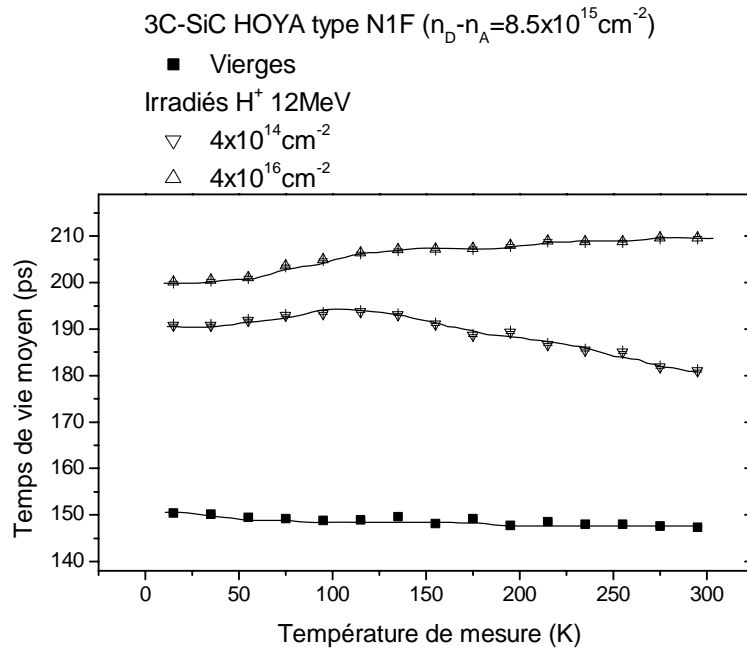


Figure V.13 : Evolution de temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$  en fonction de la température pour le cristaux 3C-SiC de type N1F1 vierge et irradiés  $H^+$  12MeV aux fluences  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  3CN1H+F1 et  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  3CN1H+F2

Il apparaît que le temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$  dans les cristaux irradiés aux deux fluences est supérieur au temps de vie mesuré dans les cristaux vierges, quelle que soit la température de mesure. Cela indique que des défauts lacunaires ont été générés dans les cristaux irradiés aux deux fluences. Pour les deux fluences,  $\tau_{\text{moy}}$  varie en fonction de la température, suggérant que les positons détectent plusieurs pièges différents dont les taux de piégeage varient avec la température. De plus le temps de vie moyen augmente avec la fluence des protons, donc **la concentration et/ou la taille des défauts lacunaires augmente avec la fluence.**

Dans le cristal **3CN1H+F1 irradié à faible fluence**, le temps de vie court  $\tau_1$  est égal à 120ps jusqu'à 100K, diminue avec la température jusqu'à 150K puis reste stable autour de 95ps jusqu'à 295K. Les valeurs de  $\tau_1$ , inférieures à 140ps, indiquent que **le piégeage n'est pas total** dans ces cristaux, c'est-à-dire qu'une partie des annihilations se produisent dans des états délocalisés (dans le réseau). Un modèle à un seul piège (voir annexe B page 224) ne permet pas de simuler correctement l'évolution des décompositions de temps de vie, quelle que soit la température de mesure. En effet, pour satisfaire ce modèle, il faudrait par exemple que  $\tau_1$  soit égal à 90ps à 15K, or sa valeur est de 120ps à cette température de mesure. On peut dès lors penser que le temps de vie  $\tau_1$  caractérise un mélange d'annihilations dans l'état délocalisé du réseau et dans un autre piège de temps de vie plus court que  $\tau_2$  (=213ps). Ces pièges sont plus efficaces à basse température puisque  $\tau_1$  est plus élevée à basse température qu'à température ambiante. Il s'agit donc d'un défaut chargé négativement. Parmi les candidats possibles on peut envisager les ions négatifs ou la lacune de carbone, dont les temps de vie caractéristiques sont respectivement de 140ps et 160ps. Nous allons voir par la suite que les mesures dans les cristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des protons de 12MeV à forte fluence permettent de trancher en faveur des ions négatifs.

La composante longue de temps de vie  $\tau_2$  est caractéristique des défauts lacunaires. Sa valeur est de  $213 \pm 2$  ps quelle que soit la température de mesure. Les valeurs de  $\tau_2$  sont plus faibles que dans le cristal vierge ( $\tau_2^{\text{vierge}} = 228 \text{ ps} \pm 8 \text{ ps}$ ), suggérant que le piégeage dans les défauts lacunaires natifs n'est plus prépondérant du fait du fort taux de piégeage dans les défauts générés par irradiation. Ce temps de vie de 213 ps n'est pas un temps de vie déjà répertorié. Cela suggère qu'il est en fait caractéristique d'un mélange de défauts lacunaires, tels que des **monolacunes de silicium**  $V_{\text{Si}}$  ( $\tau_{\text{exp}} = 202$  ps) et des **bilacunes**  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  ( $\tau_{\text{exp}} = 219$  ps à Orléans, voir partie V.3). Le taux de piégeage de ces deux défauts ne semble pas évoluer avec la température, et les mesures de RPE montrent que les lacunes de silicium sont dans un état de charge une fois négatif. Nous proposons dès lors que l'état de charge des bilacunes  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  est négatif.

Ce résultat est différent de celui qui a été obtenu par Henry *et al.* [8] sur des cristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons dans les mêmes conditions. Dans le cas du 6H-SiC, la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  augmente fortement (de 12 ps) entre 15 K et 295 K, indiquant un taux de piégeage qui varie dans les deux types de défauts, et donc des états de charge différents pour  $V_{\text{Si}}$  et  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  ( $V_{\text{Si}}^-$  et  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}^0$ ).

Des ions négatifs sont détectés dans les **cristaux 3C-SiC HOYA de type N1F1 irradiés avec des protons à forte fluence** puisque le temps de vie court  $\tau_1$  est proche de 140 ps quelle que soit la température de mesure et que son intensité relative  $I_1$  diminue lorsque la température augmente. Or les mesures d'annihilation de positons réalisées sur les cristaux HOYA vierges n'indiquent pas a priori de pièges de ce type. **Les « ions négatifs » détectés ont donc été générés par irradiation** avec des protons. La création par irradiation de ces « ions négatifs » dans SiC, qui constituent par la suite un piège pour les positons, a déjà été observée par Henry *et al.* [8] après irradiation avec des protons et Polity *et al.* [12] après irradiation avec des électrons.

La valeur du temps de vie long  $\tau_2$  mesuré dans les cristaux 3C-SiC HOYA irradiés avec des protons de 12 MeV à forte fluence oscille autour de la valeur 217 ps lorsque la température augmente. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur attendue pour l'annihilation dans les bilacunes (219 ps) et largement supérieure à celle qui correspond à l'annihilation dans les monolacunes  $V_{\text{Si}}$  (202 ps). Cela suggère une annihilation dans les deux types de pièges comme cela a été observé dans 6H-SiC irradié avec des protons de 12 MeV [8].

Dans 3C-SiC, la valeur plus élevée de  $\tau_2$  à basse température, et sa faible variation avec la température par rapport aux cristaux 6H-SiC indique que la fraction des positons qui s'annihilent dans les bilacunes  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  est plus grande dans les cristaux 3C-SiC. Si le rapport des coefficients de

piégeage  $\frac{\mu_{V_{\text{Si}}^-}}{\mu_{V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}}}$  est équivalent pour les deux polytypes, alors le rapport  $\frac{[V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}]}{[V_{\text{Si}}^-]}$  entre les

concentrations de lacunes est plus grand dans les cristaux 3C-SiC HOYA que dans les cristaux 6H-SiC CREE. Une autre hypothèse est que l'état de charge de la bilacune  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  pourrait être négatif dans le cristal 3C-SiC irradié avec des protons à forte fluence, ce qui a été observé après irradiation à faible fluence. En effet, dans ce cas le coefficient de piégeage dans la bilacune serait plus grand que dans la monolacune  $V_{\text{Si}}^-$ , et le taux de piégeage dans les deux types de défauts n'évoluerait pas avec la température et le temps de vie long  $\tau_2$  non plus. Quoiqu'il en soit, le

temps de vie mesuré est proche du temps de vie de la bilacune ( $\tau_{\text{exp}} \approx 219\text{ps}$  à Orléans) quelle que soit la température de mesure. C'est donc **la bilacune V<sub>si</sub>-V<sub>c</sub> qui est le piège principal pour les positons dans 3C-SiC irradié avec des protons à forte fluence.**

## V.7 Défauts lacunaires et ions négatifs induits par irradiation avec des ions carbone de 132MeV dans les cristaux 3C et 6H-SiC

Dans cette partie sont discutés les résultats des mesures de temps de vie des positons rapides et des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique réalisées sur les monocristaux 3C-SiC HOYA et 6H-SiC CREE irradiés avec des ions carbone de 132MeV à la fluence  $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ . Ces mesures fournissent des indications sur la nature et la concentration des défauts ponctuels générés par irradiation.

### V.7.a Lacunes de silicium détectées dans la « région des traces » et dans la « région des cascades » des ions

La détection simultanée, quelle que soit la température de mesure, des spectres de RPE caractéristiques des **lacunes de silicium négatives et neutres dans les cristaux 6H-SiC CREE** irradiés avec des ions carbone de 132MeV indique que le niveau de Fermi est proche du niveau d'ionisation  $-/0$  de la lacune de silicium, dont la valeur a été estimée à  $E_c - 1.2\text{eV}$  [13]. Les cristaux sont donc compensés électriquement. Il en va de même pour les cristaux 3C-SiC, la compensation étant vérifiée par l'absence du signal de l'azote donneur à basse température. Par contre, dans **3C-SiC**, le seul **état de charge** observé pour la **lacune de silicium est l'état une fois négatif**. Cet état de charge de la lacune de silicium est jusqu'ici le seul qui ait été observé par RPE dans 3C-SiC, type n ou p, et quelle que soit la particule utilisée pour l'irradiation [10].

La concentration totale en lacune de silicium  $[V_{\text{Si}}]_{\text{tot}}^{3\text{C}}$  dans le 3C-SiC est légèrement plus faible que  $[V_{\text{Si}}]_{\text{tot}}^{6\text{H}}$  dans 6H-SiC :  $[V_{\text{Si}}]_{\text{tot}}^{3\text{C}} = 4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  et  $[V_{\text{Si}}]_{\text{tot}}^{6\text{H}} = [V_{\text{Si}}^{-}]_{\text{tot}}^{6\text{H}} + [V_{\text{Si}}^0]_{\text{tot}}^{6\text{H}} = 4.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Le rapport  $[V_{\text{Si}}]_{\text{tot}}^{6\text{H}} / [V_{\text{Si}}]_{\text{tot}}^{3\text{C}}$  est de **1.2**.

Le tableau V.4 présente les concentrations estimées par SRIM, les concentrations déterminées expérimentalement et les rapports entre ces deux valeurs pour les deux polytypes, dans la région des traces et dans la région des cascades des ions carbone.

	[V <sub>si</sub> ] moyenne				Défauts
	3C-SiC		6H-SiC		
	Traces (178µm)	Casc. (9µm)	Traces (178µm)	Casc. (9µm)	
<b>RPE</b>	$2.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$	$3.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	$2.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$	$3.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	V <sub>Si</sub> <sup>-</sup> + V <sub>Si</sub> <sup>0</sup>
<b>SRIM</b>	$3.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	$1.3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$	$4.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	$1.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$	Nb déplacements Si
<b>SRIM/RPE</b>	16	42	18	49	

Tableau V.4 : Concentrations « théoriques » et expérimentales en lacunes de silicium dans 3C et 6H-SiC irradiés avec des ions carbone de 132MeV à la fluence  $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$

Les rapports SRIM/RPE, plus élevés dans la région des cascades que dans la région des traces suggèrent que les irradiations ont généré dans la région des cascades plus de complexes lacunaires que de monolacunes et/ou que le taux de recombinaisons est plus élevé que dans la région des traces. Des calculs de dynamique moléculaire menés par Gao *et al.* [14] montrent en effet que 40% des interstitiels créés dans la région des cascades sont des défauts mobiles.

De plus le rapport entre les concentrations déterminées par simulation SRIM et mesurées par RPE dans la région des traces est de 16 pour les cristaux 3C-SiC irradiés avec des ions carbone de 132MeV, il est très proche des rapports déterminés pour les cristaux 6H-SiC irradiés dans les mêmes conditions et pour les cristaux 3C-SiC irradiés avec des protons de 12MeV à forte fluence (SRIM/RPE=18). Il semble donc que quelle que soit la particule et le polytype, on ne détecte par les mesures de RPE qu'une faible partie des défauts générés par irradiation.

### **V.7.b Défauts lacunaires et ions négatifs détectés par annihilation de positons dans la région des traces de 6H-SiC irradié avec des ions carbone**

Les mesures de temps de vie de positons en fonction de la température sur les monocristaux 6H-SiC CREE de type N2 irradiés avec des ions carbone de 132MeV (figure V.9) fournissent des informations quant à la nature des défauts ponctuels générés dans la région des traces des ions carbone. Tout d'abord le temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$ , supérieur au temps de vie mesuré dans les cristaux vierges (voir chapitre III), indique que **des défauts lacunaires ont été générés**.  $\tau_{\text{moy}}$  augmente de 192ps à 198ps entre 15K et 295K. Cela indique que les positons détectent plusieurs pièges différents dont les taux de piégeage varient avec la température.

Le temps de vie court  $\tau_1$ , égal à 140ps quelle que soit la température de mesure, et sa forte intensité (>25%) indiquent que des « ions négatifs » sont détectés. Une forte concentration de ces défauts de type « ions négatifs » existe déjà dans le cristal vierge (voir chapitre III), il est dès lors impossible de dire si ceux qui sont détectés dans les cristaux irradiés avec des ions carbone sont des défauts générés par irradiation ou non. La composante longue de temps de vie  $\tau_2$  est caractéristique des défauts lacunaires. Sa valeur augmente de 212±2ps à 219±2ps avec la température de mesure, ce qui indique la compétition pour le piégeage des positons entre au moins deux types de défauts lacunaires dont les taux de piégeage varient avec la température. Les valeurs de  $\tau_2$  sont plus faibles que dans le cristal vierge, suggérant que les amas lacunaires natifs ne sont plus détectés du fait du fort taux de piégeage dans les défauts générés par irradiation.

Les mesures de RPE indiquent que le niveau de Fermi ne varie pas avec la température dans ces cristaux, et par conséquent les états de charge des lacunes non plus. Nous pouvons donc conclure qu'un défaut lacunaire de petite taille  $V_1$  avec un temps de vie court (<212±2ps) est détecté à basse température et qu'un défaut plus gros  $V_2$ , avec un temps de vie supérieur (≥219±2ps), est détecté à température ambiante. Il est connu que le coefficient de piégeage des défauts lacunaires augmente avec la taille des défauts [15]. Pour pouvoir entrer en compétition avec le piégeage dans  $V_2$ , le coefficient de piégeage  $\mu$  pour  $V_1$  doit augmenter lorsque la température diminue. Cette

condition est remplie si V<sub>1</sub> est chargé négativement, car μ évolue alors en T<sup>-1/2</sup> [15]. Comme il a déjà été observé par Henry *et al.* [8] dans les monocristaux irradiés avec des protons de 12MeV, nous proposons que les deux types de défauts lacunaires détectés V<sub>1</sub> et V<sub>2</sub> sont respectivement des **monolacunes de silicium chargées négativement V<sub>Si</sub><sup>-</sup>** (τ<sub>exp</sub>=202ps) et des **bilacunes V<sub>Si</sub>-V<sub>C</sub> neutres** (τ<sub>exp</sub>=219ps à Orléans, voir partie V.3). Pour pouvoir entrer en compétition avec le piégeage dans V<sub>Si</sub><sup>-</sup>, la concentration en bilacunes V<sub>Si</sub>-V<sub>C</sub> neutres doit être supérieure à 8x10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> dans la région des traces de 6H-SiC si on utilise le rapport des coefficients de piégeage

$\frac{\mu_{V_{Si}^-}}{\mu_{V_{Si}-V_C^0}} = 7$  estimé dans 6H-SiC [8]. Si la concentration en bilacunes est de 8x10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>, la

concentration totale en défauts lacunaires impliquant la lacune de silicium est alors [V<sub>Si</sub>]<sub>rel</sub>=1.1x10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup> dans la région des traces des cristaux 6H-SiC irradiés avec des ions carbone de 132MeV à la fluence 2.5x10<sup>14</sup>cm<sup>-2</sup>. Cette valeur est encore 5 fois plus faible que la concentration en lacunes de silicium déterminée par SRIM, ce qui suggère que la concentration en bilacunes pourrait être encore plus élevée, ou bien que le taux des recombinaisons lacunes-interstitiels peut être très important.

### V.7.c Défauts lacunaires et ions négatifs détectés par annihilation de positons dans 3C-SiC irradié avec des ions carbone

Les décompositions des spectres de temps de vie de positons en fonction de la température sur les monocristaux 3C-SiC HOYA de type N2 irradiés avec des ions carbone de 132MeV (figure V.10) présentent des similarités avec celles qui ont été obtenues pour les cristaux 6H-SiC irradiés dans les mêmes conditions.

Comme pour 6H-SiC, les valeurs de τ<sub>1</sub> sont proches de 140ps quelle que soit la température de mesure. Des ions négatifs sont donc détectés dans les cristaux. Or les mesures d'annihilation de positons réalisées sur les cristaux HOYA vierges n'indiquent pas à priori de pièges de ce type, et cela est confirmé par la mesure d'un temps de vie court τ<sub>1</sub>≈100ps dans les cristaux 3C-SiC de type N1F1 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence de 4x10<sup>14</sup>cm<sup>-2</sup> (figure V.11). Les « **ions négatifs** » détectés ont donc été **générés par irradiation** avec des ions carbone.

Dans 3C-SiC, τ<sub>moy</sub> augmente avec la température comme dans 6H-SiC, mais les valeurs de τ<sub>moy</sub> sont environ 7ps supérieures à celles qui sont mesurées dans 6H-SiC, quelle que soit la température de mesure. Cette différence vient de l'intensité I<sub>1</sub> de la composante de temps de vie relative aux ions négatifs, qui est plus élevée dans 6H-SiC car le cristal vierge contient initialement une forte concentration de ces ions négatifs.

Les comportements des temps de vie longs τ<sub>2</sub> et de leurs intensités relatives I<sub>2</sub> en fonction de la température sont identiques pour les cristaux 3C HOYA irradiés avec des ions carbone 3CN2C+E1 et avec des protons à forte fluence 3CN1H+F2. La légère différence quant à la valeur de l'intensité I<sub>2</sub> (I<sub>2</sub> est environ 3% plus élevée pour les cristaux 3CN1H+F2 irradiés avec des protons) provient vraisemblablement du fait que les positons sondent dans les cristaux

3CN2C+E1 irradiés avec des ions carbone de 132MeV une zone restée vierge ( $R_p \approx 201 \mu\text{m}$ ). De la même manière qu'après irradiation avec des protons de 12MeV à forte fluence, le temps de vie long  $\tau_2$  mesuré dans les cristaux 3C HOYA irradiés avec des ions carbone 3CN2C+E1 varie très peu avec la température de mesure. Les valeurs de  $\tau_2$ , proches de 219ps, indiquent que **la bilacune  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  est le piège principal pour les positons dans 3C-SiC irradié avec des ions carbone**. Il est une fois encore difficile de savoir si c'est l'état de charge de la bilacune ou bien le rapport des concentrations  $[V_{\text{Si}}]/[V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}]$  qui induit des taux de piégeage différents pour les deux polytypes.

## V.8 Conclusion du chapitre

Les mesures d'annihilation de positons et de résonance paramagnétique électronique nous ont permis d'étudier différents monocristaux 6H-SiC CREE et 3C-SiC HOYA irradiés avec des ions carbone de 132MeV et des protons de 12MeV.

Dans le cas des irradiations avec des ions carbone, les mesures RPE indiquent que des monolacunes de silicium sont générées dans les deux polytypes 3C et 6H. Les mesures de temps de vie des positons montrent qu'en plus des monolacunes de silicium, des bilacunes  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  sont créées dans les deux polytypes. Néanmoins, les états de charge des défauts lacunaires détectés pour les deux polytypes sont différents. Des monolacunes de silicium neutres et négatives sont détectées par RPE dans le polytype 6H, tandis que seul l'état de charge négatif est détecté dans le polytype 3C. De même, le taux de piégeage des positons dans les bilacunes  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  plus fort pour le polytype 3C que pour le polytype 6H semble indiquer que les bilacunes sont chargées négativement dans le polytype 3C et neutres dans le polytype 6H.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées des irradiations réalisées avec des protons : les défauts lacunaires générés sont des monolacunes de silicium et des bilacunes. Il apparaît en outre que la concentration des défauts détectés augmente avec la fluence des protons. De plus, le piégeage incomplet après irradiation à faible fluence et le temps de vie court de 140ps mesuré après irradiation à forte fluence indiquent que des défauts non lacunaires de type « ions négatifs » sont générés par irradiation avec des protons et avec des ions carbone dans les cristaux 3C-SiC. On peut supposer qu'il en va de même pour les cristaux 6H-SiC.

On peut conclure que la nature de la particule - protons ou ions carbone - n'a que peu d'influence sur la nature des défauts générés. Pour étudier l'influence de l'excitation électronique sur la nature des défauts induits, il faudra par la suite étudier l'effet de l'irradiation avec des ions plus lourds, tels que des ions krypton, ou des ions xenon. Le tableau V.5 présente les pertes d'énergie électroniques pour différents ions d'énergie 12MeV/nucléon, calculées par SRIM.

Ion	H <sup>+</sup>	C <sup>+</sup>	Kr <sup>+</sup>	Xe <sup>+</sup>
<b>(dE/dx)<sub>élec</sub> en MeV/(mg/cm<sup>2</sup>)</b>	3.2x10 <sup>-2</sup>	1.1	30	57

*Tableau V.5 : rapports entre les pertes d'énergie électroniques et nucléaires pour différents ions d'énergie 12MeV/nucléon*

On observe que la perte d'énergie électronique augmente lorsqu'on passe des protons aux ions carbone, mais elle augmente encore plus fortement pour les ions krypton ou xenon. Avec des masses aussi élevées, les processus de génération des défauts pourraient dès lors différer. SiC est un semiconducteur à large bande interdite. De ce fait, on peut éventuellement s'attendre à des phénomènes spécifiques liés à l'excitation électronique, et éventuellement à la création de volumes libres plus grands que par collision nucléaire. L'utilisation d'ions plus lourds, couplée aux mesures d'annihilation de positons, pourrait nous donner des informations sur la taille des défauts créés par excitation électronique. Un autre moyen de caractériser ces processus d'excitation électronique dans SiC serait l'irradiation avec des photons gamma. L'avantage des photons gamma est que les défauts ponctuels détectés résultent uniquement de l'excitation électronique, alors que dans le cas des ions lourds, les défauts détectés résultent d'un mélange entre excitation électronique et collisions nucléaires. L'endommagement créé par excitation électronique pourrait ainsi être quantifié.

