



HAL
open science

Propriété des défauts lacunaires dans le carbure de silicium : évolution de leur nature en fonction des conditions d'irradiation et interaction avec l'hélium

Florence Linez

► **To cite this version:**

Florence Linez. Propriété des défauts lacunaires dans le carbure de silicium : évolution de leur nature en fonction des conditions d'irradiation et interaction avec l'hélium. Autre. Université d'Orléans, 2012. Français. NNT : 2012ORLE2006 . tel-00717380

HAL Id: tel-00717380

<https://theses.hal.science/tel-00717380>

Submitted on 12 Jul 2012

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.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation

THÈSE présentée par :
Florence LINEZ

soutenue le : **15 février 2012**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Sciences des matériaux

**Propriétés des défauts lacunaires dans le
carbure de silicium : évolution de leur nature
en fonction des conditions d'irradiation et
interaction avec l'hélium**

THÈSE dirigée par :

M.-F. BARTHE

Directrice de recherche, CEMHTI, CNRS Orléans

RAPPORTEURS :

F. TUOMISTO

Academy Research Fellow, Aalto University, FINLAND

A. CLAVERIE

Directeur de recherche CEMES, CNRS Toulouse

JURY :

P. BRAULT

Président du jury, Directeur de recherche, GREMI, Orléans

M. BERTOLUS

Ingénieur de recherche, HDR, CEA Cadarache

F. GARRIDO

Chargée de recherche, HDR, CSNSM, CNRS Orsay

A. GENTILS

Chargé de recherche, HDR, CSNSM, CNRS Orsay

P. ROUBIN

Professeure, PIIM, Université de Provence, Marseille

Remerciements

Je remercie Marie-France BARTHE de m'avoir permis de réaliser cette thèse dans de bonnes conditions au sein du CEMHTI. Nos rapports n'ont pas toujours été faciles mais l'exigence (parfois ressentie comme trop extrême) de Marie-France a principalement pour but le perfectionnement et la pertinence scientifique.

Je remercie particulièrement Alain CLAVERIE et Filip TUOMISTO de m'avoir fait l'honneur d'accepter la lourde charge d'être mes rapporteurs.

Je remercie également Pascale ROUBIN, Marjorie BERTOLUS, Frédérico GARRIDO et Pascal BRAULT d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse malgré leurs emplois du temps déjà très chargés.

Je remercie profondément Aurélie GENTILS pour l'immense aide qu'elle m'a apportée au niveau technique et scientifique et pour son soutien moral sans faille. Merci Aurélie d'avoir co-encadré officieusement mes travaux.

Les études expérimentales sont la plupart du temps le résultat d'un travail d'équipe et de collaborations avec d'autres laboratoires parfois étrangers. Ma thèse en est un exemple. Ainsi, mon travail n'aurait pas pu être mené sans l'équipe de PLEPS et NEPOMUC à Munich et notamment, Werner EGGER, Luca Ravelli, Stanislas Sojak, Christoph Hugenschmidt. De même, je tiens à remercier Eric Gilibert du CENBG pour les mesures de thermodésorption et l'énergie dépensée à essayer de répondre à mes demandes expérimentales dans une ambiance sympathique. Je remercie Patrick SIMON, Aurélien CANIZARES et Guillaume GUIMBRETIERE pour l'ensemble du travail réalisé en spectrométrie Raman pour l'étude de l'endommagement du SiC par des ions lourds. Je remercie également Jean-Marie Bluet et Aleksandra Apostoluk pour les mesures de photoluminescence. Je remercie également toutes les équipes des accélérateurs qui ont réalisé les diverses irradiations : l'équipe d'ARAMIS et IRMA du CSNSM d'Orsay, l'équipe de l'UFRGS du Porto Alegre au Brésil et l'équipe de la ligne SME au GANIL à Caen, notamment Isabelle Monnet. Enfin, je remercie du fond du cœur l'équipe de l'accélérateur Van de Graaff du CEMHTI, Thierry Sauvage, Blandine Courtois, Olivier Wendling et Aurélien Bellamy pour leur lutte acharnée qu'ils ont menée contre la machine pour que je puisse réaliser mes expériences malgré tous les problèmes « Murphysiens » (poils et autres).

Je remercie de tout cœur Pierre DESGARDIN pour les nombreuses et enrichissantes discussions techniques et scientifiques, pour m'avoir appris à utiliser le faisceau de positons lents et pour être toujours là pour les doctorants bien qu'il soit toujours débordé, avec un stoïcisme qui deviendra (j'en suis sûr) légendaire.

Je remercie toute l'équipe du CEMHTI site cyclotron pour leur accueil sympathique et plus spécifiquement mes collègues féminines : Elisa LEONI, Stéphanie LECLERC, Blandine COURTOIS, Mélanie GUISET, Marie-Noëlle LIBAUDE, Martine LE PAN pour leur chaleur humaine et leur humour. Merci à Virginie MOINEAU pour nos délires sur notre projet de sitcom sur la vie des doctorants dans un laboratoire de recherche.

Je remercie également mes deux rayons de Soleil : Aurélien BELLAMY et Patrick HERAULT qui ont su illuminer mes journées même les plus grises par leur sourire, leur sens de l'humour et leur gentillesse.

Je remercie Jacques BOSTOA et Laszlo LISZKAY avec qui j'ai partagé mon bureau pendant des mois voire des années pour Jacques, pour les nombreuses discussions scientifiques et culturelles.

Je remercie mes amis doctorants Laura du CIPA, Julie du CRMD, Julien du LIFO, Yann-Vaï du CBM pour les bons moments que nous avons passé ensemble (soirée de l'ADSO et autres) et plus particulièrement Guillaume REVEILLON du CIPA qui m'a supportée (dans tous les sens du terme) pendant des jours et des nuits pour le meilleur comme pour le pire et qui continue à me soutenir.

Enfin, je remercie mes parents et mes amis proches (Virginie, Florence, Antony, Yohann, Déborah, Julien (Bob), Arnaud, Julien B., Hervé, Anne-Marie, Stéphane, Eric, Alain...) pour leur soutien et plus spécifiquement je remercie mon père qui a assumé son rôle à la perfection pendant cette thèse.

Je dédie ce travail à mes merveilleux grands-parents décédés durant ma thèse.

Table des matières

Introduction générale.....	11
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	15
1. Le carbure de silicium : propriétés et applications	16
1.1. Propriétés du SiC	16
1.2. Applications électroniques	18
1.3. Réacteurs à fission.....	19
1.4. Réacteurs à fusion	20
1.5. Bilan des contraintes des applications nucléaires envisagées	21
1.6. Conséquences sur les propriétés physiques macroscopiques	23
2. Endommagement du SiC sous irradiation	25
2.1. Effets de l'irradiation sur les matériaux à l'échelle atomique.....	25
2.2. Cas particulier du 6H-SiC	27
2.2.1. Energies de déplacement	27
2.2.2. Défauts connus et leurs énergies de formation	28
2.2.3. Etat de charge des défauts	29
3. Effet de la température	31
3.1. En cours d'irradiation	31
3.2. Evolutions des défauts en fonction de la température de recuit	32
4. Effet de la présence d'hélium.....	35
4.1. Piégeage de l'hélium	35
4.2. Diffusion de l'hélium	37
4.3. Le procédé Smart-Cut.....	38
Conclusion	40
Chapitre 2 : Techniques expérimentales.....	41
Introduction.....	42
1. Spectroscopie d'annihilation de positons (PAS).....	42
1.1. Le positon et son comportement dans la matière	42
1.1.1. Source de positons	42
1.1.2. Implantation et diffusion des positons dans la matière.....	43
1.1.3. Piégeage des positons	45
1.1.4. Annihilation du positon	47

1.2.	Spectroscopie d'élargissement Doppler.....	49
1.2.1.	Principe du dispositif	49
1.2.2.	Traitement des spectres.....	49
1.2.3.	Identification des défauts.....	51
1.2.4.	Profil des défauts en fonction de la profondeur	55
1.3.	Spectroscopie de temps vie.....	59
1.3.1.	Principe du dispositif	59
1.3.2.	Traitement des spectres.....	60
1.3.3.	Informations extraites et connaissances actuelles	62
1.4.	Modèle de piégeage	63
1.4.1.	Modèle à un piège profond.....	63
1.4.2.	Modèle à deux pièges neutres et le réseau	66
1.5.	Conclusion sur la spectroscopie d'annihilation de positons	67
2.	Analyse par faisceaux d'ions	69
2.1.	Principe de l'analyse par faisceaux d'ions.....	69
2.1.1.	L'analyse par réaction nucléaire.....	69
2.1.2.	La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford	70
2.1.3.	La canalisation	72
2.2.	Protocole expérimental.....	73
2.2.1.	Choix du faisceau.....	73
2.2.2.	Définition des zones d'intérêt (ZI).....	74
2.2.3.	Présentation des résultats obtenus	75
3.	Techniques complémentaires	78
3.1.	Spectrométrie Raman.....	78
3.1.1.	Principe physique	78
3.1.2.	Appareillage utilisé	79
3.2.	Spectroscopie de photoluminescence	80
3.2.1.	Principe.....	80
3.2.2.	Appareillage.....	80
3.3.	Spectroscopie de thermodésorption.....	80
3.3.1.	Principe.....	80
3.3.2.	Appareillage.....	80
	Conclusion : Récapitulatif des techniques utilisées	82

Chapitre 3 : Défauts créés par irradiation avec des ions lourds	83
Introduction.....	84
1. Etat initial des échantillons : caractérisation des défauts natifs.....	85
1.1. Dispersion de la qualité des plaquettes	85
1.1.1. Plaquette FL6HSiCNEi	85
1.1.2. Plaquette AG6HSiCNEi.....	88
1.2. Identification des défauts natifs.....	89
1.2.1. Cas de la détection d'un défaut unique	92
1.2.2. Cas de la détection de multiples défauts	93
1.2.3. Conclusion sur les défauts natifs contenus dans la plaquette AG6HSiCNEi.....	98
1.3. Conclusion	98
2. Etudes des défauts générés par irradiation à faible dpa dans la région des traces.....	99
2.1. Protocole expérimental.....	99
2.2. Caractérisation des défauts générés en fonction de la fluence	100
2.2.1. Mesures d'élargissement Doppler	100
2.2.2. Mesures de temps de vie	101
2.3. Application du modèle à deux pièges	103
2.4. Comparaison des résultats avec des échantillons irradiés C 132 MeV.	104
2.5. Conclusion	106
3. Irradiation à fort dpa avec des ions lourds : impact de l'énergie.....	108
3.1. Protocole expérimental.....	108
3.2. Caractérisation des défauts par PAS	110
3.2.1. Caractérisation des défauts dans les échantillons implantés Au 4 MeV.....	111
3.2.2. Caractérisation des défauts dans les échantillons implantés Au 20 MeV.....	117
3.2.3. Influence de l'énergie en fonction de l'importance de l'endommagement	125
3.3. Profil d'endommagement de l'échantillon implanté Au 20 MeV à 10^{14} cm ⁻² sondé par spectroscopie Raman	129
3.3.1. Protocole expérimental.....	129
3.3.2. Caractérisation de la structure cristalline des trois zones	131
3.3.3. Discussion	133
3.3.4. Conclusion	136
4. Conclusion du chapitre 3.....	138

Chapitre 4 : Interaction de l'hélium les défauts.....	141
Introduction.....	142
1. Protocole expérimental.....	143
1.1. Conditions d'implantation.....	143
1.2. Echantillons étudiés	144
1.3. Protocoles des recuits	144
2. Evolution de la distribution des défauts avec la température.....	146
2.1. Caractérisation des échantillons implantés et du vierge	146
2.2. Evolution en fonction de la température	148
2.3. Evolution de la distribution de défauts en fonction de la température	152
3. Désorption de l'hélium en fonction de la température	154
3.1. Analyse des profils de désorption	154
3.2. Calcul des énergies de dissociation et interprétation	156
4. Localisation de l'hélium dans le 6H-SiC.....	159
4.1. Définition des plans et axes cristallographiques du 6H-SiC	159
4.2. Localisation de l'hélium dans un échantillon implanté 10^{15} cm^{-2}	162
4.3. Mobilité des espèces en présence à 400°C.....	164
4.4. Conclusion des mesures NRA-C et RBS-C	168
5. Scenarii possibles	169
Conclusion du chapitre 4.....	175
Conclusion générale et perspectives.....	177
Bibliographie	181
Annexes	189
Annexe 1 : Le logiciel SRIM.....	190
Principe simplifié de SRIM.....	190
La linéarité	190
Quick and Full calculations: ions légers / ions lourds.....	191
Annexe 2 : POSWIN	193
Annexes 3 : Résultats SPBDBS des échantillons implantés ^3He 50 keV.....	196

Introduction générale

Le développement économique mondial, notamment des pays émergents comme l'Inde ou la Chine, engendre des besoins grandissant en énergie avec trois contraintes majeures : une faible émission de gaz à effet de serre, un coût modéré pour les consommateurs et une ressource quasi-inépuisable ou recyclable. La production d'électricité en utilisant l'énergie nucléaire peut permettre de répondre à ces attentes.

En effet, les réacteurs nucléaires à fission de 2^{ème} génération, majoritairement des réacteurs à eau pressurisée (REP), ont montré leur efficacité pour fournir de l'énergie répondant aux deux premières contraintes, mais leur fonctionnement, basé sur la fission de noyaux d'uranium 235 générée par des neutrons thermiques (i.e. des neutrons lents), génère des déchets radioactifs à vie très longue (>10000 ans) et nécessite de les recharger régulièrement en combustible enrichi. Or cet uranium est une ressource épuisable et les estimations actuelles prévoient une autonomie de seulement 50 à 100 ans. De ce fait, la communauté internationale s'est réunie pour réfléchir à des projets de réacteurs nucléaires de 4^{ème} génération permettant de mieux gérer les ressources d'uranium en optimisant le rendement de la production électrique basée sur la fission nucléaire. La voie privilégiée à cette fin est de développer des réacteurs nucléaires fonctionnant avec des neutrons rapides permettant l'extraction d'énergie de la matière fissile et de la matière fertile (uranium 238, plutonium 238...) et la transmutation des actinides mineurs (américium, curium, neptunium). Ce système devrait permettre d'une part, de ne recharger que très rarement le cœur du réacteur en combustible et donc d'économiser les ressources (nous aurions ainsi une autonomie de 1000 ans), d'autre part de diminuer la période radioactive moyenne des déchets radioactifs.

Néanmoins, ce type de production d'électricité n'est pas sans risque comme nous l'ont rappelées la catastrophe nucléaire de la centrale de Tchernobyl en Ukraine, en avril 1986, et plus récemment celle de la centrale Fukushima Daïchi au Japon en mars 2011. La voie de production d'énergie par la fusion thermonucléaire serait de ce côté-là beaucoup plus sûre que la fission. En effet, alors que les systèmes actuels fonctionnent sur la base d'une réaction de fission en chaîne qui peut évoluer vers une situation incontrôlable, la fusion nucléaire, basée sur le dégagement d'énergie générée par la fusion de deux atomes légers pour produire un atome plus lourd, est difficile à obtenir et doit être entretenue continuellement pour ne pas que la réaction s'arrête. D'autre part, la fusion produit peu de déchets radioactifs et n'utilise pas d'uranium mais deux isotopes de l'hydrogène : le tritium, qui sera produit dans les parois du réacteur à fusion par la couverture tritigène et le deutérium qui sera extrait de l'eau de mer, ressource quasi-inépuisable. Cette énergie répond par conséquent aux critères écologiques et de pérennité exposés précédemment avec en plus un risque faible pour la population.

Le nucléaire du futur sera donc vraisemblablement constitué dans un premier temps de réacteurs à fission de 4^{ème} génération puis de réacteurs à fusion thermonucléaire lorsque la faisabilité de production d'énergie sera démontrée. Dans ces deux cas de nombreuses avancées technologiques sont nécessaires pour rendre ces projets opérationnels. Parmi elles, la problématique des matériaux est centrale et communes aux deux voies exposées. En effet, aussi bien en fusion qu'en fission

nucléaire, les matériaux seront soumis à une importante irradiation, à des températures de fonctionnement élevées et à la présence de gaz tels que l'hélium.

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau disposant d'une forte inertie chimique, d'une importante résistance aux hautes températures et d'une faible activation sous rayonnement. Il est de ce fait pressenti pour ce type d'application. Son utilisation est envisagée pour confiner le combustible dans les réacteurs de 4^{ème} génération et pour servir de matériau de structure dans le réacteur à fusion DEMO. A ces fins, il est nécessaire d'étudier ce matériau en profondeur pour comprendre comment ses propriétés évoluent dans les conditions extrêmes de température et d'irradiation.

De plus, ce matériau est un semi-conducteur à forte potentialité pour l'électronique de puissance par exemple. Dans ce domaine, l'irradiation et l'implantation sont des outils qui peuvent permettre de modifier la structure à l'échelle atomique en vue d'optimiser les propriétés électroniques des matériaux (dopage, procédé Smart Cut...). Le comportement sous irradiation du SiC est donc aussi un problème majeur dans ce domaine d'applications.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les phénomènes se déroulant à l'échelle atomique dans le SiC, afin d'en extraire des données fondamentales qui pourront être utilisées, dans le cadre de simulations numériques, pour prévoir les évolutions des propriétés physiques à l'échelle macroscopique. Ce travail porte essentiellement, d'une part, sur l'identification des défauts lacunaires créés dans le SiC par irradiation avec des ions lourds, notamment pour évaluer l'influence de l'excitation électronique, d'autre part, sur l'interaction de l'hélium avec les défauts de type lacunaires.

Ce rapport est composé de 4 chapitres.

Le premier chapitre présente, les caractéristiques physiques générales du SiC, puis les contraintes auxquelles ce matériau sera soumis dans les deux différents types de réacteurs (fusion et fission), avant de passer en revue les précédentes études menées sur son endommagement sous irradiation et l'influence de l'hélium sur la dégradation de ses propriétés à différentes échelles.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées dans le présent travail. Ces techniques sont les spectroscopies d'annihilation de positons, les techniques d'analyse par faisceau d'ions, la thermodésorption, la spectrométrie Raman et la spectroscopie de photoluminescence. Les deux premières ont été les plus utilisées et sont traitées de façon détaillée. Deux techniques de spectroscopie d'annihilation de positons ont été utilisées : la spectroscopie d'élargissement Doppler et la spectroscopie de temps de vie. Leur principe est expliqué ainsi que l'utilisation de leurs résultats dans des modèles théoriques de piégeage afin d'identifier les défauts présents dans les échantillons. De même, deux techniques d'analyse par faisceau d'ions ont été mises en œuvre, l'analyse par réaction nucléaire canalisée (NRA-C) et la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford canalisée (RBS-C). Le principe de ces techniques, le choix du faisceau d'ions utilisé et un exemple concret des informations qui peuvent en être extraites sont exposés.

Le troisième chapitre traite de l'étude des défauts générés dans le SiC par des ions lourds : l'effet d'un fort endommagement qui peut conduire à l'amorphisation et de celui de la perte d'énergie par excitation électronique sur la création des défauts. Après avoir analysé les défauts natifs dans les échantillons vierges, les défauts induits par irradiation avec différents ions lourds ont été identifiés et

comparés, d'une part dans un contexte de faible endommagement, c'est-à-dire avec une forte perte d'énergie par excitation électronique (énergie cinétique élevée) et d'autre part, dans un contexte de fort endommagement (énergie cinétique modérée).

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'interaction de l'hélium avec les défauts de type lacunaire. Les résultats de trois techniques expérimentales seront comparés pour essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la migration et de piégeage de l'hélium dans du SiC cristallin endommagé.

Chapitre 1.

Synthèse bibliographique

1. Le carbure de silicium : propriétés et applications

1.1. Propriétés du SiC

Le carbure de silicium peut prendre de nombreuses formes cristallines (plus de 200) appelées polytypes. La structure de base de chacun de ces polytypes est cependant la même : un tétraèdre (SiC_4 ou CSi_4). Ce sont les différents agencements des tétraèdres successifs qui déterminent les polytypes. Les plus utilisés, car les plus stables, sont les polytypes 4H, 3C, 6H et 15R, où H correspond à une structure cristalline hexagonale, C à une structure cubique, R à une structure rhomboédrique et le nombre indique le nombre de plan cristallographique dans le motif de base (Figure 1). Les polytypes hexagonaux sont également nommés α -SiC et les cubiques β -SiC.

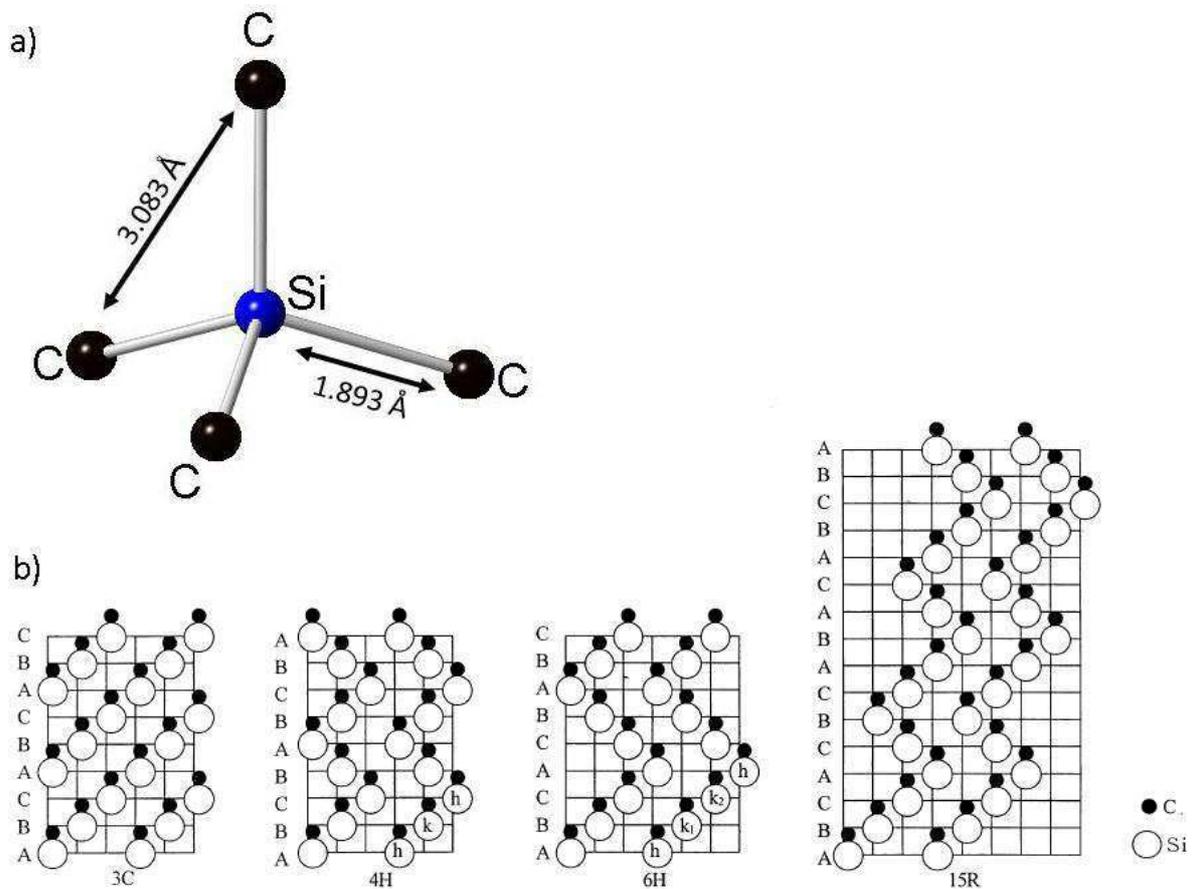


Figure 1 : a) Tétraèdre SiC_4 , base de la structure du carbure de silicium. b) Polytypes les plus courants du SiC : 3C, 4H, 6H et 15R [1].

La plupart des propriétés de ces polytypes sont identiques excepté les propriétés électroniques (Tableau I). En effet, sous ses formes monocristallines, le SiC est un semi-conducteur, il est par conséquent défini par la largeur de sa bande interdite (Figure 2). Or, celle-ci est totalement dépendante de la structure cristalline du matériau et de la présence ou non d'impuretés dans des sites cristallographiques précis. Ainsi, la largeur de la bande interdite est différente pour chacun des polytypes, ce qui induit par exemple qu'ils n'auront pas forcément les mêmes utilisations notamment en électronique mais aussi qu'ils pourront être distingués avec certaines techniques d'analyses.

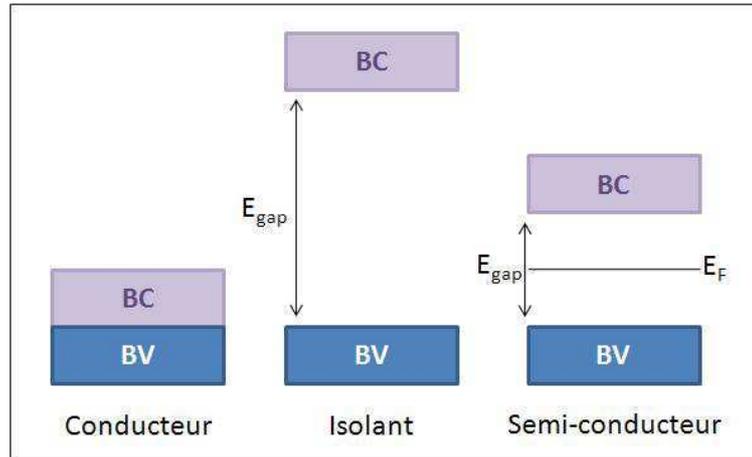


Figure 2 : Schématisation des structures de bandes électroniques des conducteurs, isolants et semi-conducteurs.

Le SiC peut être utilisé sous une forme monocristalline mais aussi polycristalline avec des tailles de grain variées, ou sous forme de composite à base de fibre de SiC dans une matrice de carbone ou de SiC. Il a alors les propriétés d'une céramique qui est de façon générale fabriquée pour augmenter la solidité d'un composant, le rendre plus résistant aux fortes températures, mais a souvent pour effet d'en diminuer la conductivité thermique ou électrique. Malgré cela, les composites de SiC ont l'avantage de garder des propriétés de conductivité intéressantes en offrant une bonne résistance mécanique. Par exemple, un composite SiC_f/SiC de technologie avancée a une conductivité thermique de 75 W.m⁻¹.K⁻¹ à la température ambiante (300 K) et de 35 W.m⁻¹.K⁻¹ à 1000 °C contre respectivement 500 et 30 W.m⁻¹.K⁻¹ pour un monocristal de SiC. De même, alors que la ténacité d'un SiC monolithique est d'environ 5 MPa.m^{1/2}, celle d'un composite est de l'ordre de 20-30 MPa.m^{1/2} [2].

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si
Paramètres de maille (Å)	4.36	a=3.08 c=10.08	a=3.08 c=15.12	5.43
Densité (g/cm³)	3.21	3.21	3.21	2.3
Température de fusion (K)	3100	3100	3100	1690
Bande interdite à 300K (eV)	2.4	3.27	3.02	1.1
Conductivité thermique à 300 K (W.m⁻¹.K)	500	490	490	150

Tableau I : Quelques propriétés physiques du SiC en fonction du polytype comparées à celle du Si [3].

Les intéressantes propriétés électroniques, chimiques et mécaniques du SiC en font un matériau convoité pour de nombreuses applications. Notamment, il est utilisé depuis les années 2000 dans l'électronique de puissance et, du fait de sa faible activation neutronique [4], il est pressenti depuis les années 80 pour des applications nucléaires telles que les réacteurs à fission et les réacteurs à fusion thermonucléaire (Figure 3).

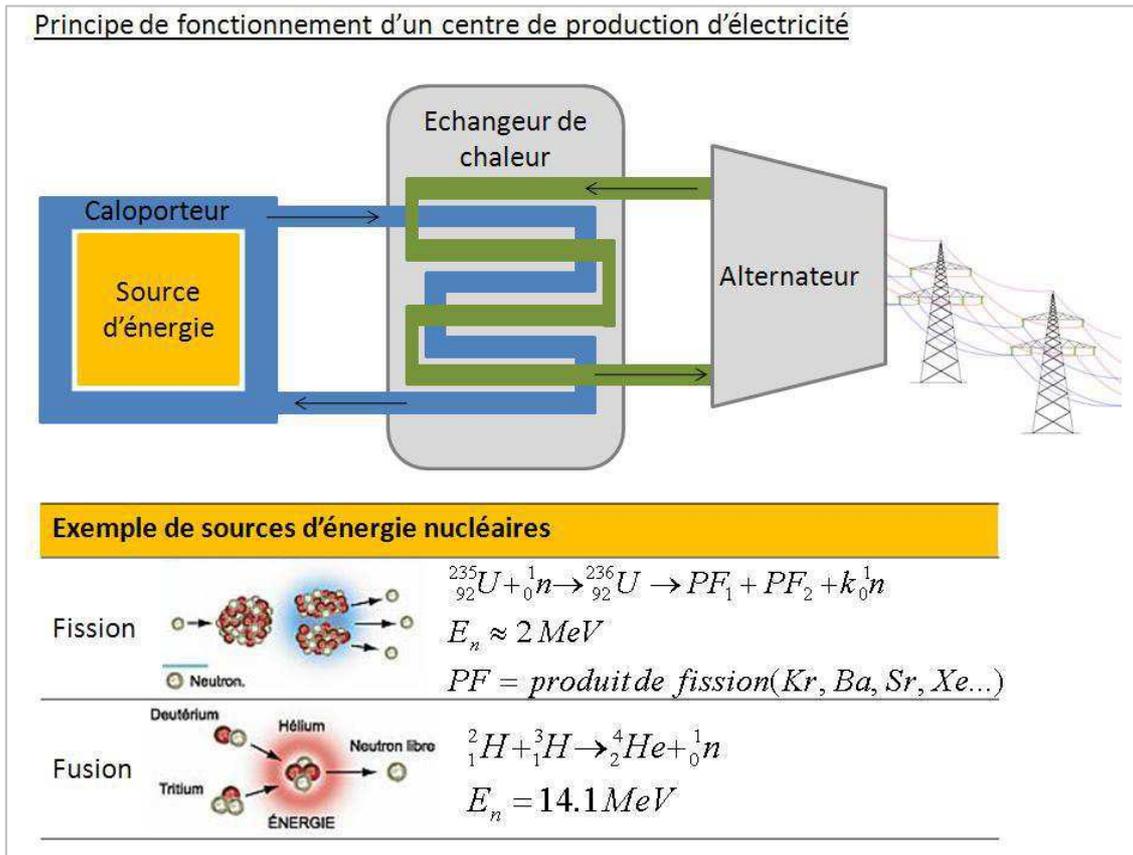


Figure 3 : Principe de fonctionnement d'un centre de production d'électricité classique. La source d'énergie peut être nucléaire et être issue de réactions de fission ou de fusion.

1.2.Applications électroniques

Une des principales applications du SiC en électronique est dans l'électronique de puissance. Cette branche de l'électronique consiste à assurer la conversion de l'énergie électrique fournie (par le réseau par exemple) sous une forme utilisable pour les différents appareils et usages. Actuellement, 15 % de l'énergie électrique fournie est convertie grâce entre autres à des interrupteurs électroniques et des éléments de filtrage dit « passifs et purement réactifs », c'est-à-dire sans résistance et ne provoquant aucune dissipation d'énergie. En pratique, ces éléments permettent de limiter les pertes entre 2 et 10 % du fait de l'imperfection de la fabrication des éléments. La limite des pertes d'énergie est un enjeu considérable dans tous les systèmes électroniques de notre époque. Cela permet de limiter l'échauffement néfaste pour tous les circuits électroniques et donc l'ajout d'éléments pour le refroidissement et aussi d'allonger l'autonomie des appareils alimentés par des batteries.

Le carbure de silicium est entré depuis 2002 dans la composition de certains interrupteurs du fait de sa forte énergie d'ionisation qui permet un blocage de tension plus élevée et un fonctionnement à haute température. D'autre part, il est utilisé sous forme de diode Schottky disposant d'une capacité très faible et d'une tension de blocage plus élevée qu'une diode standard en silicium mais la tension de seuil est plus élevée. L'amélioration de la fabrication de ces éléments est un point clé du développement des applications électroniques.

1.3.Réacteurs à fission

Dans les réacteurs à fission de 4^{ème} génération, dont les principaux concepts sont répertoriés dans le tableau II, le SiC est susceptible d'être utilisé dans le GFR (Gas cooled Fast neutron Reactor) et le VHTR (Very High Temperature Reactor) [5].

Dans le GFR, il pourrait servir de support et de confinement du combustible sous forme de plaque ou d'aiguille (Figure 4-a) dans lesquelles le caloporteur (l'hélium) circulerait [6]. Dans le VHTR, il est envisagé pour enrober les billes de combustible TRISO (Triple Isotropic coatings) (Figure 4-b) [7] augmentant ainsi la résistance des billes aux contraintes mécaniques et garantissant un bon confinement du combustible et des produits de fission.

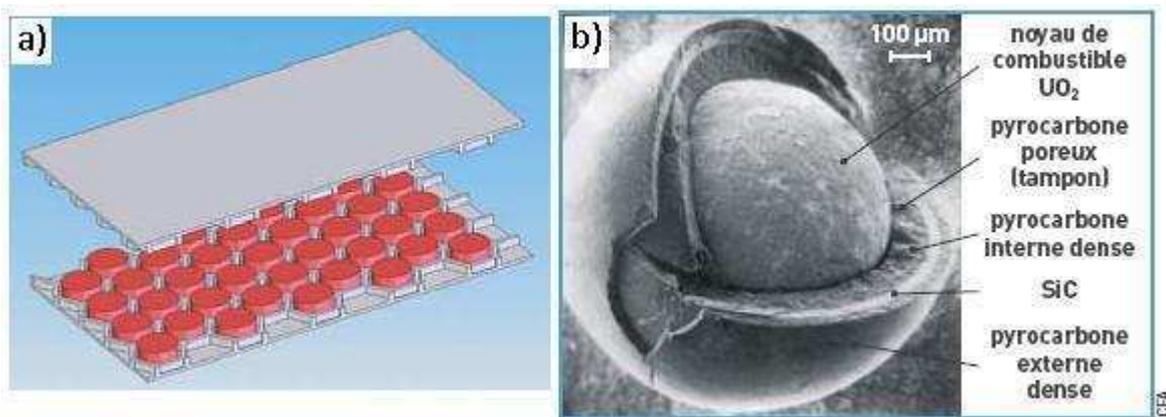


Figure 4: a) Représentation du concept d'élément combustible sous forme de plaque de SiC en nid d'abeille contenant des pastilles de matière fissile. b) Fractographie d'une particule de combustible TRISO [8, 9].

Comme le SiC monolithique est fragile, il sera principalement utilisé sous forme de composite de fibres de SiC dans une matrice de SiC (SiC_f/SiC) pour ces applications nucléaires [10, 11] (Figure 5).

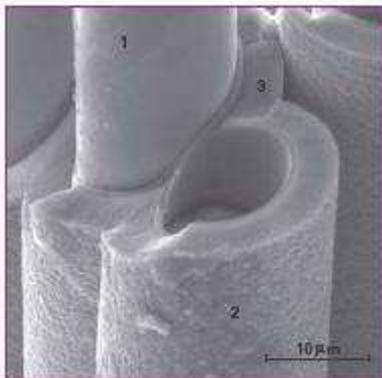


Figure 5: Composites SiC/SiC constitué de fibres SiC (1), d'une interphase C (2) et d'une matrice SiC (3). [Université Claude Bernard Lyon / Laboratoire Matériaux et interfaces][12]

Concept (sigle français)	GFR (RNR-He)	LFR (RNR-Pb)	MSR (RSF)	SCWR (RESC)	SFR (RNR-Na)	VHTR (RTHT)
Caloporteur	Hélium	Plomb liquide	Sels fondus	Eau	Sodium liquide	Hélium
Température de fonctionnement	850-1150K	600-850K	850-1000K	650-900K	700-850K	1000-1400K
Combustible	(U,Pu)C/SiC	(U,Pu)	Sels fondus (UF)	(U,Pu)O ₂	(U-Pu-Zr) ou (U,Pu)O ₂	UOC/PyC/SiC ou ZrC(TRISO)
Neutrons	Rapides	Rapides	Thermiques	Thermiques	Rapides	Thermiques
Matériaux de structures	SiCf/SiC	Aciers et ODS	Hastelloy	Alliages et aciers	Aciers et ODS	SiCf/SiC et C/C
Endommagement	60 dpa	100 dpa		10-30 dpa		

RNR-X= réacteur à neutrons rapide-caloporteur X

RESC= réacteur à eau supercritique

RTHT= réacteur à très haute température

RSF= réacteur à sels fondus

Tableau II : Principales caractéristiques des différents concepts de réacteur à fission de Génération IV [13].

1.4. Réacteurs à fusion

Dans le cadre des réacteurs à fusion, le SiC apparaît dans différents concepts envisagés pour le réacteur DEMO, le prototype commercial qui fera suite au projet ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*), actuellement en construction sur le site de Cadarache près d'Aix-en-Provence. Ainsi, le SiC pourrait être utilisé, sous forme de composite, comme matériau de structure du réacteur [14, 15], par exemple au niveau des couvertures tritigènes ou du divertor (Figure 6). Deux concepts de couvertures tritigènes sont susceptibles de l'utiliser :

- La couverture « Dual Coolant » (DC), dans laquelle le SiC apparaîtrait sous forme d'insert, isolant électriquement le lithium-plomb des parois en acier, évitant ainsi des problèmes magnétohydrodynamiques, et agissant également comme isolant thermique par rapport à l'acier [16, 17] ;
- La couverture « Self-Cooled Lithium Lead » (SCLL), dans laquelle il sera utilisé comme matériau de structure de la couverture et du divertor associé [18].

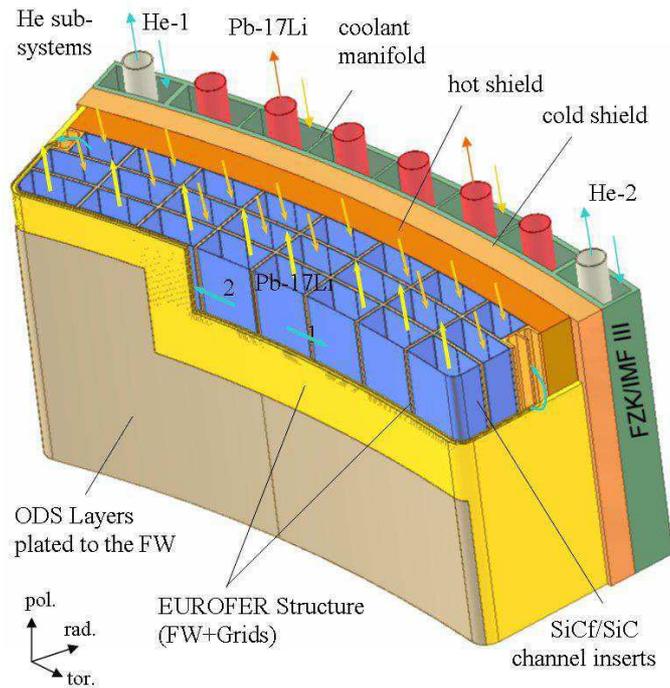


Figure 6 : Représentation du système de couverture "Dual Coolant" dans lequel le SiC serait utilisé sous forme d'insert [16, 19].

Dans ces différentes applications, le SiC devra pouvoir résister à des températures de fonctionnement de 500 à 1200 °C, supporter un endommagement de l'ordre de 150 dpa (déplacement par atome) et un chargement neutronique compris entre 2.5 et 5 MW/m², en gardant une conductivité thermique, une conductivité électrique et une résistance mécanique acceptables.

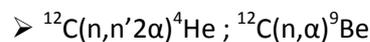
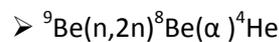
1.5. Bilan des contraintes des applications nucléaires envisagées

Des conditions de fonctionnement extrêmes sont retrouvées dans les trois types d'applications présentées ci-dessus. Les trois contraintes majeures sont synthétisées dans le tableau III.

Contraintes	GFR	VHTR	Fusion
Irradiation	Neutrons rapides $E_n \approx 2 \text{ MeV}$	Neutrons thermiques $E_n < 1 \text{ eV}$	Neutrons rapides $E_n \approx 14 \text{ MeV}$
	Produits de fission : Kr, Xe, I... α, β, γ		+ un peu de α, β, γ
Température	550-850 °C <i>(jusqu'à 1600 °C pour le combustible)</i>	700-1100 °C	500-1200 °C
Hélium	Décroissance α des actinides Infiltration	Décroissance α des actinides	Transmutation

Tableau III : Conditions d'irradiation, de température et d'hélium en fonctionnement pour le GFR, le VHTR et les réacteurs à fusion [5, 13].

La principale différence entre ces trois applications est liée à l'énergie des neutrons. En effet, dans le cadre des GFR et des réacteurs à fusion, ce sont des neutrons rapides avec des énergies supérieures à 2 MeV qui seront mis en jeu, contrairement au cas des VHTR qui fonctionneront avec des neutrons thermiques. Or, la section efficace de transmutation d'un atome (i.e. la probabilité de transformer un atome en un autre par capture d'un neutron) augmente en fonction de l'énergie du neutron incident. Par conséquent, des réactions nucléaires (n,γ), (n,α), (n,2n) et (n,p) peuvent se produire dans les différents matériaux constituant le réacteur au cours de son fonctionnement. Ce problème est plus important pour la fusion que pour la fission, du fait que l'énergie des neutrons y est sept fois plus élevée et que les énergies seuil de réaction sont majoritairement supérieures à 2 MeV. Ces réactions nucléaires génèrent de nouveaux éléments comme le magnésium et le béryllium [11, 20], ainsi que des particules α et des protons qui sont, respectivement, des noyaux d'hélium 4 (⁴He) et d'hydrogène (¹H). Cette production de gaz est principalement due à la contribution des réactions de transmutation sur le béryllium et sur le carbone du carbure de silicium [2, 21]:



Elle est non négligeable comme le montre le tableau IV et constitue un problème majeur pour la résistance des matériaux.

Mode	ITER 2 ans D+D		ITER 2 ans D+D + 6 ans D+T		ITER 2 ans D+D + 12 ans D+T		Réacteur de puissance (DEMO) 5 ans D+T	
	He	H	He	H	He	H	He	H
SiC	1.1	0.4	170.5	64.8	358.6	136.3	11252.7	4248.6
Be	3.5	<0.1	483.4	6.1	1018.3	13.3	32405.9	748.5

Tableau IV : Production d'hélium et d'hydrogène en appm par transmutation dans les réacteurs à fusion thermonucléaire [21].

Dans le cas des réacteurs à fission nucléaire l'hélium est généré par décroissance radioactive α des actinides et par infusion du caloporteur. Dans les réacteurs à neutrons thermiques (VHTR) les actinides sont générés par capture neutronique par l'Uranium 238 sans fission. Cette réaction augmente la taille des atomes et induit la formation de Plutonium 239 et d'actinides mineurs tels que le Neptunium 237, l'Américium 241 et 242 et le Curium 244. La plupart de ces actinides sont des émetteurs α. Certains ont une période radioactive de durée moyenne, c'est-à-dire entre 15 et 500 ans, les autres ont une période radioactive bien plus longue, entre 5000 et plus de 10⁶ années. Cet étalement dans le temps fait que la quantité d'hélium produit dans les réacteurs à fission est bien plus faible que celle générée dans le cas des réacteurs à fusion, mais continue bien après le retrait des barres de combustible du cœur du réacteur, ce qui peut induire des problèmes de contraintes mécaniques à cause de surpressions locales dans la matrice de stockage des déchets. Dans le cas des réacteurs à neutrons rapides tel que le GFR, ces effets devraient être limités grâce à l'exploitation des actinides comme combustible.

1.6. Conséquences sur les propriétés physiques macroscopiques

L'irradiation, les fortes températures et la présence d'hélium vont conduire à la détérioration des propriétés physiques du matériau. De nombreuses études ont montré que l'irradiation pouvait générer une perte des propriétés mécaniques et thermiques du SiC avec l'apparition de gonflements [11, 22, 23], la modification de la conductivité thermique [7, 24, 25] et la baisse de résistance aux contraintes mécaniques (Figure 7 et 8).

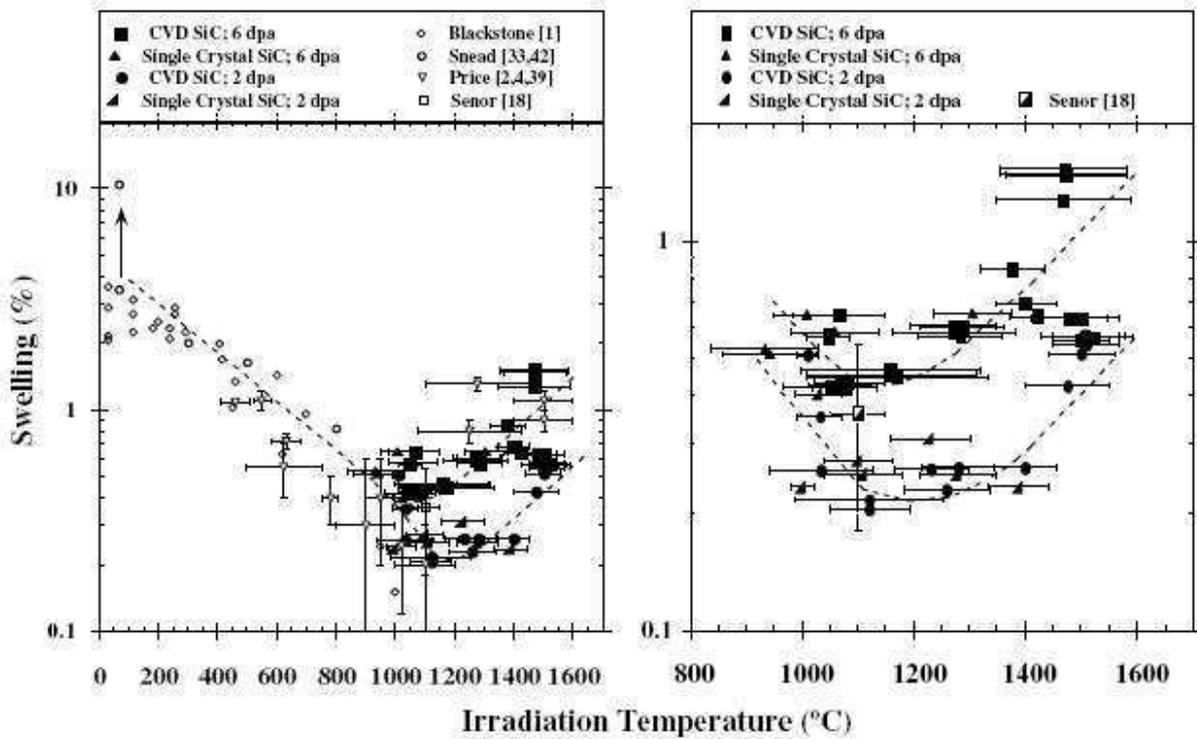


Figure 7 : Effet de l'irradiation et de la température sur les propriétés mécaniques, ici le gonflement, du SiC [26].

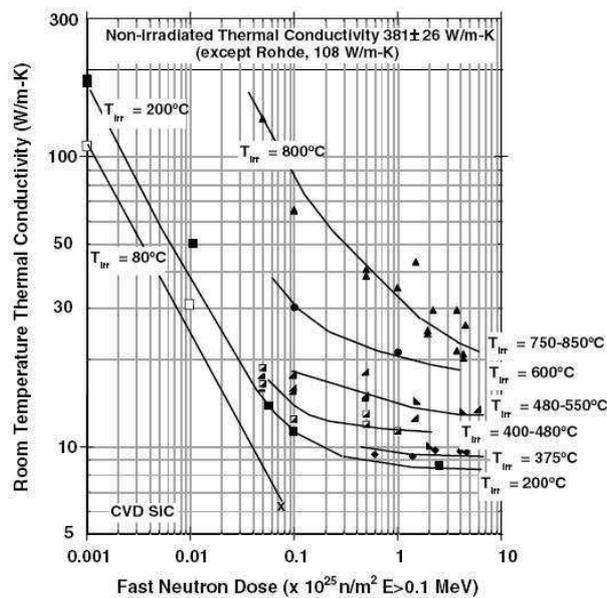


Figure 8 : Evolution de la conductivité thermique sous irradiation avec des neutrons rapides à des fortes fluences à différentes température [7].

La production d'hélium par transmutation et/ou décroissance radioactive combinée à l'endommagement induit par l'irradiation peut modifier et amplifier la dégradation des propriétés physiques des matériaux et plus spécifiquement du SiC. En effet, il a été montré que du fait de sa diffusivité [27, 28] dans le SiC, l'hélium peut former des bulles (Figure 9) quelle que soit la forme du SiC (polycristal, monocristal, fibre) [29, 30] et augmenter le gonflement du matériau et donc les contraintes mécaniques internes ou aux interfaces [31]. Ces effets dépendent notamment de la température. Ainsi, il a été rapporté qu'entre 400 et 800°C, un échantillon de composite SiC irradié et contenant de l'hélium, présente un gonflement plus important qu'un échantillon irradié sans hélium [32], alors que la présence de l'hélium ne semble pas induire d'effet significatif sur ce même gonflement au-delà de 1273 K. D'autre part, il a été observé que la présence de l'hélium génère l'apparition de bulles au-delà de 1000°C et que, au-dessus de 1300°C, le nombre de cavités créées augmente alors que leur taille n'évolue pas [33]. Enfin, ce gaz favorise le développement de réseau de dislocations à 1400°C [34].

Pour pouvoir limiter la dégradation des propriétés macroscopiques du SiC et prévoir la durée de vie des composants en conditions extrêmes, il est nécessaire de comprendre ce qui se passe au niveau atomique. Quels sont les effets des irradiations de différentes natures ? Quel est l'impact de la température ? Comment l'hélium migre-t-il dans le matériau et quelle influence peut avoir une modification de la structure microscopique du matériau sur cette migration ?

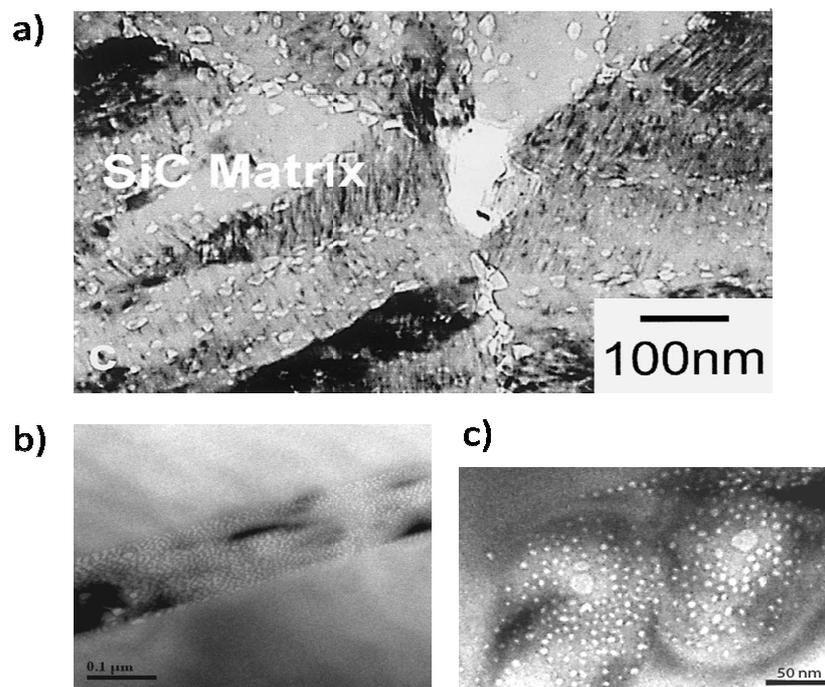


Figure 9 : Formation de bulles d'He observée par TEM: dans une matrice de SiC après implantation d'He de 3 MeV et un recuit 1 h/1400 °C (a) [10], dans du SiC polycristallin après implantation d'He de 500 keV à la fluence de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et recuit 30 min/1300 °C, un joint de grain (b) et à l'intérieur d'un grain (c) [29].

2. Endommagement du SiC sous irradiation

2.1. Effets de l'irradiation sur les matériaux à l'échelle atomique

L'irradiation de matériaux avec des ions consiste à ioniser les atomes choisis afin de les accélérer à l'aide d'un champ électrique jusqu'à leur faire atteindre le niveau d'énergie souhaité, de quelques milliers (keV) à quelques milliards d'électronvolt (GeV). Ces ions sont ensuite dirigés vers l'échantillon qui doit être irradié.

Lorsque ces ions entrent dans le matériau, ils interagissent avec les atomes le constituant de façon différente en fonction de leur énergie, de leur masse, de l'angle d'incidence... Au fur et à mesure de ces interactions, les ions perdent leur énergie et changent de direction conduisant à une évolution de leur régime d'interaction.

Il existe deux voies d'interaction : l'interaction électronique et l'interaction nucléaire. La perte d'énergie des particules incidentes $S(E)=dE/dx$ (qui est l'opposée du pouvoir d'arrêt du matériau) est la somme de la perte d'énergie par interaction électronique S_{e^-} et de la perte d'énergie par interaction nucléaire S_n :

$$S_{tot}(E) = S_{e^-}(E) + S_n(E) \text{ en eV}/\mu\text{m}. \quad (1.1)$$

L'énergie totale perdue dans le matériau ΔE_{tot} est l'intégrale de la perte d'énergie S_{tot} sur l'épaisseur du matériau considéré.

Dans le cas de l'interaction électronique, l'ion, de charge Ze , génère une force d'attraction coulombienne \vec{F} sur les électrons des atomes à proximité des quels il passe (distance r). L'ion transmet par ce biais de l'énergie aux électrons qui se traduit par l'excitation ou l'ionisation de leurs atomes.

$$\vec{F} = \frac{Ze \times (-e)}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{r} = m_e \frac{d\vec{v}}{dt} \text{ avec } \vec{v} \text{ la vitesse et } \epsilon_0 \text{ la permittivité du vide} \quad (1.2)$$

Dans le deuxième cas, l'ion entre en collision avec l'atome. Il lui transmet ainsi une partie de son énergie cinétique dépendant de l'angle de diffusion φ de l'atome cible dans le référentiel du laboratoire :

$$T = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot \cos \varphi \cdot E_i \quad (1.3)$$

Si $M_1 = M_2$ alors

$$T = E_i \cdot \cos \varphi \quad (1.4)$$

Si $M_1 \gg M_2$ alors

$$T \approx 4 \frac{M_2}{M_1} \cdot \cos \varphi \cdot E_i \text{ soit } T \approx 0 \quad (1.5)$$

Le rapport des masses et l'énergie incidente sont deux paramètres déterminant la nature de l'interaction ion-matière. Ainsi, un ion lourd avec une importante énergie cinétique comme un ion silicium de 10 MeV, perdra localement une plus grande quantité d'énergie par interaction électronique ($\sim 4600 \text{ keV}/\mu\text{m}$) qu'un ion léger comme un proton (H^+) qui perdra seulement

15 keV/μm (Figure 10). A la fin de sa trajectoire dans la matière et quelle que soit sa nature, l'ion cédera son énergie par interaction nucléaire en générant des cascades de déplacement.

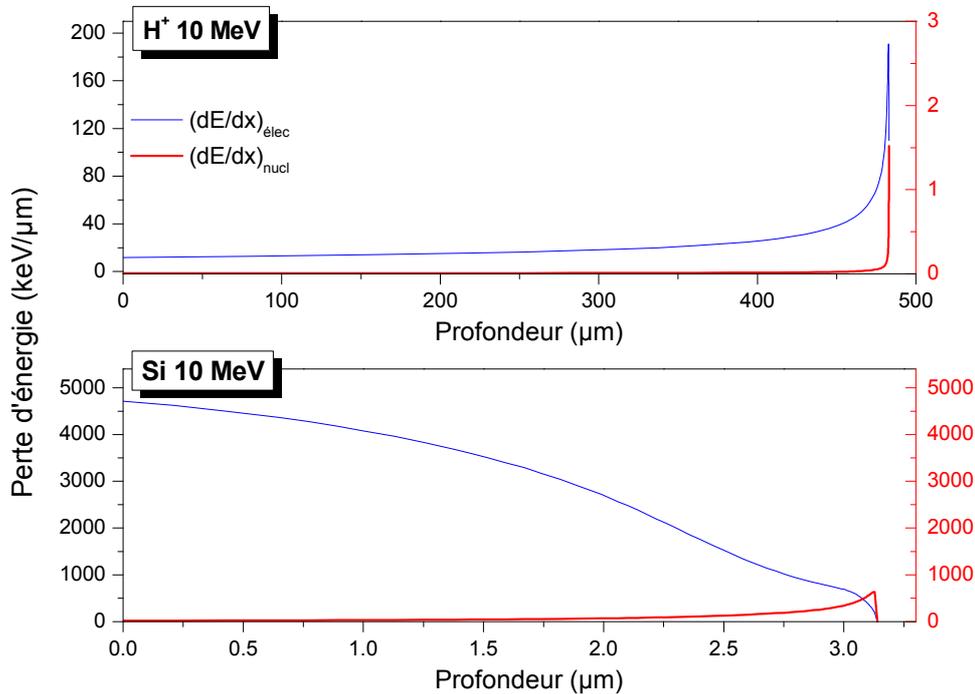


Figure 10 : Comparaison de la perte d'énergie par interaction nucléaire et électronique en fonction de la profondeur pour un ion léger (H^+ , en haut) et un ion lourd (Si, en bas) pour la même énergie, simulées avec SRIM2008 [35].

Lorsque l'énergie T transmise par l'ion à un atome d'un matériau dépasse l'énergie nécessaire pour déplacer cet atome (Energie seuil de déplacement E_d), celui-ci est éjecté plus ou moins loin de sa position initiale conduisant à un défaut dans le cristal. Cet atome éjecté est appelé PKA pour Primary Knock on Atom (= premier atome percuté). Si la quantité d'énergie cinétique qu'il a reçu de l'ion incident est supérieure à l'énergie seuil de déplacement, l'atome cible percuté peut aller à son tour déplacer un autre atome de la maille cristalline qui lui-même pourra en percuter d'autres et ainsi de suite jusqu'à ce que l'énergie cinétique devienne inférieure à E_d . A partir d'un ion envoyé, on peut ainsi générer **des déplacements en cascade**. C'est ce qu'il se produit notamment à la fin du parcours de l'ion incident dans la matière lorsque que la probabilité d'interaction (\propto section efficace d'interaction) augmente.

Plusieurs types de défauts peuvent être ainsi créés par irradiation : des lacunes simples ou plus complexes, des interstitiels isolés ou des amas (aussi appelés clusters), des substitutions d'atome, des boucles de dislocation... jusqu'à l'amorphisation du matériau, c'est-à-dire la perte de toute structure cristalline (Figure 11). Le niveau d'endommagement d'un matériau est souvent exprimé en nombre de déplacement par atome du réseau, noté dpa. Ce nombre peut être estimé grâce à des codes de calculs simulant l'interaction des particules incidentes avec la matière. Les codes BCA (Binary collision approximation) comme par exemple MARLOWE et les codes de Monte Carlo comme SRIM ou MCNP sont parmi les plus utilisés. Dans ce travail, le logiciel utilisé pour les simulations est SRIM 2008 [35]. Un rapide descriptif de celui-ci est présenté en annexe 1.

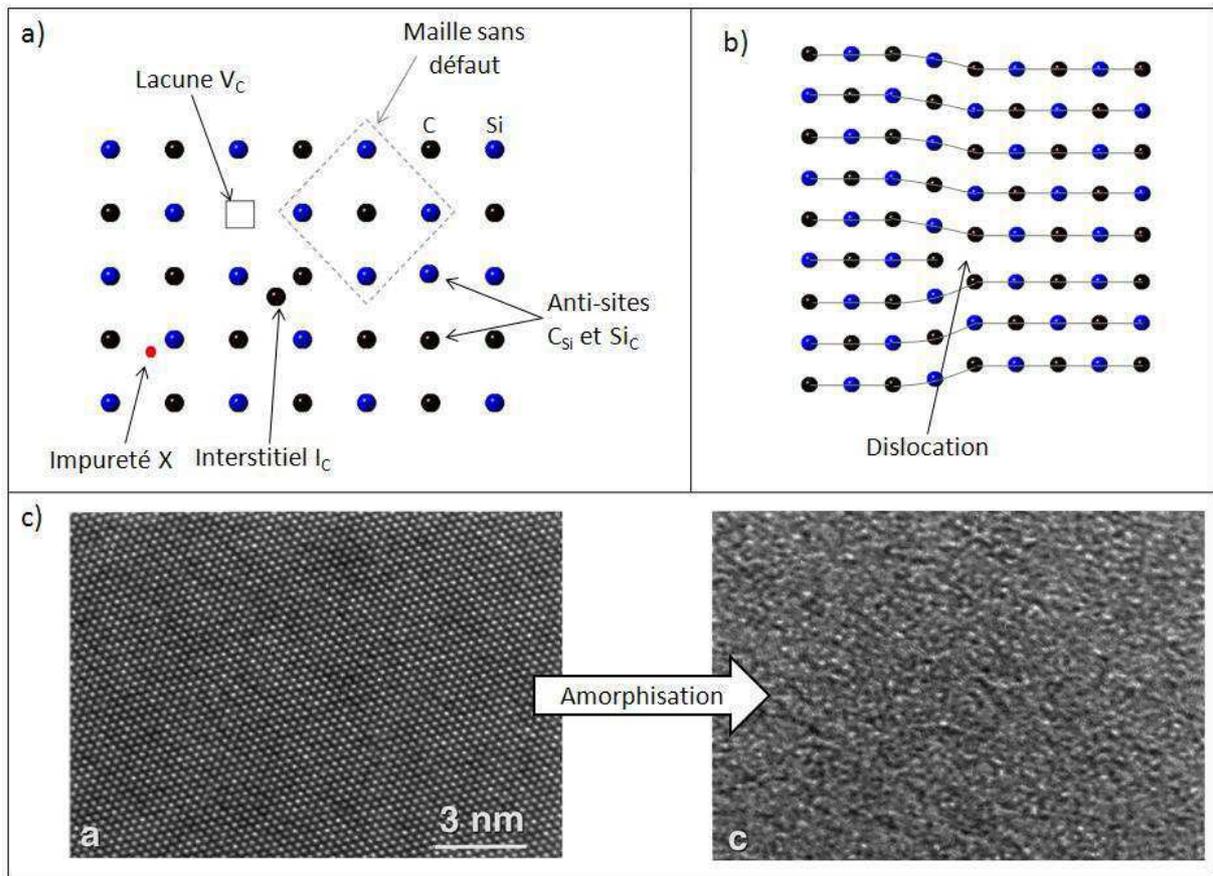


Figure 11 : Exemple de défauts: a) ponctuels (interstitiel, lacune, impureté...), b) planaire (dislocation), c) amorphisation dans le SiC [36].

2.2. Cas particulier du 6H-SiC

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à des monocristaux de 6H-SiC pour accéder à des données fondamentales, qui pourront être plus facilement comparées à des simulations informatiques. La suite de cette revue bibliographique sera donc plus spécifiquement centrée sur les résultats obtenus pour ce polytype quand il en existe ou pour le polytype cubique qui a fait l'objet de nombreuses études théoriques.

2.2.1. Energies de déplacement

L'endommagement d'un matériau dépend de l'énergie seuil de déplacement (E_d) de ses atomes. Dans le cas du SiC, il faut donc déterminer une énergie de déplacement pour le silicium et une pour le carbone. Or, E_d dépend de nombreux paramètres et notamment de la structure cristalline, de la place de l'atome considéré dans la maille et de l'angle d'attaque de l'ion incident. Ces calculs très complexes ont déjà été réalisés pour le cas du polytype cubique 3C-SiC et le cas du 6H-SiC. Suivant la direction cristalline, l'énergie seuil de déplacement peut varier du simple au quadruple [37, 38]. Pour les deux polytypes 3C et 6H, Devanathan *et al.* ont déterminé par voie expérimentale et simulation numérique que des valeurs identiques d'énergie de déplacement pouvaient être utilisées, $E_d(Si)=35$ eV et $E_d(C)=21$ eV [38]. Ces valeurs sont celles majoritairement prises pour le 6H-SiC dans la littérature. Cependant, lors d'une étude comparative sur des monocristaux de polytypes 6H et 3C,

irradiés par des électrons à 190 keV et combinant des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) avec des mesures de spectroscopie par annihilation de positons, Kerbiriou a déterminé deux valeurs différentes pour $E_d(\text{Si})$: 25 eV pour le 3C et 19 eV pour le 6H [39]. Dans cette présente étude, les valeurs des énergies de déplacement utilisées pour les simulations réalisées avec SRIM2008 seront : $E_d(\text{Si})=19$ eV et $E_d(\text{C})=20$ eV.

2.2.2. Défauts connus et leurs énergies de formation

Toute une zoologie de défauts ponctuels peut se former dans le SiC. Les défauts les plus simples sont :

- l'absence d'un atome d'un site du réseau génère des lacunes de Si ou de C notées, V_{Si} et V_{C} ;
- la présence d'un atome supplémentaire en site interstitiel, c'est-à-dire en-dehors d'un site du réseau cristallin, appelé interstitiel, ils sont notés I_{Si} et I_{C} ;
- la présence d'un atome sur le site d'un atome de nature différente : un atome de Si peut se retrouver à la place d'un atome de C et vis-et-versa. De tels défauts appelés antisites sont notés respectivement Si_{C} et C_{Si} ;
- la présence d'une impureté, c'est-à-dire un atome dont la nature est différente des constituants du cristal, qui peut être en position interstitielle ou substitutionnelle.

Des défauts de taille plus importante peuvent également exister. Ainsi du plus petit au plus grand, il existe : des amas de lacunes ou d'interstitiels (d'impuretés ou non), appelés aussi clusters, des bulles, des cavités et des dislocations (défaut d'empilement souvent dû à des contraintes mécaniques) qui sont des défauts particuliers puisque s'étendant sur une dimension. De façon générale, plus un défaut est gros et plus l'énergie à fournir pour le créer est importante. Les énergies de formation des défauts peuvent être évaluées par calcul mais sont difficiles à quantifier expérimentalement. A titre indicatif, le tableau V présente des énergies de formation obtenues pour le polytype 3C du carbure de silicium pour quelques lacunes.

Type de lacune	V_{C}	$V_{\text{C}}-\text{C}_{\text{Si}}$	$V_{\text{C}}-V_{\text{C}}$	$V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$	V_{Si}	$V_{\text{C}}-V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$	$V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}-V_{\text{Si}}$	$V_{\text{Si}}-V_{\text{Si}}$
Energie de formation (eV)	4.11	6.30	6.93	7.31	7.41	7.99	12.93	14.35

Tableau V : Energie de formation de quelques lacunes du 3C-SiC obtenues par calcul [40].

La distribution et la nature des défauts dépendent de la densité d'énergie perdue localement dans le matériau et du type d'interaction (électronique ou nucléaire) l'ayant générée. En effet, l'endommagement provoqué par des particules légères n'est pas le même que celui provoqué par des particules plus massives. Dans le premier cas, les défauts détectés dans des échantillons de SiC irradiés avec des électrons de 1 à 10 MeV [41-43] ou des protons de 12 MeV [39] sont principalement des défauts ponctuels, de type monolacune et interstitiel. Dans le cas des irradiations avec des ions lourds énergétiques, une importante densité d'énergie est déposée localement par interaction électronique, dans la première partie du parcours de la particule dans le matériau, puis une forte densité d'énergie par interaction nucléaire (Figure 10). Cet important apport d'énergie permet alors d'atteindre des énergies de formation de défauts de taille plus importante comme des bilacunes, des quadrilacunes... L'effet de la masse a d'ailleurs été montré expérimentalement par Azarov et al. [44]. Son équipe a ainsi montré que l'endommagement induit par un cluster PF_4^+ pouvait être plus

important d'un facteur 4 que celui induit par un ion P^+ à dpa équivalent du fait de la forte densité de cascades de collisions. Ce fait est illustré par la figure 11 qui représente les cascades secondaires (en vert) pour trois ions de masse différentes le Si, le Kr et le Pb, de masse respective 28, 84 et 207 a.m.u., obtenues pour une énergie incidente de 10 MeV et calculées avec SRIM2008. Le nombre de cascades et d'interactions augmentent avec la masse de l'ion ce qui a pour conséquence d'augmenter l'endommagement et de diminuer la pénétration moyenne de l'ion dans la matière (aussi appelée le « projected range », R_p).

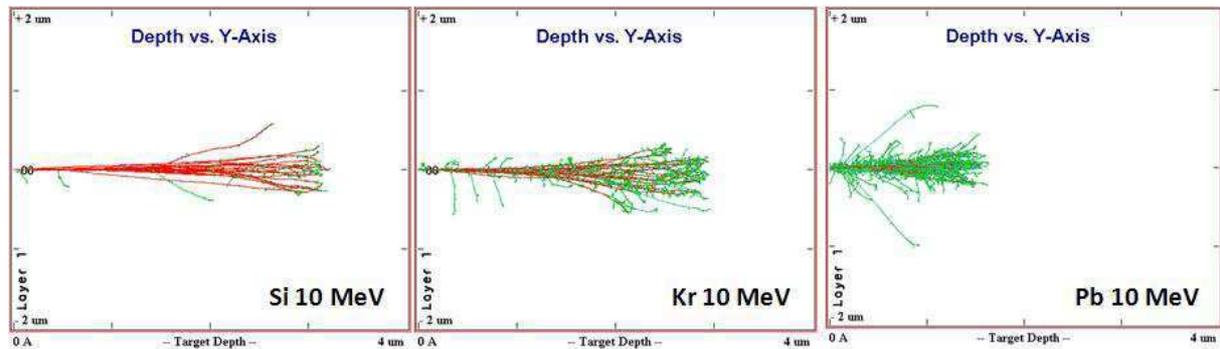


Figure 12 : Génération de cascades secondaires (en vert) pour des particules de masse différentes mais de même énergie 10 MeV ($m_{Si} < m_{Kr} < m_{Pb}$).

2.2.3. Etat de charge des défauts

Les propriétés des différents défauts dépendent notamment de leur environnement chimique et structural et de leur état de charge.

En tant que semi-conducteur, le SiC est constitué d'une bande de valence et d'une bande de conduction séparées par une bande interdite (aussi appelée gap). Contrairement à un isolant (Figure 13), cette bande interdite est relativement petite et permet aux électrons, dans certaines conditions, de passer dans la bande de conduction. Les propriétés électroniques d'un semi-conducteur sont déterminées par le niveau d'énergie de Fermi. Ce niveau, situé dans la bande interdite, détermine les niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons. Il dépend de la température et du nombre de porteurs de charge. L'introduction d'impuretés dans un semi-conducteur permet d'apporter des charges en excès ou en défaut. Le matériau est alors respectivement caractérisé comme dopé type n ou dopé type p. Le niveau de Fermi pour un semi-conducteur de type n sera décalé vers la bande de conduction et inversement pour celui de type p (Figure 13-a). Lorsque des défauts sont introduits dans un cristal, de nouveaux états d'ionisation sont générés dans la bande interdite. L'état de charge de ces états d'ionisation dépend de leur positionnement relatif par rapport au niveau de Fermi et donc de la température (Figure 13-b). Considérons par exemple le niveau $0/1^-$ de la lacune de Si. Si le niveau de Fermi est plus haut que le niveau d'ionisation, l'état de charge du défaut sera $1^- (V_{Si}^-)$, alors que s'il est en-dessous, le défaut sera neutre, V_{Si}^0 . Il est à noter que certaines techniques utilisées pour étudier les défauts ne permettent d'accéder qu'à certains états de charge, c'est le cas par exemple pour la spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) ou la résonance paramagnétique électronique. Par conséquent, suivant les conditions, des défauts pourront être détectables ou non par ces techniques.

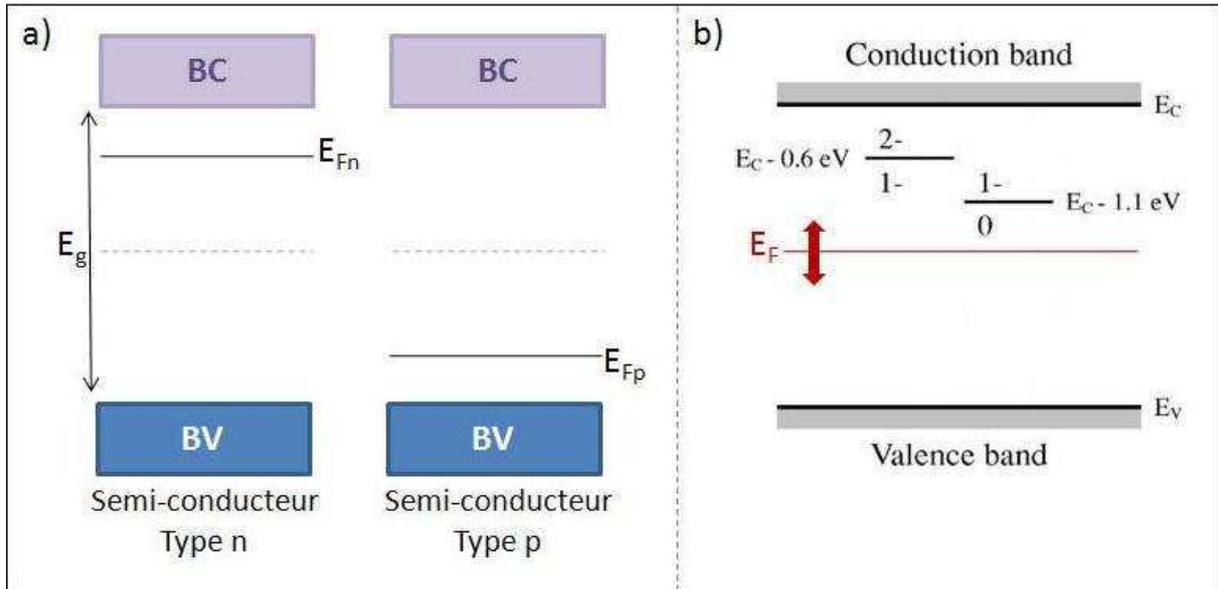


Figure 13 : a) Effet du dopage sur la position du niveau de Fermi, E_F . b) Etats de charge et positions des niveaux d'ionisation de la lacune de Si dans le 6H-SiC [45].

3. Effet de la température

3.1. En cours d'irradiation

La température est un paramètre important lors de l'irradiation d'un matériau. L'échauffement d'un échantillon peut avoir pour origine un apport volontaire ou être la conséquence de l'irradiation elle-même, par transmission de l'énergie de l'ion incident au réseau cristallin (phonons).

Lorsqu'un matériau est porté à haute température, ses atomes vibrent plus et leur énergie de liaison diminue, donc l'énergie à apporter pour atteindre l'énergie seuil de déplacement diminue également. De ce fait, il devrait être plus facile d'endommager le matériau. Ce n'est cependant pas le cas car cette agitation facilite également la migration des atomes et par conséquent, la recombinaison des lacunes et des interstitiels. Ainsi, le niveau d'endommagement nécessaire pour amorphiser un échantillon augmente avec la température comme le montre la figure 14 dans le cas du carbure de silicium [46-48]. Il est à noter qu'au-delà de 500 K, il est très difficile voire impossible de l'amorphiser.

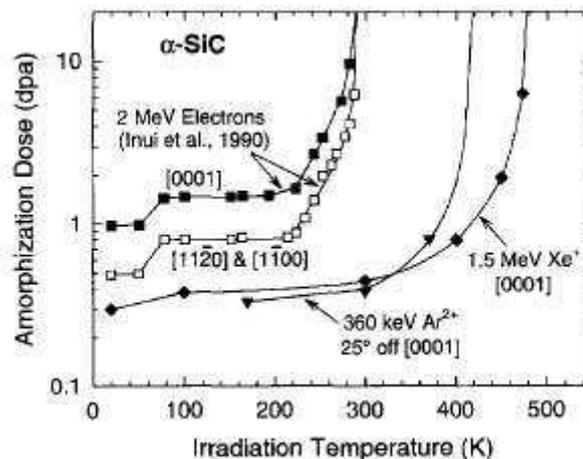


Figure 14 : Dépendance en température du nombre de déplacement par atome (valeur calculée avec TRIM-96) nécessaire pour amorphiser le 6H-SiC déterminé par RBS-C [49].

Dans le cas d'irradiation avec des ions lourds, il peut y avoir un endommagement particulier dû à l'effet dit de la pointe thermique [50]. Ce phénomène est le résultat du transfert d'énergie sur les électrons du solide le long de la trajectoire de l'ion. L'énergie reçue par les électrons est transmise aux atomes, générant localement une forte élévation de la température pouvant atteindre la température de fusion du solide. Il peut en résulter des traces amorphes du passage de l'ion dans le solide irradié [51] comme il a été observé dans le Si_3N_4 après irradiation avec des Bi de 710 MeV [52]. Dans le 6H-SiC, une perte d'énergie électronique d'au moins 34 keV/nm semble être nécessaire pour créer ces traces.

3.2. Evolutions des défauts en fonction de la température de recuit

Les défauts peuvent évoluer en fonction de la température : leur nature mais aussi leur localisation peuvent changer. Cette évolution dépend essentiellement de trois paramètres, la nature du défaut, sa stabilité dans son environnement chimique et cristallin et la distribution des défauts dans le cristal.

Lorsque que de l'énergie est apportée à un défaut, celui-ci peut se déplacer si l'énergie fournie est supérieure à l'énergie d'activation (E_a), c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour que le défaut franchisse la barrière de potentiel qui le maintient à sa place. Une fois cette barrière franchie le défaut peut se déplacer dans la maille cristalline jusqu'à ce qu'il n'ait plus assez d'énergie pour migrer ou qu'il interagisse avec une impureté ou un autre défaut par exemple. Dans le premier cas, il peut former un complexe comme $V_{Si}-N$ [53], tandis que dans le second cas, deux possibilités s'offrent à lui:

- il peut être **neutralisé**: soit en se combinant avec un défaut opposé ($V_x+I_x \rightarrow 0$ défaut), il y a alors **recombinaison**, soit en s'annihilant à la surface de l'échantillon ou dans une dislocation [54];
- il peut s'associer avec les défauts de même type pour former des défauts plus gros tels que des tri, des quadri ou des hexalacunes [33, 55, 56] voire même des amas lacunaires ou des agrégats, c'est le processus d'**agglomération**.

Plus la concentration de défauts est grande et plus la probabilité d'interaction de plusieurs défauts sera probable et importante. Cela aura des répercussions sur ses capacités de migration dans le matériau mais aussi sur le type de processus qui sera mis en œuvre, agglomération ou recombinaison.

Dans certains cas, l'apport d'énergie peut aussi entraîner une modification du défaut sans migration. C'est le cas par exemple du processus de **transformation**. Dans le SiC, il a été prouvé que la monolacune de silicium V_{Si} est un défaut métastable et pouvait se transformer en V_C-C_{Si} à certaines températures [41, 57]. D'autre part, un autre processus permet de modifier la nature d'un défaut sans processus de migration: la **dissociation**. Dans le cas où le défaut est un complexe ou un cluster, la dissociation de celui-ci génère deux nouvelles entités, par exemple une monolacune ou un monointerstitiel et un complexe réduit. Des exemples illustrant les quatre processus évoqués sont répertoriés tableau VI.

De nombreuses études ont été réalisées pour caractériser et comprendre comment évoluent les défauts ponctuels en fonction de la température et ainsi pouvoir prévoir l'évolution des propriétés des matériaux sous irradiation. Ces études ont été menées sur des défauts natifs [58] et sur des défauts radio-induit avec des conditions d'irradiation diverses, allant de l'irradiation avec des électrons de quelques MeV [41, 42, 59] aux irradiations neutroniques [60], en passant par des irradiations avec des protons [39] et des implantations d'hélium [61]. Dans chacune de ces études, les auteurs se sont attachés à déterminer les différentes étapes d'évolution des défauts en fonction de leur nature, mais comme il a été expliqué précédemment, ces étapes dépendent de la distribution des défauts dans le cristal, il est donc très difficile de déterminer des températures limites auxquelles les différents défauts existent ou sont recuits. Néanmoins, les auteurs sont tous d'accord sur la hiérarchie de la capacité des défauts à se déplacer dans le cristal de SiC en fonction de la température. Ainsi, les interstitiels de carbone et de silicium commencent à bouger à basse

température (<100 °C), puis les monolacunes de carbone (~200 °C), puis celles de silicium à température moyenne (~400-600 °C) et enfin les défauts plus complexes à hautes températures en commençant par les bilacunes (>1000 °C). Les monocristaux semblent être vierges de défauts lacunaires à partir de 1600 °C.

Processus	Principe	Exemples
Recombinaison	Résultat d'une migration d'interstitiel sur une courte distance lui permettant de se recombinaison avec une lacune et d'annuler le défaut.	$V_C + I_C \rightarrow \text{réparation}$ $V_{Si} + I_{Si} \rightarrow \text{réparation}$
Agglomération / Neutralisation	Migration à plus longue distance générant des défauts plus complexes ou une disparition du défaut dans un puits ou à la surface.	$I_C + (I_C)_n \rightarrow (I_C)_{n+1} \text{ (Cluster)}$ $I_{Si} + (I_{Si})_n \rightarrow (I_{Si})_{n+1} \text{ (Cluster)}$ $V_{Si} + V_{Si}V_C \rightarrow V_{Si}V_CV_{Si} \text{ (Trilacune)}$
Transformation	Changement de nature d'un défaut instable sans changement de stœchiométrie du défaut.	$V_{Si} \rightarrow V_C - C_{Si}$
Dissociation	Réduction d'un défaut complexe résultant de la séparation d'une partie le composant.	$(I_{Si})_n \rightarrow I_{Si} + (I_{Si})_{n-1}$ $V_{Si}V_CV_{Si} \rightarrow V_{Si} + V_{Si}V_C$

Tableau VI : Principes et exemples des quatre principaux processus d'évolution des défauts.