## V.9 Références bibliographiques du chapitre V

1. Thèse de Laurent Henry, Université d'Orléans, 2001.
2. Di-Cioccio, L., Le-Tiec, Y., Letertre, F., Jaussaud, C., and Bruel, M., *Electronics Letters*, 1996. 32(12): p. 1144-5.
3. GANIL Caen, <http://ganinfo.in2p3.fr/>
4. Bouffard, S., Dural, J., Levesque, F., and Ramillon, J.M. *Annales-de-Physique*. Dec. 1989; 14colloq(2): 395-7.
5. CNRS/CERI Orléans, <http://web.cnrs-orleans.fr/~ceri/>
6. Steeds, J.W., Evans, G.A., Danks, L.R., Furkert, S., Voegeli, W., Ismail, M.M., and Carosella, F., *Diamond and Related Materials*. Dec., 2002. 11(12): p. 1923-45.
7. Devanathan, R. and Weber, W.J. *Journal-of-Nuclear-Materials*. April 2000; 278(2-3): 258-65.
8. Henry, L., Barthe, M.F., Corbel, C., Desgardin, P., Blondiaux, G., Arpiainen, S., and Liskay, L. *Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics*. 15 March 2003; 67(11): 115210-1-10.
9. Bardeleben Von, H.J., Cantin, J.L., Vickridge, I., and Battistig, G. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 Oct. 2000; 62(15): 10126-34.
10. Itoh, H., Uedono, A., Ohshima, T., Aoki, Y., Yoshikawa, M., Nashiyama, I., Tanigawa, S., Okumura, H., and Yoshida, S., *Applied Physics A Materials Science Processing*. Sept., 1997. 65(3): p. 315-23.
11. Sorman, E., Son, N.T., Chen, W.M., Kordina, O., Hallin, C., and Janzen, E. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 Jan. 2000; 61(4): 2613-20.
12. Polity, A., Huth, S., and Lausmann, M. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 April 1999; 59(16): 10603-6.
13. Arpiainen, S., Saarinen, K., Hautojärvi, P., Henry, L., Barthe, M.F., and Corbel, C. *Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics*. 15 Aug. 2002; 66(7): 075206/1-10.
14. Gao F., Weber W.J., *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 4348.
15. Corbel C., Hautojärvi P., dans A. Dupasquier and A.P. Mills jr. (Eds.), *Positron Spectroscopy of Solids*, IOS Press, Amsterdam, 1995, p. 533.

## CHAPITRE VI : ETUDE DU RECUIR DE MONOCRISTAUX MASSIFS 6H-SiC IRRADIES AVEC DES PROTONS DE 12MeV

---

*L'étude de l'évolution avec le recuit des défauts générés par irradiation dans des monocristaux de SiC est d'un intérêt majeur à la fois en vue d'applications en microélectronique et dans l'optique d'une utilisation du SiC dans les VHTR. Le dopage par implantation ionique et le procédé Smart-Cut\* [1] sont en effet des techniques qui nécessitent une phase de recuit. Cette étape modifie les propriétés des défauts lacunaires générés par l'implantation des ions et affecte par conséquent les propriétés électriques du semiconducteur. Les réacteurs du futur sont quant à eux destinés à fonctionner à haute température (>1000°C), il est dès lors primordial d'étudier l'évolution des défauts lacunaires avec la température. Ce chapitre présente tout d'abord les défauts ponctuels détectés par RPE et temps de vie de positons dans les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons et recuits à différentes températures (jusqu'à 1000°C). Ensuite il présente successivement les différents processus de recuit observés dans les cristaux lorsque la température de recuit augmente. Les informations obtenues avec les deux techniques sont corrélées avec les résultats relevés dans la littérature.*

---

### VI.1 Conditions d'irradiation et de recuit des monocristaux

Les irradiations avec des protons des monocristaux massifs 6H-SiC (CREE) ont été réalisées à l'aide du cyclotron du CERI à Orléans (voir chapitre V).

Les trois cristaux irradiés proviennent de la même plaquette monocristalline orientée (0001) et dopée à l'azote CREEN1 ( $n_D - n_A = 1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Les principaux résultats de la caractérisation des cristaux vierges sont rappelés au chapitre III.

Les irradiations avec des protons de 12MeV des deux monocristaux 6H-SiC CREE utilisés pour l'étude du recuit par annihilation de positons datent de 1998 (durant la thèse de Laurent Henry [2]). Ces cristaux de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  sont identiques à ceux dont la caractérisation est présentée dans le chapitre V (partie V.3, page 164). Ils ont été irradiés sous vide, à l'énergie de 12MeV et à la température de 300K sur un support refroidi par circulation d'eau. Le flux de protons était alors de  $2.6 \times 10^{13} \text{ H}^+ / \text{cm}^2 / \text{s}$ .

Un autre morceau de la plaquette a été irradié en 2005 pour étudier par RPE le recuit des défauts générés par irradiation avec des protons. Ce cristal est plus petit, sa surface est de l'ordre de  $16 \text{ mm}^2$ . Les conditions d'irradiation sont les mêmes, excepté le flux qui est proche de  $3 \times 10^{12} \text{ H}^+ / \text{cm}^2 / \text{s}$ , soit 10 fois plus faible que pour les irradiations réalisées en 1998.

Le tableau VI.1 décrit les caractéristiques des monocristaux utilisés pour cette étude :



<i>Nom</i>	<i>Particule</i>	<i>Energie</i>	<i>Fluence</i>	<i>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Surf</i>	<i><math>n_D-n_A</math> (avant irr)</i>
6HN1H+98	H <sup>+</sup>	12MeV	$4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	385	5x5mm <sup>2</sup>	$1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
6HN1H+05	H <sup>+</sup>	12MeV	$4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	385	3x5mm <sup>2</sup>	$1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

*Tableau VI.1 : caractéristiques des cristaux 6H-SiC irradiés avec des protons de 12MeV*

NB : Au nom « 6HN1H+98 » correspondent en fait 2 échantillons, pour permettre de faire le « sandwich » nécessaire aux mesures de temps de vie des positons.

Pour des raisons pratiques, les recuits des cristaux 6HN1H+98 et 6HN1H+05 ont été réalisés dans des fours différents :

- Les recuits des cristaux 6HN1H+98 destinés à l'étude par annihilation de positons ont été réalisés au CERI, dans un four RTA (Rapid Thermal Annealing). Il s'agit d'un four de marque « JIPELEC », modèle JETFIRST J2115. Il possède un réacteur à parois froides ainsi qu'un four avec trois zones de lampes halogènes. Il permet de réaliser des rampes de montée (100°C/s) et de descente (900°C → 100°C en 2 minutes) en température très courtes. Les recuits ont été réalisés sous flux d'Argon. Les cristaux ont tout d'abord été recuits 3heures à la température de 300°C, puis des recuits isochrones de 20min ont été réalisés entre 350°C et 1000°C avec un pas de 50°C. Les mesures du temps de vie des positons rapides en fonction de la température de mesure ont été réalisées entre les recuits.
  
- Les recuits du cristal 6HN1H+05 destiné à l'étude par RPE ont été réalisés au LSI, dans un four tubulaire en quartz. Les rampes de montée et de descente en température étaient légèrement plus longues. Les recuits ont également été réalisés sous flux d'Argon. Les cristaux ont tout d'abord subi des recuits isochrones de 20min entre 100°C et 250°C avec un pas de 50°C, puis un recuit de 3heures à la température de 300°C, et enfin des recuits isochrones de 20min entre 350°C et 1000°C avec un pas de 50°C. Les mesures de RPE ont été réalisées entre les recuits.

Dans l'ensemble du chapitre, les températures de recuit sont exprimées en degrés celsius (°C), tandis que les températures de mesure sont exprimées en Kelvins (K). Cela permet à la fois de distinguer les deux « types » de températures et d'avoir pour les stades de recuit des valeurs comparables avec celles de la littérature qui sont le plus souvent exprimées en °C.

## **VI.2 Mesures de PAS et de RPE avant recuit sur les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons**

### **VI.2.a Rappels**

La caractérisation par spectroscopie d'annihilation de positons des monocristaux 6H-SiC de type N1 ( $n_D-n_A=1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) 6HN1H+98 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  a été réalisée par Laurent Henry durant sa thèse [2,3]. Leur caractérisation par RPE à quant à elle

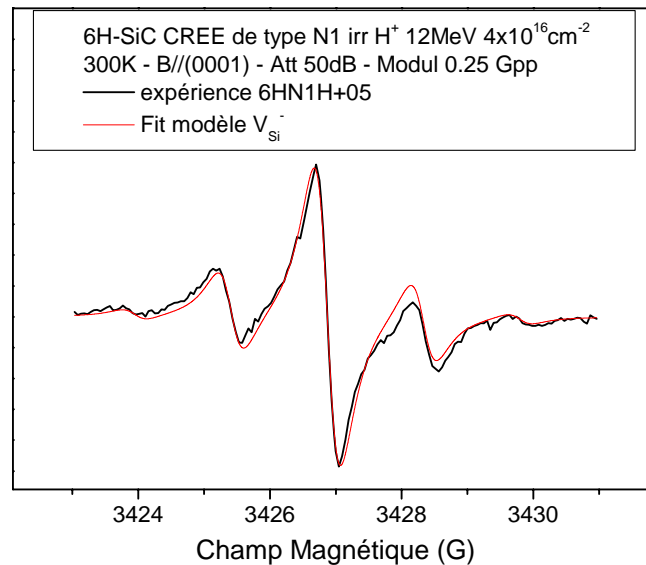
fait l'objet d'une publication de Von Bardeleben *et al.* [4]. Les principaux résultats de ces deux études sont rappelés dans le chapitre V, page 164.

### VI.2.b RPE dans le monocristal 6HN1H+05 irradié avec des protons de 12MeV à la fluence $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ en 2005

Des mesures de RPE à différentes températures (de 4K à 300K) ont été effectuées pour le monocristal 6HN1H+05 irradié en 2005, sur le spectromètre du LSI.

#### VI.2.b.1 Mesures de RPE à température ambiante

L'acquisition à température ambiante des spectres de RPE du monocristal 6HN1H+05 irradié en 2005 montre trois centres paramagnétiques principaux, déjà observés dans le cristal 6H-SiC irradié avec des ions carbone (voir chapitre V, page 166). La raie centrale (figure VI.1) correspond au signal de la monolacune de silicium chargée négativement.



*Figure VI.1 : Spectres RPE expérimentaux et simulés, mesure à 300K avec B// (0001), pour le monocristal 6HN1H+05*

Ce spectre a été observé par Von Bardeleben *et al.* dans leur étude par RPE des monocristaux 6HN1H+98 [4].

Deux doublets supplémentaires sont également observés (figure VI.2). Pour B//(0001), ils sont chacun composés d'un doublet avec des séparations de 90.4G (signal 1) et 19.3G (signal 2) respectivement et des largeurs pic-à-pic de l'ordre de 5G. La variation angulaire du cristal par rapport au champ permet d'attribuer ce signal à des centres S=1 possédant un facteur g isotrope  $g_{\text{iso}} = 2.0032$  et de paramètres ZFS  $D = 42 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  pour le signal 1 et  $D = 9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  pour le signal 2.

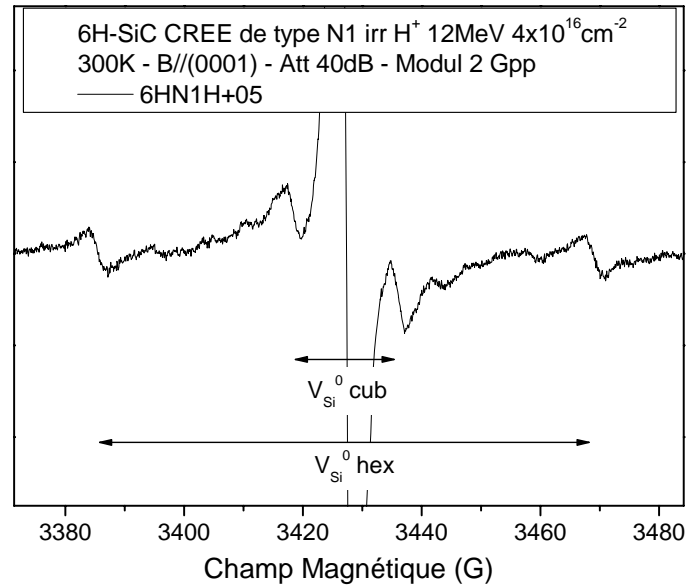


Figure VI.2 : Spectre RPE mesuré à 300K avec  $B // (0001)$ , pour le monocristal 6HN1H+05

Ces signaux ont été observés HJ Von Bardeleben *et al.* sur les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés aux protons de 12MeV 6HN1H+98 irradiés en 1998. Ils ont été attribués, en se basant notamment sur une étude en ODMR de Sörman *et al.* [5], à la monolacune neutre de silicium en sites hexagonaux (signal 1) et quasicubiques (signal 2).

La présence conjointe des états de charge négatif et neutre quelle que soit la température de mesure indique que la partie irradiée du cristal est compensée électriquement.

Les trois signaux RPE observés à température ambiante dans le monocristal 6HN1H+05 irradié en 2005 sont donc les mêmes que ceux qui ont été observés dans les monocristaux 6HN1H+98, à savoir la monolacune de silicium dans des états de charge négatif et neutre.

#### VI.2.b.2 Mesures de RPE à basse température

Au-dessous de 150K, un signal très intense (figure VI.3) apparaît en plus des trois centres paramagnétiques observés à température ambiante. Il est composé de 12 raies d'égales intensités.

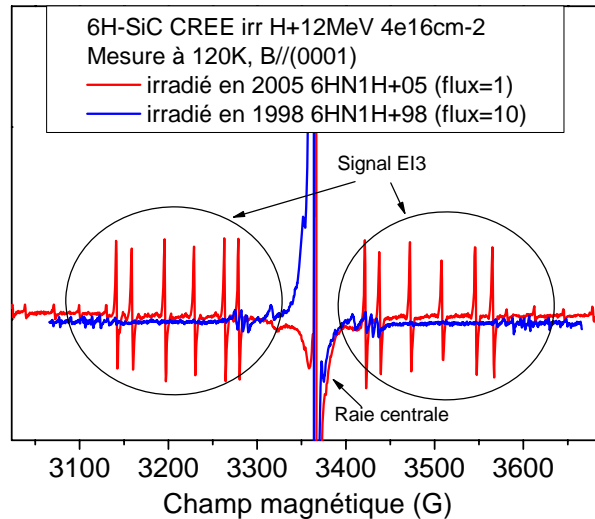


Figure VI. 3 : spectres RPE à 120K avec  $B // (0001)$ , pour les cristaux 6HN1H+98 et 6HN1H+05

La dépendance angulaire de ce spectre a été mesurée. Le plan dans lequel la rotation a été réalisée était malheureusement inconnu, nous n'avons donc pas pu remonter aux paramètres de l'hamiltonien caractéristique du défaut. Néanmoins, le signal ressemble fortement au signal EI3 observé par Son *et al.* [6] après irradiation avec des électrons de 2.5MeV. Il est en effet également composé de 12 raies, la valeur du paramètre D est grande et proche de la notre (même si nous n'avons pas pu la déterminer exactement) et les températures de recuit auxquelles disparaissent le signal sont relativement proches (voir partie VI.3.b.2). La dépendance angulaire a alors été ajustée correctement par Son *et al.* en utilisant l'Hamiltonien suivant :

$$H = \mu_B B.g.S + S.D.S$$

où  $S=1$  est le spin de l'électron et D est le tenseur de structure fine. Un tenseur  $g=2.0063$  isotrope avait été obtenu. L'axe principal z du tenseur D a été déterminé à  $\theta=45.5^\circ$  et la structure fine peut être décrite correctement par un paramètre de champ cristallin trigonal  $|D|=5.59 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ .

La figure VI.4 montre la structure hyperfine de l'une des 12 raies de ce signal. Elle présente :

- une raie centrale de largeur pic à pic  $\Delta B_{pp}=0.8\text{G}$ ,
- 3 doublets hyperfins (HF) avec des constantes d'interaction hyperfines de 11.3G, 16.1G et 20.7G. Le rapport entre la somme des intensités des 3 doublets HF extérieurs et l'intensité de la raie centrale est de 15.5%, ce qui est assez proche de la valeur attendue pour des raies HF due à l'interaction avec 4  $^{29}\text{Si}$  ( $I=1/2$ , abondance naturelle de 4.7%, rapport prévu 19%) dans la première couronne. Ces trois doublets sont donc caractéristiques de l'interaction HF avec 4 voisins silicium appartenant à la première couronne.
- Un doublet hyperfin avec une constante d'interaction hyperfine de 3.4G. Le rapport entre l'intensité de ce doublet HF intérieur et l'intensité de la raie centrale est de 13.4%, ce qui est très proche de la valeur attendue pour des raies HF due à l'interaction avec 12  $^{13}\text{C}$  ( $I=1/2$ , abondance naturelle de 1.1%, rapport prévu 14%) dans la deuxième couronne. Ce doublet est donc caractéristique de l'interaction HF avec 12 voisins carbone appartenant à la deuxième couronne.

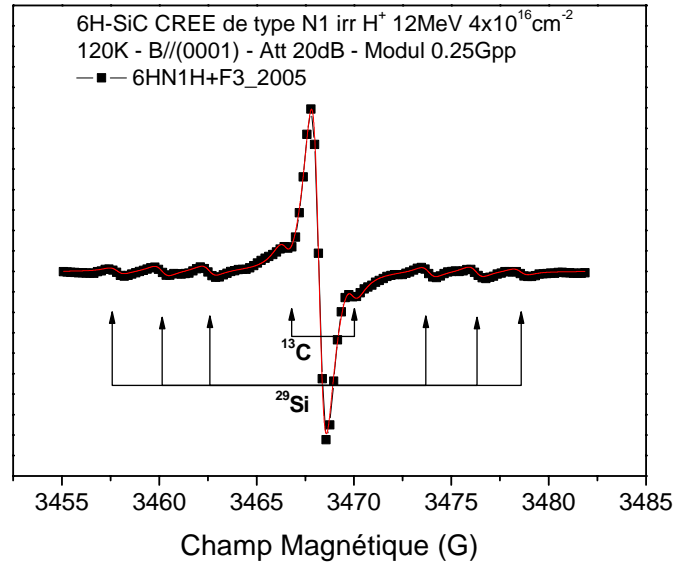


Figure VI.4 : une des raies du signal EI3, détecté à 120K avec B// (0001), pour le monocristal 6HN1H+05

Les intensités des raies hyperfines mesurées pour les deux premières couronnes révèlent clairement que le défaut observé se trouve en site Carbone. Ce signal EI3 avait auparavant été attribué à la lacune de carbone complexée avec des atomes d'hydrogène  $V_C-2H$ . Néanmoins les calculs récents de Petrenko *et al.* [7] ont démenti cette attribution. Ces auteurs ont en effet calculé les paramètres de RPE pour les défauts  $V_C-2H$  et  $(C-C)_C$  dans différents états de charge. Leurs calculs donnent pour  $(C-C)_C^0$  des valeurs de constantes d'interaction hyperfine de 12.8G, 13.1G et 17.2G pour les trois raies relatives aux atomes de silicium dans la première couronne lorsque B//c. Ces valeurs sont assez proches de nos mesures et de celles publiées par Son *et al.* [6], et beaucoup plus proches que les valeurs calculées pour  $V_C-2H$ . Ces calculs ont dès lors mené à l'attribution du signal EI3 au di-interstitiel  $(C-C)_C$ . La concentration en di-interstitiels neutres de carbone dans le cristal 6HN1H+05 est de  $3.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ .

Ce signal EI3 avait également été détecté par Von Bardeleben *et al.* [8] dans le cristal 6HN1H+98, mais en concentration beaucoup plus faible. Nous avons remesuré le spectre RPE du cristal 6HN1H+98 à 120K, mais le signal EI3 ne semble plus présent, ou en concentration très faible. La comparaison entre les spectres RPE enregistrés à 120K pour les cristaux 6HN1H+98 et 6HN1H+05 est représentée sur la figure VI.3.

### VI.3 Temps de vie des positons et RPE après recuit à différentes températures des monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons

Nous avons utilisé le dispositif de mesure du temps de vie des positons rapides en fonction de la température du CERI et le spectromètre de RPE du LSI pour caractériser les monocristaux 6H-SiC irradiés avec des protons de 12MeV et recuits à différentes températures.

### VI.3.a Evolution avec le recuit du temps de vie des positons dans 6H-SiC irradié avec des protons de 12MeV

Les spectres de temps de vie des positons en fonction de la température ont été mesurés pour les monocristaux 6H-SiC CREE 6HN1H+98 de type N1 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  après chaque recuit, soit pour des recuits de 300°C à 1050°C avec un pas de 50°C. Ces mesures ont été réalisées sur le dispositif équipé d'un porte-échantillon réglé en température du CERI en empilant un cristal irradié, la source radioactive de  $^{22}\text{Na}$  et l'autre cristal irradié.

Pour plusieurs températures de recuit qui nous ont semblées caractéristiques de l'évolution du temps de vie dans les cristaux, les courbes présentant l'évolution des décompositions des spectres en fonction de la température de mesure sont présentées. Par ailleurs, les courbes présentant l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température de recuit ont également été tracées pour trois températures de mesure qui nous apportent un maximum d'informations.

Quelle que soit la température de recuit, deux composantes de temps de vie sont extraites des spectres de temps de vie enregistrés à chaque température de mesure. Les décompositions ont tout d'abord été effectuées avec les composantes  $\tau_1$  et  $\tau_2$  libres. La composante  $\tau_1$  est quasi-constante sur l'ensemble du domaine de température de mesure, sa valeur est de  $140 \pm 10$  ps. Dans ce chapitre, toutes les décompositions ont été effectuées en fixant  $\tau_1$  à la valeur de 140ps, afin de déterminer  $\tau_2$  et les intensités avec une meilleure précision.