Considérons maintenant le cas particulier des dislocations (Figure 11-b). La dislocation est le résultat du glissement de deux plans cristallins. Il existe plusieurs formes de dislocations suivant les plans mis en jeu, les directions dans lesquelles s'exercent les contraintes et la présence de dislocations environnantes. Ainsi, on peut trouver des dislocations coin, des dislocations vis, des boucles de dislocation, des boucles de Frank... Dans le cas des matériaux irradiés, les dislocations sont générées par de fortes contraintes mécaniques issues de l'agglomération d'interstitiels dans le cristal [62]. Dans le cas du SiC, une étude semble même montrer que l'agglomération d'interstitiels de silicium est plus propice à la formation de dislocations que l'agglomération de ceux de carbone [63]. Cela pourrait être dû au fait que les I_C et le V_C sont mobiles à plus basse température que I_{Si} et V_{Si} , par conséquent, les I_C disparaissent plus rapidement par recombinaison ou neutralisation et donc participeraient peu aux contraintes. La nature des dislocations créées par irradiation dépend donc de la dose absorbée par le matériau et de la température. La figure 15 [7] nous montre que dans le 3C-SiC l'endommagement commence à avoir une influence sur la taille des boucles à partir d'environ 2 dpa et la température à partir d'environ 800 °C. A partir de 1 dpa et de 1100 °C, des cavités et des réseaux de dislocation apparaissent.

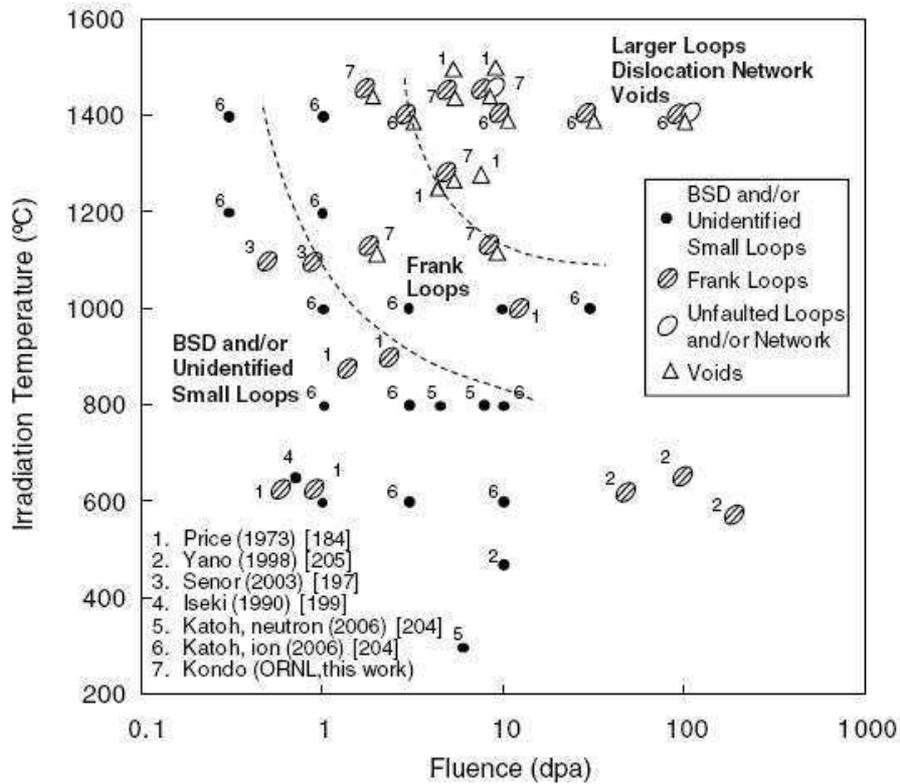


Figure 15 : Influence du niveau d'endommagement (dpa) et de la température sur la nature des dislocations [7].

L'évolution des défauts ponctuels vers des défauts de taille plus importante et la génération de boucles de dislocation et de cavités, conduit à d'importantes modifications de structure interne. Celles-ci engendrent d'une part, l'apparition de nouvelles contraintes mécaniques dans le matériau qui vont se traduire par un gonflement de celui-ci (Figure 7-en haut), d'autre part, la modification des propriétés de conductivité thermique et électrique (Figure 8).

4. Effet de la présence d'hélium

Les conséquences macroscopiques de la présence de l'hélium, issu de la transmutation ou de la décroissance des actinides, ont été décrites précédemment (§ 1.5 et 1.6). Ces phénomènes sont générés par l'interaction de l'hélium avec la structure du matériau. Ainsi, il est important de savoir si l'hélium se positionne sur des sites préférentiels dans la maille cristalline et de comprendre comment il diffuse et interagit avec les défauts.

4.1. Piégeage de l'hélium

La rétention de l'hélium est due principalement à son interaction avec les défauts de type lacunaire ou d'autres types de « puits » vers lesquels il peut être attiré. Dans une étude menée sur des monocristaux 4H et 6H-SiC implantés avec de l'hélium à basse énergie et fluences variées, Oliviero a montré que les spectres de thermodésorption (TDS) présentaient deux pics (Figure 16) évoluant en fonction des conditions d'implantation [64]. Il a attribué le premier pic, situé autour de 600 K, à la désorption des interstitiels d'hélium et des clusters d'interstitiels. Le second, situé autour de 1200 K, a été attribué au dépiégeage d'hélium venant de complexes He-lacunes. Il a ainsi émis l'hypothèse que l'hélium non piégé était mobile autour de 600 K (i.e. entre 300 et 400 °C) et surtout prouvé que différents niveaux de piégeage existaient dans le matériau et dépendaient du niveau d'endommagement. Cela a d'ailleurs été confirmé par la mesure des profils en profondeur d'hélium réalisés par analyse par réaction nucléaire (NRA) [65] sur des polycristaux de SiC, où il a été observé qu'une rétention d'hélium de 8 % demeurait après un recuit à 1300 °C pendant 30 min, pour une fluence d'implantation de 10^{15} cm^{-2} , contre 42 % pour une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (Figure 17).

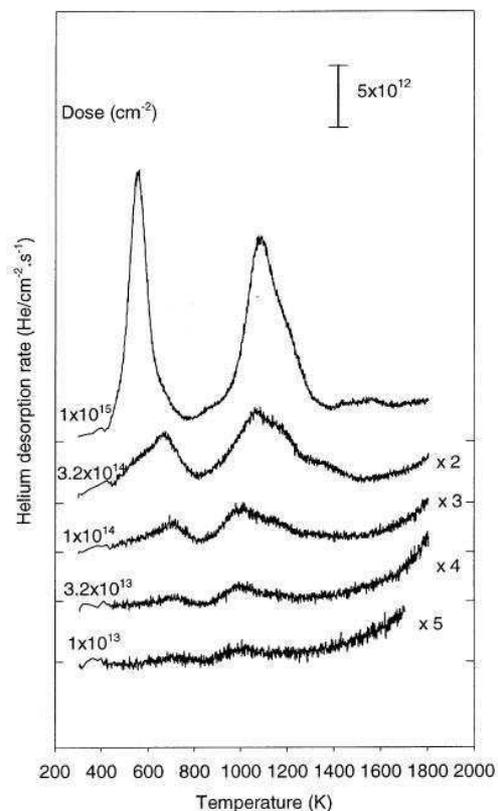


Figure 16 : Spectre de désorption de l'hélium obtenu pour du 6H-SiC implanté avec des ions He de 1 keV aux fluences indiquées [64].

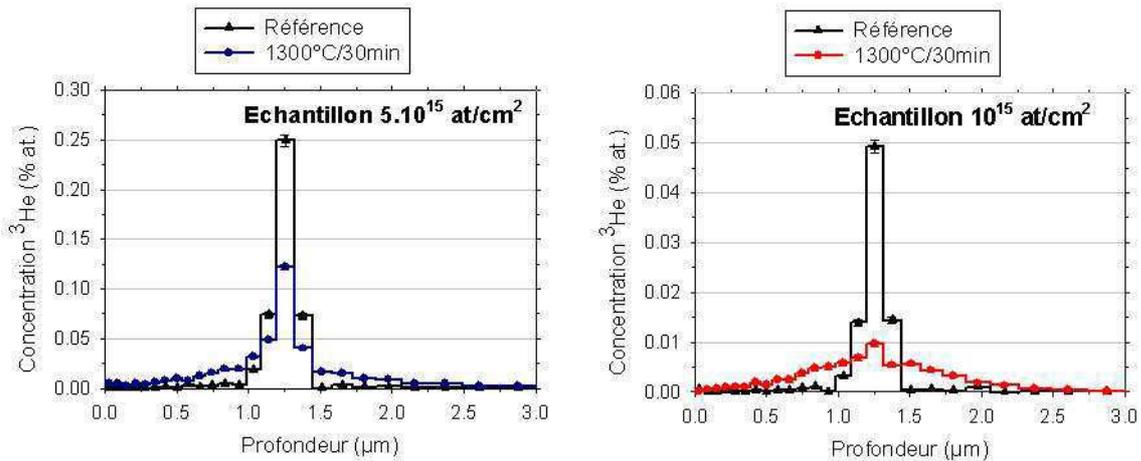


Figure 17 : Dépendance de l'évolution du profil d'hélium implanté à 500 keV dans des polycristaux de 6H-SiC après un recuit de 1300°C pendant 30 minutes, en fonction de la fluence d'implantation [65].

Bien que l'hélium interagisse avec les défauts générés par irradiation, il n'y a pas forcément présence de bulles. Lorsqu'elles sont présentes, celles-ci sont généralement observées dans la zone des cascades dans laquelle l'endommagement ainsi que la concentration d'hélium sont maximum. Il est donc logique de penser que la distribution des défauts formés joue un rôle dans la formation de ces bulles. Zhang *et al.* et Sauvage *et al.* ont montré qu'il existait une fluence seuil d'hélium, $5 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$, en-dessous de laquelle aucune bulle n'était formée [65, 66]. Les premiers ont même mis en évidence l'existence de trois régimes de formation de bulles en fonction de la fluence. Pour une fluence inférieure à $3.5 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$, il n'y a pas de cavité mais il y a formation de complexes He-lacune. A fluence intermédiaire, entre 3.5 et $5 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$, une faible densité d'amas plats de bulles localisés dans le plan basal sont créés autour du pic d'endommagement peut-être via un processus de maturation d'Ostwald (processus entraînant la croissance des particules les plus grandes au détriment des plus petites). Pour une fluence de l'ordre de $10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$, une importante densité de bulles en alignement dans le plan (0001) est observée et ces bulles demeurent stables lors d'un recuit jusqu'à 1173 K.

Par ailleurs, la formation des bulles peut dépendre de la forme mésoscopique du matériau. Ainsi, dans les mêmes conditions d'implantation, il a été montré que des bulles pouvaient être générées dans des polycristaux de SiC, aussi bien dans les grains qu'au niveau des joints de grains, alors qu'aucune bulle n'était observable dans des monocristaux [29, 67]. Les joints de grains vont ainsi se comporter comme des puits de défauts et d'hélium augmentant la rétention de l'hélium par rapport à la rétention dans des monocristaux (figure 18). Ce phénomène va aussi se produire avec les dislocations qui pourront même affecter les mécanismes de diffusion de l'hélium. De même, suivant la nature du composite SiC_r/SiC (matrice SiC ou graphite...), la formation de bulles pourra se faire préférentiellement dans certaines zones et pas du tout dans d'autres, comme à l'interface entre une enveloppe en carbone et une matrice en SiC du fait de la différence de diffusivité de l'hélium dans les deux matériaux [10].

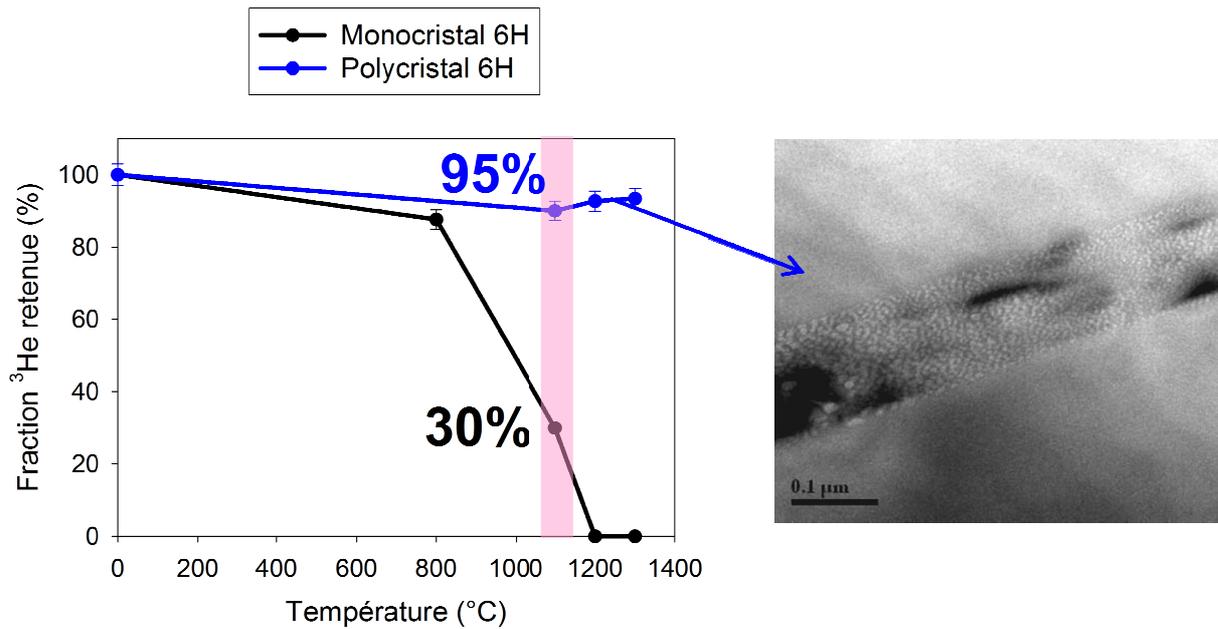


Figure 18 : Comparaison de la rétention de l'hélium dans le cas d'un monocristal et d'un polycristal de 6H-SiC implantés avec des ions He de 500 keV à une fluence de 10^{15} cm^{-2} et recuit dans un four en graphite sous vide pendant 30 minutes pour chaque température, avec une pente de 30 °C/min . Dans le polycristal, l'image TEM montre qu'il y a formation de bulles dans les joints de grains [29].

4.2. Diffusion de l'hélium

La diffusivité de l'hélium dans le SiC dépend de la température et de la structure interne du matériau. Pramono *et al.* ont déterminé le coefficient de diffusion de l'He produit par irradiation neutronique à une fluence de $2.8 \times 10^{20} \text{ n.cm}^{-2}$ dans des échantillons céramiques de 6H-SiC enrichi en B_4C [68]. Le coefficient trouvé est :

$$D (\text{cm}^2/\text{s}) = 1.38 \times 10^{-10} \exp[-0.91 \pm 0.07 (\text{eV/atome})/kT] \quad (1.6)$$

De son côté, Sauvage *et al.* ont analysé l'évolution du profil d'hélium obtenus par NRA sur des polycristaux de 6H-SiC implantés He à 500 keV, après un recuit de 30 minutes à 1300 °C [65]. Ils en ont déduit un coefficient de diffusion valant $(8 \pm 1) \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le calcul du coefficient trouvé par Pramono pour la température de 1300 °C soit 1573 K donne $D = 1.3 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est cohérent avec les résultats de Sauvage. Dans une autre étude menée par Jung sur des échantillons de même nature [28] implantés avec des ions He d'énergie supérieure à 5 MeV avec une fluence de l'ordre de $10^{13} \text{ He.cm}^{-2}$ à 1100 K , le coefficient de diffusion trouvé est :

$$D (\text{cm}^2/\text{s}) = 1.1 \times 10^{-2} \exp[-1.14 (\text{eV/atome})/kT] \quad (1.7)$$

pour des températures comprises entre 800 et 1050 K . Dans ce dernier cas, le coefficient de diffusion est bien plus élevé que celui déterminé dans les études citées précédemment. Cela pourrait être expliqué par l'endommagement mineur subi par le matériau du fait de la faible fluence, de la température d'irradiation et de l'importante énergie des ions He ($>5 \text{ MeV}$). D'autre part, le recuit post-irradiation à 1300 °C réalisé dans l'étude de Sauvage a probablement généré des défauts plus

gros à partir des défauts induits par l'implantation, pouvant être des pièges plus profonds pour l'hélium ce qui a pu limiter sa diffusion.

D'après Chen *et al.* la diffusion de l'hélium serait régie par un mécanisme dissociatif. C'est-à-dire que la migration de l'hélium dans le matériau consisterait en une succession de piégeages, dissociations et migrations d'interstitiel [67]. La diffusion de l'hélium dans le SiC est donc conditionnée par la présence de toutes sortes de pièges. Il est ainsi capital de connaître les pièges présents dans le matériau et de comprendre comment ils évoluent jusqu'à la formation de bulles avec la température et en présence d'hélium.

4.3. Le procédé Smart-Cut

Il est à noter que si la génération de défauts et la présence de gaz (H, He...) dans les matériaux est un problème pour leurs applications nucléaires, en électronique, cela peut être très utile pour la fabrication de couche mince de semi-conducteur. C'est le cas pour le procédé Smart-Cut qui permet de transférer des couches monocristallines, fines à ultrafines, d'un substrat donneur à un substrat support.

Ce procédé, inventé par Michel Bruel [69], chercheur au CEA-Leti, consiste à implanter des ions légers tel que de l'hydrogène à forte fluence (typiquement H^+ 200 keV à 10^{17} cm^{-2}) dans un semi-conducteur (Si, SiO_2 , SiC...) afin de l'endommager à une profondeur précise déterminée par l'énergie des ions. Cet endommagement induit alors un affaiblissement du matériau (Figure 19). Ensuite, la plaque à couper est fixée sur un support par collage moléculaire. Un apport d'énergie complémentaire, par chauffage par exemple, permet de faire évoluer l'endommagement vers des cavités qui permettent, tels des pointillés, le décollement de la couche mince.

Ce procédé offre un nombre important de possibilités de fabrication de plaque de semi-conducteur sur isolant. Dans le cas de SiC, ces plaques, appelées SiCOI (Silicon Carbide-On-Insulator), sont très attractives pour le développement de systèmes fonctionnant à haute température, haute puissance et haute fréquence.

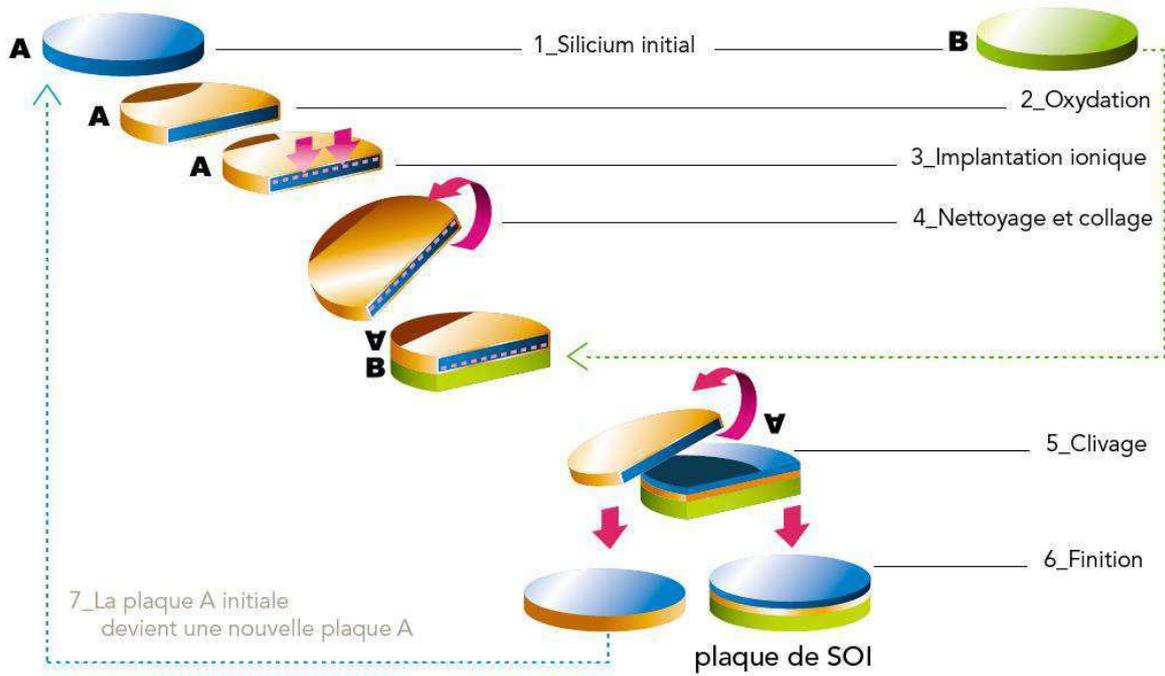


Figure 19 : Procédé Smart-Cut [69] [Site internet Soitec Smart-cut].

Conclusion

Le SiC est un matériau prometteur pour de nombreuses applications notamment dans les domaines de la microélectronique et du nucléaire. Les nombreuses études abordées dans ce chapitre ont mis en évidence les effets (bénéfiques ou néfastes suivant l'application) de l'irradiation, de la température et de la présence de bulles de gaz (He ou H) sur les propriétés physiques de ce matériau. Ces phénomènes résultent de la création de défauts dans l'arrangement atomique cristallin et de l'évolution de ceux-ci dans le temps en fonction de leur environnement (température, présence d'impuretés, d'He ou de H). Deux axes d'études sont donc primordiaux : l'investigation des mécanismes de création des défauts et les mécanismes conduisant leur évolution. Jusqu'à présent les travaux sur le premier ont été effectués dans des régimes d'endommagement dirigé par les interactions nucléaires. Dans cette étude, nous proposons d'aller plus loin et d'essayer de voir si des défauts particuliers sont créés dans un régime où les interactions électroniques sont largement majoritaires. Concernant le deuxième axe, les précédents travaux menés au laboratoire grâce à l'analyse par réaction nucléaire d'échantillons implantés He 500 keV à une fluence de 10^{15} cm⁻² ont montré l'influence de la microstructure du matériau dans la rétention de l'hélium. Ici nous chercherons à comprendre ce qui se passe au niveau atomique grâce à la spectroscopie d'annihilation de positons appliquée à des échantillons implantés He 50 keV, et l'influence que peut avoir la fluence d'irradiation et donc la distribution de défauts dans l'interaction He-défauts. Nous essaierons d'avancer dans la compréhension de la cinétique de l'hélium dans le 6H-SiC monocristallin : énergie de migration, piégeage et dépiégeage, localisation dans la maille cristalline.

Chapitre 2.

Techniques expérimentales

Introduction

Les deux objectifs principaux de cette étude sont d'une part de caractériser les défauts générés par des ions lourds dans des monocristaux de 6H-SiC et d'appréhender l'influence de leur énergie dans ce processus et d'autre part de comprendre les mécanismes d'interaction de l'hélium avec les défauts dans ce matériau.

Pour cela des monocristaux de 6H-SiC fabriqués par CREE ont été utilisés. Ils ont été caractérisés avec plusieurs techniques expérimentales donnant des informations complémentaires. Dans les deux axes d'étude, les défauts ont été caractérisés par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS).

Dans le cas de l'étude de l'endommagement avec des ions lourds, cette caractérisation a été complétée par des mesures de photoluminescence sur les échantillons vierges et par des mesures de spectrométrie Raman sur les échantillons irradiés.

Dans le cas de l'étude de l'interaction de l'hélium avec les défauts en fonction de la température, trois axes de recherche secondaires ont été étudiés. Les défauts ont été caractérisés par PAS après chaque recuit des échantillons. Les atomes d'hélium ont été localisés dans la maille cristalline en couplant l'Analyse par réaction nucléaire (NRA) et la Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) en configuration canalisée. Enfin, la désorption de l'hélium a été étudiée par spectroscopie de thermodésorption (TDS).

Ce chapitre présente, dans un premier temps, la spectroscopie d'annihilation de positons et les informations qui peuvent en être extraites, puis l'analyse par réaction nucléaire combinée à la rétrodiffusion de Rutherford, et enfin, plus succinctement, les autres techniques utilisées (spectroscopie Raman, photoluminescence et thermodésorption).

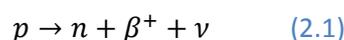
1. Spectroscopie d'annihilation de positons (PAS)

La spectroscopie d'annihilation de positons est une technique non destructive permettant de caractériser les volumes libres dans les solides, notamment les défauts lacunaires. Pour cela elle s'appuie sur la capacité du positon à s'annihiler avec des électrons du milieu et sa capacité à être piégé dans ces volumes libres au sein du matériau. Cette technique est bien adaptée aux matériaux semi-conducteurs tel que le SiC.

1.1. Le positon et son comportement dans la matière

1.1.1. Source de positons

Le positon (e^+) est l'antiparticule de l'électron (e^-), c'est-à-dire qu'ils sont de même masse mais de charge opposée. Il est issu de la désintégration radioactive de certaines sources comme le ^{22}Na , le ^{19}Ne , ou le ^{58}Co par désintégration d'un proton (p) en neutron (n) selon la relation suivante :



où ν est un neutrino et β^+ un positon.

(N.B. : Le positon est souvent noté e^+ lorsqu'il est mono-énergétique et β^+ lorsque son énergie décrit un spectre comme c'est le cas pour la désintégration d'un proton. Dans le cas du ^{22}Na , l'énergie maximale du β^+ est 541 keV avec un maximum d'émission situé à 190 keV)

Il peut être également généré en créant des photons γ très énergétiques ($E > 1.022 \text{ MeV}$) dont l'interaction avec la matière engendre des paires e^+e^- . C'est le cas notamment de la source intense de positons NEPOMUC (Neutron-induced Positron source in MUnChen) qui utilise les neutrons du réacteur nucléaire FRMII pour générer des γ très énergétiques par capture neutronique dans le Cd puis les dirige vers une cible de Pt pour en extraire des e^+ par création de paires [70].

En pratique, les positons utilisés pour la PAS sont principalement issus d'une source de ^{22}Na choisie pour la longueur de sa période radioactive ($T_{1/2}=2.602 \text{ ans}$) et l'émission quasi simultanée d'un photon γ de 1.274 MeV très utile pour déterminer le temps de vie d'un e^+ dans la matière (Figure 20).

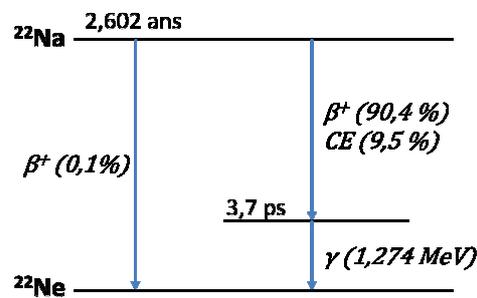


Figure 20 : Schéma de la désintégration radioactive du ^{22}Na . Le processus avec la plus grande probabilité est l'émission d'un positon (β^+) et d'un γ de 1.274 MeV. CE=capture électronique.

1.1.2. Implantation et diffusion des positons dans la matière

Le parcours d'un positon dans la matière dépend de son énergie, de la densité du milieu et des potentiels coulombiens associés aux atomes présents. Il peut être divisé en deux phases : la **thermalisation**, durant laquelle le positon perd progressivement de l'énergie cinétique jusqu'à ce que celle-ci soit quasiment nulle et qu'il s'implante, et la **diffusion** dans le matériau.

1.1.2.1. Implantation des positons

Plus une particule a une énergie importante et plus sa probabilité d'interaction avec le milieu est faible donc plus il pénètre profondément. Dans le cas des β^+ émis par une source de ^{22}Na , dont l'énergie maximale est de 541 keV, le profil d'implantation est décrit par l'équation :

$$P(z) = e^{-\alpha z} \quad \text{avec} \quad \alpha(\text{cm}^{-1}) = 16 \times \frac{\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})}{E_{\text{max}}^{1.4}(\text{MeV})} \quad (2.2)$$

z étant la profondeur et α le coefficient d'atténuation dans le milieu. Il dépend de ρ , la densité de celui-ci et de E_{max} l'énergie maximale que peuvent avoir les positons.

Dans le cas de positons mono-énergétiques de faible énergie, tels que ceux utilisés dans les faisceaux de positons lents ($0.5 \text{ keV} < E < 30 \text{ keV}$), le profil d'implantation est donné par la relation suivante décrivant un profil dit « de Makhov » :

$$P(z) = -\frac{d}{dz} \left(e^{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \right) \quad (2.3)$$

La profondeur moyenne d'implantation est déterminée par l'expression suivante :

$$\bar{z}(cm) = 0.886z_0 = \frac{A}{\rho} E^n \quad (2.4)$$

A et n sont deux constantes qui dépendent peu du matériau et dont les valeurs classiquement utilisées sont celles évaluées pour le silicium : $A=2.95 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{keV}^{-n}$ et $n=1.7$ [71].

Les deux types de profils d'implantation des positons dans le SiC sont représentés figure 21-a et 21-b.

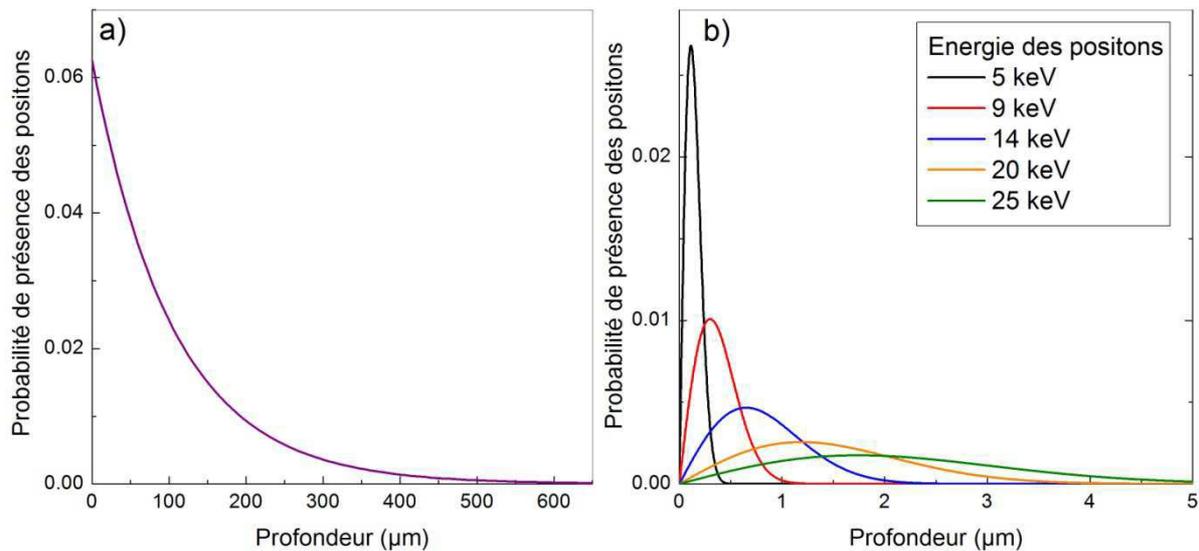


Figure 21 : Profils d'implantation des positons. a) Cas de positons énergétiques issus d'une source de ^{22}Na . b) Cas de positons mono-énergétiques de faibles énergies, tels qu'obtenus avec l'implanteur de positons lents du CEMHTI dans le SiC.

1.1.2.2. Diffusion des positons

Après sa thermalisation le positon diffuse à travers le matériau. Du fait de sa charge positive, sa diffusion est guidée par les potentiels coulombiens présents dans le milieu. La température du matériau joue également un rôle sur le libre parcours moyen du positon à travers sa vitesse thermique de déplacement.

La diffusion d'un positon dans le matériau est décrite d'après la relation de Nernst-Einstein et l'approximation du temps de relaxation. Le **coefficient de diffusion** du positon D_+ dans le réseau cristallin s'écrit :

$$D_+ = \frac{\mu_+}{e} k_B T = \frac{k_B T}{m_+} \tau_{relaxation} \quad (2.5)$$

Avec μ_+ la mobilité du positon, k_B la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, 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 et le temps de diffusion correspondent à la longueur parcourue par le positon dans le réseau et au temps mis pour la parcourir avant que celui-ci s'annihile. Dans un cristal, la **longueur de diffusion** d'un positon est donnée par la relation :

$$L_+ = \sqrt{\tau_{dif} D_+} \quad (2.6)$$

τ_{dif} étant le **temps de diffusion** du positon dans le réseau. Dans le cas d'un cristal parfait, c'est-à-dire sans défaut, ce temps correspond au temps de vie du positon dans celui-ci appelé τ_L (L pour lattice). En présence de défauts, le potentiel coulombien périodique du réseau est modifié au niveau et autour des défauts (Figure 22). Si cette modification est un puits de potentiel pour le positon, elle peut entraîner son **piégeage** réduisant ainsi sa longueur et son temps de diffusion dans le réseau entaché de défauts (τ (d'un positon dans un matériau) = $\tau_{dif} + \tau$ (positon piégé)).

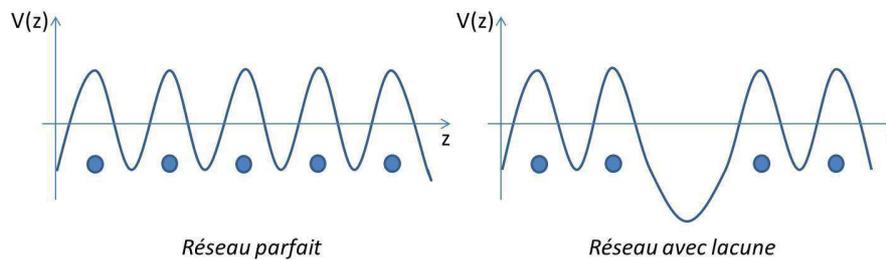


Figure 22 : Modification du potentiel périodique d'un réseau en présence de lacunes : les atomes du réseau (ronds bleus) génèrent un potentiel répulsif tandis que les lacunes forment un potentiel attractif.

1.1.3. Piégeage des positons

Les différentes techniques de PAS sont basées sur le fait que les positons peuvent être piégés durant leur diffusion par les défauts du réseau. Les défauts d'empilement comme les dislocations ou les lacunes atomiques perturbent le champ de potentiel du réseau et peuvent créer des puits de potentiel capables de piéger les positons. Suivant la taille et la charge du défaut, le puits peut être plus ou moins profond. Ainsi on peut distinguer deux types de pièges : les pièges profonds et les pièges peu profonds (les « shallow traps »). L'énergie de liaison des positons avec les pièges profonds est telle que leur dépiégeage est négligeable. Ce n'est pas le cas pour les « shallow traps » pour lesquels l'énergie de liaison est plus faible. Les pièges profonds sont en général des défauts lacunaires comme la bilacune $V_{Si}V_C$ pour le SiC alors que les « shallow traps » peuvent être des ions négatifs ou des dislocations.

La charge du défaut est primordiale dans le mécanisme de piégeage comme le montre la figure 23 schématisant le potentiel à proximité d'une lacune pour trois états de charge différents. Pour la lacune neutre la forme du potentiel est assez simple alors que pour les lacunes chargées une queue de potentiel est créée générant une barrière de potentiel pour le cas positif (le positon ne pourra pas être piégé) et un pré-piégeage pour le cas négatif. Dans ce dernier, il y a création d'états précurseurs au piège profond qui sont appelés états de Rydberg par analogie aux états énergétiques de l'électron dans un atome d'hydrogène, le potentiel du noyau d'hydrogène étant ici le potentiel du défaut chargé, et l'électron étant ici remplacé par le positon. Ce sont des pièges peu profonds (états peu liés), le dépiégeage est donc possible et dépend de la température du réseau (Figure 24). Les différents types de pièges sont schématisés figure 25 avec leurs coefficients de piégeage et dépiégeage.

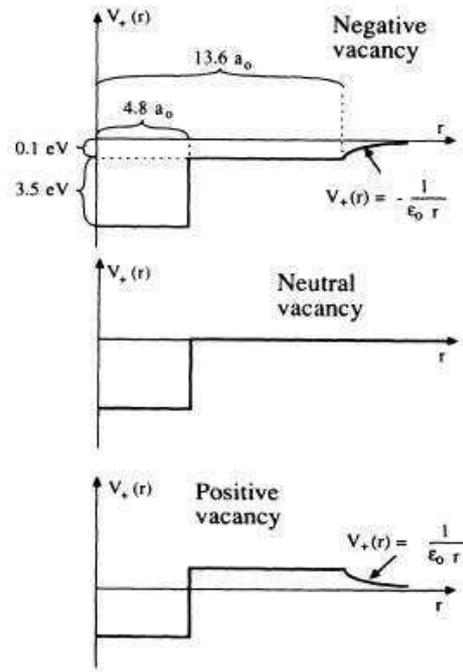


Figure 23 : Effet de la charge d'une lacune sur le potentiel coulombien vu par le positon et le piégeage [72].

Le taux de piégeage des positons dans un type de défaut donné, κ_d (s^{-1}), dépend de la concentration de ces défauts dans l'échantillon analysé, C_d (cm^{-3}) et du coefficient spécifique de piégeage caractéristique du défaut, μ_d ($cm^3 \cdot s^{-1}$) suivant l'expression :

$$\kappa_d = \mu_d C_d \quad (2.7)$$

Dans la littérature, le coefficient de piégeage est souvent exprimé en s^{-1} . Il est relié à son expression en $cm^3 \cdot s^{-1}$ par la densité atomique ρ_{at} , suivant la relation :

$$\mu_d (s^{-1}) = \mu_d (cm^3 \cdot s^{-1}) \rho_{at} (cm^{-3}) \quad (2.8)$$

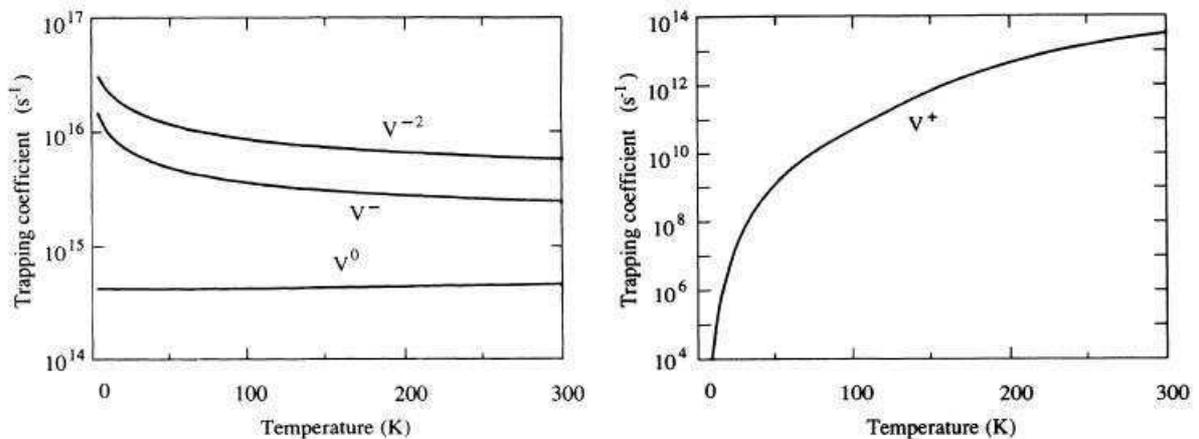


Figure 24 : Evolution du coefficient de piégeage des monovacunes en fonction de leur charge et de la température de mesure déterminée dans le silicium [72, 73].

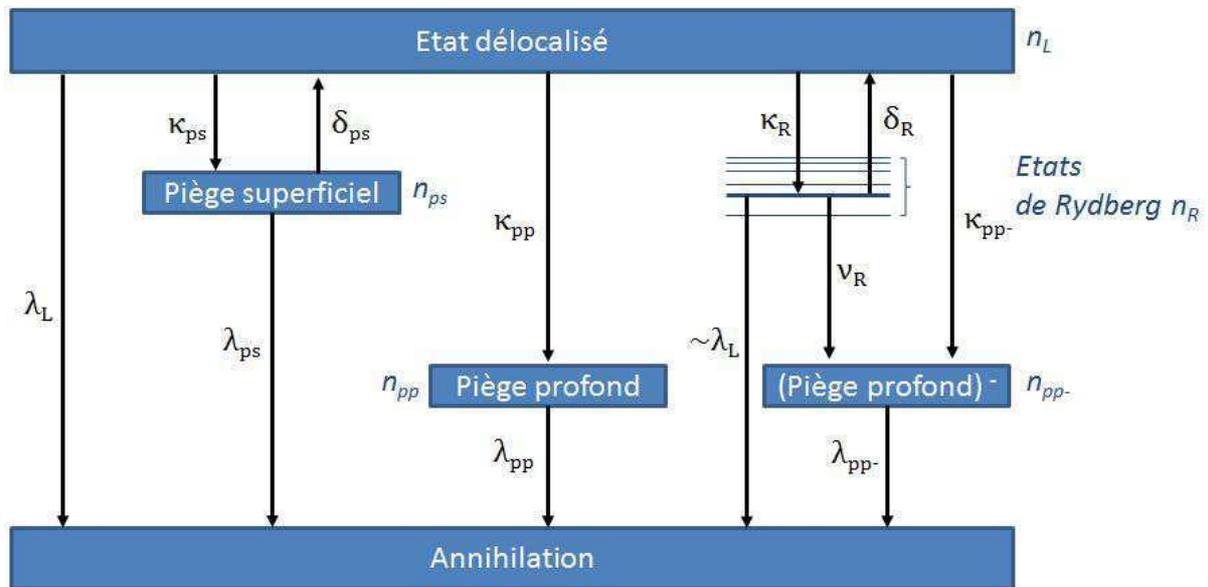


Figure 25 : Schéma des processus de piégeage κ , de dépiégeage δ et d'annihilation λ , pour différents états du positon. v_R est le taux de transition des états de Rydberg au piège profond.

1.1.4. Annihilation du positon

Le positon étant l'antiparticule de l'électron, leur rencontre conduit à leur annihilation, suivie par l'émission de rayonnements électromagnétiques. Les caractéristiques de ces rayonnements sont régies par les principes de conservation de la quantité de mouvement, de l'énergie et du spin de la paire e^+e^- . La conservation du spin contrôle le nombre de photons émis lors de l'annihilation. Pour un spin $S=0$, l'annihilation se fait majoritairement par l'intermédiaire de deux photons γ . Pour un spin $S=1$, l'annihilation se fait majoritairement par l'intermédiaire de trois photons γ . Bien que la probabilité d'avoir un spin $S=1$ est trois fois plus grande que celle d'avoir $S=0$, la probabilité de désintégration à deux photons est toujours plus élevée que celle à 3 photons. Cette dernière peut donc être négligée.

Si l'annihilation d'une paire e^+e^- est relativement simple dans le vide, elle est plus complexe dans la matière où des potentiels électriques environnants peuvent influencer sur le mécanisme d'annihilation. En effet, lorsqu'un e^+ rencontre un e^- , ils forment soit une paire libre, soit une **paire liée** de structure quasi-atomique appelée **positronium, Ps** [74]. La nature de la paire formée dépend de la densité électronique environnante. Une faible densité électronique favorise l'ionisation d'un atome par le positon et donc la création de positronium. La formation de positronium sera donc favorisée à la surface des matériaux ou dans des cavités. Dans cette étude, seules les annihilations de paires libres seront considérées étant donné la nature et la densité des matériaux étudiés.

L'annihilation d'une paire libre e^+e^- de quantité de mouvement \mathbf{P} génère l'émission caractéristique de deux photons γ d'énergie $511 \text{ keV} \pm \Delta E$ dans des directions quasi-opposées (angle d'émission de $180^\circ \pm \theta$) (Figure 26). L'énergie de 511 keV correspond au partage de l'énergie de masse de la paire e^+e^- (m_0c^2 pour chacun). La dispersion en énergie ΔE et l'écart sur la distribution angulaire θ proviennent du partage de la quantité de mouvement de la paire.

$$\Delta E = \frac{cP_L}{2} \quad (2.9)$$

$$\theta = \frac{P_T}{m_0 c} \quad (2.10)$$

P_T et P_L sont respectivement les projections transverse et longitudinale de la quantité de mouvement du centre de masse de la paire e^+e^- dans le référentiel du laboratoire suivant l'axe d'émission des photons. Considérant que le positon, après thermalisation, a une énergie cinétique négligeable, la quantité de mouvement de la paire est essentiellement celle de l'électron. L'effet de la variation d'énergie ΔE se traduit donc par un élargissement de la raie à 511 keV, appelé élargissement Doppler, qui est fonction de l'énergie de l'électron avec lequel le positon s'est annihilé. La mesure de cet élargissement permet donc de remonter à la structure électronique du solide dans lequel le positon s'annihile et donc à la nature des atomes présents autour du site d'annihilation du positon. D'autres informations peuvent aussi être extraites de la mesure de θ mais les mesures de corrélation angulaire sont plus difficiles à mettre en place.

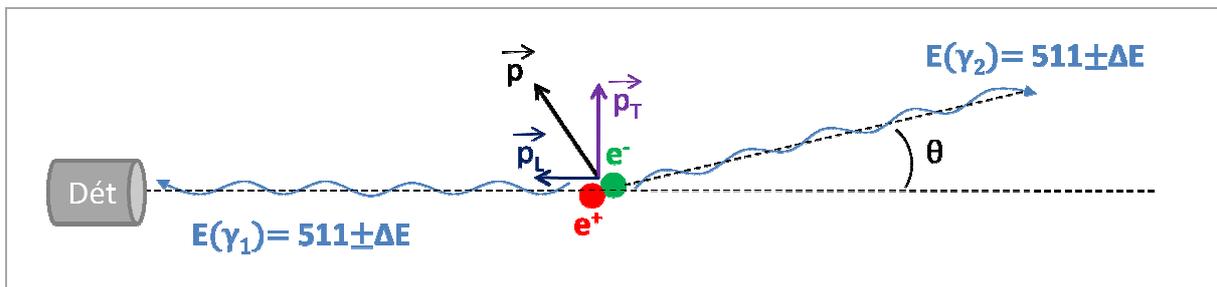


Figure 26 : Schématisation de l'annihilation d'un positon avec un électron. Les deux photons γ en résultant se partagent la quantité de mouvement P de la paire e^-e^+ : la quantité de mouvement longitudinale (P_L) modifie l'énergie des photons tandis que la quantité de mouvement transverse (P_T) modifie l'angle d'émission des photons.

Le temps de vie du positon dans le réseau, correspondant au temps qui s'écoule entre son entrée dans celui-ci et son annihilation, permet également d'obtenir des informations sur la structure interne du matériau. Le temps de vie dépend de la densité électronique sondée par le positon. La présence de défauts pouvant piéger les positons augmente leurs temps de vie dans le cristal puisque la densité électronique est plus faible dans un défaut lacunaire. La mesure du temps de vie peut ainsi permettre de caractériser la nature des défauts du matériau.

Ainsi la spectroscopie d'annihilation de positons, basée sur le comportement des positons dans un solide, permet d'accéder à différentes informations concernant la distribution et la nature des défauts dans les matériaux. La PAS regroupe un ensemble de techniques : la spectroscopie d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation à 511 keV, la spectroscopie de temps de vie, la spectroscopie de corrélation angulaire... Dans cette étude, seules les deux premières ont été utilisées et sont détaillées dans les prochains paragraphes.

1.2. Spectroscopie d'élargissement Doppler

1.2.1. Principe du dispositif

Cette technique permet de mesurer la distribution des quantités de mouvements (ou des moments) $\rho(P)$ des paires électron-positon annihilées.

Pour les expériences réalisées au cours de ce travail, les positons utilisés pour les mesures d'élargissement Doppler sont issus d'un accélérateur de positons lents mono-énergétiques. Cet appareil est composé d'une source de ^{22}Na dont les positons énergétiques sont ralentis à une énergie de quelques eV en traversant un modérateur en tungstène de $5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Une partie des positons en sortent avec une distribution en énergie centrée autour de 3 eV [75]. Une sélection en énergie est réalisée à l'aide d'un coude à 90° dans lequel est appliqué un champ magnétique [76]. Ce faisceau de positons est alors guidé et accéléré respectivement par des champs magnétiques et électriques jusqu'à l'échantillon à analyser (Figure 27). L'accélérateur de positons lents du CEMHTI permet d'obtenir des positons mono-énergétiques allant de 0.1 à 25 keV ce qui correspond, d'après les formules d'implantation (2.3) et (2.4) exprimées au paragraphe 1.1.2, à des profondeurs d'implantation allant de la surface à $\sim 5\ \mu\text{m}$ dans le cas du SiC (cf. profil d'implantation Figure 21-b).

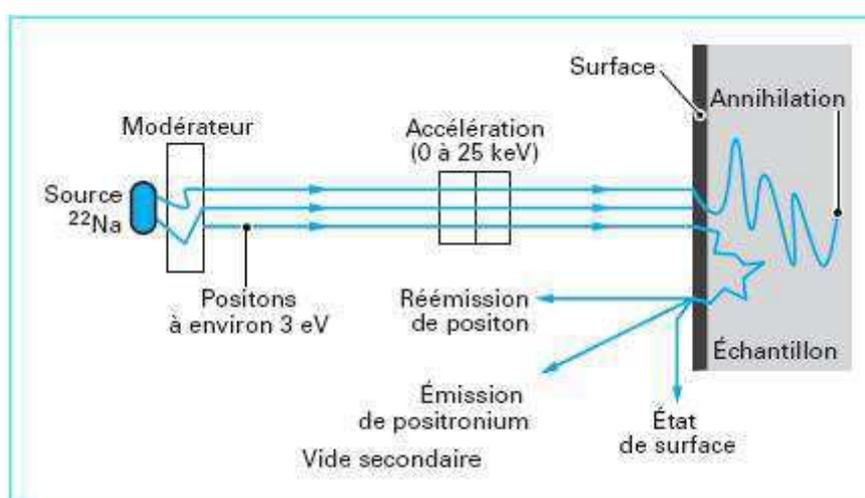


Figure 27 : Schéma de principe de fonctionnement du faisceau de positons lents du CEMHTI [75].

Un détecteur germanium de haute résolution détecte une partie des photons γ émis. Le spectre γ est enregistré sur une gamme d'énergies comprises entre environ 470 et 580 keV avec un temps de comptage permettant d'obtenir au moins 3×10^5 coups sous le pic de 511 keV pour avoir une statistique correcte. Un spectre mesuré correspond à une énergie incidente des positons. Pour chaque échantillon analysé, les spectres sont enregistrés de 0.5 à 25 keV avec un pas de 0.5 keV avec un ou deux allers-retours.

1.2.2. Traitement des spectres

Un exemple de spectre brut obtenu est représenté figure 28. Il est la somme du bruit de fond et de la convolution de la distribution en énergie des photons γ émis avec la fonction de résolution du détecteur. Le spectre est asymétrique du côté des faibles énergies car les différentes interactions possibles (effet photoélectrique, Compton) font que toutes les particules ne perdent pas la totalité

de leur énergie dans le détecteur. Un traitement du bruit de fond est effectué sur chaque spectre pour les épurer.

Le bruit de fond $BF(E)$ est estimé par la relation :

$$BF(E) = A + (B - A) \times \frac{F(E)}{F_{totale}} \quad (2.11)$$

Avec A, le bruit de fond à droite du pic d'annihilation ($E_r > 523$ keV), B, le bruit de fond à gauche du pic ($E < 504$ keV), $F(E)$ l'aire du spectre comprise entre l'énergie considérée E et l'énergie maximum mesurée dans le spectre E_r ($E_r = 523$ keV), F_{totale} est l'aire totale du spectre entre E_l (l'énergie minimum mesurée) et E_r .

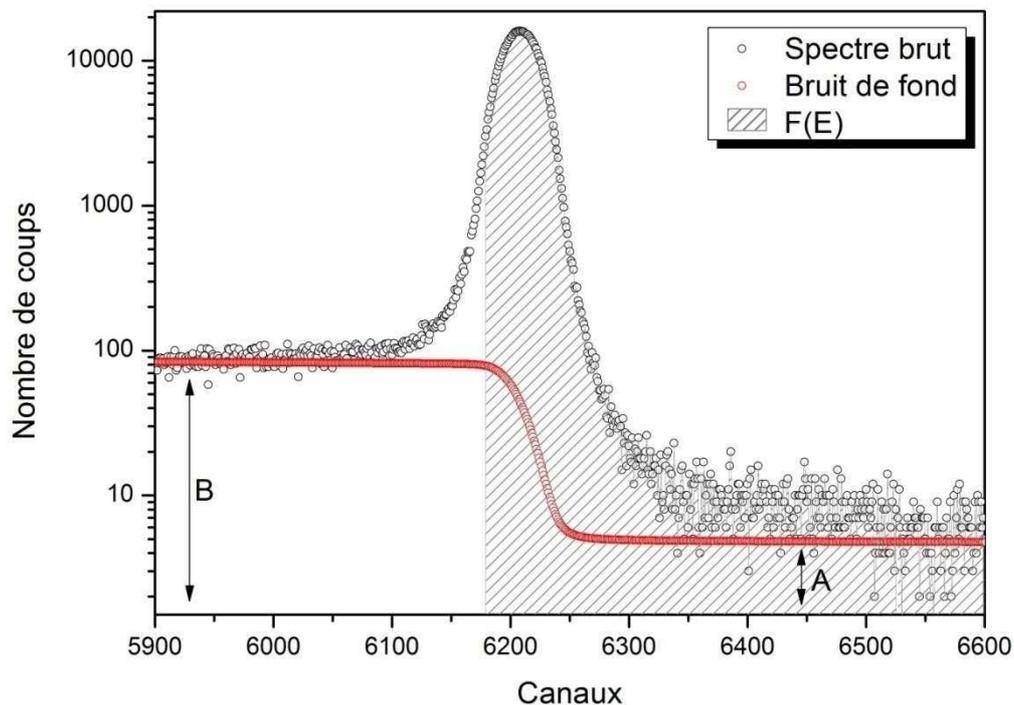


Figure 28 : Spectre Doppler brut obtenu avec des positons d'énergie incidente de 24 keV dans un échantillon de 6H-SiC vierge (en noir). La courbe rouge représente la fonction de bruit de fond (équation 2.11) qui doit être retirée du spectre pour pouvoir l'exploiter.

Le spectre, après soustraction du bruit de fond, est tracé figure 29-a. La distribution des moments des paires e^+e^- est obtenue après normalisation par rapport à l'aire totale de la raie à 511 keV. La forme de cette distribution dépend des caractéristiques d'annihilation des positons dans le milieu. Si un positon s'annihile avec un électron de valence, c'est-à-dire un électron ayant un faible moment cinétique, alors la quantité de mouvement de la paire e^+e^- sera faible et donc le décalage en énergie ΔE du photon γ détecté le sera aussi. Ainsi, le photon détecté aura une énergie proche de 511 keV et participera à l'augmentation de la hauteur du pic. Par contre, si un positon s'annihile avec un électron de cœur qui a un fort moment cinétique, alors le décalage en énergie du photon détecté ΔE sera plus important et contribuera à l'élargissement de la raie à 511 keV. Ainsi, il est possible de définir des domaines d'énergie dans le spectre de la raie à 511 keV qui correspondent à l'annihilation avec des électrons de cœur ou avec des électrons de valence. Ces fenêtres en énergie sont définies entre 510.27 et 511.73 keV pour l'annihilation avec des électrons de faible moment et entre 504.02

et 508.3 keV (511- ΔE , W1 sur la figure 29-a) d'une part et 513.7 et 517.98 keV (511- ΔE , W2 sur la figure 29-a) d'autre part pour l'annihilation avec des électrons de fort moment (Tableau I). **La fraction d'annihilation qui a lieu avec des électrons de faible moment est appelée S (« Shape ») et celle qui a lieu avec les électrons de fort moment est appelée W (« Wing »).** S est calculée en divisant l'intégrale du nombre de coups dans le domaine central défini tableau VII (Figure 29-a) par l'intégrale du nombre de coups sous le pic. W est l'intégrale du nombre de coups dans les zones latérales de la raie divisée par le nombre de coups total sous le pic.

	BdF gauche	BdF droit	S	W
Fenêtres en énergie (keV)	[-24.5 ; -12.24]	[12.24 ; 24.5]	[-0.73 ; 0.73]	[-6.98 ; -2.70]U[2.70 ; 6.98]

Tableau VII : Fenêtres en énergie sur lesquelles sont calculées les bruits de fond (BdF) droit et gauche et les fractions d'annihilation avec des électrons de faible moment S et des électrons de fort moment W.

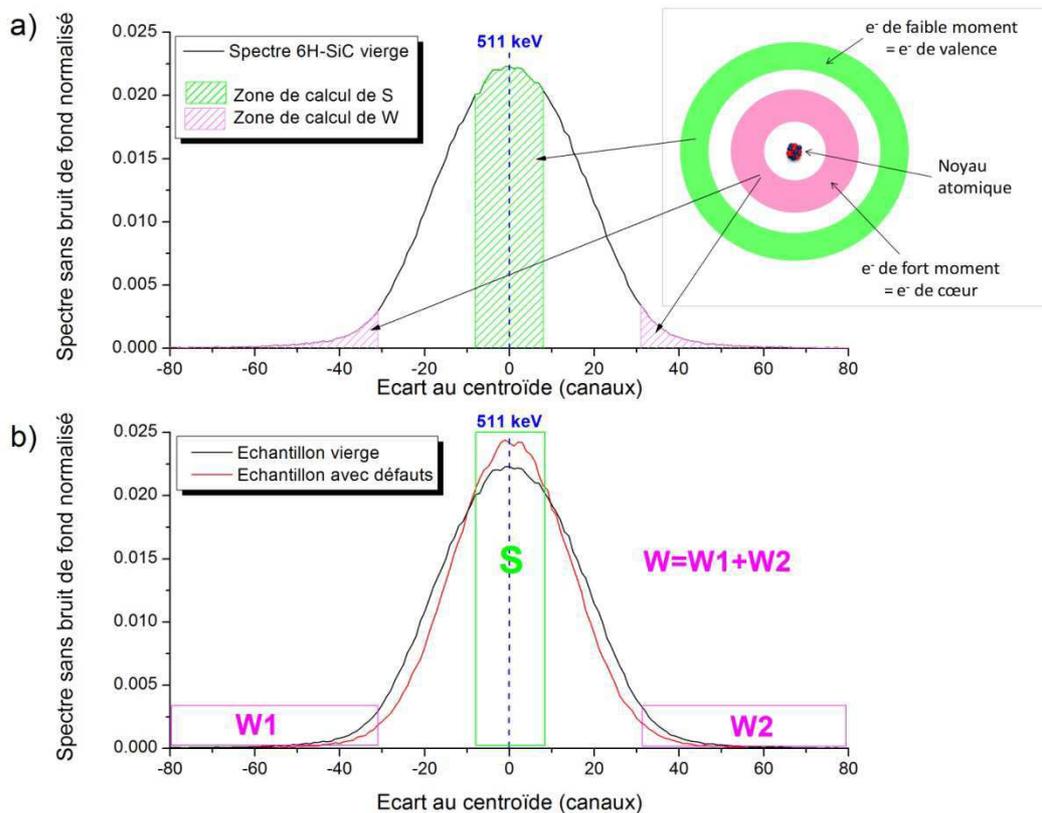


Figure 29 : a) Spectre Doppler d'un échantillon vierge de 6H-SiC ($E=24$ keV) après soustraction du bruit de fond et définition des zones de calcul des fractions d'annihilation avec des électrons de faible moment (S) et des électrons de fort moment (W). b) Différence de forme entre un spectre obtenu pour un échantillon vierge de 6H-SiC ($E=24$ keV), (courbe noire) et un échantillon contenant des défauts lacunaires générés par irradiation (courbe rouge).

1.2.3. Identification des défauts

La mesure d'un spectre Doppler réalisée sur une épitaxie de 6H-SiC considéré comme sans défaut [55] donne le résultat présenté figure 29-b (courbe noire) après soustraction du bruit de fond. Sont extraites les valeurs des fractions S et W typiques de l'annihilation des positons dans ces conditions. Ces valeurs sont $S_L=0.3932$ et $W_L=0.0565$ (calculées sur les fenêtres d'énergie définies précédemment), l'indice L signifiant « lattice ». La même mesure, réalisée sur un échantillon de 6H-

SiC dans lequel des défauts ont été générés, donne le spectre tracé figure 29-b (courbe rouge). Ce dernier spectre est plus fin à cause du phénomène de piégeage dans les défauts de type lacunaires. En effet, en l'absence de piégeage, les positons ont une certaine probabilité de s'annihiler avec les électrons de cœur et les électrons de valence du cristal. Dans le cas d'un cristal contenant des défauts, les positons seront piégés dans les défauts de type lacunaire (Figure 30). Dans ces pièges, le positon est localisé. Sa proximité avec la distribution des électrons périphériques diminue la probabilité qu'il s'annihile avec un électron de cœur et augmente celle de s'annihiler avec un électron de valence. **Par conséquent, en présence de défauts lacunaires, le paramètre S augmente et le paramètre W diminue.** Plus les défauts seront de taille importante et moins les positons auront de chance de s'annihiler avec des électrons de cœur. Cela implique que W diminue (en général, voir plus bas) et S augmente avec la taille des défauts.

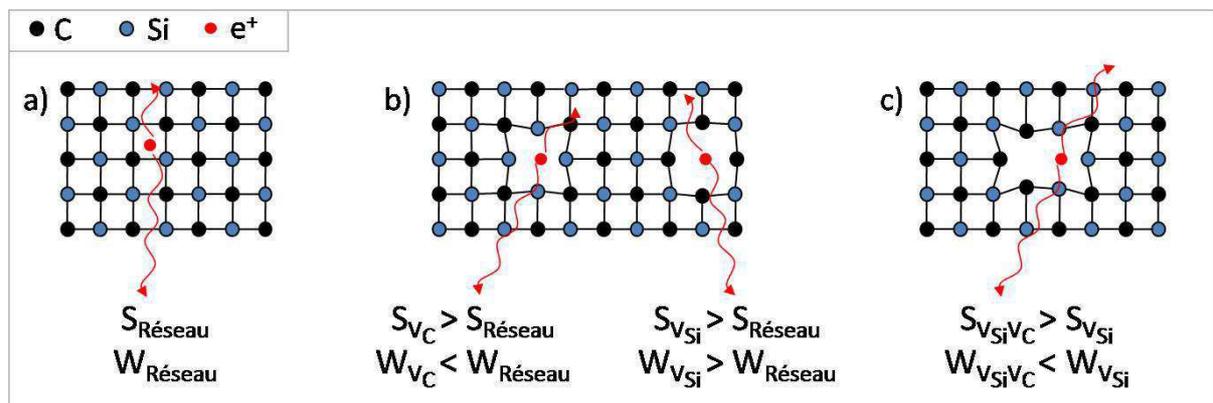


Figure 30 : Comparaison des caractéristiques d'annihilation S et W obtenues dans le cas du cristal sans défauts (a), d'un cristal contenant des monolacunes V_{Si} et V_{C} (b) et des bilacunes $V_{\text{Si}V_{\text{C}}}$ (c). S augmente avec le volume libre du défaut tandis que W diminue en général mais cela dépend de l'environnement chimique de l'annihilation (voir texte).

Le paramètre W correspondant de façon prépondérante à la fraction d'annihilation avec les électrons de cœur, est caractéristique de l'environnement chimique des annihilations. Le SiC étant un cristal biatomique, une monolacune de carbone (V_{C}) ne sera pas équivalente à une monolacune de silicium (V_{Si}). L'environnement chimique de la première sera composé de quatre atomes de Si contre quatre C pour la seconde. La valeur des moments des électrons de cœur étant définie par la nature du noyau (Figure 31), le W trouvé pour une V_{C} sera différent du W pour une V_{Si} tel que $W_{V_{\text{Si}}} > W_{V_{\text{C}}}$ (Figure 30).

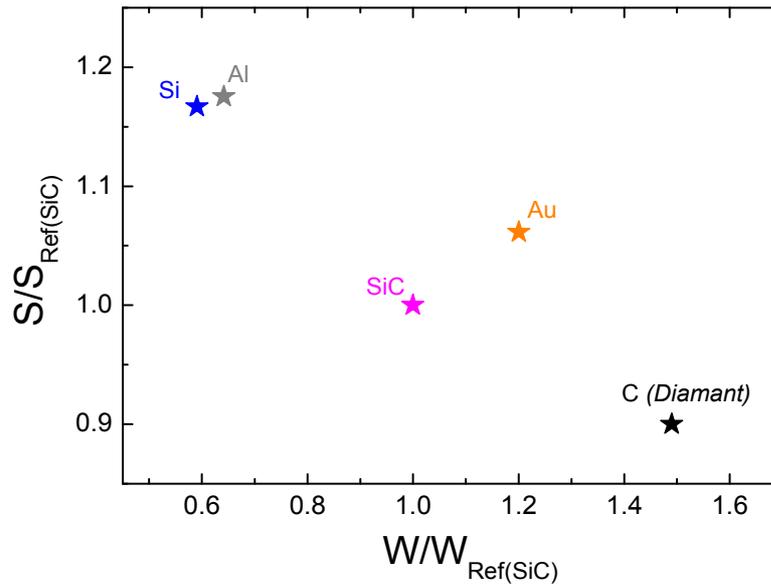


Figure 31 : Caractéristiques d'annihilation de différents matériaux normalisées par rapport aux caractéristiques d'annihilation dans le réseau du 6H-SiC (S_{Ref} , W_{Ref}).

Il est à noter que les deux zones dans lesquelles sont calculées W_1 et W_2 (Figure 29-b) sont affectées par le bruit de fond ce qui réduit de façon importante les informations qui peuvent être extraites des ailes du spectre. L'application de la technique de mesure d'élargissement Doppler en coïncidence (c.-à-d. avec deux détecteurs enregistrant simultanément les deux photons issus de l'annihilation du positon ce qui permet de discriminer les photons parasites) permet de réduire le bruit de fond de plusieurs décades (~100) et de caractériser plus précisément l'environnement chimique d'annihilation et donc les défauts.

Les couples (S, W) sont caractéristiques de l'état d'annihilation des positons et doivent permettre d'identifier les défauts présents dans un cristal de SiC. Cependant, les couples (S, W) mesurés dans un échantillon sont en fait la somme des (S, W) des différents états d'annihilation des positons pondérée par les fractions d'annihilation respectives. Les valeurs S et W peuvent être exprimées comme :

$$S = (1 - \sum_{i=1}^k f_i) S_L + \sum_{i=1}^k f_i S_i \quad (2.12)$$

$$W = (1 - \sum_{i=1}^k f_i) W_L + \sum_{i=1}^k f_i W_i \quad (2.13)$$

avec (S_L, W_L) les caractéristiques d'annihilation des positons à l'état délocalisé dans le réseau parfait (=Lattice); i , les différents états d'annihilation localisés; (S_i, W_i) , les caractéristiques d'annihilation dans ces différents états; f_i , les fractions de positons annihilés dans ces états; k , le nombre d'états d'annihilation localisés. Un exemple pratique avec un matériau fictif et contenant deux types de défauts, D_1 et D_2 , est présenté figure 32. Les valeurs des couples (S_d, W_d) correspondant à un état d'annihilation peuvent être déterminées si tous les positons s'annihilent dans cet état ou dans cet état plus un autre déjà connu.

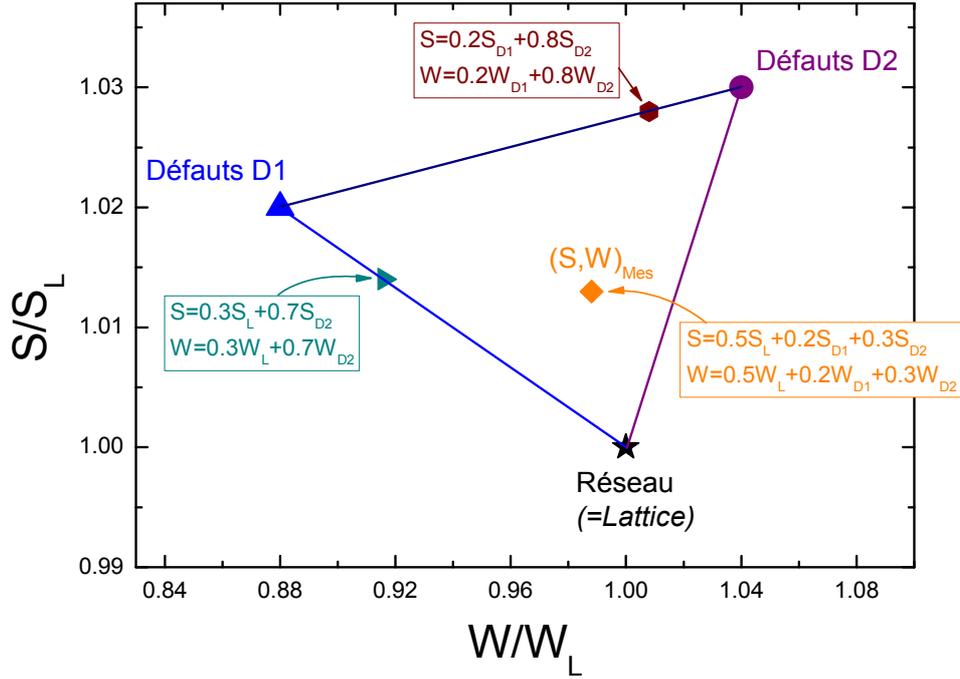


Figure 32 : Fraction d'annihilation avec des électrons de faible moment (S/S_L) en fonction de la fraction d'annihilation avec des électrons de fort moment (W/W_L) pour un matériau fictif et deux états d'annihilation identifiés comme étant les défauts D1 et D2 avec leurs caractéristiques d'annihilation respectives (S_{D1} , W_{D1}) et (S_{D2} , W_{D2}). Le losange orange, le triangle cyan et l'hexagone bordeaux sont des points de mesure dont les caractéristiques d'annihilation (S , W) sont un mélange d'état d'annihilation tel que définie dans les équations (2.12) et (2.13).

Les défauts lacunaires ne sont pas les seuls défauts à pouvoir être détectés par les positons. En effet, le cristal étudié peut aussi comporter des nano-précipités. Ceux-ci ayant des caractéristiques chimiques différentes de la matrice, les positons peuvent y être également sensibles (Figure 31). Les nano-précipités peuvent être constitués par des impuretés mais aussi par des atomes du réseau déplacés par irradiation et/ou par des recuits.

Les positons peuvent détecter un précipité dans le cristal s'ils peuvent être piégés dans celui-ci. Il faut donc que l'affinité des positons pour le précipité soit supérieure à leur affinité pour la matrice. Cette notion d'affinité correspond à un potentiel attractif du précipité. L'affinité A_+ du positon avec un élément donné se calcule par la relation suivante :

$$A_+ = \mu_- + \mu_+ \quad (2.14)$$

où μ_+ et μ_- représentent respectivement les potentiels chimiques du positon et de l'électron dans la matrice [77].

Le positon sera piégé par un précipité sphérique si la différence ΔA_+ entre l'affinité de la matrice et l'affinité du précipité est positive et le rayon du précipité excède un rayon critique r_c donné par :

$$r_c = \frac{0,31}{(\Delta A_+)^{1/2}} \quad (2.15)$$

ΔA_+ est en eV et r_c en nm [78].

Le calcul des affinités n'est pas aisé car il nécessite une bonne modélisation des potentiels chimiques des électrons et des positons qui dépendent notamment de la relaxation du réseau

cristallin du fait de la présence de défauts mais aussi de la présence du positon. Par conséquent, plusieurs valeurs d'affinité sont reportées dans la littérature pour le 6H-SiC. Le tableau ci-dessous indique quelques-unes de ces valeurs pour le 6H-SiC, le Si et le C sous forme de diamant ou de graphite.

Matériaux	6H-SiC	Si	C (diamant)	C (graphite)
Affinités	-5.91 eV [79] -4.2 eV [80]	-6.95 eV [77, 81, 82]	-3.02 eV [83]	-8.3 ou -9 eV [78]

Tableau VIII: Exemple d'affinités calculées pour le 6H-SiC, le Si et le C sous forme de diamant ou de graphite, trouvées dans la littérature.

L'application des formules ci-dessus au cas d'un précipité de Si dans le 6H-SiC, donne $\Delta A_+ = 1.04$ eV, en prenant une affinité de -5.91 eV (cas le plus défavorable), ce qui correspond à un rayon critique de 303 pm. En considérant que le rayon atomique du Si est de 110 pm, il s'avère que **5 ou 6 atomes de Si** sont nécessaires pour que le précipité de Si soit piégeant pour les positons. Le piégeage des positons par un précipité de C sous forme de diamant, dans le 6H-SiC, est impossible car ΔA_+ est alors négatif. Par contre, dans le cas d'un précipité de C sous forme de graphite alors $\Delta A_+ = 2.39$ eV ce qui donne $r_c = 200$ pm. En considérant que le rayon atomique du C est de 123 pm, alors il faut un précipité de 3 atomes de C pour sous forme de graphite pour piéger les positons. Il est difficile de dire que trois atomes de C forment un précipité de graphite ou de diamant, par conséquent, il n'est pas possible de conclure sur la possible détection de précipités de C dans le SiC.

1.2.4. Profil des défauts en fonction de la profondeur

L'accélérateur de positons lents permet de faire varier l'énergie des positons et donc de sonder le SiC jusqu'à environ 5 μm de profondeur. Les variations des fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie des positons peuvent ainsi être mesurées. Celles-ci sont représentées figure 33 avec la courbe S(W) pour l'échantillon référence vierge de 6H-SiC type n appelé IIRef2 (en noir) et un échantillon implanté avec des ions He de 50 keV (en rouge) à une profondeur moyenne d'implantation d'environ 300 μm . Les courbes S(E) et W(E) relatives à l'échantillon vierge peuvent être divisées en deux zones : la première zone s'étend de 2 à 19 keV et la deuxième de 20 à 25 keV. Pour $E > 19$ keV, S et W sont constants indiquant que l'ensemble des positons s'annihile dans le réseau cristallin. Pour $E < 19$ keV, S et W décroissent lentement en fonction de l'énergie à cause de la diffusion vers la surface. En effet dans le cas d'un cristal sans défaut, la longueur de diffusion des positons est grande (typiquement 200 nm dans le 6H-SiC [55]) et permet à aux positons de faible énergie (profondeur d'implantation \sim longueur de diffusion) de diffuser vers la surface et de s'annihiler dans les états de surface et notamment de former du positronium. Dans le SiC dopé type n les états d'annihilation de surface sont, en général, caractérisés par un S et W élevés.

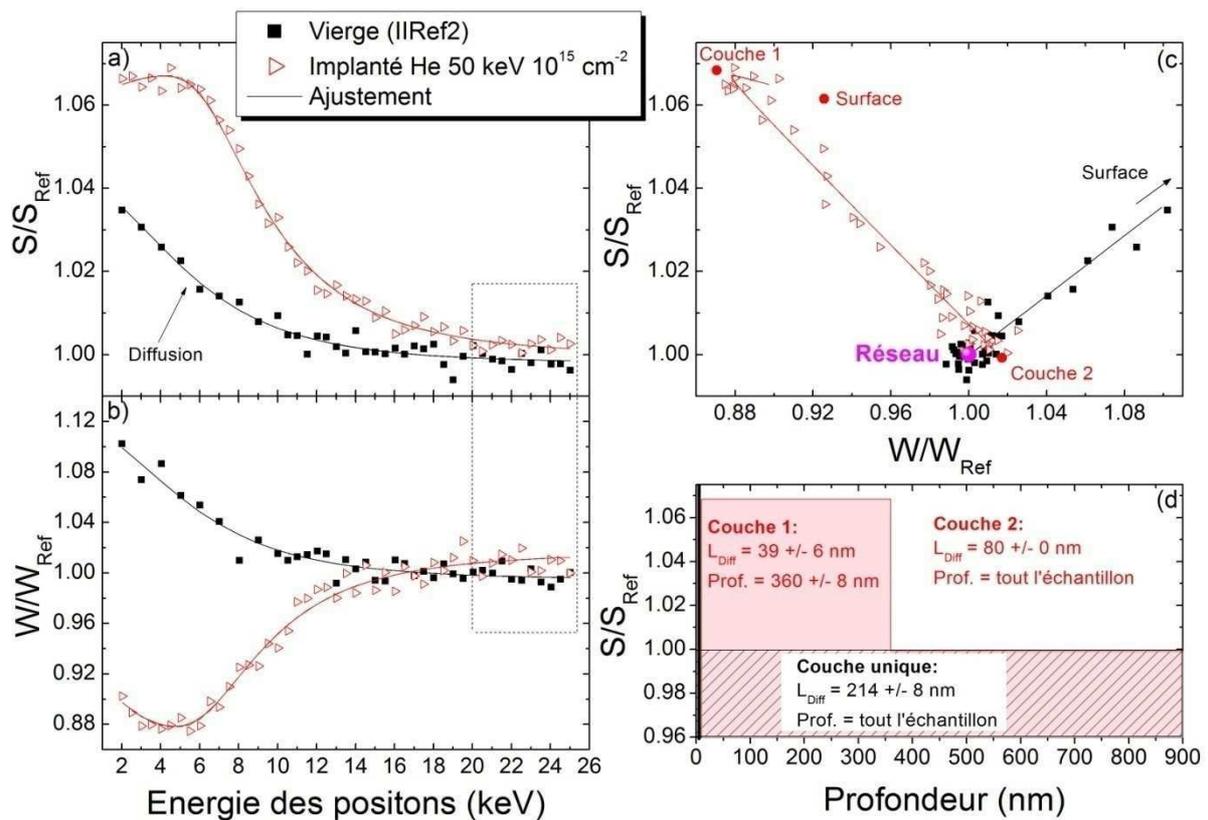


Figure 33: Résultats des mesures Doppler réalisées sur l'échantillon référence vierge IIRef2 et un échantillon de 6H-SiC implanté avec des ions He d'énergie 50 keV à une fluence de 10^{15} cm^{-2} . Fractions normalisées d'annihilation avec des électrons de faible moment S/S_{Ref} (a) et des électrons de fort moment W/W_{Ref} (b) en fonction de l'énergie des positons incidents. Fraction d'annihilation avec des électrons de faible moment en fonction de celle avec des électrons de fort moment (c). Représentation des couches ayant des caractéristiques d'annihilation homogènes trouvées par ajustement avec VEPFIT. Les résultats des ajustements sont représentés par les lignes sur les graphiques (a), (b) et (c) et les caractéristiques des couches par des points figure (c).

Les résultats de la figure 33 sont représentés en valeurs normalisées, S/S_{Ref} et W/W_{Ref} où S_{Ref} et W_{Ref} correspondent aux valeurs de S et W obtenues pour l'échantillon monocristallin IIRef2, considéré comme référence 6H-SiC de type n vierge, « sans défaut ». Pour cet échantillon (courbe noire figure 33), les S et W deviennent constant pour des énergies supérieures à 20 keV. Cela signifie que l'effet de la diffusion des positons dans le matériau vers la surface devient négligeable et donc que les S et W mesurés correspondent à ceux du réseau cristallin. Lors de chaque série de mesures, l'échantillon référence est mesuré et les valeurs de S et W au-delà de 20 keV sont relevées. Les résultats obtenus pour les autres échantillons passés dans la même série de mesure sont divisés par S_{Ref} et W_{Ref} . Ainsi, la référence normalisée est le point rose en (1 ; 1) sur le graphique $S(W)$ (Figure 33-c) et les mesures de toutes les séries sont donc comparables. Sauf indications contraires, tous les résultats des mesures Doppler de cette thèse sont donnés sous leur forme normalisée.

Les distributions d'implantation des positons s'étalant sur plusieurs μm , il n'est pas possible de faire un lien direct entre le profil de distribution de S (respectivement W) en énergie et le profil de S en profondeur. Pour obtenir cela, le logiciel Vepfit [84] est utilisé. Ce programme permet d'ajuster des courbes théoriques aux courbes expérimentales en modélisant le solide étudié comme une superposition de couches homogènes présentant des caractéristiques d'annihilation spécifiques. Il simule alors les courbes $S(E)$ et $W(E)$ que donneraient ces couches en tenant compte des profils

d'implantation des positons et de leur diffusion dans la matière. L'ajustement de ces courbes calculées à celles mesurées expérimentalement permet d'obtenir un profil en profondeur sous la forme de ces différentes couches pour lesquelles il donne leurs profondeurs, leurs épaisseurs, les valeurs de S et W et les longueurs effectives de diffusion L_+ des positons. Certains paramètres peuvent être fixés ou laissés libres, afin d'améliorer l'ajustement des données expérimentales, le mieux étant de les laisser libres. Il est à noter que la surface est une zone où l'annihilation des positons est particulière du fait, entre autre, de la formation importante de positronium. Le logiciel considère donc la surface comme un cas à part et ajuste les spectres suivant les relations suivantes :

$$S(E) = f_{surf}(E)S_{surf} + \sum_k f_k(E)S_k \quad (2.16)$$

$$W(E) = f_{surf}(E)W_{surf} + \sum_k f_k(E)W_k \quad (2.17)$$

Avec $f_k(E)$, la fraction de positons s'annihilant dans la couche k , $S_k(E)$ et $W_k(E)$, les caractéristiques d'annihilation dans la couche k , S_{surf} et W_{surf} , caractéristiques d'annihilation de surface et $f_{surf}(E)$, la fraction d'annihilation correspondante. Il est à noter que S_k et W_k peuvent représenter un ensemble d'états d'annihilation.

Un exemple de résultat obtenu avec VEPFIT est montré figure 33-d. On y voit que, dans le cas de l'échantillon IIRef2 (en noir) une couche unique permet de simuler $S(E)$ et $W(E)$ alors que dans le cas de d'échantillon implanté avec des ions He, deux couches sont nécessaires, la première correspondant à la zone endommagée qui s'étend jusqu'à 360 nm (~profondeur d'implantation).

A faible énergie, (<2 keV) les positons rétrodiffusent à la surface et génère des positroniums modifiant le spectre Doppler (Figure 34). De ce fait, les valeurs de S et W relatives aux énergies <2 keV sont retirées des spectres Doppler à traiter avec VEPFIT.

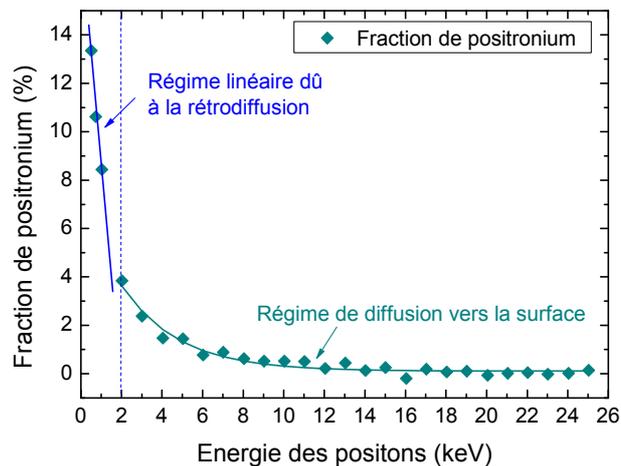


Figure 34: Fraction de positronium générée par les positons en fonction de leur énergie incidente.