#### VI.3.a.1 Evolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température de mesure après recuit à différentes températures

Les courbes représentant l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température de mesure sont tracées pour les monocristaux 6H-SiC CREE de type N1 irradiés avec des protons de 12MeV avant recuit et après recuit à 300°C, 750°C, 850°C et 1050°C.

#### ***Monocristaux 6HN1H+98 non recuits***

Ce paragraphe présente les résultats obtenus avant recuit dans les monocristaux 6H-SiC 6HN1H+98 de type N1 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . Le spectre de temps de vie des positons a été enregistré à différentes températures fixées dans l'intervalle 15-295K, avec un pas de 20K. Les spectres de temps de vie ont ensuite été décomposés en plusieurs composantes à l'aide du programme ANAPC. Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , de la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  et de son intensité relative  $I_2$  en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure VI.5.

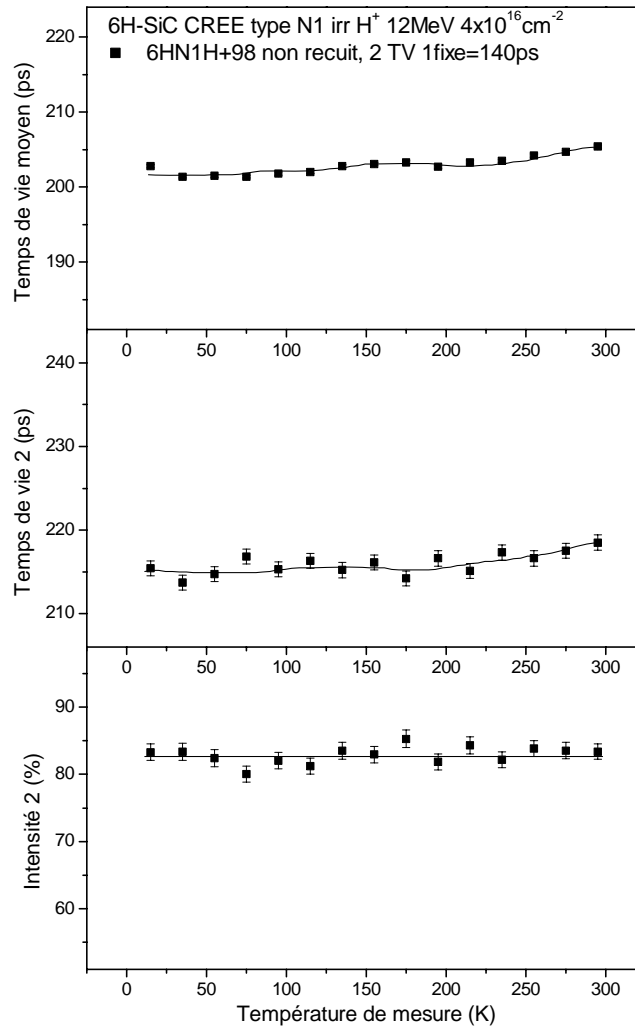


Figure VI.5 : Evolution du temps de vie moyen  $\tau_{moy}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 6HN1H+98, irradiés H<sup>+</sup> 12MeV à la fluence 4x10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{moy}$**  est stable à 202-203ps entre 15K et 195K. Il augmente ensuite légèrement pour atteindre 205ps à 295K.

**La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes de temps de vie. La composante  $\tau_1$  a été fixée à 140ps. La composante longue de temps de vie augmente légèrement de 214ps à 218ps entre 15K et 295K. Son intensité relative  $I_2$  est proche de 83% quelle que soit la température de mesure.

**Monocristaux 6HN1H+98 recuits à 300°C**

Ce paragraphe présente les résultats obtenus après recuit à 300°C des monocristaux 6H-SiC 6HN1H+98 de type N1 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence 4x10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>. Les spectres de temps de vie des positons ont été enregistrés à différentes températures fixées dans l'intervalle 15-475K, avec un pas de 20K. Ils ont ensuite été décomposés en plusieurs composantes à l'aide du programme ANAPC. Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{moy}$ , de la composante longue de

temps de vie  $\tau_2$  et son intensité relative  $I_2$  en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure VI.6.

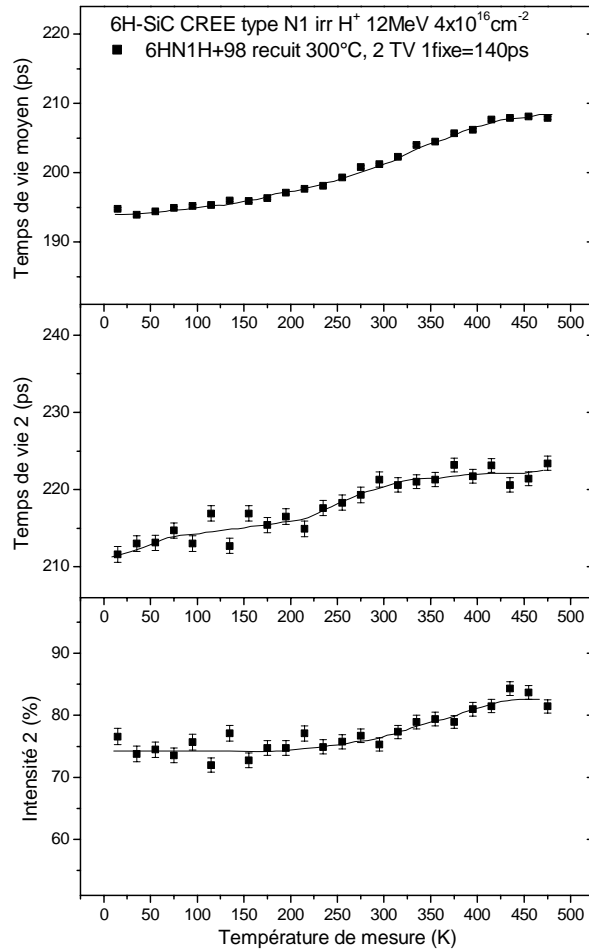


Figure VI.6 : Evolution du temps de vie moyen  $\tau_{moy}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 6HN1H+98, irradiés  $H^+$  12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuits à  $300^\circ\text{C}$

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{moy}$**  augmente tout d'abord légèrement de 194ps à 198ps entre 15K et 235K. Il augmente ensuite plus fortement jusqu'à 415K pour atteindre 208ps, puis il est stable jusqu'à 475K.

**La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes de temps de vie. La composante  $\tau_1$  a été fixée à 140ps. La composante longue de temps de vie augmente régulièrement de 212ps à 222ps entre 15K et 475K. Son intensité relative  $I_2$  est tout d'abord stable à 75% entre 15K et 295K, puis augmente jusqu'à 475K pour atteindre 83%.



**Monocristaux 6HN1H+98 recuits à 750°C**

Ce paragraphe présente les résultats obtenus après recuit à 750°C des monocristaux 6H-SiC 6HN1H+98 de type N1 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . Les spectres de temps de vie des positons ont été enregistrés à différentes températures fixées dans l'intervalle 15-575K, avec un pas de 20K. Ils ont ensuite été décomposés en plusieurs composantes à l'aide du programme ANAPC. Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , de la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  et de son intensité relative  $I_2$  en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure VI.7.

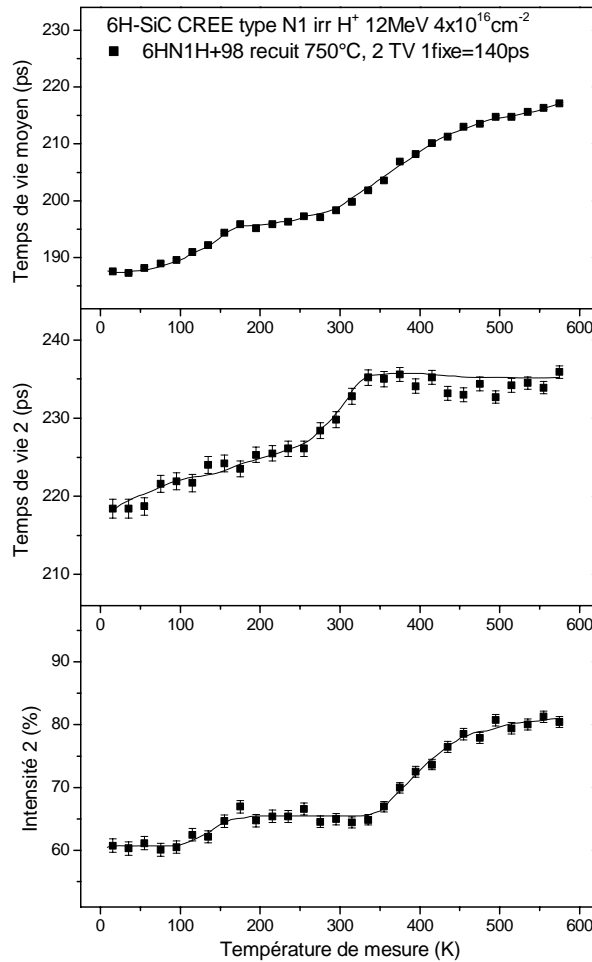


Figure VI.7 : Evolution du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 6HN1H+98, irradiés  $H^+ 12\text{MeV}$  à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  et recuits à 750°C

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$**  augmente tout d'abord de 188ps à 196ps entre 15K et 175K. Il reste ensuite quasiment stable jusqu'à 275K, puis il augmente à nouveau jusqu'à 575K pour atteindre 217ps.

**La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes de temps de vie. La composante  $\tau_1$  a été fixée à 140ps. La composante longue de

temps de vie augmente de 218ps à 235ps entre 15K et 335K, puis reste stable jusqu'à 575K. Son intensité relative  $I_2$  est tout d'abord stable à 60% entre 15K et 95K, puis augmente jusqu'à 175K pour atteindre 65%. Elle est ensuite stable jusqu'à 335K, avant d'augmenter à nouveau jusqu'à 80% à 495K et de rester enfin stable jusqu'à 575K.

**Monocristaux 6HN1H+98 recuits à 850°C**

Ce paragraphe présente les résultats obtenus après recuit à 850°C des monocristaux 6H-SiC 6HN1H+98 de type N1 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . Les spectres de temps de vie des positons ont été enregistrés à différentes températures fixées dans l'intervalle 15-575K, avec un pas de 20K. Ils ont ensuite été décomposés en plusieurs composantes à l'aide du programme ANAPC. Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , de la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  et de son intensité relative  $I_2$  en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure VI.8.

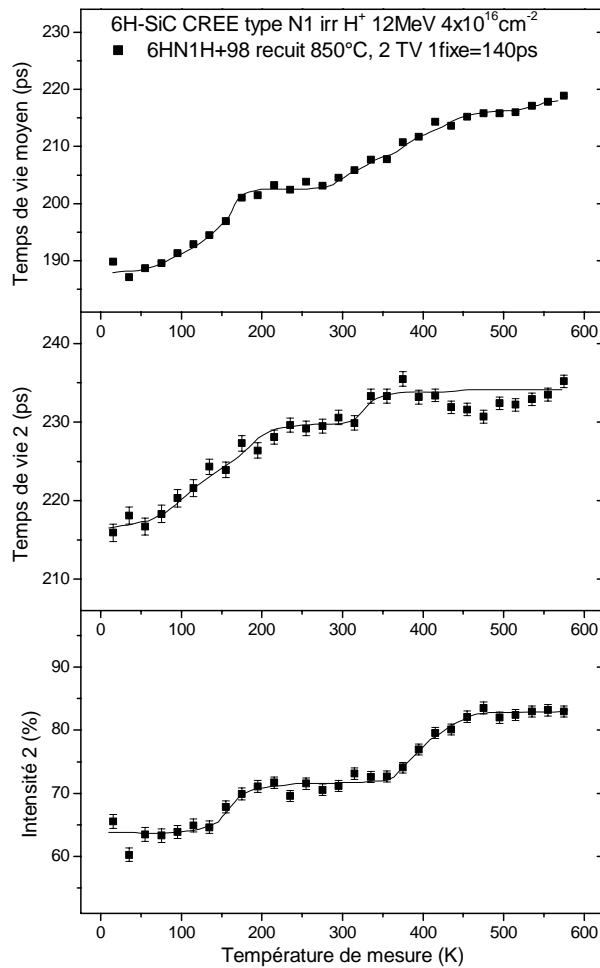


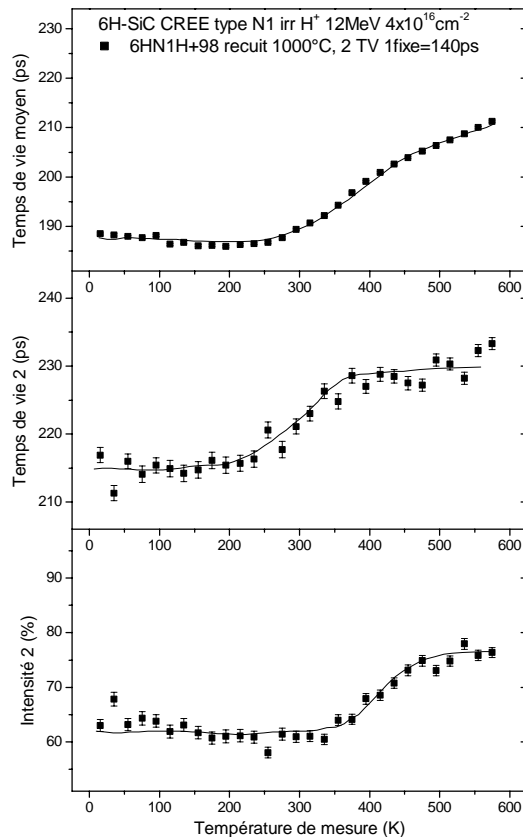
Figure VI.8 : Evolution du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 6HN1H+98, irradiés  $H^+$  12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  et recuits à 850°C

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{moy}$**  augmente de 188ps à 202ps entre 15K et 175K, puis reste stable jusqu'à 295K et augmente à nouveau jusqu'à 575K et la valeur de 219ps.

**La décomposition des spectres de temps de vie** en fonction de la température donne deux composantes de temps de vie. La composante  $\tau_1$  a été fixée à 140ps. La composante longue de temps de vie augmente de 216ps à 233ps entre 15K et 235K, puis reste stable jusqu'à 295K, augmente à nouveau jusqu'à 375K pour atteindre la valeur de 233ps et reste enfin stable jusqu'à 575K. Son intensité relative  $I_2$  est tout d'abord stable à 64% entre 15K et 135K, puis augmente jusqu'à 215K pour atteindre 72%. Elle est ensuite stable jusqu'à 355K, augmente jusqu'à 82% à 475K et reste enfin stable jusqu'à 575K.

***Monocristaux 6HN1H+98 recuits à 1000°C***

Ce paragraphe présente les résultats obtenus après recuit à 1000°C dans les monocristaux 6H-SiC 6HN1H+98 de type N1 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . Les spectres de temps de vie des positons ont été enregistrés à différentes températures fixées dans l'intervalle 15-575K, avec un pas de 20K. Ils ont ensuite été décomposés en plusieurs composantes à l'aide du programme ANAPC. Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{moy}$ , de la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  et de son intensité relative  $I_2$  en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure VI.9.



*Figure VI.9 : évolution du temps de vie moyen  $\tau_{moy}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 6HN1H+98, irradiés  $H^+$  12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  et recuits à 1000°C*

Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$  est tout d'abord stable à  $188 \pm 2$  ps entre 15K et 275K, puis il augmente fortement jusqu'à 575K pour atteindre la valeur de 211ps.

La décomposition des spectres de temps de vie en fonction de la température donne deux composantes de temps de vie. La composante  $\tau_1$  a été fixée à 140ps. La composante longue de temps de vie est tout d'abord stable à  $216 \pm 2$  ps entre 15K et 235K, augmente jusqu'à 395K puis reste stable jusqu'à 575K à une valeur proche de 231ps. Son intensité relative  $I_2$  est stable à  $61 \pm 2\%$  jusqu'à 335K puis augmente fortement jusqu'à 515K pour atteindre la valeur de 76% et reste stable jusqu'à 575K.

VI.3.a.2 Evolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température de recuit pour différentes températures de mesure

Quelle que soit la température de recuit, les valeurs de  $\tau_{\text{moy}}$  et  $\tau_2$  évoluent avec la température de mesure. Ces évolutions indiquent qu'une distribution de plusieurs types de défauts lacunaires est détectée. Par ailleurs les décompositions des spectres diffèrent pour les différentes températures de recuit, indiquant que cette distribution évolue avec la température de recuit. La figure VI.10 présente l'évolution du temps de vie moyen en fonction de la température de mesure pour les différentes températures de recuit choisies pour la partie VI.3.a.1.

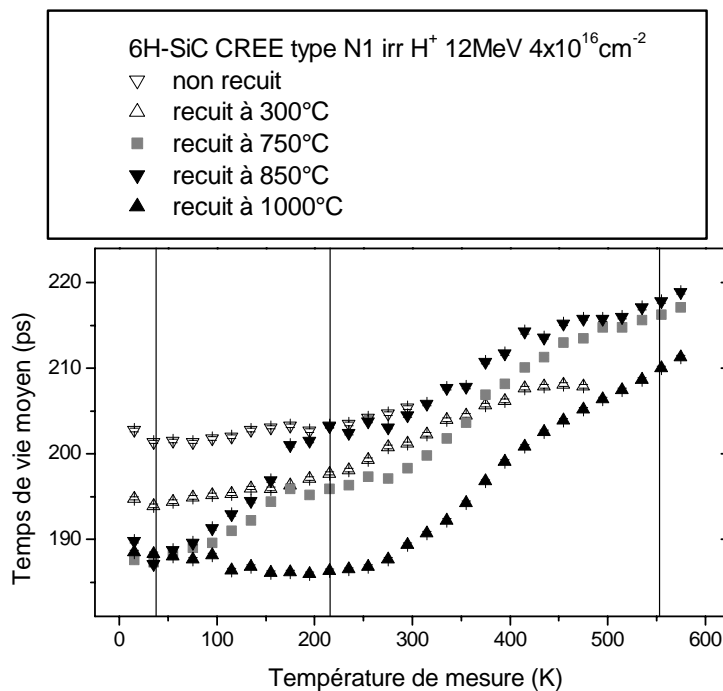


Figure VI.10 : évolution du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$  en fonction de la température de mesure dans les monocristaux 6HN1H+98, irradiés  $H^+$  12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  non recuits et recuits à  $300^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$

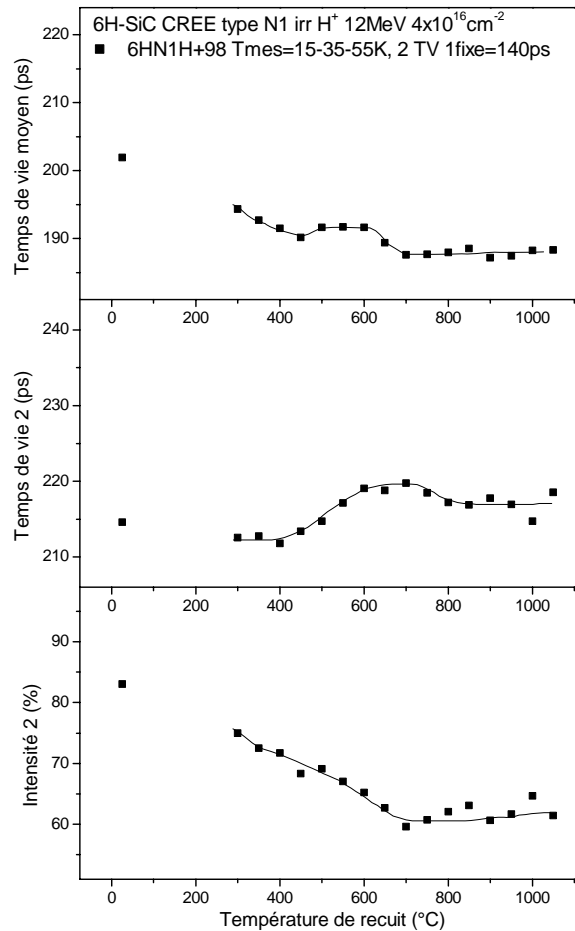
Les températures de mesure qui nous ont semblées les plus caractéristiques de l'évolution avec le recuit des spectres de temps de vie sont les températures 35K, 215K et 555K car, pour certaines

températures de recuit, les évolutions du temps de vie moyen en fonction de la température de mesure (figure VI.10) ou du temps de vie long  $\tau_2$  forme un plateau autour de ces températures. De plus, le choix d'une basse température de mesure (35K) et d'une haute température de mesure (555K) nous permettent d'obtenir respectivement des informations sur les défauts lacunaires chargés négativement et sur les défauts lacunaires neutres détectés dans les cristaux.

Les courbes représentant l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température de recuit sont donc tracées pour les monocristaux 6H-SiC CREE de type N1 irradiés avec des protons de 12MeV pour les températures de mesure de 35K, 215K et 555K.

### *Mesures réalisées à 35K*

Ce paragraphe présente l'évolution des caractéristiques d'annihilation dans les monocristaux 6H-SiC 6HN1H+98 de type N1 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  en fonction de la température de recuit pour une température de mesure de 35K. Pour plus de précision les valeurs reportées sont en fait une moyenne des valeurs obtenues à 15K, 35K et 55K. Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de recuit sont reportées sur la figure VI.11.



*Figure VI.11 : Evolution du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de recuit dans les monocristaux 6HN1H+98, irradiés  $\text{H}^+$  12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ , pour une température de mesure de 35K*

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$**  diminue tout d'abord de 202ps à 190ps entre 25°C et 450°C, augmente jusqu'à 500°C pour atteindre la valeur de 192ps, puis reste stable jusqu'à 600°C.  $\tau_{\text{moy}}$  diminue ensuite jusqu'à 700°C pour atteindre la valeur de 188ps et reste enfin stable jusqu'à 1050°C.

**Le temps de vie long  $\tau_2$**  est tout d'abord stable autour de 213ps entre 25°C et 450°C, puis augmente jusqu'à 600°C pour atteindre la valeur de 219ps.  $\tau_2$  diminue ensuite légèrement jusqu'à 850°C pour atteindre la valeur de 217ps et reste enfin quasiment stable jusqu'à 1050°C. **Son intensité relative  $I_2$**  diminue de 83% à 69% entre 25°C et 450°C, reste stable jusqu'à 500°C, puis diminue à nouveau jusqu'à 700°C pour atteindre la valeur de 60%.  $I_2$  reste enfin quasiment stable jusqu'à 1050°C.

### ***Mesures réalisées à 215K***

Ce paragraphe présente l'évolution des caractéristiques d'annihilation dans les monocristaux 6H-SiC 6HN1H+98 de type N1 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  en fonction de la température de recuit pour une température de mesure de 215K. Pour plus de précision les valeurs reportées sont en fait une moyenne des valeurs obtenues à 195K, 215K et 235K. Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de recuit sont reportées sur la figure VI.12.

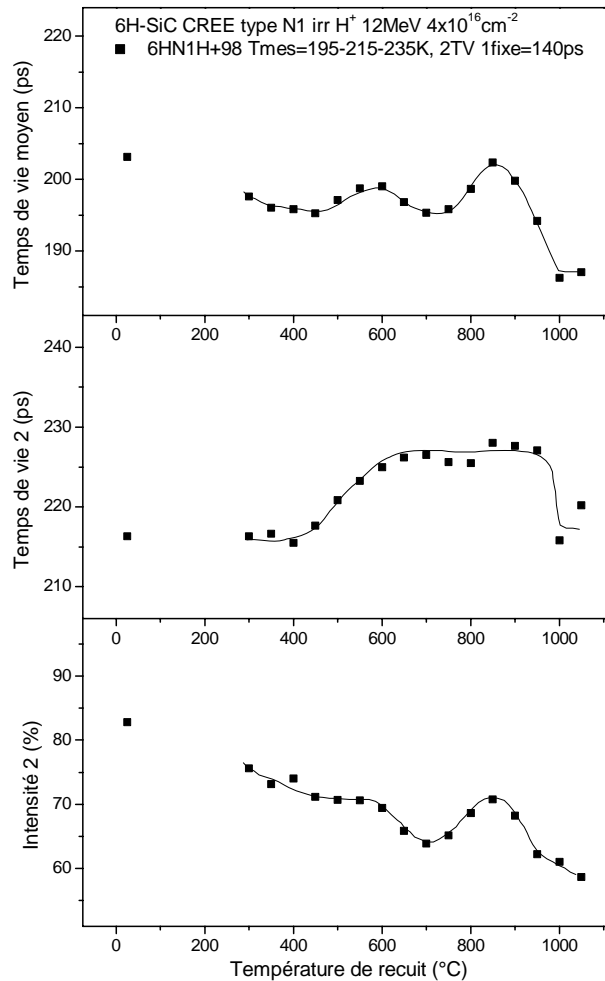


Figure VI.12 : Evolution du temps de vie moyen  $\tau_{moy}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de recuit dans les monocristaux 6HN1H+98, irradiés  $H^+$  12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} cm^{-2}$ , pour une température de mesure de 215K

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{moy}$**  diminue tout d'abord de 203ps à 195ps entre 25°C et 450°C, augmente légèrement jusqu'à 600°C pour atteindre la valeur de 199ps, puis diminue à nouveau jusqu'à 700°C et la valeur de 195ps.  $\tau_{moy}$  augmente ensuite jusqu'à 850°C et la valeur de 202ps, diminue brusquement jusqu'à 1000°C pour atteindre la valeur de 186ps et reste enfin stable jusqu'à 1050°C.

**Le temps de vie long  $\tau_2$**  est tout d'abord stable autour de 216ps entre 25°C et 400°C, puis augmente jusqu'à 650°C pour atteindre la valeur de 226ps, et reste quasiment stable jusqu'à 950°C.  $\tau_2$  diminue alors brusquement jusqu'à 1000°C pour atteindre la valeur de 218ps et reste enfin stable jusqu'à 1050°C. **Son intensité relative  $I_2$**  diminue de 83% à 71% entre 25°C et 450°C, reste stable jusqu'à 550°C, puis diminue à nouveau jusqu'à 700°C pour atteindre la valeur de 64%.  $I_2$  augmente ensuite jusqu'à 850°C et la valeur de 71% et diminue enfin jusqu'à 1050°C pour atteindre la valeur de 59%.

*Mesures réalisées à 555K*

Ce paragraphe présente l'évolution des caractéristiques d'annihilation dans les monocristaux 6H-SiC 6HN1H+98 de type N1 irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  en fonction de la température de recuit pour une température de mesure de 555K. Pour plus de précision les valeurs reportées sont en fait une moyenne des valeurs obtenues à 535K, 555K et 575K. Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de recuit sont reportées sur la figure VI.13.

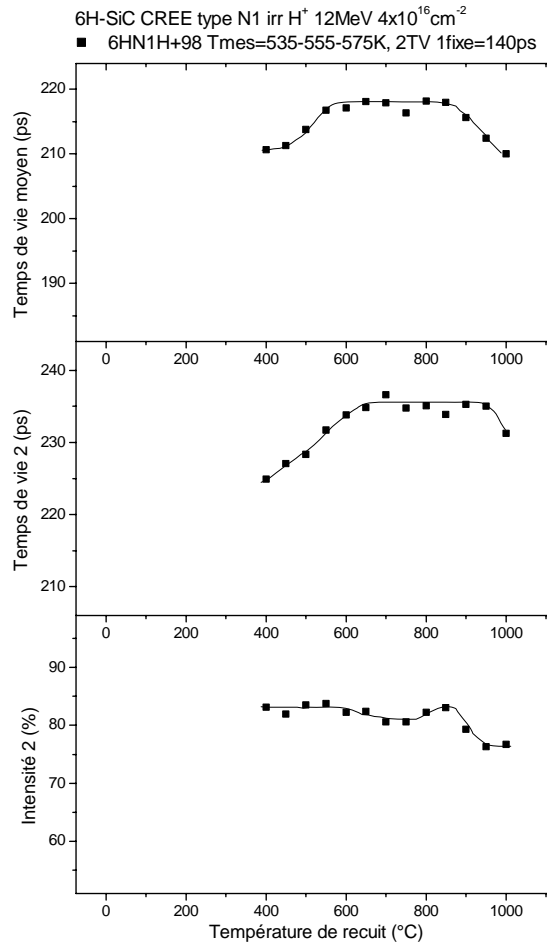


Figure VI.13 : Evolution du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de recuit dans les monocristaux 6HN1H+98, irradiés  $H^+$  12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ , pour une température de mesure de 555K

**Le temps de vie moyen des positons  $\tau_{\text{moy}}$**  augmente tout d'abord de 211ps à 218ps entre 400°C et 650°C, reste stable jusqu'à 850°C, puis diminue enfin jusqu'à 1000°C et la valeur de 210ps.

**Le temps de vie long  $\tau_2$**  augmente tout d'abord stable 225ps à 235ps entre 400°C et 700°C, reste stable jusqu'à 950°C puis diminue enfin jusqu'à 1000°C pour atteindre la valeur de 231ps.



Son intensité relative  $I_2$  est quasiment stable à  $82 \pm 2\%$  à  $400^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$ , diminue jusqu'à  $950^\circ\text{C}$  et la valeur de  $76\%$ , et reste enfin stable jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ .

### VI.3.b Evolution avec le recuit des spectres de RPE détectés dans 6H-SiC irradié avec des protons de 12MeV

#### VI.3.b.1 Mesures de RPE à température ambiante

Quelle que soit la température de recuit, l'acquisition à température ambiante des spectres de RPE du monocristal 6HN1H+05 montre les trois centres paramagnétiques qui ont été détectés avant recuit. Ces trois signaux sont attribués respectivement à la monolacune de silicium chargée négativement  $V_{\text{Si}}^-$  et à la monolacune de silicium neutre en sites quasicubiques  $V_{\text{Si}_c}^0$  et hexagonaux  $V_{\text{Si}_h}^0$ . La figure VI.14 montre l'évolution des concentrations de  $V_{\text{Si}}^-$ , de  $V_{\text{Si}_c}^0$  et de  $V_{\text{Si}_h}^0$  mesurées par RPE en fonction de la température de recuit. La détermination de la concentration en  $V_{\text{Si}_c}^0$  est gênée pour les basses températures de recuit par la superposition avec un autre signal. Puisqu'il y a deux sites cubiques possibles pour la lacune de silicium pour un site hexagonal, la concentration de  $V_{\text{Si}_c}^0$  représentée est le double de la concentration en  $V_{\text{Si}_h}^0$ .

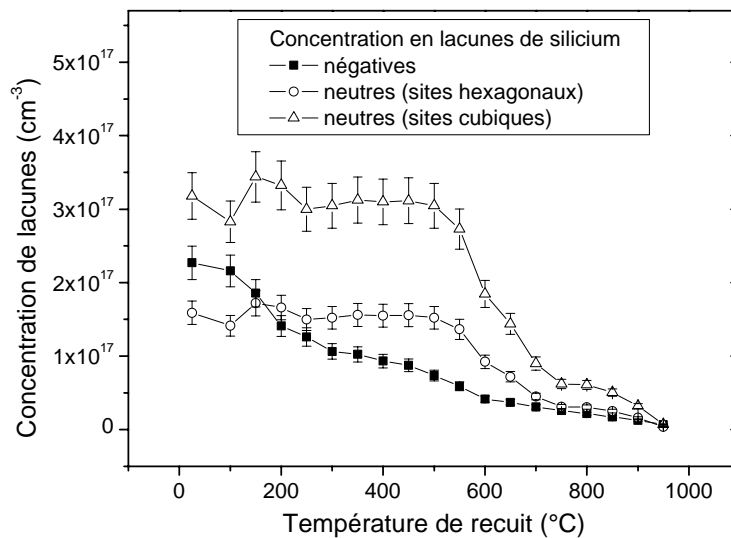


Figure VI.14 : Evolution des concentrations en lacunes de silicium négatives, neutres en sites hexagonaux et neutres en sites quasi-cubiques en fonction de la température de recuit, déterminées par RPE dans les monocristaux 6HN1H+05, irradiés  $\text{H}^+$  12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$

La concentration en monolacunes de silicium neutres en sites hexagonaux diminue de  $3.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  à  $2.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  entre  $25^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ , puis augmente jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  pour atteindre la valeur de  $3.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Elle diminue ensuite jusqu'à  $250^\circ\text{C}$  puis reste stable autour de  $3.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . Elle diminue fortement jusqu'à  $750^\circ\text{C}$  pour atteindre la valeur de  $6.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , et diminue enfin lentement jusqu'à  $950^\circ\text{C}$ . La concentration de  $V_{\text{Si}_c}^0$  représentée est le double de la concentration en  $V_{\text{Si}_h}^0$ . Sa variation en fonction de la température de recuit est donc la même.

La concentration en monolacunes de silicium négatives est tout d'abord stable à la valeur de  $2.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  entre  $25^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ , puis elle diminue fortement jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  pour atteindre la

valeur de  $1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Elle diminue ensuite lentement jusqu'à  $450^\circ\text{C}$  et la valeur de  $8.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , plus fortement jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  ( $4.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) et enfin à nouveau lentement jusqu'à  $950^\circ\text{C}$ .

L'évolution de la concentration totale en lacunes de silicium (négatives + neutres) en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure VI.15.

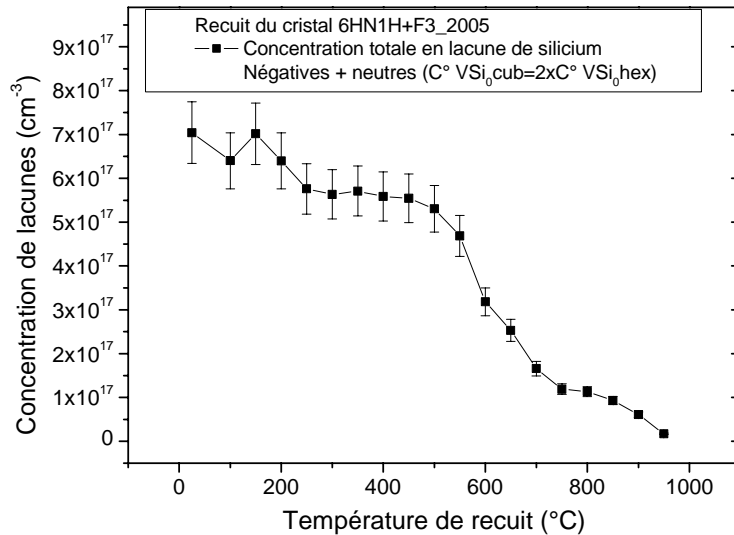


Figure VI.15 : Evolution de la concentration totale en lacunes de silicium en fonction de la température de recuit, déterminées par RPE dans les monocristaux 6HN1H+05, irradiés  $\text{H}^+$  12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

La **concentration totale en monolacunes de silicium** est tout d'abord stable à la valeur de  $7.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  entre  $25^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ , puis elle diminue jusqu'à  $250^\circ\text{C}$  pour atteindre la valeur de  $5.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Elle est ensuite stable jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , diminue fortement jusqu'à  $750^\circ\text{C}$  ( $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) et enfin plus lentement jusqu'à  $950^\circ\text{C}$ .

### VI.3.b.2 Mesures de RPE à 80K

En fonction de la température de recuit, l'acquisition à 80K des spectres de RPE obtenus pour le monocristal 6HN1H+05 montre les mêmes centres paramagnétiques qu'à température ambiante, mais également le signal EI3 caractéristique du dumbell  $(\text{C-C})_C^0$  déjà détecté avant recuit. La concentration en  $(\text{C-C})_C^0$  mesurée par RPE est de  $3.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  avant recuit, comme après recuit à  $100^\circ\text{C}$ . Le signal disparaît complètement après recuit à  $150^\circ\text{C}$ .

## VI.4 Stades de recuit de la monolacune de silicium

Dans cette partie sont discutés les résultats des mesures de temps de vie des positons rapides à basse température (figure VI.11) et des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique à température ambiante (figures VI.14 et VI.15) réalisées sur les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuits à différentes températures.

Ces mesures fournissent des indications sur la concentration des monolacunes de silicium détectées dans les cristaux.

#### **VI.4.a Stades de recuit de la lacune de silicium observés par RPE dans les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons de 12MeV**

##### VI.4.a.1 Niveau de Fermi dans le cristal 6HN1H+05 en fonction de la température de recuit

Les mesures de RPE permettent de détecter à la fois les signaux caractéristiques de la monolacune de silicium chargée négativement ( $V_{Si}^-$ ) et neutre ( $V_{Si}^0$ ). La détection simultanée des deux états de charge, ajoutée à la non détection du signal de l'azote donneur à basse température, permet d'affirmer que le cristal 6HN1H+05 est compensé électriquement avant recuit. Quelle que soit la température de recuit comprise entre 100°C et 950°C, les signaux relatifs à  $V_{Si}^-$  et  $V_{Si}^0$  restent visibles. De plus le signal de l'azote donneur (détecté dans le cristal vierge du fait de sa conductivité de type n) ne réapparaît pas dans cette gamme de température de recuit. Ces deux éléments indiquent que le cristal reste compensé et que **le niveau de Fermi demeure proche du niveau d'ionisation -/0 de la lacune de silicium quelle que soit la température de recuit.**

Néanmoins, la figure VI.14 indique, dans la même gamme de température de recuit 100°C-200°C, une diminution de la concentration en lacunes de silicium négatives [ $V_{Si}^-$ ] et une augmentation de la concentration en lacunes de silicium neutres [ $V_{Si}^0$ ]. De même, entre 200°C et 500°C, [ $V_{Si}^-$ ] continue de baisser alors que [ $V_{Si}^0$ ] reste stable. Ces variations sont faibles, mais l'évolution du rapport [ $V_{Si}^-$ ]/[ $V_{Si}^0$ ] avec la température de recuit suggère de **faibles variations du niveau de Fermi**. On peut supposer que certains des accepteurs générés pendant l'irradiation (dont la monolacune de silicium  $V_{Si}^-$ ) disparaissent durant le recuit et que d'autres types d'accepteurs participent alors à la compensation. La position du niveau de Fermi dépend des concentrations relatives des différents accepteurs et peut donc varier légèrement avec la température de recuit.

Les deux états de charge de la lacune de silicium sont détectés simultanément, même lorsque la concentration en monolacunes de silicium négatives devient inférieure à la concentration initiale de porteurs libres ( $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , à partir de 150°C). Cela ne peut s'expliquer que par la présence d'autres niveaux accepteurs dont l'énergie est proche du niveau d'ionisation -/0 de la lacune de silicium.

##### VI.4.a.2 Stades de recuit de la lacune de silicium

L'évolution de la concentration totale en lacunes de silicium [ $V_{Si}^{\text{tot}}$ ] est représentée sur la figure VI.15. Il apparaît **deux stades de recuit** principaux : **150°C-250°C (S1)** et **500°C-750°C (S2)**. Au-delà de 750°C, [ $V_{Si}^{\text{tot}}$ ] continue de diminuer, mais la variation est beaucoup plus lente.

Le stade S1, lié à la disparition de  $V_{Si}^-$  à basse température, a déjà été observé pour des recuits réalisés dans des cristaux 6H-SiC irradiés avec des électrons et caractérisés par annihilation de positons [9] ou encore dans des cristaux 3C-SiC irradiés avec des électrons et des protons et caractérisés par RPE [10]. A de telles températures, on peut s'attendre à ce que les lacunes disparaissent par recombinaison avec des interstitiels. Des études théoriques [11] prédisent également cette recombinaison par dissociation puis migration du di-interstitiel de silicium dans cette gamme de température, puisque la barrière de migration du di-interstitiel est de 1.4eV dans son état de charge neutre (près du milieu de la bande interdite). Nous attribuerons dès lors ce premier stade de recuit S1 à la migration des interstitiels vers les lacunes.

Le stade de recuit à plus haute température S2, lié à la disparition de  $V_{Si}^-$  et  $V_{Si}^0$ , a également été reporté par plusieurs auteurs [10,12]. Les résultats obtenus par Itoh *et al.* [10] sont cependant légèrement différents des nôtres car dans leur cas, autour de 750°C, la concentration en lacunes de silicium devient nulle, tandis que dans notre cas elle continue de diminuer lentement entre 750°C et 950°C (et même au-delà). L'attribution la plus probable de ce stade de recuit S2 est la migration d'une partie des lacunes de silicium.

#### **VI.4.b Stades de recuit de la lacune de silicium observés par temps de vie des positons dans les monocristaux 6H-SiC CREE irradiés aux protons de 12MeV**

Les résultats des mesures de temps de vie des positons rapides à basse température (figure VI.11 page 196) fournissent des informations quant à la concentration en monolacunes de silicium  $V_{Si}^-$ . Henry *et al.* [3] ont en effet montré qu'avant recuit, les positons détectent à la fois des monolacunes de silicium chargées négativement, des bilacunes neutres et des ions négatifs dans les cristaux 6HN1H+98.

Notons tout d'abord que le temps de vie  $\tau_1$  demeure proche de 140ps, qui est le temps de vie du réseau 6H-SiC, quelle que soit la température de recuit. Cela indique la détection d'ions négatifs dans les cristaux, quelle que soit la température de recuit.

Le temps de vie  $\tau_2$  est quant à lui caractéristique des défauts lacunaires détectés dans les cristaux. Avant recuit, les monolacunes de silicium et les bilacunes ont des états de charge différents. De ce fait, les défauts lacunaires  $V_{Si}^-$  et  $V_{Si}-V_C$  piègent tous deux les positons à basse température, tandis que la bilacune  $V_{Si}-V_C$  est le piège principal à température ambiante. Le niveau de Fermi étant quasiment constant sur l'ensemble du domaine de température de recuit, les valeurs de  $\tau_2$  et de  $I_2$  mesurées à basse température (15K-35K-55K) sont donc liées à la concentration de monolacunes de silicium négatives.

Il convient de rappeler que le temps de vie caractéristique de la monolacune de silicium chargée négativement est proche de 202ps [3] tandis que celui de la bilacune neutre est proche de 220ps (voir chapitre V). Tout d'abord le temps de vie long  $\tau_2$  mesuré à basse température reste proche de 213ps pour des températures de recuit inférieures à 450°C, tandis que dans le même temps

son intensité relative  $I_2$  diminue de 83% à 69%. La baisse de l'intensité  $I_2$  correspond au stade de recuit observé en RPE entre 150°C et 250°C et caractérisé par une légère diminution de la concentration en monolacunes de silicium négatives (figure VI.14). Il est cependant difficile d'en dire plus car les recuits ont été réalisés directement à 300°C dans le cas des cristaux 6HN1H+98. La stabilité de  $\tau_2$  dans cette gamme de température de recuit indique que la concentration en monolacunes de silicium négatives demeure suffisamment importante jusqu'à la température de recuit de 450°C ( $[V_{Si^-}]_{RPE} \approx 9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) pour rester un piège compétitif par rapport à la bilacune neutre  $V_{Si^-}V_C$ .

Dans un deuxième temps, le temps de vie long  $\tau_2$  augmente de 213ps à 219ps entre 450°C et 600°C, et son intensité relative  $I_2$  diminue de 69% à 55%. Le taux de piégeage devient donc de moins en moins important dans la monolacune  $V_{Si^-}$  au cours de ce stade de recuit, et la détection du temps de vie caractéristique de la bilacune à partir de 600°C ( $[V_{Si^-}]_{RPE} \approx 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) indique que la monolacune n'est que peu impliquée dans le piégeage des positons à partir de cette température. L'intensité  $I_2$  diminue dans le même temps car le coefficient spécifique de piégeage

de la bilacune neutre est plus faible que celui de la monolacune négative ( $\frac{\mu_{V_{Si^-}}}{\mu_{V_{Si^-}V_C}} = 7$  d'après [3])

et que celui des ions négatifs, et c'est donc le taux de piégeage dans les ions négatifs qui augmente. On peut remarquer que dans cette plage de température 450°C-600°C l'intensité du signal de RPE caractéristique de  $V_{Si^-}$  diminue fortement (de  $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Les mesures de RPE indiquent en revanche que la concentration en monolacunes neutres reste importante à 600°C. Néanmoins à basse température le coefficient de piégeage est beaucoup plus faible dans les lacunes neutres que dans les lacunes négatives (au moins 10 fois, voir chapitre II page 61), donc le piégeage des positons dans les monolacunes de silicium devient négligeable au-delà de 600°C.