Il est à noter que le logiciel VEPFIT a ses limites. En effet, son principe étant de simuler un matériau en le divisant en plusieurs couches ayant des caractéristiques d'annihilation homogènes, si l'endommagement du matériau est complexe (Figure 35), alors plusieurs couches seront nécessaires pour simuler le spectre. Or l'augmentation du nombre de couches (1) nécessite de fixer des paramètres pour que VEPFIT puisse fonctionner et donc induit des erreurs ; (2) multiplie les

possibilités pour des ajustements équivalents. Il faut donc considérer les profils en résultant, avec beaucoup de précautions et savoir en retenir les tendances qualitatives plutôt que des résultats quantitatifs.

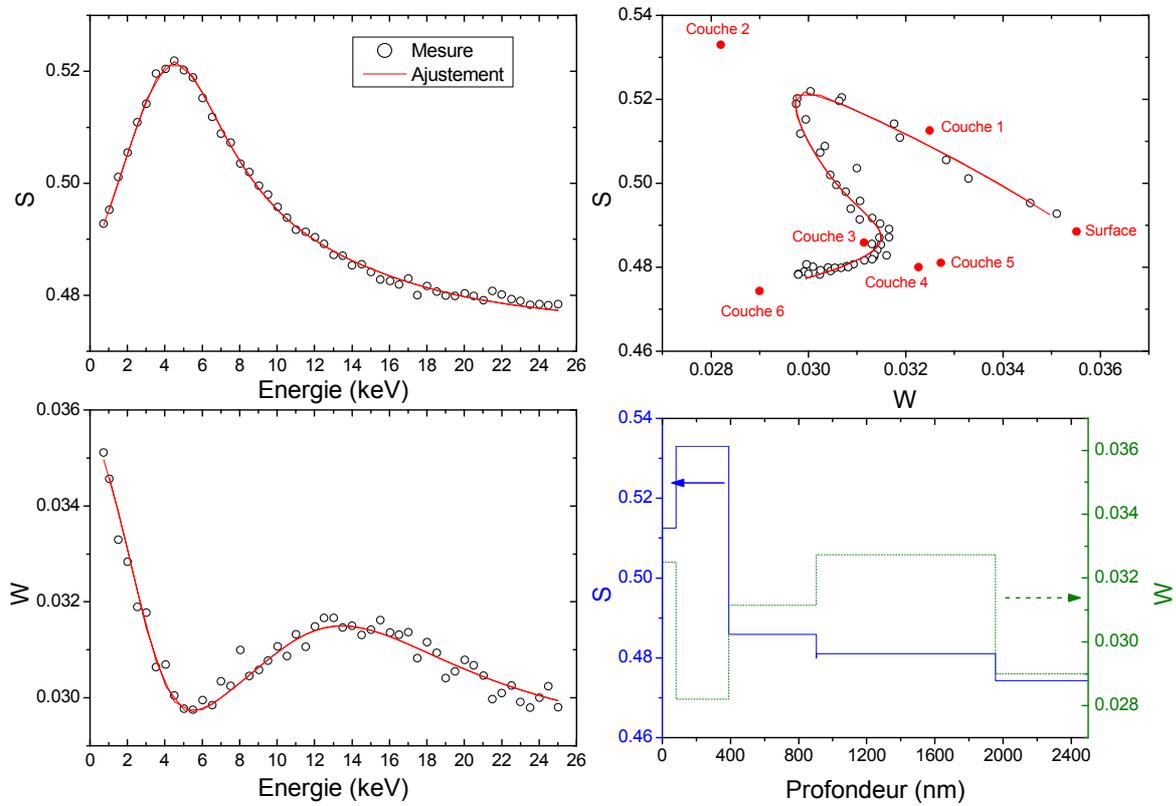


Figure 35: Exemple d'ajustement complexe réalisé avec VEPFIT. Echantillon de Si implanté avec des ions Si de 2 MeV et des ions He de 50 keV à 10^{16} cm^{-2} et recuit à 900 °C/1h/ N_2 [85].

1.3.Spectroscopie de temps vie

1.3.1. Principe du dispositif

Le principe de la spectroscopie de temps de vie des positons consiste à déterminer le temps écoulé entre le moment où les positons entrent dans le matériau et le moment où ils se sont annihilés. A chaque nature de défaut correspond un temps de vie des positons τ_d . Le temps de vie caractéristique le plus court dans un matériau est le temps de vie du positon dans le réseau parfait τ_L . Le nombre de positons présents dans l'état délocalisé du réseau à un instant t pour un tel cristal est :

$$n_L(t) = n_0 e^{-\frac{t}{\tau_L}} \quad (2.18)$$

avec n_0 , le nombre de positons présent dans le cristal à $t=0$. Dès qu'il existe un phénomène de piégeage, le temps de vie moyen des positons augmente. Plus le défaut lacunaire est gros et plus le temps vie est grand. Ainsi, dans un échantillon comprenant un nombre i d'états d'annihilation, le nombre de positons à l'instant t sera :

$$n(t) = \sum_{k=1}^i n_k(t) = n_0 \sum_{k=1}^i I_k e^{-\frac{t}{\tau_k}} \quad (2.19)$$

$$\text{avec } \sum_{k=1}^i I_k = 1$$

où I_k est l'intensité de la composante k et τ_k le temps de vie associé à l'état d'annihilation k . Le temps de vie moyen des positons dans l'échantillon sera donc :

$$\bar{\tau} = \sum_{k=1}^i I_k \tau_k \quad (2.20)$$

Pour mesurer le temps de vie, deux techniques existent. Elles diffèrent par la façon de déterminer l'instant d'entrée des positons dans la matière.

La plus courante est la spectroscopie conventionnelle utilisant une source de ^{22}Na pour laquelle la désintégration radioactive générant les positons crée simultanément un photon γ de 1,28 MeV. Cette source est placée en sandwich entre deux échantillons identiques. Ce montage est installé entre deux détecteurs montés en coïncidence. Lorsqu'un des détecteurs enregistre ce rayonnement à 1,28 MeV, cela déclenche le comptage du temps de vie des positons. Le comptage s'arrête quand un des deux photons γ d'annihilation à 511 keV est détecté.

La seconde n'utilise pas l'émission simultanée du γ de 1,28 MeV lors de l'émission de positon. C'est le cas du système PLEPS (Pulsed Low Energy Positron beam System) utilisé pour réaliser les mesures de temps de vie reportées dans ce mémoire. Ce système est installé depuis 2007 sur la ligne de faisceau à haut flux de positons NEPOMUC du réacteur nucléaire de recherche FRMII à Munich en Allemagne. Son principe est de convertir un faisceau continu de positons en pulses temporellement les plus fins possible [86, 87]. Cela est réalisé par une succession de modules électromagnétiques hachant en paquets de positons le faisceau initial et compressant temporellement ces paquets pour former les pulses (Figure 36). Dans cette technique, le point de départ du comptage du temps de vie est le moment où le pulse de positons est envoyé dans l'enceinte d'analyse.

Contrairement à la spectroscopie conventionnelle qui fonctionne avec des positons ayant une distribution en énergie allant jusqu'à 541 keV (soit une profondeur sondée $\sim 300 \mu\text{m}$), ce système permet d'avoir des positons avec des énergies variant de 0.5 à 22 keV. Cela permet donc d'analyser des échantillons en fonction de la profondeur sur les premiers μm . Ce système a une résolution totale (pulse + détecteur) en temps d'environ 240 ps avec un rapport signal/bruit de l'ordre 6×10^3 et un taux de comptage d'environ $1.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ [70].

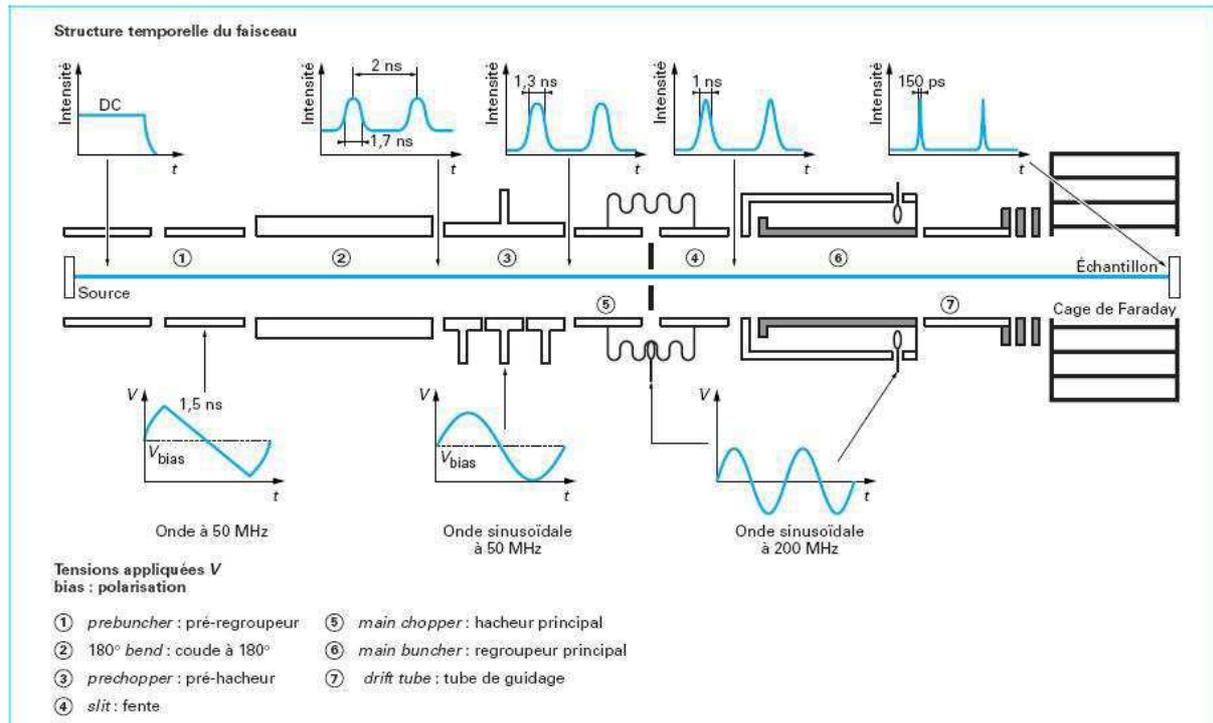


Figure 36: Schéma du dispositif permettant de transformer un faisceau de positons continu en plusieurs pulses de 150 ps.

1.3.2. Traitement des spectres

Le résultat d'une mesure réalisée sur un échantillon référence de 6H-SiC vierge (épitaxie) est présenté figure 37. Ce spectre de temps de vie N correspond à la somme du bruit de fond (BdF) et du produit de convolution de la probabilité p qu'un positon s'annihile à l'instant t , avec la fonction de résolution du spectromètre $R(t)$. Le nombre de coups N_j associé au canal j est donc :

$$N_j = BdF + \int_{t_j - \frac{\Delta t}{2}}^{t_j + \frac{\Delta t}{2}} R(t - t_j) p(t) dt \quad (2.21)$$

Avec Δt le temps correspondant à la largeur d'un canal.

La probabilité pour qu'un positon s'annihile à l'instant t équivaut à la variation du nombre total de positons dans le solide et dépendant des i différents états d'annihilation présents soit :

$$p(t) = -\frac{dn(t)}{n_0 dt} = \sum_{k=1}^{k=i} \frac{I_k}{\tau_k} e^{-\frac{t}{\tau_k}} \quad (2.22)$$

Par conséquent, pour accéder aux temps de vie, il faut traiter le spectre brut en lui soustrayant le bruit de fond et en déconvoluant par la fonction de résolution de l'appareil. Le spectre résultant ne

sera plus qu'une combinaison d'exponentielles décroissantes relatives à chaque état d'annihilation (τ_k, I_k).

Il est à noter que les composantes de temps de vie τ_k ne sont pas forcément équivalentes aux temps de vie caractéristiques des défauts τ_d . Par exemple, dans le cas de la présence de deux états d'annihilation dans un échantillon (réseau+défaut lacunaire), le temps de vie des positons dans le réseau diminue en fonction de la concentration du défaut (voir le modèle à un piège section 1.4.1). De même, les intensités I_k ne sont pas équivalentes aux fractions d'annihilation f_d . Les deux valeurs sont reliées par les formules développées dans la section 1.4.

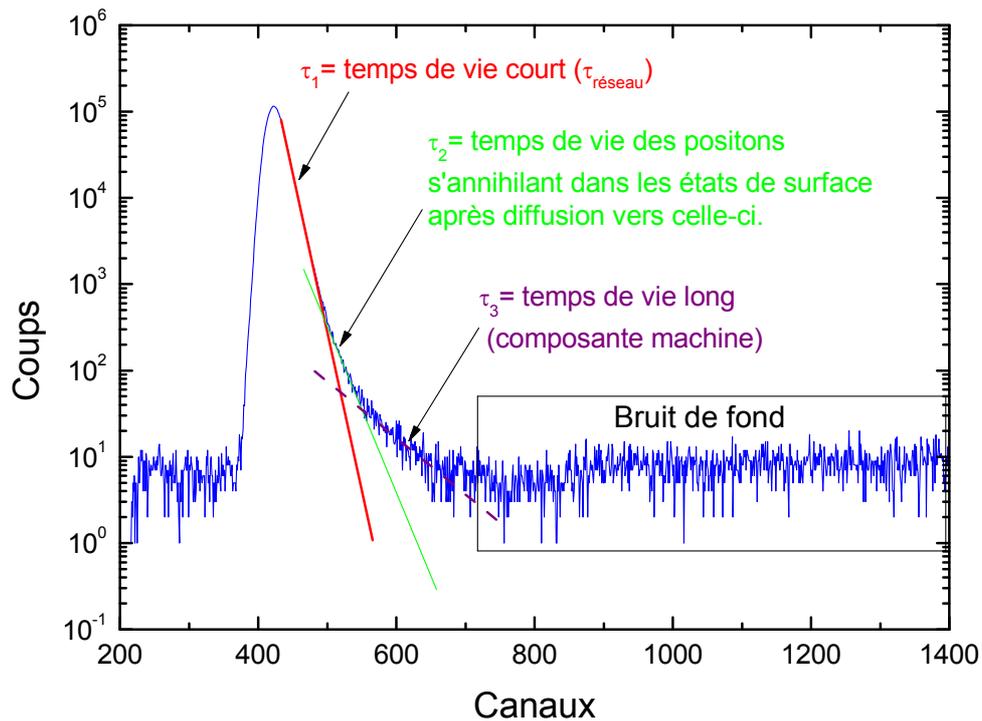


Figure 37: Spectre de temps de vie brut relatif à un échantillon de 6H-SiC vierge, obtenu pour des positons de 18 keV. (1 canal=12.5 ps)

Le traitement des spectres est réalisé numériquement. La première étape est de trouver une combinaison linéaire de gaussiennes qui approxime au mieux la fonction de résolution de l'appareil. Ensuite, les paramètres de ces gaussiennes sont insérés dans l'entête des fichiers des spectres qui sont traités avec le programme POSWIN développé par Kirkegaard et al. [88, 89]. Dans ce programme, l'utilisateur définit le niveau du bruit de fond et le logiciel déconvolue et extrait les différentes composantes temporelles en fonction de certains critères entrés par l'utilisateur. Comme le logiciel VEPFIT, POSWIN est un outil mathématique qu'il faut beaucoup pratiquer pour traiter les spectres correctement. En effet, le traitement comporte des points stratégiques tels que la définition du bruit de fond, la fonction de résolution et les zones d'intérêts, qui peuvent aboutir à des résultats erronés. D'autre part, l'endommagement de l'échantillon analysé peut également rendre la décomposition difficile notamment à cause de la longueur de diffusion des positons qui varie et influe sur leurs temps de vie. Les différentes difficultés pour le traitement des spectres sont détaillées en annexe 2.

1.3.3. Informations extraites et connaissances actuelles

Les mesures de temps de vie réalisées dans les années passées dans le SiC ont permis de déterminer des temps de vie caractéristiques de quelques défauts. Comme le temps de vie dépend entre autre du volume libre du défaut, il est parfois difficile de différencier deux défauts de même volume mais de natures différentes, leur temps de vie pouvant être très proches (Tableau IX). Il est de ce fait souvent nécessaire de combiner les mesures de temps de vie par des mesures d'élargissement Doppler simple ou en coïncidence pour différencier les défauts.

Etat d'annihilation du e ⁺	Temps de vie caractéristique (ps)
Réseau	140 ^e [55]-141 ^t [79]
V _C	150-153 ^t [79]
V _{Si}	176-178 ^e [41, 59] ; 183 ^e [42]; 192-194 ^e [90]
V _C C _{Si}	177 ^e [41]; 190
V _{Si} V _C	214 ^t [79] ; 225 ^e [55]
V _{Si} V _{Si}	196 ^t [79]
V _{Si} -N	194 ^t [79]
V _C V _C	161 ^t [79]
2*(V _{Si} V _C)	254 ^t *[90] -257 ^e [55]
3*(V _{Si} V _C)	280 ^e [55] -286 ^t * [90]
Amas lacunaires	360-460 ^e [91]

Tableau IX: Temps de vie caractéristiques des positons dans le réseau de 6H-SiC et dans divers défauts lacunaires reportés dans la littérature. ^e=évaluation expérimentale, ^t= évaluation théorique, *=évaluation pour le 3C-SiC.

Il a été vu section 1.1.3 que la charge des défauts avait une grande importance dans le phénomène de piégeage des positons. La charge peut également impacter le temps de vie des positons dans les défauts. Le temps de vie d'un positon dans une lacune peut ainsi diminuer de 5 à 10 % si la lacune est chargée négativement. Dans l'arséniure de gallium (GaAs) le temps de vie relatif à la lacune neutre V_{As}⁰ est de 295 ps contre 257 ps pour la V_{As}⁻ (-12 %) et dans le silicium, le temps de vie relatif au piégeage dans (V_{Si}-P)⁰ est de 268 ps contre 250 ps pour (V_{Si}-P)⁻ (-7 %) [92-94]. Les caractéristiques d'annihilation correspondantes évoluent également comme le montre la figure 38.

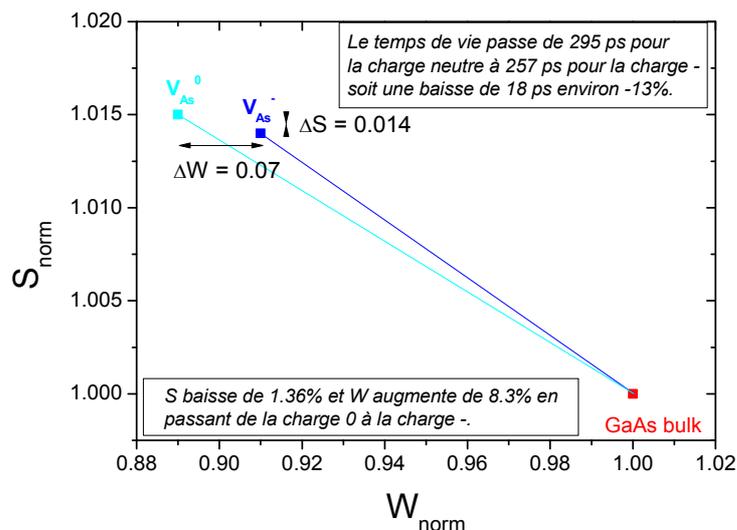


Figure 38: Effet de la charge sur les caractéristiques d'annihilation des positons dans la monolacune d'arsenic V_{As} dans le GaAs. La charge négative fait diminuer S de 0.014 et augmenter W de 0.07.

1.4. Modèle de piégeage

L'interprétation des mesures faites par PAS nécessite l'utilisation de modèles de piégeage car ils permettent de faire le lien entre les différentes grandeurs mesurées. Notamment, ils relient les temps de vie mesurés aux paramètres S et W obtenus en Doppler. Cependant, ces modèles peuvent vite devenir compliqués et leur utilisation difficile quand la nature des défauts mis en jeu est mal connue. Les deux modèles présentés ici seront utilisés dans l'interprétation des résultats des chapitres suivants.

1.4.1. Modèle à un piège profond

Considérons l'analyse d'un échantillon comprenant 2 états d'annihilations : un état délocalisé, le réseau, et un état localisé, un piège profond (défaut V). Cette situation est représentée par le schéma ci-après (Figure 39).

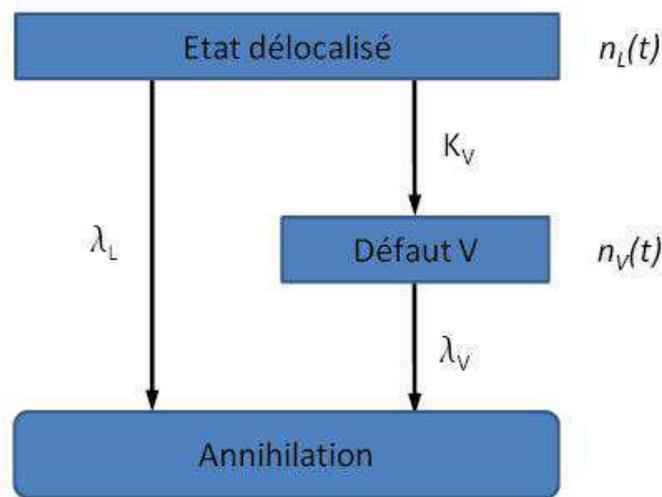


Figure 39: Schéma de principe du modèle à un piège profond.

La quantité de positons présents dans l'échantillon n varie avec le temps en fonction des taux d'annihilation dans le réseau, λ_L et dans le défaut V, λ_V . La variation du nombre de positons dans les états d'annihilation décrit le système :

$$\begin{cases} \frac{dn_L(t)}{dt} + (\lambda_L + K_V)n_L(t) = 0 \\ \frac{dn_V(t)}{dt} + \lambda_V n_V(t) = K_V n_L(t) \end{cases} \quad (2.23)$$

Avec comme conditions initiales :

$$\begin{cases} n_L(t = 0) = n_0 \\ n_V(t = 0) = 0 \end{cases} \quad (2.24)$$

La résolution du système donne :

$$\begin{cases} n_L(t) = n_0 e^{-(\lambda_L + K_V)t} \\ n_V(t) = n_0 \frac{K_V}{\lambda_L - \lambda_V + K_V} (e^{-\lambda_V t} - e^{-(\lambda_L + K_V)t}) \end{cases} \quad (2.25)$$

Comme $n(t) = n_L(t) + n_V(t)$ la population totale de positons peut s'écrire :

$$n(t) = n_0 \sum_i I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad \text{soit ici } n(t) = n_0 \left(I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \quad (2.26)$$

Avec τ_1 et τ_2 les composantes du spectre de temps vie et I_1 et I_2 leurs intensités respectives (voir section 1.3.2) telles que :

$$\begin{cases} \tau_1 = \frac{1}{\lambda_L + K_V} \\ \tau_2 = \frac{1}{\lambda_V} = \tau_V \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} I_1 = \frac{\lambda_L - \lambda_V}{\lambda_L - \lambda_V + K_V} \\ I_2 = \frac{K_V}{\lambda_L - \lambda_V + K_V} \end{cases} \quad (2.27)$$

Le temps de vie moyen a donc pour expression :

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} t \times \left(-\frac{dn(t)}{dt} \right) dt = \sum_{i=1}^2 I_i \tau_i = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 \quad (2.28)$$

En développant $n(t)$ et en faisant apparaître les temps vie des deux états d'annihilation τ_L et τ_V , on obtient :

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\lambda_L} \int_0^{\infty} t \times \left(-\lambda_L \frac{dn_L(t)}{dt} \right) dt + \frac{1}{\lambda_V} \int_0^{\infty} t \times \left(-\lambda_V \frac{dn_V(t)}{dt} \right) dt \quad (2.29)$$

Soit

$$\bar{\tau} = f_L \tau_L + f_V \tau_V \quad (2.30)$$

Avec f_L et f_V les fractions des positons s'annihilant respectivement dans le réseau, L (=lattice) et dans le défaut lacunaire, V (=vacancy), telles que :

$$\begin{cases} f_L = \int_0^{\infty} t \times \left(-\lambda_L \frac{dn_L(t)}{dt} \right) dt \\ f_V = \int_0^{\infty} t \times \left(-\lambda_V \frac{dn_V(t)}{dt} \right) dt \end{cases} \quad \begin{cases} f_L = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + K_V} \\ f_V = \frac{K_V}{\lambda_L + K_V} \end{cases} \quad (2.31)$$

Ces fractions sont les mêmes que celles extraites des mesures d'élargissement Doppler (voir sections 1.2.3 et 1.2.4) qui permettent de décomposer les résultats S et W en :

$$\begin{cases} S = f_L S_L + f_V S_V \\ W = f_L W_L + f_V W_V \end{cases} \quad (2.32)$$

Avec ces formules, le taux de piégeage défini précédemment (éq. 2.7, p.48) peut être exprimé en fonction des temps de vie caractéristiques des états d'annihilation et du temps de vie moyen :

$$K_V = \mu_V C_V = \lambda_L \frac{\bar{\tau} - \tau_L}{\tau_V - \bar{\tau}} \quad (2.33)$$

Et S peut s'exprimer en fonction de la concentration C_V de défauts présents dans l'échantillon :

$$S = \frac{1/\tau_L}{(1/\tau_L + \mu_V C_V)} \times (S_L - S_V) + S_V \quad (2.34)$$

Il sera donc possible de déterminer leur concentration comme le montre la figure 40 pour l'exemple de la bilacune $V_{Si}V_C$ dans le 6H-SiC, sous réserve de connaître le coefficient de piégeage du défaut, d'être au-dessus du seuil de détection et en-deçà du seuil de saturation soit entre $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas de la $V_{Si}V_C$.

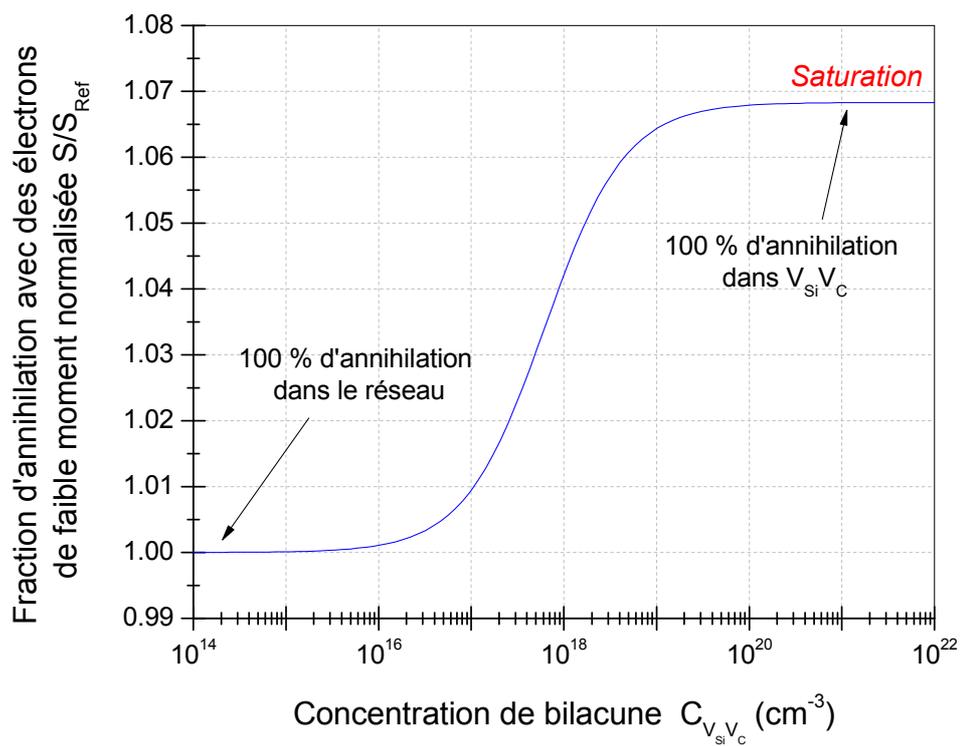


Figure 40 : Relation entre la fraction d'annihilation normalisée avec des électrons de faible moment et la concentration de défauts dans la zone sondée (éq. 2.34). Exemple de la bilacune $V_{Si}V_C$ dans le 6H-SiC.

1.4.2. Modèle à deux pièges neutres et le réseau

Considérons maintenant le cas pour lequel l'échantillon contient deux pièges profonds neutres (défaut 1 et défaut 2), sans dépiégeage (Figure 41).

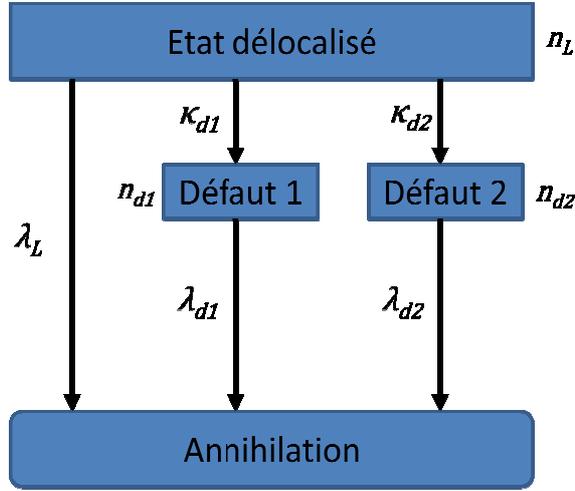


Figure 41: Schéma de principe du modèle à 2 pièges profonds.

En suivant la même procédure que dans le cas du modèle à un piège, le système d'équations traduisant l'évolution de la population de positons dans les différents états peut être écrit comme suit :

$$\begin{cases} \frac{dn_L(t)}{dt} + (\lambda_L + \kappa_{d1} + \kappa_{d2})n_L(t) = 0 \\ \frac{dn_{d1}(t)}{dt} + \lambda_{d1}n_{d1}(t) = \kappa_{d1}n_L(t) \\ \frac{dn_{d2}(t)}{dt} + \lambda_{d2}n_{d2}(t) = \kappa_{d2}n_L(t) \end{cases} \quad (2.35)$$

La résolution matricielle de ce système donne :

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_L \\ \dot{n}_{d1} \\ \dot{n}_{d2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(\lambda_L + \kappa_{d1} + \kappa_{d2}) & 0 & 0 \\ \kappa_{d1} & -\lambda_{d1} & 0 \\ \kappa_{d2} & 0 & -\lambda_{d2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_L \\ n_{d1} \\ n_{d2} \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Qui se diagonalise en :

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_L \\ \dot{n}_{d1} \\ \dot{n}_{d2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_L \\ n_{d1} \\ n_{d2} \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

Avec

$$\begin{cases} \lambda_1 = \frac{1}{\tau_1} = \lambda_L + \kappa_{d1} + \kappa_{d2} \\ \lambda_2 = \frac{1}{\tau_2} = \lambda_{d1} \\ \lambda_3 = \frac{1}{\tau_3} = \lambda_{d2} \end{cases} \quad (2.38)$$

La population totale de positons au cours du temps est :

$$n(t) = n_L(t) + n_{d_1}(t) + n_{d_2}(t) = n_0 \times \left(I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} \right) \quad (2.39)$$

avec :

$$\begin{cases} I_1 = 1 - I_2 - I_3 \\ I_2 = \frac{\kappa_{d_1}}{\lambda_L + \kappa_{d_1} + \kappa_{d_2} - \lambda_{d_1}} \\ I_3 = \frac{\kappa_{d_2}}{\lambda_L + \kappa_{d_1} + \kappa_{d_2} - \lambda_{d_2}} \end{cases} \quad (2.40)$$

Le temps de vie moyen s'écrit :

$$\bar{\tau} = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 + I_3 \tau_3 = f_L \tau_L + f_{d_1} \tau_{d_1} + f_{d_2} \tau_{d_2} \quad (2.41)$$

Avec

$$\begin{cases} f_L = \int_0^{\infty} t \times \left(-\lambda_L \frac{dn_L(t)}{dt} \right) dt \\ f_{d_1} = \int_0^{\infty} t \times \left(-\lambda_{d_1} \frac{dn_{d_1}(t)}{dt} \right) dt \\ f_{d_2} = \int_0^{\infty} t \times \left(-\lambda_{d_2} \frac{dn_{d_2}(t)}{dt} \right) dt \end{cases} \quad (2.42)$$

Soit

$$\begin{cases} f_L = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + \kappa_{d_1} + \kappa_{d_2}} \\ f_{d_1} = \frac{\kappa_{d_1}}{\lambda_L + \kappa_{d_1} + \kappa_{d_2}} \\ f_{d_2} = \frac{\kappa_{d_2}}{\lambda_L + \kappa_{d_1} + \kappa_{d_2}} \end{cases} \quad (2.43)$$

Ces expressions des fractions d'annihilation dans les différents états permettent de déterminer S et W :

$$\begin{cases} S = f_L S_L + f_{d_1} S_{d_1} + f_{d_2} S_{d_2} \\ W = f_L W_L + f_{d_1} W_{d_1} + f_{d_2} W_{d_2} \end{cases} \quad (2.44)$$

1.5. Conclusion sur la spectroscopie d'annihilation de positons

La spectroscopie d'annihilation de positons regroupe un ensemble de techniques non destructives qui permettent de sonder les défauts présents dans un matériau au niveau atomique avec une grande sensibilité (inférieure à 0.01 ppm). Dans le présent travail, les techniques utilisées sont la spectroscopie d'élargissement Doppler réalisée avec un faisceau de positons lents (SPDBS, Slow Positron Beam Doppler Broadening Spectroscopy) et la spectroscopie de temps de vie des positons (PALS, Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) réalisée avec le faisceau pulsé PLEPS. Ces deux techniques sont complémentaires et liées à travers l'expression du temps de vie moyen (équations 2.28 et 2.30). Ainsi la décomposition des spectres de temps de vie permet d'identifier les défauts et de déterminer les fractions d'annihilation f_i à partir des temps de vie τ_i , des intensités I_i et du modèle de piégeage adéquat. Une fois les f_i trouvés, les caractéristiques d'annihilation S et W des

défauts identifiés peuvent être déterminées, S reflétant la taille des défauts et W leur environnement chimique.

2. Analyse par faisceaux d'ions

2.1. Principe de l'analyse par faisceaux d'ions

Les techniques d'analyses par faisceaux d'ions sont basées sur l'interaction d'un faisceau de particules chargées (principalement des ions légers) avec la matière (échantillon cible). Lorsqu'un ion est envoyé avec une certaine énergie sur un matériau, il perd progressivement son énergie à travers différentes interactions telles que les processus inélastiques, la diffusion élastique des noyaux de recul ou les réactions nucléaires produisant de nouvelles particules. Ces divers phénomènes dépendent de la nature et de l'énergie de l'ion incident et de la nature du matériau cible. L'analyse spectroscopique des rayonnements ou particules résultants de ces différents processus permet d'accéder à la composition chimique et à la structure cristalline d'un échantillon. A chaque type de particule détectée correspond une technique d'analyse par faisceau d'ion (Figure 42).

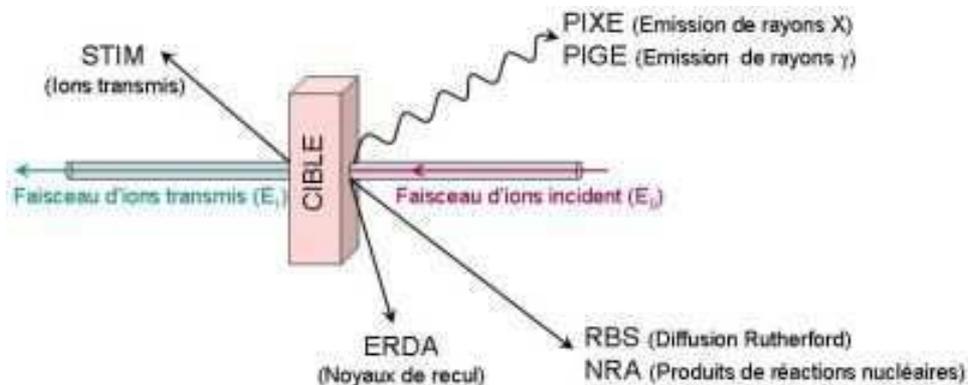


Figure 42: Schématisation des diverses techniques d'analyse par faisceau d'ions. (Issu du site internet du CENBG)

Pour répondre à la problématique de localisation de l'He dans le réseau cristallin du SiC, deux types d'analyses par faisceaux d'ions ont été utilisées : l'analyse par réaction nucléaire (NRA) pour sonder l'hélium et qualifier le sous-réseau C et la rétrodiffusion de Rutherford (RBS) en mode canalisation pour qualifier le sous-réseau de Si.

2.1.1. L'analyse par réaction nucléaire

La NRA consiste à envoyer un ion incident léger x capable de transformer un noyau atomique cible A en un autre noyau B par réaction nucléaire. Cette réaction s'accompagne de l'émission d'une particule légère y qui sera détectée (Figure 43). Ce type de réaction s'écrit habituellement $A(x,y)B$. La particule y naît de la réaction avec une énergie E_y connue qu'elle perd progressivement dans le matériau. Lorsqu'elle en sort et qu'elle est enregistrée par le détecteur, sa perte d'énergie peut être reliée directement à la profondeur à laquelle la réaction s'est produite. Cette technique permet donc de détecter la présence d'un isotope précis, de déterminer son profil de distribution en fonction de la profondeur et d'évaluer sa quantité. Néanmoins une concentration importante de cet isotope est nécessaire pour déterminer le profil de distribution et quantifier un élément donné.

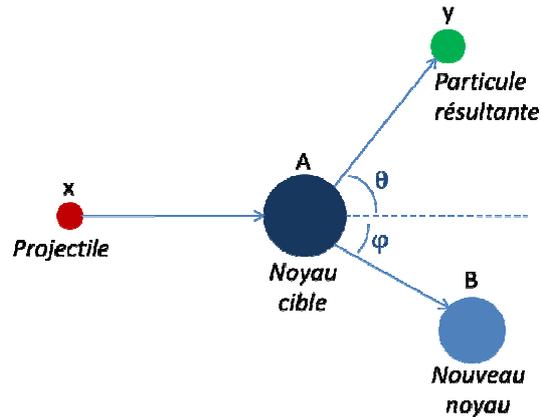


Figure 43 : Principe de la NRA

2.1.2. La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford

La RBS est basée sur la détection des ions incidents légers (x) rétrodiffusés par les différents noyaux lourds (A) de l'échantillon suivant la relation $A(x,x)A$.

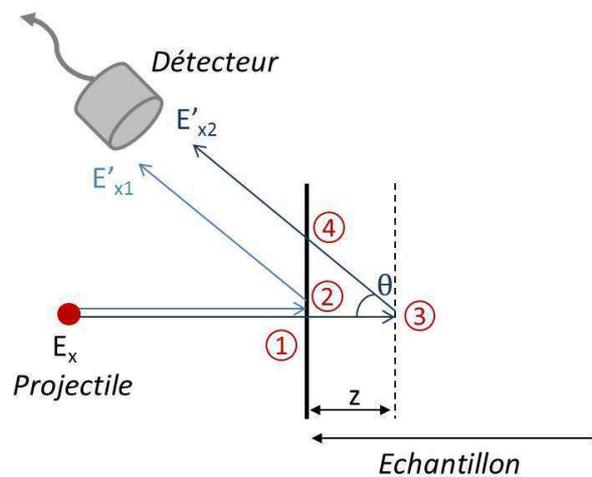


Figure 44 : Principe de la RBS. Exemple pour un projectile rétrodiffusé en surface (étapes 1 et 2) et un autre en rétrodiffusé en profondeur (étape 3 et 4).

L'ion incident, émis avec l'énergie E_x , entre en contact avec l'échantillon avec cette même énergie (Etape 1 - Figure 44). A l'étape 2, la particule peut être rétrodiffusée dès la surface. Lors de ce processus, elle perd de l'énergie par transmission d'énergie de recul au noyau rencontré $E_r(E)$. Cette quantité dépend de son énergie au moment de l'interaction suivant la relation :

$$E_r(E) = (1 - K(\theta))E_x \quad (2.45)$$

Avec $K(\theta)$, le **facteur cinématique** dont la valeur dépend de l'angle de diffusion, θ et des masses relatives des particules mises en œuvre, M_x/M_A .

$$K(\theta) = \left\{ \frac{[1 - (M_x/M_A)^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}} + M_x/M_A \cos \theta}{1 + M_x/M_A} \right\}^2 \quad (2.46)$$

Ensuite, la particule est détectée. Le détecteur enregistre alors une particule d'énergie E'_{x1} , avec $E'_{x1} = E_x - E_r(E_x)$.

Dans le cas d'un projectile qui pénètre davantage en profondeur dans le matériau, il faut considérer la perte d'énergie le long de son parcours dans celui-ci. Au niveau de l'étape 3, la particule a parcouru une distance z dans le matériau avec une perte d'énergie dE/dz qui dépend de $E_x(z)$. Après sa rétrodiffusion qui l'a encore ralentie, elle traverse de nouveau le matériau mais cette fois-ci sur une distance $z/\cos \theta$. Lors de sa détection, la particule rétrodiffusée à la profondeur z a une énergie E'_{x2} :

$$E'_{x2} = K(\theta) \left(E_x - z \left(\frac{dE(E)}{dz} \right)_{E_x} \right) - \frac{z}{\cos \theta} \left(\frac{dE(E)}{dz} \right)_{KE_x} \quad (2.47)$$

L'énergie des particules détectées peut ainsi être directement liée à leur profondeur où la rétrodiffusion s'est produite. Plus l'énergie d'une particule détectée est faible et plus elle a sondé l'échantillon en profondeur pour un atome cible considéré (puisque $K(\theta)$ dépend de la masse donc de la nature de l'atome cible).

Un spectre typique de mesure RBS effectuée sur du SiC est présenté figure 45 avec en abscisse les canaux correspondant à l'énergie des particules détectées et en ordonnée le nombre de coups qui traduit le nombre de particules détectées pour une énergie donnée. La forme en escalier à deux marches du spectre montre que deux éléments sont détectés (Si et C). En effet, comme le facteur cinétique dépend de la masse du noyau cible et que la masse du Si est plus grande que la masse du carbone ($M_{Si} > M_C$) alors $K_{Si}(\theta) > K_C(\theta)$ et l'énergie de la particule rétrodiffusée par la surface de l'échantillon par les noyaux de Si E'_{x1} est telle que E'_{x1} pour Si est supérieure à E'_{x1} pour C. De façon générale, plus l'atome cible est lourd et moins le projectile perd d'énergie lors de la rétrodiffusion.

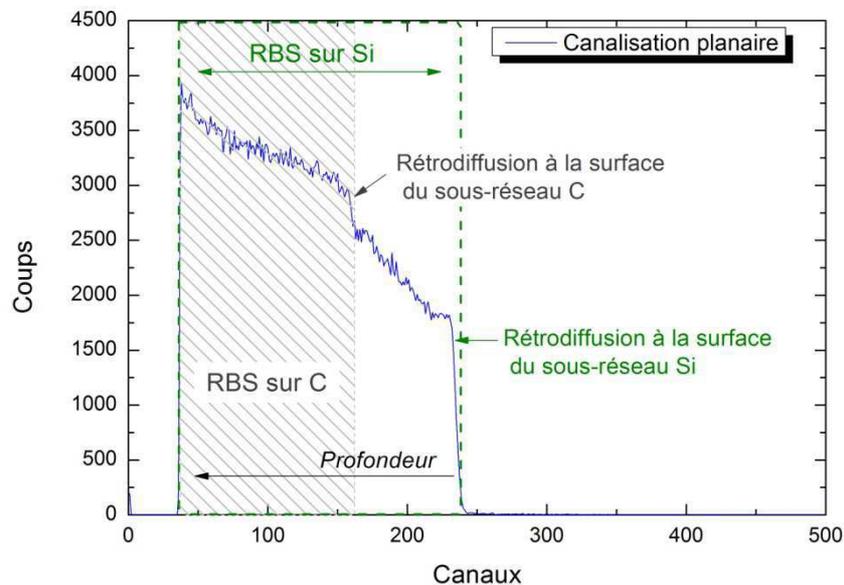


Figure 45 : Spectre RBS d'un échantillon vierge de 6H-SiC monocristallin, obtenu en canalisation planaire en enregistrant une charge de 1 μC . Les deux marches (canal 160 et canal 240) indiquent respectivement la rétrodiffusion à la surface de l'échantillon sur le sous-réseau C et le sous-réseau Si.

2.1.3. La canalisation

La canalisation est un phénomène qui se produit lorsque le faisceau d'ions incident est aligné avec un axe ou un plan cristallographique de l'échantillon, on parle alors de canalisation axiale et de canalisation planaire (Figure 46-b et 46-c). Dans ces configurations, la diffusion des ions est contrainte par le réseau atomique qui se comporte comme un guide d'onde. Les ions incidents peuvent ainsi pénétrer plus profondément dans le matériau. La quantité de particules rétrodiffusée est par conséquent plus faible dans ces configurations ce qui modifie le spectre RBS (Figure 47). Grâce à ce phénomène, il est possible de se repérer dans le réseau cristallin. En changeant l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface de l'échantillon, il est possible de se placer dans des configurations géométriques particulières et d'étudier si une impureté est présente dans des sites cristallographiques préférentiels ou si le matériau a été endommagé.

Le **rendement de rétrodiffusion R** est utilisé pour caractériser la configuration cristalline rencontrée par le faisceau. Il est défini comme le rapport du nombre de coups enregistré dans la zone d'intérêt (domaine d'énergie correspondant à la profondeur qu'on souhaite étudier) sur le nombre de coups enregistré dans la même zone en position cristallographique aléatoire (appelée « random »). Le random est idéalement déterminé en calculant la moyenne du nombre de coups mesuré lors d'un balayage circulaire réalisé entre 5 et 10° autour de l'axe à étudier. Le tableau X ci-après donne des ordres de grandeur des rendements mesurés pour différentes configurations du faisceau.

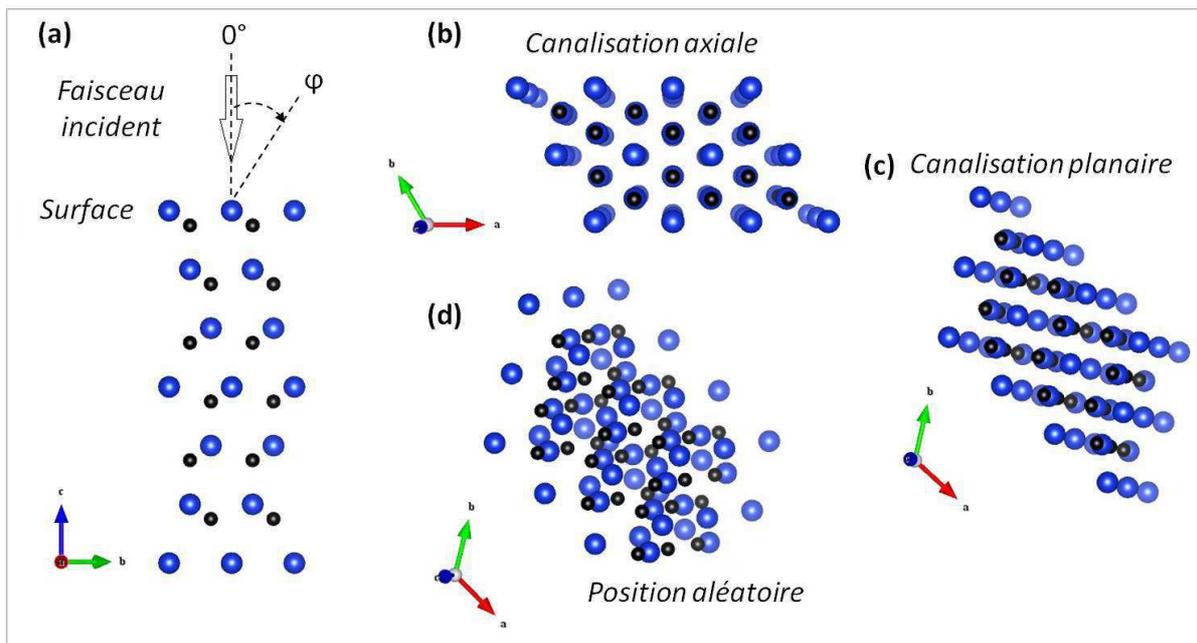


Figure 46 : Différentes configurations géométriques entre le faisceau incident d'analyse et le monocristal de 6H-SiC. (a) canalisation axiale dans l'axe principal, vue de profil et arrangement atomique vue par le faisceau (b). (c) Canalisation le long d'un plan (point de vue du faisceau). (d) Configuration aléatoire, les atomes ne sont pas alignés donc la rétrodiffusion sur les atomes et la NRA sur les C sont maximales.

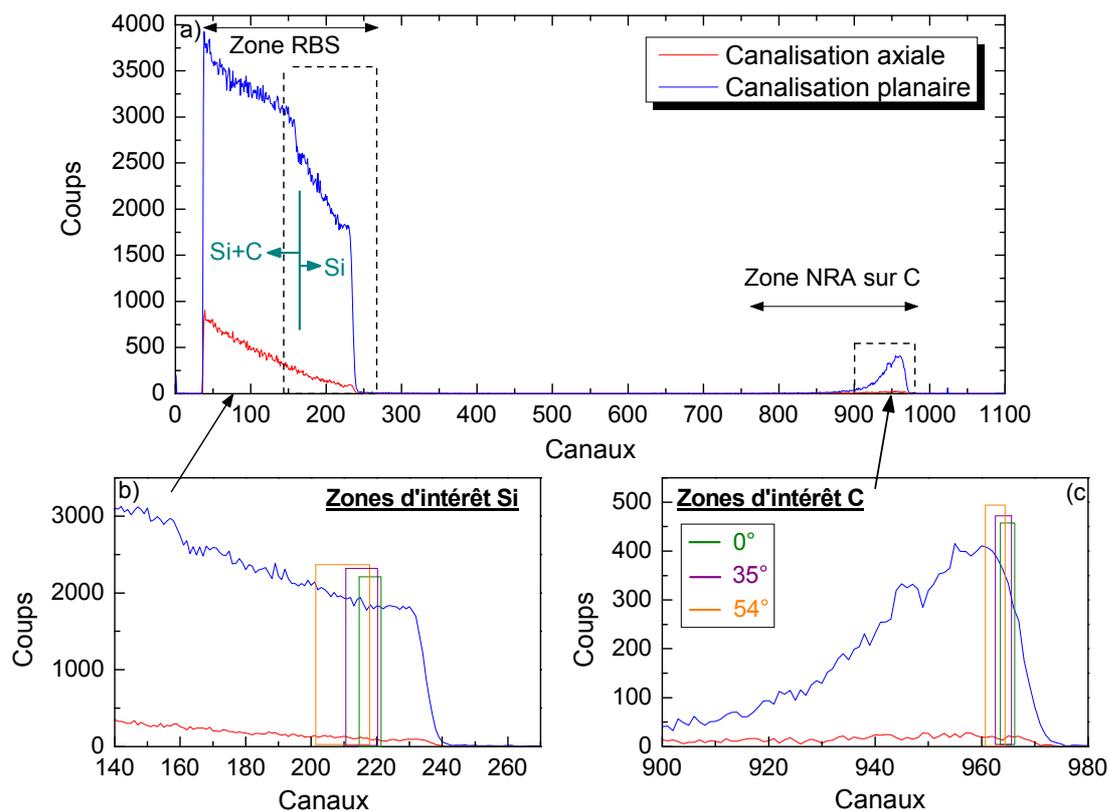


Figure 47 : Spectres RBS et NRA enregistrés en canalisation planaire (courbe bleue) et en canalisation axiale (courbe rouge) obtenus pour un échantillon vierge de 6H-SiC avec une charge de 1 μC . Les zones d'intérêt définies pour déterminer le rendement de rétrodiffusion du Si et du C dans les trois axes de canalisation 0°, 35° et 54°, sont indiqués dans les graphes (b) et (c).

Configurations	Aléatoire	Canalisation planaire	Canalisation axiale principale	Canalisation axiale secondaire
Rendement	100 %	30 %	5 %	10-15 %

Tableau X : Ordre de grandeur des rendements attendus en fonction de la géométrie de mesure: canalisation planaire, axiale et aléatoire.

2.2. Protocole expérimental

2.2.1. Choix du faisceau

Dans cette étude, pour détecter l'He et le localiser dans le réseau cristallin, la NRA et la RBS ont été réalisées simultanément en utilisant le même faisceau. Les ions incidents utilisés sont des deutons (d) qui font une réaction nucléaire avec l' ^3He implanté dans le matériau à analyser en générant des protons et des ^4He : $^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$.

Les deutons sont rétrodiffusés par le Si et le C mais comme expliqué précédemment, les deutons rétrodiffusés par le C ont une énergie plus faible que ceux rétrodiffusés par le Si. Comme l'échantillon analysé n'est pas une couche mince mais mesure 257 μm d'épaisseur, le spectre des deutons rétrodiffusés en profondeur par le Si se superpose à celui relatif à ceux rétrodiffusés par le C dans la proche surface. De ce fait, les informations recueillies par les mesures RBS du C peuvent être entachées d'erreurs. Pour pallier ce problème, il a été décidé de se servir de la réaction nucléaire des deutons sur le ^{12}C , $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$, pour avoir une information plus juste de l'état du sous-réseau

carbone. Cette réaction commence à avoir une section efficace acceptable à partir d'une énergie des deutons de 900 keV. Le choix de l'énergie du faisceau incident est un compromis pour avoir une bonne section efficace d'interaction pour la NRA et une résolution spatiale correcte pour la définition des zones d'intérêts en RBS pour le Si et en NRA pour le C. En effet, plus l'énergie du projectile est élevée, plus la perte relative d'énergie est faible lors du parcours dans la matière et plus le nombre de canaux définissant la zone d'intérêt est faible. Finalement, les mesures ont été réalisées avec un faisceau de deutons de 950 keV accélérés par l'accélérateur Van de Graaff du CEMHTI couplé au dispositif schématisé ci-dessous (Figure 48).

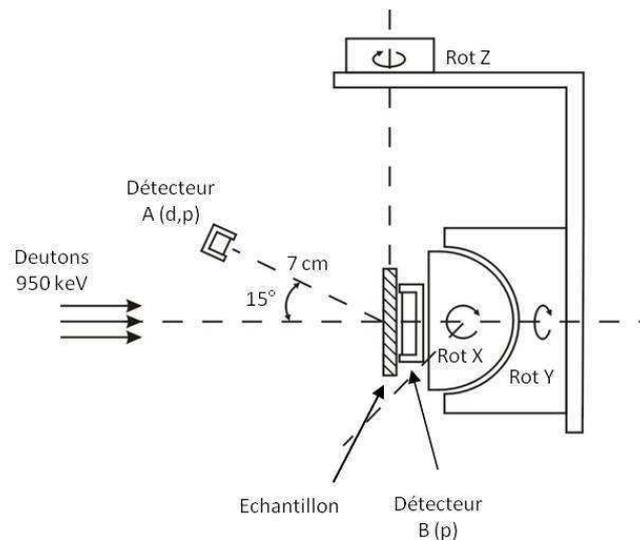


Figure 48 : Schéma de la configuration du faisceau d'analyse avec le goniomètre et le détecteur. Le détecteur A détecte les deutons rétrodiffusés et les protons de la réaction nucléaire avec le C. Le détecteur B détecte les protons de la réaction nucléaire avec l'He.

2.2.2. Définition des zones d'intérêt (ZI)

Il est nécessaire de définir une zone d'intérêt (Figure 49) pour localiser la provenance des particules détectées. Pour définir une zone d'intérêt, il faut commencer par définir le domaine de profondeur qui doit être analysée [z_{\min} ; z_{\max}]. Dans cette étude, la NRA et la RBS ont été utilisées afin de localiser l'He et d'évaluer son éventuelle interaction avec les défauts lacunaires. De ce fait, la zone d'intérêt a logiquement été définie entre [0.20 μm ; 0.31 μm] qui correspond à un mélange de zone d'implantation de l'He et de fort endommagement évalué avec SRIM. Ensuite, il faut calculer les énergies des protons correspondant à ces profondeurs pour la NRA sur le C et les énergies des deutons rétrodiffusés correspondantes pour la RBS sur le Si. Dans cette étude, seule une information qualitative sur la présence de l'He est recherchée donc il n'est pas nécessaire de faire ces calculs pour l'He, l'ensemble du signal de l'hélium ayant été considéré.

Le calcul pour la RBS a été explicité précédemment (section 2.1.2). Le calcul pour la NRA est légèrement différent. Il faut dans un premier temps calculer l'énergie perdue dans le matériau pour arriver à la zone d'intérêt. Puis il faut calculer l'énergie du proton créé par la réaction nucléaire qui dépend de l'énergie du deuton au moment de la réaction. Enfin, il faut calculer l'énergie du proton à sa sortie du matériau. L'énergie d'émission du proton au moment de la réaction nucléaire a été calculée avec le logiciel SIMNRA [95, 96].

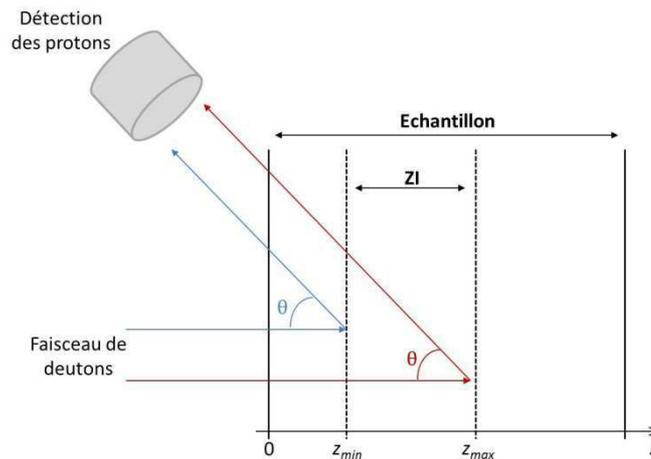


Figure 49 : Définition et calcul des énergies correspondant à la zone d'intérêt (ZI) par la réaction nucléaire.

Pour sonder différents axes de l'échantillon, il faut changer l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau et donc modifier la distance parcourue par les particules dans le matériau. De ce fait, il est nécessaire de recalculer les limites du domaine en énergie pour chaque angle d'incidence exploré, soit dans le présent travail, pour les axes principaux du 6H-SiC, <0001>, <10-12> et <10-11> correspondant respectivement à des angles de 0°, 35.22° et 54.69°. Les résultats de ces calculs sont répertoriés dans le tableau XI et tracés figure 47-b et c.

Axe ⇔	<0001>-0°		<10-12>-35°		<10-11>-54°	
Plages d'énergie ↓	Energie (keV)	Canaux	Energie (keV)	Canaux	Energie (keV)	Canaux
$E_{dmin}(Si)$	659,00	214,58	647,00	210,60	619,00	201,33
$E_{dmax}(Si)$	679,00	221,20	676,00	220,21	669,00	217,89
$E_{pmin}(C)$	2920,51	963,55	2917,62	962,59	2911,84	960,68
$E_{pmax}(C)$	2928,57	966,21	2926,84	965,64	2922,79	964,30

Tableau XI : Limites des zones d'intérêt utilisées, dans le présent travail, pour les différents axes cristallographiques analysés. Les calculs ont été réalisés avec les paramètres suivants : $[z_{min}; z_{max}] = [0.20-0.31 \mu m]$ (déterminé avec les profils SRIM, voir chapitre 4); $K(\theta) = 0.75392$ (éq. 2.46); angle détecteur $\theta = 15^\circ$.

2.2.3. Présentation des résultats obtenus

Lorsque ces deux techniques sont utilisées à des fins de localisation, les résultats sont habituellement présentés sous forme d'une courbe, appelée courbe de balayage angulaire, représentant l'évolution du rendement en fonction de l'angle φ entre le faisceau et l'axe sondé. Un exemple de courbe de résultats est présenté figure 50. La largeur du creux appelé « dip » est proportionnel à $Z_{cible} \times Z_{projectile}$. Pour un projectile donné, la largeur du dip sera donc différente suivant l'atome cible guidant la canalisation.

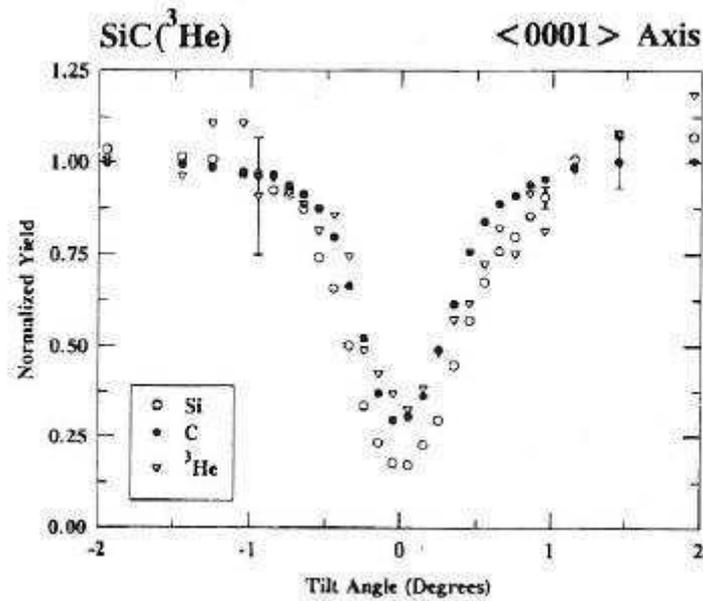


Figure 50 : Distribution angulaire du rendement de rétrodiffusion et réaction nucléaire pour l'axe <0001> du 6H-SiC implanté avec de l'³He [97].

La comparaison des spectres relatifs au Si et au C avec le spectre relatif à l'He permet de relier la présence de celui-ci en fonction des deux sous-réseaux. Si l'He est positionné dans des sites préférentiels tétraédrique, octaédrique ou substitutionnel, le signal de celui-ci sera maximal dans certains axes ou plans particuliers comme le montre la figure 51.

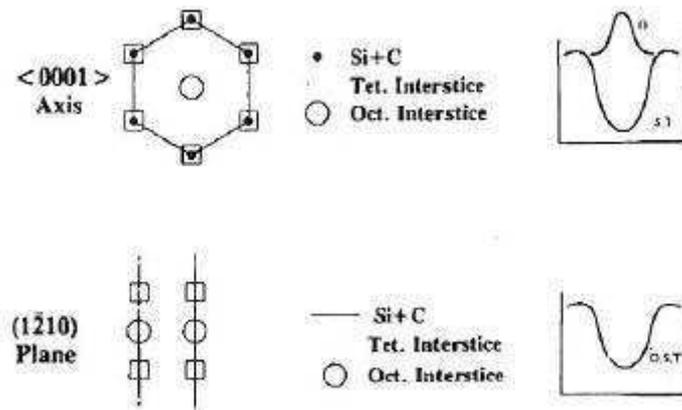


Figure 51: Distribution angulaire du rendement pour des positions particulières de l'He: position tétraédrique (T), octaédrique (O) et substitutionnel (S) [97].

Ainsi, les résultats des travaux de Allen [97] présentés figure 50 montrent les rendements de RBS et de NRA obtenus en canalisation axiale principale <0001> (Figure 46-a et 46-b) pour le Si, le C et l'He. Ces rendements sont minimum dans l'axe ce qui signifie que le faisceau incident rencontre peu de Si et de C indiquant une bonne canalisation, et peu d'He indiquant, d'après la figure 51 que ceux-ci ne sont pas en position octaédrique.

Les méthodes d'analyses par faisceau d'ions RBS et NRA utilisées de façon complémentaire en mode canalisée sont très efficaces pour localiser l'hélium dans la maille cristalline du 6H-SiC,

cependant elles présentent l'inconvénient d'endommager l'échantillon sondé par une exposition prolongée (plusieurs heures) à un faisceau de deutons.

3. Techniques complémentaires

3.1. Spectrométrie Raman

Dans le présent travail, la spectrométrie Raman a été utilisée pour étudier l'évolution de la structure cristalline du 6H-SiC dans le cadre de la problématique d'endommagement par des ions lourds.

3.1.1. Principe physique

Lorsqu'une lumière monochromatique de fréquence ν_0 est envoyée sur un matériau, une partie de celle-ci est diffusée soit avec la même fréquence, on parle de diffusion élastique (Diffusion Rayleigh), soit avec une fréquence différente ν , on parle de diffusion inélastique (Diffusion Raman) (Figure 52). Dans un cristal, cette différence de fréquence ($\nu_0 - \nu$) correspond à l'interaction du photon incident avec le réseau qui se traduit par la création ou l'annihilation d'un phonon. L'énergie de ce phonon dépend des liaisons cristallines présentes dans le matériau. L'énergie du photon réémit peut être inférieure (Stokes) ou supérieure (Anti-Stokes) à l'énergie du photon incident (Figure 52). Le principe de la spectrométrie Raman est de mesurer la différence de fréquence ($\nu_0 - \nu$) pour en déduire la composition chimique et/ou la structure cristalline d'un matériau. En pratique, c'est le spectre Stokes qui est enregistré car il est plus intense que l'anti-Stokes à température ambiante.

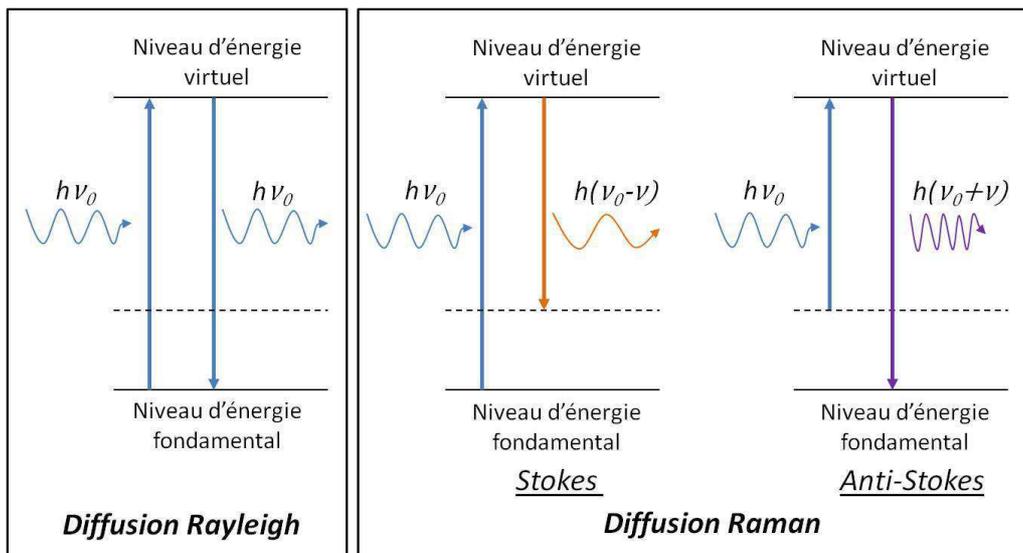


Figure 52 : Schématisation de la diffusion d'un photon dans la matière: Diffusion Rayleigh (Elastique) et Diffusion Raman (Inélastique), avec h , la constante de Planck et ν_0 la fréquence du photon incident.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé (Figure 53). Cette différence (aussi appelée shift Raman) est exprimée généralement en terme de nombre d'onde k (cm^{-1}) suivant la relation :

$$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.48)$$

Avec λ , la longueur d'onde du photon en cm , ν , la fréquence en Hz et c , la vitesse de la lumière en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'analyse d'un pic Raman, appelé mode, se base sur sa position spectrale, c'est-à-dire son nombre d'onde, son intensité et sa largeur à mi-hauteur (FWHM). Le nombre d'onde permet d'identifier la liaison atomique mise en jeu. Sa valeur peut être décalée par rapport à ce qui est prédit par les calculs théoriques du fait de la présence de contraintes mécaniques dans le matériau. L'intensité permet de déterminer la concentration d'une espèce ou d'un défaut et de façon plus large d'évaluer l'importance d'un phénomène vibrationnel identifié. La largeur des modes caractérise l'ordre du cristal. Un monocristal non endommagé présentera des modes de vibrations très fins, de quelques cm^{-1} , qui s'élargiront (augmentation de la FWHM) avec l'augmentation du désordre jusqu'à atteindre la disparition des modes dans le cas d'une amorphisation.

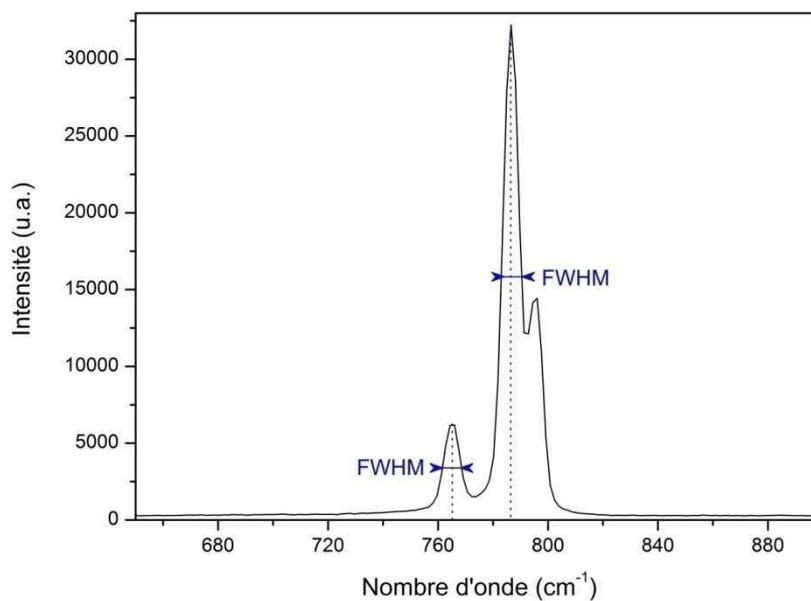


Figure 53 : Spectre Raman d'un échantillon vierge de 6H-SiC monocristallin.

3.1.2. Appareillage utilisé

Les mesures Raman ont été réalisées au CEMHTI avec un spectromètre Raman Renishaw In Via Reflex couplé avec un microscope Leica DM2500 avec un objectif 100 en mode confocal. Le spectromètre fonctionnait avec un filtre « Edge » (coupant les basses fréquences à environ 150 cm^{-1}) et un réseau de 2400 tr/mm donnant une résolution spectrale d'environ 2 cm^{-1} . Deux longueurs d'onde d'excitation ont été utilisées suivant les mesures à effectuer, un faisceau à 457 nm et un à 514 nm fourni par un laser Ar^+ continu, avec une puissance de l'ordre de 1 mW sur l'échantillon. Le filtre confocal limite l'épaisseur sondée à environ $1 \mu\text{m}$ et définit ainsi un volume d'analyse de l'ordre du μm^3 . Cette dernière peut diminuer jusqu'à quelques centaines de nanomètre pour les échantillons les plus endommagés proche de la surface.

3.2. Spectroscopie de photoluminescence

3.2.1. Principe

La spectroscopie de photoluminescence consiste à envoyer un faisceau lumineux monochromatique sur un échantillon pour exciter les atomes le composant. Ensuite, les atomes se désexcitent vers des niveaux d'énergie plus bas en émettant des photons d'une longueur d'onde caractéristique qui sont mesurés par un détecteur. Si des défauts sont présents dans un semi-conducteur par exemple, ils créent des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite (Figure 54). Des photons de longueurs d'onde nouvelles et caractéristiques de ces niveaux seront détectés. La position des pics permet d'identifier les défauts et leur intensité permet d'évaluer leur concentration relative.

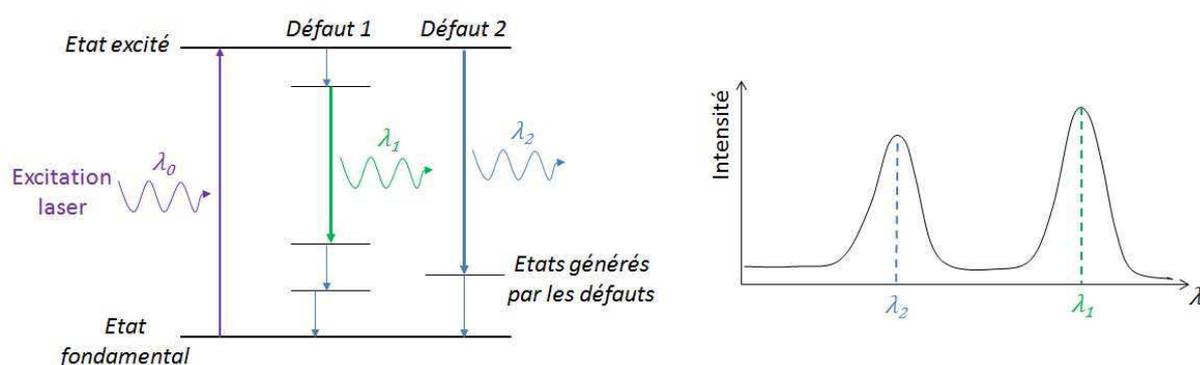


Figure 54 : Principe de la photoluminescence pour un échantillon présentant deux défauts et spectre mesuré associé.

3.2.2. Appareillage

Dans la présente étude, la photoluminescence a été utilisée pour détecter la monolacune de Si dont la longueur d'onde de la photoémission est dans la gamme des infrarouges. Pour observer ces pics de photoluminescence, il est nécessaire de faire des mesures à froid. Les mesures ont été réalisées, à l'INSA de Lyon, grâce à un cryostat qui permet de descendre à 14 K. L'excitation a été effectuée par un laser Ar à une longueur d'onde de 343 nm. Après sélection dans un monochromateur, l'émission a été enregistrée par un détecteur InGaAs.

3.3. Spectroscopie de thermodésorption

3.3.1. Principe

Le principe de la spectroscopie de thermodésorption est assez simple : l'échantillon à étudier est chauffé avec un système permettant de contrôler la pente de température, le tout sous atmosphère maîtrisée. Un spectromètre de masse et la chaîne de mesure associée détecte et sépare les différents gaz désorbés. La différence fondamentale entre les divers dispositifs existants sera dans le processus d'analyse des gaz qui conditionne notamment les limites de détection.

3.3.2. Appareillage

Les expériences de thermodésorption réalisées dans le cadre de la présente étude ont été effectuées au CENBG (Gradignan, France). Un schéma de principe de fonctionnement du système utilisé est montré figure 55.

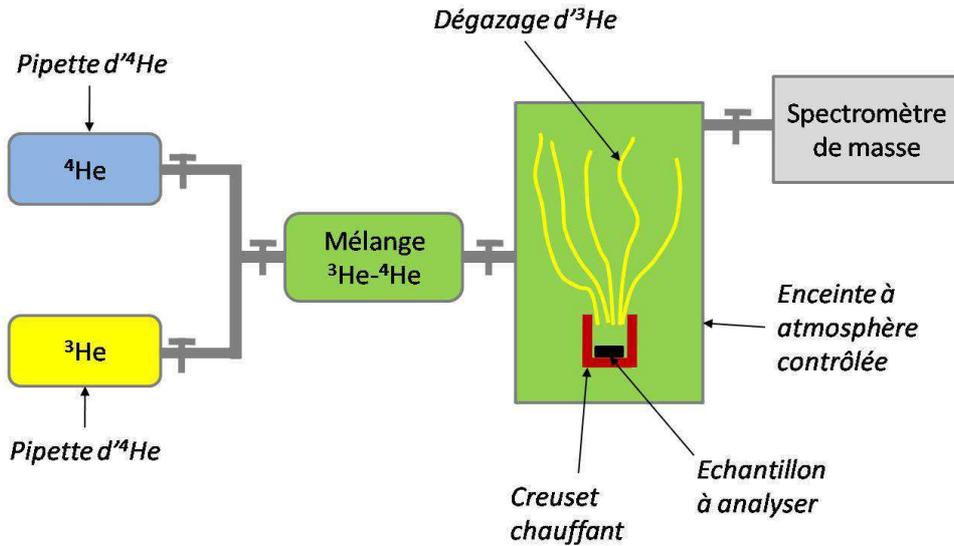


Figure 55 : Schématisation du système de spectrométrie de thermodésorption du CENBG.

Dans un premier temps, une quantité donnée d' ^4He est mélangée avec une quantité d' ^3He dans une proportion connue dans une pipette calibrée. Après que le vide ait été fait dans l'enceinte à atmosphère contrôlée, le mélange $^3\text{He}-^4\text{He}$ y est envoyé. Le spectromètre de masse permet de vérifier le rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$. Ensuite, l'échantillon, préalablement placé dans un creuset situé dans l'enceinte, est chauffé de façon homogène par celui-ci. L' ^3He sort de l'échantillon et est détecté par le spectromètre de masse et la chaîne de mesure associée. La quantification de l' ^3He dégazé se fait par la relation suivante :

$$\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{\text{mesuré}} = \left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{\text{pipette}} + \frac{(^3\text{He})_{\text{échantillon}}}{(^4\text{He})_{\text{pipette}}} \quad (2.49)$$

Ce qui donne :

$$(^3\text{He})_{\text{échantillon}} = \left[\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{\text{mesuré}} - \left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{\text{pipette}} \right] \times (^4\text{He})_{\text{pipette}} \quad (2.50)$$

Comme le nombre d'atome d' ^4He contenu dans la pipette calibrée ainsi que le rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ sont connus, la quantité d' ^3He contenu dans l'échantillon peut être calculée simplement. La fraction relâchée s'exprime comme la quantité d' ^3He relâchée sur la quantité introduite dans l'échantillon par l'implantation ionique soit :

$$F = \frac{(^3\text{He})_{\text{échantillon}}}{\text{Fluence} \times \text{Surface}} \quad (2.51)$$

Ce calcul dépend fortement de l'incertitude sur la mesure de la surface de l'échantillon et de la fluence véritablement implantée dans l'échantillon. Les paramètres utilisés lors de ces mesures sont :

$$(^4\text{He})_{\text{pipette}} = (8,54 \pm 0,213) \times 10^{11}$$

$$\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{\text{pipette}} = 2,0034 \pm 0,005$$

Le fait de travailler en relatif permet de s'affranchir de la non linéarité de la chaîne de mesure en fonction de la température.

Un étalonnage de la rampe de température a été effectué en plaçant un thermocouple dans le creuset à la place de l'échantillon. La rampe de température obtenue lors des mesures de thermodésorption est représentée figure 56. La pente maximale était de 33.6 °C/min.

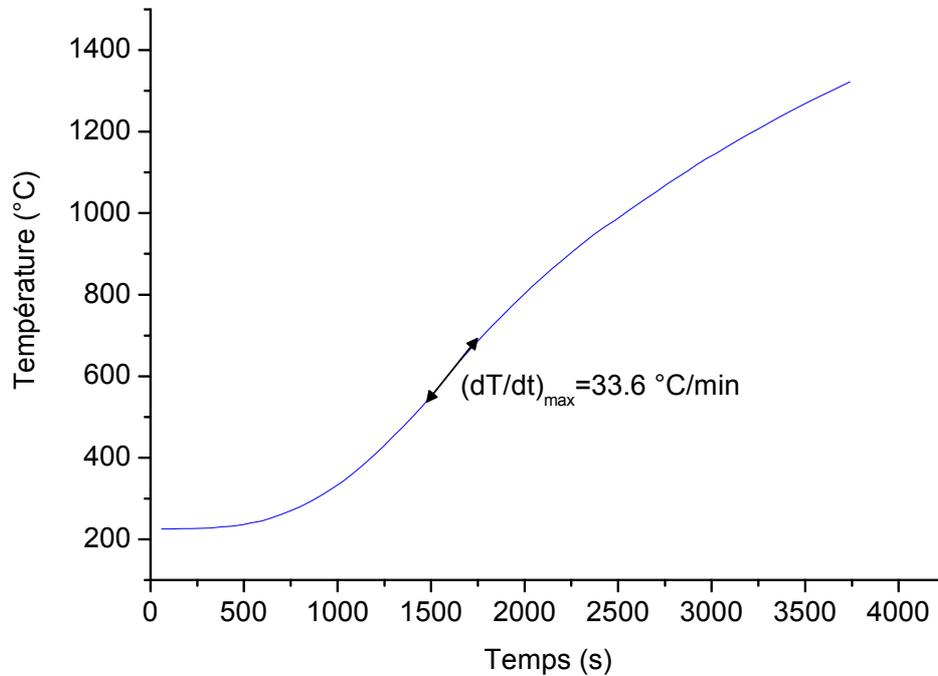


Figure 56 : Rampe de température suivie durant des mesures de thermodésorption.

Conclusion : Récapitulatif des techniques utilisées

Techniques	Informations recherchées	Inconvénient majeur
PAS (SPBDBS et PALS)	Identification des défauts lacunaires et de leur distribution	Nécessite des données théoriques ou expérimentales pour interpréter les résultats.
Faisceau d'ions (RBS et NRA-C)	Localisation et cinétique de l'He Endommagement global du cristal	L'analyse endommage l'échantillon
Raman	Endommagement global	Le volume sondé dépend de l'endommagement
Photoluminescence	Identification des défauts	L'indice optique dépend de l'endommagement
Thermodésorption	Cinétique de l'He	Analyse destructrice

Chapitre 3.

Défauts créés par irradiation avec des ions lourds

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les défauts générés par des ions lourds dans le carbure de silicium. Les ions lourds transfèrent leur énergie en partie par interaction électronique et en partie par interaction nucléaire. La prédominance d'une des interactions par rapport à l'autre dépend de l'énergie incidente des ions et de leur masse. Comme l'interaction électronique est un processus moins efficace pour générer des défauts que l'interaction nucléaire, les effets de son augmentation peuvent s'avérer très difficiles à détecter. De ce fait, deux points clés doivent être satisfaits pour mener à bien cette étude :

- L'utilisation d'une technique pouvant détecter des défauts ponctuels en faible concentration est capitale pour être en mesure d'observer des effets même subtils.
- La caractérisation des défauts natifs doit être préalablement effectuée pour éviter d'attribuer leur présence à des phénomènes physiques d'interaction ion-matière.