### VI.4.c Conclusion

On peut conclure que les informations obtenues par les mesures de RPE sont confirmées par les résultats de temps de vie de positons. Deux stades de recuit sont observés pour la monolacune de silicium. Il semble que pour des recuits à basse température (150°C-250°C) les interstitiels de silicium deviennent mobiles, viennent se recombinaient avec des monolacunes de silicium et diminuent légèrement leur concentration. A plus haute température (500°C-750°C), la diminution de la concentration en monolacunes de silicium est attribuée à leur mobilité dans cette gamme de température.

## VI.5 Formation et dissociation de complexes lacunaires

Les populations de défauts détectés par les positons après recuit à différentes températures sont discutées dans cette partie, à partir des figures VI.6 à VI.9. Les évolutions des décompositions des spectres en fonction de la température de recuit aux températures de mesure 35K, 205K et 555K

(figure VI.11, VI.12 et VI.13) fournissent quant à elles des informations sur les processus qui mènent à la formation de complexes lacunaires.

### VI.5.a Population des défauts lacunaires après recuit à différentes températures

Avant de discuter de la population des défauts lacunaires détectés après recuit à différentes températures, il convient de commenter les valeurs du temps de vie court  $\tau_1$ . Quelles que soient les températures de recuit et de mesure, le temps de vie court  $\tau_1$ , proche du temps de vie du réseau 6H-SiC (140ps), indique la détection d'ions négatifs. De plus, les valeurs de  $\tau_1$  indiquent que le piégeage des positons est total, même après recuit à 1050°C. Les valeurs du temps de vie long  $\tau_2$  sont quant à elles caractéristiques de la distribution des défauts lacunaires détectés dans les cristaux.

Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$  mesurées dans les **cristaux 6HN1H+98 recuits à 300°C** varient plus fortement (de 194ps à 208ps) que dans les cristaux non recuits lorsque la température de mesure augmente. Cela indique une modification de la distribution des défauts détectés dans les cristaux. Le temps de vie  $\tau_2$  est quant à lui caractéristique des défauts lacunaires détectés dans les cristaux. Les mesures de RPE indiquent que le niveau de Fermi est quasiment invariant sur l'ensemble du domaine de température de recuit, et proche du niveau d'ionisation -/0 de la lacune de silicium. Les modifications des taux de piégeage des défauts, qui sont par la suite observés en fonction de la température de recuit, sont par conséquent liés à une modification de la concentration des défauts ou de leur nature et non à une modification de leur état de charge. Les valeurs de  $\tau_2$  mesurées dans les cristaux 6HN1H+98 recuits à 300°C varient de 212ps à 222ps lorsque la température de mesure varie de 15K à 475K. Ces valeurs sont proches de celles qui sont mesurées avant recuit. Le piégeage des positons se produit donc à basse température à la fois dans les monolacunes de silicium chargées négativement  $V_{\text{Si}}^-$  et dans les bilacunes  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$ , tandis qu'il est prépondérant dans les bilacunes  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  neutres à plus haute température. L'intensité  $I_2$  caractéristique du taux de piégeage dans les défauts lacunaires est proche de 75% pour des températures de mesure comprises entre 15K et 295K, alors qu'elle est de 83% avant recuit. Par contre, pour les hautes températures de mesures, les valeurs de  $I_2$  restent proches de 83%. Cela indique que le taux de piégeage dans les défauts lacunaires a diminué à basse température, tandis qu'il est resté constant à haute température. On peut en conclure que la **concentration en monolacunes de silicium négatives a diminué** alors que la concentration en bilacunes est restée quasiment constante.

Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$  mesurées dans les **cristaux 6HN1H+98 recuits à 750°C** augmentent très fortement, de 188ps à 217ps, lorsque la température de mesure augmente de 15K à 575K. Cela indique une modification de la distribution des défauts détectés dans les cristaux. Les valeurs de  $\tau_2$  mesurées dans ces cristaux varient de 218ps à 235ps lorsque la température de mesure augmente de 15K à 475K. Ces valeurs sont très différentes de celles qui sont mesurées avant recuit et après recuit à 300°C. Les valeurs de  $\tau_2$  mesurées à basse

température ne forment pas de plateau, elles résultent donc d'un mélange entre différents temps de vie relatifs à différents défauts lacunaires dont les taux de piégeage varient avec la température de mesure. A plus haute température, les valeurs du temps de vie  $\tau_2$  forment un plateau à 235ps, un temps de vie qui n'est pas répertorié dans la littérature. Ce temps de vie étant supérieur à celui de la bilacune, le volume libre du défaut lacunaire détecté à haute température est plus grand que celui de la bilacune. Nous nommons pour l'instant  $V_R$  le défaut lacunaire correspondant à ce temps de vie. La variation de  $\tau_2$  avec la température indique qu'au moins un des défauts lacunaires détectés à basse température est chargé négativement, tandis que les défauts lacunaires  $V_R$  détectés à 555K sont neutres. Le défaut chargé négativement demeure vraisemblablement la monolacune de silicium. Néanmoins sa concentration  $[V_{Si}^-]_{RPE}$  n'est que  $2.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , ce qui explique le temps de vie long  $\tau_2$  de 218ps mesuré à 15K, qui traduit que le piégeage a lieu à la fois dans  $V_{Si}^-$  ( $\tau=202\text{ps}$ ) et dans le défaut  $V_R$  de volume libre plus grand ( $\tau=235\text{ps}$ ). L'intensité  $I_2$  caractéristique du taux de piégeage dans les défauts lacunaires est proche de 60% pour des températures de mesure comprises entre 15K et 335K, alors qu'elle est de 75% après recuit à 300°C. Par contre, pour les hautes températures de mesures, les valeurs de  $I_2$  demeurent proches de 80%. Cela indique que le taux de piégeage dans les défauts lacunaires a diminué à basse température, tandis qu'il est resté constant à haute température. On peut en conclure que la concentration en défauts lacunaires négatifs a diminué. Les mesures de RPE indiquent effectivement que la concentration en monolacunes de silicium négatives est très faible, et les valeurs de  $\tau_2$  sont caractéristiques d'un mélange  $V_{Si}^-/V_R$ . La diminution de la valeur de  $I_2$  résulte donc de la diminution de la concentration en monolacunes de silicium chargées négativement (voir partie VI.4 page 201). La concentration en défauts lacunaires neutres est restée quasiment constante, mais on ne peut pas tirer de conclusions sur la concentration de ces défauts car leur nature a changé.

Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$ , et de son intensité relative  $I_2$  mesurées dans les **cristaux 6HN1H+98 recuits à 850°C** sont très proches de celles qui sont mesurées après recuit à 750°C, à l'exception d'une gamme de températures de mesure comprises entre 175K et 335K. Dans cette gamme de température, les valeurs de  $\tau_{\text{moy}}$  sont 6ps supérieures à celles qui sont mesurées après recuit à 750°C. Si les valeurs de  $\tau_2$  sont quasiment identiques, les valeurs de  $I_2$  sont elles supérieures de 6% à celles qui sont mesurées après recuit à 750°C. Cela indique que le taux de piégeage dans les défauts lacunaires augmente par rapport au taux de piégeage dans les ions négatifs. La diminution de  $I_2$  peut résulter soit d'un changement des coefficients de piégeage des ions négatifs ou des défauts lacunaires, soit d'un changement des concentrations des ions négatifs ou des défauts lacunaires. Les valeurs de  $\tau_2$  sont quasiment identiques, même pour les basses températures de mesure ou le piégeage dans le défaut  $V_R$  est en compétition avec le piégeage dans  $V_{Si}^-$ . Cela suggère que la nature (et par conséquent le coefficient de piégeage) et la concentration des défauts lacunaires n'a que peu évolué entre 750°C et 850°C. Les variations de  $I_2$  résultent dès lors **d'une diminution de la concentration en ions négatifs entre 750°C et 850°C**. La distribution des défauts lacunaires détectés est quant à elle identique après recuit à 750°C et 850°C.

Les valeurs du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$  dans les **cristaux 6HN1H+98 recuits à 1000°C** sont de 6ps à 15ps plus faibles qu'après recuit à 850°C. Cela traduit une modification de la distribution des défauts détectés dans les cristaux. Les valeurs de  $\tau_2$  mesurées dans ces cristaux sont tout d'abord stables autour de 215ps pour des températures de mesure inférieures à 235K puis elles augmentent jusqu'à 231ps à 575K. Ces valeurs sont différentes de celles qui sont mesurées après recuit à 850°C. Le temps de vie de 215ps, mesuré à basse température, est probablement caractéristique du piégeage des positons dans au moins deux types de défauts lacunaires, dont la monolacune de silicium chargée négativement, et au moins un autre défaut de volume libre plus grand : la bilacune  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  ( $\tau_{\text{exp}}=220\text{ps}$ ) et/ou le défaut  $V_{\text{R}}$ . A plus haute température, les valeurs du temps de vie  $\tau_2$  sont proches de 231ps, donc inférieures au temps de vie caractéristique de  $V_{\text{R}}$  qui est détecté pour des températures de recuit plus faibles. Il s'agit donc à nouveau de la détection d'un mélange de défauts lacunaires, dont le défaut  $V_{\text{R}}$  et au moins un défaut neutre plus petit, tel que la bilacune  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$ . L'intensité  $I_2$  caractéristique du taux de piégeage dans les défauts lacunaires est proche de 60% pour des températures de mesure comprises entre 15K et 335K, tout comme après recuit à 850°C. Par contre, pour les hautes températures de mesures, les valeurs de  $I_2$  sont proches de 75%, alors qu'elles étaient de 80% après recuit à 850°C. Cela indique que le taux de piégeage dans les défauts lacunaires est resté constant à basse température, tandis qu'il a diminué à haute température. On peut en conclure que la concentration en défauts lacunaires neutres a diminué, et en particulier celle du défaut  $V_{\text{R}}$ . Cela est confirmé par la mesure d'un temps de vie long  $\tau_2$  inférieur à celui du défaut  $V_{\text{R}}$  à haute température.

### **VI.5.b Agglomération des lacunes et formation de trilacunes**

Les évolutions des décompositions des spectres de temps de vie en fonction de la température de recuit aux températures de mesure 35K, 205K et 555K sont représentées sur la figure VI.16. La figure est divisée en 4 zones (I, II, III et IV) afin de mieux visualiser les différents stades de recuit.



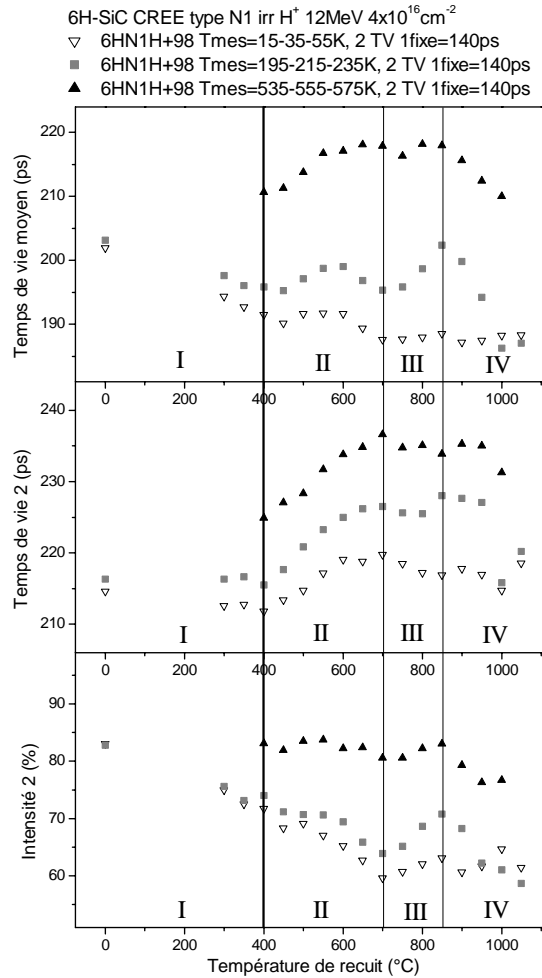


Figure VI.16 : évolution du temps de vie moyen  $\tau_{\text{moy}}$ , du temps de vie long  $\tau_2$  et de l'intensité  $I_2$  en fonction de la température de recuit dans les monocristaux 6HN1H+98, irradiés H<sup>+</sup> 12MeV à la fluence de 4x10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>, pour des températures de mesure de 35K, 215K et 555K

Pour des recuits à basse température (<400°C, stade I), les mêmes conclusions peuvent être tirées des courbes relatives aux mesures à 35K (triangles blanc vers le bas) et à 215K (carrés gris). La discussion a été menée dans la partie VI.4. Il en résulte que les diminutions de  $\tau_{\text{moy}}$  et  $\tau_2$  sont liées à la diminution de la concentration en V<sub>Si</sub> dans cette gamme de températures de recuit, comme cela a été observé grâce aux mesures de RPE. Cette diminution de la concentration en monolacunes de silicium est attribuée à la **recombinaison avec des interstitiels qui deviennent mobiles** à ces températures.

Pour des températures de recuit comprises entre 400°C et 700°C (stade II), on observe sur les courbes relatives aux mesures à 35K et à 215K que la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  augmente fortement avec la température de recuit, tandis que dans le même temps l'intensité relative  $I_2$  diminue. Comme présenté dans la partie VI.4, ce sont **les monolacunes de silicium qui deviennent mobiles** et la concentration en lacunes de silicium devient alors très faible. Dans le cas des mesures à haute température (555K, triangles noirs vers le haut), la composante longue  $\tau_2$  augmente jusqu'à la valeur de 235ps, mais en revanche son intensité relative  $I_2$  reste constante en fonction de la température de recuit. Cela indique qu'il y a eu agglomération des lacunes, et

que le temps de vie caractéristique du complexe lacunaire  $V_R$  formé est de 235ps. Nous avons montré dans la partie VI.5.a que le complexe  $V_R$ , détecté pour des températures de recuit supérieures à 700°C, est neutre. Le temps de vie de ce défaut est supérieur au temps de vie caractéristique de la bilacune neutre  $V_{Si}-V_C$  ( $\tau_{exp}=219ps$ ) et inférieur au temps de vie caractéristique de la quadrilacune  $(V_{Si}-V_C)_2$  ( $\tau_{exp}=257ps$ , [13]). Deux candidats sont dès lors possibles : les trilacunes  $V_{Si}-V_C-V_{Si}$  ou  $V_C-V_{Si}-V_C$ . L'apparition du défaut  $V_R$  se produit alors que les lacunes de silicium deviennent mobiles et que leur concentration diminue fortement. De plus, d'après Zolnai *et al.* [14] la migration des monolacunes de carbone n'est possible que pour des températures de recuit supérieures à 1100°C. Le processus le plus probable semble dès lors celui de **l'agglomération des bilacunes  $V_{Si}-V_C$  avec les monolacunes de silicium**. Nous proposons donc d'attribuer **le temps de vie de 235ps à la trilacune neutre  $V_{Si}-V_C-V_{Si}$** . Un temps de vie de 232ps, donc proche de celui de la trilacune que nous détectons, a été mesuré par Ling *et al.* [15] après recuit entre 650°C et 1200°C de cristaux 6H-SiC bruts de croissance. Des stades de recuit « négatifs » (augmentation du temps de vie ou de la fraction d'annihilation des électrons de faible moment S), attribués à l'agglomération des lacunes, ont été observés par Rempel *et al.* [16] pour des cristaux 6H-SiC irradiés avec des électrons de 2.5MeV (entre 450°C et 1050°C), par Puff *et al.* [17] pour des cristaux 6H-SiC irradiés avec des protons de 5MeV (entre 900°C et 1100°C) et enfin par Mokrushin *et al.* [18] pour des cristaux 6H-SiC irradiés avec des neutrons (entre 500°C et 900°C).

Pour des températures de recuit comprises entre **700°C et 850°C** (stade III), on observe sur les courbes relatives aux mesures à 215K que la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  reste constante lorsque la température de recuit augmente, tandis que dans le même temps l'intensité relative  $I_2$  augmente. Cela indique que dans cette plage de températures de recuit, le taux de piégeage dans les défauts lacunaires augmente. L'augmentation des valeurs de  $I_2$  mesurées à 555K est beaucoup plus faible lors de ce stade III, car à cette température le piégeage dans les ions négatifs est faible. L'hypothèse privilégiée est celle du **recuit d'une partie des ions négatifs** détectés par les positons dans les cristaux. On peut penser que ce sont les défauts de type « ions négatifs » générés pendant l'irradiation [3] qui sont recuits plutôt que les défauts natifs, car les températures de recuit sont très inférieures à la température de croissance des cristaux par la méthode de Lely modifiée (>1800°C). Ce phénomène de recuit des « ions négatifs » a déjà été observé par Polity *et al.* [9] dans des cristaux 6H-SiC irradiés avec des électrons de 2MeV puis recuits entre 450°C et 900°C. Au cours de ce stade III, la concentration en trilacunes neutres  $V_{Si}-V_C-V_{Si}$  reste constante.

### VI.5.c Dissociation des trilacunes

Pour des températures de recuit comprises entre **850°C et 1050°C** (stade IV), on observe sur les courbes relatives aux mesures à 215K et à 555K que la composante longue de temps de vie  $\tau_2$  diminue lorsque la température de recuit augmente. Cela indique que la taille des défauts lacunaires neutres diminue, et que la trilacune  $V_{Si}-V_C-V_{Si}$  n'est plus le seul défaut lacunaire détecté à haute température de mesure. Dans le même temps l'intensité relative  $I_2$  caractéristique du taux

de piégeage dans les défauts lacunaires diminue, suggérant que la concentration des défauts lacunaires diminue. Les baisses simultanées de la taille et de la concentration des défauts lacunaires suggère un début de **dissociation des trilacunes** et un **recuit au moins partiel des produits de cette dissociation** dans cette gamme de températures de recuit. Après recuit à 1000°C, la trilacune  $V_{Si}-V_C-V_{Si}$  est détectée, mais également un autre défaut lacunaire neutre de volume libre plus faible. On peut supposer que ce deuxième défaut est la bilacune neutre  $V_{Si}-V_C$ , car l'étude de l'évolution du signal de RPE P6/P7 [19] et une étude par annihilation de positons [9] montrent que le stade de recuit de la bilacune s'étend environ de 1000°C à 1400°C.

## VI.6 Détection et dissociation du di-interstitiel $(C-C)_C^0$ dans 6HN1H+05

Les mesures RPE à basse température montrent que le signal EI3, caractéristique du di-interstitiel  $(C-C)_C^0$ , est l'un des signaux majoritaires ( $[(C-C)_C^0]=3.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) dans le cristal 6HN1H+05 irradié avec des protons de 12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  en 2005. Le di-interstitiel n'est pas présent, ou sa concentration est très faible (figure VI.3), dans les cristaux 6HN1H+98 irradié à la même fluence en 1998. Néanmoins, une publication de Von Bardeleben *et al.* [8] rapporte la détection du signal EI3 dans ces mêmes cristaux 6HN1H+98, mesurés par RPE en 2000. La concentration en di-interstitiels semblait alors beaucoup plus faible.

La disparition complète du signal EI3 dans 6HN1H+05 intervient après recuit à 150°C. Cela indique à priori une **dissociation du di-interstitiel de carbone** après recuit à 150°C même si les phénomènes observés par Son *et al.* [20] après irradiation avec des électrons de 2.5MeV puis recuit sont sensiblement différents. En effet ces auteurs relatent un changement des paramètres de l'hamiltonien caractéristique du défaut après recuit à 200°C et appelle alors le signal EI3'. Ce signal EI3' disparaît après recuit à 240°C. La basse température de recuit observée est néanmoins un argument supplémentaire pour l'attribution du signal que nous avons détecté au di-interstitiel  $(C-C)_C^0$ . Les calculs de Bockstedte *et al.* [11] montrent en effet que la barrière de migration de ce défaut est très faible : 0.5eV.

Les caractéristiques de l'irradiation pour les deux types de cristaux (irradiés en 1998 et 2005) étaient proches, la seule différence notable est le flux utilisé lors des irradiations, 10 fois plus faible pour les irradiations qui ont eu lieu en 2005. Or la température de recuit du di-interstitiel est basse (150°C). Une hypothèse pour expliquer la différence entre les concentrations de  $(C-C)_C^0$  détectées dans les cristaux 6HN1H+05 et 6HN1H+98 est dès lors le **recuit in-situ des di-interstitiels dans 6HN1H+98 au cours de l'irradiation du fait du flux élevé**. Pour conserver une température d'irradiation proche de la température ambiante, le porte-échantillon est en effet simplement refroidi par contact avec une circulation d'eau. Les températures locales dans les zones traversées par les protons peuvent donc atteindre des valeurs suffisantes pour qu'il y ait dissociation des di-interstitiels. Une autre hypothèse, celle du recuit de  $(C-C)_C^0$  dans les cristaux 6HN1H+98 pendant leur conservation à température ambiante depuis 1998, paraît moins

probable. En effet, après recuit à 100°C pendant 20 minutes des cristaux 6HN1H+05, aucune variation de la concentration en di-interstitiels  $(C-C)_C^0$  n'est mesurée.

## VI.7 Conclusion du chapitre

Les mesures d'annihilation de positons et de résonance paramagnétique électronique nous ont permis d'étudier le recuit des monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons de 12MeV à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les différents processus observés, les stades de recuit correspondants et les observations similaires relevées dans la littérature sont rappelés dans le tableau VI.2 :

Stade de recuit	Conclusions des mesures	Processus proposés	Appuis dans la bibliographie
150°C	Recuit de $(C-C)_C^0$	Dissociation	Entre 200°C et 240°C d'après [20]
150°C-400°C	Recuit de $V_{Si}^-$	Migration des interstitiels de silicium	Observé dans 3C irradié $e^-$ [10] Calculs [11]
400°C-700°C	Recuit de $V_{Si}^-$ et $V_{Si}^0$ Apparition de la trilacune neutre $V_{Si}-V_C-V_{Si}$	Agglomération à partir de la bilacune et de $V_{Si}$	Agglomération dans 6H brut de croissance [15] et irradié $e^-$ , $H^+$ et neutrons [16,17,18]]
700°C-850°C	Recuit des « ions négatifs » générés par irradiation	?? car nature inconnue	Observé dans 6H irradié $e^-$ [9]
850°C-1050°C	Recuit de $V_{Si}-V_C-V_{Si}$	Dissociation et recuit partiel des produits	--

*Tableau VI.2 : processus observés lors du recuit des cristaux 6H-SiC irradiés avec des protons, stades de recuit correspondants et observations similaires relevées dans la littérature*

Différents processus de recuit se succèdent donc lorsque la température augmente. Si la plupart de ces processus trouvent des appuis dans la littérature, la détection de trilacunes à partir de l'agglomération des bilacunes et des monolacunes de silicium est un processus qui n'avait jamais été observé auparavant.