La spectroscopie d'annihilation de positons permettant de sonder des phénomènes à l'échelle atomique avec des concentrations de l'ordre de 0.01 ppm ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), cette étude sera majoritairement menée en associant deux techniques utilisant les positons comme sonde : la spectroscopie d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation à 511 keV et la spectroscopie de temps de vie des positons.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première partie est consacrée à l'étude des échantillons vierges et se focalise sur l'évaluation de la dispersion de la qualité des plaquettes (Wafer) de 6H-SiC utilisées dans ce travail et sur l'identification des défauts natifs qu'ils contiennent. La deuxième partie est dédiée à l'étude des défauts générés par irradiation à faible nombre de dpa réalisée avec des ions Kr ayant une énergie de 774 MeV en fonction de la fluence, c'est-à-dire en fonction de la quantité d'énergie déposée localement par interaction électronique et nucléaire. Enfin, la dernière partie traite des défauts générés à fort dpa et de l'effet que peut avoir l'énergie des ions sur la nature et la distribution des défauts créés par irradiation avec des ions lourds. Dans ce cadre, les défauts générés par des ions Au ayant des énergies de 4 et 20 MeV ont été caractérisés en fonction de la fluence. Les résultats des mesures de spectroscopie d'annihilation de positons ont été comparés et complétés par des mesures de spectrométrie Raman.

1. Etat initial des échantillons : caractérisation des défauts natifs

Dans ce travail de thèse, des échantillons issus de trois plaquettes différentes dopées type n avec de l'azote ont été utilisées : les « wafers » AG6HSiCNEi, FL6HSiCNEi et GC6HSiCN2Ei fournies par CREE. Dans cette partie sur l'analyse des défauts natifs, seuls les deux premiers ont été étudiés. Le troisième sera traité succinctement dans le chapitre 4.

1.1. Dispersion de la qualité des plaquettes

Les caractéristiques techniques des wafers données par le fournisseur CREE sont reportées dans le tableau XII ci-dessous.

Wafer	Diamètre (mm)	Orientation par rapport à l'axe <001> (°)	Résistivité (Ohm.cm)	Epaisseur (μm)	Nombre de porteurs $n_D - n_A$ (cm^{-3})
FL6HSiCNEi	50.75	0.10	0.110	270.68	1.42×10^{17}
AG6HSiCNEi	50.87	0.05	0.097	256	1.61×10^{17}

Tableau XII: Caractéristiques techniques des wafers utilisés (Données CREE).

Ces plaquettes ont sensiblement les mêmes caractéristiques globales mais les informations sur leur qualité et leur homogénéité sont très limitées. Le fournisseur ne donne qu'un pourcentage de défauts plus ou moins macroscopiques acceptables sur un pourcentage de surface atteinte mais ne donne pas la distribution précise de ces défauts. Pour cette raison, les plaquettes ou des échantillons des plaquettes tels que reçus ont été mesurés par SPBDBS. Les caractéristiques d'annihilation mesurées (S , W , L_{eff}) ont été ensuite comparées aux valeurs obtenues pour l'échantillon référence de 6H-SiC sans défauts (S_{Ref} , W_{Ref} , L_+) qui donne les caractéristiques d'annihilation dans le réseau de 6H-SiC (épitaxie IIRef2 – Chapitre 2)[55].

1.1.1. Plaquette FL6HSiCNEi

La plaquette FL6HSiCNEi a été analysée avant la découpe des échantillons. La plaquette a été découpée en deux parties afin de pouvoir la faire tenir dans le porte échantillon du faisceau de positons lents du CEMHTI. Pour optimiser le temps d'expérience et avoir une idée réaliste de la dispersion des mesures, les points de mesures ont été choisis comme suit : 5 points de la demie plaquette répartis comme indiqué figure 57, pour lesquels, des spectres Doppler ont été mesurés pour 51 énergies incidentes allant de 0.5 à 25 keV, et 8 points complémentaires pour lesquels seules 5 énergies caractéristiques ont été mesurées (1, 5, 10, 15 et 20 keV). Les fractions d'annihilation S et W extraites de ces spectres sont présentées figure 58.

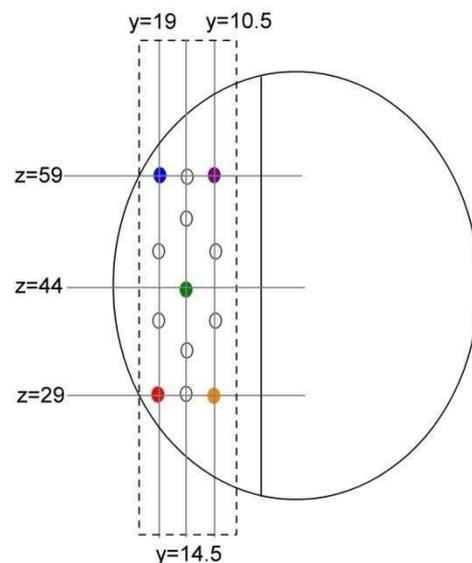


Figure 57 : Localisation des points mesurés. Les points en couleur correspondent aux mesures de spectre Doppler complet. Les points gris ouverts correspondent aux points pour lesquels seules 5 énergies ont été mesurées.

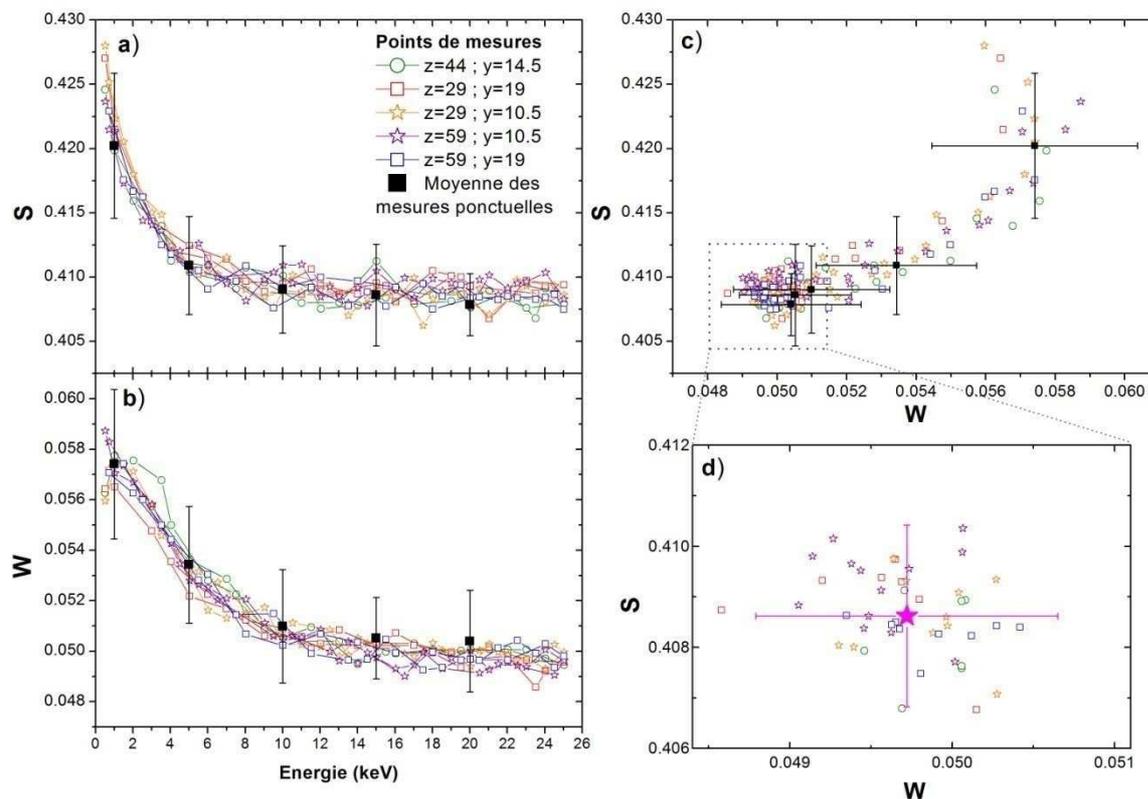


Figure 58 : Résultats des mesures SPBDBS sur la plaquette FL6HSiCNEI. Fractions d'annihilation avec des électrons de faible moment S (a) et avec des électrons de fort moment W (b) en fonction de l'énergie des positons. S en fonction de W pour les spectres complets (51 énergies) (c) et uniquement dans le bulk pris entre 20 et 25 keV (d). L'étoile rose figure d) correspond à la moyenne de la plaquette calculée entre 20 et 25 keV avec ses barres d'erreur.

Les deux graphiques représentant l'évolution des paramètres S et W en fonction de l'énergie incidente des positons sont tracés figures 58-a et 58-b. Y sont représentées les courbes correspondantes aux mesures réalisées pour 51 énergies (symboles ouverts et traits en couleur) et la moyenne des résultats trouvés pour les 8 points supplémentaires aux énergies : 1, 5, 10, 15 et 20 keV (carrés noirs avec barres d'erreur). Les énergies inférieures à 2 keV correspondent à un mélange d'annihilation des positons à la surface et dans l'échantillon en proche surface. Au-delà de 2 keV, les courbes peuvent être séparées en deux régimes. Le premier régime intervient pour des énergies comprises entre 2 keV et 20 keV, il est caractérisé par une décroissance plus ou moins lente de S qui traduit la diffusion des positons vers la surface dans le SiC. Le deuxième régime, correspondant à des énergies de 20 keV à 25 keV, caractérise l'annihilation des positons dans le volume du matériau (bulk). Les résultats montrent une bonne cohérence des mesures entre les mesures complètes et les mesures ponctuelles. Les figures 58-c et 58-d représentent l'évolution du paramètre S en fonction du paramètre W . La première confirme l'homogénéité des mesures tandis que la deuxième est un zoom sur les mesures réalisées dans le volume de l'échantillon, c'est-à-dire entre 20 et 25 keV. La moyenne de ces mesures (étoile rose figure 58-d) et leur dispersion donnent :

$$\begin{cases} S_{moy} = 0.40862, \sigma_S = 5.4 \times 10^{-4} \\ W_{moy} = 0.04972, \sigma_W = 1.8 \times 10^{-4} \end{cases}$$

Les barres d'erreurs indiquées sur les courbes (Figure 58) ont été calculées comme la moitié de l'écart entre la plus haute valeur et la plus faible : $(X_{\max}-X_{\min})/2$ soit l'erreur sur S est 0.0018 et l'erreur sur W est 0.0009.

Le wafer FL6HSiCNEi est homogène. Un échantillon vierge quelconque peut donc être considéré comme représentatif de l'ensemble. Par conséquent, après la découpe de la plaquette, un échantillon a été mesuré par SPBDBS pour déterminer les valeurs des caractéristiques d'annihilation dans la plaquette normalisées par rapport à l'échantillon vierge de référence (Epitaxie IRef2), et déterminer la longueur de diffusion effective des positons (Voir chapitre 2). Ces grandeurs ont été obtenues en utilisant le programme VEPFIT (cf. chapitre 2, §1.2.4). Un modèle à une seule couche permet de décrire l'ensemble des données de 2 à 25 keV (Figure 59). Les caractéristiques de la couche sont $S/S_{\text{Ref}}=1.016\pm 0.002$ et $W/W_{\text{Ref}}=0.987\pm 0.001$ avec une longueur de diffusion $L_{\text{Diff}}=144\pm 3.5$ nm.

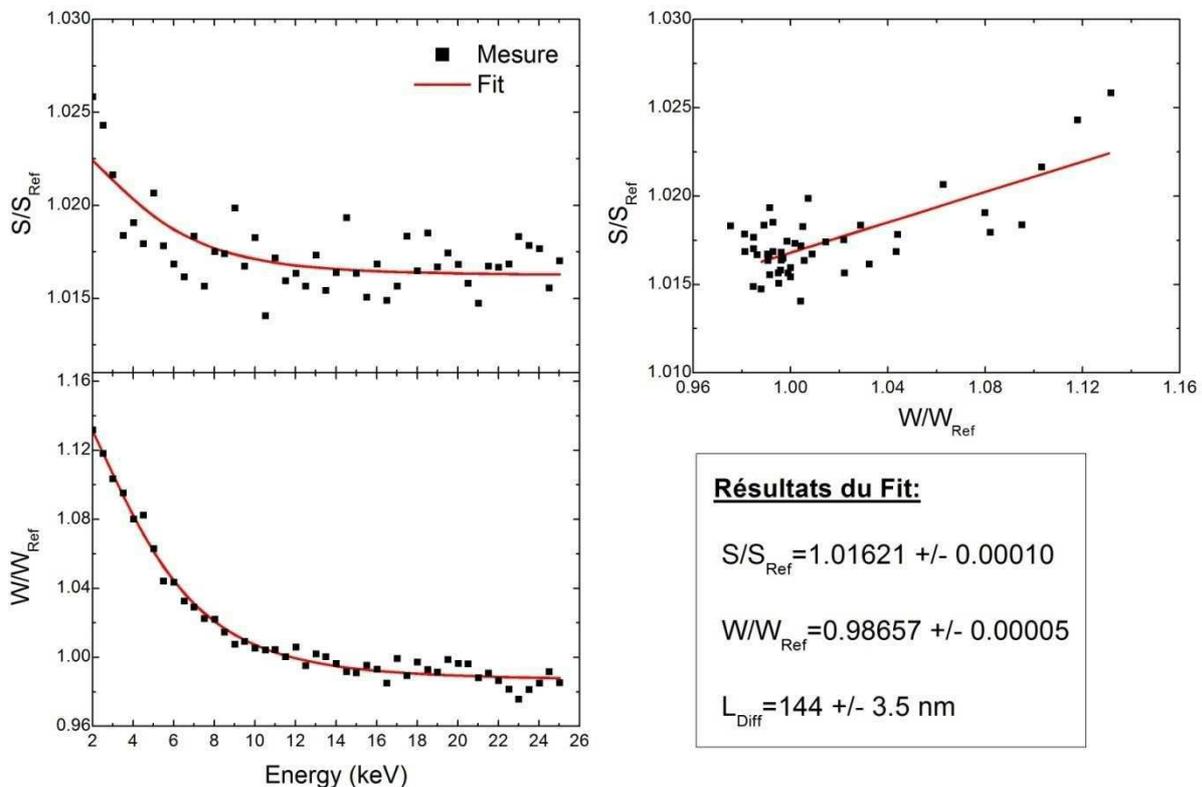


Figure 59 : Résultats des mesures SPBDBS sur un échantillon de la plaquette FL6HSiCNE et résultats de la simulation avec le logiciel VepFit.

Compte tenu de l'homogénéité de la plaquette, les paramètres S/S_{Ref} et W/W_{Ref} la caractérisant peuvent être estimés à **(1.016±0.002, 0.987±0.001)**. Ils sont respectivement supérieurs et inférieurs aux valeurs du réseau SiC et la longueur de diffusion effective trouvée à 144 nm est inférieure à celle dans le réseau (~200 nm [55]), indiquant que la plaquette contient des défauts natifs dont la nature sera discutée par la suite.

1.1.2. Plaquette AG6HSiCNEi

Lors de l'étude de la plaquette AG6HSiCNEi, tous les échantillons avaient déjà été découpés et pour la majorité déjà irradiés. De ce fait, l'analyse de la dispersion de cette plaquette a été réalisée sur les 10 échantillons restants. Contrairement au cas précédent, les résultats présentés ici sont donnés sous leur forme normalisée (S/S_{Ref} et W/W_{Ref}). Les résultats des mesures Doppler sont reportés figure 60.

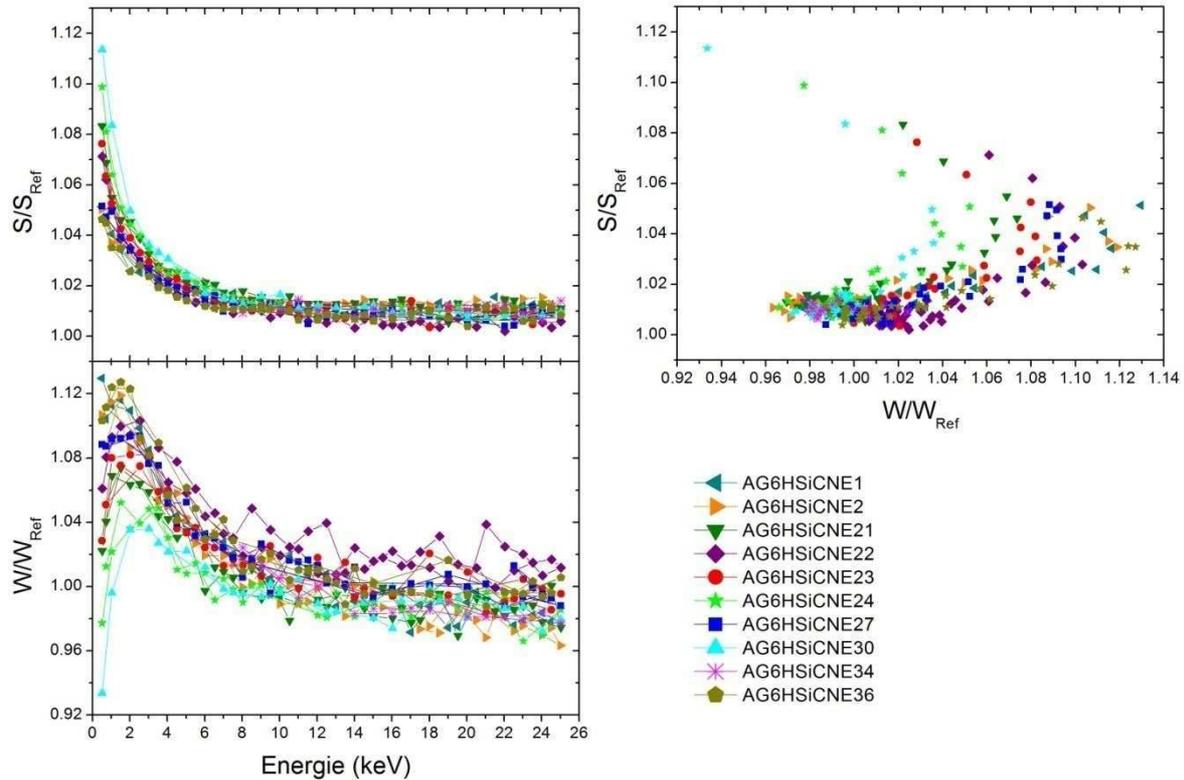


Figure 60: Résultats des mesures SPBDBS sur la plaquette AG6HSiCNEi. Fractions d'annihilation normalisées avec des électrons de faible moment S (a) et avec des électrons de fort moment W (b) en fonction de l'énergie des positons. S en fonction de W pour les spectres complets (51 énergies) (c).

Les résultats des mesures SPBDBS de la plaquette AG6HSiCNEi présentent la même évolution que dans la plaquette FL6HSiCNEi (Figure 58) avec deux régimes de 2 à 20 keV et de 20 à 25 keV mais comparées à cette dernière, les valeurs sont plus dispersées en W (Figure 60-b) de façon générale et en S et W à faible énergie. Afin d'évaluer l'hétérogénéité du wafer, les S/S_{Ref} et W/W_{Ref} caractéristiques du volume ont été déterminées, en faisant la moyenne des valeurs obtenues entre 20 et 25 keV pour chaque échantillon étudié. Puis, la moyenne et la dispersion des résultats pour la plaquette ont été calculées. Les résultats de ce travail sont reportés sous forme d'histogramme et de S en fonction de W figure 61.

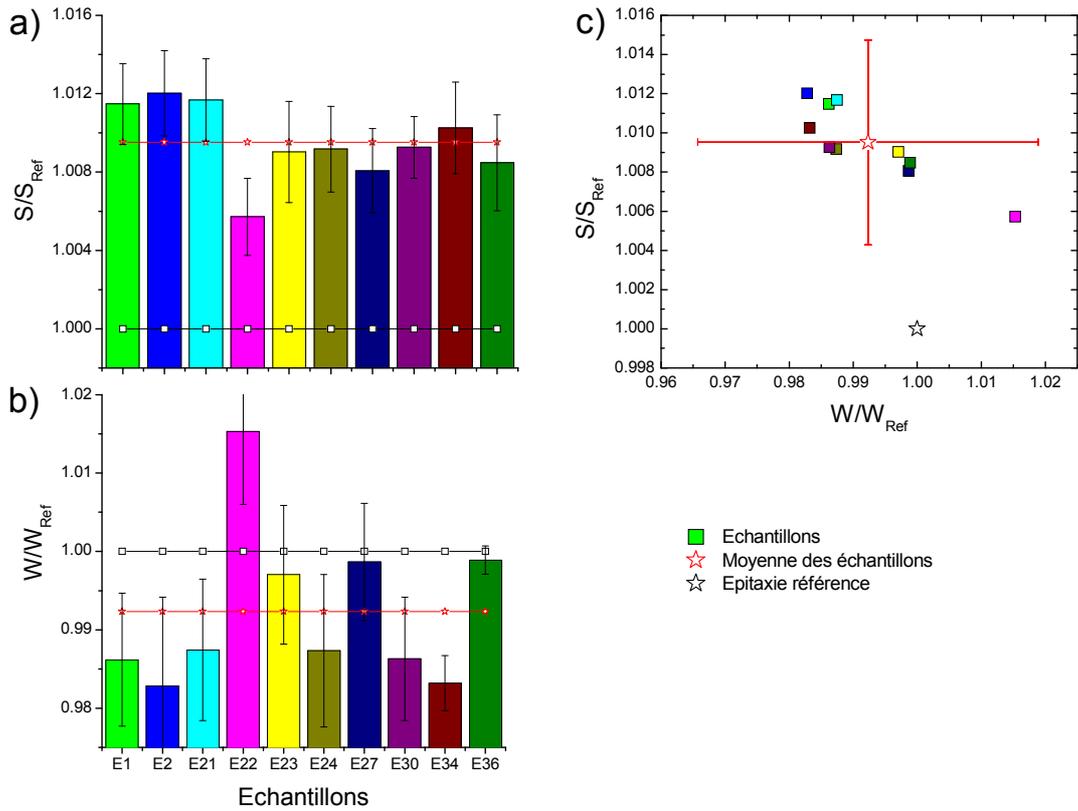


Figure 61: Comparaison des caractéristiques d'annihilation des positons dans les différents échantillons vierges de la plaquette AG6HSiCNEi. Fractions d'annihilation normalisées moyennes obtenues entre 20 et 25 keV avec des électrons de faible moment S (a) et avec des électrons de fort moment W (b) en fonction des échantillons. S en fonction de W (c).

Les résultats présentés figure 61 montrent une grande dispersion des différents échantillons. La valeur moyenne calculée pour le wafer (étoile rouge sur la figure 61-c) est :

$$\begin{cases} S_{moy}/S_{Ref} = 1.00952 \pm 0.00523 \\ W_{moy}/W_{Ref} = 0.99231 \pm 0.02658 \end{cases}$$

L'erreur a été calculée de la même manière que pour la plaquette précédente. Dans l'ensemble, les valeurs obtenues pour tous les échantillons sont éloignées du point référence correspondant à l'annihilation dans le réseau sans défaut ($S/S_{Ref}=1$ et $W/W_{Ref}=1$). Cela indique la présence de défauts répartis de façon hétérogène dans le wafer. D'autre part, les points $S(W)$ (Figure 61-c) des échantillons ne décrivent pas une droite passant par le point référence. Cela indique que des défauts de natures différentes sont détectés. Il n'est par conséquent pas possible de considérer que tous les échantillons sont les mêmes et de définir des paramètres S et W propres à la plaquette.

1.2. Identification des défauts natifs

Une première tentative d'identification des défauts peut être faite à partir de la représentation des caractéristiques d'annihilation $S(W)$ illustrée figure 62. Sur cette figure sont reportés les points correspondants aux échantillons de la plaquette AG6HSiCNEi, le point de la valeur moyenne de la

plaquette FL6HSiCNEi, le point référence du réseau sans défaut et le point correspondant à la bilacune $V_{Si}V_C$ (i.e. 100% des positons s'annihilent dans des bilacunes)[79, 98].

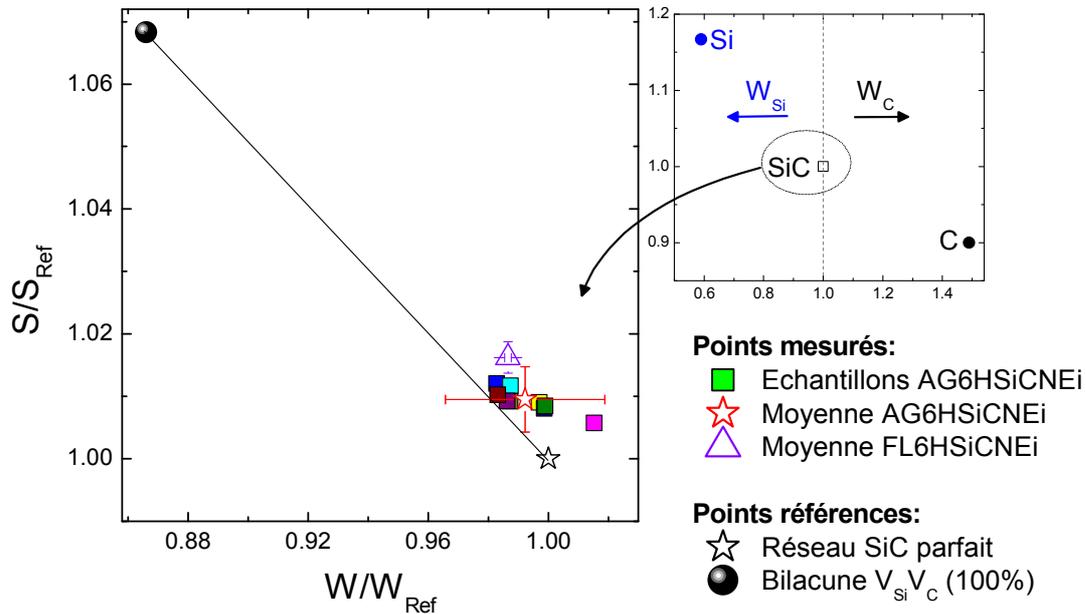


Figure 62 : Représentation des paramètres S en fonction de W pour les deux plaquettes telles qu'elles ont été reçues.

Le paquet de points défini par les différents échantillons mesurés est proche du segment [Réseau- $V_{Si}V_C$] sans être alignés avec celui-ci suggérant que la bilacune $V_{Si}V_C$ est un défaut potentiellement présent dans les échantillons mais il n'est pas le seul. En effet, si on examine plus attentivement le paquet de points, on remarque que l'échantillon E22 (carré magenta) est plus éloigné du segment que les autres. Son paramètre W/W_{Ref} est atypique car plus grand que les autres et surtout plus grand que celui du réseau parfait. Si on compare la valeur de ce paramètre à ceux caractéristiques de l'annihilation des positons dans du silicium et dans du carbone sous forme de diamant, respectivement $W_{Si}/W_{Ref}=0.5905$ et $W_C/W_{Ref}=1.49$, on constate que le W mesuré dans E22 est décalé du W du réseau 6H-SiC en direction du W caractéristique du carbone, W_C ($W_{Ref} < W_{E22} < W_C$). La fraction d'annihilation des positons avec des électrons de fort moment dans l'échantillon E22 se rapproche donc de celle mesurée dans le diamant. Cela suggère que les positons s'annihilent dans un environnement chimique plus riche en carbone que le réseau SiC.

Afin de recueillir des informations complémentaires sur les défauts contenus dans l'échantillon AG6HSiCNE22 (carré magenta), des mesures de temps de vie ont été réalisées avec le dispositif PLEPS à Munich. Les spectres de temps de vie ont été enregistrés pour des positons d'énergies incidentes supérieures à 14 keV, pour s'affranchir du phénomène de diffusion des positons vers la surface qui conduit à une réémission vers le vide et rend l'exploitation des spectres mesurés à faible énergie très difficile (voir chapitre 2). La décomposition en temps de vie des spectres a été réalisée avec le logiciel POSWIN [89]. Les résultats de cette décomposition sont reportés figure 63.

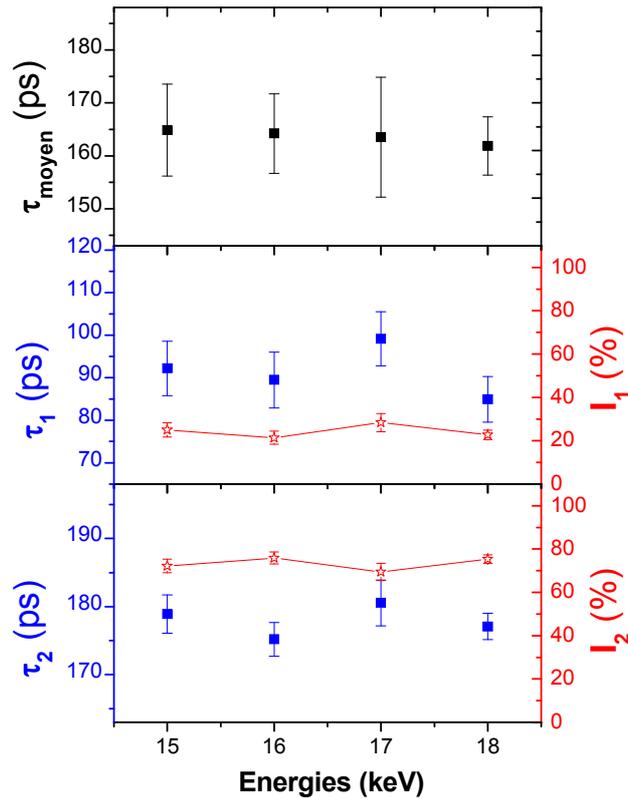


Figure 63 : Décomposition des spectres de temps de vie des positons dans l'échantillon AG6HSiCNE22 réalisée avec POSWIN avec trois composantes libres. La composante la plus longue n'est pas représentée ici car elle est due au positronium et à la diffusion des positons dans l'enceinte de mesure.

Trois composantes peuvent être extraites des spectres de temps de vie. Les valeurs moyennes des temps de vie et de leurs intensités sont reportées dans le tableau XIII.

τ_{moyen} (ps)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)
163.6±1.3	91.4±5.9	177.9±2.3	455.9±13.5	24.4±3.1	73.2±3.0	2.4±0.3

Tableau XIII : Résultats des mesures de temps de vie réalisées sur l'échantillon AG6HSiCNE22 et traitées avec POSWIN avec trois composantes libres.

La composante la plus longue n'est pas représentée ici car elle est due au positronium et à la diffusion des positons dans l'enceinte de mesure (cf. Annexe 2). Sa participation au spectre de temps de vie peut être retirée mathématiquement et permet d'obtenir un système à deux composantes avec des nouvelles intensités relatives :

$$\begin{cases} \tau_{\text{moyen}} = 152.66 \pm 1.2 \text{ ps} \\ \tau_1 = 91.4 \pm 5.9 \text{ ps} ; I_1 = 29 \pm 3.1 \% \\ \tau_2 = 177.9 \pm 2.3 \text{ ps} ; I_2 = 71 \pm 3.0 \% \end{cases}$$

Le temps de vie court τ_1 , inférieur au temps de vie caractéristique des positons dans le réseau parfait ($\tau_l=142$ ps), correspond au temps de vie réduit des positons dans le réseau dû à la présence de défauts piégeants : plus le nombre de pièges augmente et plus le positon a la possibilité d'être piégé

au cours de sa diffusion dans le réseau ce qui diminue son temps de libre diffusion (cf. §1.1.2.2 p.46). Il peut s'écrire :

$$\tau_1 = \left(\frac{1}{\tau_L} + \sum_i^N \kappa_{V_i} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

Avec κ_{V_i} le taux de piégeage dans le type de piège V_i dans le cas de pièges profonds (i.e. sans dépiégeage). La composante longue τ_2 (égale à (177.9 ± 2.3) ps) est caractéristique des défauts présents dans l'échantillon. En fait, cette composante peut être soit le temps de vie caractéristique d'un unique type de défaut, soit résulter du mélange de deux défauts dont les temps de vie seraient trop proches pour être séparés [99]. Nous allons donc considérer les deux cas.

1.2.1. Cas de la détection d'un défaut unique

Dans la littérature, le temps de vie de 177 ps est parfois associé aux défauts V_{Si} ou V_C-C_{Si} [41, 100], on peut donc considérer que l'échantillon étudié ne contient qu'un défaut détectable (V_X) par la spectroscopie d'annihilation de positons. De ce fait, il est possible de modéliser les résultats de temps de vie et de SPBDBS obtenus, avec un modèle de piégeage à un piège profond dont on néglige le dépiégeage (cf. Chapitre 2).

En partant du système suivant :

$$\begin{cases} \tau_{moyen} = f_L \tau_L + f_{V_X} \tau_{V_X} = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 \\ f_L = 1 - f_{V_X} \end{cases} \quad (3.2)$$

les fractions d'annihilation des positons respectivement dans le réseau f_L (L=lattice=réseau) et dans les défauts f_{V_X} (V=vacancy=lacune) peuvent être déterminées. La fraction de positons s'annihilant dans le réseau est ainsi évaluée à 70 % et celle s'annihilant dans les défauts à 30 %. Celles-ci peuvent ensuite être injectées dans le système ci-dessous pour obtenir les caractéristiques d'annihilation S et W caractéristiques du défaut V_X .

$$\begin{cases} S = f_L S_L + f_{V_X} S_{V_X} \\ W = f_L W_L + f_{V_X} W_{V_X} \end{cases} \quad (3.3)$$

Après calcul, on trouve :

$$\begin{cases} S_{V_X}/S_{Ref} = 1.019 \pm 0.005 \\ W_{V_X}/W_{Ref} = 1.049 \pm 0.01 \end{cases}$$

Ce résultat (Figure 64-a) confirme le décalage du paramètre W vers W_C . Si on considère l'environnement chimique des deux défauts potentiels évoqués précédemment (V_{Si} et V_C-C_{Si}), on constate que l'environnement chimique de la monolacune de silicium est plus riche en carbone que la paire lacune de carbone anti-site (Figure 64-b). La monolacune de silicium V_{Si} pourrait donc être le défaut V_X que nous avons détecté.

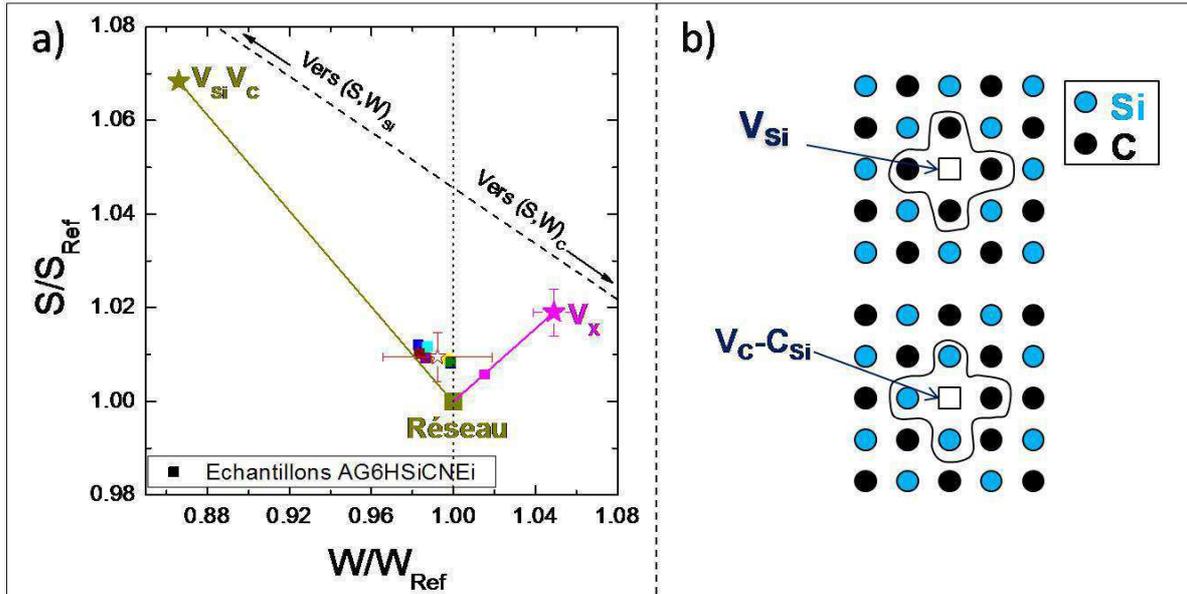


Figure 64 : a) Représentation des S et W calculés du défaut X par rapport aux autres paramètres connus. b) Schéma de l'environnement chimique des défauts V_{Si} et $V_{C-C_{Si}}$.

Le taux de piégeage dans le défaut V_x , κ_{V_x} peut être calculé avec la relation du temps de vie réduit du réseau indiquée précédemment (équation 3.1). En considérant que V_x a un coefficient de piégeage des positons μ_{V_x} similaire à celui de V_{Si}^- ou de V_{Si}^0 déterminés dans le silicium [72, 98, 101], la concentration de défauts natifs dans l'échantillon AG6HSiCNE22 peut être estimée en utilisant la relation :

$$C_{V_x} = \kappa_{V_x} \times N_{at} / \mu_{V_x} \quad (3.4)$$

avec $\kappa_{V_x} = (3.9 \pm 0.3) \times 10^9 s^{-1}$ et en prenant $\mu_{V_{Si}^-} = 8 \times 10^{15} s^{-1}$ et $\mu_{V_{Si}^0} = 5 \times 10^{14} s^{-1}$.

Dans l'hypothèse où l'échantillon AG6HSiCNE22 ne contiendrait qu'un type de défaut détectable par les positons, la concentration des défauts peut être évaluée à $C_{V_{X^-}} = (4.7 \pm 0.3) \times 10^{16} cm^{-3}$ dans le cas d'une lacune chargée négativement, et $C_{V_{X^0}} = (7.5 \pm 0.5) \times 10^{17} cm^{-3}$ dans le cas d'une lacune neutre, soit respectivement 0.5 ppm et 8 ppm.

1.2.2. Cas de la détection de multiples défauts

Dans un article paru en 2006, Lam et al. discutent la pertinence des résultats d'identification des défauts par traitement des spectres de temps de vie avec POSITRONFIT [99]. Son équipe a généré, avec un code de Monte Carlo, des spectres de temps de vie dans le 6H-SiC en partant de concentrations différentes de V_C , V_{Si} et $V_{Si}V_C$. Puis ils ont traité les spectres pour en extraire les composantes et voir s'ils retrouvaient ce qu'ils avaient injecté. Les paramètres utilisés pour chaque défaut sont reportés dans le tableau XIV.

Défauts	V_{Si}	V_C	$V_{Si} V_C$	Réseau
Temps de vie (ps)	184	160	232	148
$\mu (s^{-1})$	2×10^{16}	1×10^{15}	3×10^{15}	

Tableau XIV : Paramètres des défauts utilisés dans la publication de Lam et al. [99].

Il en est ressorti que dans de nombreux cas il était très difficile d'extraire les valeurs de temps de vie utilisées dans le modèle pour générer les spectres. Le logiciel de traitement fait ainsi apparaître un temps de vie virtuel qui est un mélange des temps de vie caractéristiques des défauts présents. Par exemple, certaines concentrations de défauts peuvent donner un défaut virtuel dont le temps de vie est proche de celui que nous avons trouvé dans notre échantillon vierge E22 (Tableau XV).

Défauts	$[V_{Si}]$	$[V_C]$	$[V_{Si} V_C]$	τ (défaut virtuel)
Cas n°1	10^{15} cm^{-3}	0	10^{15} cm^{-3}	179 ps
Cas n°2	10^{16} cm^{-3}	10^{17} cm^{-3}	0	175 ps
Cas n°3	10^{16} cm^{-3}	10^{17} cm^{-3}	10^{16} cm^{-3}	177 ps

Tableau XV : Résultats de 3 cas de mélanges de défauts ayant donné un temps de vie de défaut virtuel approchant de notre temps de vie du défaut V_X [99].

Pour tenter d'identifier le ou les défauts présents dans l'échantillon AG6HSiCNE22, des mesures de photoluminescence à 14 K ont été réalisées par Jean-Marie Bluet de l'INSA de Lyon. Ces résultats sont présentés figure 65. Deux défauts ont été identifiés : V_{Si} et le défaut correspondant au signal appelé P6/P7 observé en RPE. Ce dernier a longtemps été attribué au défaut $V_C V_{Si}^{2+}$ [60] mais récemment, deux équipes ont remis en cause cette association et ont mis en évidence que ce défaut était en fait la bilacune $V_{Si} V_C$ [102-104]. Or dans les cas modélisés par Lam, le premier montre que l'association des défauts V_{Si} et $V_{Si} V_C$ peut donner le temps de vie obtenu dans l'échantillon étudié. D'autre part, il ne serait pas surprenant que notre échantillon E22 contienne des $V_{Si} V_C$ car les autres échantillons de la même plaquette en contiennent également.

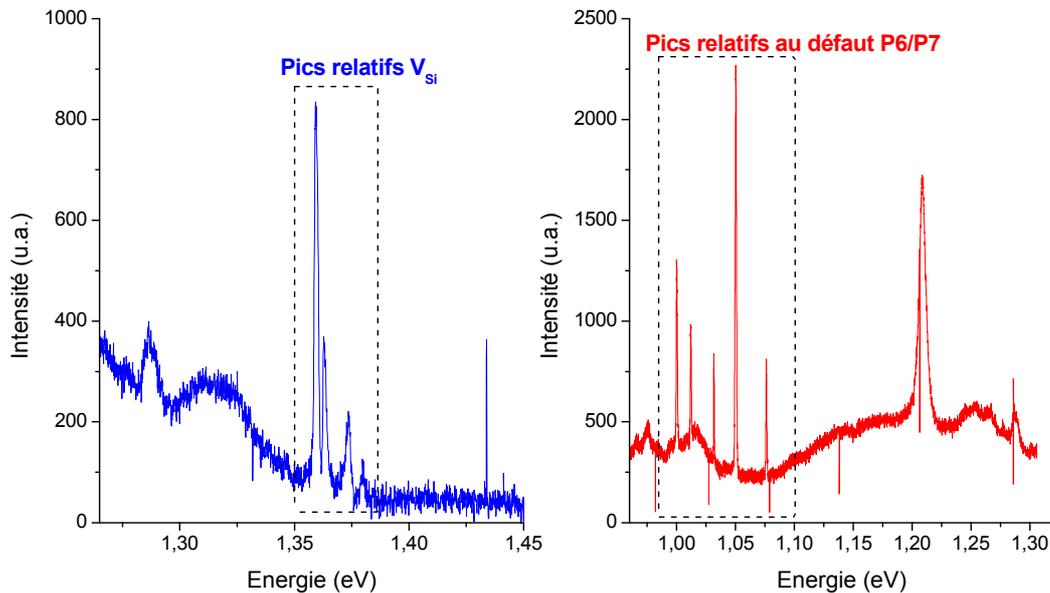


Figure 65: Spectres de photoluminescence obtenus à 14 K pour l'échantillon AG6HSiCNE22 (Mesures de Jean-Marie Bluet, INSA Lyon).

Par conséquent, le calcul fait en considérant la présence d'un unique défaut est probablement erroné. f_{V_X} est vraisemblablement un mélange de $f_{V_{Si}}$ et $f_{V_{Si} V_C}$ et $f_{V_{Si}}$ est inférieure à la fraction f_{V_X} précédemment trouvée. Le temps de vie moyen précédemment exprimé en fonction de deux composantes peut ainsi s'écrire :

$$\tau_{moyen} = I_{1exp} \tau_{1exp} + I_{2exp} \tau_{2exp} = I_{1exp} \tau_{1exp} + I_2 \tau_{V_{Si}} + I_3 \tau_{V_{Si} V_C} \quad (3.5)$$

Par identification :

$$I_{2exp}\tau_{2exp} = I_2\tau_{V_{Si}} + I_3\tau_{V_{Si}V_C} \quad (3.6)$$

Donc

$$\begin{cases} I_{2exp} = I_2 + I_3 \\ \tau_{2exp} = \frac{I_2}{I_2+I_3} \times \tau_{V_{Si}} + \frac{I_3}{I_2+I_3} \times \tau_{V_{Si}V_C} \end{cases} \quad (3.7)$$

Ce système de deux équations à deux inconnues permet d'exprimer I_3 :

$$I_3 = I_{2exp} \times \frac{(\tau_{2exp} - \tau_{V_{Si}})}{(\tau_{V_{Si}V_C} - \tau_{V_{Si}})} \quad (3.8)$$

Or $\tau_{V_{Si}V_C} - \tau_{V_{Si}} > 0$ donc il n'existe une solution que pour $\tau_{V_{Si}} < \tau_{2exp}$, c'est-à-dire inférieur à 178 ps. Les résultats de ce modèle sont tracés figure 66.

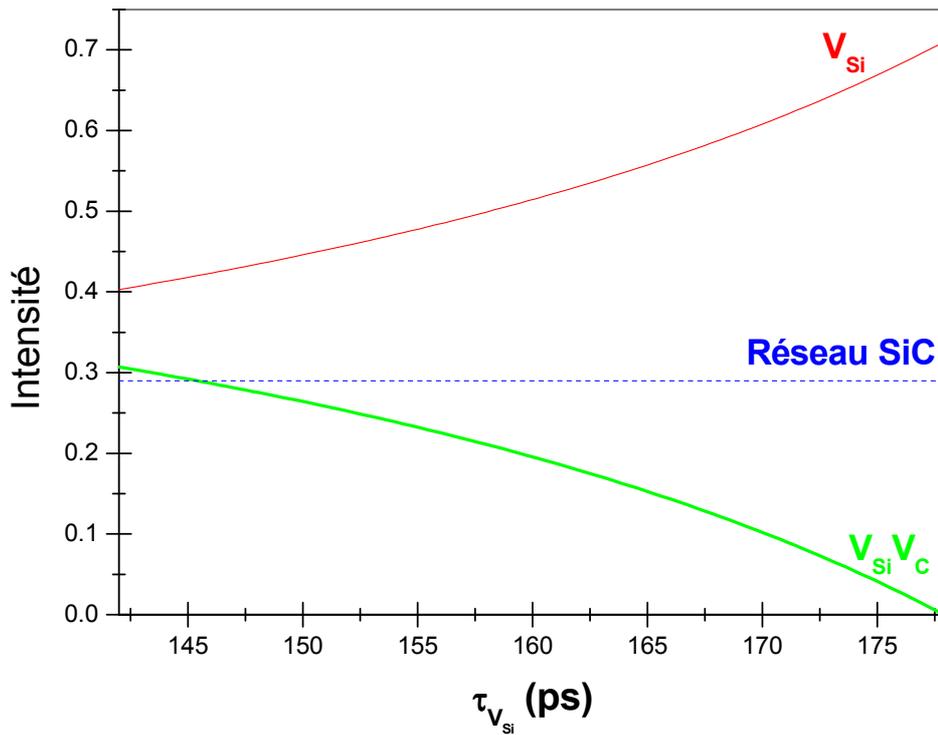


Figure 66 : Intensité des différentes composantes (réseau, V_{Si} , $V_{Si}V_C$) dans le spectre de temps de vie en fonction du temps de vie caractéristique considéré pour V_{Si} .

Dans la littérature, plusieurs temps de vie sont donnés pour V_{Si} allant de 174 ps à 202 ps [41, 59, 90](voir Chapitre 2). La plupart sont donc trop grands pour notre modèle. Cependant, le temps de vie des positons dans un défaut dépend de la charge de ce dernier. Le temps de vie d'un positon dans une lacune peut ainsi diminuer de 5 à 10 % si la lacune est chargée négativement. Dans l'arséniure de gallium (GaAs) le temps de vie relatif à la lacune neutre V_{As}^0 est de 295 ps contre 257 ps pour la V_{As}^- (-12 %) et dans le silicium, le temps de vie relatif au piégeage dans $(V_{Si}-P)^0$ est de 268 ps contre 250 ps

pour $(V_{Si-P})^-$ (-7 %) [92-94]. Considérant cela, les temps de vie trouvés dans la littérature ont été réduits de 10 % et les intensités relatives déterminées avec la relation précédente. Les taux de piégeage κ_V , et les concentrations de défauts correspondants C_{Vx} ont été calculés en utilisant le coefficient de piégeage $\mu_{V_{Si}^-} = 8 \times 10^{15} s^{-1}$ pour les temps de vie réduits. Les mêmes calculs ont été faits pour un temps de vie non réduit de 177 ps avec le coefficient de piégeage $\mu_{V_{Si}^0} = 5 \times 10^{14} s^{-1}$. Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau XVI.

$\tau_{V_{Si}}$ (ps)	$\tau_{V_{Si}} -10\%$ (ps)	$I_{V_{Si}VC}$ (%)	$I_{V_{Si}}$ (%)	$K_{V_{Si}}$ ($\times 10^9 s^{-1}$)	$K_{V_{Si}VC}$ ($\times 10^9 s^{-1}$)	$C_{V_{Si}}$ ($\times 10^{16} cm^{-3}$)	$C_{V_{Si}VC}$ ($\times 10^{16} cm^{-3}$)
202	182	X	X	X	X	X	X
194	175	4	67	3.5	0.26	4.2	2.2
184	166	14	57	2.8	0.91	3.4	7.6
174	157	22	49	2.2	1.43	2.6	12
177	X	1.3	69.7	3.7	0.08	71	0.71

Tableau XVI: Estimation des taux de piégeage et des concentrations de défauts V_{Si} et $V_{Si}V_C$ présents dans l'échantillon AG6HSiCNE22 en fonction du temps de vie attribué à V_{Si} : 4 temps de vie réduits (cas de V_{Si} chargée négativement) puis un temps de vie non réduit (cas de V_{Si} neutre) (ligne bleue).

Les taux de piégeage trouvés permettent de calculer les fractions d'annihilation des positons dans les différents états et par conséquent d'estimer les différentes caractéristiques d'annihilation possibles dans la monolacune de silicium, $\tau_{V_{Si}}$, $S_{V_{Si}}$ et $W_{V_{Si}}$ (Tableau XVII). Les résultats sont reportés figure 67.

$\tau_{V_{Si}}$ (ps)	$\tau_{V_{Si}} -10\%$ (ps)	f_L	$f_{V_{Si}}$	$f_{V_{Si}VC}$	$S_{V_{Si}}/S_{Ref}$	$W_{V_{Si}}/W_{Ref}$
194	175	0.65	0.32	0.02	1.0406	1.0833
184	166	0.65	0.26	0.08	1.0528	1.1531
174	157	0.65	0.20	0.13	1.0874	1.2629
177	X	0.65	0.34	0.01	1.0363	1.0669

Tableau XVII: Fractions et caractéristiques d'annihilation de V_{Si} calculées pour les différentes hypothèses de temps de vie.

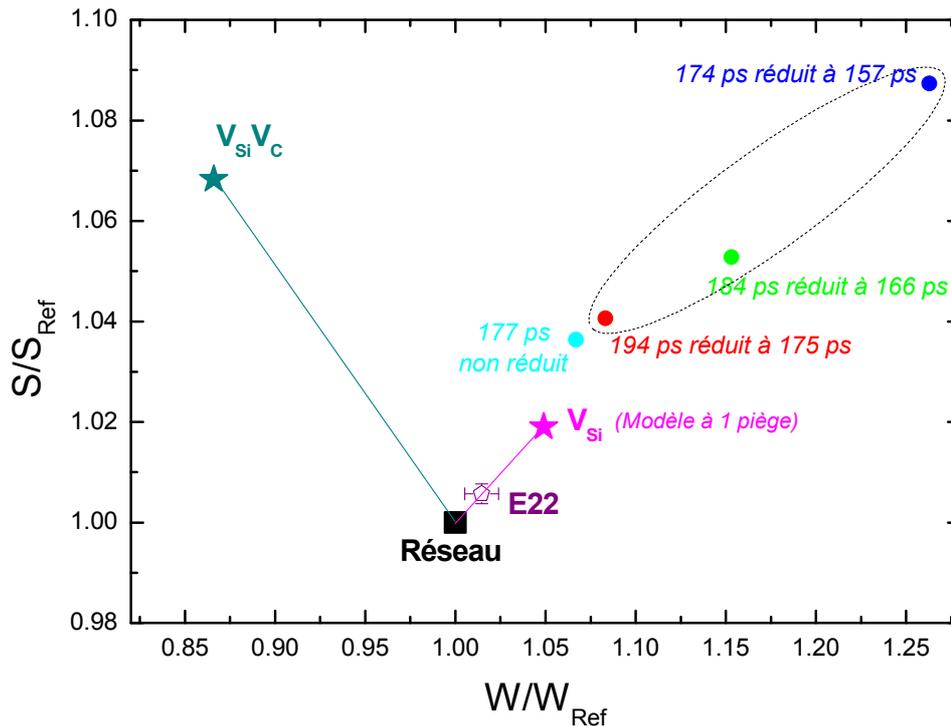


Figure 67 : Représentation des caractéristiques d'annihilation de V_{Si} déterminées par calculs avec un modèle à deux pièges pour des hypothèses de temps de vie différentes.

Les points (S, W) obtenus par les calculs pour les différents temps de vie envisagés montrent que plus le temps de vie utilisé pour la monolacune est petit et plus le S et W sont grands. Quelque soit l'hypothèse émise, qu'on prenne un modèle à un piège ou à deux pièges, les résultats confirment l'enrichissement chimique en carbone avec un W supérieur à celui du réseau SiC . Cependant, parmi les hypothèses de temps de vie considérées, celle relative à un temps de vie de 174 ps réduit à un temps de vie de 157 ps (rond bleu foncé, figure 67) n'est pas physiquement acceptable. En effet, il paraît peu probable qu'un défaut de la taille d'une monolacune, avec un temps de vie court, puisse avoir une fraction d'annihilation des positons avec des électrons de faible moment (S) plus importante que celle de la bilacune $V_{Si}V_C$ de volume libre supérieur. Enfin, si les positons détectent des $V_{Si}V_C$ et des V_{Si} dans l'échantillon AG6HSiCNE22, le point (S, W) le caractérisant doit être situé dans le triangle formé par les points caractéristiques du réseau, de $V_{Si}V_C$ et de V_{Si} . Or les points bleu clair et rouge relatifs au temps de vie réduit à 175 ps et au temps de vie non réduit à 177 ps, ne permettent pas de réaliser cette condition. Cela pourrait être dû aux différentes incertitudes sur les mesures. Le résultat issu de l'hypothèse relative au temps de vie de 184 ps réduit à 166 ps (rond vert) est très intéressant. Non seulement il répond au critère venant d'être évoqué mais en plus, la fraction d'annihilation avec les électrons de faible moment ($S_{V_{Si}}/S_{Ref}=1.0528$) correspondant est inférieure à celui de $V_{Si}V_C$ sans en être trop éloigné ($S_{V_{Si}V_C}/S_{Ref}=1.0683$). Or, comme le volume libre de V_{Si} est supérieur à celui de V_C , le volume libre de $V_{Si}V_C$ est donc principalement dû à V_{Si} ($V_{eq}(V_{Si})=6 \text{ \AA}$, $V_{eq}(V_{Si}V_C)=8 \text{ \AA}$ [40]). Il est par conséquent logique que le S traduisant le volume libre de V_{Si} soit assez proche de celui de $V_{Si}V_C$. Ce modèle donne donc un résultat plutôt probant cependant, il est issu de plusieurs hypothèses, notamment sur le temps de vie, et la figure 67 met en évidence qu'une petite variation de temps de vie peu énormément jouer sur la validité du résultat.

1.2.3. Conclusion sur les défauts natifs contenus dans la plaquette AG6HSiCNEi

Il a été montré par des mesures de SPBDBS et de temps de vie complétées par des mesures de photoluminescence, que la plaquette AG6HSiCNEi contenait une distribution hétérogène de bilacunes $V_{Si}V_C$ et de monolacunes V_{Si} . L'analyse approfondie de l'échantillon AG6HSiCNE22 a permis d'évaluer les caractéristiques d'annihilation des positons dans V_{Si} en considérant deux modèles de piégeage : le modèle à un piège et le modèle à deux pièges pour lequel une partie des positons s'annihile dans les bilacunes. Dans tous les cas physiquement acceptables, la fraction d'annihilation des positons dans la bilacune pour l'échantillon E22 reste faible et la concentration totale de défauts lacunaires est de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} , elle est donc non négligeable. Les caractéristiques d'annihilation S et W pour le défaut V_x , identifié comme étant le défaut V_{Si} , ne peuvent pas être déterminées de manière absolue et deux couples de valeurs confirmant l'enrichissement C suggéré par les mesures Doppler peuvent être retenus. Dans la suite de ce travail, nos discussions se basent sur les valeurs obtenues pour le modèle le plus simple à un piège. Néanmoins, le résultat correspondant au temps de vie de 184 ps réduit à 166 ps étant aussi possible, on gardera à l'esprit que $S_{V_{Si}}$ et $W_{V_{Si}}$ peuvent avoir tous deux des valeurs plus importantes.

1.3. Conclusion

L'examen des deux plaquettes telles qu'elles ont été reçues a montré que celles-ci n'étaient pas équivalentes puisqu'elles contenaient des défauts natifs en concentration et distribution différentes. La plaquette FL6HSiCNEi est relativement homogène tandis que la plaquette AG6HSiCNEi présente une dispersion plus importante en W. Les défauts de la plaquette AG6HSiCNEi ont été identifiés par SPBDBS comme étant principalement des bilacunes et un défaut lacunaire V_x présentant un W plus grand que celui du réseau SiC parfait et dont la plus grande concentration a été observée dans l'échantillon AG6HSiCNE22. Les mesures de temps de vie des positons dans cet échantillon ont révélé un temps de vie inférieur à celui de la bilacune $V_{Si}V_C$ (225 ps) suggérant un défaut de volume libre inférieur de type monolacune. D'autre part, les mesures de photoluminescence réalisées sur AG6HSiCNE22 ont mis en évidence la présence de bilacune $V_{Si}V_C$ et de monolacune V_{Si} . Par conséquent, le défaut X a été identifié comme étant la monolacune V_{Si} . Toutefois, il ne peut pas être écarté la possibilité que ce défaut V_x puisse être le complexe $V_{Si}-N$ dont le temps de vie est toujours donné comme étant le même que V_{Si} [79] mais dont l'environnement chimique est différent et pourrait générer une augmentation du paramètre W comme cela a été déjà observé dans le cas du diamant [105]. La comparaison des caractéristiques d'annihilation de la plaquette FL6HSiCNEi avec celles des échantillons issus de la plaquette AG6HSiCNEi indique que la première plaquette contient également des $V_{Si}V_C$ et des V_{Si} avec une majorité d'annihilation dans les $V_{Si}V_C$ ($S_{FL6HSiCNEi} > S_{AG6HSiCNEi}$ et $W_{FL6HSiCNEi}$ décalé vers les W plus grands par rapport à la droite des $V_{Si}V_C$). Les concentrations des défauts présents dans les plaquettes sont inférieures à $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de $V_{Si}V_C$ respectivement pour la plaquette AG6HSiCNEi et la plaquette FL6HSiCNEi et de l'ordre de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ou $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour V_{Si} suivant si elle est chargée négativement ou neutre pour les deux plaquettes.

2. Etudes des défauts générés par irradiation à faible dpa dans la région des traces.

2.1. Protocole expérimental

Les échantillons utilisés pour cette étude sont issus de la plaquette AG6HSiCNEi. Ils ont été irradiés sur la ligne SME du Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL, Caen, France) avec des ions ^{86}Kr d'énergie 774 MeV (soit 9 MeV/A) à température ambiante. Ces irradiations ont été effectuées à des fluences allant de 10^9 à 10^{13} cm^{-2} avec un flux inférieur à 2.5×10^8 $\text{ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ afin de limiter l'échauffement des échantillons. A cette énergie, le logiciel SRIM estime la profondeur moyenne d'implantation des ions à 64 μm (Figure 68). La zone des traces s'étend de 0 à environ 55 μm de profondeur. Le faisceau de positons lents permettant de sonder le SiC jusqu'à 5 μm de profondeur, la zone analysée correspond aux 5 premiers micromètres de la zone des traces. Dans cette zone, la perte d'énergie par interaction électronique est dominante par rapport à la perte d'énergie par interaction nucléaire $(dE/dx)_e / (dE/dx)_n > 1400$ comme le montre la figure 68.

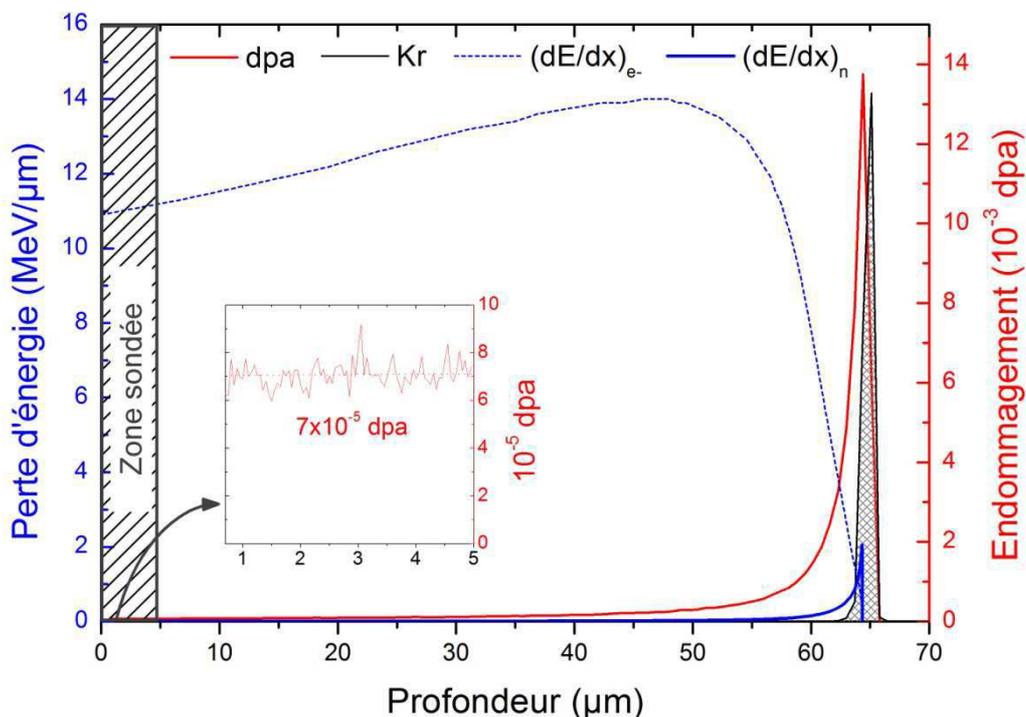


Figure 68 : Courbes représentant les profils d'endommagement du SiC et d'implantation des ions Kr et les pertes d'énergie par voie électronique et nucléaire pour des Kr de 774 keV en fonction de la profondeur. Les dpa sont donnés pour la plus grande fluence 10^{13} cm^{-2} . L'insert est un zoom des dpa dans la zone sondée trouvé pour 10000 itérations de SRIM.

L'endommagement de la zone étudiée par collisions nucléaires a été évalué avec SRIM à 7×10^{-5} dpa pour la plus haute fluence (10^{13} cm^{-2}). En faisant l'hypothèse que l'endommagement est proportionnel à la fluence, on obtient des valeurs de 7×10^{-9} à 7×10^{-6} dpa pour les autres échantillons.

2.2. Caractérisation des défauts générés en fonction de la fluence

2.2.1. Mesures d'élargissement Doppler

Les échantillons ont été analysés par SPBDBS avec des énergies incidentes allant de 0.5 à 25 keV. Les fractions d'annihilation normalisées S et W résultantes sont tracées en fonction de l'énergie des positons (Figures 69-a et 69-b). Ces deux graphiques montrent que pour toutes les fluences d'irradiation un plateau est obtenu entre 14 et 25 keV. Cela signifie que l'endommagement est homogène sur la zone sondée par les positons. Les valeurs $S(E)$ et $W(E)$ obtenues pour les basses fluences 10^9 et 10^{10} cm^{-2} sont légèrement supérieures en S et inférieures en W par rapport aux résultats obtenus pour l'échantillon non irradié mais demeurent dans la dispersion des mesures de la plaquette AG6HSiCNEi. Par conséquent, les résultats relatifs à ces fluences ne permettent pas d'affirmer catégoriquement la création d'un endommagement radio-induit. A partir de la fluence 10^{11} cm^{-2} par contre, les plateaux se détachent clairement de ceux des échantillons vierges indiquant que des défauts piégeant les positons ont été générés par l'irradiation.

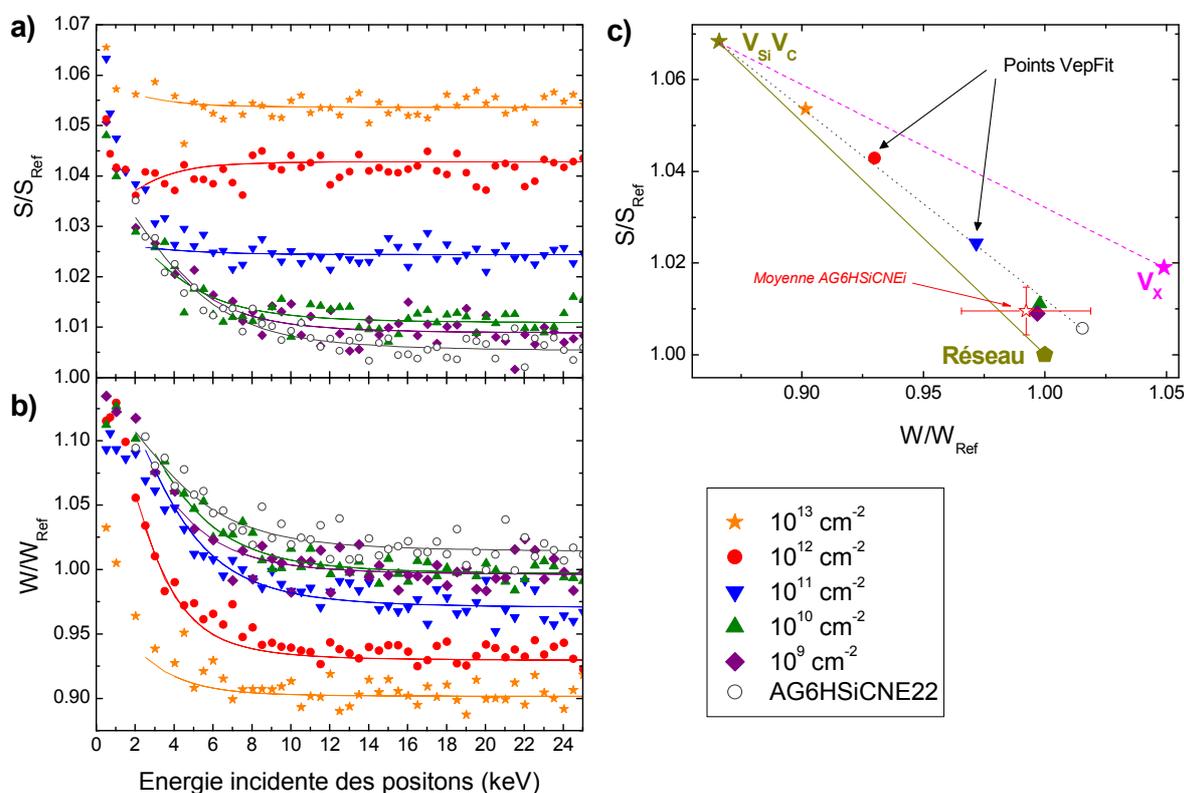


Figure 69 : Résultats des mesures SPBDBS des échantillons irradiés Kr 774 MeV à différentes fluences. Les points représentés figure 69-c sont issus des analyses Vepfit signalées par les lignes figure 69-a et 69-b. V_X correspond au défaut non connu détecté dans l'échantillon non irradié AG6HSiCNE22.

Les paramètres S/S_{Ref} en fonction de W/W_{Ref} déterminés avec Vepfit (traits pleins sur les figures 69-a et b) sont représentés figure 69-c avec les points références présentés dans la partie 1 du présent chapitre. Les points représentatifs des caractéristiques d'annihilation des positons pour les différentes fluences sont alignés avec le point correspondant à AG6HSiCNE22 et le point $V_{Si}V_C$. Ces points sont donc compris dans le triangle Réseau- $V_{Si}V_C$ - V_X suggérant que l'annihilation des positons se fait en partie dans le réseau, une partie dans V_X et une partie dans $V_{Si}V_C$, soit le réseau plus deux

pièges. D'autre part, plus la fluence augmente, et plus les points se dirigent vers le point caractéristique de l'annihilation dans $V_{Si}V_C$ indiquant que l'irradiation génère ce type de défaut.

2.2.2. Mesures de temps de vie

Afin d'affiner l'identification des défauts créés et leur distribution, des mesures de temps de vie ont été réalisées sur l'installation PLEPS de Munich avec des positons d'énergies comprises entre 12 et 18 keV. La figure 70 présente les spectres bruts obtenus lors de ces expériences qui correspondent à la convolution de la fonction de résolution en temps du système avec le spectre de décroissance en temps des positons.

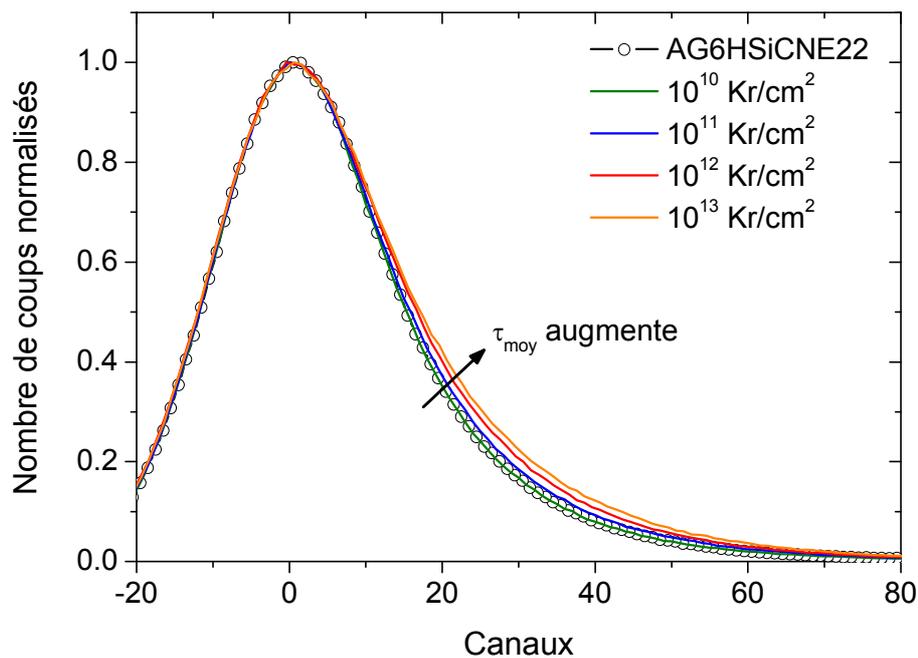


Figure 70 : Spectre de temps de vie bruts obtenus avec PLEPS pour différentes fluences d'irradiation et l'échantillon AG6HSiCNE22 non irradié pour une énergie incidente de 16 keV.

Ces spectres s'élargissent quand la fluence augmente ce qui indique une augmentation du temps de vie moyen des positons et donc : soit une augmentation de la concentration d'un défaut lacunaire déjà existant, soit l'apparition d'un nouveau défaut plus gros avec un temps de vie plus important. Pour en savoir plus, les spectres ont été décomposés avec le logiciel POSWIN pour séparer les différentes composantes du temps de vie. Les résultats sont présentés figure 71. Seuls deux composantes ont pu être extraites pour l'ensemble des échantillons (irradiés + E22): un temps de vie court, τ_1 correspondant au temps de vie réduit du réseau et un temps de vie plus long τ_2 correspondant aux défauts.

L'évolution des temps de vie en fonction de la fluence peut être divisée en deux régimes :

- **De l'échantillon vierge jusqu'à la fluence de 10^{11} cm^{-2}** , τ_1 diminue de 94 ps à 75 ps ainsi que son intensité. En parallèle, l'intensité I_2 relative à τ_2 augmente indiquant l'augmentation du piégeage des positons dans les défauts. τ_2 commence lui-même à augmenter à partir de la fluence de 10^{11} cm^{-2} indiquant que τ_2 n'est pas un temps de vie caractéristique d'un défaut mais la composition d'au moins deux défauts que le système ne permet pas de résoudre dans nos

conditions expérimentales. Il y a probablement le défaut natif et un autre induit par l'irradiation des ions Kr à 774 MeV. Dans cette phase, τ_1 correspond au temps de vie réduit du réseau qui diminue à cause de la création de défauts par irradiation qui augmente le taux de piégeage des positons.

- De 10^{12} cm^{-2} à 10^{13} cm^{-2} , τ_2 continue sa progression passant de 196 à 209 ps et son intensité de 86 à 91 %. Le nouveau défaut induit par l'irradiation a par conséquent, un temps de vie égal ou supérieur à 210 ps. Ce défaut pourrait être $V_{Si}V_{Si}$ dont le temps de vie est donné dans la littérature entre 196 et 218 ps [41, 100, 106] ou $V_{Si}V_C$ dont le temps de vie est donné entre 214 et 235 ps [79, 98] ou même une combinaison des deux que le système n'arrive pas à séparer à cause de la proximité des valeurs de leur temps de vie. De plus τ_1 augmente quand la fluence atteint 10^{12} cm^{-2} . Cela pourrait s'expliquer de la façon suivante : le taux de piégeage dans ces défauts devient si important que le temps de vie réduit et son intensité sont trop faibles pour être correctement séparés des autres composantes. La décomposition peut alors mélanger le temps de vie réduit et une partie d'un temps de vie plus long. Ainsi, τ_1 augmente mais ne correspond plus réellement au temps de vie réduit du réseau. Les essais de décomposition à trois temps de vie avec POSWIN n'ont cependant pas permis de séparer clairement les trois composantes.

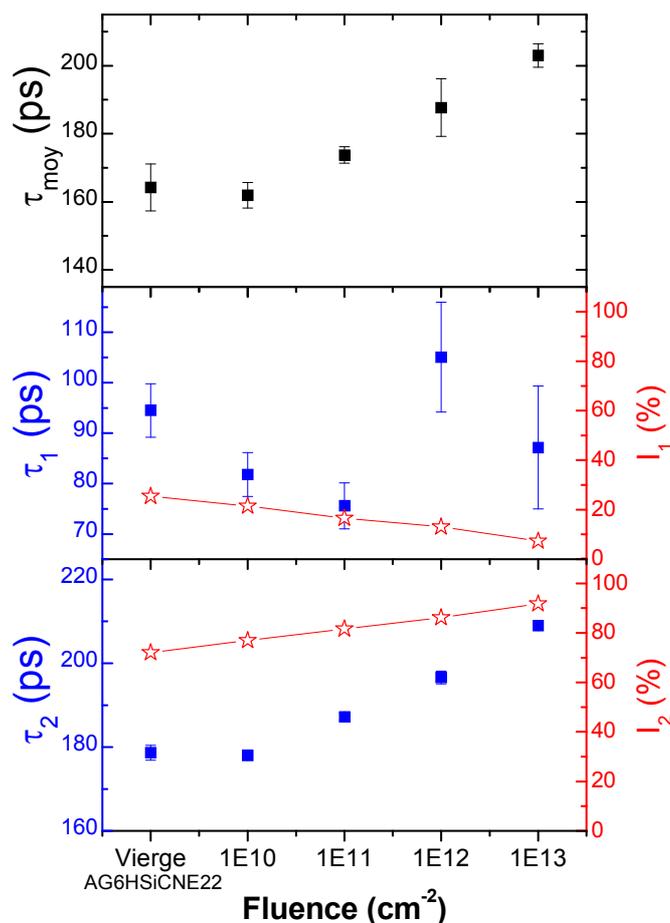


Figure 71 : Résultats des décompositions des spectres de temps de vie des échantillons irradiés Kr 774 MeV à différentes fluences et de l'échantillon non irradié AG6HSiCNE22. Chaque point représente la moyenne des τ_i obtenus pour les énergies sondées.

Les résultats des mesures SPDBS et PALS concordent et permettent de conclure qu'au moins deux défauts de type lacunaire sont présents dans les échantillons irradiés avec les ions Kr à 774 MeV. Il est vraisemblable que ces défauts soient le défaut natif V_x et la bilacune $V_{Si}V_C$.

2.3. Application du modèle à deux pièges

Afin d'estimer la concentration de défauts créés en fonction de la fluence et d'apprécier si l'irradiation génère des V_x en plus des $V_{Si}V_C$, il est intéressant d'utiliser les résultats précédents dans un modèle de piégeage à deux pièges (sans états de Rydberg et sans dépiégeage) tel qu'exposé au chapitre 2. Ainsi, les intensités et les temps de vie déterminés par PALS permettent de calculer les fractions d'annihilation f_i , dans chacun des états i , qui elles-mêmes permettent de trouver les taux de piégeage correspondant κ_i et donc d'estimer la concentration des défauts C_{Vi} . Les résultats de ces calculs sont reportés figure 72.

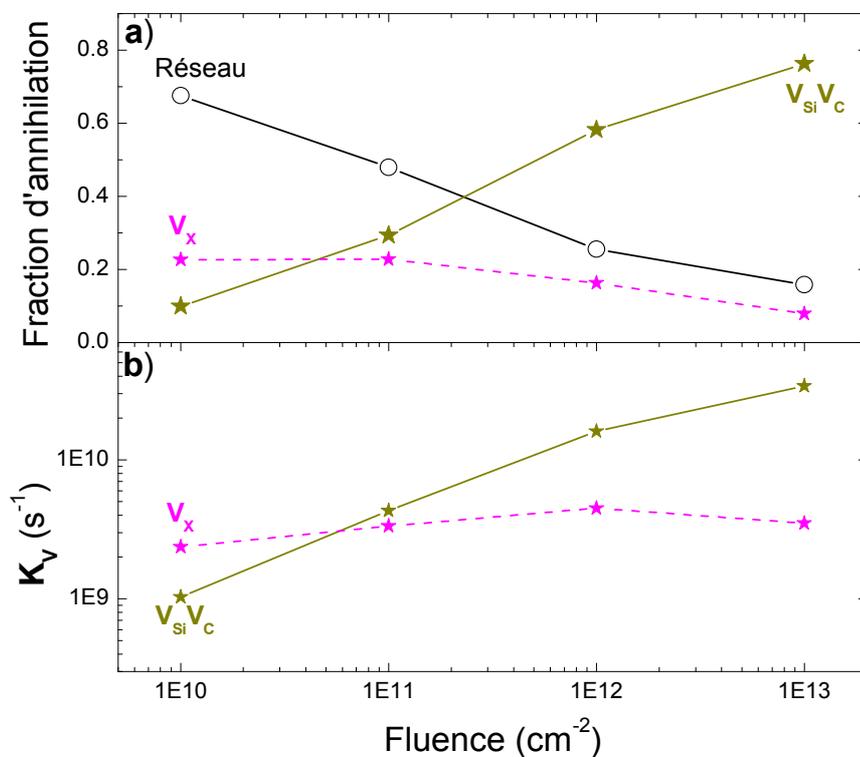


Figure 72 : Evolution des fractions d'annihilation (a) et du taux de piégeage (b) des positons dans les différents états en fonction de la fluence d'irradiation des ions Kr de 774 MeV.

En utilisant le coefficient de piégeage des positons dans le défaut $V_{Si}V_C$ ($\mu_{V_{Si}V_C} = 1.14 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$) dans la formule :

$$C_{V_{Si}V_C} = \kappa_{V_{Si}V_C} \times N_{at} / \mu_{V_{Si}V_C} \quad (3.9)$$

La concentration de bilacunes peut être estimée à $8.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour une fluence de 10^{10} cm^{-2} et à $2.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour une fluence de 10^{13} cm^{-2} . Pour une augmentation de la fluence d'un facteur 1000 la concentration de bilacunes générées a augmenté d'un facteur 33. Cet écart montre qu'il y a eu un fort taux de recombinaison lors de l'irradiation ou de la relaxation de l'échantillon post-irradiation et met en évidence que l'endommagement des échantillons de SiC n'est pas proportionnel à la fluence.

Il peut-être fait de même avec la concentration de défauts V_x en prenant les coefficients de piégeage de V_{Si} . Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau XVIII.

Nature du défaut	Coefficient de piégeage μ (s^{-1})	Concentration (cm^{-3}) pour les différentes fluences			
		$10^{10} cm^{-2}$	$10^{11} cm^{-2}$	$10^{12} cm^{-2}$	$10^{13} cm^{-2}$
$V_{Si}V_C$	1.14×10^{15}	8.74×10^{16}	3.66×10^{17}	1.36×10^{18}	2.88×10^{18}
V_{Si}^-	8×10^{15}	2.85×10^{16}	4.03×10^{16}	5.42×10^{16}	4.22×10^{16}
V_{Si}^0	5×10^{14}	4.56×10^{17}	6.46×10^{17}	8.68×10^{17}	6.76×10^{17}

Tableau XVIII: Concentrations de défauts trouvées avec le modèle de piégeage à deux pièges pour les différentes fluences et les différents défauts.

Les valeurs de κ_{V_x} varient peu en fonction de la fluence, par conséquent, il est difficile d'être catégorique sur la création de V_x pendant l'irradiation. En effet, le taux de piégeage dans ce défaut semble augmenter progressivement jusqu'à la fluence de $10^{12} cm^{-2}$ puis diminuer un peu à la fluence de $10^{13} cm^{-2}$. Globalement, κ_{V_x} passe de $2.36 \times 10^9 s^{-1}$ pour la fluence de $10^{10} cm^{-2}$ à $3.5 \times 10^9 s^{-1}$ pour la fluence de $10^{13} cm^{-2}$, soit une augmentation d'un facteur 1.5. Compte tenu de l'hétérogénéité de la plaquette dont les échantillons sont issus, il ne peut pas être écarté que ces variations de concentration soient dues à des différences de distribution des défauts natifs dans les échantillons.

Les mesures du temps de vie nous indiquent donc que l'irradiation génère des bilacunes $V_{Si}V_C$ dont l'augmentation de la concentration n'est pas proportionnelle à la fluence, mais ne permet pas réellement de conclure sur la création de défaut V_x .

2.4. Comparaison des résultats avec des échantillons irradiés C 132 MeV.

Une précédente étude a été menée au laboratoire lors de la thèse de Xavier Kerbirou sur des échantillons monocristallins de 3C-SiC et de 6H-SiC irradiés avec des ions carbone ayant une énergie de 132 MeV [107, 108]. Cette étude avait pour objectif d'identifier la nature des défauts induits et d'examiner s'il y avait des différences d'endommagement entre les deux polytypes à différentes fluences. Les défauts avaient alors été sondés par RPE et PAS. Ces mesures avaient mis en évidence la création de V_{Si} (neutres et chargées négativement), de bilacunes $V_{Si}V_C$ et d'ions négatifs. Les concentrations estimées pour les défauts lacunaires à la fluence de $2.5 \times 10^{14} cm^{-2}$ dans la région des traces étaient de $2.7 \times 10^{17} cm^{-3}$ pour les V_{Si} ($[V_{Si}^-] + [V_{Si}^0]$) et supérieure à $8 \times 10^{17} cm^{-3}$ pour les $V_{Si}V_C$.

Les conditions d'irradiation de cette étude sont relativement proches de celles utilisées avec les ions Kr à 774 MeV : la profondeur d'implantation R_p permet d'analyser la zone des traces de façon indépendante, et le rapport $(dE/dx)_e / (dE/dx)_n$ est bien supérieur à 1000 (tableau XIX) cependant le pouvoir d'arrêt électronique est 30 fois plus fort pour les ions Kr 774 MeV. Par conséquent, il peut être intéressant de comparer les distributions de défauts obtenues dans les deux cas.

Ions	R_p (μm)	$(dE/dx)_e$ (keV/ μm)	$(dE/dx)_n$ (keV/ μm)	$(dE/dx)_e / (dE/dx)_n$
Kr 774 MeV	64	10930	7.4	1477
C 132 MeV	198	372	0.19	1995

Tableau XIX: Principales caractéristiques des irradiations réalisées avec des ions carbone à 132 MeV et des ions Kr à 774 MeV.

Afin d'appuyer cette comparaison sur une grandeur objective, l'énergie perdue par un ion C d'une part et un ion Kr d'autre part, a été estimée sur l'épaisseur sondée par les positons en utilisant les valeurs des pertes d'énergie par μm données par SRIM. Cette énergie a ensuite été multipliée par

la fluence pour obtenir l'énergie totale (théorique) déposée ΔE . Les résultats des calculs pour chaque fluence étudiée sont reportés dans le tableau XX.

Ions Fluences (cm^{-2})	C 132 MeV				Kr 774 MeV			
	4×10^{11}	4×10^{12}	4×10^{13}	2.5×10^{14}	10^{10}	10^{11}	10^{12}	10^{13}
$\Delta E_{\text{élec}}$	7.36×10^{14}	7.36×10^{15}	7.36×10^{16}	4.60×10^{17}	5.4×10^{14}	5.4×10^{15}	5.4×10^{16}	5.4×10^{17}
ΔE_{nucl}	3.68×10^{11}	3.68×10^{12}	3.68×10^{13}	2.30×10^{14}	3.6×10^{11}	3.6×10^{12}	3.6×10^{13}	3.6×10^{14}

Tableau XX: Energie déposée en $\text{keV} \cdot \text{cm}^{-2}$ par interaction électronique et nucléaire dans les 5 μm sondés par les positons, pour les deux ions et les différentes fluences.

Les résultats montrent que la quantité d'énergie perdue par interaction nucléaire par les ions C aux fluences de $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (en bleu dans le tableau XX) est du même ordre que celle perdue par les ions Kr respectivement aux fluences de 10^{10} cm^{-2} à 10^{12} cm^{-2} . Par contre, la perte d'énergie par interaction électronique est plus élevée de 36 % pour les ions C (en rose dans le tableau XX).

Pour voir si ces différences de dépôt d'énergie théoriques sont suffisantes pour créer des différences de distribution des défauts, nous allons comparer les paramètres S et W normalisés mesurés par SPBDBS et présentés figure 73.

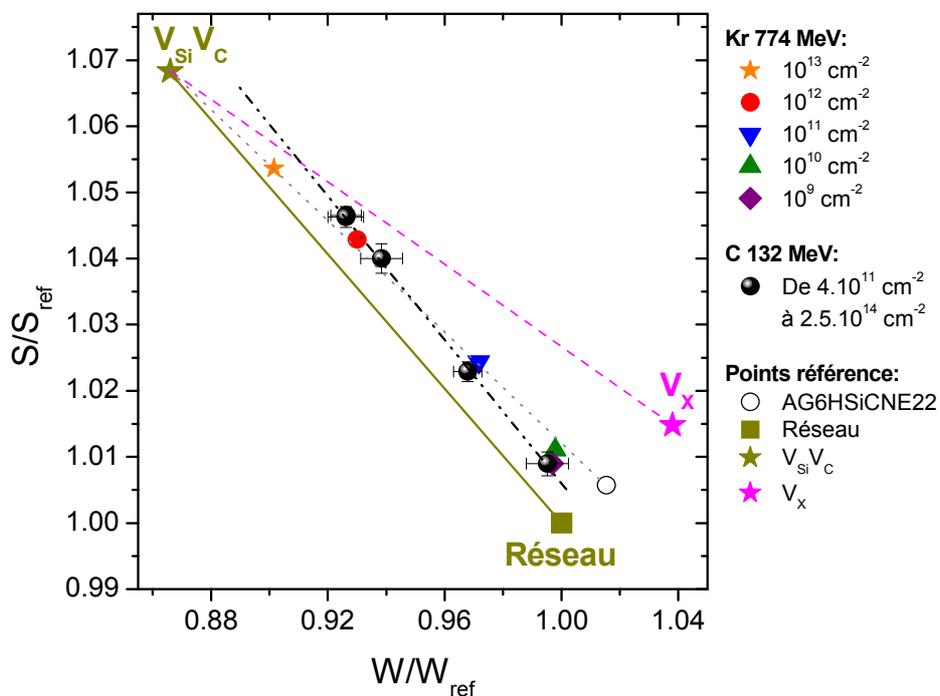


Figure 73: Comparaison des caractéristiques d'annihilation des positons pour les échantillons implantés Kr 774 MeV et les échantillons implantés C 132 MeV aux différentes fluences.

Comme pour les échantillons irradiés Kr (SiC(Kr)), les points correspondants aux échantillons irradiés avec des ions C (SiC(C)) sont compris dans le triangle Réseau- $V_{Si}V_C$ - V_X mais ne sont pas alignés avec l'un de ses côtés (figure 73), indiquant que les positons s'annihilent dans les trois états d'annihilation (réseau, $V_{Si}V_C$ et V_X). Pour les deux plus basses fluences, les points relatifs aux SiC(Kr) sont très proches des points relatifs aux SiC(C). A partir de la troisième fluence (Kr : 10^{12} cm⁻² et C : 4×10^{13} cm⁻²) le point relatif au SiC(C) a un S visiblement plus faible que celui relatif au SiC(Kr) alors que la perte d'énergie par interaction nucléaire est légèrement plus importante pour le SiC(C) (Figure 74) et cet écart grandit lorsque la fluence augmente. Cela indique que la perte d'énergie par interaction nucléaire, équivalente dans les deux conditions d'irradiation, ne peut pas seule expliquer l'endommagement. Enfin, d'un point de vue global, les points $(S,W)_{SiC(C)}$ et les points $(S,W)_{SiC(Kr)}$ n'appartiennent pas à la même droite suggérant ainsi une évolution différente dans la distribution des défauts radio-induits en fonction de la fluence. Dans le cas des SiC(Kr), la droite rejoint le point $V_{Si}V_C$ à forte fluence alors que dans le cas des SiC(C), la droite croise le segment $V_{Si}V_C$ - V_X traduisant la création de $V_{Si}V_C$ mais aussi de V_X .

Enfin, il est intéressant de noter que les résultats des mesures RPE et des mesures PAS de Xavier Kerbiriou ayant mis en évidence la formation de $V_{Si}V_C$ et de V_{Si} par irradiation avec les ions C [107, 108], ces résultats appuient l'hypothèse que le défaut V_X soit la monolacune V_{Si} .

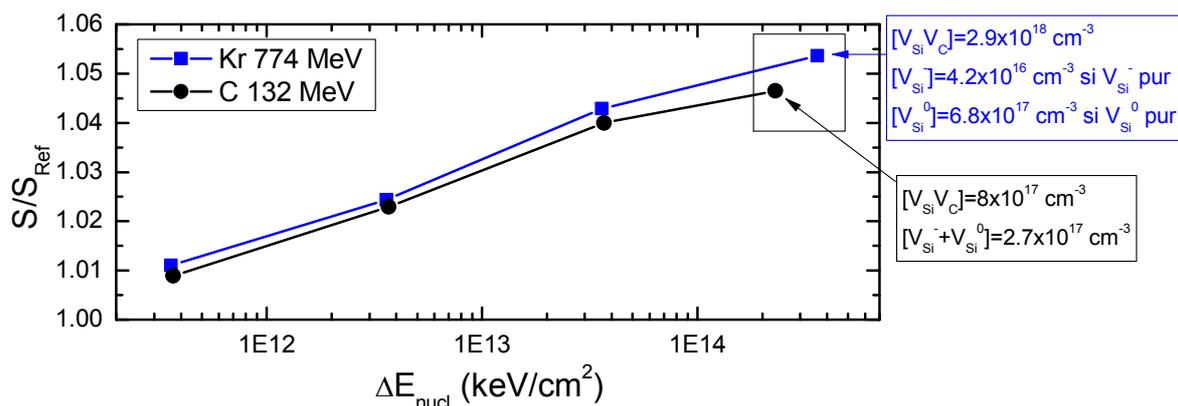


Figure 74: Evolution de la fraction normalisée de positon annihilés avec les électrons de faible moment en fonction de la quantité d'énergie déposée par interaction nucléaire dans la zone sondée pour les échantillons irradiés C 132 MeV et Kr 774 MeV. Les concentrations de $V_{Si}V_C$ et $V_{Si}^{-/0}$ pour les plus hautes fluences sont données à titre indicatif (Tableau XVIII).

La comparaison des mesures Doppler réalisées sur des échantillons irradiés Kr 774 MeV et des échantillons irradiés C 132 MeV à différentes fluences, révèle des distributions de défauts différentes alors que les quantités d'énergie déposée par interaction nucléaire sont similaires. En outre, l'irradiation avec les ions C génère non seulement des $V_{Si}V_C$ mais aussi des V_{Si} alors que l'irradiation avec les ions Kr génère surtout des $V_{Si}V_C$. Cette différence pourrait être due à un effet de la perte d'énergie par interaction électronique qui est plus importante dans le cas des ions C.

2.5.Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié des échantillons de 6H-SiC monocristallin irradiés dans des conditions permettant d'avoir un faible niveau d'endommagement ($<7 \times 10^{-5}$ dpa d'après SRIM) et un régime d'interaction majoritairement électronique ($((dE/dx)_e/(dE/dx)_n) > 1400$). Ces conditions ont été

atteintes en utilisant des ions Kr d'une énergie de 774 MeV et une fluence inférieure ou égale à 10^{13} cm⁻². L'analyse post-irradiation des échantillons par PAS a mis en évidence que même avec des niveaux d'endommagement de 7×10^{-7} dpa, des défauts de type lacunaires étaient créés en concentration détectable. Les mesures de temps de vie et d'élargissement Doppler combinées à un modèle de piégeage à deux pièges ont montré que les défauts générés étaient vraisemblablement **des bilacunes $V_{Si}V_C$** . Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour des échantillons irradiés avec des ions C à 132 MeV déposant la même quantité d'énergie par interaction nucléaire mais une quantité plus forte par interaction électronique. Cette comparaison a mis en évidence une différence dans la distribution des défauts radio-induits : **l'irradiation avec les ions C génère non seulement des $V_{Si}V_C$ mais aussi des V_{Si}** . Cette différence pourrait être due à une plus forte perte d'énergie par interaction électronique. La connaissance des concentrations des deux défauts pour les deux cas d'irradiation permettrait de mieux évaluer l'impact de l'interaction électronique mais hélas, si dans le cas des irradiations avec les ions Kr la concentration des bilacunes et des monolacunes ont pu être estimées pour les différentes fluences grâce aux mesures de temps de vie des positons, dans le cas des irradiations C les concentrations n'ont pu être évaluées que pour l'échantillon irradié à 2.5×10^{14} cm⁻².

3. Irradiation à fort dpa avec des ions lourds : impact de l'énergie

3.1. Protocole expérimental

L'objectif de cette partie est d'étudier les défauts générés par irradiation à fort dpa avec des ions lourds et d'apprécier l'impact de l'énergie des ions incidents sur la nature de ces défauts. Dans le cas présent, des échantillons issus de la plaquette AG6HSiCNEI ont été implantés avec des ions Au de 4 et 20 MeV à température ambiante. Les implantations ont été réalisées respectivement sur l'accélérateur ARAMIS de la plateforme JANNuS du CSNSM d'Orsay et à l'Instituto de Física de l'UFRGS de Porto Alegre au Brésil pour des fluences allant de 10^{12} à 10^{15} cm⁻². Les profils d'implantation et de dpa, calculés en utilisant SRIM, sont présentés figure 75. Les échantillons ont ensuite été mesurés par PAS et par spectroscopie Raman.

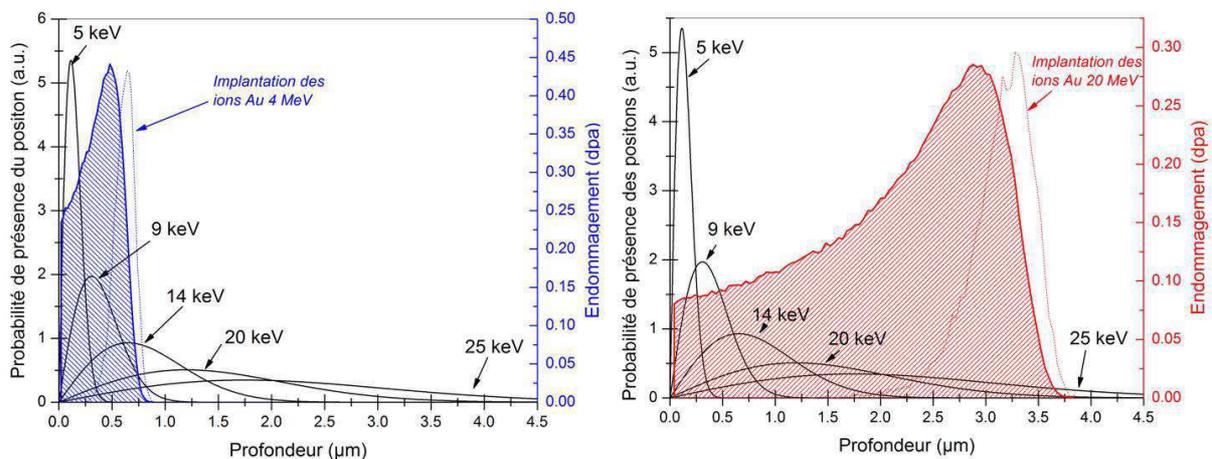


Figure 75 : Profils d'implantation des ions et de l'endommagement (zone hachurée) prévu par SRIM pour les ions Au à 4 MeV (a) et 20 MeV (b) pour la fluence de 10^{14} cm⁻². Les profils d'implantations des positons sont donnés à titre indicatif.

Dans le cas des ions Au de 4 MeV, le profil d'implantation (Figure 75-a) donne une profondeur moyenne d'implantation de 0.6 μm. Dans ces conditions, le maximum du pic d'endommagement est à 0.5 μm sous la surface et atteint des valeurs de 4.5×10^{-3} à 4.5 dpa en fonction de la fluence, c'est-à-dire des valeurs supérieures au seuil d'amorphisation reporté dans la littérature (~ 0.3 dpa à 300 K) pour les deux plus hautes fluences [109]. L'endommagement sondé de 0 à 0.72 μm est principalement généré par des cascades de collisions.

Dans le cas des ions Au de 20 MeV, l'implantation moyenne des ions a lieu à une profondeur de 3.15 μm (Figure 75-b). Le profil d'endommagement présente une zone dans laquelle les dpa augmentent lentement appelée la zone des traces (de 0 à 1.5 μm), et un pic correspondant à la zone des cascades (de 1.5 à 3.5 μm) pour laquelle les dpa augmentent rapidement. Dans ces conditions, le maximum de dpa atteint est inférieur à 3 dpa d'après les calculs SRIM dans la région des cascades et pour la plus haute fluence.

Lors de leur parcours, les ions perdent leur énergie progressivement par interaction électronique et nucléaire. Cette perte d'énergie estimée par SRIM est présentée pour les deux cas figure 76. Elle ne peut être utilisée qu'à titre indicatif pour la région des cascades des ions Au 20 MeV car cette estimation est un calcul basé uniquement sur la perte d'énergie en fonction de la densité et non sur une simulation d'interaction entre des ions et matière. De ce fait, elle ne tient pas compte de

l'élargissement du pic des cascades induit par la dispersion de l'énergie cinétique des ions Au. C'est également la raison pour laquelle les courbes de la figure 76 relative aux ions Au 20 MeV s'arrêtent à la profondeur moyenne d'implantation et non à la profondeur maximum d'implantation (Figure 75-b).

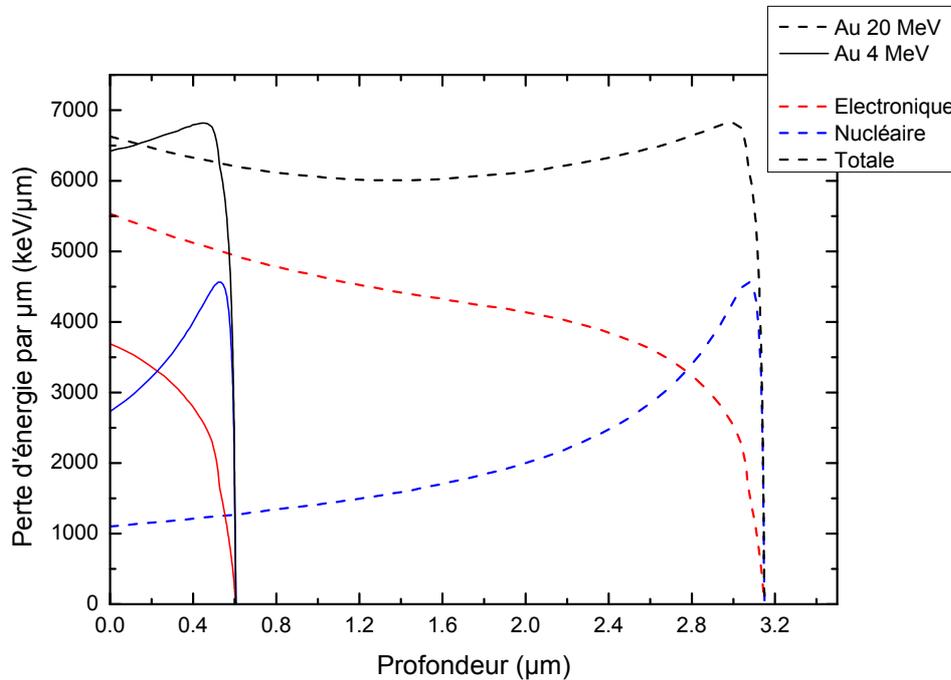


Figure 76 : Pertes d'énergie par interactions nucléaires et électroniques estimées par SRIM en fonction de la profondeur pour les ions Au de 4 et 20 MeV dans le 6H-SiC.

L'intégration de ces courbes sur les zones des traces et des cascades permet d'avoir un ordre de grandeur de l'énergie déposée dans ces zones.

Perte d'énergie (keV)	Au 4 MeV		Au 20 MeV	
	Zone des cascades	Zone des traces	Zone des traces	Zone des cascades
Electronique	1713	7297	7297	5988
Nucléaire	2151	2007	2007	4314
Totale	3864	9304	9304	10302
Electronique/Nucléaire	0.8	3.6	3.6	1.4

Tableau XXI : Estimation de la répartition des pertes d'énergie électroniques et nucléaires, en keV, pour un ion dans le cas d'un ion Au de 4 MeV et le cas d'un ion Au de 20 MeV dans la zone des traces (0-1.5 µm) et les zones des cascades (1.5-3.15 µm).

Dans la zone des traces comprise entre la surface et 1.5 µm de profondeur, les ions Au de 20 MeV perdent approximativement la même quantité d'énergie par interaction nucléaire que celle perdue par les ions Au de 4 MeV dans la zone des cascades entre la surface et 0.5 µm. Par contre, la perte d'énergie électronique des ions Au de 20 MeV est 4 fois plus importante dans la zone des traces que celle des ions Au 4 MeV dans la zone des cascades. En moyenne, la perte d'énergie nucléaire sur la zone 0-0.5 µm est donc 3 fois plus importante dans la zone des cascades pour les Au 4 MeV que dans la zone des traces pour les 20 MeV (~670 keV). Par contre, la perte d'énergie

électronique est localement plus importante pour les échantillons de SiC implantés Au 20 MeV : ~2400 keV sur 0.5 μm contre ~1700 keV pour les ions Au 4 MeV soit un rapport de 1.4.

3.2. Caractérisation des défauts par PAS

Les défauts lacunaires générés par les diverses conditions d'irradiation ont été caractérisés par spectroscopie d'élargissement Doppler et par spectroscopie de temps de vie du positon. Ces deux techniques ont été réalisées avec des faisceaux de positons lents d'énergie comprise entre 0.5 et 25 keV pour les mesures Doppler et entre 4 et 18 keV pour les mesures de temps de vie.

Du fait de leur énergie, la profondeur d'implantation des ions Au est inférieure aux 5 μm correspondant à la zone sondée par les positons de plus forte énergie (25 keV). Par conséquent, le long de leur parcours les positons traversent différents niveaux d'endommagement. Les paramètres d'annihilation mesurés $S(E)$, $W(E)$ et $\tau(E)$ ne seront donc pas homogènes en fonction de l'énergie. Ainsi, les profils d'implantations représentés sur les figures 75-a et 75-b montrent qu'en théorie pour une diffusion nulle :

- Dans le cas des ions Au 4 MeV, les positons sondent uniquement la zone endommagée pour une énergie inférieure ou égale à 9 keV environ. Au-delà de cette valeur, ils sondent également la zone non endommagée.
- Dans le cas des ions Au 20 MeV, il peut être considéré que les positons d'énergie de 0.5 à 14 keV sondent la zone des traces, ceux de 14 à 23 keV sondent en plus la zone des cascades et ceux ayant une énergie supérieure à 23 keV commencent à explorer le volume en plus de la zone des traces et des cascades.

Pour mieux apprécier les zones sondées par les positons de différentes énergies, les fractions de positons s'implantant dans les différentes zones (telles que définies plus haut) ont été évaluées pour trois énergies incidentes : 9, 14 et 25 keV. Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau XXII. Ces valeurs sont indicatives. Les fractions ne tiennent pas compte de la diffusion des positons qui peut avoir lieu après implantation mais qui est faible pour des régions contenant de nombreux défauts. La longueur de diffusion atteint une valeur de 200 nm pour des zones non endommagées.

Dans le cas des échantillons implantés avec des ions Au de 20 MeV, les positons sondent en partie la zone des cascades et en partie la zone des traces, c'est-à-dire une distribution de défauts probablement hétérogène avec des défauts de natures différentes. Or les décompositions des spectres de temps de vie (voir chapitre 2) peuvent s'avérer complexes notamment lorsque plusieurs défauts sont présents. Dans ces situations, il est alors nécessaire de s'appuyer sur les analyses des résultats Doppler pour élaborer un modèle de distribution de défauts dans l'échantillon pour guider la décomposition des spectres de temps de vie.

Energie e ⁺	Région des traces		Région des cascades		Volume (Bulk)	
9 keV	0 %	100 %	94 %	0 %	6 %	0 %
14 keV	0 %	93 %	48 %	7 %	52 %	0 %
25 keV	0 %	31 %	9 %	56 %	91 %	13 %

Tableau XXII : Pourcentage des différentes zones sondées par des positons de 9, 14 et 25 keV dans le cas de l'implantation avec des ions Au 4 MeV (en bleu) et dans le cas des ions Au 20 MeV (en rouge).

Il est à noter que si un positon sonde la zone des cascades, il sonde également la zone d'implantation des ions Au. Pour qu'un positon puisse détecter les atomes Au il faut que ceux-ci

constituent un piège pour lui, sous forme de cluster par exemple. Or la concentration d'Au étant inférieure à 450 ppm dans le cas des Au 4 MeV et à 160 ppm dans le cas des Au 20 MeV et l'affinité des positons pour l'Au ayant été évaluée à $A_+(Au)=-4.59$ eV [77, 81, 82] contre $A_+(SiC)=-5.91$ eV [3] pour le 6H-SiC, les positons ont peu de probabilité de s'annihiler avec l'Au au sein d'un réseau de 6H-SiC.

3.2.1. Caractérisation des défauts dans les échantillons implantés Au 4 MeV

Dans un premier temps, les échantillons implantés Au 4 MeV ont été caractérisés par SPBDBS. Les résultats de ces mesures sont tracés figure 77.

3.2.1.1. Analyse des mesures Doppler réalisées sur les Au 4 MeV

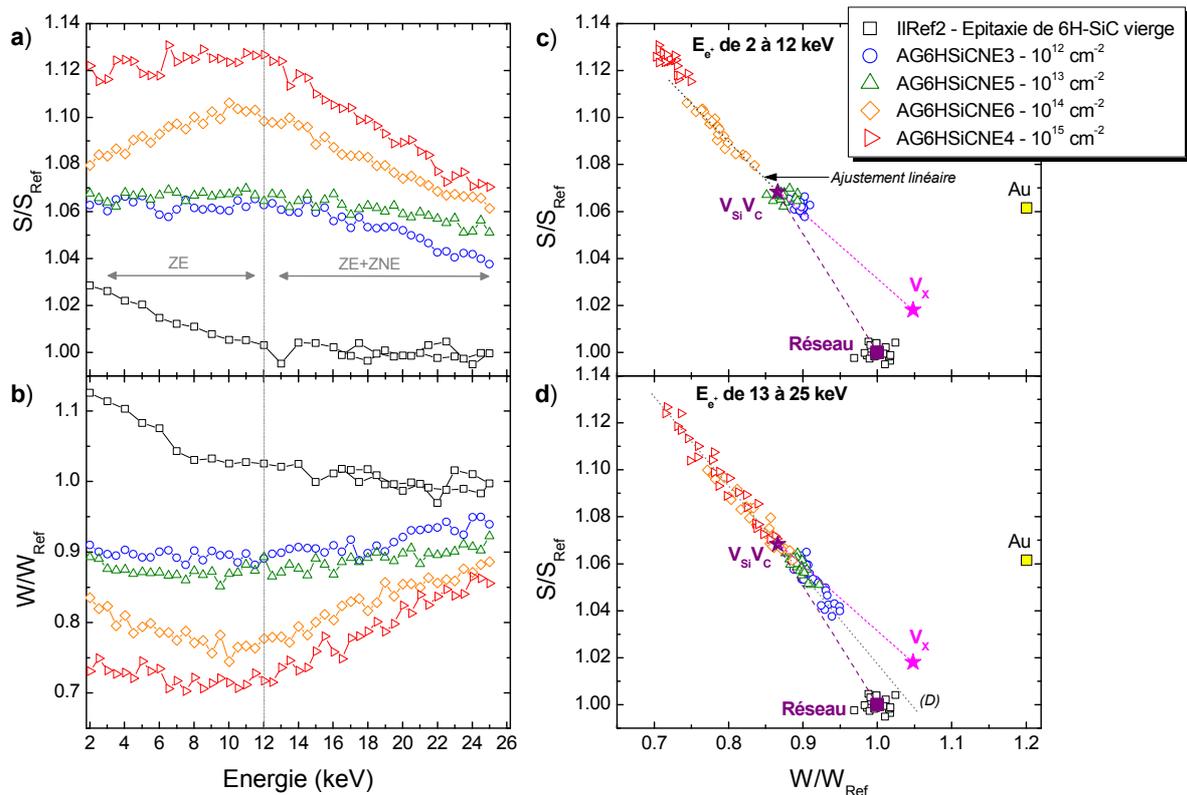


Figure 77 : Résultats des mesures de SPBDBS réalisées sur les échantillons implantés Au 4MeV. a) et b) représentent les fractions normalisées d'annihilation avec les électrons de faible moment S et ceux de fort moment W en fonction de l'énergie incidente des positons. c) et d) représentent S en fonction de W respectivement pour les énergies de positons comprises entre 2 et 12 keV et 13 et 25 keV (sauf pour la référence vierge 14-25 keV pour les deux). Dans la première gamme d'énergie les positons ne sondent que la zone endommagée (ZE), dans la seconde, ils sondent également le volume au-delà (ZNE).

Analyse globale de $S(E)$ et $W(E)$

L'analyse globale des courbes S et W en fonction de l'énergie des positons (Figure 77-a et 77-b) montre que le paramètre S (respectivement W) augmente (respectivement diminue) significativement avec la fluence d'implantation mettant en évidence l'évolution de la distribution des défauts. Pour chacune des fluences, 2 domaines d'évolution peuvent être distingués.

Ainsi, pour des énergies des positons supérieures à 12 keV, S diminue et W augmente indiquant que les positons commencent à sonder la zone non endommagée. D'après l'analyse du profil d'endommagement calculé par SRIM, l'énergie maximale à laquelle les positons doivent sonder uniquement la zone des cascades est évaluée à 9 keV, alors que les mesures présentées ici indiquent que cette énergie limite est de 12 keV. Cela pourrait s'expliquer à la fois par la diffusion des positons implantés dans la zone non endommagée vers la zone endommagée mais également, par un phénomène de canalisation des ions Au dans les échantillons.

Pour des positons d'énergie inférieure à 12 keV, l'évolution de S et W en fonction de l'énergie des positons change avec la fluence. Pour les fortes fluences 10^{14} et 10^{15} cm^{-2} , S augmente et W diminue quand l'énergie des positons augmente indiquant que la distribution des défauts varie avec la profondeur comme le prévoit le profil d'endommagement calculé avec SRIM. Pour les faibles fluences 10^{12} et 10^{13} cm^{-2} , S et W restent constants sur tout le domaine d'énergie. Cela indique que la nature des défauts détectés ne varie pas et que soit leur concentration est constante soit elle est supérieure ou égale au seuil de saturation de piégeage (voir chapitre 2).

En conclusion, pour des énergies de 2 à 12 keV, les positons sondent essentiellement la région endommagée (ZE, région des cascades) et au-delà de 12 keV, les positons sondent à la fois la région endommagée et la région non endommagée (ZNE). De ce fait, deux zones en énergie ont été considérées pour discuter les variations de S en fonction de W.

Energies de 2 à 12 keV : zone des cascades (figure 77-c)

Les points (S,W) correspondant à la **fluence de 10^{12} cm^{-2}** sont groupés sur le segment $[V_{Si}V_C-V_X]$ proche du point caractéristique de la bilacune. Cela suggère que l'annihilation des positons pour des énergies inférieures ou égale à 12 keV se fait majoritairement dans des $V_{Si}V_C$ et dans des défauts V_X déjà présents dans le matériau vierge.

A la fluence de 10^{13} cm^{-2} , les points (S,W) sont quasiment superposés avec le point caractéristique de la bilacune indiquant que le piégeage des positons est presque saturé dans ce défaut. L'augmentation de la fluence d'un facteur 10 a donc permis de créer assez de bilacunes supplémentaires pour atteindre une concentration suffisante pour que le piégeage dans les défauts V_X soit négligeable.

A la fluence de 10^{15} cm^{-2} , les valeurs de S et W évoluent légèrement dans la zone des cascades alors que l'augmentation des dpa est très rapide suggérant la proximité d'un régime de saturation. Pour les énergies comprises entre 8 et 12 keV (la zone à plus fort endommagement), les caractéristiques d'annihilation (S, W) sont groupées autour d'un point de coordonnées $S/S_{Ref}=1.125$ et $W/W_{Ref}=0.726$. Dans une étude sur les défauts générés par irradiation dans le SiC, Brauer *et al.* [15] ont identifié, par mesures de temps de vie et mesures Doppler, des bilacunes et des clusters de lacunes de l'ordre quatre à six lacunes (plus probablement six). Le rapport des S qu'il a trouvé pour ces deux défauts est $S_{Cluster}/S_{SiVC}=0.51/0.495=1.03$. Si on applique ce facteur à la fraction d'annihilation des positons avec des électrons de faible moment S référence de la bilacune dans la présente étude, on peut avoir une idée de la valeur de la fraction d'annihilation S caractéristique d'un cluster de taille similaire. Ce calcul donne un $S_{Cluster}$ de l'ordre de 1.10. L'échantillon implanté à 10^{15} cm^{-2} doit contenir un défaut au moins de la taille de l'hexalacune à une concentration proche de la saturation.

Pour la fluence de 10^{14} cm^{-2} , les résultats ne montrent pas de saturation du piégeage des positons. Les points (S,W) sont alignés sur une droite d'équation $S = -0.326 \times W + 1.35$, qui passe par le point caractéristique de la bilacune $V_{Si}V_C$. Dans le cas de l'échantillon implanté à la fluence de 10^{14} cm^{-2} , les valeurs de la fraction d'annihilation S évoluent de 1.07 à environ 1.11 dans la région des cascades. A cette fluence, les positons sont donc piégés en partie dans des $V_{Si}V_C$ et en partie dans des défauts de volume libre supérieur à la quadrilacune, probablement des hexalacunes.

Energies de 13 à 25 keV : zone endommagée + zone non endommagée (figure 77-d)

Dans cette gamme d'énergie, les positons s'annihilent en partie dans la zone endommagée et en partie dans le volume de l'échantillon non affecté par l'implantation. La fraction de positons s'implantant dans la zone endommagée diminue quand leur énergie incidente augmente. Les valeurs des paramètres S et W respectivement diminuent et augmentent progressivement vers les valeurs de l'échantillon vierge. Quelque soit la fluence, les points (S,W) représentés figure 77-d semblent alignés sur une droite (D) qui passe par $V_{Si}V_C$ et coupe le segment [Réseau- V_X] indiquant la présence de V_X dans le volume non endommagé de chaque échantillon de l'étude. Cet alignement suggère que les mêmes états d'annihilation sont présents dans tous les échantillons en concentration différente. En fait, tous les échantillons présentent un mélange d'états dans lesquels les positons s'annihilent : l'état libre du réseau et les états liés des défauts créés dans la zone des cascades, des défauts natifs V_X et des défauts $V_{Si}V_C$ créés à faible fluence au-delà de 12 keV à cause du phénomène de canalisation des ions Au incidents. De plus, comme les coefficients directeurs des droites reliant le réseau aux différents défauts radio-induits $((S - S_{Ref})/(W - W_{Ref}))$ sont très proches, il est très difficile de voir des différences de distribution de défauts.

3.2.1.2. Analyse des spectres de temps de vie des positons (Au 4 MeV)

Pour compléter et affiner notre interprétation, nous avons mesuré le temps de vie des positons dans les différents échantillons avec PLEPS (voir chapitre 2) pour des énergies de positon comprises entre 5 et 14 keV. Les spectres de temps de vie ont été décomposés avec POSWIN en fonction de l'énergie des positons incidents. Le nombre de composantes dépend de chaque spectre, il y en a en général 2 ou 3 dont une composante longue due à la diffusion vers la surface et au dispositif de mesure avec une intensité faible (<2%).

Les temps de vie moyens τ_{moyen} résultant des décompositions réalisées pour chaque fluence sont tracés figure 78. τ_{moyen} passe de 225 ps à près de 290 ps entre la basse et la haute fluence traduisant l'augmentation de la taille des défauts contenus dans les échantillons irradiés (cf. tableau des temps de vie Chapitre 2). Les évolutions de τ_{moyen} en fonction de l'énergie sont proches de celles observées pour S, les résultats peuvent donc être séparés en deux domaines d'énergie. Les composantes de temps de vie constituant les spectres et leurs intensités respectives sont présentés d'abord pour les énergies inférieures ou égales à 11 keV pour lesquelles les positons sondent la zone endommagée par un régime de cascades puis pour les énergies supérieures pour lesquelles les positons sondent également la zone non endommagée.

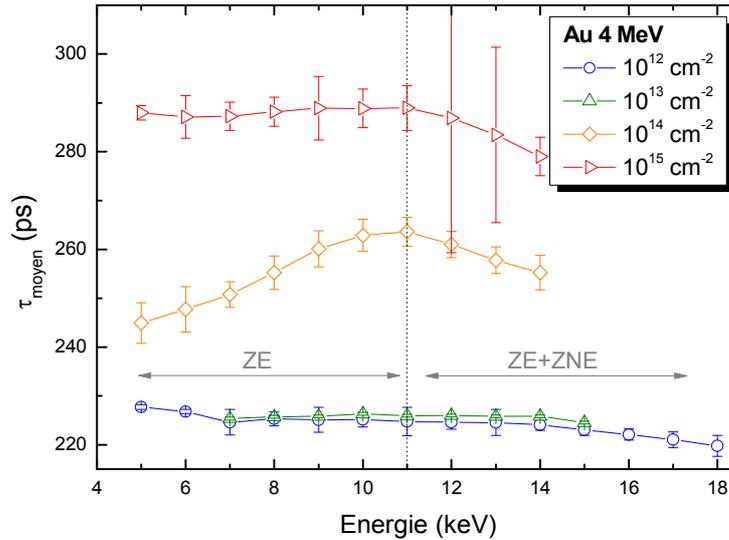


Figure 78 : Résultats des mesures de temps de vie réalisées avec PLEPS. Le temps de vie moyen est représenté en fonction de l'énergie des positons incidents pour les quatre fluences étudiées.

Energies de 5 à 11 keV : zone des cascades

Deux ou trois composantes, dont une composante longue, sont nécessaires pour décomposer les spectres dans la gamme d'énergie relative à la zone des cascades. La composante longue varie suivant les échantillons entre 500 et 1400 ps avec une intensité inférieure à 2 % (voir 1 % dans la majorité des cas). Les résultats des décompositions des spectres de temps de vie, corrigés de la composante longue (voir chapitre 2), sont reportés dans le tableau XXIII et l'évolution du poids des composantes en fonction de l'énergie des positons est tracée figure 79.

Fluence (cm ⁻²)	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)
10^{12}	177±0	6±0.7	225±0	94±0.7
10^{13}	223±1	100	X	X
10^{14}	239.4±0	96↘56	289.3±0	4↗44
10^{15}	284±1	100	X	X

Tableau XXIII : Récapitulatif des temps de vie trouvés pour les échantillons implantés Au 4 MeV aux différentes fluences dans la zone des cascades. Les temps de vie longs sont dans tous les cas noté τ_3 pour faciliter la lecture des résultats.

Pour les fluences de 10^{12} et 10^{13} cm⁻², les temps de vie moyens obtenus sont très proches et de l'ordre de 225 ps, avec un temps de vie légèrement inférieur pour la basse fluence. La décomposition à un seul temps de vie (plus une composante longue) donne dans les deux cas 223±1 ps. Notons qu'il est aussi possible de décomposer les spectres relatifs à la fluence de 10^{12} cm⁻² avec 2 temps de vie. Dans ce cas, la décomposition fait ressortir la présence d'une composante plus courte, inférieure à 225 ps, que le système n'arrive pas à extraire seul. Compte tenu de la présence de défauts natifs V_X ayant un temps de vie de 177 ps dans l'échantillon vierge, la décomposition a été réalisée en fixant les composantes à 177 ps et 225 ps. Les résultats des décompositions donnent une intensité de 6 % pour V_X et 94 % pour la bilacune avec un ajustement des spectres légèrement meilleur. Par conséquent, il est probable que l'échantillon implanté à 10^{12} cm⁻² contienne des défauts V_X mais surtout des bilacunes $V_{Si}V_C$, ce qui est concordant avec les résultats obtenus en Doppler. Pour l'échantillon implanté à la fluence de 10^{13} cm⁻², seule une composante à 223±1 ps peut être extraite

des spectres de temps de vie dans la région des cascades. Les positons sont donc tous piégés par des bilacunes $V_{Si}V_C$.

Dans le cas de la **fluence de 10^{15} cm^{-2}** , le temps de vie moyen ne varie pas jusqu'à 11 keV. La décomposition à 2 temps de vie, dont le temps de vie long relatif au dispositif de mesure, donne une composante de 284 ± 1 ps qui correspond au temps de vie caractéristique de l'hexalacune $3^*(V_{Si}V_C)$ [55, 90]. Comme l'intensité corrigée est de 100 %, cela signifie que tous les positons sont piégés dans ce défaut.

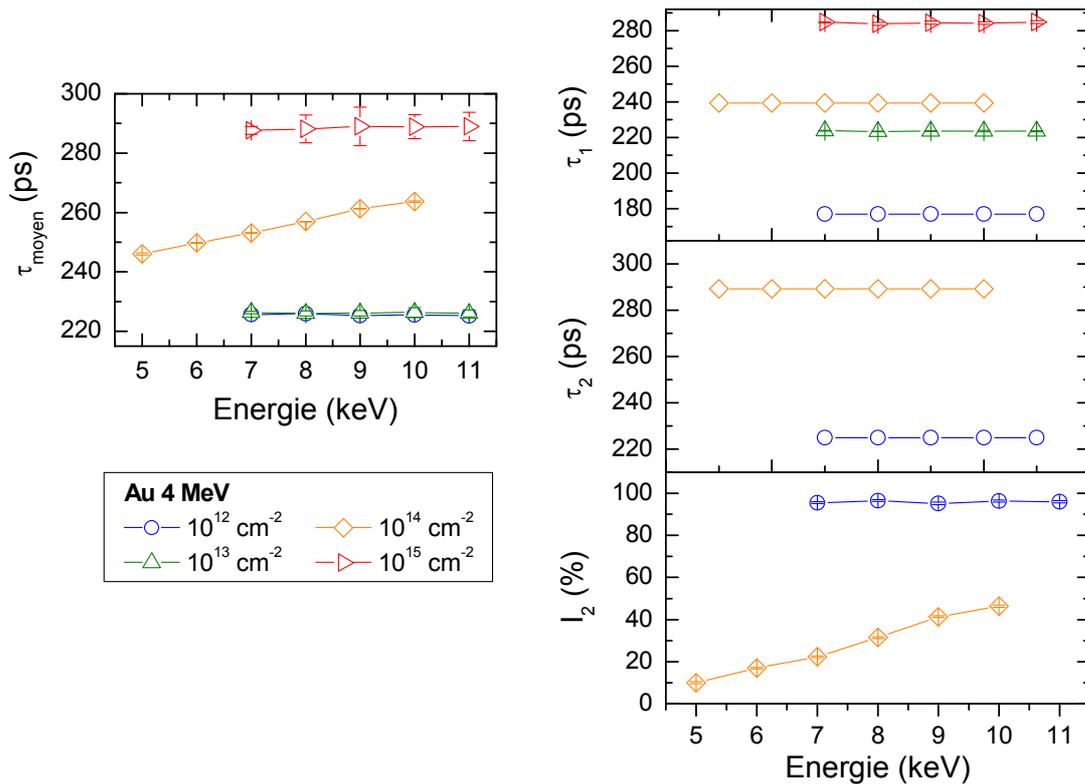


Figure 79 : Décomposition des spectres de temps de vie enregistrés, dans la région des cascades, pour les échantillons de 6H-SiC implantés Au 4 MeV.

Les spectres de temps de vie de l'échantillon implanté à **une fluence de 10^{14} cm^{-2}** sont plus difficiles à décomposer. En effet, le logiciel de traitement ne trouve pas seul les composantes. Il faut donc le guider en faisant des hypothèses sur les défauts présents en s'appuyant sur les mesures Doppler. Considérant qu'au moins deux composantes sont nécessaires pour reproduire la forme du temps de vie moyen et que les mesures Doppler pour cette fluence sont situées approximativement entre la bilacune et des défauts de l'ordre de grandeur de l'hexalacune, le logiciel a été paramétré pour trouver deux composantes, de l'ordre de 225 et 280 ps, qui s'adaptent à tous les spectres pris entre 5 et 10 keV, en optimisant la variance. Ainsi, POSWIN a trouvé une composante courte, $\tau_1=239.4$ ps, dont l'intensité passe de 96 % à 56 % en fonction de la profondeur, et un temps de vie plus long $\tau_2=289.3$ ps, dont l'intensité passe de 4 à 44 %. Ces temps de vie pourraient correspondre respectivement à la trilacune (car $\tau_{V_{Si}V_C} < \tau_1 < \tau_2 * (V_{Si}V_C)$) et à l'hexalacune [55, 90]. Néanmoins, l'hypothèse que d'autres composantes soient présentes ne peut pas être écartée et le temps de vie

de 239.4 ps pourrait être un mélange de $V_{Si}V_C$ et de $2*(V_{Si}V_C)$. La variation de l'intensité indique que le taux de piégeage dans les défauts de plus grande taille augmente avec la profondeur.

Energies de 12 à 14 keV et plus : zone endommagée + zone non endommagée

Le temps de vie moyen diminue lorsque les positons ont assez d'énergie pour commencer à sonder le volume non endommagé et quittent le régime de saturation. Dans le cas des hautes fluences, cette énergie limite est atteinte à 12 keV et pour les fluences de 10^{12} et 10^{13} cm^{-2} elles sont respectivement atteintes à 13 et 14 keV. Les spectres de temps de vie correspondant à cette zone doivent être constitués des temps de vie présents dans les échantillons vierges, c'est-à-dire d'un mélange de temps de vie relatifs à V_X , à $V_{Si}V_C$ et au réseau (dont la valeur est réduite en fonction du taux de piégeage), et des temps de vie relatifs aux pièges détectés dans la zone des cascades. L'échantillon implanté à basse fluence ne contenant que des V_X et des $V_{Si}V_C$ détectables par les positons, il est possible de décomposer les spectres et d'observer l'augmentation de l'intensité relative au défaut V_X et la baisse de celle relative à la bilacune. Par contre, pour les autres fluences, les tentatives de décomposition des spectres n'ont pas permis de mettre en évidence la part d'annihilation dans la zone non implantée à cause de la complexité du système.

Conclusion pour les Au 4 MeV

Le tableau ci-dessous fait la synthèse de l'interprétation des mesures de temps de vie et d'élargissement Doppler obtenus dans la zone des cascades pour les différentes fluences.

Fluence	Temps de vie (τ , I)		Doppler	Synthèse
10^{12} cm^{-2}	177 ps 225 ps	6 % 94 %	V_X $V_{Si}V_C^0$	V_X $V_{Si}V_C^0$
10^{13} cm^{-2}	223 ps	100 %	$V_{Si}V_C^0$	$V_{Si}V_C^0$
10^{14} cm^{-2}	239 ps 289 ps	96 \simeq 56 % 4 \simeq 44 %	$V_{Si}V_C^0$ > $2*(V_{Si}V_C)$	Mélange $V_{Si}V_C^0 / 2*(V_{Si}V_C)$ $3*(V_{Si}V_C)$
10^{15} cm^{-2}	284 ps	100 %	$\sim 3*(V_{Si}V_C)$	$3*(V_{Si}V_C)$

Tableau XXIV : Synthèse des résultats des mesures de temps de vie et d'élargissement Doppler obtenus dans la zone des cascades pour les différentes fluences.

La taille des défauts augmente progressivement avec la fluence et passe de la bilacune à des clusters lacunaires. Dans le cas de l'implantation à la fluence de 10^{15} cm^{-2} , le temps de vie mesuré permet d'obtenir les caractéristiques d'annihilation des positons dans l'hexalacune en prenant les valeurs moyennes de S et W dans la zone la plus endommagée. **Les valeurs trouvées pour l'hexalacune sont :**

$$\begin{cases} S_{3*(V_{Si}V_C)}/S_{Ref} = 1.125 \\ W_{3*(V_{Si}V_C)}/W_{Ref} = 0.726 \end{cases}$$

3.2.2. Caractérisation des défauts dans les échantillons implantés Au 20 MeV

Comme pour les échantillons de 6H-SiC implantés avec des ions Au 4 MeV, la caractérisation des défauts radio-induits dans les échantillons implantés avec des ions Au 20 MeV a été réalisée dans un premier temps par SPBDBS puis par PALS. Les résultats de ces analyses sont présentés respectivement figure 80 et 81.

3.2.2.1. Analyses des mesures Doppler réalisées sur les Au 20 MeV

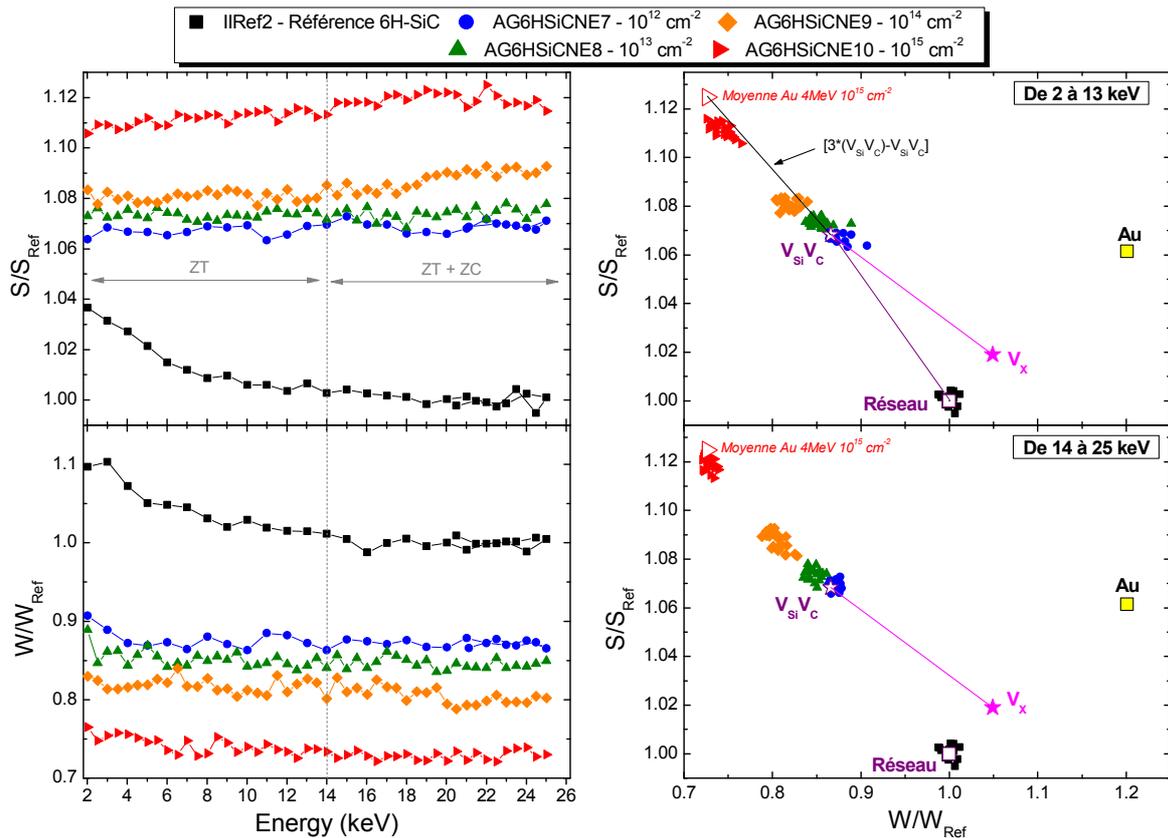


Figure 80 : Résultats des mesures de SPBDBS réalisées sur les échantillons implantés avec des ions Au 20 MeV. a) et b) représentent S et W en fonction de l'énergie des positons. c) et d) représentent S en fonction de W respectivement pour les énergies de positons comprises entre 2 et 13 keV et 14 et 25 keV (sauf pour la référence vierge 14-25 keV pour les deux). Dans la première gamme d'énergie les positons ne sondent que la zone des traces (ZT), dans la seconde, ils sondent en plus la zone des cascades (ZC). Le point I1H1300 correspond à un échantillon implanté H 180 keV et recuit à 1300°C. Il contient en partie des $3*(V_{Si}V_C)$ et des amas lacunaires.

Analyse globale de $S(E)$ et $W(E)$

Les mesures de SPBDBS montrent que S augmente (Figure 80-a) et W diminue (Figure 80-b) en fonction de la fluence d'irradiation. **Aux basses fluences (10^{12} et 10^{13} cm^{-2})**, S et W sont constants en fonction de l'énergie et donc de la profondeur, suggérant que les positons sont peu sensibles aux effets de l'augmentation de l'endommagement dans la zone des cascades ($E \geq 14 \text{ keV}$) indiquant un phénomène de saturation du piégeage. **A la fluence de 10^{14} cm^{-2}** , S est constant jusqu'à une énergie de 13 keV puis il augmente dans un premier temps doucement jusqu'à une énergie de 17.5 keV puis de manière plus marquée. Cette évolution en fonction de l'énergie indique la formation de défauts supplémentaires dans la zone des cascades ($E \geq 14 \text{ keV}$). **A haute fluence (10^{15} cm^{-2})**, la valeur de S

(respectivement W) augmente (respectivement diminue) progressivement en fonction de l'énergie indiquant une évolution dans la distribution des défauts. Deux domaines d'énergie seront distingués par la suite : de 2 à 13 keV, l'annihilation des positons est prépondérante dans la zone des traces, au-delà de 13 keV, l'annihilation se fait en partie dans la zone des traces et en partie dans la zone des cascades (voir tableau XXII section 3.2).

Energies de 2 à 13 keV : zone des traces

La représentation de S en fonction de W tracée figure 80-c permet de voir que les défauts créés par l'irradiation ont différentes natures.

Pour la fluence de 10^{12} cm^{-2} , les points (S,W) sont localisés au niveau du point référence de la bilacune avec un léger décalage vers les W supérieurs. Cela peut suggérer que le piégeage des positons se fait majoritairement dans des $V_{Si}V_C$ et qu'une fraction très faible des positons s'annihile dans le défaut V_x . Cependant, ce décalage pourrait également venir du piégeage des positons dans la bilacune avec un état de charge négatif, $V_{Si}V_C^-$. En effet, il a été montré dans le GaAs que le temps de vie des défauts négatifs était inférieur à celui des mêmes défauts neutres et que les caractéristiques d'annihilation étaient légèrement différentes [92, 93].

Pour la fluence de 10^{13} cm^{-2} , les points (S,W) sont groupés au-delà de la bilacune. La pente du segment de droite situé entre ces points et les caractéristiques d'annihilation dans la bilacune vaut $(S/S_{\text{Ref}} - S_{V_{Si}V_C}/S_{\text{Ref}})/(W/W_{\text{ref}} - W_{V_{Si}V_C}/W_{\text{Ref}}) = -0.37$. Cette valeur est inférieure à la valeur trouvée pour la pente du segment $[3 \cdot V_{Si}V_C - V_{Si}V_C]$ qui est de -0.40 pour les échantillons irradiés Au 4 MeV. Par conséquent, l'échantillon contient probablement une majorité de bilacunes auxquelles s'ajoutent des défauts plus gros qui pourraient être des trilacunes ou des quadrilacunes.

Pour la fluence de 10^{14} cm^{-2} , les points (S, W) sont groupés autour d'un point moyen ($S_{\text{moy}}=1.08072$; $W_{\text{moy}}=0.81856$), la distribution de défauts semble donc homogènement répartie dans la zone des traces. La pente entre le point moyen et le point référence de la bilacune vaut -0.26. Elle est différente de celle calculée pour la fluence de 10^{13} cm^{-2} montrant que si les deux échantillons contiennent des bilacunes, ils contiennent chacun d'autres défauts lacunaires de tailles supérieures qui sont de nature différente pour les deux fluences.

Pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} , les points (S, W) sont tels que $S > 1.10$ et $W < 0.76$ et évoluent en fonction de l'énergie et donc de la profondeur dans la région des traces suggérant que la nature des défauts et leur concentration est telle que la sensibilité des mesures Doppler est optimale (S est sensible à une faible augmentation des dpa, voir chapitre 2). Les caractéristiques d'annihilation sont situées en-dessous de celles déterminées précédemment pour l'échantillon implanté Au 4 MeV à une fluence de 10^{15} cm^{-2} également, et qui pourraient être les caractéristiques d'annihilation référence de l'hexalacune. (S, W) n'appartiennent pas au segment $[3 \cdot V_{Si}V_C - V_{Si}V_C]$, par conséquent, dans cet échantillon, les positons s'annihilent au moins dans deux pièges dont l'un pourrait être des hexalacunes ou des défauts de taille similaire.

Energies de 14 à 25 keV : zone des traces + zone des cascades

Les caractéristiques d'annihilation mesurées dans la gamme d'énergie sondant la zone des traces et la zone des cascades sont reportées sur la figure 80-d. **Pour les fluences de 10^{12} et 10^{13} cm^{-2}** , les points (S, W) sont localisés au même endroit que dans la zone des traces (voir le paragraphe

« Analyse globale »). Pour les plus hautes fluences, par contre, on observe une évolution. **Pour la fluence de 10^{14} cm^{-2}** , les points (S, W), qui sont fixes dans la zone des traces, se décalent vers une augmentation de S et une diminution de W, indiquant le changement ou l'ajout d'un état d'annihilation et donc la création de nouveaux défauts liée à l'augmentation des dpa. **Pour la fluence de 10^{15} cm^{-2}** , les points (S, W) sont moins dispersés dans la zone des cascades qu'initialement dans la zone des traces. Les caractéristiques d'annihilation varient peu alors que l'augmentation des dpa est plus importante dans cette zone. Cela pourrait indiquer que la concentration d'un type de défauts présents s'approche de la concentration de saturation et corroborerait l'hypothèse du point de saturation énoncé pour les Au 4 MeV implantés à 10^{15} cm^{-2} .

Les analyses des résultats Doppler obtenus pour les échantillons implantés avec des ions Au de 20 MeV indiquent qu'hormis pour la fluence de 10^{12} cm^{-2} pour laquelle les positons semblent détecter uniquement des bilacunes, les distributions de défauts sont plus complexes. La taille de ces défauts augmente avec la fluence comme pour les Au 4 MeV mais leur nature est différente en fonction de la zone sondée. Le décalage des (S, W) mesurées dans la région des traces, pour les ions Au 20 MeV, vers la gauche de la droite des hexalacunes se résorbe lorsque la zone des cascades est également sondée indiquant que la distribution des défauts détectés est proche de celle des 4 MeV

3.2.2.2. Analyse des spectres de temps de vie des positons (Au 20 MeV)

Les mesures de temps de vie réalisées sur ces mêmes échantillons ont donné les spectres bruts tracés figures 81 pour une énergie de 10 keV, c'est-à-dire dans la zone des traces. Alors qu'en Doppler le paramètre S augmentait avec la fluence, les spectres bruts montrent que pour les fluences de 10^{12} à 10^{14} cm^{-2} , les temps de vie semblent être les mêmes. Pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} par contre, une augmentation du temps de vie des positons traduisant la présence de défauts de volume libre plus important est clairement visible.

Les spectres de temps de vie pour les échantillons implantés avec des ions Au de 20 MeV ont été difficiles à décomposer notamment à cause de la présence de plusieurs défauts de natures différentes. Il s'est avéré nécessaire de s'appuyer sur les résultats des mesures Doppler pour chercher les composantes de temps de vie. Les différentes décompositions sont discutées, comme pour les mesures Doppler, en fonction de l'énergie des positons : d'abord de 4 à 13 keV pour la région des traces, puis de 14 à 18 keV pour la région des traces et des cascades.

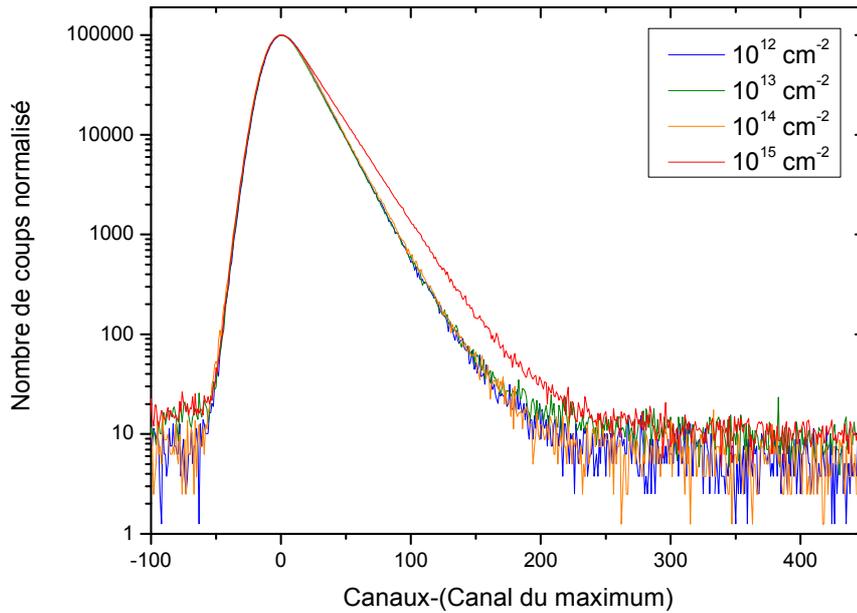


Figure 81 : Spectres bruts des mesures de temps de vie réalisées avec PLEPS pour chaque échantillon avec des positons de 10 keV. Les pics des spectres ont été normalisés à 100000 coups pour mieux apprécier les différences entre les spectres.

De 4 à 13 keV : zone des traces

Pour la plus basse fluence, le temps de vie moyen trouvé est de l'ordre de 219 ps donc inférieure au temps de vie de la bilacune trouvé précédemment. Après la décomposition à deux composantes libres et correction de la composante longue, on obtient un temps de vie d'environ 215 ps pour 100 % des positons. Pour évaluer la probabilité de piégeage dans $V_{Si}V_C$ ou V_x , la décomposition a été faite en essayant de trouver deux composantes adaptées à tous les spectres à partir de 5 keV en optimisant la variance. Le résultat a donné un temps de vie court τ_1 autour de 170 ps et un temps de vie τ_2 autour de 223 ps, avec des intensités respectives de 16 % et 84 % après avoir retranché la composante longue τ_3 .

Pour la fluence de 10^{13} cm^{-2} , le temps de vie moyen est d'environ 223 ps. Le spectre brut pour l'énergie de 10 keV ainsi que trois essais de décompositions (2 et 3 composantes libres et 3 composantes avec 223 ps fixée) sont présentés figures 82 avec les variances associées. Les différents essais de décompositions à 2 ou 3 composantes libres ou fixées donnent les mêmes résultats. Il est par conséquent difficile de privilégier une décomposition par rapport aux autres. Les mesures Doppler indiquent clairement des caractéristiques d'annihilation différentes de celles de la bilacune ($S > S_{V_{Si}V_C}$ et $W < W_{V_{Si}V_C}$). De ce fait le spectre de temps de vie devrait logiquement être composé d'au moins un temps de vie supérieur à celui de la bilacune. Une décomposition a été faite avec optimisation de la variance en partant des temps de vie de 223 ps et 280 ps. POSWIN a trouvé, en plus de la composante longue, deux composantes à environ 216 ps et 254 ps avec les intensités corrigées respectives de 88 % et 12 % sur tout le domaine d'énergie. Le temps de vie de 254 ps est attribuable à la quadrilacune $2*(V_{Si}V_C)$. Le temps de vie inférieur à celui de la bilacune précédemment trouvé dans les échantillons implantés avec des ions Au de 4 MeV, pourrait être le temps de vie

d'une bilacune chargée négativement ou résulter d'un mélange du temps de vie de la bilacune avec des défauts plus petits tel que des ions négatifs ou des monolacunes.

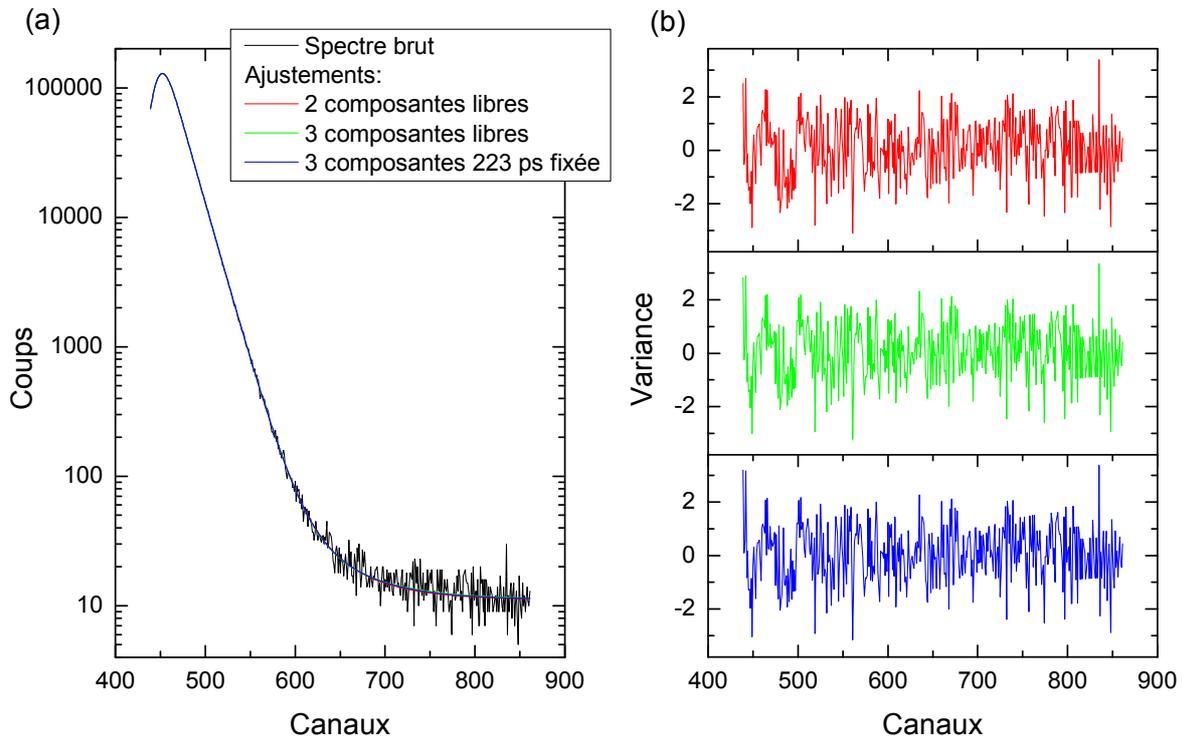


Figure 82 : Comparaison de trois différents ajustements du spectre de temps de vie obtenus à 10 keV pour l'échantillon AG6HSiCNE8 implanté avec des ions Au de 20 MeV à 10^{13} cm^{-2} réalisés avec POSWIN : 2 composantes libres, 3 composantes libres et 3 composantes : 2 libres et une fixée à 223 ps (a). Les variances associées sont tracées en (b).

Pour la fluence de 10^{14} cm^{-2} , le temps de vie moyen est légèrement supérieur à celui mesuré pour la fluence de 10^{13} cm^{-2} (225 ps). Le logiciel POSWIN trouve une unique composante courte et de l'ordre de (221 ± 1) ps mais la composante longue (~ 450 ps) a une intensité qui approche les 2 %. Il se pourrait alors qu'une petite partie des positons s'annihile dans des défauts plus gros que la bilacune mais que le logiciel de traitement ait des difficultés à séparer cette composante de la composante « machine » τ_3 . Comme dans le cas de la fluence de 10^{13} cm^{-2} , les différentes décompositions donnent des courbes d'ajustement très similaires rendant la sélection de la meilleure d'entre elles délicate. Les décompositions obtenues en fixant deux paramètres sur trois et en demandant à POSWIN d'optimiser la variance sont reportées tableau XXV (Cas 1, 2 et 3).

Cas	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)
1	217.14 ± 0	91 ± 1.5	253.72 ± 0	9 ± 1.5
2	219.32 ± 0	98 ± 1.3	276.96 ± 0	2 ± 1.3
3	219.53 ± 0.81	96 ± 1	319.79 ± 0	4 ± 1

Tableau XXV: Résultats de trois différentes décompositions, à 3 composantes, des spectres de temps de vie pour l'échantillon implanté avec des ions Au de 20 MeV à la fluence de 10^{14} cm^{-2} . Cas 1 : τ_1 et τ_2 optimisés autour de 223 ps et 257 ps. Cas 2 : τ_1 et τ_2 optimisés autour de 223 ps et 280 ps. Cas 3 : τ_2 et τ_3 optimisés autour de 300 ps et 600 ps. (± 0 signifie que la composante a été fixée).

Dans les cas 1 et 2, les composantes courtes ont été cherchées autour du temps de vie de la bilacune et la deuxième composante a été cherchée autour du temps de vie de la quadrilacune et de

l'hexalacune. Le cas 1 donne le même résultat que pour la fluence de 10^{13} cm^{-2} ($I_1 \sim 91\%$ et $I_2 \sim 9\%$) ce qui est contradictoire avec les mesures Doppler qui présentent des S et de W différents. Le cas 2 indique que 98 % des annihilations s'effectuent dans les bilacunes et plus de 2 % dans des défauts de la taille de l'hexalacune. Dans le cas 3, la deuxième composante a été cherchée autour de 300 ps, la troisième composante autour de 600 ps et la composante courte a été laissée libre. Dans ce dernier ajustement, 96 % des positons s'annihilent dans la bilacune contre 4 % dans un amas lacunaire ayant un temps de vie d'environ 320 ps ($\sim 6 \cdot (V_{Si} V_C)$) [90]. Il est possible que l'échantillon contienne trois états d'annihilation dans la région des traces mais, le système n'arrivant pas à effectuer une décomposition à quatre composantes, il n'est pas possible de trancher entre les différents cas.

Pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} , les spectres donnent un temps de vie moyen qui augmente légèrement et passe d'environ 267 ps à 273 ps. La décomposition des spectres nécessite deux composantes en plus de la composante longue. En demandant à POSWIN de trouver des composantes τ_1 et τ_2 communes à tous les spectres en optimisant la variance, on obtient $\tau_1 = 244$ ps et $\tau_2 = 282$ ps avec des intensités respectives qui évoluent de 45 à 31 % pour la composante courte et de 55 à 69 % pour la deuxième. Le temps de vie de 244 ps est inférieur à la valeur communément utilisée pour la quadrilacune. Elle pourrait être le résultat d'un mélange avec le temps de vie de la bilacune ou résulter d'un état de charge négatif de la quadrilacune.

Les résultats des décompositions des spectres de temps de vie dans la zone des traces pour les échantillons implantés avec des ions Au de 20 MeV sont reportés dans le tableau XXVI pour les différentes fluences et tracés figure 83. Pour les fluences de 10^{12} à 10^{14} cm^{-2} , le temps de vie moyen n'a pas vraiment évolué. On constate que la composante majoritaire reste la composante courte τ_1 dont la valeur est inférieure au temps de vie de la bilacune neutre. Les décompositions des spectres de temps de vie basées sur les mesures Doppler ont pu mettre en évidence d'autres composantes de temps de vie, 254 ps, 282 ps et 277 ps indiquant la présence de défauts de taille supérieure à la bilacune pouvant correspondre respectivement à la quadrilacune, l'hexalacune et à un mélange des deux.

Fluence (cm^{-2})	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)
10^{12}	215±0	100	X	X
10^{13}	216±0	88	254±0	12
10^{14} (cas 1)	217±0	91	254±0	9
10^{14} (cas 2)	219±0	98	277±0	2
10^{15}	244	45↘31	282	55↗69

Tableau XXVI : Résultats des décompositions des spectres de temps de vie pour les échantillons implantés Au 20 MeV à différentes fluences. (± 0 signifie que la composante a été fixée)

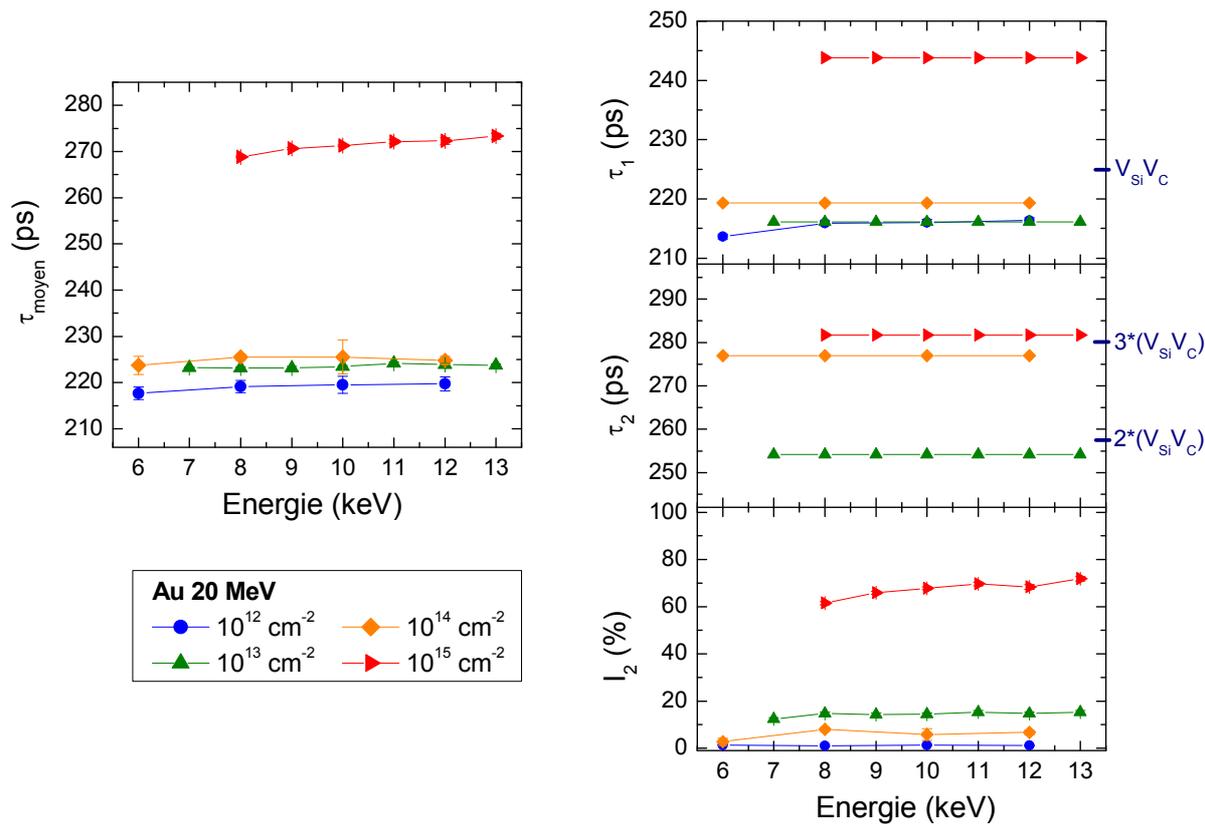


Figure 83 : Décomposition des spectres de temps de vie des échantillons de 6H-SiC implantés Au 20 MeV obtenus pour des positons d'énergies comprises entre 6 et 13 keV sondant la région des traces. Des temps de vie des bi, quadri et hexalacunes trouvés dans la littérature (voir chapitre 2) sont donnés à titre indicatif [1].

De 14 à 18 keV : zone des cascades

L'énergie des positons incidents est limitée à 18 keV avec le système PLEPS. Etant donnée la complexité des décompositions liée à la détection de différents états d'annihilation, les quelques spectres de temps de vie réalisés entre 14 et 18 keV n'ont pas permis d'obtenir d'information complémentaire pouvant aider à l'interprétation des résultats des mesures Doppler et des mesures de temps de vie de la zone des traces.

Conclusion pour les Au 20 MeV

Le tableau XXVII ci-dessous fait la synthèse de l'interprétation des mesures de temps de vie et d'élargissement Doppler obtenus dans la zone des traces pour les différentes fluences.

Fluence	Temps de vie (τ, I)		Doppler	Synthèse
10^{12} cm^{-2} (Option 1)	170 ps 223 ps	16 % 84 %	V_X $V_{Si}V_C^0$	V_X $V_{Si}V_C^0$
10^{12} cm^{-2} (Option 2)	215 ps	100 %	$V_{Si}V_C^-$	$V_{Si}V_C^-$
10^{13} cm^{-2}	216 ps 254 ps	88 % 12 %	$V_{Si}V_C^-$ $\sim V_{Si}V_C V_{Si}$ ou $2^*(V_{Si}V_C)$	$V_{Si}V_C^-$ $2^*(V_{Si}V_C)$
10^{14} cm^{-2} (option 1)	219 ps 254 ps	91 % 9 %	$V_{Si}V_C^-$ $\sim 2^*(V_{Si}V_C)$ ou $3^*(V_{Si}V_C)$	$V_{Si}V_C^-$ $2^*(V_{Si}V_C)$ et $3^*(V_{Si}V_C)$
10^{14} cm^{-2} (option 2)	219 ps 277 ps	98 % 2 %		
10^{15} cm^{-2}	244 ps 282 ps	45-31 % 55-69 %	mélange $V_{Si}V_C V_{Si} / 2^*(V_{Si}V_C) / V_{Si}V_C$ $3^*(V_{Si}V_C)$	$V_{Si}V_C V_{Si} / 2^*(V_{Si}V_C) / V_{Si}V_C$ $3^*(V_{Si}V_C)$

Tableau XXVII : Synthèse des résultats des mesures de temps de vie et d'élargissement Doppler obtenus pour les différentes fluences dans la région des traces.

Dans le cas de l'échantillon implanté à basse fluence, les défauts peuvent être soit des bilacunes négatives soit un mélange de bilacunes et de défauts V_X . Les résultats des mesures Doppler et des mesures de temps de vie ne permettent pas en l'état de privilégier une option plutôt qu'une autre. Cependant, compte tenu que pour les fluences supérieures de 10^{13} et 10^{14} cm^{-2} , on retrouve une composante courte proche de celle observée à basse fluence, il paraît plus cohérent de privilégier l'option 2 pour laquelle 100 % du piégeage des positons se fait dans un état d'annihilation dont le temps de vie caractéristique est de l'ordre de 215 ps et (S, W) sont identiques à celles de la bilacune.

Pour les fluences de 10^{13} et 10^{14} cm^{-2} , il est intéressant de constater la différence entre les mesures Doppler qui indiquent clairement la présence de plus gros défauts (S augmente) alors que les décompositions des spectres de temps de vie donnent 12 % de $2^*(V_{Si}V_C)$ pour la fluence de 10^{13} cm^{-2} et seulement 2 % de $3^*(V_{Si}V_C)$ pour la fluence de 10^{14} cm^{-2} . Au contraire, pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} , les mesures Doppler sont cohérentes avec les résultats de temps de vie. L'échantillon de 6H-SiC implanté à 10^{14} cm^{-2} se démarque par rapport aux autres échantillons de cette série.

3.2.3. Influence de l'énergie en fonction de l'importance de l'endommagement

L'analyse des mesures PAS réalisées sur les échantillons de 6H-SiC implantés Au 4 et 20 MeV, ont en partie (des incertitudes demeurent) permis de caractériser les défauts radio-induits en fonction de la fluence d'implantation. La comparaison des défauts identifiés, listés dans le tableau XXVIII, pour les deux énergies, indique que si globalement des défauts de même nature ($V_{Si}V_C$, $2*V_{Si}V_C$, $3*V_{Si}V_C$) sont retrouvés dans les deux cas, le défaut dont le temps de vie caractéristique est d'environ 215 ps, qu'on suppose être $V_{Si}V_C^-$ n'est présent que dans les échantillons implantés avec des ions Au 20 MeV. D'autre part, on peut remarquer que dans les cas de la fluence de 10^{13} cm^{-2} , les défauts observés pour les Au 20 MeV semblent plus gros ou en plus grande concentration que pour les Au 4 MeV alors que dans le premier cas on caractérise principalement la zone des traces et dans le second la zone des cascades donc une zone qui devrait être plus endommagée.

Fluence	Au 4 MeV	Au 20 MeV
10^{12} cm^{-2}	V_x et $V_{Si}V_C^0$	V_x et $V_{Si}V_C^0$ Ou $V_{Si}V_C^-$
10^{13} cm^{-2}	$V_{Si}V_C^0$	$V_{Si}V_C^-$ et $2*(V_{Si}V_C)$
10^{14} cm^{-2}	Mélange $V_{Si}V_C^0 / 2*(V_{Si}V_C) / 3*(V_{Si}V_C)$	$V_{Si}V_C^-$ et mélange $2*(V_{Si}V_C) / 3*(V_{Si}V_C)$
10^{15} cm^{-2}	$3*(V_{Si}V_C)$	Mélange $V_{Si}V_C V_{Si} / 2*(V_{Si}V_C) / V_{Si}V_C$ et $3*(V_{Si}V_C)$

Tableau XXVIII : Récapitulatif des défauts trouvés dans les échantillons implantés Au 4 et 20 MeV, dans la zone des cascades pour les premiers et dans la zone des traces pour les seconds, à différentes fluences.

Pour apprécier l'évolution de la distribution des défauts en fonction des conditions d'irradiation, il est intéressant de tracer les caractéristiques d'annihilation obtenues avec les mesures Doppler en fonction des dpa calculés avec SRIM. Dans le cas des échantillons implantés Au 20 MeV, deux régimes d'endommagement ont été identifiés. L'ordre de grandeur de l'endommagement dans les deux zones a été estimé à environ 0.1 dpa dans la région des traces et 0.3 dpa dans la région des cascades pour une fluence de 10^{14} cm^{-2} (Figure 75). Dans le cas des échantillons implantés Au 4 MeV à la même fluence, l'endommagement est évalué à 0.45 dpa. En considérant que la quantité de déplacements est proportionnelle à la fluence, on obtient 12 points ayant des dpa différents. Les mesures Doppler associées à ces points ont été choisies comme suit :

- Région des cascades pour les deux énergies : S et W maximum de la zone explorée, c'est-à-dire pour 10-11 keV pour les 4 MeV et 22 keV pour les 20 MeV ;
- Région des traces pour les 20 MeV : S et W mesurés à 10 keV.

Il est à noter que les valeurs de S et W relevées pour une énergie de 22 keV correspondent à un mélange d'état d'annihilation issus de la zone des traces et de la zone des cascades sondées toutes deux par les positons. Ces valeurs sont données à titre indicatif seulement. Les résultats sont représentés figure 84.