Il sera nécessaire de poursuivre cette étude par des recuits à des températures supérieures, notamment pour rechercher la disparition des complexes lacunaires (bilacunes, trilacunes) générés durant l'irradiation et le recuit des cristaux. Il paraît également intéressant de rechercher à quelle température la conductivité initiale de type n des cristaux est retrouvée. En effet le niveau de Fermi reste bloqué près du niveau d'ionisation  $-/0$  de la monolacune de silicium pour des températures de recuit inférieures à 950°C, alors que la concentration en monolacunes de silicium devient inférieure à la concentration initiale en porteurs libres. Un autre accepteur, dont le niveau d'ionisation est proche du niveau d'ionisation  $-/0$  de la monolacune de silicium, semble donc participer à la compensation.

Enfin, le flux des protons influe sur la concentration des di-interstitiels  $(C-C)_C^0$  détectés dans les cristaux. Un flux trop important mène en effet au recuit in-situ de ce type de défauts lors de l'irradiation, car la température de recuit de ce défaut est très basse : 150°C.

## **VI.8 Références bibliographiques du chapitre VI**

1. Di-Cioccio, L., Le-Tiec, Y., Letertre, F., Jaussaud, C., and Bruel, M., *Electronics Letters*, 1996. 32(12): p. 1144-5.
2. Thèse de Laurent Henry, Université d'Orléans, 2001.
3. Henry, L., Barthe, M.F., Corbel, C., Desgardin, P., Blondiaux, G., Arpiainen, S., and Liskay, L. *Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics*. 15 March 2003; 67(11): 115210-1-10.
4. Bardeleben Von, H.J., Cantin, J.L., Vickridge, I., and Battistig, G. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 Oct. 2000; 62(15): 10126-34.
5. Sorman, E., Son, N.T., Chen, W.M., Kordina, O., Hallin, C., and Janzen, E. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 Jan. 2000; 61(4): 2613-20.
6. Son, N.T., Chen, W.M., Lindstrom, J.L., Monemar, B., and Janzen, E. *Materials-Science-&-Engineering-B-Solid-State-Materials-for-Advanced-Technology*. 30 July 1999; B61-B62: 202-6.
7. Petrenko, T.T., T.L. Petrenko, and V.Y. Bratus: *Journal-of-Physics:-Condensed-Matter*. 2 Dec. 2002; 14(47): 12433-40.
8. Bardeleben Von, H.J. and J.L. Cantin: *Nuclear-Instruments-&-Methods-in-Physics-Research,-Section-B-Beam-Interactions-with-Materials-and-Atoms*. Jan. 2002; 186: 201-5.
9. Polity, A., Huth, S., and Lausmann, M. *Physical-Review-B-Condensed-Matter*. 15 April 1999; 59(16): 10603-6.
10. Itoh, H., Uedono, A., Ohshima, T., Aoki, Y., Yoshikawa, M., Nashiyama, I., Tanigawa, S., Okumura, H., and Yoshida, S., *Applied Physics A Materials Science Processing*. Sept., 1997. 65(3): p. 315-23.
11. Bockstedte, M., Heid, M., Mattausch, A., and Pankratov, O. *Materials-Science-Forum*. 2003; 433-436: 471-6.
12. Kawasuso, A., Itoh, H., Okada, S., and Okumura, H. *Journal-of-Applied-Physics*. 15 Nov. 1996; 80(10): 5639-45.
13. Britton, D.T., Barthe, M.F., Corbel, C., Hempel, A., Henry, L., Desgardin, P., Bauer-Kugelman, W., Kogel, G., Sperr, P., and Triftshauser, W. *Applied-Physics-Letters*. 26 Feb. 2001; 78(9): 1234-6.
14. Zolnai, Z., Son, N.T., Hallin, C., and Janzen, E. *Journal-of-Applied-Physics* (15 Aug 2004) v. 96(4) p. 2406-2408.
15. Ling, C.C., Beling, C.D., and Fung, S., *Physical Review B Condensed Matter*, 2000. 62(12): p. 8016-22.
16. Rempel, A.A. and Schaefer, H.E., *Applied Physics A Materials Science Processing*, 1995. 61: p. 51-3.
17. Puff, W., Mascher, P., Balogh, A.G., and Baumann, H. *Materials-Science-Forum*. 1997; 258-263 pt. 2: 733-8.
18. Mokrushin, A.D., Girka, A.I., and Shishkin, A.V., *Physica-Status-Solidi-A*, 1991. 128(1): p. 31-36.
19. Lingner, T., Greulich-Weber, S., Spaeth, J.M., Gerstmann, U., Rauls, E., Hajnal, Z., Frauenheim, T., and Overhof, H. *Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics*. 15 Dec. 2001; 64(24): 245212/1-10.
20. Son, N.T., Hai, P.N., and Janzen, E. *Materials-Science-Forum*. 2001; 353-356: 499-504.

## **CONCLUSION GENERALE**

Les propriétés du carbure de silicium (SiC) en font un matériau prometteur pour de nombreuses applications en microélectronique. SiC est en effet un semiconducteur à grand gap, qui peut être dopé type n ou p par incorporation de dopants tels que l'azote, l'aluminium et le bore. Si un grand effort a été réalisé pour trouver de nouvelles méthodes de croissance de monocristaux et pour les optimiser, les plaquettes obtenues présentent néanmoins encore des défauts linéaires ou étendus, mais aussi des défauts ponctuels qui peuvent être problématiques en fonction de l'application.

Les études antérieures menées sur les propriétés des défauts lacunaires sont nombreuses. Des travaux utilisant différentes techniques de caractérisation (RPE, PAS, PL et DLTS) montrent que les irradiations avec différentes particules introduisent un ensemble de défauts ponctuels dans SiC, dont des monolacunes, des bilacunes, des antisites et des di-interstitiels. La stabilité en température de ces différents défauts a été étudiée par plusieurs auteurs. Une hiérarchie de cette stabilité peut être proposée puisque d'après la littérature disparaissent successivement les interstitiels de silicium, les di-interstitiels de carbone, les monolacunes de silicium, les bilacunes carbone-silicium et les monolacunes de carbone.

Le carbure de silicium possède par ailleurs de nombreux atouts pour participer au confinement des matières fissiles dans les réacteurs à caloporteur gazeux du futur (4ème génération). Les données accumulées durant des décennies de recherches intenses sur ce matériau font partie de ces atouts. Néanmoins un certain nombre de points d'ombre liés à cette application très particulière en milieu hostile restent à explorer. L'objectif du CPR ISMIR est dès lors de simuler et d'évaluer le comportement en réacteur de SiC, et d'obtenir des données fondamentales sur l'effet de l'irradiation dans ce matériau. Plusieurs études ont été menées en parallèle, et la présente thèse en fait partie.

Nous avons donc utilisé la Résonance Paramagnétique Electronique et la Spectroscopie d'Annihilation de Positons pour étudier les propriétés (nature, taille, état de charge, migration et agglomération sous recuit) des défauts ponctuels natifs et induits par irradiation avec différentes particules ( $H^+$ ,  $e^-$ , ions carbone) dans les polytypes 3C et 6H de SiC, en nous appuyant sur les résultats antérieurs et les calculs théoriques réalisés sur les différents défauts. De plus, la valeur de l'énergie de seuil de déplacement du silicium dans SiC fait l'objet d'un débat, auquel nous avons apporté notre contribution dans ce manuscrit.

L'annihilation de positons est une méthode d'analyse spectroscopique des défauts dans les solides, elle présente de nombreux atouts pour l'étude des semiconducteurs. Elle met tout d'abord en évidence la nature des défauts de type lacunaire présents dans les échantillons : monolacunes neutres ou négatives, amas de lacunes ou complexes lacunes-impuretés. Elle permet également de détecter des « ions négatifs » tels que des impuretés et des antisites : leur présence modifie surtout les propriétés de piégeage des positons à basse température. Enfin, la spectroscopie d'annihilation de positons s'applique non seulement aux matériaux massifs mais

aussi à l'étude des couches minces ou des interfaces grâce aux faisceaux de positons lents. Les grandeurs caractéristiques extraites de l'analyse des résultats fournissent de multiples informations sur les défauts. Le temps de vie des positons renseigne sur le nombre de défauts, le volume d'un défaut lacunaire, son état de charge, éventuellement sa concentration. La détermination des fractions d'annihilation de faible moment S et de fort moment W informe sur la nature des défauts, lacunaires ou non, et sur leur environnement chimique. Les résultats expérimentaux doivent être comparés aux valeurs théoriques et aux résultats obtenus par d'autres techniques de caractérisation, telles que la RPE, afin d'approfondir leur interprétation.

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet de mettre en évidence et de mesurer la concentration des défauts ponctuels dans lesquels est impliqué au moins un électron célibataire ou non apparié. Cette méthode d'analyse spectroscopique se révèle complémentaire de l'annihilation de positons pour l'étude des semiconducteurs. La RPE permet notamment de dire si un cristal initialement dopé est compensé électriquement ou non, et éventuellement de donner la position du niveau de Fermi. Les paramètres RPE (spin, dépendance angulaire, interactions hyperfines...) des signaux détectés fournissent des informations quant à la configuration du défaut et à son état de charge. Par contre, seuls les défauts paramagnétiques sont détectés, et l'attribution des signaux demande de grandes précautions et l'aide des calculs théoriques des tenseurs d'interactions hyperfines.

Dans ce travail, la spectroscopie d'annihilation de positons a été utilisée pour étudier les **défauts lacunaires natifs détectés près de la surface et dans le volume de monocristaux 6H-SiC LETI** élaborés par la méthode de Lely modifiée et de **monocristaux 3C-SiC HOYA** élaborés par CVD sur substrat silicium.

Dans les monocristaux 6H-SiC LETI, les mesures d'annihilation de positons ont montré que l'état de surface des cristaux 6H-SiC polis « epi-ready » est reproductible et meilleur que celui du cristal poli « optique ». Ces mesures ont également montré qu'il y a dans les cristaux des pièges négatifs qui modifient les valeurs de S et W dans le volume (S augmente et W diminue) et diminuent la longueur de diffusion effective des positons. La qualité des cristaux semble néanmoins intéressante et convient pour nos études. Des mesures en positons rapides, qui permettent de séparer les différents pièges, ont confirmé la détection d'une forte concentration d'accepteurs de type ions négatifs qui dominent le piégeage des positons aux basses températures de mesure. Ces ions négatifs peuvent être des impuretés acceptrices ou des antisites.

Dans les monocristaux 3C-SiC, le temps de vie des positons mesuré avec une source de  $^{22}\text{Na}$  révèle la présence de défauts lacunaires en volume. La distribution et la nature de ces défauts dépend du type de cristal, ce qui se traduit par des variations de la composante longue de temps de vie qui est de 210ps dans le cristal de type N+1, de 230ps dans le cristal N1 et de 350ps dans le cristal N2. L'absence de variation du temps de vie moyen, des composantes de temps de vie et de leurs intensités relatives en fonction de la température de mesure indique a priori un piégeage négligeable dans des défauts accepteurs de type « ions négatifs ». L'absence d'une forte concentration d'« ions négatifs » est confirmée par la forte longueur de diffusion effective des positons déterminée dans ces cristaux. L'utilisation du faisceau de positons lents nous a permis de montrer que les faces « substrat » des trois types de cristaux contiennent une forte concentration de défauts lacunaires, à cause du désaccord de maille entre le substrat silicium et la couche SiC.

Sur la face « croissance », de bonne qualité au sens des positons, la distribution des défauts lacunaires dépend du type de cristaux. L'étude de l'effet du polissage réalisé par la société Novasic a clairement démontré qu'un polissage de type mécano-chimique permet d'éliminer une grande partie des défauts lacunaires près de la surface, tandis qu'un polissage de type mécanique augmente la concentration de ces défauts.

Par ailleurs, des mesures d'annihilation de positons et de RPE nous ont permis d'étudier différents **monocristaux 6H-SiC LETI et 3C-SiC HOYA irradiés avec des électrons de différentes énergies**. Quelles que soient les conditions d'irradiation, des défauts lacunaires sont générés et d'une manière générale la concentration des défauts détectés augmente avec l'énergie et la fluence des électrons.

Après irradiation à 880keV dans les cristaux 3C et 6H, les mesures de temps de vie des positons rapides montrent que les défauts lacunaires détectés sont des monolacunes  $V_{Si}$  et des bilacunes  $V_{Si}-V_C$ . Par contre, après irradiation avec des électrons à la **basse énergie de 190keV, la nature des défauts détectés dépend fortement du type de cristal**. Dans les cristaux 6H-SiC, la RPE détecte des paires de Frenkel de silicium, et l'annihilation de positons des défauts lacunaires de type monolacunes de silicium et monolacunes de carbone, tandis que dans les cristaux 3C-SiC seuls des défauts lacunaires relatifs au sous-réseau carbone semblent détectés par annihilation de positons.

Nous proposons que ces différences quant aux populations des défauts lacunaires générés par irradiation avec des électrons de basse énergie proviennent de valeurs différentes de l'énergie de seuil de déplacement du silicium dans les deux polytypes. A l'aide du calcul des nombres de déplacements théoriques et des mesures des concentrations de défauts par RPE, les valeurs des énergies de seuil de déplacement du silicium  $E_d(Si)$  ont pu être estimées pour les deux polytypes. Dans le **polytype 6H,  $E_d(Si)$  est légèrement inférieur à 20eV** tandis que dans le **polytype 3C,  $E_d(Si)$  est de l'ordre de 25eV**.

Les mesures de PAS et de RPE nous ont également permis d'étudier différents **monocristaux 6H-SiC CREE et 3C-SiC HOYA irradiés avec des ions carbone de 132MeV et des protons de 12MeV**.

Dans le cas des irradiations avec des ions carbone, les mesures de RPE indiquent que des monolacunes de silicium sont générées dans les deux polytypes 3C et 6H. Les mesures de temps de vie des positons montrent qu'en plus des monolacunes de silicium, des bilacunes  $V_{Si}-V_C$  sont créées dans les deux polytypes. Néanmoins, les états de charge des défauts lacunaires détectés pour les deux polytypes sont différents. Des monolacunes de silicium neutres et négatives sont détectées par RPE dans le polytype 6H, tandis que seul l'état de charge négatif est détecté dans le polytype 3C. De même, le taux de piégeage des positons dans les bilacunes  $V_{Si}-V_C$  plus fort pour le polytype 3C que pour le polytype 6H semble indiquer que les bilacunes sont chargées négativement dans le polytype 3C et neutres dans le polytype 6H.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées des irradiations réalisées avec des protons : les défauts lacunaires générés sont des monolacunes de silicium et des bilacunes. Il apparaît en outre que la concentration des défauts détectés augmente avec la fluence des protons. De plus, le piégeage incomplet après irradiation à faible fluence et le temps de vie court de 140ps mesuré après



irradiation à forte fluence indiquent que des défauts non lacunaires de type « ions négatifs » sont générés par irradiation avec des protons et avec des ions carbone dans les cristaux 3C-SiC. On peut supposer qu'il en va de même pour les cristaux 6H-SiC.

On peut conclure que la nature de la particule - protons ou ions carbone - n'a que peu d'influence sur la nature des défauts générés. Pour étudier l'influence de l'excitation électronique sur la nature des défauts induits, il faudra par la suite étudier l'effet de l'irradiation avec des ions plus lourds, tels que des ions krypton ou des ions xenon, ou encore avec des photons gamma.

Enfin, les mesures d'annihilation de positons et de RPE nous ont permis d'étudier le **recuit des monocristaux 6H-SiC CREE irradiés avec des protons de 12MeV** à la fluence de  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les différents processus observés et les stades de recuit correspondants sont rappelés dans le tableau suivant :

Stade de recuit	Conclusions des mesures	Processus proposés
150°C	Recuit de $(C-C)_C^0$	Dissociation
150°C-400°C	Recuit de $V_{Si}^-$	Migration des interstitiels de silicium
400°C-700°C	Recuit de $V_{Si}^-$ et $V_{Si}^0$ Apparition de la trilacune neutre $V_{Si}^-V_C-V_{Si}$	Agglomération à partir de la bilacune et de $V_{Si}$
700°C-850°C	Recuit des « ions négatifs » générés par irradiation	?? car nature inconnue
850°C-1050°C	Recuit de $V_{Si}^-V_C-V_{Si}$	Dissociation et recuit partiel des produits

Différents processus de recuit se succèdent donc lorsque la température augmente. Si la plupart de ces processus trouvent des appuis dans la littérature, la détection de **trilacunes à partir de l'agglomération des bilacunes et des monolacunes de silicium** est un processus qui n'avait jamais été observé auparavant. Le temps de vie des positons caractéristique de ces trilacunes est de 235ps.

Il sera nécessaire de poursuivre cette étude par des recuits à des températures supérieures, notamment pour rechercher la disparition des complexes lacunaires (bilacunes, trilacunes) générés durant l'irradiation et le recuit des cristaux. Il paraît également intéressant de rechercher à quelle température la conductivité initiale de type n des cristaux est retrouvée. En effet le niveau de Fermi reste bloqué près du niveau d'ionisation  $-/0$  de la monolacune de silicium pour des températures de recuit inférieures à 950°C, alors que la concentration en monolacunes de silicium devient inférieure à la concentration initiale en porteurs libres. Un autre accepteur, dont le niveau d'ionisation est proche du niveau d'ionisation  $-/0$  de la monolacune de silicium, semble donc participer à la compensation.

Enfin, le flux des protons influe sur la concentration des di-interstitiels  $(C-C)^0$  détectés dans les cristaux. Un flux trop important mène en effet au recuit in-situ de ce type de défauts lors de l'irradiation, car la température de recuit de ce défaut est très basse : 150°C.

Le tableau suivant dresse le **bilan des défauts ponctuels générés par irradiation** et détectés au cours de cette thèse par Spectroscopie d'Annihilation de Positons et Résonance Paramagnétique Electronique en fonction du polytype et des caractéristiques d'irradiation et de recuit :

Défaut détecté	Etat de charge	Particule incidente	Energie	Polytype	Température Irr/Recuit	Technique
« ions négatifs » = impuretés acceptrices ou antisites	négatif	e <sup>-</sup> H <sup>+</sup> C <sup>+</sup>	190, 330 et 880keV 12MeV 132MeV	3C et 6H 3C et 6H 3C et 6H	20K/300K 300K/300K 300K/300K	PAS
<b>Paire de Frenkel</b> V <sub>Si</sub> /Si	3-	e <sup>-</sup>	190 et 330keV	6H	20K/300K	RPE
<b>Lacune de carbone</b> V <sub>C</sub>	négatif	e <sup>-</sup>	190keV	3C et 6H	20K/300K	PAS
<b>Lacune de silicium</b> V <sub>Si</sub>	1-	e <sup>-</sup>	880keV	3C	20K/300K	RPE+PAS
		H <sup>+</sup>	12MeV	3C et 6H	300K/300K	
		C <sup>+</sup>	132MeV	3C et 6H	300K/300K	
<b>Lacune de silicium</b> V <sub>Si</sub>	neutre	H <sup>+</sup>	12MeV	6H	300K/300K	RPE
		C <sup>+</sup>	132MeV	6H	300K/300K	
<b>Bilacune</b> V <sub>Si</sub> -V <sub>C</sub>	1-	H <sup>+</sup>	12MeV (faible fluence)	3C	300K/300K	PAS
<b>Bilacune</b> V <sub>Si</sub> -V <sub>C</sub>	neutre	H <sup>+</sup>	12MeV	6H	300K/300K	PAS
		C <sup>+</sup>	132MeV		300K/300K	
<b>Trilacune</b> V <sub>Si</sub> -V <sub>C</sub> -V <sub>Si</sub>	neutre	H <sup>+</sup>	12MeV	6H	300K/1000K	PAS
<b>Di-interstitiel</b> (C-C) <sub>C</sub>	neutre	H <sup>+</sup>	12MeV	6H	300K/300K	RPE

Il apparaît que les irradiations avec des électrons ont produit des défauts primaires (paires de Frenkel et monolacunes isolées), mais aussi des « ions négatifs » et des bilacunes V<sub>Si</sub>-V<sub>C</sub> pour la plus haute énergie. Les défauts détectés après irradiation avec des protons et des ions carbone sont de même nature, à savoir des monolacunes de silicium et des bilacunes V<sub>Si</sub>-V<sub>C</sub>. Le recuit des monocristaux 6H-SiC irradié avec des protons a par ailleurs abouti à la création de défauts plus gros (trilacunes) par agglomération. Enfin, le di-interstitiel de carbone en site carbone n'est observé que dans les cristaux 6H-SiC irradiés avec des protons de 12MeV à « bas flux ».



## **ANNEXE A : CARACTERISATION DES COUCHES MINCES POLYCRISTALLINES 3C-SiC TYPE n LETI**

---

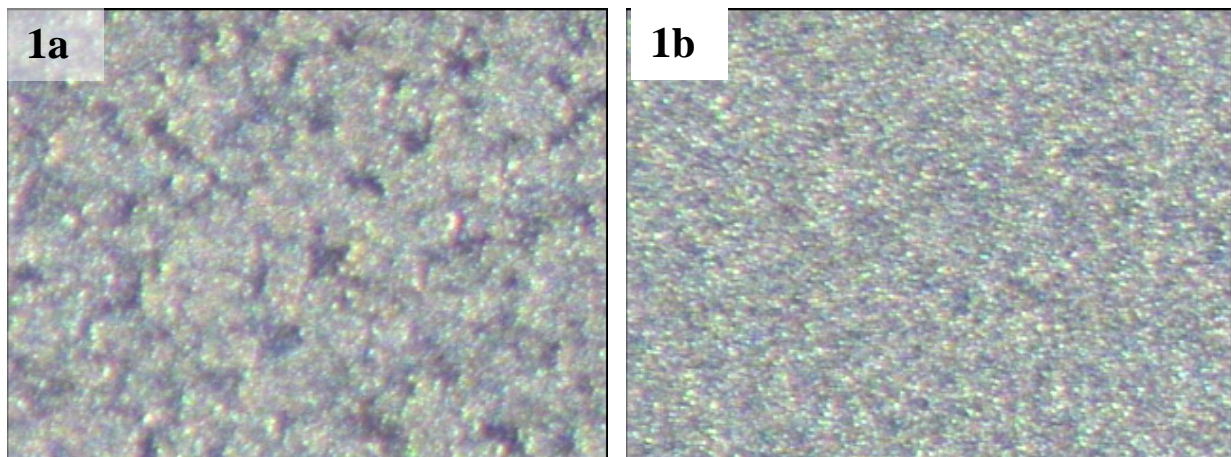
*Cette annexe présente les résultats du contrôle de la qualité de plusieurs couches minces épitaxiées provenant du LETI (Grenoble, France). Leurs défauts natifs ont été détectés en mesurant les distributions des quantités de mouvement des paires  $e^+e^-$  en fonction de l'énergie.*

---

### **A.1 Description des couches minces 3C-SiC LETI**

Nous avons analysé 3 couches minces polycristallines de 3C-SiC déposées sur silicium. SiC est déposé sur les deux faces, donc elles doivent être a priori identiques. L'épaisseur de ces couches est de l'ordre de 10 microns, leur taille de  $(4*4)\text{mm}^2$ . Les couches 3CL1E1 et 3CL1E2 proviennent du lot 1 et la couche 3CL2E1 du lot 2.