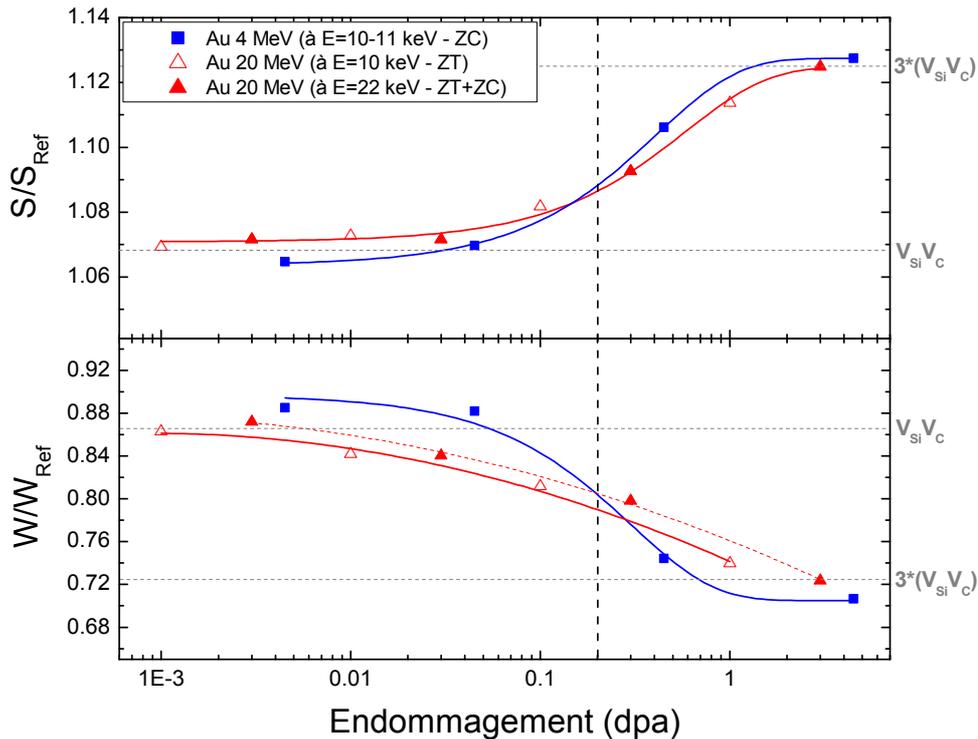


Figure 84: Evolution des fractions normalisées de positons s'étant annihilés avec des électrons de faible moment (S/S_{Ref}) et avec des électrons de fort moment (W/W_{Ref}) en fonction des dpa estimés avec SRIM. Les lignes ne correspondent à rien de physique, elles ont été tracées pour guider l'œil.

La courbe représentant la fraction d'annihilation avec des électrons de faible moment (S/S_{Ref}) en fonction des dpa montre globalement une augmentation progressive du S pour les échantillons irradiés avec les Au 20 MeV lorsque les dpa augmentent, quelque soit le régime d'endommagement (traces ou cascades). Dans le cas des Au 4 MeV, cette augmentation est très forte entre 0.045 et 0.45 dpa puis est plus lente entre 0.45 et 4.5 dpa ce qui pourrait annoncer un phénomène de saturation de l'endommagement.

La courbe représentant la fraction d'annihilation avec des électrons de fort moment (W/W_{Ref}) en fonction des dpa présente des tendances similaires à la courbe des $S/S_{Ref}(dpa)$ pour les Au 4 MeV mais pas pour les Au 20 MeV. Pour cette énergie d'implantation, on observe que les valeurs de W relatives à la zone des traces sont toujours inférieures à celles des W relatifs à la zone des cascades alors que les valeurs des S étaient similaires. Cela pourrait indiquer un environnement chimique différent qui pourrait être causé par une forte perte d'énergie électronique dans la zone des traces. Cependant, on peut également remarquer que le W mesuré dans la zone des cascades pour les échantillons irradiés avec des ions Au 20 MeV ne suit pas la même tendance d'évolution que celui mesuré dans la zone des cascades des échantillons implantés des ions Au 4 MeV. Dans le cas des irradiations avec des ions Au de 20 MeV, les S et les W résultent du mélange des états d'annihilation dans la zone de traces et de ceux de la zone des cascades. Il est donc normal d'obtenir dans ce cas des valeurs de S et W intermédiaires, mais il est étonnant de voir que l'évolution de W suit la tendance de la zone des traces et non celle de la zone des cascades obtenue avec les ions Au de 4 MeV.

Les courbes de S et W en fonction des dpa peuvent être globalement divisées en deux parties :

-
- **de 10^{-3} à 0.2 dpa**, les valeurs de S relatives aux échantillons implantés avec les ions Au 20 MeV sont toujours supérieures à celles relatives aux implantés avec des ions Au 4 MeV, alors que les dpa estimés avec SRIM pour ces derniers sont plus importants ;
 - **de 0.2 à 4.5 dpa**, les valeurs de S des échantillons implantés Au 4 MeV sont supérieures à celles des implantés Au 20 MeV ce qui est cohérent avec les estimations de SRIM qui donne des dpa plus faibles pour les Au 20 MeV. Le décalage des points relatifs aux 20 MeV (courbe de tendance plus basse) par rapport au 4 MeV peut s'expliquer par une estimation erronée des dpa causée par la non prise en compte des recombinaisons interstitiels-lacunes qui peut être différente à cause de l'énergie moyenne du PKA (voir chapitre 1) et la non linéarité de l'endommagement.

Les différences entre l'endommagement généré par les Au 20 MeV et les Au 4 MeV semblent donc essentiellement apparaître pour un endommagement inférieur à 0.2 dpa qui correspond aux fluences pour lesquelles il y a des incohérences entre les mesures de temps de vie et les mesures Doppler discutées dans la section précédente.

Des échantillons identiques à ceux de la présente étude ont été précédemment analysés par RBS afin d'évaluer leur endommagement en fonction des caractéristiques d'irradiation [110]. Les résultats de ces mesures sont synthétisés figure 85.

Figure 85: (a) Spectres RBS/C canalisés dans la direction [0001] pour un échantillon vierge et les échantillons implantés avec des ions Au 4 ou 20 MeV aux fluences indiquées. Un spectre aléatoire réalisé sur le vierge est également inclus. Les lignes représentent les ajustements des données réalisés avec le code de Monte Carlo McChasy [111]. (b) Evolution du désordre accumulé dans le sous-réseau Si pour les Au 4 MeV (cercles bleus) et pour les Au 20 MeV (carrés rouges) en fonction de la fluence (b) et en fonction des dpa intégrés de 0 à 1 μm calculés avec SRIM (c) [110].

Ces mesures montrent que le désordre accumulé, c'est-à-dire l'endommagement, évolue de manière similaire en fonction des dpa pour les échantillons de 6H-SiC implantés avec des ions Au de 4 MeV ou avec des ions Au de 20 MeV. A l'échelle microscopique, il ne semble donc pas y avoir d'effets liés à la perte d'énergie électronique. Il peut également être remarqué qu'à partir de la fluence de 10^{15} cm^{-2} pour les échantillons implantés avec les ions Au 4 MeV et les implantés avec les ions Au 20 MeV, le désordre accumulé est maximal. Des mesures complémentaires de spectrométrie Raman et de microscopie électronique en transmission ont mis en évidence l'amorphisation de la zone endommagée pour ces deux cas [110].

Les mesures RBS réalisées sur des échantillons irradiés avec des ions Au de 4 MeV et de 20 MeV n'ont pas révélé de différence d'endommagement entre les deux conditions d'irradiation pour un nombre de dpa donné. La comparaison des résultats des mesures PAS des échantillons irradiés dans les mêmes conditions en fonction des dpa calculé avec SRIM a mis en évidence des différences d'endommagement entre la zone des traces pour les Au 20 MeV et la région des cascades pour les Au 4 MeV. Ces différences sont surtout visibles à faible dpa ($<0.2 \text{ dpa}$) pour la fraction d'annihilation avec des électrons de fort moment.

Conclusion

Le désordre global généré par les implantations avec des ions Au 20 MeV et des ions Au 4 MeV a été mesuré par RBS en mode canalisé. Ces mesures ont montré que l'endommagement évoluait en fonction des dpa évalués par SRIM et semblait indépendant de la perte d'énergie électronique pour ces conditions d'irradiation. Dans le présent travail, les analyses plus fines réalisées avec la PAS ont cependant mis en évidence que des différences apparaissaient entre les deux conditions d'irradiation. Des défauts différents ont été trouvés dans la zone des traces pour les échantillons implantés avec des ions Au 20 MeV, et l'évolution des caractéristiques moyennes d'annihilation suivant le niveau d'endommagement diffère entre les échantillons implantés Au 20 MeV et implantés Au 4 MeV. Pour un endommagement supérieur à 0.2 dpa (au-delà de 10^{13} cm^{-2}), les différences entre les Au 20 MeV (ZT et ZT+ZC) et les Au 4 MeV s'estompent et peuvent être expliquées par une estimation approximative des dpa, alors qu'en-dessous, des défauts plus importants sont générés pour les Au 20 MeV que pour les 4 MeV alors que l'inverse était attendu puisque le dépôt d'énergie par interaction nucléaire est plus important pour ces derniers. Une des explications possibles est que la perte d'énergie électronique joue un rôle important dans les mécanismes de création de défauts (augmentation locale de la température induisant de la migration et l'agglomération) à faible endommagement alors qu'au-delà de 0.2 dpa, l'endommagement s'approche de la limite d'amorphisation, ce qui implique que l'effet de la perte d'énergie électronique est négligeable devant les défauts générés par la perte d'énergie nucléaire.

3.3. Profil d'endommagement de l'échantillon implanté Au 20 MeV à 10^{14} cm⁻² sondé par spectroscopie Raman

Cette partie a fait l'objet d'une publication dans Journal of Raman Spectroscopy.

3.3.1. Protocole expérimental

Pour obtenir un profil d'endommagement en fonction de la profondeur par spectroscopie Raman, il est classique de procéder en changeant la profondeur de focalisation du laser dans l'échantillon étudié pour décaler progressivement la zone sondée. Le volume de la zone sondée dépend des propriétés optiques du matériau, or celles-ci sont modifiées par la présence des défauts créés par irradiation. Il est, par conséquent, difficile de comparer avec une grande rigueur deux spectres correspondants à des volumes sondés différents. Dans le cas d'un régime d'endommagement comme celui de nos échantillons implantés avec des ions Au (distribution des défauts hétérogène : zone des traces et zone des cascades) la modification de l'indice optique et le changement de volume sondé génèreraient trop d'incertitude voire empêcheraient de sonder aussi profondément que souhaité. Pour éviter ce problème, l'idéal est de pouvoir faire des mesures le long de la tranche de l'échantillon. Cela impose cependant d'avoir une surface parfaitement lisse pour faire les mesures.

L'échantillon AG6HSiCNE9 implanté avec des ions Au de 20 MeV à 10^{14} cm⁻² s'est accidentellement brisé suivant un plan cristallin engendrant une surface parfaitement lisse perpendiculaire au plan d'irradiation (Figure 86). De ce fait, il a été décidé de réaliser un profil en profondeur de l'endommagement en conservant les mêmes conditions optiques pour tous les spectres en suivant ce plan de clivage.

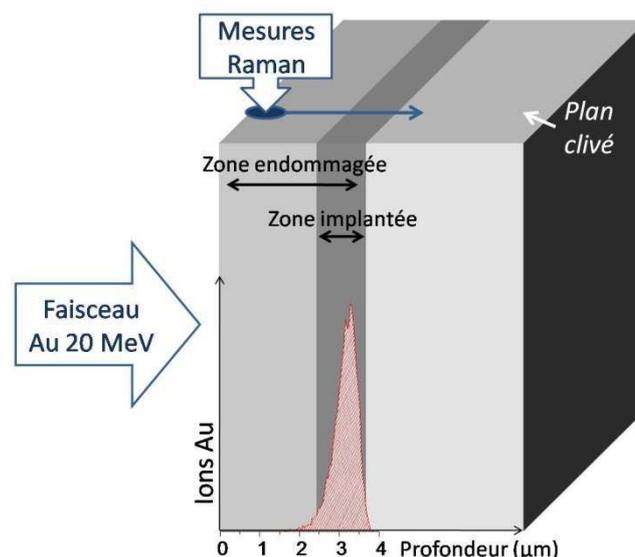


Figure 86 : Schéma représentant l'échantillon, les zones endommagée et implantée, la partie clivée et la partie sur laquelle a été réalisé le profil d'endommagement en profondeur.

Les mesures ont été réalisées avec un spectromètre Renishaw In Via Reflex en mode confocal, avec une longueur d'onde excitatrice de 514 nm émise par un laser Ar⁺. Les spectres ont été enregistrés avec un pas de 100 nm, le long d'une ligne de 30 μm pour observer la zone endommagée

et la zone intacte. Les spectres ont été traités afin d'enlever le bruit de fond avec l'algorithme d'analyse en composantes principales du logiciel Renishaw Wire 3.1. Ils sont présentés figure 87 sous la forme d'une cartographie en fonction de la profondeur (Figure 87-a) accompagnée des projections de l'intensité : Figure 87-b en fonction de la profondeur pour un nombre d'onde donné ($\sim 829 \text{ cm}^{-1}$) et Figure 87-c en fonction du nombre d'onde pour une profondeur donnée ($\sim 2.4 \mu\text{m}$).

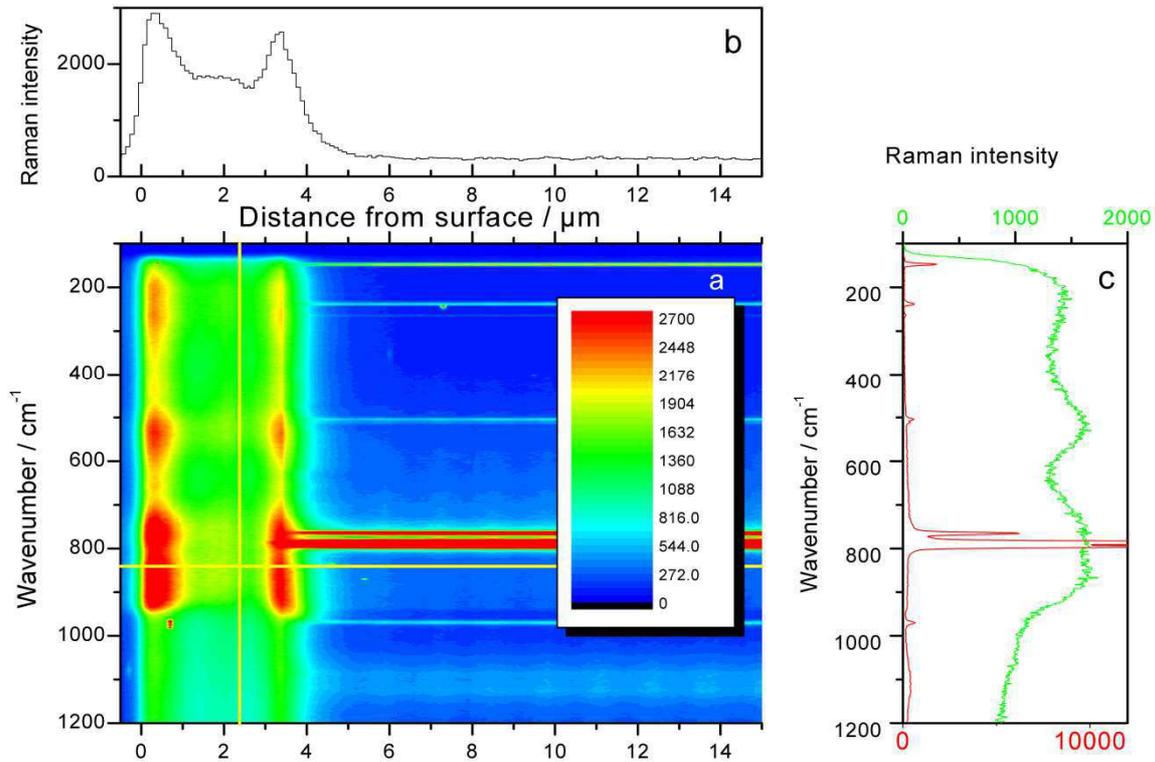


Figure 87 : Cartographie Raman réalisée le long de la face clivée. a) Les spectres Raman en fonction de la profondeur. Les couleurs correspondent au niveau de l'intensité des différentes structures. b) Projection de l'intensité en fonction de la profondeur pour un nombre d'onde donné (829 cm^{-1}). c) Projection du spectre Raman obtenu à une profondeur donnée ($2.4 \mu\text{m}$) (en vert). Un spectre de cristal parfait est représenté à titre indicatif en rouge.

Ces résultats montrent que d'importants changements apparaissent dans les premiers μm alors que la réponse Raman ne dépend pas de la profondeur analysée au-delà de $5 \mu\text{m}$.

En première analyse, deux zones peuvent être observées : une zone endommagée de la surface à $5 \mu\text{m}$ et une zone cristalline au-delà de $5 \mu\text{m}$. Dans cette dernière, le spectre Raman est dominé par une série de raies très intenses groupées autour d'un nombre d'onde de 800 cm^{-1} qui correspondent exactement au spectre du 6H-SiC cristallin [112].

Dans la zone endommagée ($<5 \mu\text{m}$), trois parties peuvent être distinguées. Elles apparaissent clairement dans le graphique représentant l'intensité en fonction de la profondeur (Figure 87-b). Un premier pic est visible de la surface à environ $1.4 \mu\text{m}$ avec un maximum à $0.3 \mu\text{m}$. Une zone de plus faible intensité s'étend jusqu'à $2.6 \mu\text{m}$ puis un deuxième pic centré à $3.4 \mu\text{m}$ s'étend jusqu'aux environ de $5 \mu\text{m}$ où l'échantillon redevient cristallin. Ces trois zones suggèrent un endommagement hétérogène du 6H-SiC induit par l'irradiation.

Pour s'affranchir des effets de l'intensité et voir si des modifications apparaissent dans la forme des spectres, il est possible de travailler sur la dérivée des spectres. La dérivée est plus sensible et permet de mettre en évidence de faibles changements de pente du spectre. De plus, elle peut être intégrée sur une certaine gamme spectrale afin de quantifier ces changements. Le résultat de ce traitement est tracé sur la figure 88. Les figures 88-b, 88-c et 88-d représentent les dérivées des spectres obtenus dans la première zone pour $z=0.3 \mu\text{m}$, dans la deuxième zone pour $z=2.6 \mu\text{m}$, et dans la zone cristalline pour $z>5 \mu\text{m}$. La courbe noire de la figure 88-a représente l'intensité de la dérivée intégrée entre 910 et 970 cm^{-1} en fonction de la profondeur tandis que la courbe rouge est l'intensité du spectre intégrée entre 190 et 1900 cm^{-1} . Les trois zones telles que définies précédemment sont également mises en évidence par ce traitement indiquant que la forme des spectres est réellement différente dans chacune d'elle.

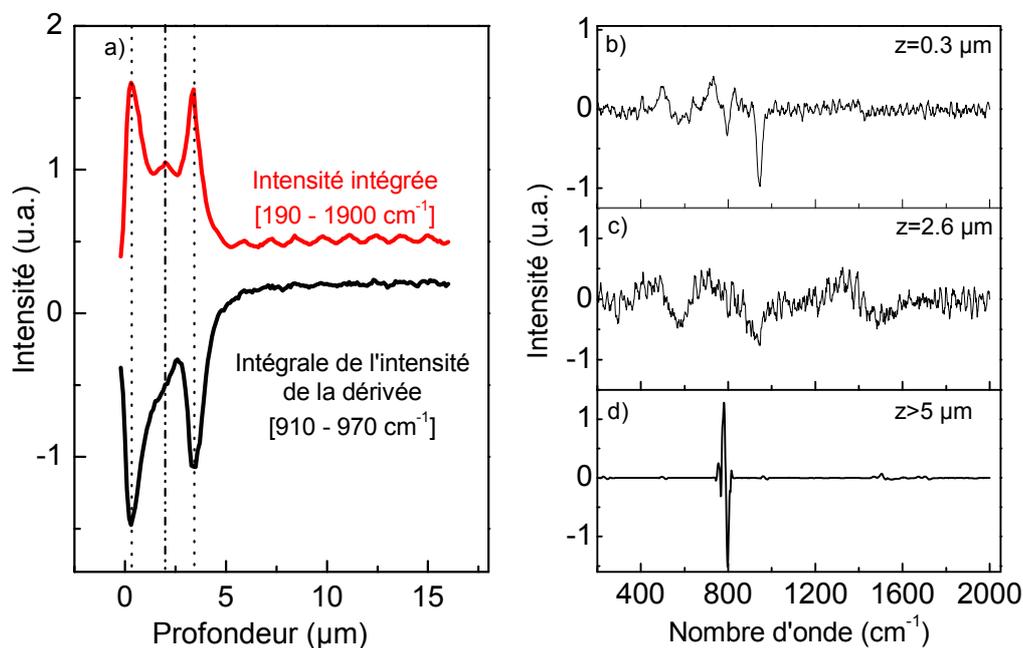


Figure 88 : Courbes de l'intensité intégrée et de l'intégrale de l'intensité de la dérivée en a. A droite, sont représentées les dérivées des spectres enregistrés dans la zone endommagée en $z=0.3 \mu\text{m}$ (b) et $z=2.6 \mu\text{m}$ (c) et dans la zone cristalline, $z>5 \mu\text{m}$ (d).

3.3.2. Caractérisation de la structure cristalline des trois zones

La figure 89 présente les spectres spécifiques à chacune des trois sous-zones de la zone endommagée déterminées précédemment et le spectre relatif à la partie non irradiée de l'échantillon. Le premier spectre correspond à une profondeur de $0.3 \mu\text{m}$, le deuxième à $2.6 \mu\text{m}$ et le troisième à $3.4 \mu\text{m}$.

Les spectres de la première et de la troisième zone présentent des différences de structures. L'une d'entre elles peut être observée autour de 950 cm^{-1} et correspond à un pic négatif sur la courbe de la dérivée illustrée figure 88-b. La bande large s'étendant d'environ 800 cm^{-1} jusqu'à environ 950 cm^{-1} se termine, à ce nombre d'onde, par une pente raide qui descend vers un fond continu. Cela est caractéristique d'un spectre de densité d'états. En effet, la densité d'états des phonons du 6H-SiC [113-116] présente une limite haute fréquence proche de 950 cm^{-1} . Toutes les

structures observées à plus basse fréquence peuvent être expliquées qualitativement par cette densité d'états. Les spectres expérimentaux des première et troisième zones sont constitués de quatre larges bandes principales dont les positions et les largeurs sont en accord avec la densité d'états des phonons calculée [115]. Les structures signalées par les flèches dans la figure 89 correspondent aux extrema des courbes de dispersion aux points limites des zones Brillouin L, K et X dans l'ordre croissant des fréquences. Ces structures indiquent que l'irradiation a créé un endommagement mineur et local qui libère les règles de sélection de la zone centrale de Brillouin à travers la perte de la symétrie de translation cependant, puisque les structures caractéristiques de la densité d'états demeurent visibles, l'ordre à courte distance (topologie et constante de force) n'est pas affecté de manière importante. Il est à noter que des spectres similaires ont été observés sur du SiC implanté avec des ions Au 4 MeV par Sorieul *et al.* [117]. Les auteurs de cette publication ont attribué ces bandes et les structures indiquées par les flèches sur la figure 89 à des vibrations Si-Si. Nous pensons que cette interprétation n'est pas correcte et que ces spectres peuvent être qualitativement expliqués sans l'intervention de vibration Si-Si.

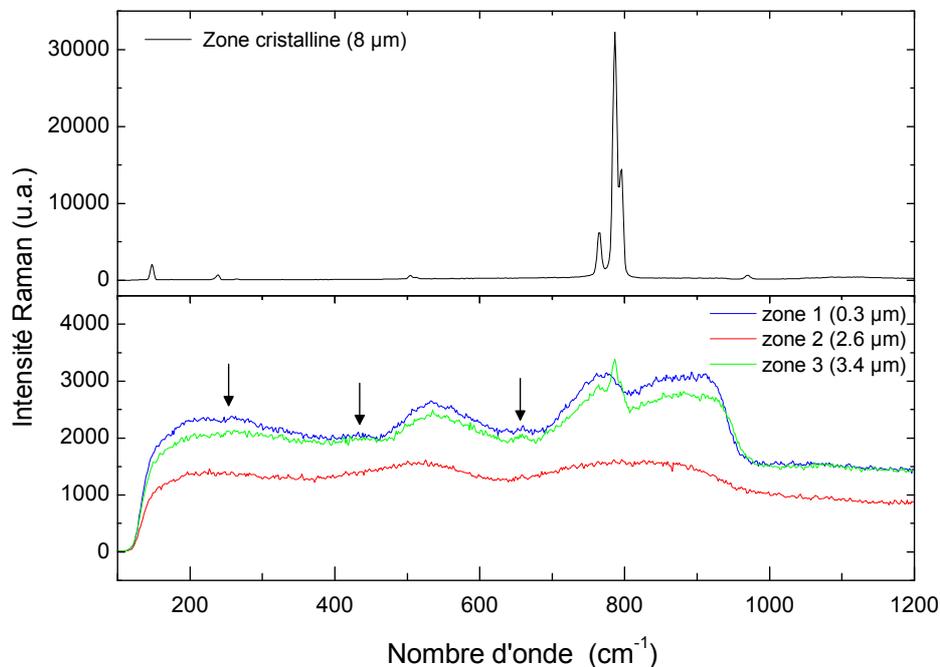


Figure 89 : Spectres caractéristiques des trois zones observées dans la partie endommagée de l'échantillon (figure du bas) et de la zone intacte (figure du haut). Les flèches indiquent des petites structures discutées dans le texte.

Le spectre mesuré dans la deuxième zone, à 2.6 μm de profondeur, est différent de ceux obtenus dans les deux autres zones. Le spectre entier est composé de larges structures et la densité d'états des phonons ne peut pas expliquer à elle seule de telles formes. Les petites structures discutées précédemment ne sont plus visibles, la pente abrupte à 950 cm^{-1} est devenue une pente douce et aucun pic n'est observé sur la dérivée correspondante (Figure 88-c). Dans ce cas, on n'a pas seulement un relâchement des règles de sélection Raman, mais un désordre chimique à courte distance.

La taille de ces trois zones doit être comparée avec la résolution spatiale de la microsonde Raman qui est limitée par la diffraction et est de l'ordre de 1 μm . La largeur estimée pour chaque

zone est alors le résultat de la convolution de la taille réelle avec la résolution instrumentale. Les trois zones peuvent donc être plus fines. Pour la troisième zone, la superposition du spectre caractéristique de la zone endommagée avec celui de la zone intacte pourrait être possible de part leur proximité. Il serait alors impossible de conclure entre une situation où des parties cristallines et des parties faiblement endommagées sont mélangées et une autre où le cristal apparaît progressivement derrière la zone endommagée. Néanmoins, la limitation de la résolution ne peut pas expliquer l'enregistrement d'un spectre présentant la signature du cristal 6H et de la signature de la zone endommagée, faisant paraître cette zone comme moins endommagée que la zone 2. Un croisement direct de la zone la plus fortement endommagée, telle que la zone 2, avec le bulk cristallin induirait une superposition de spectres comme ceux observés à 2.6 μm et 8 μm et non un régime d'endommagement intermédiaire comme il peut être observé dans cette troisième zone. L'existence de trois régimes d'endommagement différents a ainsi été mise en évidence, de la surface vers le volume :

- le premier dans lequel un ordre à courte distance proche de la structure du 6H-SiC subsiste avec uniquement la perte de symétrie de translation ;
- le deuxième, plus désordonné, avec les caractéristiques d'un état complètement amorphe avec la perte de l'ordre local ;
- le troisième, similaire au premier, où la présence progressive d'inclusions de 6H-SiC cristallin ne peut être exclue.

3.3.3. Discussion

L'implantation d'ions Au de 20 MeV à une fluence de 10^{14} cm^{-2} dans le 6H-SiC a généré, le long de leur parcours, trois zones de désordre dont la deuxième est la plus endommagée.

Le désordre est induit par la perte d'énergie des ions incidents dans le réseau cristallin. L'impact des deux régimes de perte d'énergie, électronique et nucléaire, dépend de l'énergie de l'ion. Les pouvoirs d'arrêt $(dE/dx)_e$ et $(dE/dx)_n$ permettent de quantifier l'énergie perdue par unité de longueur dans chaque régime. De plus, le long de la trajectoire des ions, la fraction d'énergie perdue par chacun des régimes et le rapport $(dE/dx)_e/(dE/dx)_n$ change après chaque interaction, donc évolue en fonction de la profondeur. Les pouvoirs d'arrêt des ions Au calculés avec SRIM en fonction de la profondeur sont tracés figure 90. Le rapport $(dE/dx)_e/(dE/dx)_n$ est d'environ 5 à l'entrée des ions dans l'échantillon et diminue quand la profondeur augmente.

Comparons tout d'abord les résultats expérimentaux avec ceux des simulations SRIM. D'une part, les spectres Raman montrent que la première zone est moins endommagée que la deuxième. D'autre part, le calcul SRIM donne un pouvoir d'arrêt nucléaire dans la zone 1 $(dE/dx)_n^{\text{zone1}}$ plus faible que celui dans la zone 2. L'énergie perdue par interaction nucléaire peut expliquer l'augmentation de l'endommagement dans la zone 2. Considérons ensuite la deuxième et la troisième zone. Les spectres montrent que la troisième zone est moins endommagée que la deuxième alors que $(dE/dx)_n^{\text{zone2}}$ est plus faible que $(dE/dx)_n^{\text{zone3}}$. Puisque la perte d'énergie est plus importante dans la troisième zone, elle devrait être plus endommagée.

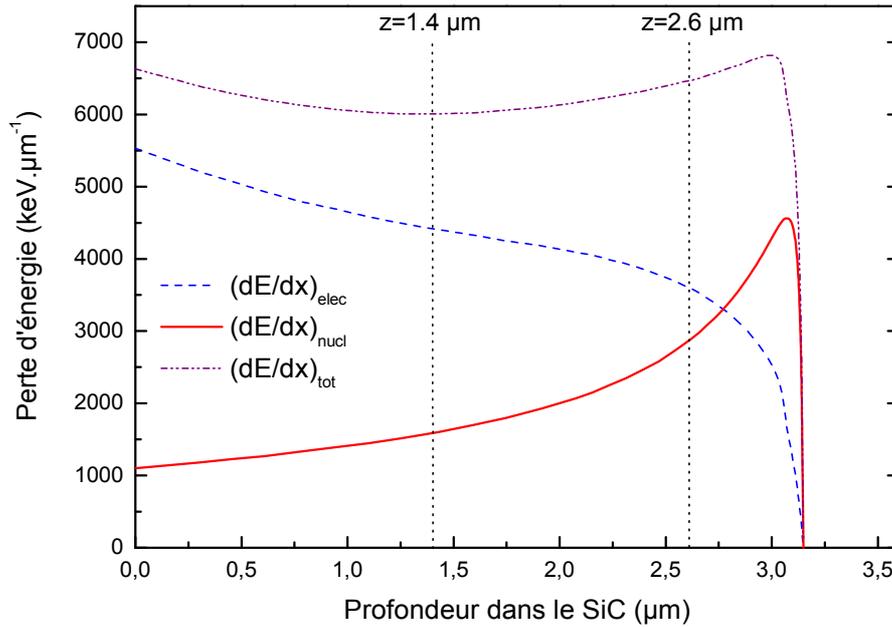


Figure 90 : Perte d'énergie électronique et nucléaire des ions Au d'énergie incidente 20 MeV le long de leur parcours dans le SiC.

Il est cependant possible d'établir une relation directe entre les caractéristiques de la troisième zone et l'énergie perdue par interaction nucléaire. Comme expliqué précédemment, la taille du faisceau Raman étant relativement large comparé à l'épaisseur de la zone endommagée, la mesure dans cette troisième zone pourrait être une combinaison de différentes informations. Pour vérifier cela, une décomposition de chaque spectre a été réalisée en utilisant la méthode DCLS (Discrete Component Least Squares) avec un groupe de spectres de référence tels que : si $I(x_i, k_j)$ est l'intensité du spectre Raman mesuré à une profondeur x_i et un nombre d'onde k_j , alors la décomposition spectrale s'écrit :

$$I(x_i, \kappa_j) = \sum_{k=1}^N C_k(x_i) S_k(\kappa_j) \quad (3.10)$$

Où $S_k(\kappa_j)$ sont les spectres de référence, $C_k(x_i)$ leurs contributions relatives. N est le nombre de spectres de référence. Dans ce travail, trois spectres expérimentaux typiques ont été choisis comme référence. Le premier (spectre de densité d'état) est issu de la première zone (spectre à 0.3 μm , figure 89) et peut être considéré comme typique d'une zone modérément endommagée. Le deuxième (spectre amorphe) issu de la deuxième zone (à 2.6 μm) est représentatif de l'état le plus endommagé. Le dernier est un spectre caractéristique de la zone cristalline (à 8 μm). La décomposition obtenue est tracée figure 91. Les résultats de l'analyse DCLS montrent que les mesures Raman sont dominées par la composante « densité d'états » jusqu'à une profondeur de 1.4 μm . Cependant, ils mettent également en évidence la présence de la composante amorphe dans la première zone. Le poids de cette dernière augmente avec la profondeur tandis que la composante « densité d'états » disparaît progressivement. La participation de la composante amorphe est maximale à 2.6 μm . Au-delà de cette valeur, la contribution de l'« amorphe » diminue alors que celle de la « densité d'états » augmente. Cette dernière devient majoritaire autour de 3.6 μm puis redescend tandis que la contribution « cristalline » augmente. Les spectres Raman de la troisième

zone sont des combinaisons linéaires des spectres typiques des états amorphe, modérément endommagé et cristallin. Cela met en lumière que dans cette zone, de nombreuses modifications se produisent sur une courte distance. En effet, entre 2.6 et 3.1 μm , c'est-à-dire sur la moitié de la taille du faisceau Raman, le poids de la contribution amorphe passe de 100 % à 50 %. Par conséquent, même dans nos conditions expérimentales optiquement très favorables, il est difficile d'obtenir un spectre pur de la zone la plus endommagée.

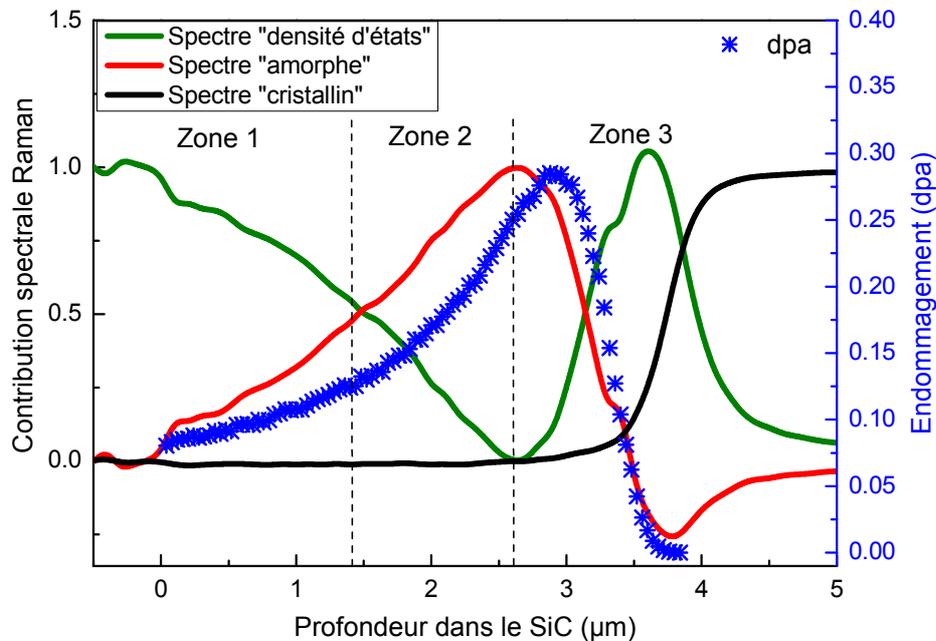


Figure 91 : Décomposition des spectres à partir des 3 spectres référence relatifs à des régimes d'endommagement différents: "densité d'état", "amorphe" et "cristallin". La contribution de la composante amorphe peut être comparée à la distribution des dpa prédit par SRIM. En pointillés sont signalées les profondeurs limites des différentes zones.

Il est intéressant de comparer la contribution du spectre « amorphe » en fonction de la profondeur avec le profil de dpa, calculé par SRIM, correspondant aux interactions nucléaires et $(dE/dx)_n$ (étoiles bleues figure 91). Les deux profils ont globalement la même forme. Un décalage en profondeur peut être observé entre les deux et peut être expliqué par l'incertitude de localisation du faisceau sonde et/ou par la canalisation des ions dans le matériau.

Dans la deuxième zone, la contribution amorphe est maximum et les spectres évoluent vers une forme typique de spectre amorphe qui est atteinte à la fin de cette zone. Dans cette zone, le taux d'endommagement calculé avec SRIM correspond au déplacement de plus d'un atome sur cinq. Comme le réseau cristallin du 6H-SiC est constitué de tétraèdres qui contiennent cinq atomes, cela signifie que statistiquement, chaque tétraèdre pourrait être brisé conduisant à la perte de l'ordre à courte distance et à l'amorphisation.

Dans la première zone, à une profondeur inférieure à 1 μm , les spectres Raman sont constitués d'une composante « densité d'états » qui est majoritaire et d'une composante « amorphe ». Dans cette zone, le taux moyen de déplacement nucléaire estimé avec SRIM est inférieur à celui de la deuxième zone (environ 0.1 dpa). Statistiquement, l'ensemble des tétraèdres n'est donc pas affecté par l'endommagement. Cependant, l'énergie moyenne des atomes percutés par les ions Au étant

d'environ 2 keV ($\gg E_d(\text{Si})$ ou $E_d(\text{C})$) d'après les calculs SRIM, ils peuvent générer des cascades de déplacements qui pourraient induire une amorphisation locale du cristal et expliquer les deux composantes des spectres Raman.

La troisième zone endommagée est le résultat de la superposition de plusieurs états se succédant sur courte distance. Bien que le taux d'endommagement soit encore au-dessus de un sur cinq (0.2 dpa) à 3 μm , il décroît fortement jusqu'à un sur dix (0.1 dpa), donnant des spectres similaires à ceux de la première zone, en plus de la contribution cristalline. Dans la dernière zone endommagée (au-delà de 3 μm environ) la contribution de la composante « densité d'états » prend le dessus sur celle de la composante « amorphe » pour laquelle l'énergie perdue par interactions nucléaires diminue sévèrement et une importante fraction d'ions Au commence à être implantés dans le réseau. En fait, le deuxième pic de la contribution « densité d'états » observé dans la dernière zone (Figure 91) pourrait être dû soit à l'implantation des ions Au (Figure 75) qui contribuent, à travers certains mécanismes, au relâchement des règles de sélection de la zone centrale de Brillouin, soit à la canalisation de ces ions Au.

3.3.4. Conclusion

L'échantillon AG6HSiCNE9 implanté Au 20 MeV à une fluence de 10^{14} cm^{-2} a été étudié par PAS et Raman. La spectroscopie Raman a montré l'existence de 3 zones dans la zone endommagée dont la première s'étend de 0 à 1.4 μm , la deuxième de 1.4 à 2.6 μm et la troisième de 2.6 à environ 4.5 μm . Grâce à une décomposition spectrale, les trois zones ont été caractérisées :

- La première correspond au mélange de spectre « densité d'états » dû à un endommagement modéré qui brise la symétrie de translation du cristal, et de spectre « amorphe » probablement dû à une amorphisation locale.
- La deuxième zone endommagée est caractérisée par une forte augmentation de la contribution du spectre « amorphe » due à la détérioration de tous les tétraèdres.
- Les spectres Raman issus de la troisième zone semble être une combinaison linéaire de spectres « densité d'états », « amorphe » et « cristallin » causé par une importante évolution de l'endommagement sur une courte distance.

La première zone coïncide avec la zone des traces étudiée par PAS avec des positons d'énergie comprise entre 2 et 13 keV. Dans cette zone un mélange de défauts lacunaires comprenant des bilacunes négatives et des défauts plus gros de type quadrilacune ou hexalacune ont été déduits des mesures SPDBS et PALS ($\tau_1=219 \text{ ps}$ et $\tau_2>250 \text{ ps}$).

Les deuxième et troisième zones correspondent à la zone des cascades sondée avec des positons d'énergie comprise entre 14 et 25 keV. Dans cette zone, la fraction d'annihilation avec les électrons de faible moment augmente indiquant que des défauts de taille plus importante, de type hexalacune, ont été générés. Dans une étude sur des 6H-SiC implantés Ge^+ à 200 keV, dans laquelle de la microscopie électronique en transmission (TEM) a été réalisée en complément à des mesures de temps de vie, Brauer *et al.* ont observé une couche amorphe à laquelle était associé un temps de vie moyen de 275 ps dont 80 % venait d'une composante à 305 ps [90]. Les mesures de RBS réalisées sur des échantillons implantés 20 MeV (figure 85) ont montré qu'à la fluence de 10^{15} cm^{-2} l'échantillon est amorphe mais qu'à la fluence de 10^{14} cm^{-2} , l'amorphisation n'est pas complète. Etant donné le temps de vie long qui commençait à apparaître dans la zone des traces de l'échantillon irradié à 10^{14} cm^{-2} , l'amorphisation observé en Raman dans la zone 2 pourrait donc coïncider avec les mesures

positons dans la zone des 14-25 keV. Par contre, les caractéristiques de la zone 3 qui mélange des parties cristallines avec des amorphes et d'autres moins endommagées ne sont pas observées en Doppler.

4. Conclusion du chapitre 3

Dans la première partie de ce chapitre, **l'étude des échantillons vierges** par PAS (Doppler et temps de vie) a permis de mettre en évidence que les plaquettes utilisées pour les différentes études contenait des défauts natifs qui ont été identifiés comme étant des bilacunes $V_{Si}V_C$ et des monolacune V_{Si} . Cela a permis d'évaluer les caractéristiques d'annihilation (S, W) de V_{Si} . Il en est sorti deux couples de valeurs possibles suivant que l'on considère un modèle à un ou deux pièges. Des incertitudes restent à lever pour obtenir les véritables caractéristiques d'annihilation de ce défaut dans le 6H-SiC.

Dans la deuxième partie, l'endommagement généré par une irradiation avec des ions Kr de 774 MeV à **très faible dpa** a été étudié. L'analyse des défauts créés a été réalisée par PAS et a permis de mettre en évidence que des bilacunes $V_{Si}V_C$ étaient principalement créées lors de l'irradiation. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans une étude précédente sur des échantillons irradiés avec des ions C 132 MeV a révélé que les défauts créés n'étaient pas les mêmes. Dans le cas des irradiations avec les ions C les défauts majoritairement détectés sont des V_{Si} auxquels s'ajoutent des $V_{Si}V_C$. Au contraire dans le cas des irradiations avec les ions Kr la création de $V_{Si}V_C$ a été mise en évidence alors que la concentration de V_{Si} semble être restée constante quelque soit la fluence. Cette différence apparaît alors que les pertes d'énergie par interaction nucléaire sont équivalentes dans les deux cas. Elle pourrait donc résulter d'un effet de la perte d'énergie électronique (plus grande dans le cas des échantillons irradiés C 132 MeV) ou à un effet de masse ($M_{Kr} \gg M_C$ et M_{Si}) qui permettrait aux ions Kr de déplacer plusieurs atomes à la fois et donc de créer des défauts plus gros.

La troisième partie a été consacrée à l'étude de l'endommagement généré par des ions Au de 4 et 20 MeV à **différent niveau de dpa (de moyen à fort dpa)**. Dans un premier temps, les échantillons implantés ont été analysés par PAS (Doppler et temps de vie). Les mesures ont en partie permis d'identifier les différents défauts présents et leur distribution. Les résultats ont mis en évidence des différences entre les implantés 20 MeV et les implantés 4 MeV et notamment la présence d'un temps de vie d'environ 215 ps qui peut être attribué à une bilacune négative ou à un mélange de d'état d'annihilation de type V_{Si} et $V_{Si}V_C$ que les conditions expérimentales ne permettent pas de séparer. Ces différences sont plus marquées à faible dpa (<0.2 dpa) et pourraient venir d'un effet de la perte d'énergie électronique qui est plus importante dans le cas de l'implantation avec des ions Au de 20 MeV. Ce phénomène semble consistant avec ce qui a été observé dans l'étude sur l'endommagement à faible dpa traité dans la deuxième partie du présent chapitre et notamment avec les différences observées entre les irradiations Kr 774 MeV et C 132 MeV. Au-delà de 0.2 dpa, l'endommagement induit par la perte d'énergie par interaction nucléaire est si important que l'effet des interactions électroniques n'est plus visible : on s'approche de la limite d'amorphisation qui est atteinte pour 0.3-0.4 dpa soit une fluence de 10^{15} cm^{-2} dans nos conditions d'irradiation.

Dans un second temps, un profil d'endommagement a été réalisé par spectroscopie Raman sur la tranche de l'échantillon implanté avec des ions Au de 20 MeV à la fluence de 10^{14} cm^{-2} . Les résultats ont révélé la présence de 3 zones d'endommagement en fonction de la profondeur dont la deuxième et la troisième montre un endommagement plus important. Une décomposition en composantes principales a mis en évidence un mélange de spectre Raman caractéristique d'un état amorphe et de spectre de densité d'état révélant un régime d'endommagement de transition qui annonce le stade d'amorphisation observé pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} . Ces résultats mettent également en évidence

que, suivant la technique utilisée, la désignation d'amorphe est différente car l'échelle regardée n'est pas la même. Ainsi, la limite d'amorphisation définie en Raman sera plus basse que celle définie avec des mesures RBS. Pour la PAS qui sonde les volumes libres du matériau, il semble qu'un temps de vie de l'ordre de 280 ps qui est caractéristique de l'hexalacune, puisse aussi être relié à l'état amorphe. Des expériences à plus fort endommagement (>5 dpa) devrait être réalisées pour voir si une saturation du temps de vie moyen peut être observée autour de 280 ps.

Chapitre 4.

Interaction de l'hélium avec les défauts

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les gaz tels que le krypton, le xénon, l'hydrogène et l'hélium issus de la transmutation, de la décroissance radioactive, de la fission ou de la percolation, pouvaient interagir avec les défauts de la maille cristalline. Cette interaction est clairement visible après des implantations à hautes fluences et des recuits à hautes températures. En effet, dans ces conditions, une grande quantité de défauts a évolué vers des défauts de plus grande taille voire des cavités dans lesquelles les gaz, devenus mobiles avec la température, viennent se loger générant ainsi des bulles ou des platelets. Ces structures sont utiles en microélectronique où elles sont à la base du procédé SMART-CUT (implantation d'hydrogène ou d'hélium) par exemple, mais sont problématiques dans le cadre des applications nucléaires (réacteurs à fusion et à fission) où l'intégrité des propriétés physiques des matériaux est capitale pour la sûreté des installations et de l'environnement. Afin de prévoir l'évolution des propriétés des matériaux, il est nécessaire de comprendre ce qu'il se passe exactement à l'échelle atomique et en particulier comment l'hélium interagit avec les défauts induits dans le matériau par irradiation. Les études menées sur le sujet n'ont pas encore permis de connaître par exemple la diffusion de l'hélium ou son énergie de migration pour lesquelles des valeurs très différentes sont ainsi reportées dans la littérature (voir chapitre 1).

L'objectif de ce chapitre est d'apporter des éléments de compréhension supplémentaires qui pourront être utilisés dans des codes de calculs pour simuler le comportement de l'hélium dans le 6H-SiC. Ce chapitre est composé de quatre parties. Après l'explication du protocole expérimental suivi au cours de cette étude, les trois parties suivantes seront développées :

- La première est consacrée à l'étude, par SPBDBS, de l'évolution des défauts en fonction de la température en présence d'hélium.
- La deuxième partie traite de la désorption de l'hélium en présence de défauts en fonction de la température (TDS).
- La troisième partie est consacrée à la localisation de l'hélium dans la maille cristalline après implantation et après recuit au moyen de la RBS-C et de la NRA-C.

Nous verrons comment la mise en œuvre de ces techniques complémentaires nous a permis de proposer des mécanismes à l'origine de la formation des bulles dans le 6H-SiC.

1. Protocole expérimental

1.1. Conditions d'implantation

Dans cette étude, plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées. Pour pouvoir comparer leurs résultats respectifs, il était nécessaire que les conditions d'irradiation soient les mêmes pour les différents échantillons analysés et qu'elles conviennent aux contraintes imposées par chaque technique.

Pour étudier l'hélium et les défauts lacunaires avec la SPBDBS, il fallait que l'hélium soit implanté dans la zone sondée par les positons ($< 5 \mu\text{m}$), pas trop profondément pour garder une bonne sensibilité à des effets peut-être faibles mais pas trop proche de la surface pour éviter de perdre de l'information dans les caractéristiques d'annihilation spécifiques de celle-ci. Ainsi, il a été décidé de faire des implantations d'hélium avec une énergie de 50 keV avec un angle de 7° afin d'éviter le phénomène de canalisation [118]. De même, la fluence a été choisie pour obtenir une densité de défauts faible et limiter la précipitation de l'hélium, tout en ayant assez d'He pour faire des mesures de NRA. Les implantations ont ainsi été réalisées avec des ions ^3He de 50 keV aux fluences de 2×10^{14} et 10^{15} cm^{-2} à température ambiante, au CSNSM d'Orsay à l'aide de l'implanteur d'ion IRMA. Les profils d'implantation et de défauts simulés par SRIM sont présentés figure 92 pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} .

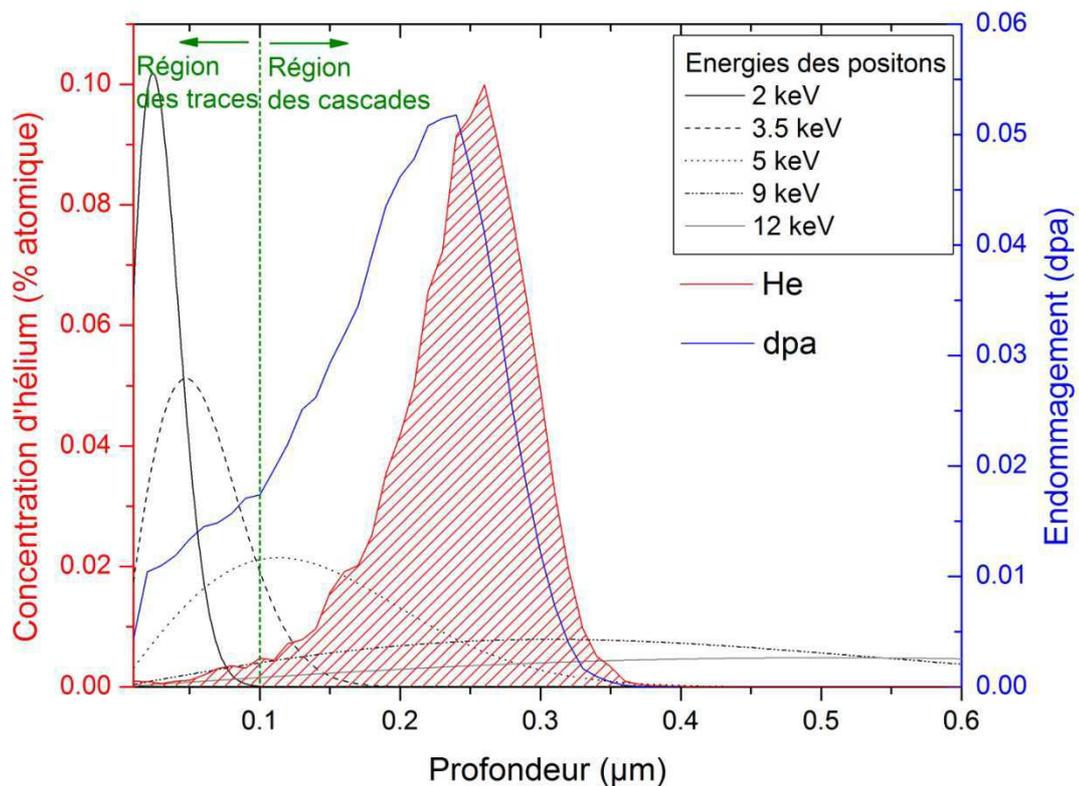


Figure 92 : Profils en profondeur de l'endommagement et de la concentration d'hélium générés par une implantation d'He 50 keV pour une fluence de 10^{15} cm^{-2} , calculés avec SRIM.

La profondeur moyenne d'implantation des ions ^3He est située à 0.24 μm avec un maximum à environ 0.26 μm . La concentration maximale d'hélium est d'environ 0.1 % atomique soit 100 ppm et la concentration de défauts théorique prévue par SRIM est de 5.2 % atomique soit 52000 ppm et près de 0.05 dpa. Le nombre d'atomes d'hélium pour une lacune est au maximum de 0.055 à une profondeur de 0.35 μm , ce qui signifie qu'il y a moins de 6 atomes d'hélium pour 100 lacunes. Dans les faits, cette valeur est sûrement sous estimée puisque les recombinaisons ne sont pas prises en compte dans le calcul SRIM.

1.2. Échantillons étudiés

Les différentes techniques d'analyses employées pour cette étude nécessitaient des échantillons de tailles différentes (< 5x5 pour la TDS, > 6x6 pour la PAS, > 8x11 pour la NRA/RBS-C). Ainsi, plusieurs échantillons, issus de 3 plaquettes dopées type n, ont été nécessaires et sont listés dans le tableau XXIX.

Echantillons	Fluences (cm^{-2})	Dimensions (mm^2)	Analyses
GC6HSiCN2E3	Vierge	5x5	PAS
GC6HSiCN2E6	2×10^{14}	6x6	PAS+recuits
GC6HSiCN2E7	2×10^{14}	6x6	PAS+recuits
GC6HSiCN2E9	10^{15}	6x6	PAS+recuits
GC6HSiCN2E10	10^{15}	6x6	PAS+recuits
FL6HSiCNE44	2×10^{14}	1x5 ; 5x5	TDS
FL6HSiCNE49	10^{15}	1x5 ; 5x5	TDS
FL6HSiCNF5	Vierge	9x11	NRA/RBS-C
FL6HSiCNF3	10^{15}	8x11	NRA/RBS-C+recuit 400°C
FL6HSiCNF1	10^{15}	8x11	NRA/RBS-C

Tableau XXIX : Liste des échantillons utilisés dans l'étude de l'interaction de l'hélium avec les défauts.

1.3. Protocoles des recuits

Les recuits de l'étude par PAS ont été réalisés pour des températures allant de 150 °C et 1400 °C pendant 30 minutes par pas de 50 ou 100 °C suivant les cas.

Jusqu'à 650°C, ils ont été effectués avec un four RTA (Rapid Thermal Annealing) JIPELEC sous flux d'argon. Les échantillons étaient placés sur un grand échantillon de SiC pour éviter un contact direct avec le support en silicium du four. La température était contrôlée par un thermocouple placé sous la plaque support en silicium.

A partir de 650 °C, les recuits ont été réalisés avec un four à bombardement électronique sous vide. La montée en température a été contrôlée par mesures pyrométriques (émissivité du SiC=0.8) en suivant une pente de 100 °C/min pour des températures inférieures à 1300 °C et suivant une pente de 30 °C/min au-delà. Le vide était inférieur à 10^{-7} mbar avant chaque recuit. Les échantillons étaient placés sur une plaque de SiC polycristallin fixée par des vis au porte échantillon en molybdène. Les échantillons étaient recouverts d'un « chapeau » de SiC pour éviter une éventuelle graphitisation et le tout était fixé à la plaque de polycristal par une languette de molybdène. Cette dernière était percée en son centre pour permettre la visée pyrométrique sur la plaque de SiC polycristallin (Figure 93).

Le recuit effectué pour les mesures de RBS et NRA-C a été réalisé à 400°C avec le four RTA JIPELEC suivant le même protocole que les recuits à des températures inférieures à 650 °C pour l'étude PAS.

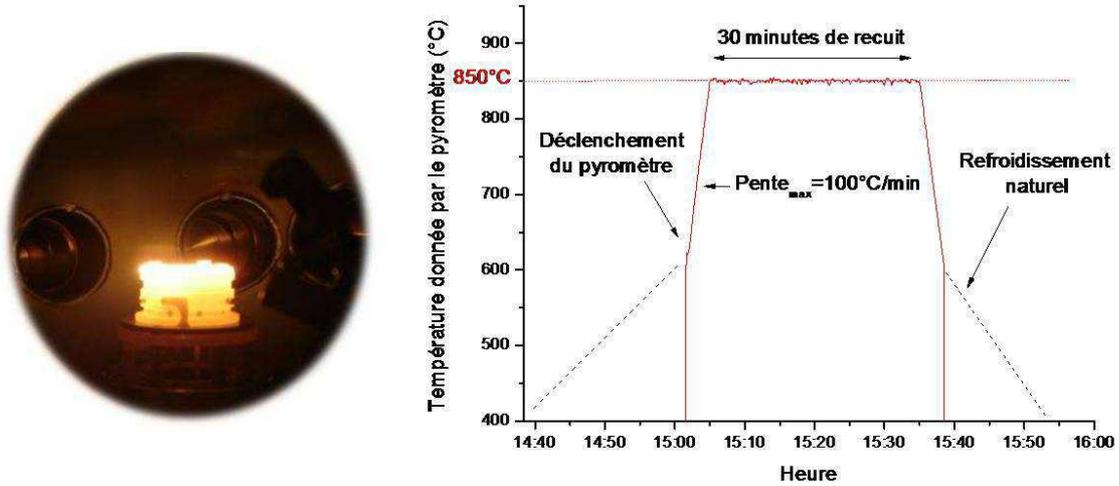


Figure 93 : Image de l'ensemble porte échantillon-échantillon dans le four à bombardement électronique en fonctionnement et exemple de programme de température appliquée aux échantillons. Ici la température de recuit est de 850°C pendant 30 minutes. La montée en température est régulée une fois que la température seuil de détection du pyromètre est atteinte. La descente en température n'est pas régulée et se fait naturellement.

2. Evolution de la distribution des défauts avec la température.

L'évolution de la distribution des défauts avec la température en présence d'hélium a été étudiée par PAS. Comme montré sur la figure 1, suivant leur énergie, les positons ne sondent pas les mêmes zones en profondeur. Ainsi, certains sondent plus particulièrement la zone endommagée sans hélium, c'est-à-dire la zone des traces située entre la surface et 0.1 μm . D'autres voient les défauts et l'hélium dans la zone des cascades, entre 0.1 et 0.35 μm . Enfin les plus énergétiques peuvent atteindre la zone non-endommagée (>0.35 μm). De ce fait, si des modifications se passent dans la zone d'implantation de l'hélium, celles-ci seront détectées par les positons d'énergie supérieure à 5 keV. Les énergies les plus sensibles à cette zone sont comprises entre 5 et 9 keV comme le montre la fraction d'implantation de positon dans chaque zone reportée tableau XXX. Ces calculs ont été obtenus en combinant les profils d'implantations des positons définis au chapitre 2, section 1.1.2.1, et les profils d'implantation des ions He et d'endommagement simulés avec SRIM. Les calculs ne tiennent pas compte des phénomènes de diffusion des positons dans le cristal.

Energie des positons (keV)	Pourcentage du signal positon attribuable à la zone (%) :			
	Traces	Cascades	Non-endommagée	Hélium
2	100	0	0	2
3.5	91	9	0	20
5	35	64	1	100
9	6	43	51	49
12	2	20	78	22

Tableau XXX : Contribution des différentes régions dans les caractéristiques d'annihilation des positons en fonction de leur énergie. Le spectre mesuré pour des positons de 5 keV est composé à 35 % de la contribution de la région des traces, à 64 % de la région des cascades et à 1 % de la région non-endommagée. Ces positons traversent toute la zone où l'hélium est présent.

2.1. Caractérisation des échantillons implantés et du vierge

Un échantillon vierge de la plaquette GC6HSiCN2Ei a été mesuré par SPBDBS pour caractériser l'état initial des échantillons (en supposant que le « wafer » était homogène). Les quatre échantillons dédiés à l'étude SPBDBS (Tableau XXIX) ont ensuite été analysés afin d'observer le type de défauts créés par l'irradiation. Les résultats de ces mesures sont présentés figure 94 accompagnés des profils de défauts en profondeur évalués avec VEPFIT.

L'échantillon non implanté contient déjà des pièges qui réduisent la longueur de diffusion des positons L_{Diff} à 71 ± 7 nm. La fraction d'annihilation S est similaire à celle du réseau indiquant un volume libre proche de celui du réseau, alors que la fraction d'annihilation W est décalée vers les W supérieurs par rapport au réseau indiquant un environnement chimique différent. Ces pièges sont différents de ceux observés au chapitre 3. Ils pourraient être causés par une pollution en Al introduite lors de la fabrication de la plaquette comme il a déjà été observé dans d'autres échantillons vierges [55].

Dans le cas des échantillons implantés, les positons sont piégés dans des défauts qui semblent être majoritairement des bilacunes $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$. Pour les deux fluences, la concentration de bilacunes est telle que le piégeage des positons est juste en-dessous de la saturation. Les points (S, W) semblent légèrement décalés de la droite des bilacunes et bien alignés avec l'échantillon référence de la plaquette dont les échantillons analysés sont issus, suggérant que les positons sont en partie piégés par un autre défaut de même nature que les défauts natifs.

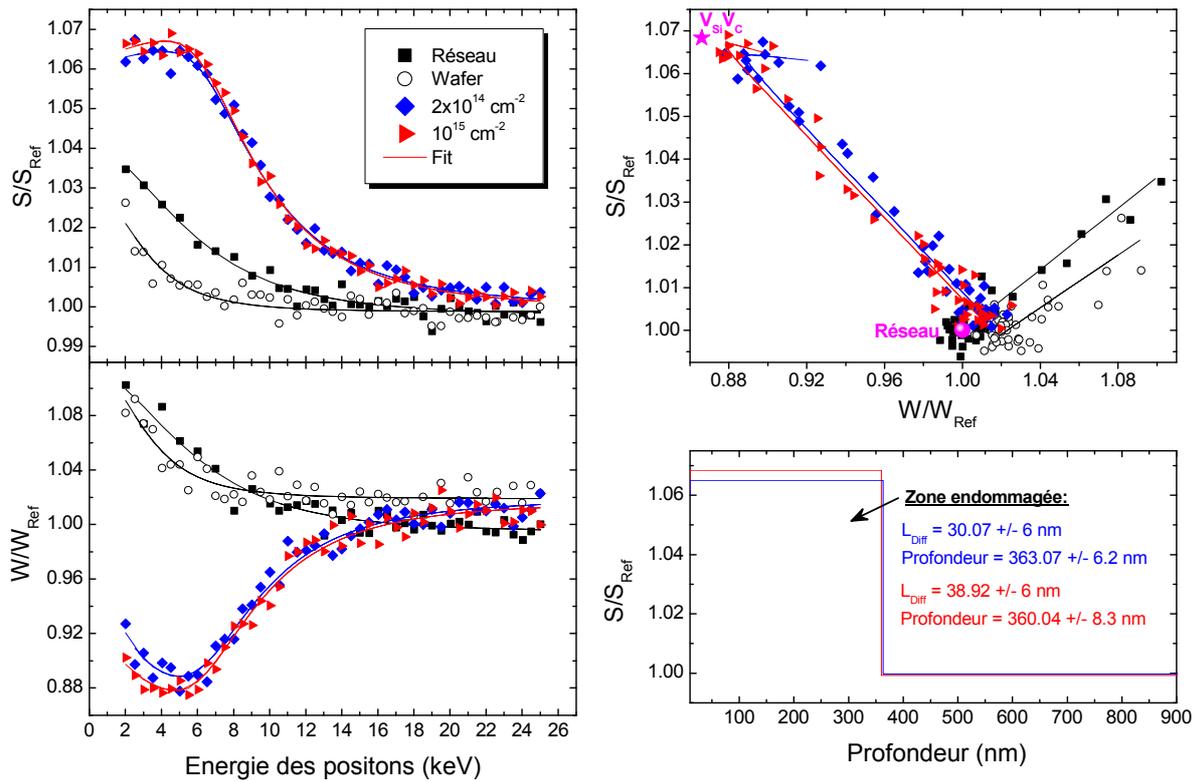


Figure 94 : Fraction d'annihilation avec des électrons de faible (S/S_{Ref}) et de fort moment (W/W_{Ref}) en fonction de l'énergie des positons pour les échantillons implantés ^3He 50 keV non recuit, l'échantillon référence de la plaquette (wafer) et l'échantillon référence du réseau 6H-SiC (a,b,c). La figure d représente le profil d'endommagement en profondeur déterminé avec VEPFIT à partir des mesures pour les deux fluences d'implantation.

La figure 94-d, représentant les ajustements déterminés avec VEPFIT à partir des mesures de SPBDBS, montre qu'une couche d'environ 360 nm correspondant à la profondeur endommagée suffit à reproduire les résultats SPBDBS. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle évaluée par SRIM pour lequel l'endommagement se produit jusqu'à une profondeur située à 350 nm (Figure 92). Par contre, la couche trouvée avec VEPFIT ne reproduit pas le profil d'endommagement donné par SRIM. Cela peut être dû au phénomène de saturation expliqué dans le chapitre 2, section 1.4.1 ou à un effet de l'hélium qui pourrait masquer les défauts. La concentration des bilacunes dans la couche endommagée, calculée avec un modèle à un piège ($V_{Si}V_C$) (voir chapitre 2), peut être estimée à 1.02 et $2.15 \times 10^{19} V_{Si}V_C/\text{cm}^3$. Cette valeur est sous-estimée à cause du piégeage dans des défauts natifs dont on ne tient pas compte dans le modèle car les caractéristiques d'annihilation de ceux-ci ne sont pas connues. SRIM donne des concentrations 10 fois supérieures de l'ordre de $10^{20} V_{Si}V_C/\text{cm}^3$ pour la fluence de $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (Tableau XXXI).

	$2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$		10^{15} cm^{-2}	
	<i>Zone des traces</i>	<i>Zone des cascades</i>	<i>Zone des traces</i>	<i>Zone des cascades</i>
SRIM	$1.26 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$2.36 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$6.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$1.18 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
PAS	$1.02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$		$2.15 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	
SRIM/PAS	12.35	23.14	29.30	54.88

Tableau XXXI : Comparaison des concentrations de $V_{Si}V_C$ calculées avec SRIM et déduites des mesures PAS pour des échantillons de 6H-SiC implantés ^3He à 50 keV. Les résultats SRIM représentent la concentration moyenne de lacunes dans la zone considérée, divisée par deux. Les résultats PAS correspondent au S moyen pris entre 2 et 6 keV (plateau).

2.2. Evolution en fonction de la température

Les échantillons ont été mesurés par PAS après chaque recuit. Pour que les résultats soient plus lisibles, nous présentons ici l'évolution de S et de W en fonction de la température de recuit pour des énergies de positons sélectionnées : 2, 3.5, 5, 9, 12 keV et 18-25 keV. Pour limiter l'influence de la dispersion des mesures, les S et W représentés pour chaque énergie sont les moyennes des S et W pour l'énergie d'intérêt et les deux énergies qui l'encadrent sauf pour les énergies de 2 et 5 keV car elles sont respectivement trop proches de la surface et dans une zone où il y a de grandes variations. Les résultats complets S(E) et W(E) sont reportés en annexe 3. Par exemple, un S correspondant à 3.5 keV est la moyenne de S(3 keV), S(3.5 keV) et S(4 keV). Pour la courbe correspondant à une profondeur moyenne d'implantation dans la zone non-endommagée, nous avons fait la moyenne des résultats pour les énergies de 18 à 25 keV. Les résultats obtenus pour chaque fluence sont tracés figures 95 et 96.

L'analyse globale des courbes révèle que pour les deux fluences, les caractéristiques d'annihilation mesurées à toutes les énergies évoluent en fonction de la température. Pour le domaine d'énergie 18-25 keV, l'évolution est cependant faible sur tout le domaine de température étudié.

Pour la basse fluence, ces modifications commencent à 400°C et affectent de façon plus nette les énergies de 5 et 9 keV avec une brusque diminution de S et une augmentation de W. Les caractéristiques d'annihilation mesurées à faible énergie sont ensuite progressivement atteintes par cette baisse de S (respectivement augmentation de W), jusqu'à atteindre un minimum (respectivement un maximum) autour de 850 °C. A cette température, la fraction d'annihilation W est proche de la valeur du volume pour toutes les énergies alors que la fraction d'annihilation S atteint un minimum qui est différent pour les énergies supérieures à 5 keV. Au-delà de 1000 °C, les paramètres reviennent progressivement vers leurs valeurs initiales.

Pour la haute fluence, les évolutions sont équivalentes. Les premières modifications sont observées pour l'énergie de 9 keV et un peu pour l'énergie de 5 keV à 400 °C. Ensuite, les paramètres S et W changent brusquement autour de 1000 °C uniquement pour les énergies inférieures à 5 keV. Au-delà de 1100 °C, la tendance s'inverse et S et W respectivement, augmente et diminue, pour atteindre des valeurs supérieures (respectivement inférieures) aux valeurs initiales.

L'évolution de S et W avec la température en fonction de la fluence, peut-être divisée en plusieurs stades qui dépendent de l'énergie des positons et donc de la zone sondée dans les échantillons. Les énergies des positons peuvent être séparées en deux groupes : $5 \text{ keV} < E_{e^+} < 18 \text{ keV}$

pour lesquelles les fractions d'annihilation mesurées évoluent nettement autour de 400 °C et $E_{e^+} \leq 5$ keV pour lesquelles S et W évoluent plus tardivement.

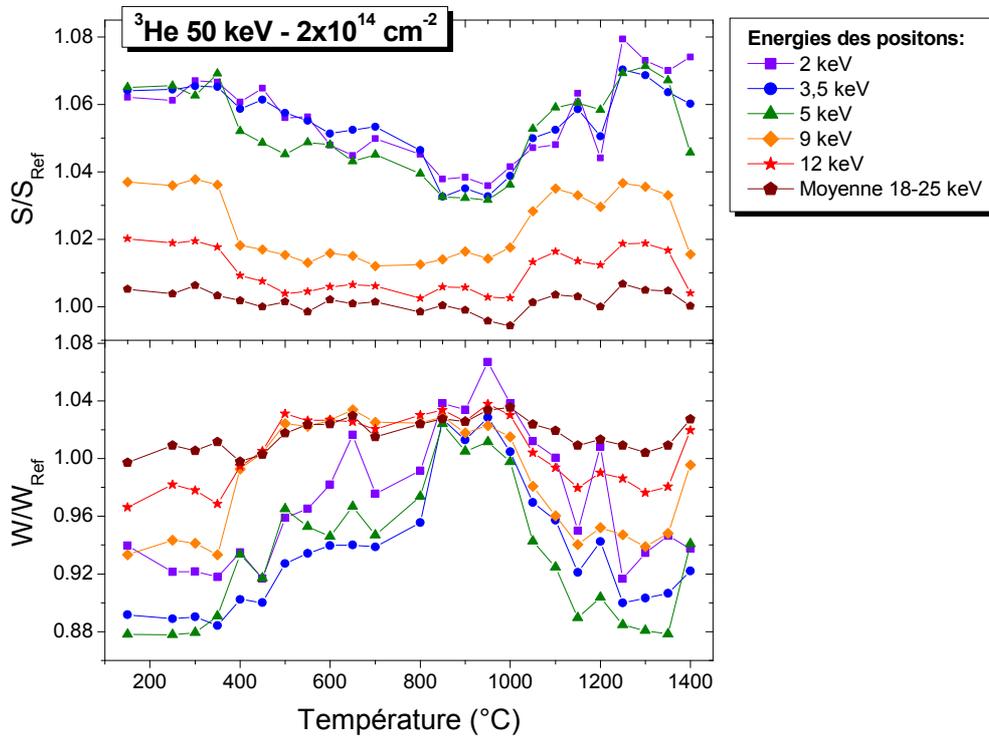


Figure 95 : Représentation de l'évolution des caractéristiques d'annihilation S et W normalisées, en fonction de la température de recuit, obtenues pour des échantillons implantés ^3He à 50 keV à la fluence de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

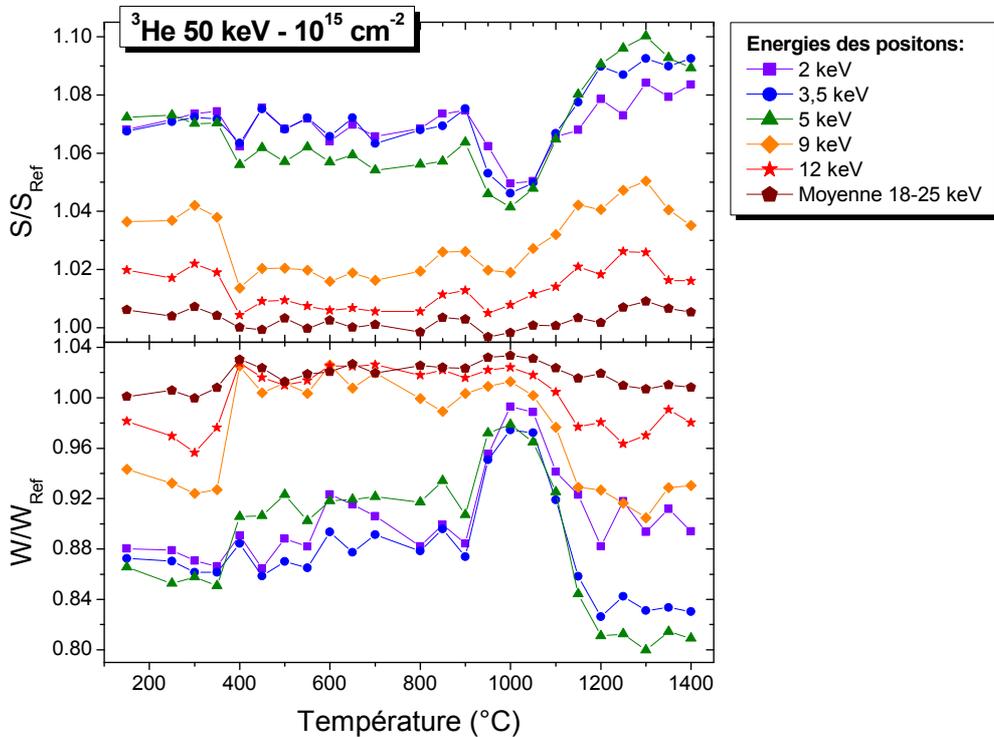


Figure 96 : Représentation de l'évolution des caractéristiques d'annihilation S et W normalisées, en fonction de la température de recuit, obtenues pour des échantillons implantés ^3He à 50 keV à la fluence de 10^{15} cm^{-2} .

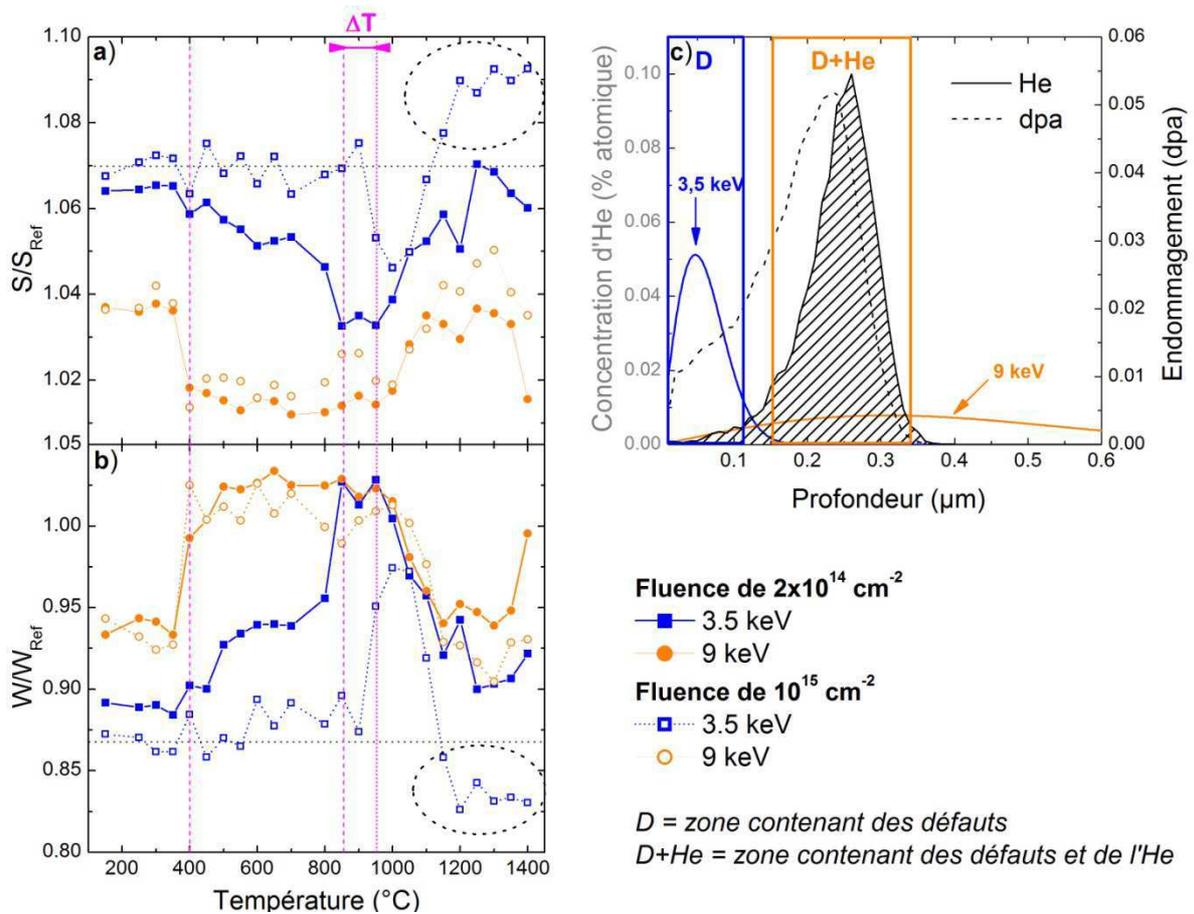


Figure 97 : Comparaison des différents stades d'évolution des paramètres S et W en fonction de la température pour la basse et la haute fluence, pour les énergies de 3.5 et 9 keV.

Pour faciliter la comparaison des différents stades d'évolution des fractions d'annihilation ($S(T)$ et $W(T)$), deux énergies représentatives de deux zones distinctes ont été sélectionnées : 3.5 et 9 keV. Ces énergies correspondent respectivement à une zone proche de la surface pour laquelle il peut être considéré que les positons ne sondent que la zone endommagée des traces et une quantité négligeable d'He, et à un maximum d'implantation des positons dans la région des cascades où des défauts et des atomes d'He implantés sont présents simultanément (Figure 97-c). Les évolutions de S et de W correspondant à ces énergies (donc à ces zones) en fonction de la température ont été tracées sur la figure 97-a et 97-b pour les deux fluences.

Trois grandes étapes se distinguent pour les deux fluences :

- **Le premier stade commence à une température de 400 °C** pour l'énergie de 9 keV c'est-à-dire dans la zone d'implantation de l'hélium. Ce stade est commun aux deux fluences et est caractérisé par une diminution importante de S et une augmentation de W.
- **La deuxième étape a lieu à 850 °C pour la fluence de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et 950 °C pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} .** Elle est également caractérisée par une diminution de S et une augmentation de W mais cette fois pour l'énergie de 3.5 keV, c'est-à-dire près de la surface.
- **Le troisième stade a lieu au-delà de 1050 et 1150 °C respectivement** pour la faible et pour la forte fluence. Dans le premier cas, les paramètres d'annihilation semblent revenir à leurs valeurs initiales mais dans le second cas, S augmente et W diminue pour atteindre des

valeurs respectivement supérieures et inférieures à celles mesurées avant recuit suggérant la présence de défauts plus gros que ceux générés par l'implantation.

Pour les deux premiers stades, S diminue et W augmente. Ce phénomène se produit d'abord dans la zone d'implantation de l'hélium puis plus près de la surface. Pour caractériser la nature de ces changements, les mesures obtenues par SPDBS pour ces étapes sont tracées figure 98.

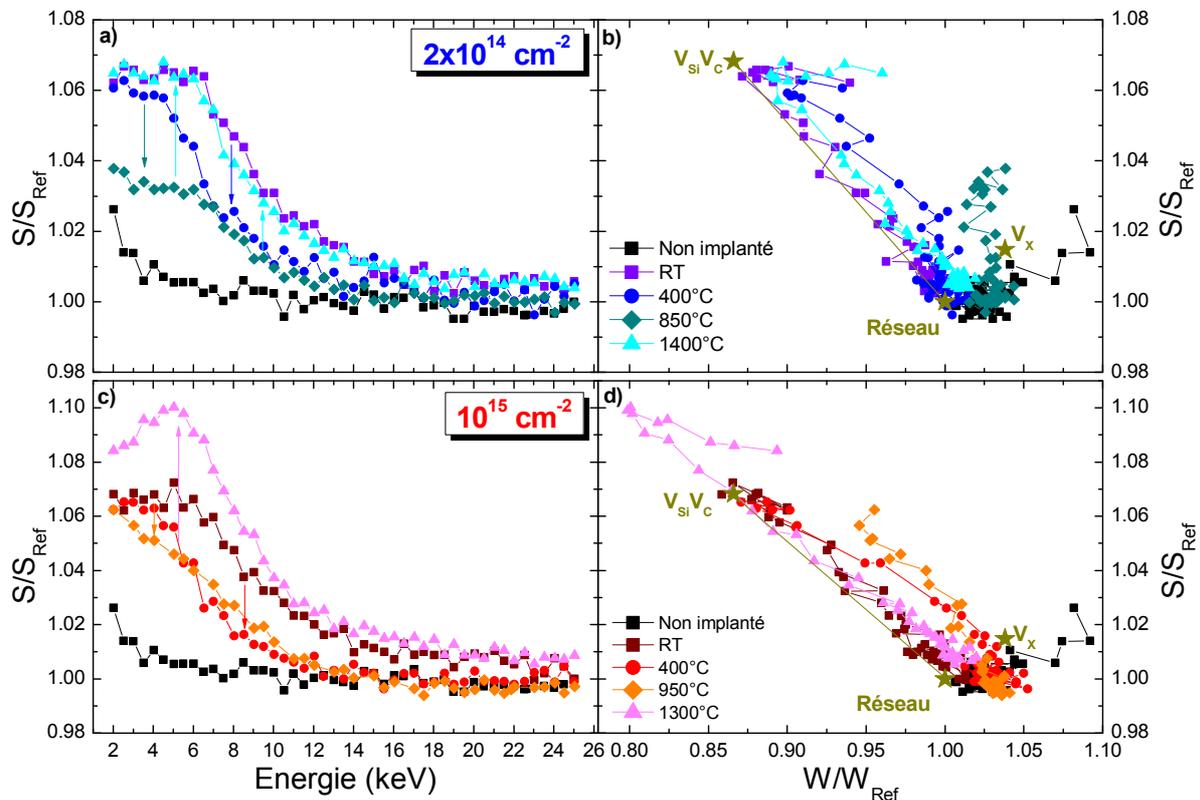
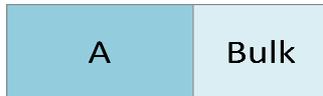


Figure 98 : Fractions d'annihilation normalisées S obtenues sur les échantillons implantés ^3He 50 keV, pour les températures de recuit correspondantes aux différents stades d'évolution pour la fluence de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (Figures a et b) et celle de 10^{15} cm^{-2} (Figures c et d). (RT=température ambiante)

Lors des évolutions à 400 et 850 °C (ou 950 °C), les points (S,W), initialement sur ou proches du segment de droite [Réseau- $V_{Si}V_C$], s'écartent de cette ligne vers des W supérieurs. Cela indique que les positons sont piégés dans un (ou plusieurs) nouveau(x) défaut(s) dont l'environnement chimique est différent. Contenu des espèces présentes dans les échantillons, cet environnement chimique pourrait correspondre soit à un enrichissement en C, comme vu précédemment pour le défaut V_x , soit à un effet de l'He, soit à une combinaison des deux. D'autre part, le paramètre S diminue, ce qui traduit la diminution du volume libre global des sites d'annihilation dans l'échantillon. Ces faits suggèrent que soit il n'y a plus de piégeage dans les $V_{Si}V_C$ (disparition par recuit ou compétition de piégeage des positons favorable aux nouveau défauts) mais uniquement dans un nouveau défaut ayant un environnement chimique particulier, soit qu'une partie des positons s'annihile toujours dans $V_{Si}V_C$ et une autre partie dans les nouveaux défauts.