Avant les mesures positons nous avons observé les échantillons à la loupe binoculaire. Une des faces de la couche 3CL1E1 est plus claire et semble poreuse (fig.1a), tandis que l'autre face et les autres couches ont toutes le même aspect, elles sont plus foncées et semblent moins poreuses (fig.1b). Nous avons choisi de caractériser la face « poreuse » de la couche 3CL1E1 et les faces « sombres » des deux couches 3CL1E2 et 3CL2E1.



*Figure A.1 : observation à la loupe binoculaire ( $\times 100$ ) de la face « poreuse » de la couche 3CL1E1 (1a) et de l'une des faces de la couche 3CL1E2 (1b)*

Caractéristiques de Href : monocristal référence 3C-SiC type n (Azote,  $n=1.5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) HOYA poli « finition » par la société Novasic. La caractérisation de ce cristal 3C-SiC HOYA de type N+1 est réalisée dans le chapitre III.

## A.2 Elargissement Doppler en fonction de l'énergie dans les couches minces 3C-SiC LETI

### A.2.a Fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie dans les couches minces 3C-SiC LETI

La figure A.2 représente les variations de la fraction d'annihilation de faible moment S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de la fraction d'annihilation de fort moment W pour les couches minces polycristallines 3CL1E1 (face « poreuse »), 3CL1E2 et 3CL2E1 (faces « sombres ») et l'épitaxie référence IIref2. Il faut noter que la taille des couches (4mm\*4mm) est faible et que les valeurs de S et de W peuvent être contaminées par les annihilations dans le porte-échantillon. Les couples (S,W) correspondant aux annihilations dans le réseau Silicium et dans les défauts de taille supérieure ou égale à la bilacune sont représentées sur la courbe S=f(W) pour faciliter l'exploitation des résultats.

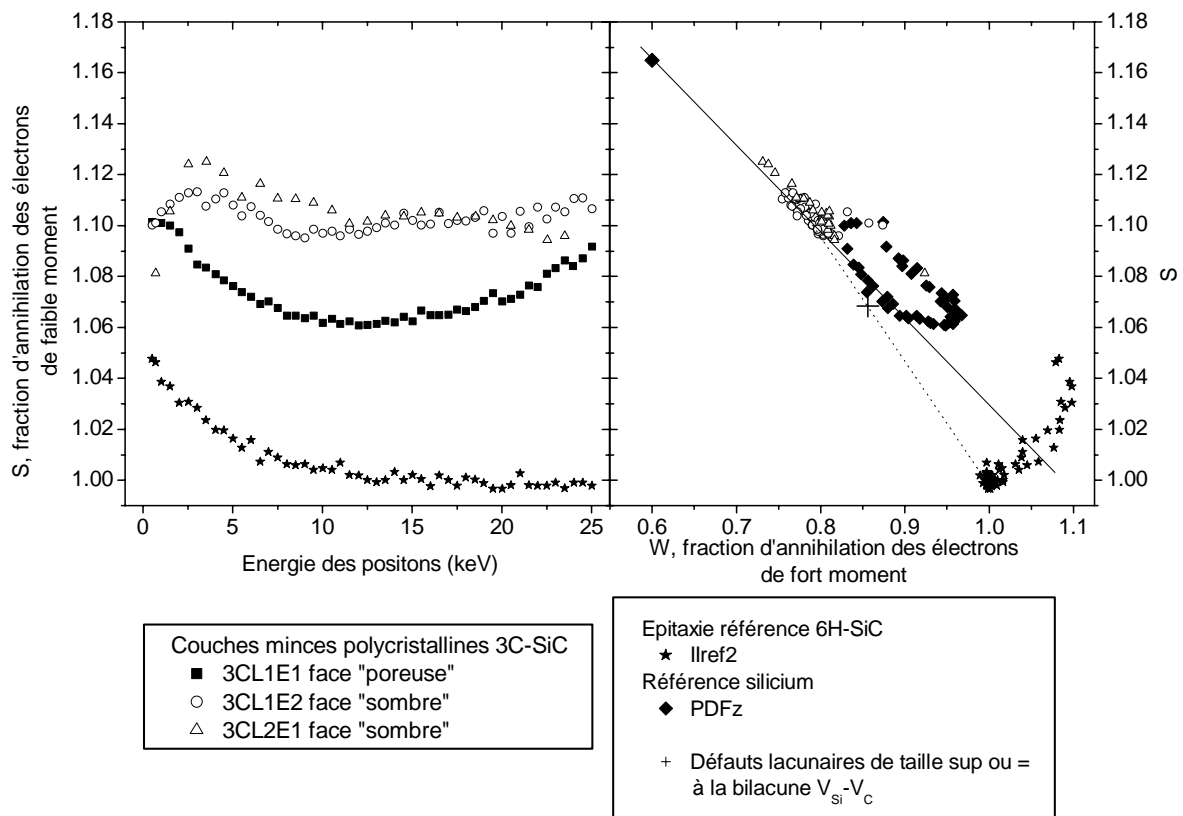


Figure A.2 : Evolution de la fraction d'annihilation de faible moment S en fonction de l'énergie des positons et de S en fonction de W pour les couches polycristallines 3CL1E1, 3CL1E2 et 3CL2E1 et la référence IIref2

Pour la face « poreuse » de la couche 3CL1E1, S est stable entre 0.5keV ( $S_{0.5keV}=1.10$ ) et 2KeV tandis que W diminue légèrement ( $W_{0.5keV}=0.84$ ,  $W_{2keV}=0.80$ ). Ensuite S diminue jusqu'à 14keV ( $S_{14keV}=1.06$ ) et W augmente jusqu'à 16keV ( $W_{16keV}=0.96$ ). Enfin S augmente et W diminue jusqu'à 25keV ( $S_{25keV}=1.09$ ,  $W_{25keV}=0.88$ ).

Les faces « sombres » des couches 3CL1E2 et 3CL2E1 ont le même comportement. S augmente entre 0.5keV ( $S_{0.5keV}=1.10$ ) et 2KeV ( $S_{2keV}=1.12$ ) tandis que W diminue ( $W_{0.5keV}=0.88$ ,  $W_{2keV}=0.75$ ). Ensuite S diminue jusqu'à 12keV ( $S_{12keV}=1.095$ ) et W augmente jusqu'à 10keV

( $W_{10\text{keV}}=0.80$ ). Enfin jusqu'à 25keV, S a légèrement tendance à augmenter alors que W semble diminuer.

Pour les couches 3CL1E2 et 3CL2E1 la courbe  $S=f(W)$  est constituée d'un seul segment de droite, de pente négative. Pour la couche 3CL1E1, au moins trois segments de droite apparaissent.

### A.2.b Comparaison avec le monocristal 3C-SiC HOYA (Href)

La figure A.3 représente les variations de la fraction d'annihilation de faible moment S en fonction de l'énergie incidente des positons et les variations de S en fonction de l'annihilation des positons de fort moment W pour la couche mince polycristalline 3CL1E2 et le monocristal 3C-SiC HOYA (Href).

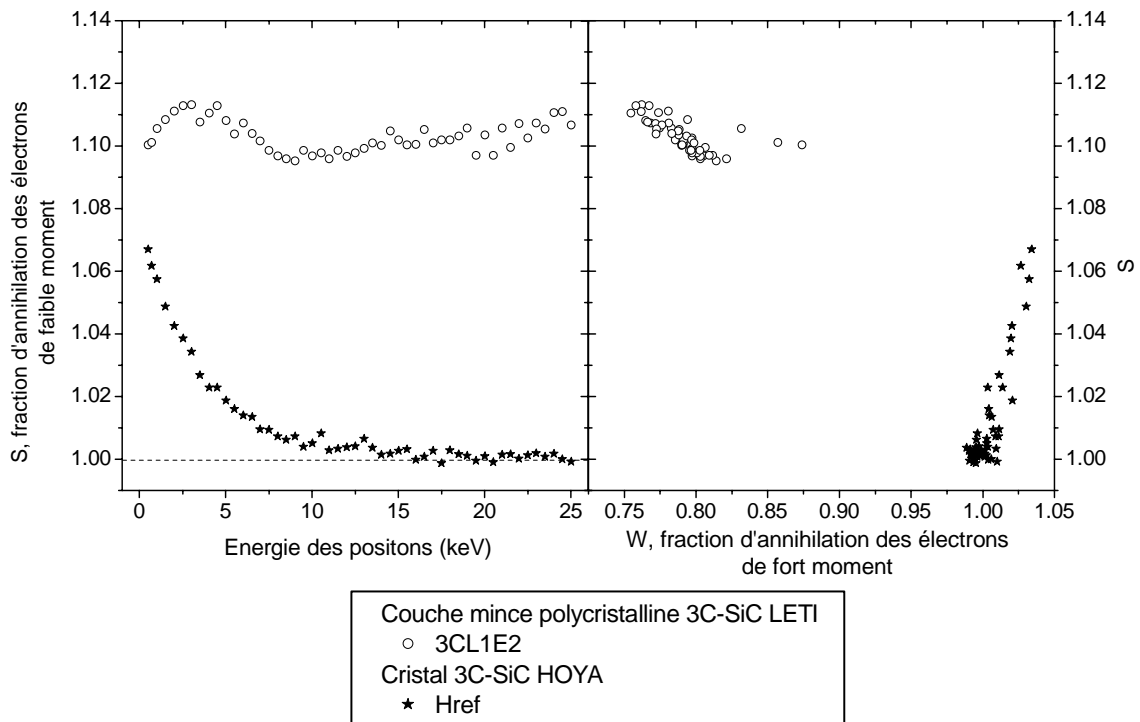


Figure A.3 : Evolution des fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie des positons et de S en fonction de W pour la couche polycristalline 3CL1E2 et le monocristal 3C-SiC Href.

Pour toute la gamme d'énergie entre 0.5 et 25keV, les valeurs de S sont supérieures pour la couche mince 3CL1E2 à celles du cristal 3C-SiC HOYA Href, alors que les valeurs de W sont inférieures. A partir de 10keV, les valeurs de S et de W forment des plateaux pour le cristal 3C-SiC HOYA Href, tandis que S a légèrement tendance à augmenter et W à diminuer pour la couche mince 3CL1E2. A partir de 10keV, les valeurs de S et de W sont celles de l'épitaxie référence pour le monocristal Href ( $S=S_{\text{ref}}$ ,  $W=W_{\text{ref}}$ ), alors que pour la couche mince 3CL1E2 les valeurs de S sont supérieures à celles de la référence ( $S \approx 1.10$ ) et celles de W sont inférieures ( $W \approx 0.80$ ).

### A.3 Défauts natifs dans les couches minces 3C-SiC LETI

L'étude de la qualité des couches minces 3C-SiC est réalisée à partir de la comparaison entre les couches minces et l'épitaxie référence 6H-SiC (figure A.2), et de la comparaison entre une des couches minces et le monocristal 3C-SiC HOYA Href (figure A.3). Nous distinguons les résultats obtenus près de la surface (basse énergie) des résultats obtenus dans le volume (haute énergie). La taille des échantillons ne permet pas d'exclure que les caractéristiques d'annihilation des couches minces puissent se mélanger avec celles de l'acier du porte-échantillon, ce qui aurait tendance à diminuer S et à augmenter W.

Il apparaît d'emblée que les couches minces ne sont pas homogènes en fonction de la profondeur car les caractéristiques d'annihilation S et W varient au-delà de 25keV pour les différentes couches. Deux comportements différents apparaissent : celui des faces « sombres » et celui de la face « poreuse ».

#### A.3.a Faces « sombres »

Les mesures réalisées sur les faces sombres des couches 3CL1E2 et 3CL2E1 sont équivalentes (figure A.2). On observe un pic pour S et un creux pour W près de la surface, puis un plateau en S et W à partir de 10keV, et enfin à partir de 20keV une légère tendance à augmenter pour S et à diminuer pour W.

A partir de 10keV, les valeurs de S et de W sont très différentes de celles du réseau SiC (épitaxie référence IIref2). S est très supérieur à Sref et W très inférieur à Wref. On peut noter que les valeurs mesurées dans le volume pour le monocristal 3C-SiC HOYA sont celles de la référence IIref2 (figure A.3), les valeurs du réseau 3C-SiC sont donc très proches de celles du réseau 6H-SiC. On peut alors dire que ces couches minces n'ont pas la « qualité réseau ».

Sur la courbe S(W) on observe une seule droite qui passe par les caractéristiques du réseau SiC et celles des défauts de taille supérieure à la bilacune  $V_{Si}-V_C$ . Cela suggère qu'il existe des volumes libres importants dans les couches minces. Les valeurs S(W) pour les couches minces se trouvent au-dessus et à gauche du point qui correspond à la bilacune  $V_C-V_{Si}$ , on peut donc penser que les défauts lacunaires dans les couches sont plus gros que la bilacune.

Dans la dernière zone (au-delà de 20keV), S augmente légèrement et W diminue légèrement. On peut dès lors faire deux hypothèses, soit on se dirige vers les caractéristiques du silicium, soit la densité des volumes libres augmente.

#### A.3.b Faces « poreuses »

La mesure réalisée sur la face « poreuse » de la couche 3CL1E1 est différente des mesures sur les faces « sombres ».

On n'observe pas de plateau en S ni en W. Les valeurs de S et de W sont à nouveau très différentes de celles du réseau SiC (épitaxie référence IIref2). S est très supérieur à Sref et W très inférieur à Wref. On peut donc dire qu'il y a également beaucoup de défauts dans la face « poreuse » de la couche 3CL1E1.

Sur la courbe  $S(W)$ , au moins 3 segments de droite apparaissent, soit au moins 5 états d'annihilation différents. L'un de ces segments (à haute énergie) se superpose au segment observé sur les faces sombres. Il se peut que l'on tende alors vers les caractéristiques du silicium car l'échantillon est poreux.

#### **A.4 Conclusion de l'annexe**

Les mesures d'annihilation de positons nous ont permis d'étudier la qualité de couches minces polycristallines 3C-SiC préparées par le LETI. Les mesures d'élargissement Doppler ont montré que ces couches ne sont pas homogènes et contiennent de nombreux défauts. Elles ne sont donc pas utilisables pour le type d'études de défauts ponctuels que nous souhaitons réaliser.



## ANNEXE B : COMPLEMENTS SUR L'ANNIHILATION DE POSITONS

Dans cette annexe, nous présentons les compléments concernant la spectroscopie d'annihilation de positons que nous n'avons pas jugés indispensables à la compréhension du chapitre II. La description d'une chaîne de temps de vie ainsi que celle des modèles de piégeage les plus couramment utilisés pour l'étude des semiconducteurs sont dès lors reportées ici.

### B.1 Description d'une chaîne de temps de vie

Le schéma de principe est décrit dans la figure B.1 et comprend les éléments suivants : la source et les échantillons, deux voies de détection, un convertisseur temps-amplitude et un convertisseur numérique relié à un PC.

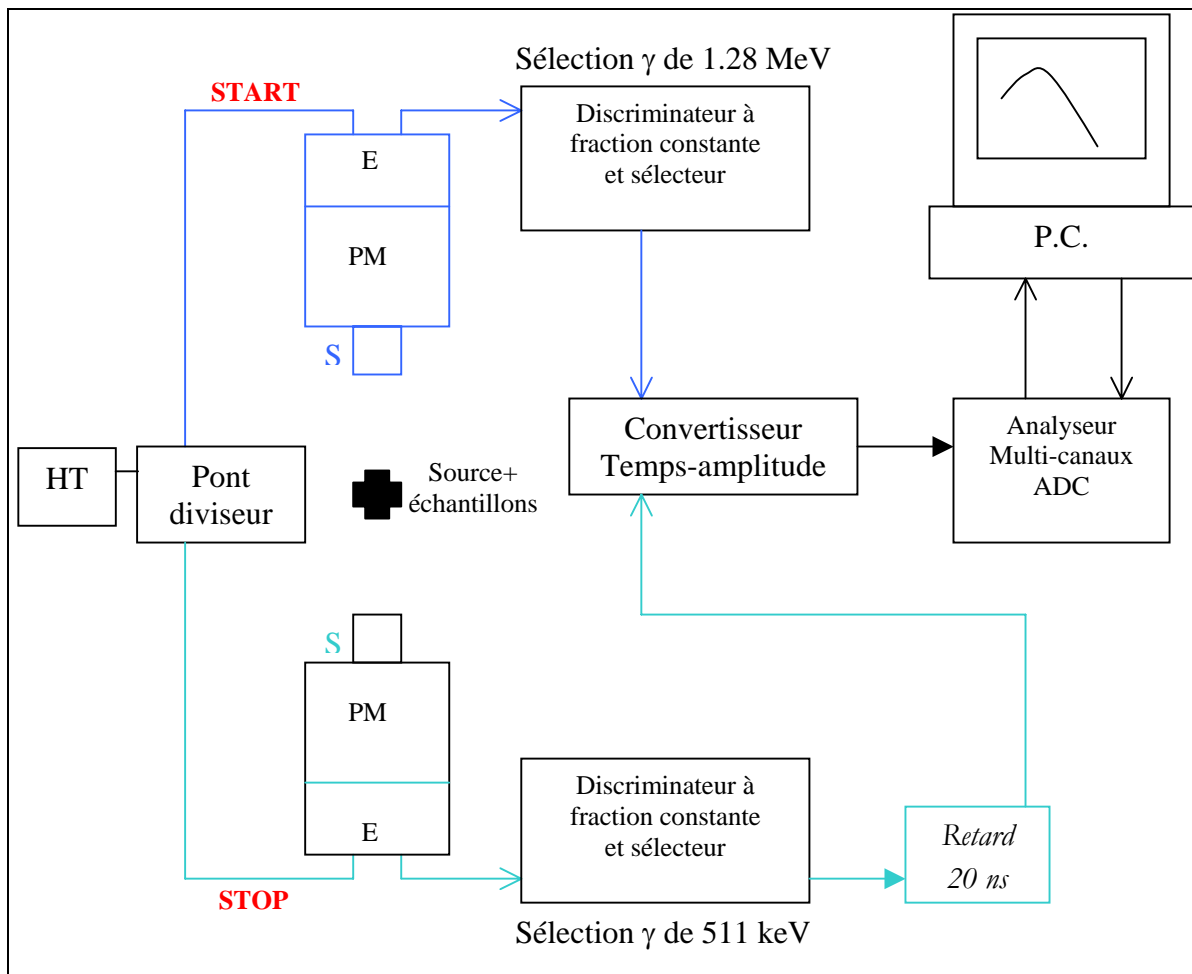


Figure B.1 : Schéma de principe d'une chaîne de mesure de temps de vie

**Détecteurs à scintillation (S) :** les scintillateurs plastiques S utilisés sont choisis de sorte que la génération et la collection du signal lumineux soient aussi rapides que possible et offrent une résolution temporelle performante. Le rôle des scintillateurs est de transformer les photons gamma émis en photons visibles susceptibles d'être détectés par la photocathode du photomultiplicateur. Les scintillateurs sont collés aux photomultiplicateurs à l'aide d'une graisse optique au silicone.

**Les photomultiplicateurs (PM) :** chaque tube photomultiplicateur, sous vide, contient une photocathode qui convertit les photons visibles en un flux d'électrons. Ces électrons sont ensuite multipliés et accélérés par une série de dynodes. Sur l'anode de sortie, un signal électrique est recueilli, son amplitude dépend de l'énergie initiale des photons gammas.

**Les discriminateurs à fraction constante (CFDD) :** le signal d'anode des photomultiplicateurs passe par des discriminateurs à fraction constante qui sélectionnent les impulsions en fonction de leur amplitude, qui correspond soit aux photons gamma de 1,28MeV pour la voie START, soit à ceux de 511keV pour la voie STOP. Ces modules génèrent ainsi rapidement une impulsion logique d'une durée propre à être utilisée par le circuit de mesure de temps : le convertisseur temps-amplitude.

**Le convertisseur temps-amplitude (TAC) :** il est déclenché lorsqu'il reçoit une impulsion logique du discriminateur START et est arrêté à la réception de l'impulsion logique du discriminateur STOP. Ces signaux ne correspondent au temps de vie du positon que si un seul positon est présent à la fois dans le matériau, ce qui est le cas pour une source de faible activité. Le convertisseur temps-amplitude génère alors un signal carré lent, dont l'amplitude est proportionnelle à l'intervalle de temps séparant les impulsions START et STOP. Cet intervalle de temps étant très court (quelques centaines de picosecondes), un retard connu (quelques dizaines de nanosecondes) est ajouté sur la voie STOP afin de se situer dans la meilleure plage de travail du TAC.

**Analyseur multicanaux (ADC) :** à la sortie du convertisseur temps-amplitude, les impulsions sont collectées par un module de codage analogique numérique ADC. Elles sont classées et stockées, en fonction de leur amplitude, dans des canaux de largeur  $\Delta t$  pour former un spectre de temps de vie. Au  $n^{\text{ième}}$  canal correspond ainsi le nombre de positons ayant une durée de vie comprise entre  $n\Delta t$  et  $(n+1)\Delta t$ .  $\Delta t$  est le temps par canal, il est propre à chaque système de temps de vie (environ 12 ps pour notre système).