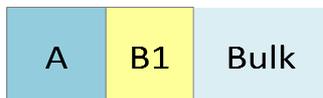
2.3. Evolution de la distribution de défauts en fonction de la température

Stade 1: RT



D'après les résultats de la PAS, les échantillons implantés avant recuit sont composés d'une zone endommagée homogène (A) et d'une zone intacte (Volume). Dans la zone A, les positons sont piégés dans des bilacunes $V_{Si}V_C$ présentes en concentration différentes suivant la fluence.

Stade 2: 400 °C



A 400 °C, des changements s'opèrent uniquement autour de 9 keV, c'est-à-dire dans la zone d'implantation de l'He (B1) alors qu'il n'y a pas de modification dans la région près de la surface. La région endommagée se subdivise en 2 zones. Dans la zone B1, S diminue et W augmente et tendent vers les valeurs caractéristiques du réseau. Ces changements peuvent être dus à la recombinaison des bilacunes initialement détectées du fait de la migration des interstitiels I_{Si} et I_C . Or les bilacunes ne sont mobiles et ne se recombinent qu'à des températures très élevées (entre 900 °C et 1600 °C suivant les publications [58, 59, 119, 120]), elles ne peuvent donc pas être seules à l'origine de ces changements. Cependant, en présence de V_{Si} , il a été observé [121] qu'à 400°C, des trilacunes commencent à se former. Néanmoins, la zone endommagée étant homogène, si la transformation des $V_{Si}V_C$ en $V_{Si}V_CV_{Si}$ était à l'origine des modifications, toute la zone endommagée devrait être concernée simultanément. L'interaction de l'hélium implanté avec les bilacunes semble, par conséquent, être l'hypothèse la plus probable pour expliquer ce phénomène, d'autant plus que plusieurs études ont déjà mis en évidence la passivation des défauts par la présence d'hélium dans le silicium [85, 122, 123]. Néanmoins, cette hypothèse dépend de la capacité de l'hélium à migrer à partir de 400 °C dans le 6H-SiC.

Stade 3: 850 °C-950°C



A 850 °C pour la faible fluence (ou 950 °C pour la forte fluence), les changements se propagent vers la surface (B2) suggérant que l'hélium migre dans l'échantillon et interagit avec les défauts de cette zone.

Stade 4: > 1200 °C



Au-delà de 1200 °C, la zone endommagée redevient homogène (C) avec des défauts qui semblent identiques aux défauts initiaux pour la faible fluence et des défauts plus gros que ceux détectés avant recuit pour la forte fluence. En fait, il est difficile de conclure sur la présence ou non de défauts de plus grande taille pour la basse fluence car les points (S,W) caractéristiques des défauts multiples de la bilacune $V_{Si}V_C$ semblent être quasiment alignés (voir chapitre 3). De plus, une étude menée par Henry [55] sur des échantillons implantés H^+ 180 keV puis recuits à 900 °C a montré que les $V_{Si}V_C$ générées par l'irradiation devenaient en partie des $3^*(V_{Si}V_C)$ à cette température.

Pour savoir s'il est possible que l'hélium contenu dans les échantillons puisse affecter suffisamment les défauts pour que cela soit observable en PAS, il est nécessaire d'évaluer sa concentration atomique dans l'échantillon et de calculer le rapport He/lacune.

Considérons la zone comprise entre 0.2 et 0.3 μm contenant des défauts et de l'hélium. Les calculs SRIM évaluent la concentration moyenne d'hélium à $6.98 \times 10^{19} \text{ He/cm}^3$ et la concentration de bilacunes à $1.86 \times 10^{21} V_{\text{Si}}V_{\text{C}}/\text{cm}^3$ pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} . Si tous les atomes He se répartissaient dans les bilacunes et empêchaient le piégeage des positons, la concentration observable de celles-ci diminuerait de 3.75 %. A ce niveau de concentration de bilacunes, les effets sur la valeur du paramètre S seraient trop faibles pour être détectés. Par contre, si on compare les concentrations de bilacunes déterminées expérimentalement pour les deux fluences qui sont de 1.02×10^{19} et $2.15 \times 10^{19} V_{\text{Si}}V_{\text{C}}/\text{cm}^3$ avec les concentrations d'hélium respectives évaluées par SRIM, 1.40 et $6.98 \times 10^{19} \text{ He/cm}^3$, il est clair que l'hélium peut affecter de façon importante les caractéristiques d'annihilation des positons. Cette estimation n'est valable que si on considère qu'une partie de l'hélium n'est pas déjà piégée dans les bilacunes lors de l'implantation et donc que toutes les bilacunes sont visibles (ce qui paraît discutable comme on le verra dans la partie sur la canalisation et aussi du fait que l'on n'observe pas d'augmentation de S à Rp).

L'étude de l'évolution de la distribution des défauts en fonction de la température avec la SPBDBS a permis de mettre en évidence trois stades de changements majeurs (400 °C, 850-950 °C, >1200 °C). Ces modifications pourraient être occasionnées par l'interaction de l'hélium implanté avec les défauts lacunaires. Pour que l'hélium puisse jouer effectivement un rôle dans ces étapes, il est nécessaire que celui-ci soit mobile à partir de 400 °C dans les échantillons étudiés. L'étude d'Oliviero exposée dans le chapitre 1 [124] suggère que les interstitiels d'hélium peuvent effectivement migrer à cette température mais les conditions d'endommagement de cette étude étant très différentes, il reste à prouver que c'est également le cas ici. La mobilité de l'hélium sera discutée par la suite. D'autre part, il reste à expliquer deux points :

- Pourquoi les modifications des caractéristiques d'annihilation de la haute fluence semblent moins importantes que celles de la basse fluence alors que la concentration d'hélium estimée à haute fluence est en surnombre par rapport aux lacunes ($[\text{He}]/[V_{\text{Si}}V_{\text{C}}] > 3$)?
- A quels mécanismes ou phénomènes correspondent les deux autres étapes ?

3. Désorption de l'hélium en fonction de la température

3.1. Analyse des profils de désorption

Les échantillons FL6HSiCNE44 et NE49 extraits de la plaquette homogène FL6HSiCNEi, ont été implantés He respectivement à 2×10^{14} et 10^{15} cm^{-2} dans les mêmes conditions que les échantillons analysés précédemment. Ils ont ensuite été successivement placés dans le système de spectroscopie de thermodésorption du CENBG décrit dans le chapitre 2 pour observer la cinétique de désorption de l'hélium implanté. Un profil de désorption en fonction de la température a été réalisé de 225 à 1322°C, pour chaque échantillon, suivant la pente de température présentée chapitre 2 dont la valeur ne dépasse pas 33°C/min. Les profils obtenus pour les deux fluences sont présentés figure 99. La fraction d'He relâchée est calculée en fonction de l'évaluation de la quantité d'He implanté dans l'échantillon (fluence \times surface de l'échantillon). Le fait que cette fraction n'atteigne pas exactement la valeur de 1 est vraisemblablement dû aux incertitudes sur l'évaluation de la quantité d'He implantée (Δ fluence $\sim 10\%$).

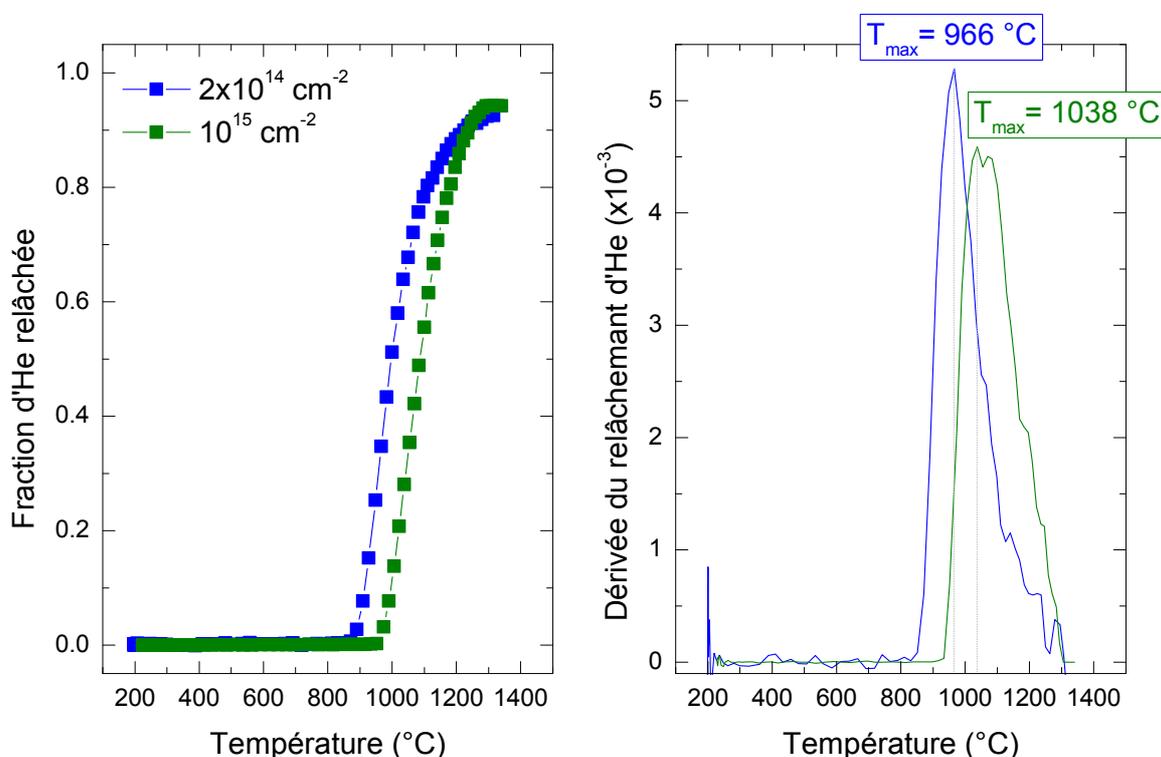


Figure 99 : Profils de désorption de l'hélium (a) et dérivée de la fraction d'hélium relâchée (b), en fonction de la température, obtenus pour les échantillons implantés à $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (en bleu) et à 10^{15} cm^{-2} (en vert).

Les profils de désorption indiquent que pour les deux fluences, il n'y a pas de relâchement d'hélium avant 800 $^{\circ}\text{C}$. Par conséquent, si l'hélium est mobile à 400 $^{\circ}\text{C}$, il lui est impossible de sortir du matériau dans les conditions expérimentales de cette étude à cette température. D'autre part, les profils montrent que la désorption de l'hélium n'est pas identique pour les deux échantillons, elle commence vers 850 $^{\circ}\text{C}$ pour la basse fluence contre 950 $^{\circ}\text{C}$ pour la haute. Ces températures correspondent exactement aux températures seuils du deuxième stade d'évolution observé avec la SPBDBS durant lequel, le phénomène qui avait affecté la zone d'implantation de l'hélium atteignait la

zone de proche surface. Ces mesures confirment donc l'implication de l'hélium dans les étapes d'évolution de la distribution des défauts.

La dérivée du relâchement de l'hélium est tracée figure 100, pour les deux fluences, avec un décalage d'échelle des températures pour la haute fluence de 80 °C permettant de les superposer.

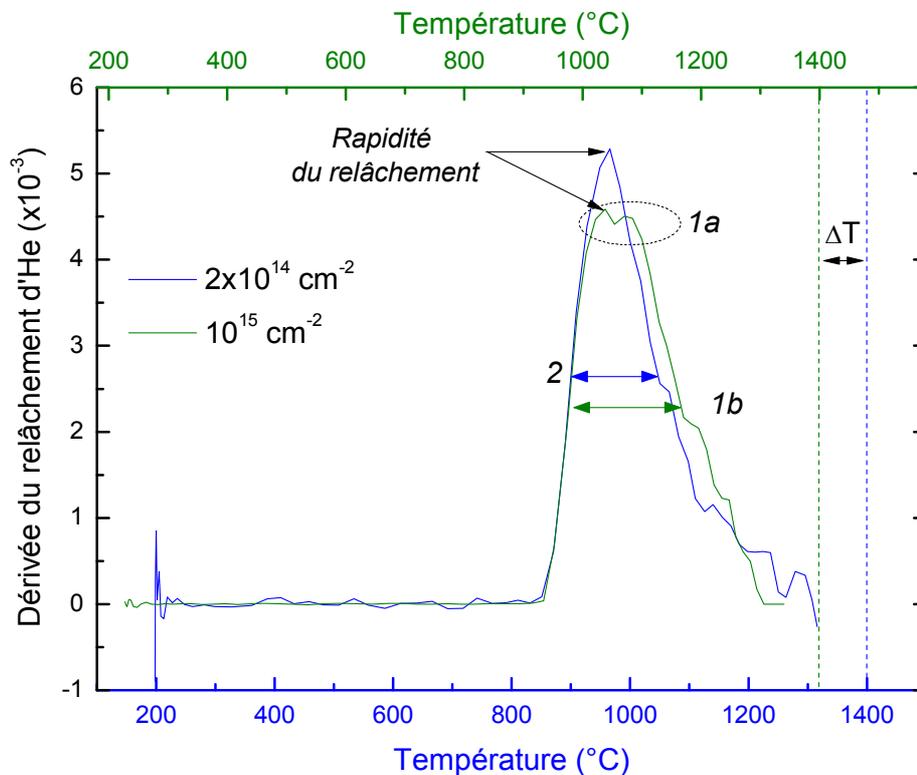


Figure 100 : Comparaison de la forme des dérivées du relâchement de l'hélium par superposition des courbes obtenues pour deux échantillons de 6H-SiC implantés ^3He 50 keV à des fluences de 2×10^{14} et 10^{15} cm^{-2} . Le décalage d'échelle de température est de 80°C.

Cette représentation permet d'apprécier les différences de forme des deux courbes traduisant les différences de mécanismes de désorption. Dans les premiers instants du relâchement, les dérivées sont similaires. Ensuite, le taux de désorption de l'hélium est plus important pour la basse fluence. Après avoir atteint son maximum, la dérivée du relâchement de la basse fluence diminue tandis que pour la haute fluence, la dérivée remonte (1a) suggérant la présence d'un deuxième pic. Ensuite, la dérivée diminue progressivement jusqu'à la température de 1322 °C. Il est difficile de dire si les petites variations observées lors de cette diminution progressive pourraient correspondre à des étapes de dépiégeage de l'hélium ou s'ils sont dus aux fluctuations de la mesure.

La largeur à mi-hauteur du pic formé par la désorption de l'hélium pour la haute fluence (1b) est supérieure à celle du pic relatif à la basse fluence (2) (environ 220°C contre 147°C). Ce fait ajouté à la présence d'un deuxième pic pourrait indiquer que plusieurs types de défauts piègent l'hélium dans l'échantillon implanté à 10^{15} cm^{-2} . Cependant, on peut observer également que, malgré la désorption plus rapide de l'hélium dans l'échantillon implanté à basse fluence, la désorption complète s'étale sur la même plage de température que pour la haute fluence. Il est donc possible qu'une faible concentration de défauts plus gros soient présents dans cet échantillon et que l'hélium piégé dans

ces défauts désorbe plus tardivement. Ces défauts plus gros ont pu être formés lors de l'irradiation ou lors de la mesure en température.

3.2. Calcul des énergies de dissociation et interprétation

L'énergie de désorption de l'He correspond à l'énergie nécessaire pour dissocier l'He de son piège et l'énergie nécessaire pour le faire migrer jusqu'à la surface du cristal. Les pics de désorption observés dans cette étude apparaissent aux mêmes températures que ceux observés par Oliviero pour le deuxième groupe de pics [124]. Or la profondeur d'implantation de l'He diffère dans les deux cas. On peut donc supposer que la migration n'est pas un phénomène prépondérant dans ces deux contextes de désorption et utiliser un modèle simplifié en première approximation pour évaluer l'énergie de dissociation : l'énergie de désorption équivaut à l'énergie de dissociation.

La désorption peut s'exprimer ainsi simplement par la relation suivante :

$$\frac{dN_{tr}}{dt} = N_{tr} \times \nu \times \exp\left(-\frac{E_{diss}}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

Avec N_{tr} , le nombre d'atomes piégés, ν la fréquence de Debye (en s^{-1}), k_B , la constante de Boltzmann (en eV/K), T , la température (en K) et E_{diss} , l'énergie de dissociation (en eV).

La température à laquelle le pic de désorption est maximal permet de déterminer l'énergie de dissociation de l'hélium :

$$\frac{E_{diss}}{k_B T_{max}^2} = \frac{\nu}{\beta} \times \exp\left(-\frac{E_{diss}}{k_B T_{max}}\right) \quad (4.2)$$

Où β est la rampe de température utilisée. Les données nécessaires à l'application de cette formule aux résultats obtenus pour les deux fluences étudiées sont reportées dans le tableau XXXII. La résolution graphique de cette équation est présentée figure 101.

k_B (eV/K)	ν (s^{-1})	β (K/s)	T_{max} (K)	
			$2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	10^{15} cm^{-2}
8.617×10^{-5}	10^{13}	0.295	1239 (966 °C)	1311 (1038 °C)

Tableau XXXII : Valeurs utilisées dans le modèle de désorption. La valeur de la pente a été déterminée par approximation linéaire de la courbe de température mesurée par le pyromètre entre la température de 797°C et 1322°C.

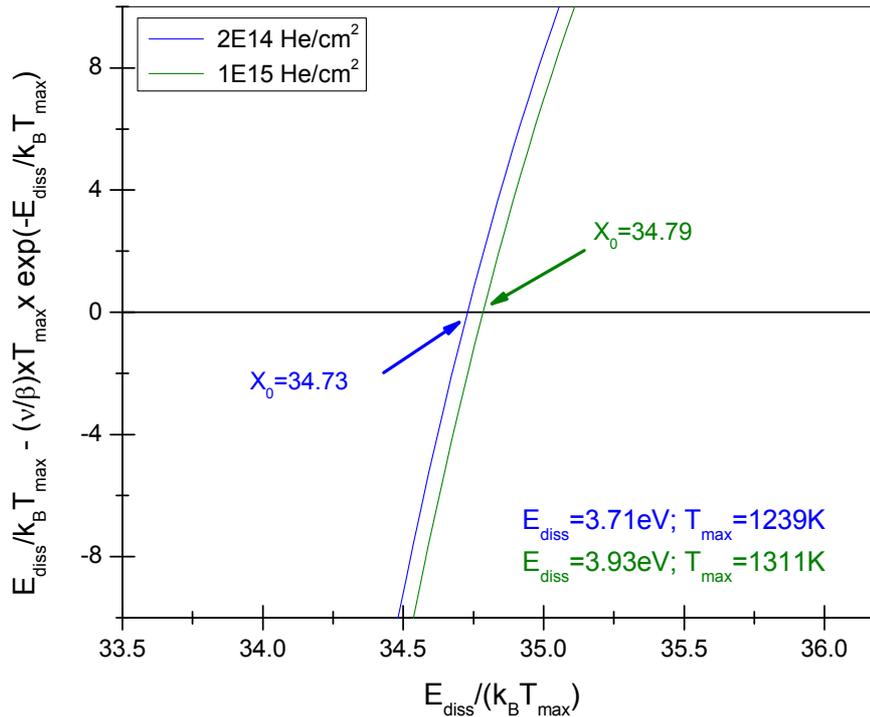


Figure 101 : Résolution graphique de l'équation donnant l'énergie de dissociation.

Le dépiégeage enregistré lors des mesures des profils de thermodésorption correspond à une énergie de dissociation de **(3.71±0.2) eV** pour les échantillons implantés à une fluence de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et à une énergie de dissociation de **(3.93±0.2) eV** pour une fluence de 10^{15} cm^{-2} . Ces valeurs sont relativement proches de la valeur de 3.2 eV trouvée par Oliviero pour son groupe de pics de désorption situé autour de 1200 K (environ 930 °C) obtenus pour des implantations d'hélium avec une énergie de 1 keV et différentes fluences [64, 124].

Les énergies de dissociation trouvées sont supérieures à l'énergie de migration des interstitiels d'hélium évaluée entre 0.9 et 1.5 eV [64, 68, 124, 125] et aux énergies de dissociations de l'hélium piégé dans des V_{Si} et V_C (<1 eV) [125]. Par conséquent, les défauts responsables du piégeage de l'hélium dans notre cas sont vraisemblablement plus gros que des monolacunes ce qui est cohérent avec les résultats des mesures SPDBS.

D'autre part, l'écart entre les deux énergies de dissociation est relativement faible, juste 0.2 eV. Par exemple, cet écart est inférieur à la différence d'énergie d'incorporation de l'hélium dans une bilacune $V_{Si}V_C$ dans le site V_{Si} (0.45 eV) et dans le site V_C (0.95 eV) calculée par Van Ginhoven et al. dans le 3C-SiC [125]. De plus, l'examen des spectres de TDS enregistrés par Oliviero montre l'existence d'un décalage des pics de désorption vers les hautes températures en fonction de la fluence d'implantation, pour des échantillons de 6H-SiC implantés à une même énergie. Ainsi, entre une fluence de 10^{14} cm^{-2} et de 10^{15} cm^{-2} , un décalage d'approximativement 100 K est observé. Oliviero a attribué ce fait à une agglomération de complexes He-lacunes suivant un processus de maturation d'Ostwald. Par conséquent, deux hypothèses peuvent être faites :

- Soit l'hélium est dépiégé de défauts légèrement plus gros dans l'échantillon implanté à 10^{15} cm^{-2} , que ceux présents dans l'échantillon implanté à $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$: par exemple l'hélium

pourrait être émis par des trilacunes $V_C V_{Si} V_C$ qui sont légèrement plus grosses que les bilacunes $V_{Si} V_C$ car le volume libre de la V_C est plus petit que celui de la V_{Si} ;

- Soit l'hélium est dépiégé de défauts de taille plus importante que ceux de l'hypothèse précédente mais contenant plus d'un atome d'hélium ce qui pourrait compenser l'énergie de dissociation associée à ces défauts. (Pour mémoire, le rapport est $[He]/[V_{Si} V_C] \sim 1.3$ pour la basse fluence et $[He]/[V_{Si} V_C] \sim 3.2$ pour la haute.)

Quelque soit l'hypothèse, les résultats TDS suggèrent un piégeage complexe de l'hélium dans les échantillons et des défauts plus gros à haute fluence.

4. Localisation de l'hélium dans le 6H-SiC

Les analyses par faisceaux d'ions en mode canalisé permettent de localiser les atomes dans la maille cristallographique. Ainsi, il est possible d'identifier un domaine d'endommagement avec la RBS-C ou d'identifier un site préférentiel de localisation d'une impureté ou d'un atome implanté avec la NRA-C. La localisation d'entité dans la maille cristalline est d'autant plus difficile que le polytype du cristal est complexe. Il est donc moins difficile d'analyser des résultats de NRA-C pour des échantillons de 3C-SiC que pour des échantillons de polytype 6H. La première partie de ce sous-chapitre est par conséquent dédié à l'identification des plans cristallographiques sur un échantillon vierge de 6H-SiC avant d'étudier la localisation de l'hélium dans les échantillons implantés, et son éventuelle migration après un recuit à 400°C, température à laquelle des changements sont observés par PAS (Figure 102).

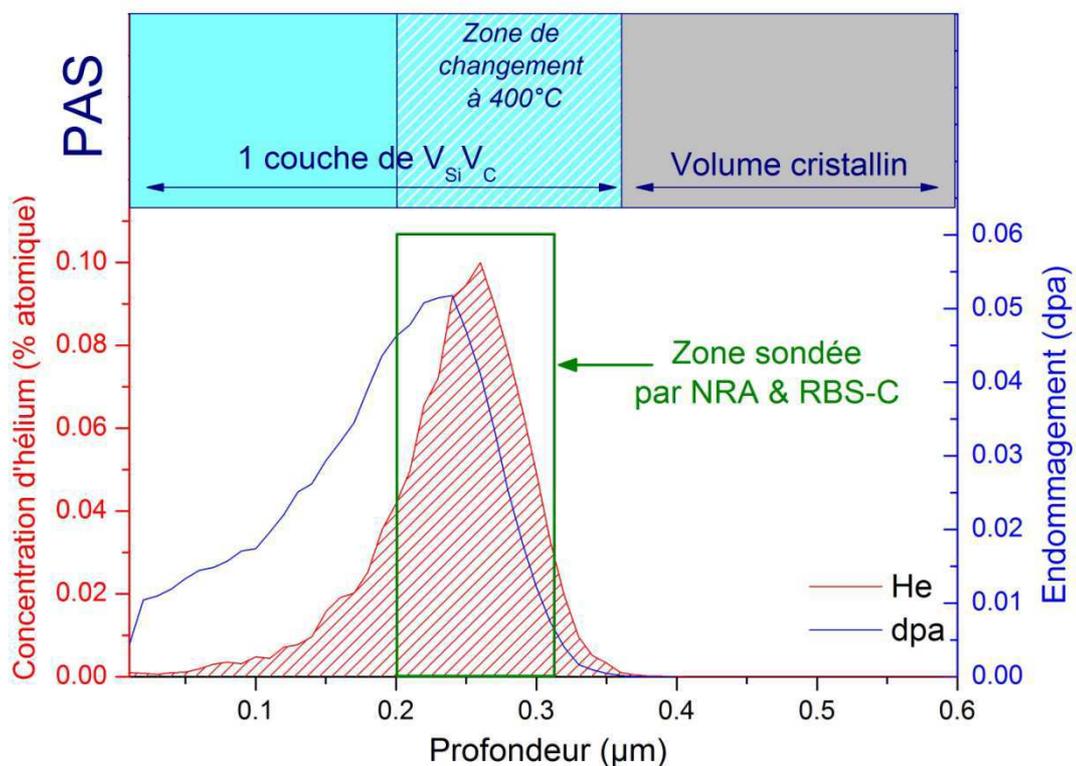


Figure 102 : Définition de la zone sondée par NRA-C et RBS-C et comparaison avec la zone endommagée déterminée par PAS et la zone où des changements opèrent après un recuit à 400 °C.

4.1. Définition des plans et axes cristallographiques du 6H-SiC

La maille cristalline du 6H-SiC est constituée de 6 bicouches d'atomes arrangés suivant le schéma ABCACB (Figure 103). Ce polytype présente une symétrie de rotation d'angle 60° autour de l'axe principal c . De ce fait, deux plans suffisent à définir l'état du cristal, un plan principal et un plan secondaire. Le plan principal a un rendement de rétrodiffusion plus bas que le plan secondaire (Chapitre 2) et contient les axes principaux qui permettent d'accéder à des sites spécifiques du cristal. Par conséquent, seul le plan principal et ses trois axes principaux ont été sondés lors de cette étude.

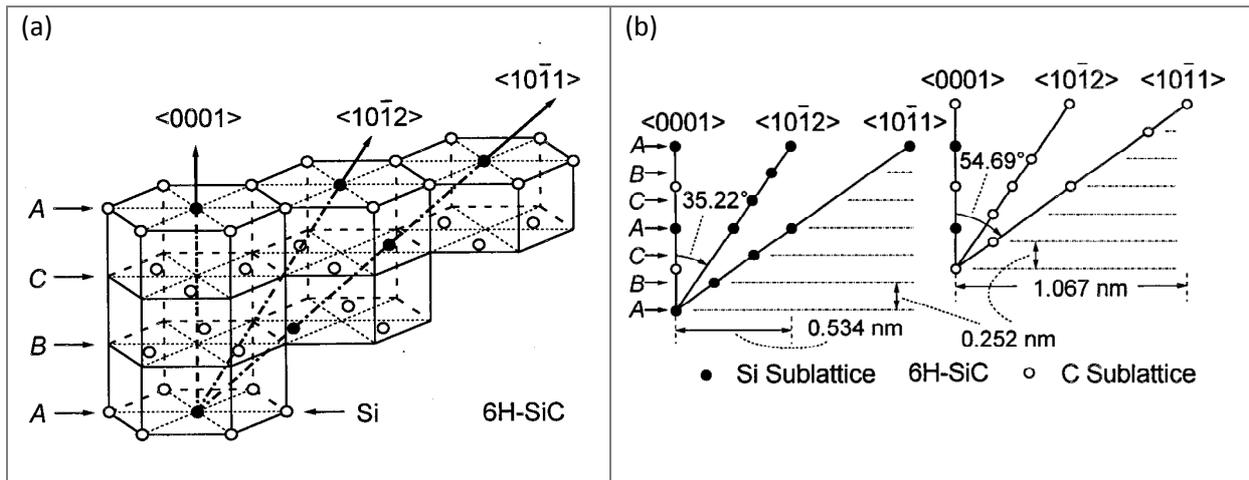


Figure 103 : (a) Représentation d'une partie de la maille cristalline du 6H-SiC avec les axes principaux. (b) Angles et structures atomiques des trois axes cristallins principaux du 6H-SiC [126]. Ces axes sont compris dans le plan $(1\bar{2}0)$, le plan de la feuille pour la figure b.

Les plans et les axes cristallographiques sont habituellement notés (xyz) et $\langle xyz \rangle$, avec x , y et z les vecteurs unitaires d'une base orthonormée. Dans le cas des polytypes hexagonaux cependant, ils sont souvent notés respectivement $(a_1a_2a_3c)$ et $\langle a_1a_2a_3c \rangle$ à cause de leur symétrie de rotation. Les vecteurs a_1 , a_2 , a_3 sont définis tels que les angles $(a_i, a_j)_{i \neq j} = 120^\circ$ et $a_3 = -a_1 - a_2$. Le vecteur c est l'équivalent du vecteur z .

Dans cette étude, les mesures ont été réalisées avec un faisceau de deutons de 950 keV (voir chapitre 2) le long du plan $(1\bar{2}0)$ suivant les axes $\langle 001 \rangle$, $\langle 421 \rangle$ et $\langle 841 \rangle$ placés respectivement à 0° , 35.2° et 54.7° et aussi appelés $\langle 0001 \rangle$, $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ et $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ (Figure 103). Les résultats des mesures de RBS-C et NRA-C réalisées sur un échantillon vierge de la plaquette FL6HSiCNFi (FL6HSiCNF5) sont présentés figure 104, sous la forme de l'évolution du rendement (de rétrodiffusion du faisceau d'analyse sur les atomes de Si et de réaction nucléaire avec le C) en fonction de l'angle phi que décrit le faisceau d'irradiation avec l'axe étudié. Ces mesures ont été effectuées dans la zone d'intérêt définie figure 102 soit entre 0.2 et 0.31 μm sous la surface.

Les courbes obtenues pour les trois axes sont symétriques indiquant un bon alignement avec le plan cristallin. Elles peuvent être divisées en trois parties :

- La partie centrale avec un rendement très faible, traduit la canalisation du faisceau incident avec l'axe cristallin. Cette structure est appelée un « dip ». Les rendements de rétrodiffusion (sur les atomes de Si) et de réaction nucléaire (avec les atomes de C) caractéristiques de ces trois axes sont de 0.029 pour le 0° , 0.09 pour le 35° et 0.24 pour le 54° .
- Les parties adjacentes au dip comprises approximativement entre -1° et -0.5° à gauche et 0.5° et 1° à droite, présentent des rendements maximum dus à l'agencement des atomes lorsque le faisceau perd la canalisation axiale. Cette zone relativement simple pour l'axe à 0° est plus structurée pour l'axe à 35° indiquant la présence d'atomes à proximité générant d'abord un écrantage puis un alignement partiel.
- Les parties externes, $[-3^\circ; -1^\circ]$ et $[1^\circ; 3^\circ]$, où les rendements de rétrodiffusion et de réaction nucléaire reviennent vers la valeur caractéristique du plan soit environ 0.30, indépendante de l'axe considéré.

A l'exclusion de la région centrale du dip, le rendement de rétrodiffusion sur les atomes de silicium est toujours supérieur au rendement de réaction nucléaire avec les atomes de carbone : le long de l'axe principal, les atomes de C sont masqués par les atomes de Si (axes mixtes) qui sont majoritairement responsables du phénomène de canalisation du fait de leur numéro atomique plus élevé ($Z_{Si} > Z_C$) ; pour les deux autres directions, des rangés séparés Si et C existent avec un plus grand nombre d'atomes de Si (14 Si et 6 C). Pour la même raison, on observe que pour l'axe principal (0°), le dip est plus étroit pour le silicium que pour le carbone. Cela traduit la plus grande probabilité d'interaction des particules du faisceau incident avec les atomes lourds.

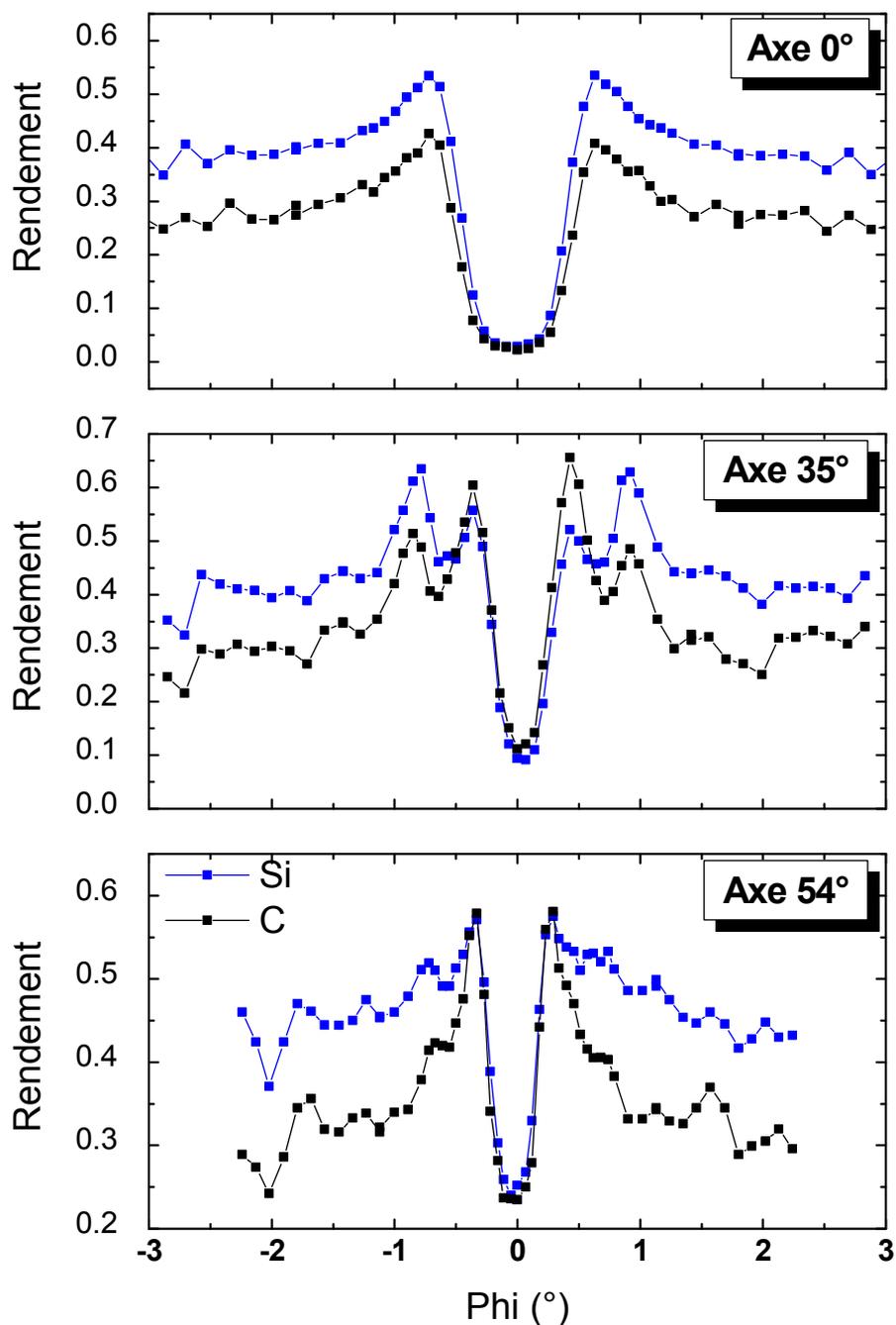


Figure 104 : Résultats des mesures de RBS-C et NRA-C réalisées sur l'échantillon FL6HSiCNF5 vierge, avec un faisceau de deutons de 950 keV. Les mesures ont été effectuées le long du plan principal (1-20) suivant les 3 axes principaux à 0° , 35° et 54° avec une charge de $1 \mu\text{C}$.

4.2. Localisation de l'hélium dans un échantillon implanté 10^{15} cm^{-2}

Un échantillon implanté He 50 keV avec une fluence de 10^{15} cm^{-2} a ensuite été analysé dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'échantillon vierge. La présence de l'hélium est détectée par réaction nucléaire (voir chapitre 2). Les rendements de rétrodiffusion et de réaction nucléaire sont tracés pour les 3 axes étudiés figure 105.

Axe principal à 0° :

Sur la figure relative aux mesures réalisées autour de l'axe à 0° , les balayages angulaires relatifs à la présence de silicium et de carbone ont globalement la même forme que celles enregistrées pour l'échantillon vierge. La différence de largeur du dip observée pour les deux types d'atomes est cependant moins marquée et la différence de rendement R sur les parties externes est plus importante : pour $\varphi = \pm 2^\circ$, pour l'échantillon vierge, on a $R(\text{Si})=0.38$ et $R(\text{C})=0.27$ alors que pour l'échantillon implanté, $R(\text{Si})=0.44$ et $R(\text{C})=0.38$ soit une augmentation de 16 % pour le silicium et de 41 % pour le carbone. L'implantation d'hélium a généré des déplacements atomiques induisant un désordre dans le cristal. Le sous-réseau carbone semble avoir été le plus touché par ces déplacements ce qui s'explique principalement par le fait que la canalisation par les atomes de C est plus facile à dégrader que celle par les atomes de Si du fait que $Z_{\text{C}} < Z_{\text{Si}}$, mais qui pourrait aussi en partie traduire une énergie de déplacement plus faible pour les atomes de carbone appartenant au plan sondé ($E_d(\text{C}) < E_d(\text{Si})$) [37, 38, 127]. Le balayage angulaire représentant le rendement de la réaction nucléaire du deutérium avec l'hélium a une forme similaire aux deux autres : un dip central avec un rendement inférieur à 0.4 et des bords réguliers pour lesquels le rendement atteint la valeur de 1.5 pour $\varphi = \pm 0.6^\circ$ puis diminue lentement vers 1. Ces résultats mettent en évidence que les atomes d'hélium implantés ne sont pas visibles le long de l'axe principal ce qui signifie que l'hélium n'est pas en position octaédrique dans la maille cristalline d'après ce qui a été vu au chapitre 2 [97].

Axe à 35° :

Dans le cas de l'axe à 35° , une augmentation similaire du rendement de rétrodiffusion du faisceau sur le silicium et du rendement de réaction nucléaire sur le carbone par rapport aux résultats de l'échantillon vierge peut être observée. Les rendements relatifs aux atomes de Si et aux atomes de C augmentent respectivement de 67 et 74 % dans le dip et de 24 et 46 % pour $\varphi = \pm 2^\circ$. Le rendement de réaction nucléaire avec l'hélium est constitué d'un fond continu autour de 1 pour $|\varphi| > 1^\circ$ et d'un large pic central pour lequel le rendement atteint environ 2.4 mettant en évidence la présence de l'hélium le long de l'axe à 35° . Le pic central présente un creux pour $\varphi = -0.08^\circ$ qui pourrait résulter d'un écrantage des atomes d'hélium. Compte tenu qu'il n'apparaît pas de pic correspondant sur les courbes des rendements relatifs au Si et au C, cet écrantage pourrait être un auto-écrantage de l'hélium par un léger alignement des atomes d'hélium.

Axe à 54° :

Les courbes relatives au Si et au C pour l'échantillon implanté sont très différentes des courbes obtenues pour le cristal vierge à 54° . Dans le cas de l'échantillon vierge, la courbe du Si est au-dessus de la courbe du C alors que pour l'échantillon implanté, c'est le contraire. Les rendements initialement enregistrés pour le dip dans le cristal vierge sont de 0.24 et 0.23 respectivement pour le Si et le C contre 0.31 et 0.42 pour l'échantillon implanté, soit des augmentations de 29 % pour le Si et 79 % pour le C après implantation. Il en est de même pour les valeurs des rendements à $\varphi = \pm 1^\circ$ qui augmentent respectivement de 27 et 56 %. Concernant la courbe relative à la présence d'hélium, le

rendement de réaction nucléaire présente un minimum de 0.3 pour $\varphi=0^\circ$ indiquant que l'hélium est invisible dans cette configuration géométrique du cristal. Pour $1^\circ < |\varphi| < 1.5^\circ$, le rendement de l'hélium augmente du côté $\varphi > 0^\circ$ et diminue du côté $\varphi < 0^\circ$. Cela montre que la position de l'hélium est telle que en faisant varier φ , on passe d'une configuration où l'hélium est visible à une configuration où il est masqué par les autres atomes. Le rendement de l'hélium semble suivre les variations du rendement du carbone ce qui pourrait indiquer que une partie de l'hélium se situe dans des sites équivalents à ceux occupés par les atomes de carbone ou à proximité.

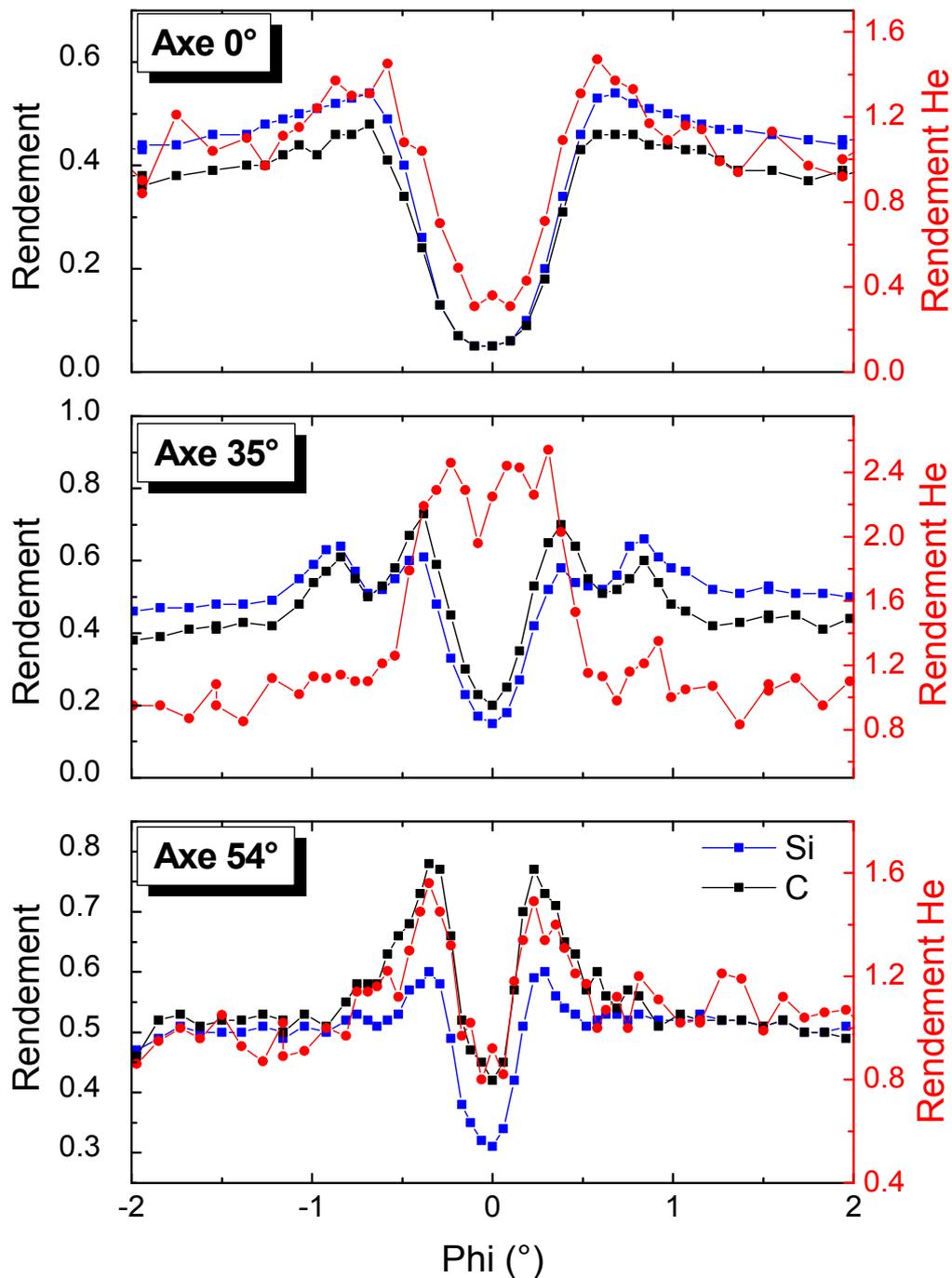


Figure 105 : Mesures NRA et RBS en configuration canalisée obtenues pour un échantillon de 6H-SiC implanté ^3He à 50 keV et à 10^{15} cm^{-2} , autour des trois axes principaux (0° , 35° , 54°) le long du plan principal (1 -2 0) avec une charge de 1 μC .

Après implantation de l'hélium dans l'échantillon FL6HSiCNF1, les mesures couplées de RBS-C et de NRA-C montrent, d'une part, que l'hélium est visible suivant l'axe $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ faisant un angle de 35° avec l'axe principal du cristal. D'après les travaux d'Allen [97], cela indique qu'au moins une fraction des atomes d'hélium est localisée sur des sites tétraédriques. D'autre part, la forme du balayage angulaire relatif à l'hélium dans l'axe à 54° suggère qu'une fraction des atomes d'hélium sont situés sur des sites équivalents à ceux occupés par les atomes de C et donc en site substitutionnel C ou à proximité. Dans son travail de localisation de l'hélium, Allen a exploré l'axe principal (0°) et le plan $(1\bar{2}0)$ [97]. Il en a déduit que peu d'hélium était en position interstitielle aléatoire et que l'essentiel était en substitutionnel ou en position tétraédrique. D'après les différents calculs réalisés dans le 3C-SiC par Charaf Eddin et Van Ginhoven [125, 128] les sites tétraédriques les plus favorables énergétiquement sont les positions tétraédriques entourées de 4 carbones (T^C) ou de 4 silicium (T^{Si}) situés à proximité d'une monolacune V_{Si} . Il est difficile à ce stade de l'analyse des expériences de quantifier les fractions des atomes d'hélium situés dans les positions interstitielle tétraédrique et substitutionnelle ou proche substitutionnelle. Cependant, il est intéressant de noter que pour l'axe à 35° le rendement dans le canal est élevé suggérant que la fraction d'hélium dans le canal et donc la fraction d'hélium en site tétraédrique est élevée. Il est évident qu'il s'agit ici de premières interprétations qu'il faudra appuyer par des modélisations par simulation numérique de type Monte Carlo (Code McChasy [111]) qui devraient permettre d'évaluer les fractions de l'hélium dans chaque position.

4.3. Mobilité des espèces en présence à 400°C

Le dernier échantillon implanté He 50 keV à une fluence de 10^{15} cm^{-2} a été recuit à 400°C à l'aide d'un four RTA pendant 30 minutes (voir paragraphe 1.3). Cette température correspond à celle où des changements sont observés par PAS. Cet échantillon a ensuite été analysé par RBS-C et NRA-C pour localiser l'hélium après recuit suivant l'axe principal et l'axe à 35° . La mesure suivant l'axe à 54° n'a malheureusement pas pu être réalisée.

Les courbes des rendements obtenus pour ces deux axes semblent similaires à celles obtenues pour l'échantillon implanté non recuit (Figure 106). L'hélium n'est pas visible en configuration canalisée suivant l'axe principal mais est visible suivant l'axe à 35° . Afin de faire une comparaison plus fine, les courbes relatives aux différentes entités atomiques ont été regroupées sur les mêmes graphiques : figure 107 pour l'hélium et figure 108-a et 108-b pour le silicium et le carbone.

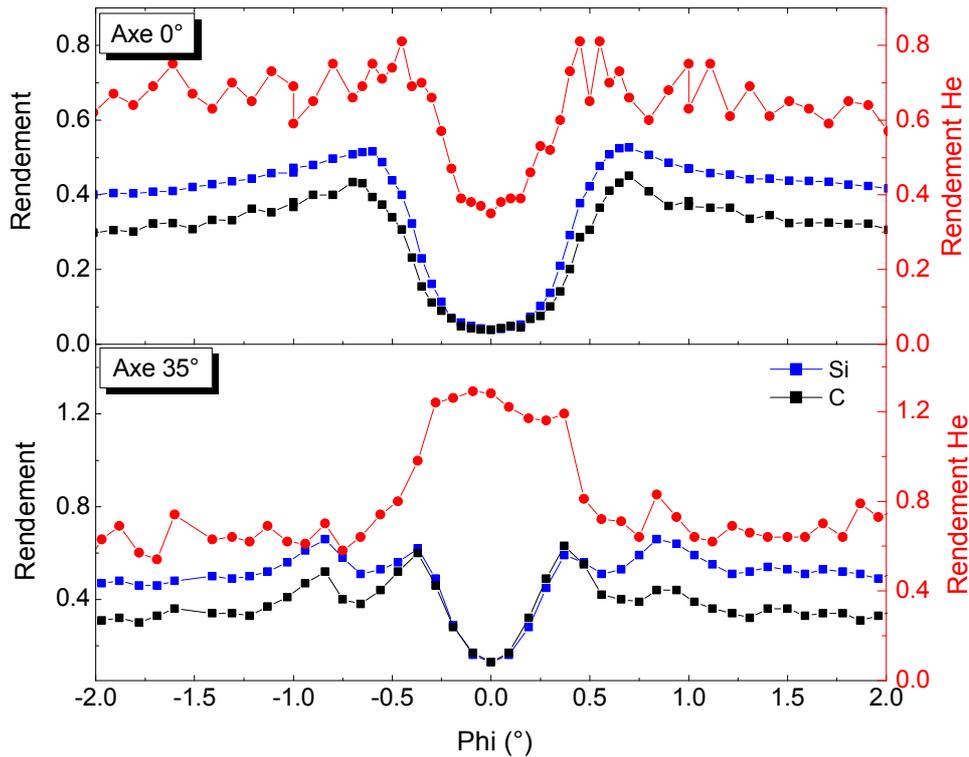


Figure 106 : Balayages angulaires du rendement de rétrodiffusion des deutons sur les atomes de Si (en bleu) et des rendements de réaction nucléaire avec le C et l'He (en noir et en rouge) réalisés le long du plan (1 -2 0) autour des axes à 0° et à 35°, pour des échantillons de 6H-SiC implantés ^3He 50 keV à 10^{15} cm^{-2} (charge enregistrée de $1 \mu\text{C}/\text{point}$).

Evolution de l'hélium

La figure 107 montre clairement une forte diminution du rendement de la réaction nucléaire avec l'hélium sur les zones externes (voir flèches), pour les deux axes, traduisant une forte diminution du nombre d'atome d'hélium visible dans le plan principal (1 $\bar{2}$ 0). Cette baisse est de 34 % pour la mesure à proximité de l'axe à 0° et 37 % pour celle proche de l'axe à 35°. **Ce phénomène prouve que de l'hélium change de position à 400 °C et donc que l'hélium est mobile à cette température.**

Les mesures suivant l'axe principal forment toujours un dip aussi profond indiquant qu'aucun atome d'hélium ne s'est déplacé dans cet axe, par exemple en position octaédrique. En configuration canalisée suivant l'axe à 35°, le pic d'hélium est toujours visible mais le rendement qui lui est associé a diminué de 49 % à $\varphi=0.24^\circ$ indiquant la diminution des atomes d'hélium visibles dans cette configuration et donc la fraction de l'hélium en site tétraédrique. Le creux, relevé précédemment dans le pic obtenu pour l'échantillon uniquement implanté, semble s'être décalé de l'autre côté de l'axe générant une asymétrie du pic pouvant traduire un phénomène d'auto-écranage (cercle gris en pointillé figure 107).

Ces résultats montrent une diminution significative de l'hélium détecté autour des axes à 0° et à 35° et le long du plan principal après un recuit à 400 °C indiquant que l'hélium a migré soit à l'extérieur de la zone sondée soit vers un ou des sites privilégiés non visibles dans ces configurations géométriques de mesures, par exemple en site substitutionnel où il serait masqué par les atomes de

Si et de C. Les mesures TDS n'ayant pas mis en évidence de désorption à cette température, une fraction de l'hélium a probablement été piégée durant cette migration.

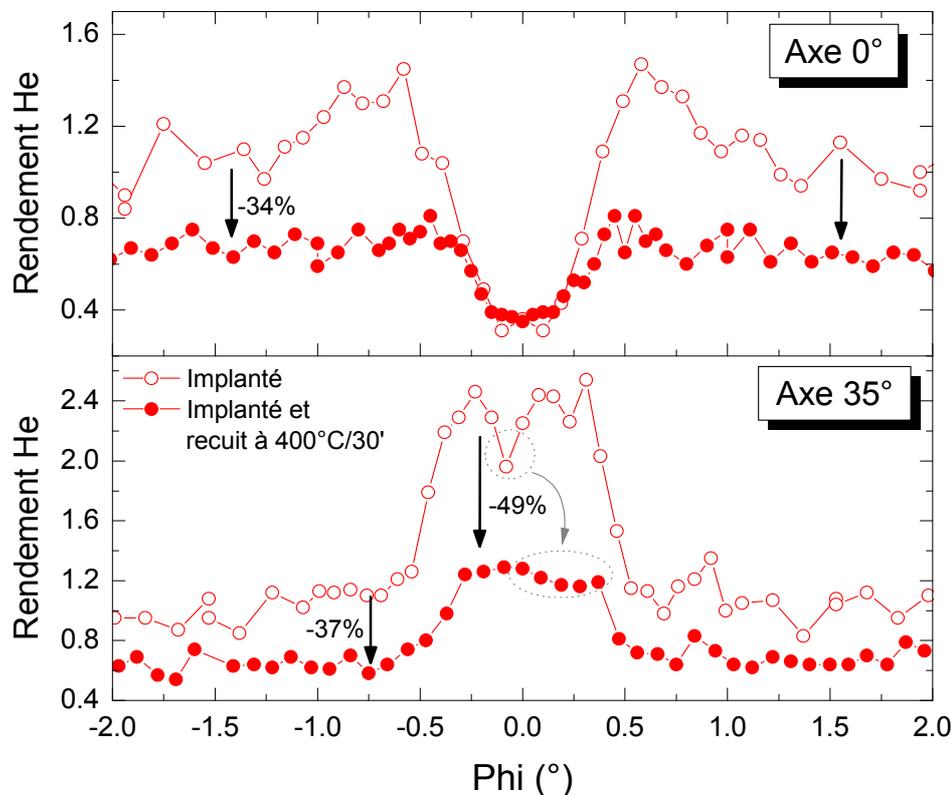


Figure 107 : Comparaison du balayage angulaire du rendement de la réaction nucléaire des deutons avec l'hélium pour les axes à 0° et à 35° le long du plan (120), avant et après recuit à 400°C pendant 30 minutes sous flux d'argon d'un échantillon de 6H-SiC implanté ^3He 50 keV à 10^{15} cm^{-2} . Les ellipses en pointillés gris signalent des structures qui pourraient traduire l'auto-écrantage de l'He.

Evolution des sous-réseaux silicium et carbone

L'analyse des courbes de rendement enregistrées pour le silicium (Figures 108-a) montre que l'implantation d'hélium a endommagé le sous-réseau Si. Cet endommagement est plus marqué sur les mesures suivant l'axe de 35° que suivant l'axe 0° ce qui pourrait en partie (voir section 4.2) être le reflet d'une différence d'énergie de déplacement suivant les sites cristallins des atomes de silicium (hexagonal ou cubique). Après le recuit à 400°C, le rendement de rétrodiffusion a diminué indiquant que les atomes déplacés, augmentant la rétrodiffusion, ont migré à l'extérieur de la zone sondée ou se sont recombinaés avec les lacunes résorbant ainsi le désordre généré par l'implantation autour de l'axe à 0° (-9 %). Au contraire, aucun changement significatif n'est observable suivant l'axe à 35° indiquant que les atomes de silicium déplacés (I_{Si}) autour de cet axe n'ont pas bougés avec le recuit.

Pour le sous-réseau carbone (Figures 108-b), l'endommagement induit par l'implantation est plus important que celui du sous-réseau silicium, ce qui pourrait en partie être causé par une énergie de déplacement plus faible (voir section 4.2). Après le recuit à 400°C, le rendement de réaction nucléaire a baissé dans l'axe à 0° et surtout dans celui à 35° (-35 % dans le dip et -19 % sur les côtés, retrouvant quasiment l'état initial) traduisant la mobilité des I_{C} à cette température. Ceux-ci, très mobiles (0.2-1 eV) [129], se sont recombinaés ou ont migré à l'extérieur de la zone sondée.

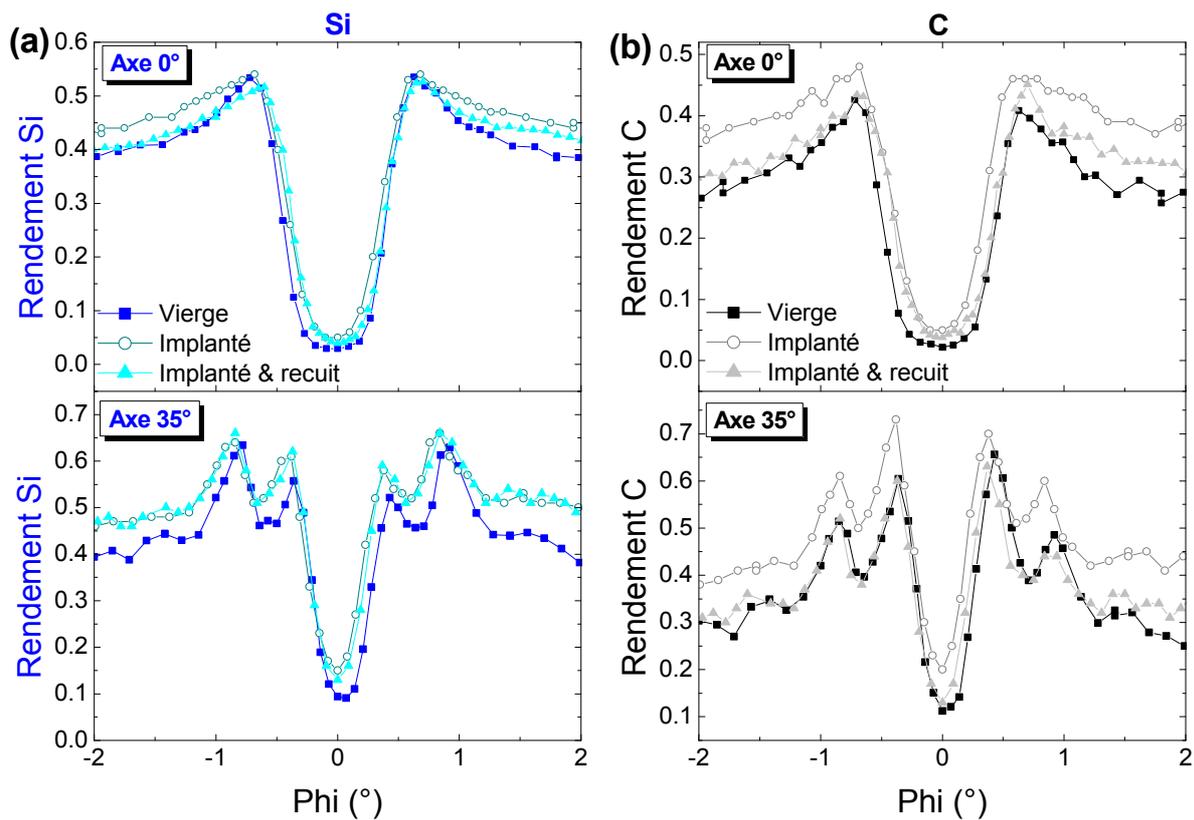


Figure 108 : Comparaison des balayages angulaires relatifs au silicium (a) et au carbone (b) obtenus pour l'échantillon vierge, l'échantillon implanté He 50 keV 10^{15} cm^{-2} , et l'échantillon implanté et recuit à 400°C pendant 30 minutes, suivant les axes à 0 et 35° le lon du plan (1 -2 0).

Le désordre observé avec la NRA-C et la RBS-C vient de la présence d'interstitiels et de la déformation du réseau due à la présence de lacunes. La réparation du réseau cristallin dépend donc de la mobilité de ces différentes entités. Dans une étude sur l'évolution des défauts en fonction de la température, Kerbirou a observé par RPE le recuit des V_{Si}^- et V_{Si}^0 ainsi que l'apparition de trilacunes $V_{Si}V_CV_{Si}$ à 400 °C suggérant la mobilité des I_{Si} et des V_{Si} à cette température [121]. D'autres études ont confirmées la mobilité des I_{Si} mais également des I_C suite à l'observation du recuit des V_{Si} et V_C en-dessous de 600 °C dans le 6H-SiC [58, 59, 120, 130]. Ici, il y a réparation partielle des sous-réseaux carbone et silicium à 0° et réparation du sous-réseau carbone à 35° grâce à la migration des interstitiels. Par conséquent, le fait que les I_{Si} n'ont pas migré suivant l'axe à 35° (suivant lequel l'hélium est présent) signifie que leur migration ou leur recombinaison a été gênée par quelque chose ou que la barrière de migration pour les I_{Si} visibles dans l'axe à 35° est différente.

Hypothèse 1 : L'hélium s'est positionné dans un défaut lacunaire bloquant la recombinaison du cristal. Cette hypothèse expliquerait la diminution du rendement de l'hélium surtout s'il s'est placé dans un site substitutionnel dans lequel il peut être caché par les atomes de carbone ou de silicium. D'après les calculs théoriques fait dans le 3C-SiC [125, 128], le site le plus énergétiquement attractif pour l'hélium est justement la bilacune (suivi de très près par V_{Si}).

Hypothèse 2 : Une part des I_C ont migrés vers les $V_{Si}V_C$ mais se sont placés dans le site V_{Si} formant des défauts V_CV_{Si} et empêchant la recombinaison des I_{Si} avec les V_{Si} .

Hypothèse 3 : La création de trilacunes $V_{Si}V_CV_{Si}$ par agglomération de $V_{Si}V_C$ et de V_{Si} a maintenu le désordre plus important pour le sous-réseau silicium.

Hypothèse 4 : Les I_{Si} se sont agglomérés pour former des clusters, il faut donc dépasser leur énergie de dissociation pour les libérer et permettre la recombinaison.

4.4. Conclusion des mesures NRA-C et RBS-C

Les mesures NRA et RBS en configuration canalisées ont permis d'observer l'endommagement du réseau cristallin et la distribution de l'hélium, après implantation et après implantation et recuit à 400 °C, dans différentes configurations cristallines.

Après implantation, l'endommagement du cristal a été observé dans le plan principal autour des axes à 0°, 35° et 54°. Il s'est révélé être plus important pour le sous-réseau carbone que pour celui du silicium ce qui pourrait en partie refléter une énergie moyenne de déplacement plus faible pour le carbone : $E_d(Si) > E_d(C)$ (N.B. : E_d dépendant du site cristallographique voir chapitre 2). La recherche de l'hélium a montré que celui-ci n'était pas réparti de façon aléatoire dans la maille cristalline. En effet, un pic d'hélium est observé dans l'axe à 35° contrairement aux axes à 0° et 54° qui n'en contiennent pas. Cela indique qu'une fraction de l'hélium est en position tétraédrique.

Après implantation et recuit à 400 °C, le rendement associé aux deux sous-réseaux carbone et silicium a diminué ce qui pourrait traduire une réparation partielle de la maille cristalline grâce à la migration des interstitiels qui a permis la recombinaison des défauts lacunaires. Cette réparation n'a cependant pas eu lieu pour le sous-réseau silicium autour de l'axe à 35° suggérant qu'un phénomène a empêché la migration ou la recombinaison des I_{Si} . En parallèle, l'observation de la baisse du rendement de l'hélium dans toutes les configurations géométriques sondées, après le recuit, a mis en évidence la migration des interstitiels d'hélium à 400 °C. Le fort rendement de l'hélium observé dans l'axe à 35°, traduisant sa présence en site tétraédrique, a lui aussi diminué même si l'hélium y reste visible. Cela signifie qu'une partie de l'hélium est encore localisé en site tétraédrique alors qu'une autre partie a migré vers un site dans lequel il n'est plus visible. La disparition de l'hélium pourrait être due à son piégeage dans un site substitutionnel ou à sa migration en dehors de la zone sondée.

Des analyses complémentaires sont nécessaires pour affiner la localisation de l'hélium dans la maille de 6H-SiC endommagée. Notamment, il est prévu :

- de réaliser un balayage angulaire autour de l'axe à 54° sur un échantillon implanté ^3He 50keV 10^{15} cm^{-2} et recuit à 400 °C pour observer si la fraction d'hélium en site substitutionnelle C (ou à proximité) a évolué ;
- de modéliser les résultats avec le logiciel McChasy [111] pour estimer les fractions d'hélium dans chaque site cristallin.

5. Scenarii possibles

Les différentes techniques utilisées sur les échantillons de 6H-SiC, implantés He 50 keV à 2×10^{14} et 10^{15} cm^{-2} , ont permis d'obtenir des informations complémentaires (Tableau XXXIII). Les mesures PAS ont mis en évidence deux changements majeurs s'opérant lors d'un recuit à une température de 400 °C et lors d'un recuit à 850°C, pour la basse fluence ou 950°C pour la haute. Les mesures de RBS-C et NRA-C ont montré que l'hélium était mobile à 400 °C mais les spectres de désorptions ont indiqué que l'hélium restait piégé dans l'échantillon jusqu'à environ 800 et 900 °C en fonction de la fluence. Par conséquent l'hélium joue un rôle dans les étapes révélées par PAS et interagit avec les défauts. L'objectif de cette partie est de proposer des scenarii permettant d'expliquer les différentes phases d'interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires et plus particulièrement de comprendre ce qu'il se passe à 400 °C et 850-950 °C.

Technique		Implanté	Implanté + recuit à 400 °C	Implanté + recuit à 850 et 950 °C
PAS	F1	1 couche de ~360 nm contenant des $V_{Si}V_C$	1 couche de 200 nm de $V_{Si}V_C$ + 1 couche de 160 nm de défauts atypiques. W tend vers W_C enrichissement en carbone ?	1 couche de défauts atypiques
	F2			
TDS	F1 F2	<i>Sans objet</i>	Pas de désorption Piégeage de l'hélium	Dépiégeage et désorption de l'hélium
RBS-C NRA-C	F2	He en site tétraédrique et substitutionnel C ou à proximité. Le sous-réseau C plus endommagé que le sous-réseau Si.	Migration de l'He. Moins d'He dans l'axe à 35° et dans le plan. Réparation partielle des sous-réseaux Si et C à proximité de l'axe principal Sous-réseau C réparé en partie dans l'axe à 35° mais pas le sous-réseau Si.	<i>Sans objet</i>

Tableau XXXIII : Récapitulatif d'une partie des principaux résultats obtenus par PAS, TDS, NRA et RBS en configuration canalisée. F1 et F2 signifient fluence $1=2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et fluence $2=10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et indiquent pour quelles fluences d'implantation les mesures ont été réalisées.

Les informations les plus complètes sont obtenues pour l'implantation à la fluence de 10^{15} cm^{-2} , l'élaboration de scenarii possibles va par conséquent se baser sur les résultats obtenus pour cette fluence. Les résultats obtenus par PAS, NRA et RBS-C sont illustrés en fonction de la profondeur dans le matériau figure 109.

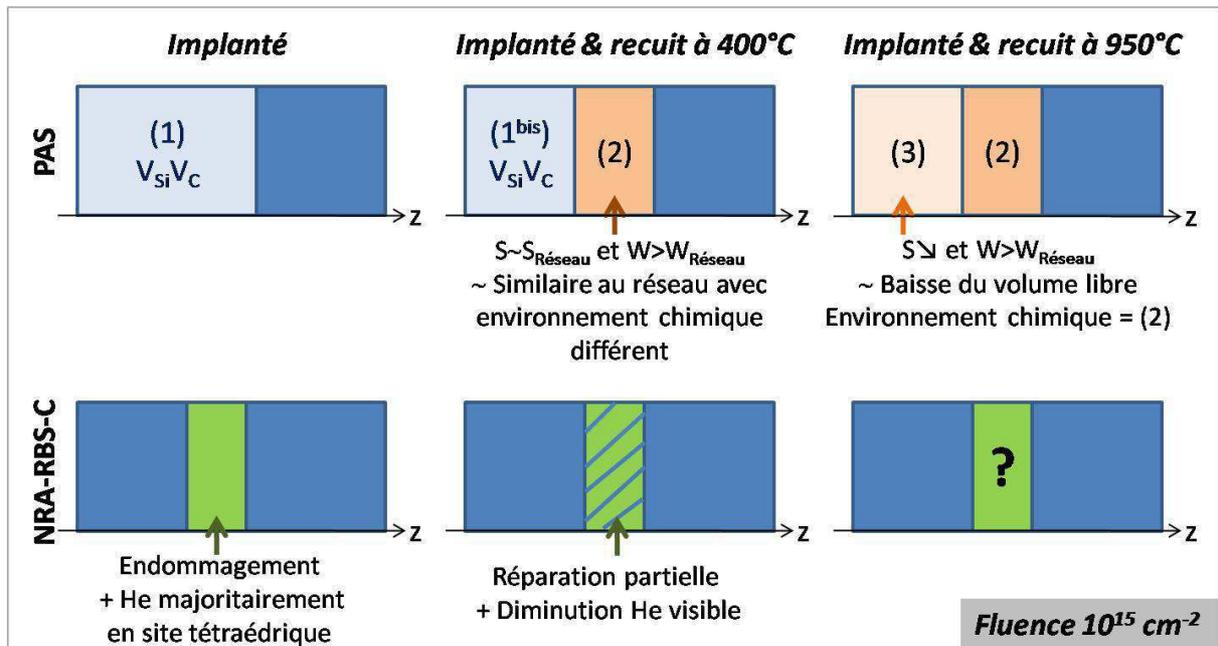


Figure 109 : Comparaison des informations données par PAS et par NRA et RBS-C après implantation, après un recuit à 400°C et après un recuit à 950°C pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} .

Lors de l'implantation, deux zones se chevauchant en partie ont été créées : une zone contenant des défauts majoritairement des bilacunes $V_{Si}V_C$ et une zone autour de R_p contenant des atomes d'hélium en site interstitiel majoritairement en site tétraédrique et aussi en site substitutionnel C ou à proximité.

Après un recuit à 400 °C pendant 30 minutes, la fraction d'hélium en site interstitiel tétraédrique commence à migrer probablement vers un site substitutionnel. D'après les mesures PAS, dans la zone d'implantation de l'hélium (zone sondée par NRA et RBS), les caractéristiques d'annihilation évoluent et donnent un S légèrement supérieur à celui du réseau et un W plus grand que celui du réseau. Cela signifie que le positon détecte un volume libre légèrement supérieur à celui du réseau, alors qu'il détectait des $V_{Si}V_C$ avant le recuit, mais l'environnement chimique autour du site d'annihilation est différent ce qui pourrait être dû à un enrichissement local en carbone (voir section 2.2) ou à la présence de l'hélium. La TDS indique qu'il y a piégeage de l'hélium, il est par conséquent logique de supposer que l'hélium soit piégé dans les défauts lacunaires présents, c'est-à-dire les $V_{Si}V_C$. Les mesures de NRA et RBS montrent que les sous-réseaux Si et C sont en partie réparés sauf dans l'axe à 35° qui est celui où l'hélium était observé avant recuit, pour le sous-réseau Si. Les interstitiels I_C et I_{Si} étant mobiles à 400°C, cela signifie que les I_{Si} n'ont pas pu aller se recombinaison avec des lacunes. Par conséquent, leur migration et/ou leur recombinaison ont été gênées probablement par un piégeage dans la $V_{Si}V_C$ qui est justement le site le plus énergétiquement attractif pour l'hélium d'après les calculs théoriques fait dans le 3C-SiC [125, 128]. D'après ces mêmes calculs, l'hélium se positionnerait, dans les $V_{Si}V_C$, préférentiellement côté V_{Si} à 1/3 de la distance $V_{Si}-V_C$ voire même dans le site V_{Si} d'après Van Ginhoven [125]. La figure 110 illustre les différentes positions que pourrait prendre l'hélium dans $V_{Si}V_C$ et le signal positon qui pourrait en résulter. De précédentes études menée dans du silicium implanté avec de l'hélium ont montré que l'hélium pouvait empêcher le piégeage des positons dans les défauts de type lacunaire lorsqu'il était piégé à l'intérieur de ceux-ci ou formait un complexe He-lacune [122, 131]. Hakvoort suggère même que, du fait qu'il soit un gaz inerte, l'hélium se place probablement au centre des lacunes ne laissant de la place que vers leur

surface interne pour que les positons puissent être piégés et s'annihiler. Compte tenu de la taille de l'atome d'hélium (rayon de covalence=28 pm [132] contre 111 pm pour le Si) il semble peu probable qu'un seul atome d'hélium suffise à impacter le signal positon pour rendre les lacunes invisibles. Comme l'évaluation de 3 He par lacune déterminée section 2.1 pourrait être revue à la hausse à cause de la recombinaison d'une partie des défauts, plusieurs He pourraient être piégés dans le même défaut avec une limite de 4-5 dans des lacunes de taille V_1 ou V_2 d'après Couet [133].

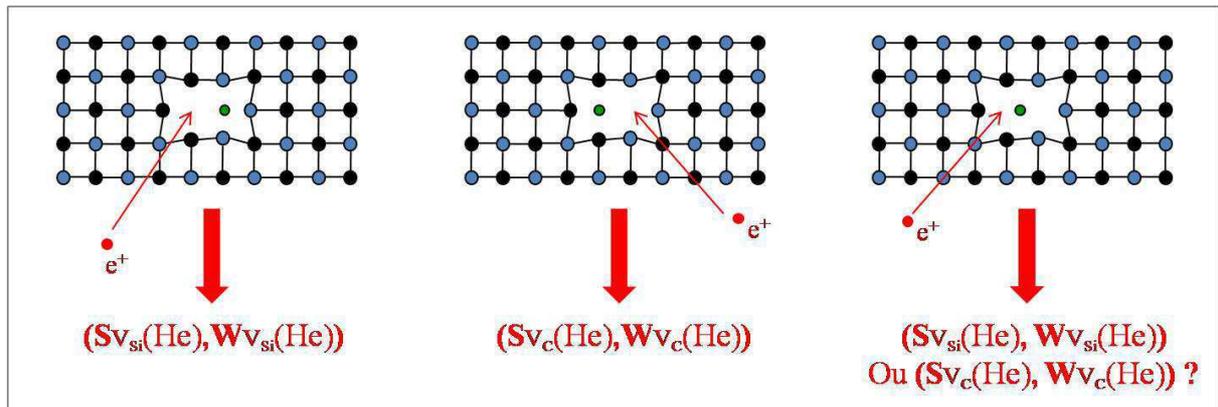


Figure 110 : Effet supposé de la présence de l'hélium sur le signal positon en fonction de la position de l'atome d'hélium dans la bilacune $V_{Si}V_C$.

Après un recuit à 850°C pour la fluence de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, ou 950°C pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} , l'hélium est dépiégé et migre progressivement vers la surface en transitant par les défauts lacunaires ce qui a pour effet de modifier les caractéristiques d'annihilation des positons le long de son parcours : le W est identique à celui mesuré après le recuit à 400°C, indiquant le même phénomène de passivation des lacunes, mais le S est plus grand traduisant un volume libre moyen plus grand que celui du réseau mais inférieur à celui de la bilacune. Ce dernier fait suggère que soit des défauts plus gros ont été créés pendant les recuits et que l'hélium ne cache qu'en partie ces défauts, laissant un volume libre suffisant pour piéger les positons, soit que les positons s'annihilent en partie dans des défauts contenant de l'hélium et en partie dans des défauts sans hélium. La différence de température de dépiégeage de l'hélium entre la basse et la haute fluence met en évidence que des défauts de taille plus importante ont été créés par agglomération à une température inférieure à 950°C.

Après un recuit à haute température (1300-1400°C), des défauts lacunaires de taille plus importante, de type hexalacunes, sont détectés pour la haute fluence. Cela indique que des mécanismes d'agglomération des défauts ont été mis en œuvre. Une partie d'entre eux a commencé avant 950°C (voir stade précédent). Le fait que l'hélium neutralise les défauts vis-à-vis de leur détection par les positons, induit qu'il est difficile d'identifier précisément quels défauts se sont agglomérés et durant quelle(s) étape(s) ces mécanismes ont été activés. Ces mécanismes d'agglomérations peuvent être dus simplement à des regroupements de lacunes ou peuvent avoir été favorisé par une interaction He-lacunes via un processus d'Ostwald par exemple. Dans l'état actuel des données expérimentales obtenues, 3 étapes majeures ont été établies mais ce qui se passe entre ces étapes et notamment la chronologie des événements n'est pas maîtrisée. Ainsi, les figures 111 à 114 montrent 3 scénarii possibles : deux pour la fluence de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et un pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} .

Le 1^{er} stade est équivalent pour les deux fluences (Figure 111). Lors de l'implantation de l'hélium des défauts $V_{Si}V_C$ sont créés en concentration différentes en fonction de la fluence. A partir de 400°C, l'hélium migre et est piégé dans les $V_{Si}V_C$.

Entre le recuit à 400°C et le recuit à 950°C (Figure 112), un mécanisme d'agglomération opère dans les échantillons implantés à 10^{15} cm^{-2} , générant des défauts de taille plus importante que ceux induits par l'implantation. Pour la fluence de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, entre 400°C et 850°C, il pourrait soit y avoir une amorce de mécanisme d'agglomération qui resterait limitée à cause de la plus faible concentration de défaut, soit pas d'agglomération du tout.

Après un recuit à 850°C pour la basse fluence (Figure 113), l'hélium commence à désorber des $V_{Si}V_C$. A plus haute fluence, l'hélium commence à désorber des plus gros défauts à partir de 950°C. Dans le cas de la basse fluence avec un peu d'agglomération, la désorption opère à partir de 850°C mais à 950°C, un autre dépiégeage plus faible pourrait aussi avoir lieu mais être masqué par la désorption majoritaire.

A plus haute température, c'est-à-dire entre 950°C et 1400°C (Figure 114), l'hélium a continué de désorber et des phénomènes d'agglomération se sont produits pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} . L'échantillon contient de gros défauts de type $3 \cdot (V_{Si}V_C)$. Pour la basse fluence, soit des mécanismes d'agglomération se sont produits générant des défauts plus gros que ceux initialement présents, soit rien ne s'est passé, l'échantillon est redevenu comme après l'implantation mais sans l'hélium. Cette dernière hypothèse semble peu probable et même si les mesures SPDBS semblent donner des résultats identiques aux résultats obtenus avant les recuits, le léger décalage observé pourrait être la signature de la présence de défauts plus gros. D'autre part, il est à noter qu'à ces hautes températures de recuit, des mécanismes de recombinaison s'activent et que les $V_{Si}V_C$ peuvent donc disparaître et laisser la place aux complexes lacunaires pour piéger les positons.

Figure 111 : Scénario possible pour le 1^{er} stade d'évolution de la distribution de défauts et de l'hélium dans les échantillons implantés ³He à 50 keV, à $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et 10^{15} cm^{-2} .

Figure 112 : Scénario possible pour le 2^{ème} stade d'évolution de la distribution de défauts et de l'hélium dans les échantillons implantés ³He à 50 keV, à $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et 10^{15} cm^{-2} .

Figure 113 : Scénario possible pour le 3^{ème} stade d'évolution de la distribution de défauts et de l'hélium dans les échantillons implantés ^3He à 50 keV, à $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et 10^{15} cm^{-2} .

Figure 114 : Scénario possible pour le 1er stade d'évolution de la distribution de défauts et de l'hélium dans les échantillons implantés ^3He à 50 keV, à $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et 10^{15} cm^{-2} .

Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, des échantillons monocristallins de 6H-SiC ont été implantés à température ambiante avec des ions ^3He à une énergie de 50 keV à deux fluences d'implantation : 2×10^{14} et 10^{15} cm^{-2} . Ces échantillons ont été analysés avec différentes techniques complémentaires afin d'étudier l'interaction de l'hélium implanté avec les défauts lacunaires générés par l'implantation.

Avec les mesures de SPBDBS, nous avons étudié l'évolution de la distribution en profondeur des défauts lacunaires en fonction de la température de recuit et de la fluence. Les résultats ont mis en évidence deux stades d'évolution majeure à 400°C et à 850°C ou 950°C respectivement pour les fluences de 2×10^{14} et 10^{15} cm^{-2} . Ces étapes se traduisent par une évolution similaire des caractéristiques d'annihilation ($S \searrow$, $W \nearrow$) indiquant une diminution du volume libre moyen et un changement d'environnement chimique des sites d'annihilation.

Ensuite nous avons étudié la désorption de l'hélium dans nos conditions d'irradiation. Les mesures de TDS ont révélé que le 2^{ème} stade d'évolution observé en SPBDBS à de 850 et 950°C coïncidait exactement avec le début de la désorption de l'hélium qui est décalée de d'environ 100°C pour les fluences de 2×10^{14} et 10^{15} cm^{-2} . Les énergies de dissociation correspondantes ont été estimées à 3.7 eV et 3.9 eV ce qui est en accord avec les mesures précédentes réalisées par Oliviero [124]. Les résultats de la TDS ont donc montré l'implication de l'hélium dans le 2^{ème} stade d'évolution de la distribution en profondeur des défauts.

Enfin, des mesures de NRA et RBS en mode canalisé ont été réalisées après implantation pour localiser l'hélium dans la maille cristalline et observer s'il a un ou des sites de localisation préférentiels, ainsi qu'après recuit à 400°C pour voir si l'hélium a migré. Les résultats de ces mesures faites le long du plan principal ($1\bar{2}0$) et suivant les axes à 0°, 35° et 54°, ont mis en évidence qu'une fraction importante d'hélium était visible dans l'axe à 35°. Cette position correspond à un site interstitiel tétraédrique. Une autre fraction de l'hélium est observée en site substitutionnel C ou à proximité. A 400°C, les mesures ont révélé que l'hélium avait migré en partie. Cette migration pourrait avoir conduit une partie de l'hélium dans un site substitutionnel de la bilacune $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$. Ces résultats confirment l'implication de l'hélium dans le 1^{er} stade d'évolution de la distribution des défauts sondée par SPBDBS correspondant à une température de 400°C.

En conclusion, les différentes techniques complémentaires utilisées ont permis de mettre clairement en évidence l'interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires induits par irradiation. Les résultats obtenus notamment pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} ont pu être utilisés pour élaborer des scénarii possibles expliquant l'évolution de la distribution des défauts en fonction de la température. Le décalage de température de désorption entre la basse et la haute fluence (850° et 950°) indique que des mécanismes d'agglomération commencent à opérer avant ces températures. A 1400°C, l'obtention de défauts de taille plus importante (type $3^*(V_{\text{Si}}V_{\text{C}})$) que les défauts présents avant recuit suggère que des mécanismes d'agglomération supplémentaires sont mis en œuvre entre 950°C et 1400°C ou que les mécanismes de recombinaison change la nature des défauts visibles (la disparition des $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$ induit la détection des autres défauts plus gros en concentration moins importante).

Les températures de mise en œuvre des différents mécanismes d'agglomération notamment n'ont pas pu être extraites de ces mesures en partie à cause de la passivation des défauts lacunaires par l'hélium et la complexité du système. De même, il n'est, en l'état actuel des données

expérimentales, pas possible de savoir si la présence de l'hélium et plus particulièrement le rapport [He]/[lacunes] accélère ou freine les mécanismes d'agglomération. Pour cela, il serait nécessaire de faire des analyses complémentaires. Dans un premier temps, il faudrait terminer les mesures RBS et NRA-C en sondant l'axe à 54° pour l'échantillon implanté He 50keV et recuit à 400 °C, et faire les mêmes mesures pour un échantillon recuit à 950 °C. L'exploitation de ces résultats devrait être approfondie en réalisant des simulations McChasy afin de pouvoir quantifier la fraction d'hélium dans chaque site où il a été détecté. Ensuite, il faudrait réaliser des mesures avec des échantillons implantés hélium à très faible énergie pour limiter la création de défauts et pouvoir décorrélérer les mécanismes propres à la présence de l'hélium des mécanismes propres aux défauts lacunaires, et des implantations à 50 keV à plus faible fluence (10^{12} , 10^{13} cm⁻²) pour voir si le pic de désorption se décale vers des températures plus basses. Enfin, il paraît maintenant indispensable pour avancer dans l'interprétation des mécanismes mis en œuvre, d'associer un travail important de modélisation à l'échelle atomique à tous ces résultats expérimentaux.

Conclusion générale et perspectives

L'élaboration des réacteurs nucléaires du futur, qu'ils soient basés sur la fusion ou la fission nucléaire, nécessite de nombreuses avancées technologiques en particulier dans le domaine des matériaux qui seront soumis à des conditions extrêmes de température et d'irradiation. Le carbure de silicium présente des propriétés intéressantes telles qu'une faible activation et une importante résistance aux hautes températures, il est donc envisagé de l'utiliser comme matériau de structure ou de confinement du combustible. Afin de vérifier la compatibilité de ce matériau avec ces conditions extrêmes et de prévoir sa durée de vie, il est nécessaire d'étudier son comportement sous irradiation pour comprendre comment ses propriétés macroscopiques évoluent. En particulier, il est indispensable d'analyser les modifications de la microstructure souvent à l'origine de dégradation des propriétés macroscopiques.

Dans le présent travail, nous nous sommes attachés à étudier les phénomènes se déroulant dans le SiC à l'échelle atomique, afin d'apporter des éléments de compréhension et des données fondamentales qui pourront être utilisées, dans le cadre de simulations numériques, pour prévoir les évolutions des propriétés physiques du SiC à l'échelle macroscopique. Ce travail s'est articulé autour de deux axes principaux :

- la caractérisation de l'endommagement et plus spécifiquement des défauts lacunaires créés dans le SiC par irradiation avec des ions lourds à différentes énergies et différentes fluences,
- l'interaction de l'hélium avec les défauts de type lacunaires.

L'étude des défauts générés par irradiation avec des ions lourds avait deux objectifs. Elle visait d'abord à évaluer si la perte d'énergie par interaction électronique, qui peut être très importante dans ce type d'irradiation, pouvait avoir un impact sur la nature et la distribution des défauts radio-induits. Puis, elle visait à étudier l'effet de l'endommagement sur la microstructure dans un régime purement nucléaire et à le comparer à l'évolution de la microstructure obtenue pour des pertes d'énergie nucléaire et électronique.

A cette fin, nous avons étudié des échantillons irradiés à différents niveaux d'endommagement (de 7×10^{-9} dpa à 4.5 dpa) en utilisant la spectroscopie d'annihilation de positons (PALS et SPBDBS) comme technique de base complétée par des caractérisations par photoluminescence et diffusion Raman dans certains cas.

L'étude à très faible dpa nécessitait au préalable une bonne connaissance des défauts natifs des échantillons dont nous avons disposé pour ce travail. Les mesures PALS et SPBDBS réalisées sur les échantillons vierges ont révélé la présence de $V_{Si}V_C$ et d'un défaut V_X que nous avons identifié comme étant la monolacune de silicium V_{Si} et dont nous avons évalué les caractéristiques d'annihilation (S , W). Ensuite, des échantillons irradiés avec des ions Kr de 774 MeV à très faible dpa avec une perte d'énergie électronique importante (> 11 MeV/ μ m) ont été analysés par PALS et SPBDBS. Les résultats ont mis en évidence que les défauts créés étaient principalement des bilacunes $V_{Si}V_C$. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans une étude précédente sur des échantillons irradiés avec des ions C 132 MeV a révélé que les distributions des défauts lacunaires créés étaient différentes. Dans le

cas de l'irradiation avec les ions C, des monolacunes V_{Si} sont générées en plus grand nombre, en plus des $V_{Si}V_C$. Cette différence pourrait être attribuée à la perte d'énergie électronique plus importante dans le cas des ions C 132 MeV que dans le cas des ions Kr 774 MeV.

L'étude de l'effet de la perte d'énergie par interactions électroniques pour des niveaux d'endommagement de modéré à élevé a été réalisée avec des échantillons implantés avec des ions Au 20 MeV et les résultats ont été comparés à ceux obtenus pour des ions de même nature mais d'énergie plus faible (Au 4 MeV) pour laquelle la perte d'énergie est dominée par les interactions nucléaires.

Dans un premier temps, les échantillons implantés ont été analysés par PAS (Doppler et temps de vie). Les résultats ont mis en évidence que la nature et la distribution des défauts sont différentes dans la région des traces des échantillons implantés 20 MeV et dans la région des cascades des échantillons implantés 4 MeV. Ces différences sont plus marquées à faible dpa (<0.2 dpa) et pourraient être un effet de la perte d'énergie électronique qui est plus importante dans le cas de l'implantation avec des ions Au de 20 MeV. Au-delà de 0.2 dpa, l'endommagement induit par la perte d'énergie par interaction nucléaire est si important que l'effet des interactions électroniques n'est plus visible : on s'approche de la limite d'amorphisation 0.3-0.4 dpa qui est atteinte pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} .

Dans un second temps, un profil d'endommagement a été réalisé par spectroscopie Raman sur la tranche de l'échantillon implanté avec des ions Au de 20 MeV à la fluence de 10^{14} cm^{-2} . Les résultats ont révélé la présence de 3 zones d'endommagement en fonction de la profondeur dont la deuxième et la troisième montre un endommagement plus important. Une décomposition en composantes principales a mis en évidence un mélange de spectre Raman caractéristique d'un état amorphe et de spectre de densité d'état révélant un régime d'endommagement de transition qui annonce le stade d'amorphisation observé pour la fluence de 10^{15} cm^{-2} . Ces résultats mettent également en évidence que, suivant la technique utilisée, la désignation d'amorphe est différente car l'échelle regardée n'est pas la même. Ainsi, la limite d'amorphisation définie en Raman sera plus basse que celle définie avec des mesures RBS. Pour la PAS qui sonde les volumes libres du matériau, il semble qu'un temps de vie de l'ordre de 280 ps qui est caractéristique de l'hexalacune, puisse aussi être relié à l'état amorphe.

Cette étude sur les défauts lacunaires générés dans le SiC par irradiation avec des ions lourds à des niveaux d'endommagement différents a permis de mettre en évidence que la perte d'énergie par interaction électronique joue un rôle dans la nature des défauts radio-induits. Cet effet est plus marqué pour un niveau d'endommagement inférieur à 0.2 dpa suggérant un phénomène de compétition avec la perte d'énergie par interaction nucléaire. La sensibilité de la PAS aux faibles niveaux d'endommagement est donc un atout pour ce type d'étude. Pour mieux apprécier le rôle de la perte d'énergie électronique, des analyses complémentaires doivent être réalisées. En outre des mesures Doppler en coïncidence devraient être réalisées pour essayer d'identifier les défauts particuliers observés dans la zone des traces des Au 20 MeV. De plus, il faudrait trouver des conditions d'irradiation peut-être avec des ions lourds différents qui mettraient d'avantage en exergue les effets des interactions électroniques. A cette fin, des échantillons de 6H-SiC ont déjà été implantés au GANIL avec des ions Xe à 92 MeV ($R_p \sim 12 \mu\text{m}$) à des fluences allant de 2×10^{11} à 10^{15} cm^{-2} soit un endommagement allant de 1.5×10^{-5} à 7×10^{-2} dpa, avec une perte d'énergie électronique par ion supérieure à 12 MeV/ μm . D'autre part, cette étude a également soulevé la question du signal

position que donnerait un échantillon de 6H-SiC amorphe ($\tau=280$ ps amorphe ou $3*(V_{Si}V_C)$?). Pour cela il serait intéressant de mesurer des échantillons irradiés à plusieurs fortes fluences (>5 dpa) pour voir si on obtient une saturation du temps de vie mesuré et de comparer les résultats avec des calculs.

Dans la seconde partie de ce travail nous avons étudié **les mécanismes d'interaction de l'hélium avec les défauts de type lacunaires**. Pour cela, des échantillons monocristallins de 6H-SiC ont été implantés avec des ions He de 50 keV à deux fluences : 2×10^{14} et 10^{15} cm⁻² afin d'être analysés avec trois techniques complémentaires visant à étudier premièrement, l'évolution de la distribution des défauts en fonction de la température (PAS) puis, la désorption de l'hélium (TDS) et enfin sa localisation dans le réseau cristallin en fonction de la température (NRA/C).

Dans un premier temps, l'évolution de la distribution des défauts en fonction de la température a été étudiée par PAS pour des recuits allant de 150 à 1450 °C. Les mesures ont mis en évidence deux changements majeurs s'opérant pour des températures de 400 °C et de 850°C, pour la faible fluence ou 950°C pour la plus forte. Ensuite, la désorption de l'hélium a été analysée par TDS. Les spectres de désorptions ont indiqué que l'hélium restait piégé dans l'échantillon jusqu'à environ 850 °C et 950 °C en fonction de la fluence. Enfin, les mesures de RBS-C et NRA-C réalisées sur des échantillons implantés et des échantillons implantés et recuits à 400 °C, ont montré que l'hélium était localisé en partie dans des sites tétraédriques et en partie dans des sites substitutionnels de C ou à proximité avant recuit et qu'après recuit à 400 °C, une fraction de l'hélium avait migré vers l'extérieur de la zone sondée ou vers des sites substitutionnels. La mise en évidence de la mobilité et du piégeage successifs de l'hélium à chaque stade d'évolution de la distribution des défauts indique que l'hélium joue un rôle dans ces étapes révélées par PAS et qu'il interagit avec les défauts.

Les informations obtenues avec ces différentes techniques, notamment pour la fluence de 10^{15} cm⁻², ont pu être utilisées pour élaborer des scénarii possibles expliquant l'évolution de la distribution des défauts en fonction de la température. Le décalage de température de désorption entre la basse et la haute fluence (850° et 950°) indique que des mécanismes d'agglomération commencent à opérer avant ces températures. A 1400°C, l'obtention de défauts de taille plus importante (type $3*(V_{Si}V_C)$) que les défauts présents avant recuit suggère que des mécanismes d'agglomération supplémentaires sont mis en œuvre entre 950°C et 1400°C ou que les mécanismes de recombinaison change la nature des défauts visibles (la disparition des $V_{Si}V_C$ induit la détection des autres défauts plus gros en concentration moins importante).

Les températures de mise en œuvre des différents mécanismes d'agglomération notamment n'ont pas pu être extraites de ces mesures en partie à cause de la passivation des défauts lacunaires par l'hélium et de la complexité du système. De même, il n'est pas possible de savoir, en l'état actuel des données expérimentales, si la présence de l'hélium et plus particulièrement le rapport $[He]/[lacunes]$ accélère ou freine les mécanismes d'agglomération. Pour cela, il serait nécessaire de faire des analyses complémentaires. Dans un premier temps, il faudrait terminer les mesures RBS et NRA-C en sondant l'axe à 54° pour l'échantillon implanté avec des ions He de 50 keV et recuit à 400 °C, et faire les mêmes mesures pour un échantillon recuit à 950 °C. L'exploitation de ces résultats devrait être approfondie en réalisant des simulations McChasy afin de pouvoir quantifier la fraction d'hélium dans chaque site où il a été détecté. Ensuite, il faudrait réaliser des mesures avec des

échantillons implantés hélium à très faible énergie pour limiter la création de défauts et pouvoir décorréler les mécanismes propres à la présence d'hélium des mécanismes propres aux défauts lacunaires, et des échantillons implantés He à 50 keV à plus faible fluence (10^{12} , 10^{13} cm⁻²) pour voir si le pic de désorption se décale vers des températures plus basses (TDS). Enfin, il paraît maintenant indispensable pour avancer dans l'interprétation des mécanismes mis en œuvre, d'associer un travail important de simulation numérique à tous ces résultats expérimentaux.

Bibliographie :

- [1] M. Iwami, Silicon carbide: fundamentals, Nucl. Instrum. Methods A, 466 (2001) 406-411.
- [2] S. Sharafat, R.H. Jones, A. Kohuama, P. Fenici, Status and prospects for SiC-SiC composite materials development for fusion applications, Fusion engineering and design, 29 (1995) 411-420.
- [3] IOFFE Database, in: <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/basic.html>.
- [4] E.V. Dyomina, P. Fenici, V.P. Kolotov, M. Zucchetti, Low-activation characteristics of V-alloys and SiC composites, J. Nucl. Mater., 258-263 (1998) 1784-1790.
- [5] A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems, in, GIF-002-00, U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, 2002.
- [6] F. Carre, P. Yvon, P. Anzieu, N. Chauvin, J.-Y. Malo, Update of the French R&D strategy on gas-cooled reactors, Nuclear Engineering and Design, 240 (2010) 2401-2408.
- [7] L.L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, D.A. Petti, Handbook of SiC properties for fuel performance modeling, J. Nucl. Mater., 371 (2007) 329-377.
- [8] B. Ballot, Systèmes nucléaires du futur : Génération IV, in: Clefs CEA, CEA, 2007, pp. 51-60.
- [9] M. Pelletier, A. Ravanet, N. Chauvin, J.-M. Esclaine, Systèmes nucléaires du futur : Génération IV, in: Clefs CEA, CEA, 2007, pp. 45-50.
- [10] A. Hasegawa, M. Saito, S. Nogami, K. Abe, R.H. Jones, H. Takahashi, Helium-bubble formation behavior of SiCf/SiC composites after helium implantation, J. Nucl. Mater., 264 (1999) 355-358.
- [11] R.H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, L.L. Snead, W.J. Weber, Promise and challenges of SiCf/SiC composites for fusion energy applications, J. Nucl. Mater., 307-311 (2002) 1057-1072.
- [12] P. David, Système nucléaires du futur: Génération IV, in: Clefs CEA, CEA, 2007, pp. 79-84.
- [13] P. Yvon, F. Carré, Structural materials challenges for advanced reactor systems, J. Nucl. Mater., 385 (2009) 217-222.
- [14] T. Nozawa, T. Hinoki, A. Hasegawa, A. Kohyama, Y. Katoh, L.L. Snead, C.H. Henager Jr, J.B.J. Hegeman, Recent advances and issues in development of silicon carbide composites for fusion applications, J. Nucl. Mater., 386-388 (2009) 622-627.
- [15] G. Laval, La fusion nucléaire: De la recherche fondamentale à la production d'énergie?, in: Rapport sur la science et la technologie de l'Académie des sciences, Institut de France - Académie des Sciences, 2007.
- [16] P. Norajitra, L. Bühler, U. Fischer, S. Gordeev, S. Malang, G. Reimann, Conceptual design of the dual-coolant blanket in the frame of the EU power plant conceptual study, Fusion engineering and design, 69 (2003) 669-673.
- [17] B. Riccardi, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, R. Jones, L. Snead, Issues and advances in SiC/SiC composites development for fusion reactors, J. Nucl. Mater., 329 (2004) 56-65.
- [18] C.P.C. Wong, M. Abdou, M. Dagher, Y. Katoh, R.J. Kurtz, S. Malang, E.P. Marriott, B.J. Merrill, K. Messadek, N.B. Morley, M.E. Sawan, S. Sharafat, S. Smolentsev, D.K. Sze, S. Willms, A. Ying, M.Z. Youssef, An overview of the US DCLL ITER-TBM program, Fusion engineering and design, 85 (2010) 1129-1132.
- [19] P. Norajitra, L. Bühler, U. Fischer, K. Kleefeldt, S. Malang, G. Reimann, H. Schnauder, L. Giancarli, H. Golfier, Y. Poitevin, J.F. Salavy, The EU advanced lead lithium blanket concept using SiCf/SiC flow channel inserts as electrical and thermal insulators, Fusion engineering and design, 58-59 (2001) 629-634.
- [20] L.H. Rovner, G.R. Hopkins, Ceramic materials for fusion, Nuclear Technology, 29 (1976) 274-302.
- [21] M.R. Gilbert, J.C. Sublet, Neutron-induced transmutation effects in W and W-alloys in a fusion environment, Nucl. Fusion, 51 (2011).
- [22] Y. Katoh, L.L. Snead, C.H. Henager, A. Hasegawa, A. Kohyama, B. Riccardi, H. Hegeman, Current status and critical issues for development of SiC composites for fusion applications, J. Nucl. Mater., 367 (2007) 659-671.

-
- [23] G. Newsome, L.L. Snead, T. Hinoki, Y. Katoh, D. Peters, Evaluation of neutron irradiated silicon carbide and silicon carbide composites, *J. Nucl. Mater.*, 371 (2007) 76-89.
- [24] G.W. Hollenberg, C.H. Henager, G.E. Youngblood, D.J. Trimble, S.A. Simonson, G.A. Newsome, E. Lewis, The effect of irradiation on the stability and properties of monolithic silicon carbide and SiCf/SiC composites up to 25 dpa, *J. Nucl. Mater.*, 219 (1995) 70-86.
- [25] L.L. Snead, Limits on irradiation-induced thermal conductivity and electrical resistivity in silicon carbide materials, *J. Nucl. Mater.*, 329-333, Part A (2004) 524-529.
- [26] L.L. Snead, Y. Katoh, S. Connery, Swelling of SiC at intermediate and high irradiation temperatures, *J. Nucl. Mater.*, 367-370 (2007) 677-684.
- [27] K. Sasaki, T. Yano, T. Maruyama, T. Iseki, Helium release and microstructure of neutron-irradiated SiC ceramics, *J. Nucl. Mater.*, 179 (1991) 407-410.
- [28] P. Jung, Diffusion and retention of helium in graphite and silicon-carbide, *J. Nucl. Mater.*, 191 (1992) 377-381.
- [29] L. Vincent, T. Sauvage, G. Carlot, P. Garcia, G. Martin, M.F. Barthe, P. Desgardin, Thermal behaviour of helium in silicon carbide: Influence of microstructure, *Vacuum*, 83 (2009) S36-S39.
- [30] W. Hua, S.-D. Yao, N.D. Theodore, X.-M. Wang, W.-K. Chu, M. Martin, L. Shao, Ion-irradiation-induced athermal annealing of helium bubbles in SiC, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268 (2010) 2325-2328.
- [31] L.L. Snead, R. Scholz, A. Hasegawa, A. Frias Rebelo, Experimental simulation of the effect of transmuted helium on the mechanical properties of silicon carbide, *J. Nucl. Mater.*, 307-311 (2002) 1141-1145.
- [32] Y. Katoh, H. Kishimoto, A. Kohyama, The influences of irradiation temperature and helium production on the dimensional stability of silicon carbide, *J. Nucl. Mater.*, 307-311 (2002) 1221-1226.
- [33] S. Kondo, T. Hinoki, A. Kohyama, Synergistic effects of heavy ion and helium irradiation on microstructural and dimensional change in beta-SiC, *Mater. Trans.*, 46 (2005) 1388-1392.
- [34] S. Kondo, K.H. Park, Y. Katho, A. Kohyama, High temperature ion-irradiation effects on microstructural evolution in beta-SiC, *Fusion Science and Technology*, 44 (2003) 181-185.
- [35] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The stopping power and range of ions in solids*, Pergamon, New York, 1985.
- [36] W.J. Weber, L.M. Wang, N. Yu, N.J. Hess, Structure and properties of ion-beam-modified (6H) silicon carbide, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 253 (1998) 62-70.
- [37] J.M. Perlado, L. Malerba, A. Sanchez-Rubio, T.D. de la Rubia, Analysis of displacement cascades and threshold displacement energies in beta-sic, *J. Nucl. Mater.*, 276 (2000) 235-242.
- [38] R. Devanathan, W.J. Weber, Displacement energy surface in 3C and 6H SiC, *J. Nucl. Mater.*, 278 (2000) 258-265.
- [39] X. Kerbiriou, M.F. Barthe, S. Esnouf, P. Desgardin, G. Blondiaux, G. Petite, Silicon displacement threshold energy determined by electron paramagnetic resonance and positron annihilation spectroscopy in cubic and hexagonal polytypes of silicon carbide, *J. Nucl. Mater.*, 362 (2007) 202-207.
- [40] M. Bertolus, *Modélisation à l'échelle atomique de matériaux nucléaires du cycle du combustible*, in, 2011.
- [41] S. Dannefaer, D. Kerr, Positron annihilation investigation of electron irradiation-produced defects in 6H-SiC, *Diam. Relat. Mater.*, 13 (2004) 157-165.
- [42] A. Kawasuso, H. Itoh, S. Okada, H. Okumura, Annealing processes of vacancy-type defects in electron-irradiated and as-grown 6H-SiC studied by positron lifetime spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996) 5639-5645.
- [43] A. Kawasuso, H. Itoh, N. Morishita, M. Yoshikawa, T. Ohshima, I. Nashiyama, S. Okada, H. Okumura, S. Yoshida, Silicon vacancies in 3C-SiC observed by positron lifetime and electron spin resonance, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 67 (1998) 209-212.
- [44] A.Y. Azarov, A.I. Titov, P.A. Karaseov, A. Hallén, Effect of collision cascade density on radiation damage in SiC, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267 (2009) 1247-1250.

-
- [45] S. Arpiainen, K. Saarinen, P. Hautajarvi, L. Henry, M.F. Barthe, C. Corbel, Optical transitions of the silicon vacancy in 6H-SiC studied by positron annihilation spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 66 (2002).
- [46] W.J. Weber, L.M. Wang, N. Yu, The irradiation-induced crystalline-to-amorphous phase transition in [alpha]-SiC, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 116 (1996) 322-326.
- [47] H. Inui, H. Mori, H. Fujita, Electron-irradiation-induced crystalline to amorphous transition in alpha-SiC single-crystalline to amorphous transition in alpha-SiC single-crystals, *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 61 (1990) 107-124.
- [48] E. Wendler, A. Heft, W. Wesch, Ion-beam induced damage and annealing behaviour in SiC, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141 (1998) 105-117.
- [49] W.J. Weber, R.E. Williford, K.E. Sickafus, Total displacement functions for SiC, *J. Nucl. Mater.*, 244 (1997) 205-211.
- [50] M. Toulemonde, C. Dufour, Z. Wang, E. Paumier, Atomic and cluster ion bombardment in the electronic stopping power regime: A thermal spike description, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 112 (1996) 26-29.
- [51] S. Bouffard, C. Leroy, S. Della-Negra, A. Brunelle, J. Costantini, Damage production yield by electron excitation in mica for ion and cluster irradiations, *Philos. Mag.*, 81 (2001) 2841-2854.
- [52] S.J. Zinkle, V.A. Skuratov, D.T. Hoelzer, On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics, *Nucl. Instrum. Methods B*, 191 (2002) 758-766.
- [53] U. Gerstmann, E. Rauls, T. Frauenheim, H. Overhof, Formation and annealing of nitrogen-related complexes in SiC, *Phys. Rev. B*, 67 (2003).
- [54] Y. Zhang, W.J. Weber, W. Jiang, C.M. Wang, V. Shutthanandan, A. Hallen, Effects of implantation temperature on damage accumulation in Al-implanted 4H-SiC, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 4012-4018.
- [55] L. Henry, Structure atomique et activité électrique des défauts natifs et induits par irradiation dans le carbure de silicium 6H-SiC déterminées par annihilation de positons, in: *Science and Technology*, University of Orléans, Orléans, 2002.
- [56] M.F. Barthe, D.T. Britton, C. Corbel, A. Hempel, L. Henry, P. Desgardin, W. Bauer-Kugelmann, G. Kögel, P. Sperr, W. Triftshäuser, Negatively charged vacancy defects in 6H-SiC after low-energy proton implantation and annealing, *Physica B*, 308 (2001) 668-670.
- [57] T. Lingner, S. Greulich-Weber, J.M. Spaeth, U. Gerstmann, E. Rauls, H. Overhof, The annealing product of the silicon vacancy in 6H-SiC, *Physica B*, 308 (2001) 625-628.
- [58] C.C. Ling, C.D. Beling, S. Fung, Isochronal annealing studies of n-type 6H-SiC with positron lifetime spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 8016-8022.
- [59] A. Polity, S. Huth, M. Lausmann, Defect characterization in electron-irradiated 6H-SiC by positron annihilation, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 10603-10606.
- [60] T. Lingner, S. Greulich-Weber, J.M. Spaeth, U. Gerstmann, E. Rauls, Z. Hajnal, T. Frauenheim, H. Overhof, Structure of the silicon vacancy in 6H-SiC after annealing identified as the carbon vacancy-carbon antisite pair, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 245212-245212.
- [61] C.Y. Zhu, C.C. Ling, G. Brauer, W. Anwand, W. Skorupa, Vacancy-type defects in 6H-silicon carbide induced by He-implantation: a positron annihilation spectroscopy approach, *J. Phys. D*, 41 (2008).
- [62] Y. Quéré, *Physique des matériaux: cours et problèmes*, Ellipses Marketing, 1988.
- [63] P. Persson, L. Hultman, M.S. Janson, A. Hallén, R. Yakimova, D. Panknin, W. Skorupa, On the nature of ion implantation induced dislocation loops in 4H-silicon carbide, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002) 2501.
- [64] E. Oliviero, A. van Veen, A.V. Fedorov, M.F. Beaufort, J.F. Barbot, Helium implantation defects in SiC studied by thermal helium desorption spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 186 (2002) 223-228.
- [65] T. Sauvage, G. Carlot, G. Martin, L. Vincent, P. Garcia, M.F. Barthe, A. Gentils, P. Desgardin, Helium behavior in [alpha]-SiC ceramics investigated by NRA technique, *Nuclear Instruments and*

Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 257 (2007) 231-235.

[66] C.H. Zhang, S.E. Donnelly, V.M. Vishnyakov, J.H. Evans, Dose dependence of formation of nanoscale cavities in helium-implanted 4H-SiC, *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 6017-6022.

[67] J. Chen, P. Jung, H. Trinkaus, Microstructural evolution of helium-implanted alpha-SiC, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 12923-12932.

[68] Y. Pramono, K. Sasaki, T. Yano, Release and diffusion rate of helium in neutron-irradiated SiC, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 41 (2004) 751-755.

[69] M. Bruel, B. Aspar, Procédé de réalisation d'un film mince de matériau solide et applications de ce procédé, C.E.A., (Ed.) INPI, France, 1997.

[70] P. Sperr, W. Egger, G. Kögel, G. Dollinger, C. Hugenschmidt, R. Repper, C. Piochacz, Status of the pulsed low energy positron beam system (PLEPS) at the Munich Research Reactor FRM-II, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 35-38.

[71] E. Soininen, J. Makinen, D. Beyer, P. Hautojarvi, High-temperature positron diffusion in Si, GaAs and Ge, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 13104-13118.

[72] M.J. Puska, C. Corbel, R.M. Nieminen, Positron trapping in semiconductors, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 9980.

[73] M. Puska, R. Nieminen, Theory of positrons in solids and on solid surfaces, *Reviews of Modern Physics*, 66 (1994) 841-897.

[74] A.I. Akhiezer, V.B. Berestetskii, R.A. Shaffer, Quantum Electrodynamics, *American Journal of Physics*, 33 (1965) 976-976.

[75] C. CORBEL, G. BLONDIAUX, M.F. BARTHE, Caractérisation de défauts lacunaires par annihilation de positons, Ed. Techniques Ingénieur, 2003.

[76] P. Desgardin, L. Liskay, M.F. Barthe, L. Henry, J. Briaud, M. Saillard, L. Lepolotec, C. Corbel, G. Blondiaux, A. Colder, P. Marie, M. Levalois, Slow positron beam facility in Orleans, in: W. Triftshauer, G. Kogel, P. Sperr (Eds.) *Positron Annihilation - Icpa-12*, 2001, pp. 523-525.

[77] M.J. Puska, P. Lanki, R.M. Nieminen, Positron affinities for elemental metals, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1 (1989) 6081-6093.

[78] G. Brauer, W. Anwand, F. Eichhorn, W. Skorupa, C. Hofer, C. Teichert, J. Kuriplach, J. Cizek, I. Prochazka, P.G. Coleman, T. Nozawa, A. Kohyama, Characterization of a SiC/SiC composite by X-ray diffraction, atomic force microscopy and positron spectroscopies, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 3342-3351.

[79] G. Brauer, W. Anwand, E. Nicht, J. Kuriplach, M. Šob, N. Wagner, P. Coleman, M. Puska, T. Korhonen, Evaluation of some basic positron-related characteristics of SiC, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 2512-2517.

[80] C. Ling, H. Weng, C. Beling, S. Fung, Experimental investigation of slow-positron emission from 4H-SiC and 6H-SiC surfaces, *J. Phys. Cond. Mat.*, 14 (2002) 6373.

[81] M.J. Puska, R.M. Nieminen, Positron and electron-energy levels in rare-gas solids, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 1278-1283.

[82] O.V. Boev, M.J. Puska, R.M. Nieminen, Electron and positron energy-levels in solids, *Phys. Rev. B*, 36 (1987) 7786-7794.

[83] B.K. Panda, G. Brauer, W. Skorupa, J. Kuriplach, Positron energy levels in semiconductors, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 15848-15853.

[84] A. Van Veen, H. Schut, M. Clement, J. De Nijs, A. Kruseman, M. Ijpma, VEPFIT applied to depth profiling problems, *Applied Surface Science*, 85 (1995) 216-224.

[85] P. Desgardin, M.F. Barthe, E. Ntsoenzok, C.L. Liu, Modifications of He implantation induced cavities in silicon by MeV silicon implantation, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 3231-3236.

[86] P. Sperr, G. Kogel, Present performance limits of pulsed positron beams, in: Y.C. Jean, M. Eldrup, D.M. Schrader, R.N. West (Eds.) *Positron Annihilation: Icpa-11 - Proceedings of the 11th International Conference on Positron Annihilation*, Kansas City, Missouri, USA, May 1997, 1997, pp. 109-113.

-
- [87] W. Bauer-Kugelmann, P. Sperr, G. Kogel, W. Triftshauser, Latest version of the Munich pulsed low energy positron system, in: W. Triftshauser, G. Kogel, P. Sperr (Eds.) *Positron Annihilation - Icpa-12*, 2001, pp. 529-531.
- [88] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O.E. Mogensen, N.J. Pedersen, Program system for analyzing positron lifetime spectra and angular-correlation curves, *Comput. Phys. Commun.*, 23 (1981) 307-335.
- [89] P. Kirkegaard, N.J. Pedersen, M. Eldrup, A data processing system for positron annihilation spectra on mainframe and personal computers, *Riso Nat Lab Reports*, (1989).
- [90] G. Brauer, W. Anwand, P. Coleman, A. Knights, F. Plazaola, Y. Pacaud, W. Skorupa, J. Störmer, P. Willutzki, Positron studies of defects in ion-implanted SiC, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 3084-3092.
- [91] A.D. Mokrushin, A.I. Girka, A.V. Shishkin, Vacancy clustering in irradiated SiC, *Phys. Status Solidi A*, 128 (1991) 31-36.
- [92] C. Corbel, M. Stucky, P. Hautojarvi, K. Saarinen, P. Moser, Positron-annihilation spectroscopy of native vacancies in as-grown GaAs, *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 8192-8208.
- [93] K. Saarinen, P. Hautojarvi, P. Lanki, C. Corbel, Ionization levels of As vacancies in as-grown GaAs studied by positron-lifetime spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 44 (1991) 10585-10600.
- [94] J. Makinen, P. Hautojarvi, C. Corbel, Positron-annihilation and the charge states of the phosphorus vacancy pair in silicon, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 4 (1992) 5137-5154.
- [95] M. Mayer, SIMNRA user's guide, in, *Max-Planck-Inst. für Plasmaphysik*, 1997.
- [96] M. Mayer, SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA, *AIP Conference Proceedings*, 475 (1999) 541-544.
- [97] W. Allen, The lattice location of helium implanted in $[\alpha]$ -SiC, *J. Nucl. Mater.*, 210 (1994) 318-323.
- [98] L. Henry, M.F. Barthe, C. Corbel, P. Desgardin, G. Blondiaux, S. Arpiainen, L. Liskay, Silicon vacancy-type defects in as-received and 12-MeV proton-irradiated 6H-SiC studied by positron annihilation spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 115210.
- [99] C.H. Lam, C.C. Ling, Decomposition of positron lifetime spectra generated by Monte Carlo method: The case study of 6H silicon carbide, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 251 (2006) 479-483.
- [100] W. Sprengel, A. Rempel, F. Baier, K. Sato, H. Schaefer, Identification of Lattice Vacancies and Structural Phase Transitions in Solids by Positron Annihilation Spectroscopy, in, *Trans Tech Publ*, 2004, pp. 31-35.
- [101] P. Mascher, S. Dannefaer, D. Kerr, Positron trapping rates and their temperature dependencies in electron-irradiated silicon, *Phys. Rev. B*, 40 (1989) 11764.
- [102] N.T. Son, T. Umeda, J. Isoya, A. Gali, M. Bockstedte, B. Magnusson, A. Ellison, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, E. Janzen, Divacancy model for P6/P7 centers in 4H- and 6H-SiC, in: R.P. Devaty (Ed.) *Silicon Carbide and Related Materials 2005*, Pts 1 and 2, *Trans Tech Publications Ltd*, Stafa-Zurich, 2006, pp. 527-530.
- [103] P.G. Baranov, I.V. Il'in, E.N. Mokhov, M.V. Muzafarova, S.B. Orlinskii, J. Schmidt, EPR identification of the triplet ground state and photoinduced population inversion for a Si-C divacancy in silicon carbide, *JETP Letters*, 82 (2005) 441-443.
- [104] A. Gali, M. Bockstedte, N.T. Son, T. Umeda, J. Isoya, E. Janzen, Divacancy and its identification: Theory, in: R.P. Devaty (Ed.) *Silicon Carbide and Related Materials 2005*, Pts 1 and 2, *Trans Tech Publications Ltd*, Stafa-Zurich, 2006, pp. 523-526.
- [105] A. Sachdeva, K. Sudarshan, P.K. Pujari, A. Goswami, K. Sreejith, V.C. George, C.G.S. Pillai, A.K. Dua, Identification of nitrogen decorated vacancies in CVD diamond films using positron annihilation coincidence Doppler broadening spectroscopy, *Diam. Relat. Mater.*, 13 (2004) 1719-1724.
- [106] R. Aavikko, K. Saarinen, F. Tuomisto, B. Magnusson, N.T. Son, E. Janzen, Clustering of vacancy defects in high-purity semi-insulating SiC, *Phys. Rev. B*, 75 (2007).
- [107] X. Kerbiriou, M.F. Barthe, S. Esnouf, P. Desgardin, G. Blondiaux, E. Balanzat, Vacancy defects induced in the track region of 132 MeV ¹²C irradiated SiC, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 250 (2006) 259-262.

-
- [108] X. 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, in: *Physique des matériaux et des surfaces*, Université d'Orléans, 2006.
- [109] W.J. Weber, N. Yu, L.M. Wang, N.J. Hess, Temperature and dose dependence of ion-beam-induced amorphization in alpha-SiC, *J. Nucl. Mater.*, 244 (1997) 258-265.
- [110] A. Gentils, F. Linez, A. Canizares, P. Simon, L. Thome, M.F. Barthe, Influence of ion energy on damage induced by Au-ion implantation in silicon carbide single crystals, *Journal of Materials Science*, 46 (2011) 6390-6395.
- [111] L. Nowicki, A. Tuross, R. Ratajczak, A. Stonert, F. Garrido, Modern analysis of ion channeling data by Monte Carlo simulations, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 240 (2005) 277-282.
- [112] D.W. Feldman, J.H. Parker, W.J. Choyke, L. Patrick, Raman Scattering in 6H SiC, *Phys. Rev.*, 170 (1968) 698.
- [113] D.W. Feldman, J.H. Parker, W.J. Choyke, L. Patrick, Phonon Dispersion Curves by Raman Scattering in SiC, Polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R, *Phys. Rev.*, 173 (1968) 787.
- [114] J. Vetelino, S. Mitra, Lattice Dynamics of Cubic SiC, *Phys. Rev.*, 178 (1969) 1349.
- [115] K. Kunc, M. Balkanski, M. Nusimovici, Lattice dynamics of several A NB₈-N compounds having the zincblende structure. II. Numerical calculations, *Phys. Status Solidi B*, 72 (1975) 229-248.
- [116] H. Bilz, W. Kress, Phonon dispersion relations in insulators, Springer-Verlag Berlin, 1979.
- [117] S. Sorieul, J. Costantini, L. Gosmain, L. Thomé, J. Grob, Raman spectroscopy study of heavy-ion-irradiated alpha-SiC, *J. Phys. Cond. Mat.*, 18 (2006) 5235.
- [118] J. Wong-Leung, M.S. Janson, B.G. Svensson, Effect of crystal orientation on the implant profile of 60 keV Al into 4H-SiC crystals, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 8914-8917.
- [119] Q. Xu, T. Yoshiie, M. Okada, Positron annihilation of vacancy-type defects in neutron-irradiated 4H-SiC, *J. Nucl. Mater.*, 386 (2009) 169-172.
- [120] T. Ohshima, A. Uedono, K. Abe, H. Itoh, Y. Aoki, M. Yoshikawa, S. Tanigawa, I. Nashiyama, Characterization of vacancy-type defects and phosphorus donors introduced in 6H-SiC by ion implantation, *Appl. Phys. A*, 67 (1998) 407-412.
- [121] X. Kerbiriou, M.F. Barthe, A. Gentils, P. Desgardin, Thermal evolution of vacancy defects induced in 12 MeV H⁺ irradiated 6H-SiC single crystals, *physica status solidi (c)*, 4 (2007) 3650-3653.
- [122] R.S. Brusa, G.P. Karwasz, N. Tiengo, A. Zecca, F. Corni, G. Calzolari, C. Nobili, He-implantation induced defects in Si studied by slow positron annihilation spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 2390-2397.
- [123] H. Schut, H. van Gog, A. van Veen, M.A. van Huis, S.W.H. Eijt, A positron beam study of hydrogen confined in nano-cavities in crystalline silicon, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 216 (2004) 251-256.
- [124] E. Oliviero, M.F. Beaufort, J.F. Barbot, A. van Veen, A.V. Fedorov, Helium implantation defects in SiC: A thermal helium desorption spectrometry investigation, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 231-238.
- [125] R.M. Van Ginhoven, A. Chartier, C. Meis, W.J. Weber, L. René Corrales, Theoretical study of helium insertion and diffusion in 3C-SiC, *J. Nucl. Mater.*, 348 (2006) 51-59.
- [126] W. Jiang, W. Weber, Multiaxial channeling study of disorder accumulation and recovery in gold-irradiated 6H-SiC, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 125206.
- [127] W. Jiang, W.J. Weber, S. Thevuthasan, V. Shutthanandan, Accumulation and recovery of disorder on silicon and carbon sublattices in ion-irradiated 6H-SiC, *J. Nucl. Mater.*, 289 (2001) 96-101.
- [128] A.C. Eddin, Theoretical study of the stability and the mobility of noble gas atoms in silicon and silicon carbide, in: *Sciences et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique*, Université de Poitiers, 2011.
- [129] M. Bockstedte, A. Mattausch, O. Pankratov, Ab initio study of the annealing of vacancies and interstitials in cubic SiC: Vacancy-interstitial recombination and aggregation of carbon interstitials, *Phys. Rev. B*, 69 (2004) 235202.

-
- [130] A. Kawasuso, M. Weidner, F. Redmann, T. Frank, P. Sperr, R. Krause-Rehberg, W. Triftshäuser, G. Pensl, Vacancies in He-implanted 4H and 6H SiC epilayers studied by positron annihilation, *Physica B*, 308 (2001) 660-663.
- [131] R.A. Hakvoort, A. van Veen, P.E. Mijnders, H. Schut, Helium and hydrogen decorated cavities in silicon, *Applied Surface Science*, 85 (1995) 271-275.
- [132] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, (2008) 2832-2838.
- [133] A. Couet, J.P. Crocombette, A. Chartier, Atomistic study of the thermodynamic equilibrium of nano-sized helium cavities in beta SiC, *J. Nucl. Mater.*, 404 (2010) 50-54.

Annexes

Annexe 1 : Le logiciel SRIM

Principe simplifié de SRIM

SRIM est un code de Monte-Carlo qui permet de simuler le parcours des ions dans la matière c'est-à-dire ses interactions avec les atomes du milieu. A chaque interaction correspond une section efficace d'interaction dépendant de la nature de la particule incidente et de son énergie et de la nature de la particule cible ($E_c=0$ car atome du cristal). L'interaction entre deux particules peut être schématisée par un disque découpé en autant de secteurs qu'il y a d'interactions possibles. La taille des secteurs est proportionnelle à la section efficace relative à chaque interaction. A chaque interaction, le code tire un nombre aléatoire qui va déterminer la nature de l'interaction entre les deux particules. L'angle de diffusion après l'interaction est également déterminé de façon probabiliste. Un exemple simple est montré figure A.1.

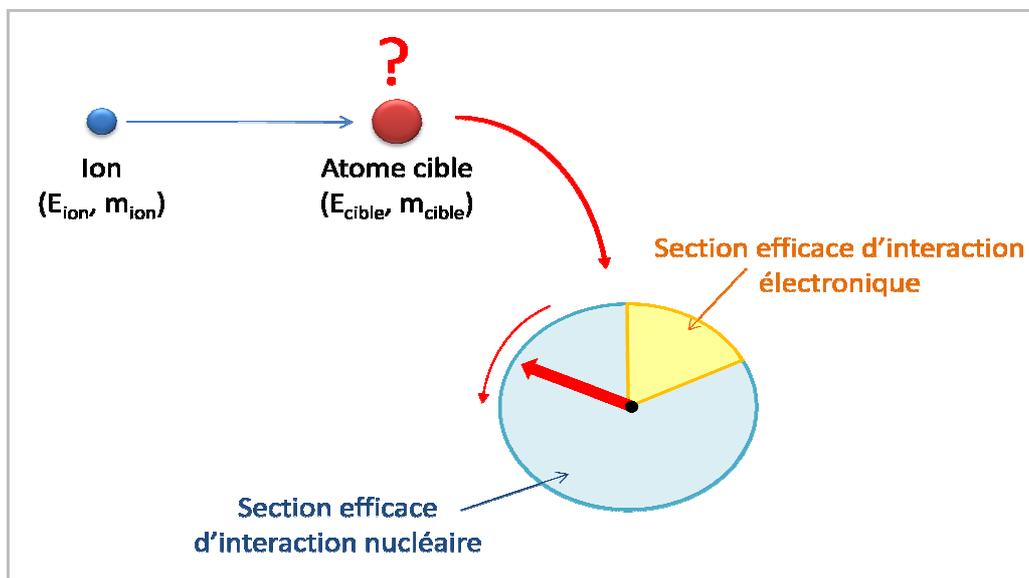


Figure A. 1 : Schématisation du principe d'un code de Monte-Carlo utilisé pour modéliser les interactions des particules.

Pour lancer une simulation, il faut définir les caractéristiques des ions incidents (nature et énergie) et les caractéristiques de la cible c'est-à-dire l'épaisseur des différentes couches la composant ainsi que la nature des atomes présents et la densité. SRIM ne tient pas compte de la structure cristallographique de la cible, seule la densité compte. De ce fait, SRIM ne permet pas de simuler les effets de canalisation qui peuvent avoir lieu dans les cristaux ordonnés.

La linéarité

Les études menées sur l'endommagement des matériaux sous irradiation nécessite d'irradier avec des fluences importantes généralement supérieures à 10^{10} ion.cm⁻². Suivant la masse et l'énergie de l'ion envoyé, les calculs de SRIM peuvent être très longs. Par conséquent, les simulations sont réalisées avec un nombre de particules incidentes plus faible que la fluence étudiée. On fait alors l'approximation fautive que l'endommagement est proportionnel à la fluence. Cependant, il est à noter que l'augmentation du nombre de particules incidentes dans SRIM ne permet pas d'augmenter la fluence d'irradiation mais juste d'améliorer la statistique de la simulation et d'avoir un profil d'endommagement plus lisse. En fait à chaque itération calculée par SRIM, la particule incidente

interagit avec le même matériau qu'à la première car SRIM ne tient pas compte de l'endommagement généré précédemment et des recombinaisons.

Quick and Full calculations: ions légers / ions lourds

Deux principaux modes de calculs existent dans SRIM: le Full calculation et le Quick calculation. Le premier tient compte des interactions entre l'ion incident et le matériau mais également des interactions entre les atomes déplacés de la cible par l'ion incident qui va lui-même aller déplacer d'autres atomes de la cible. Dans ce mode l'intégralité des cascades sont prises en compte. Dans le mode Quick calculation, seul les interactions de l'ion incident avec les atomes cibles sont prises en compte. Lorsque l'ion incident est un ion lourd alors les simulations en Full calculation sont très longues. De ce fait, il est parfois nécessaire de faire les calculs en Quick calculation et d'appliquer un facteur multiplicatif pour retrouver les valeurs de l'endommagement qu'aurait donné SRIM en Full calculation. Ce facteur multiplicatif dépend de la nature de l'ion incident (principalement de sa masse). Les figures A.2 et A.3 montrent la différence de profil d'endommagement obtenu avec SRIM en full et Quick calculation dans le cas d'un ion lourd (Kr) et dans le cas d'un ion léger (He).

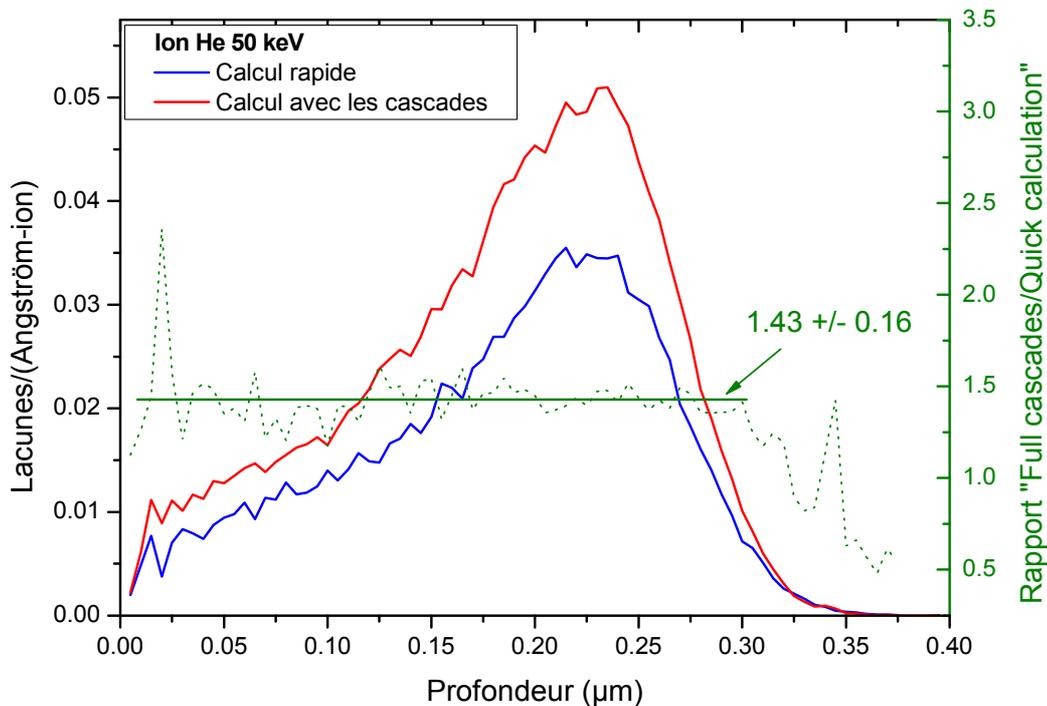


Figure A. 2: Différence d'endommagement évalué par SRIM en Full et en Quick calculation dans le cas d'un ion léger incident, ici du He 50 keV envoyé dans du SiC de densité 3.21 g.cm^{-3} .

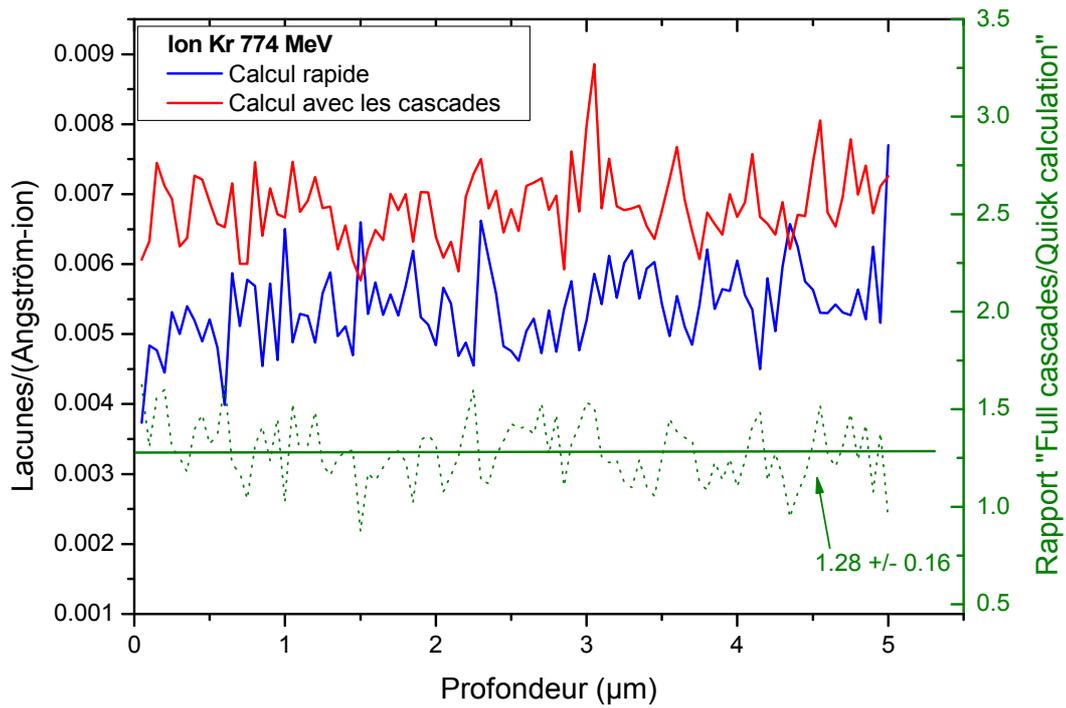


Figure A. 3 : Différence d'endommagement évalué par SRIM en Full et en Quick calculation dans le cas d'un ion lourd incident, ici du Kr 774 MeV envoyé dans du SiC de densité 3.21 g.cm^{-3} .

En conclusion, les simulations SRIM doivent être utilisées à titre indicatif car elles ne tiennent pas compte entre autre, de la structure cristalline, des recombinaisons, de l'histoire de l'endommagement et donc de la fluence.

Annexe 2 : POSWIN

Comme le logiciel Vepfit (cf. chapitre 2, § 1.2.4), Poswin est un outil mathématique, basé sur le logiciel Posfit [87-88], qu'il faut beaucoup pratiquer pour traiter les spectres correctement. En effet, le traitement comporte des points stratégiques qui peuvent aboutir à des résultats erronés. Les principaux sont :

- **Le bruit de fond** : s'il est mal défini, notamment s'il est placé trop haut, peut cacher une composante longue qui n'apparaîtra pas dans la décomposition ou entraînera des compensations sur les autres composantes qui auront des temps caractéristiques ou des intensités modifiées. Le bruit de fond correspond au trait rouge sur les figures suivantes extraites de POSWIN.
- **Les zones d'intérêts** : le programme permet d'enlever des zones du spectre dont la forme n'est pas normale. Il faut s'avoir reconnaître ces zones car elles aussi peuvent avoir une influence sur la décomposition. Un exemple de zone à enlever est représenté par les traits verticaux verts sur la figure A.3, tandis que les traits verticaux roses définissent l'ensemble du spectre à traiter.

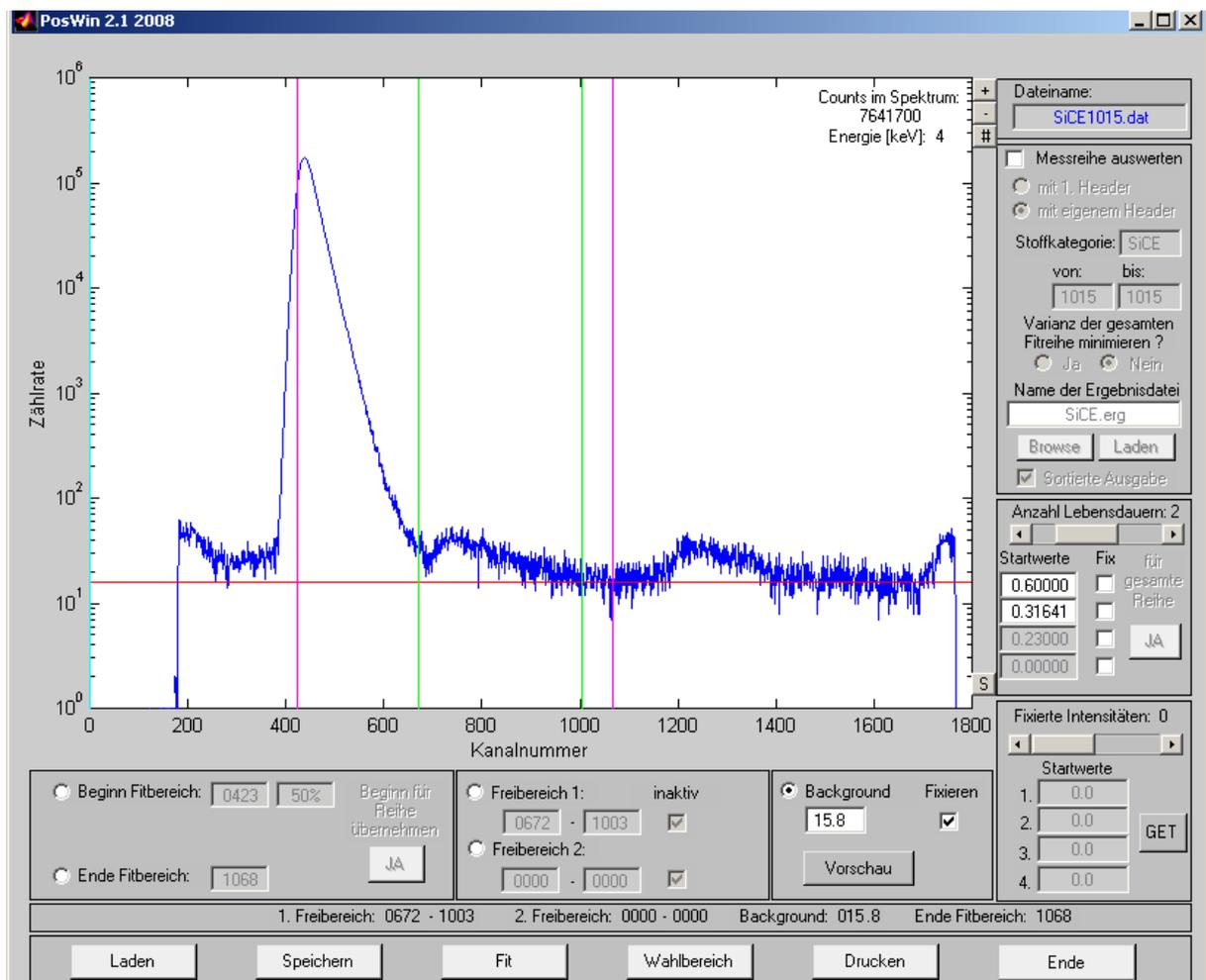


Figure A. 4 : Exemple de spectre de temps de vie pour lequel il est nécessaire de retirer une zone pour laquelle le bruit de fond est anormal et entache le spectre à analyser. La zone du spectre à traiter est définie par les traits verticaux roses, la zone à retirer est définie par les traits verticaux verts et le bruit de fond correspond au trait horizontal rouge.

- La composante longue :** quel que soit le matériau analysé, il existe toujours une composante longue avec une intensité assez basse (typiquement <2 %). Celle-ci est très difficile à évaluer. Elle doit être en général fixée pour faire une décomposition correcte de tous les spectres. Elle peut avoir pour origine, la formation de positronium en surface, la diffusion vers la surface ou l'annihilation dans des composants de la chambre d'analyse autres que l'échantillon à sonder. Pour le SiC, il est courant de la fixer à 386 ps mais cela peut en fait tourner autour des 500 ps voire beaucoup plus suivant les énergies d'implantation des positons. Deux exemples de composantes longues sont illustrés figure A.4. Elles ont pour origine la diffusion vers la surface. Plus l'énergie des positons est faible et plus la probabilité que ceux-ci diffusent vers la surface augmente comme on le voit ici pour une énergie incidente des positons de 2 keV et de 1.5 keV (Figure A.5).

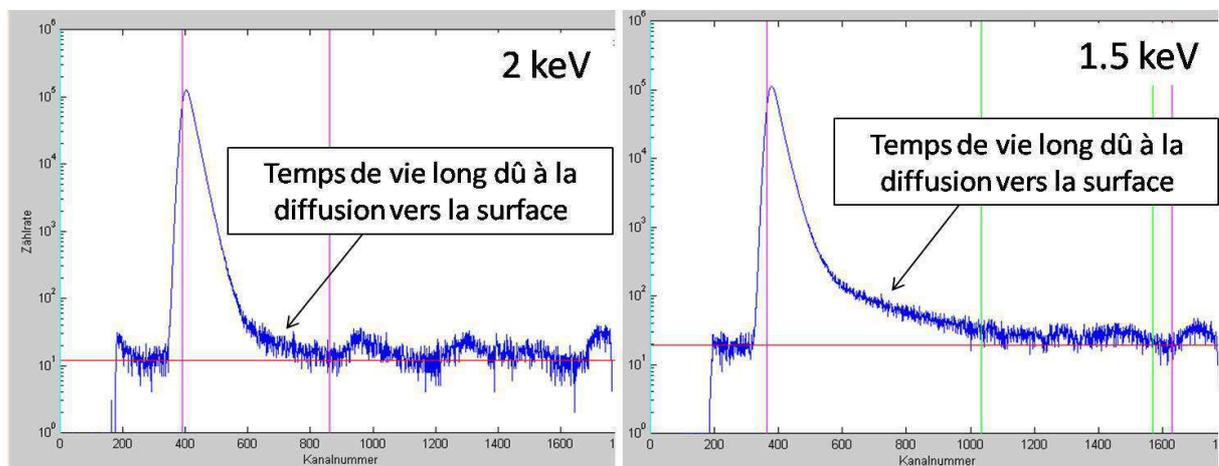


Figure A. 5 : Exemple de temps de vie long généré par la diffusion des positons vers la surface. Plus l'énergie incidente des positons diminue et plus la probabilité de diffuser vers la surface est grande. A la surface, du positronium peut alors être formé avec un temps de vie long.

- La fonction de résolution :** sa bonne définition est primordiale pour pouvoir traiter correctement les spectres car elle a beaucoup d'influence sur les composantes courtes. Si elle est mal déterminée, elle peut générer une impossibilité de trouver des composantes temporelles physiquement acceptables. A Munich où ont été réalisées les mesures, la fonction de résolution n'est pas une gaussienne. Elle est approximée par une composition algébrique de 1 à 5 gaussiennes telles que :

$$G(t) = \sum_{i=1}^5 I_i \times \frac{1}{\sigma_i \sqrt{\pi}} \times \exp\left(-\frac{(t-t_{0i})^2}{\sigma_i^2}\right)$$

Un exemple de décomposition de la fonction de résolution à Munich est présenté figure A.5.

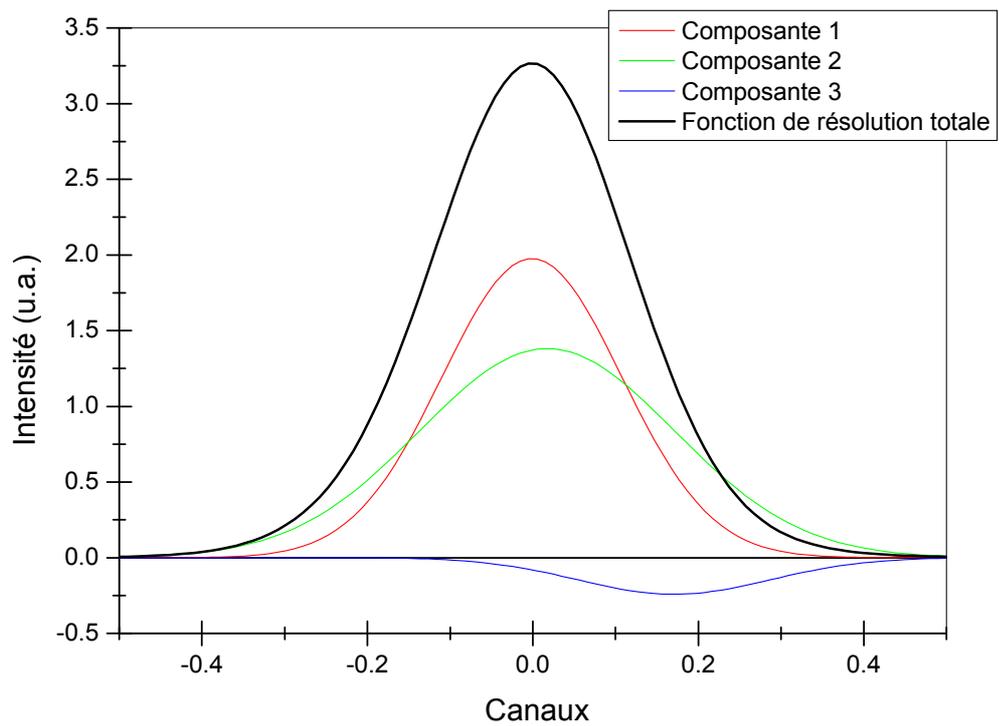


Figure A. 6 : Exemple de fonction de résolution du système PLEPS à Munich avec sa décomposition algébrique en plusieurs gaussiennes (Fichier SICE8012.dat).

Annexes 3 : Résultats SPBDBS des échantillons implantés ^3He 50 keV

Les résultats complets des mesures de SPBDBS sont présentés ci-après pour les 4 échantillons sur lesquels l'étude sur l'interaction de l'hélium avec les défauts et plus précisément l'évolution de la distribution de défauts en fonction de la température a été réalisée.

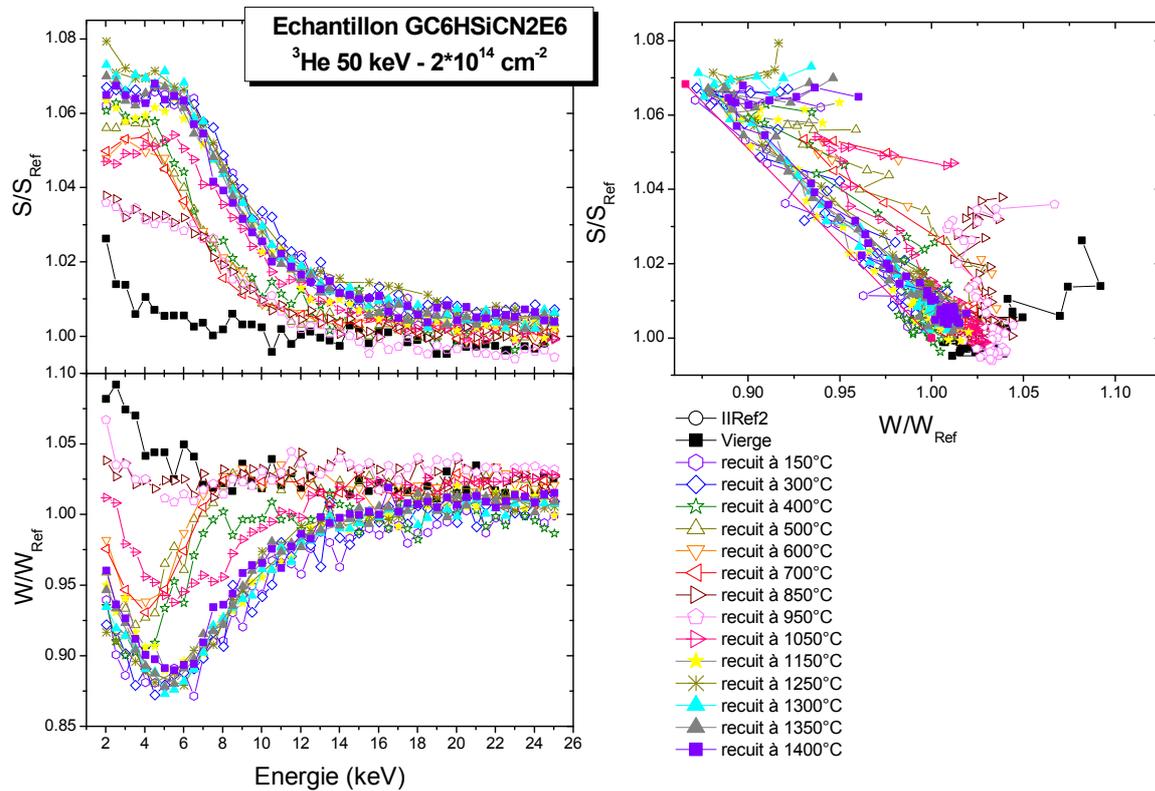


Figure A. 7 : Fraction d'annihilation avec des électrons de faible (S/S_{Ref}) et de fort moment (W/W_{Ref}) en fonction de l'énergie des positons pour les échantillons implantés ^3He 50 keV à $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ recuits à différentes températures entre 150 °C et 1400 °C, l'échantillon référence de la plaquette (wafer) et l'échantillon référence du réseau 6H-SiC.

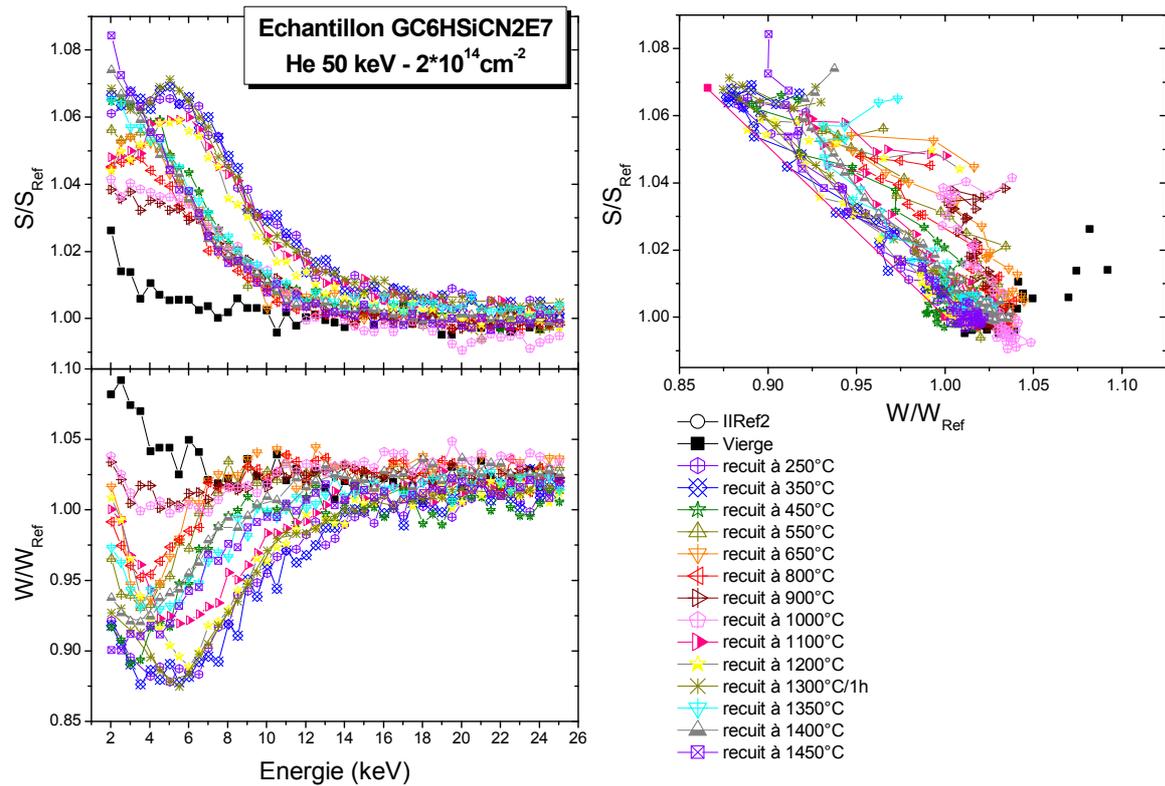


Figure A. 8 : Fraction d'annihilation avec des électrons de faible (S/S_{Ref}) et de fort moment (W/W_{Ref}) en fonction de l'énergie des positons pour les échantillons implantés ^3He 50 keV à $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ recuits à différentes températures entre 250 °C et 1450 °C, l'échantillon référence de la plaquette (wafer) et l'échantillon référence du réseau 6H-SiC.

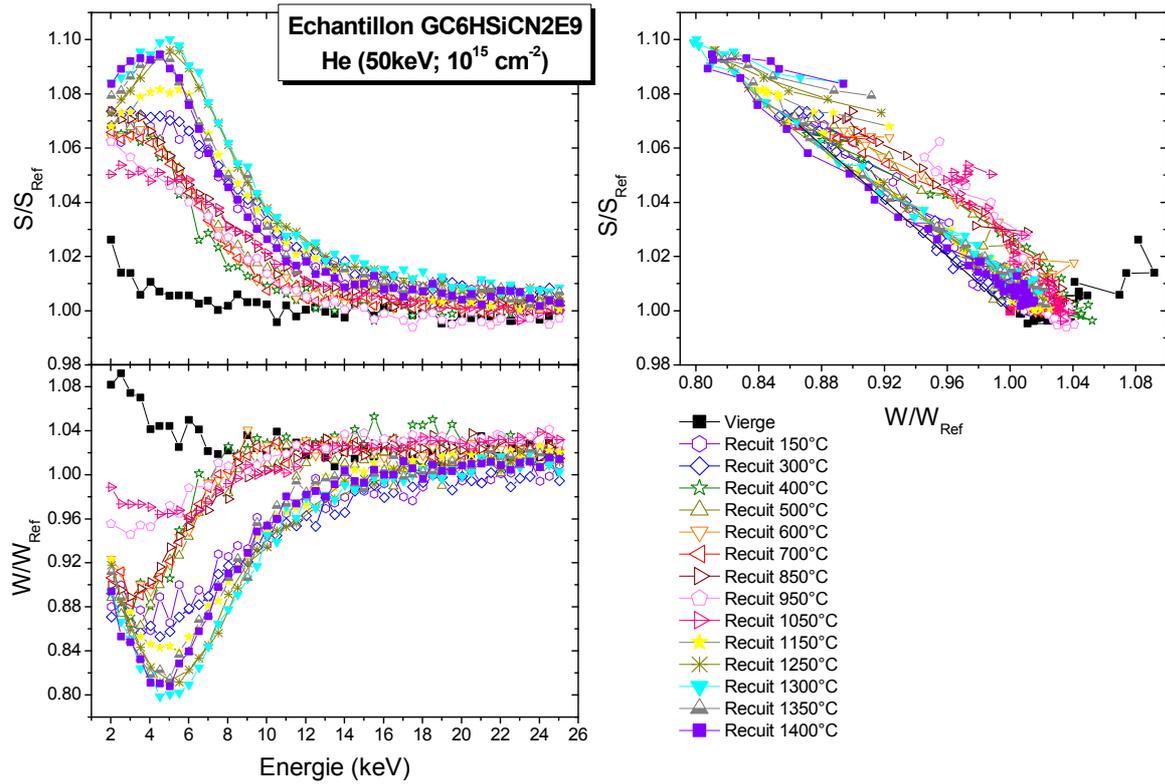


Figure A. 9: Fraction d'annihilation avec des électrons de faible (S/S_{Ref}) et de fort moment (W/W_{Ref}) en fonction de l'énergie des positons pour les échantillons implantés ^3He 50 keV à 10^{15} cm^{-2} recuits à différentes températures entre 150 °C et 1400 °C, l'échantillon référence de la plaquette (wafer).

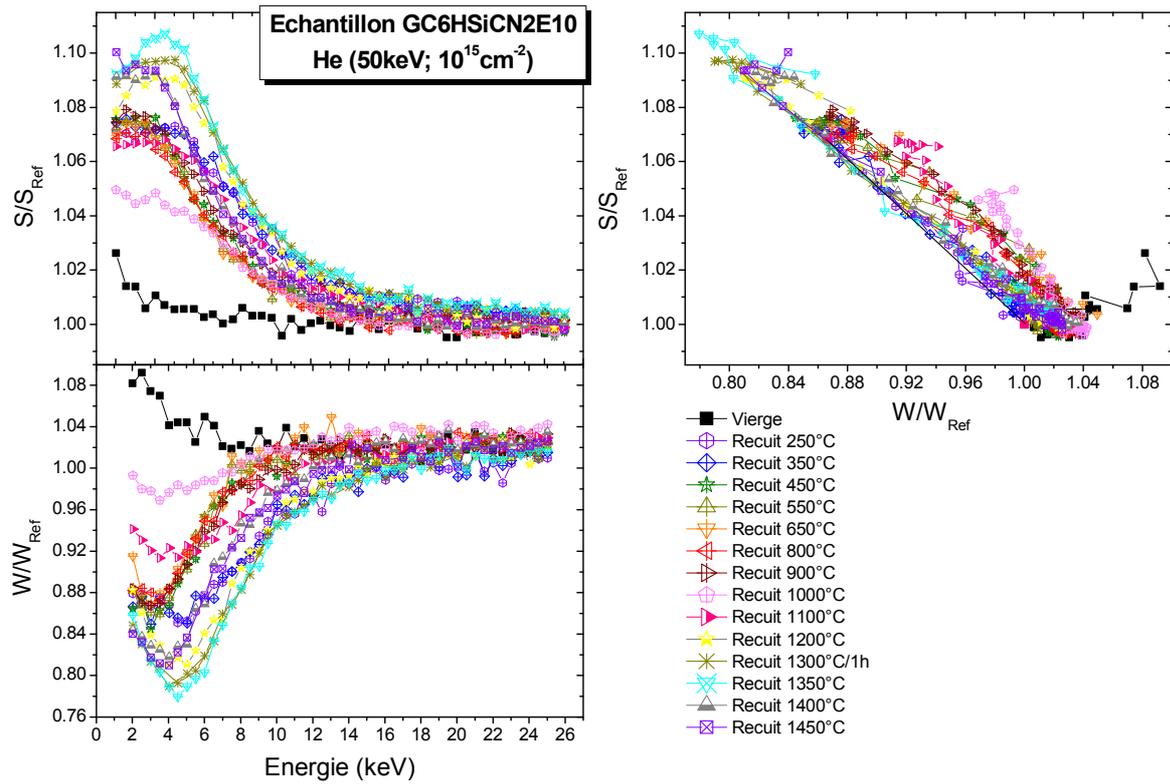


Figure A. 10 : Fraction d'annihilation avec des électrons de faible (S/S_{Ref}) et de fort moment (W/W_{Ref}) en fonction de l'énergie des positons pour les échantillons implantés ^3He 50 keV à 10^{15} cm^{-2} recuits à différentes températures entre 250 °C et 1450 °C, l'échantillon référence de la plaquette (wafer) et l'échantillon référence du réseau 6H-SiC.

Florence LINEZ

**Propriétés des défauts lacunaires dans le carbure de silicium :
évolution de leur nature en fonction des conditions d'irradiations et
interaction avec l'hélium**

Résumé :

Le carbure de silicium est un des matériaux envisagés pour des applications nucléaires tels que les réacteurs à fission de 4^{ème} génération et les réacteurs à fusion. Dans ce cadre, le SiC serait soumis à des conditions extrêmes de températures et d'irradiation ainsi qu'à la présence de gaz issus des produits de fission ou d'activation qui nécessitent de comprendre comment les propriétés physiques du SiC pourraient évoluer. Dans le présent travail nous nous sommes attachés à étudier les phénomènes se déroulant à l'échelle atomique qui modifient la microstructure et peuvent dégrader les propriétés macroscopiques.

La première partie de cette thèse est consacrée à la caractérisation de l'endommagement et notamment des défauts lacunaires créés dans le SiC par irradiation avec des ions lourds à différentes énergies et différentes fluences au moyen de la spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) complétée par la spectrométrie Raman. Les résultats de cette étude mettent en évidence que l'importante perte d'énergie électronique associée aux irradiations avec des ions lourds modifie la nature et la distribution des défauts en-dessous de 0.2 dpa. Au-delà, l'impact n'est pas visible. Pour un endommagement à fort dpa en régime de collisions élastiques, l'amorphisation peut être atteinte. Elle se caractérise par la formation de volumes libres équivalents à l'hexalacune.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires dans des échantillons de SiC implantés He 50 keV à deux fluences. La distribution des défauts lacunaires étudiée par PAS évolue avec la température et deux stades d'évolution majeurs ont été mis en évidence, celui à plus haute température dépend de la fluence. Des mesures de thermodesorption ont montré que le second stade coïncidait avec la désorption de l'hélium. Enfin, des mesures de RBS et NRA en mode canalisée ont permis de localiser l'hélium dans la maille cristalline et d'observer qu'une fraction migrait en quittant des sites interstitiels tétraédriques à une température correspondante au premier stade.

Mots clés : Carbure de silicium, défauts lacunaires, spectroscopie d'annihilation de positons, hélium

**Vacancy-type defect properties in silicon carbide: nature evolution as
function of irradiation conditions and helium interaction**

Summary :

Silicon carbide is one of the envisaged materials for nuclear applications such as GEN IV fission reactor and fusion reactor. In this framework, SiC will be exposed to extreme temperature and radiation conditions and gas presence coming from activation and fission products. It is needed to better understand how the SiC physical properties will evolve under these conditions. In this work, we have specially focused our studies on the phenomena occurring at atomic scale and which modify the microstructure leading to the degradation of the macroscopic properties.

The first part of this thesis is devoted to the damage characterization and especially to the vacancy-type defects created in SiC by heavy ion irradiation at various energies and fluences by using positron annihilation spectroscopy and Raman spectroscopy. The results highlight that the important electronic loss energy associated to high energy heavy ion irradiations modify the defect nature and distribution below 0.2 dpa. Beyond this value, the impact is not visible. For a damage induced at high dpa in the elastic collision regime, the SiC is amorphised and this structure is characterized by the formation of free volume similar to the hexa-vacancy.

The second part is focused on the study of helium interaction with vacancy-type defects in SiC samples implanted with 50 keV-He ions at two fluences. First, the defect distribution evolution as a function of the temperature has been studied by PAS and has evidenced two evolution stages depending on the fluence. Then, thermodesorption measurements have shown that the second stage coincide with the helium desorption. Finally, RBS and NRA measurements in channeling mode have allowed us to localize helium atom in crystal structure and to observe that a part of helium migrates from tetrahedral interstitial sites at a temperature corresponding to the first stage one.

Keywords : Silicon carbide, vacancy-type defects, positron annihilation spectroscopy, helium



**CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation
3A rue de la Férollerie 45 071 ORLEANS,**

FRANCE