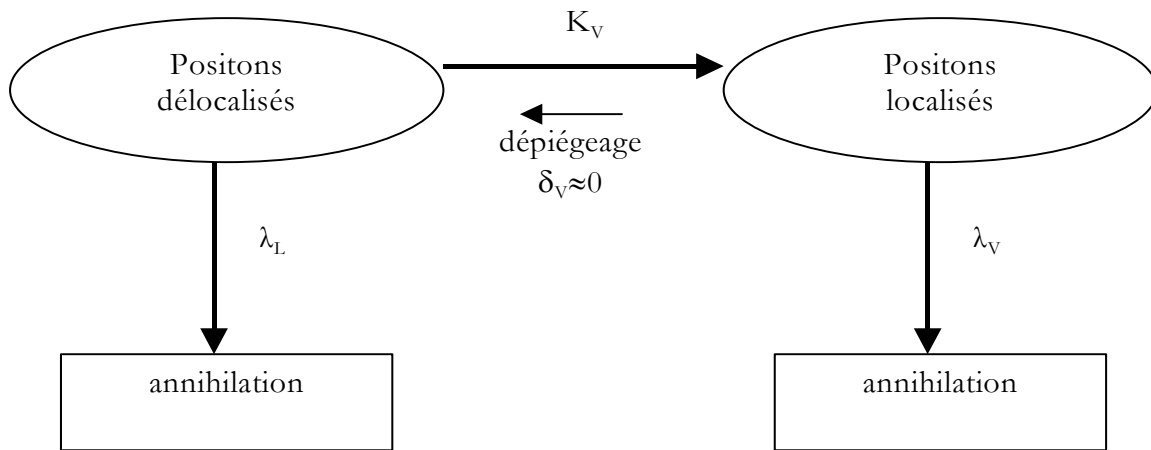
Le pouvoir de séparation des composantes d'un spectre de temps de vie dépend de la résolution du spectromètre. Un spectromètre réel donne généralement des résolutions approximativement gaussiennes. L'optimisation de la FWHM dépend de nombreux paramètres, tels que la taille des scintillateurs, le mode de collage des scintillateurs sur les photomultiplicateurs, le choix des fenêtres de sélection en énergie des CFDD ou la stabilité du convertisseur temps-amplitude [1]. Les résolutions obtenues pour notre spectromètre sont de l'ordre de 225-230ps.

## B.2 Modèles de piégeage

Différents modèles de piégeage permettent d'interpréter les informations extraites des spectres de temps de vie [2]. quelques exemples de modèles de piégeage sont présentés dans cette partie.

### B.2.a Modèle de piégeage avec un seul piège profond

Dans ce modèle, le positon est piégé par des défauts lacunaires, considérés comme des pièges profonds pour lesquels on accepte que le dépiégeage du positon soit négligeable. Les taux d'annihilations dans le réseau et dans le défaut lacunaire sont notés respectivement  $\lambda_L$  et  $\lambda_V$ . Le taux de piégeage  $K_V$  dans le défaut définit le taux de transition entre l'état délocalisé (réseau) et l'état localisé (défaut lacunaire), tel que décrit ci-dessous :



Les équations différentielles vérifiées par les populations de positons dans le réseau  $n_L(t)$  et dans la lacune  $n_V(t)$  en fonction du temps, sont :

$$\begin{cases} \frac{dn_L(t)}{dt} + (\lambda_L + K_V)n_L(t) = 0 \\ \frac{dn_V(t)}{dt} + \lambda_V n_V(t) = K_V n_L(t) \end{cases}$$

La résolution du système avec les conditions aux limites  $n_L(0) = n_0$  et  $n_V(0) = 0$  donne :

$$n_L(t) = n_0 \exp[-(\lambda_L + K_V)t]$$

$$n_V(t) = \frac{n_0 K_V}{\lambda_L - \lambda_V + K_V} [\exp(-\lambda_V t) - \exp(-(\lambda_L + K_V)t)]$$

On obtient alors l'expression :

$$n(t) = n_L(t) + n_V(t) = n_0 \left( 1 - \frac{K_V}{\lambda_L - \lambda_V + K_V} \right) \exp[-(\lambda_L + K_V)t] + \frac{n_0 K_V}{\lambda_L - \lambda_V + K_V} \exp[-\lambda_V t]$$

Le spectre de temps de vie mesuré est alors à deux composantes :

$$\frac{n(t)}{n_0} = \sum_{j=1}^2 I_j \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right) \quad \text{avec} \quad \sum_{j=1}^2 I_j = 1$$

Les temps de vie  $\tau_j$  et les intensités  $I_j$  se relient aux grandeurs caractéristiques  $K_V$ ,  $\lambda_L$  et  $\lambda_V$  :

$$\begin{cases} \tau_1 = \frac{1}{\lambda_L + K_V} \\ \tau_2 = \frac{1}{\lambda_V} = \tau_V \end{cases} \quad \begin{cases} I_1 = 1 - \frac{K_V}{\lambda_L + K_V - \lambda_V} = \frac{\lambda_L - \lambda_V}{\lambda_L + K_V - \lambda_V} \\ I_2 = \frac{K_V}{\lambda_L + K_V - \lambda_V} \end{cases}$$

Le temps de vie moyen a pour expression :

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} t \left( -\frac{dn(t)}{dt} \right) dt = \sum_{j=1}^2 I_j \tau_j = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2$$

En exprimant le temps de vie moyen en fonction des fractions d'annihilations à partir des différents états :

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= \int_0^{\infty} t \left( -\frac{dn_L(t)}{dt} \right) dt + \int_0^{\infty} t \left( -\frac{dn_V(t)}{dt} \right) dt \\ \bar{\tau} &= \int_0^{\infty} \frac{t}{\lambda_L} \left( -\lambda_L \frac{dn_L(t)}{dt} \right) dt + \int_0^{\infty} \frac{t}{\lambda_V} \left( -\lambda_V \frac{dn_V(t)}{dt} \right) dt \end{aligned}$$

Les fractions d'annihilation dans le réseau  $f_L$  et dans le défaut  $f_V$  sont obtenues par les relations suivantes :

$$\begin{cases} f_L = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + K_V} \\ f_V = \frac{K_V}{\lambda_L + K_V} \end{cases}$$

Le taux de piégeage dans le défaut  $K_V$  ( $s^{-1}$ ) a pour expression :

$$K_V = \mu_V C_V = \lambda_L \frac{\bar{\tau} - \tau_L}{\tau_V - \tau}$$

Il est intéressant de noter que dans le cas d'un piégeage à un seul défaut la quantité

$$\frac{1}{\tau_{\text{mod}}} = \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} \text{ est égal à } \lambda_L.$$

### B.2.b Modèle de piégeage avec un piège profond et un piège peu profond

Le cas considéré ici est celui où le positon est piégé à partir du réseau vers des états profonds et vers des états peu profonds, comme des ions négatifs. La caractéristique d'un état peu profond est que le positon peut se dépiéger en repassant dans un état délocalisé du réseau. Nous caractérisons ce système par le taux d'annihilation dans le réseau  $\lambda_L$ , dans les ions négatifs  $\lambda_{St}$  (St : « shallows traps ») et dans les lacunes  $\lambda_V$ . Le taux de piégeage de l'état délocalisé vers la lacune est toujours noté  $K_V$  et celui vers l'ion négatif  $K_{St}$ . Le taux de dépiégeage du positon des ions négatifs vers le réseau est noté  $\delta_{St}$ .

Les équations différentielles vérifiées par les populations de positons dans le réseau  $n_L(t)$ , dans le défaut lacunaire  $n_V(t)$  et dans le défaut ionique  $n_{St}(t)$  sont alors :

$$\begin{cases} \frac{dn_L(t)}{dt} + (\lambda_L + K_V + K_{St})n_L(t) = \delta_{St}n_{St}(t) \\ \frac{dn_{St}(t)}{dt} + (\lambda_{St} + \delta_{St})n_{St}(t) = K_{St}n_L(t) \\ \frac{dn_V(t)}{dt} + \lambda_V n_V(t) = K_V n_L(t) \end{cases}$$

Le système d'équations différentielles peut s'exprimer sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} -a & \delta & 0 \\ K_{St} & -b & 0 \\ K_V & 0 & -\lambda_V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1(t) \\ S_2(t) \\ S_3(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{S}_1(t) \\ \dot{S}_2(t) \\ \dot{S}_3(t) \end{pmatrix}$$

où

$$\begin{aligned} a &= \lambda_L + K_{St} + K_V \\ b &= \lambda_{St} + \delta_{St} \end{aligned}$$

Pour faciliter la solution de ce système d'équations différentielles nous pouvons définir les variables :

$$\lambda_+ = \frac{1}{2}(a + b + d)$$

$$\lambda_- = \frac{1}{2}(a + b - d)$$

$$d = \left[ (a - b)^2 + 4K_{St}\delta_{St} \right]^{\frac{1}{2}}$$

La solution générale qui donne la forme du spectre de temps de vie S(t) est maintenant :

$$n(t) = I_+ e^{-\lambda_+ t} + I_- e^{-\lambda_- t} + I_V e^{-\lambda_V t}$$

où

$$I_{+,-} = \pm \frac{1}{d \lambda_{\pm}} \left[ \lambda_{St} K_{St} + (b - \lambda_{\pm}) \left( \lambda_b + \frac{\lambda_V K_V}{\lambda_V - \lambda_{\pm}} \right) \right]$$

$$\text{et } I_V = \frac{\lambda_V K_V}{d \lambda_V} \left[ \frac{b - \lambda_+}{\lambda_V - \lambda_+} - \frac{b - \lambda_-}{\lambda_V - \lambda_-} \right]$$

Le temps de vie moyen  $\bar{\tau}$  peut maintenant être exprimé comme suit :

$$\bar{\tau} = I_- \tau_- + I_+ \tau_+ + I_V \tau_V$$

Il est facile de montrer que les  $\lambda_{\pm}$  ont les propriétés suivantes :

$$\lambda_+ \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \lambda_L + K_{St} + K_V$$

$$\lambda_+ \xrightarrow{\delta \rightarrow \infty} \infty$$

$$\lambda_- \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \lambda_{St}$$

$$\lambda_- \xrightarrow{\delta \rightarrow \infty} \lambda_L + K_V$$

La composante nommée  $\tau_+$  correspond au taux avec lequel le positon quitte le réseau quand le taux de dépiégeage est faible.  $\tau_+$  disparaît quand le taux de dépiégeage est fort. La composante nommée  $\tau_-$  correspond au taux d'annihilation sur les ions quand il y a dépiégeage faible et au taux avec lequel le positon quitte le réseau quand il y a un fort dépiégeage.

### B.3 Références bibliographiques de l'annexe

1. Le Berre C. : Thèse Université Paris XI - Orsay, (1994).
2. West R.N. : Positrons in solids (Topics in current Phys., 12) Edité par Hautojärvi P. (Springer-Verlag 1979), p. 89.

## ANNEXE C : LOGICIELS DE SIMULATION

---

*Dans cette annexe, nous présentons les différents programmes qui nous ont permis de simuler les dégâts engendrés par les irradiations avec différentes particules. Le logiciel SRIM permet de simuler l'irradiation par des ions (protons et ions carbone dans notre cas), le programme PENELOPE et les programmes POLY et SMOTT de monsieur Lesueur prédisent pour leur part l'effet de l'irradiation électronique. Ces calculs nous ont permis de confronter nos concentrations de défauts déterminées expérimentalement (chapitre IV pour les irradiations avec des électrons ; chapitre V pour les irradiations avec des protons et des ions carbone) aux nombres de déplacements atomiques prédits par le calcul.*

---

### C.1 SRIM et TRIM [1]

SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) et TRIM (Transport of Ions in Matter) sont deux interfaces d'un logiciel de simulation adapté aux irradiations par des ions d'énergies incidentes comprises entre 0.1keV et plusieurs GeV. La limite haute résulte du fait que les effets relativistes sont négligés et la limite basse du fait que le code repose sur l'approximation des collisions binaires qui n'est pas adaptée aux faibles vitesses des ions. Dans la présente thèse, ces logiciels sont utilisés pour simuler l'effet des collisions engendrées par les irradiations avec des protons de 12MeV et des ions carbone de 132MeV (chapitre V).

SRIM permet notamment de déterminer approximativement le parcours des ions dans la matière et la contribution électronique (collisions inélastiques avec les électrons) et nucléaire (collisions élastiques avec les noyaux) à la perte d'énergie des ions incidents. Il considère uniquement la composition et la densité de la cible.

TRIM simule la pénétration du projectile dans un matériau cible dans lesquels les atomes sont placés de façon aléatoire (matériau amorphe). Il est basé sur la méthode de Monte-Carlo dans laquelle les variables aléatoires sont la profondeur du premier choc et le paramètre d'impact. Ce calcul dépend de la composition, de la densité et de l'épaisseur de la cible, ainsi que de l'énergie de seuil de déplacement des atomes de la cible et de leurs énergies de liaison et de sublimation. Il permet d'accéder, en fonction de la profondeur dans la cible, aux distributions des ions, de l'énergie déposée par ionisation, de l'énergie transférée aux noyaux de recul, aux phonons et enfin à la distribution des lacunes, qui nous intéresse tout particulièrement. A partir de la distribution en profondeur des déplacements atomiques générés par les ions incidents, le nombre de déplacements par ion peut être estimé.

## C.2 PENELOPE [2]

PENELOPE (PENetration and Energy Loss of Positrons and Electrons) est un logiciel dédié aux interactions électrons-matière, il est basé sur la méthode de Monte-Carlo. Il tient compte, à une énergie incidente donnée, des collisions élastiques avec les noyaux, inélastiques avec les électrons et du rayonnement de freinage, tout en considérant le dispositif réel d'irradiation. En effet, plusieurs couches de matériaux différents traversés par les électrons avant qu'il n'atteignent la cible peuvent être considérés, dans notre cas une fenêtre d'inox de 25 $\mu$ m, 2mm d'hydrogène liquide et une feuille de cuivre de 10 $\mu$ m (voir chapitre IV). Pour chaque couche, la densité et la composition du matériau sont prises en compte. Parmi les résultats accessibles, ceux qui nous intéressent particulièrement sont la distribution angulaire et la distribution en énergie des électrons après chaque couche. Nous avons de plus « découpé » pour le calcul les cristaux de SiC en plusieurs « tranches » de 20 $\mu$ m, ce qui nous permet, en combinant ce programme avec un autre programme (voir partie C.3) qui calcule la section efficace de déplacement des atomes de la cible en fonction de l'énergie des électrons, de calculer un profil de lacunes dans les cristaux.

Une méthode de Monte-Carlo est adaptée dans le cas des irradiations avec des électrons car la trajectoire des électrons est soumise à des fluctuations statistiques. PENELOPE calcule des événements élémentaires : les électrons subissent de manière aléatoire les collisions élastiques et inélastiques. Ce logiciel distingue notamment des événements durs et doux pour lesquels sont respectivement utilisées une méthode de Monte-Carlo ou une description par des lois de transport selon l'importance de la perte d'énergie associée à la collision. Toutes les contributions à la perte d'énergie sont déterminées à partir des expressions valables dans le domaine des hautes vitesses en utilisant ensuite des formules semi-empiriques pour étendre leur validité sur un large domaine d'énergie compris entre 100eV et plusieurs centaines de MeV [3,4]. La contribution inélastique à la perte d'énergie est calculée selon la formule de Bethe en considérant aussi la correction de densité selon Sternheimer [3,4]. Le potentiel d'ionisation du matériau est établi à partir de la règle d'additivité de Bragg en prenant des valeurs de potentiel d'ionisation pour chaque atome de la cible issues d'une base de données (établie à partir de résultats expérimentaux) en considérant des composés modèles. Le logiciel considère également les électrons secondaires issus de l'ionisation du matériau pour déterminer la contribution inélastique. La perte d'énergie par rayonnement de freinage est issue de la formule de Bethe-Heitler. La contribution élastique repose sur le principe des collisions binaires en utilisant le modèle de Dirac-Hartree-Fock-Slater pour décrire cette interaction et en considérant des effets d'écran (avec une approche relativiste) et des effets d'échange entre les électrons [5,6].

## C.3 Programmes POLY et SMOTT [7]

Ces programmes permettent de déterminer la section efficace de déplacement de chaque atome de la matrice, considérée comme amorphe, en fonction de l'énergie incidente de l'électron et de l'énergie de seuil de déplacement de l'atome considéré. Il prend en compte les collisions primaires mais également les cascades secondaires [8]. Les traitements des chocs primaires, impliquant les électrons incidents, repose sur la section efficace de Mac Kinley-Feshbach [9]. Les mini-cascades sont traitées par des lois de collisions simples avec un potentiel interatomique proposé par



Lindhard [10]. Ainsi, le nombre de déplacements atomiques résultant des collisions primaires et secondaires peut être déterminé en multipliant cette section efficace par la fluence.

#### C.4 Références bibliographiques de l'annexe

1. <http://www.srim.org/SRIM/SRIM2003.htm>
2. PENELOPE, <http://www.nea.fr/abs/html/nea-1525.html>
3. Salvat F., Fernandez-Varea J.M., NIM-B **63**, 255 (1992).
4. Baro J., Sempau J., Fernandez-Varea J.M., Salvat F., NIM-B **100**, 31 (1995).
5. Salvat F., Martinez J.D., Mayol R., Parellada J., Physical Review **A36** (2), 467 (1987).
6. Zeitler E., Olsen H., Physical Review **136** (6A), 1546 (1964).
7. Dunlop A., Lesueur D., Dural J., NIM-B **42**, 182 (1989).
8. Lesueur D., Morillo, J., Mutka H., Audouard A., Rousset J.C., Radiation Effets **77**, 125 (1983).
9. McKinley W.A., Feshbach H., Phys. Rev. **74**, 1759 (1948)
10. Lesueur D., Philosophical Magazine A **44** (4), 905 (1981).



**TITRE : Propriétés des défauts ponctuels natifs et induits par irradiation dans les polytypes 3C et 6H du carbure de silicium déterminées par annihilation de positons et RPE**

**RESUME :** Les applications potentielles du carbure de silicium (SiC) en microélectronique ont motivé de nombreuses études sur les défauts ponctuels, qui jouent un rôle important dans la compensation électrique. Ce matériau possède en outre de nombreux atouts pour participer au confinement des matières fissiles dans les réacteurs à caloporteur gazeux du futur (4ème génération). Dans cette thèse, nous avons utilisé la Résonance Paramagnétique Electronique et la Spectroscopie d'Annihilation de Positons pour étudier les propriétés (nature, taille, état de charge, migration et agglomération sous recuit) des défauts ponctuels natifs et induits par irradiation avec différentes particules ( $H^+$ ,  $e^-$ , ions carbone) dans les polytypes 3C et 6H de SiC. L'étude par annihilation de positons des défauts natifs dans 6H-SiC a permis de mettre en évidence une forte concentration de pièges non lacunaires de type accepteur, qui ne sont pas présents dans les cristaux 3C-SiC. La nature des défauts détectés après irradiation aux électrons de basse énergie (190keV) dépend du polytype. En effet, si des paires de Frenkel de silicium et des monolacunes de carbone sont détectées dans les cristaux 6H, seules des monolacunes de carbone sont détectées dans les cristaux 3C. Nous proposons que ces différences quant aux populations de défauts ponctuels détectés résultent de valeurs différentes des énergies de seuil de déplacement du silicium dans les deux polytypes (environ 20eV pour 6H et 25eV pour 3C). Par ailleurs, les irradiations avec des protons de 12MeV et des ions carbone de 132MeV créent des monolacunes de silicium ainsi que des bilacunes  $V_{Si}-V_C$ . Ni la particule (protons ou ions carbone), ni le polytype (3C ou 6H) n'influent sur la nature des défauts générés. Enfin l'étude du recuit de monocristaux 6H-SiC irradiés avec des protons de 12MeV a permis de mettre en évidence plusieurs processus successifs. Le résultat le plus original est l'agglomération des monolacunes de silicium avec les bilacunes  $V_{Si}-V_C$  qui mène à la formation de trilacunes  $V_{Si}-V_C-V_{Si}$ .

**MOTS-CLES : Carbure de silicium, SiC, irradiation, défauts ponctuels, lacunes, annihilation de positons, RPE, réacteurs à caloporteur gaz**

**TITLE : Properties of point defects either native or induced by irradiation in the 3C and 6H polytypes of silicon carbide determined by positron annihilation and EPR**

**ABSTRACT :** Potential applications of silicon carbide (SiC) in micro-electronics have justified many studies on point defects, which play an important role in the electrical compensation. Moreover, this material has many assets to take part in the fissile materials confining in the gas cooled reactors of the future (4th generation). In this thesis, we have used Electronic Paramagnetic Resonance and Positron Annihilation Spectroscopy to study the properties of point defects (nature, size, charge state, migration and agglomeration during annealing), either native or induced by irradiation with various particles ( $H^+$ ,  $e^-$ , carbon ions), in the 3C and 6H polytypes of SiC. The positron annihilation study of native defects in 6H-SiC has shown the presence of a strong concentration of non-vacancy traps of acceptor type, which are not present in the 3C-SiC crystals. The nature of the defects detected after irradiation with low energy electrons (190keV) depends on the polytype. Indeed, while silicon Frenkel pairs and carbon monovacancies are detected in the 6H crystals, only carbon monovacancies are detected in the 3C crystals. We propose that these differences concerning the populations of detected point defects result from different values of the silicon displacement threshold energy for the two polytypes (approximately 20eV for 6H and 25eV for 3C). In addition, the irradiations with 12MeV protons and 132MeV carbon ions have created silicon monovacancies as well as  $V_{Si}-V_C$  divacancies. Neither the particle (protons or ions carbon), nor the polytype (3C or 6H) influence the nature of the generated defects. Finally the study of the annealing of 6H-SiC monocrystals irradiated with 12MeV protons have revealed several successive processes. The most original result is the agglomeration of the silicon monovacancies with the  $V_{Si}-V_C$  divacancies which leads to the formation of  $V_{Si}-V_C-V_{Si}$  trivacancies.

**KEYWORDS : Silicon carbide, SiC, irradiation, point defects, vacancies, positron annihilation, EPR, gas cooled reactors**

**SPECIALITE DOCTORALE : Physique des Matériaux et des Surfaces**

**LABORATOIRE : CNRS/CERI – 3A rue de la férollerie, 45071 Orléans Cedex**