



HAL
open science

Ingénierie des centres colorés dans SiC pour la photonique et la solotronique

Abdul Salam Al Atem

► **To cite this version:**

Abdul Salam Al Atem. Ingénierie des centres colorés dans SiC pour la photonique et la solotronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSEI097 . tel-02115325

HAL Id: tel-02115325

<https://theses.hal.science/tel-02115325v1>

Submitted on 30 Apr 2019

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.



N°d'ordre NNT : 2018LYSEI097

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
Opérée au sein de
L'INSA de Lyon

Ecole Doctorale ED34
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux
Discipline : Spectroscopie optique et Nanomatériaux

Soutenue publiquement le 29/11/2018, par :

Abdul Salam AL ATEM

**Ingénierie des centres colorés dans SiC
pour la photonique et la solotronique**

Devant le jury composé de :

BARTHE	Marie-France	Directeur de recherche (CEMHTI)	Rapporteur
BLUET	Jean-Marie	Professeur (INL)	Directeur de thèse
DRÉAU	Anaïs	Chargé de recherche (L2C)	Examinatrice
HOUEL	Julien	Maître de conférences (ILM)	Examinateur
JUILLAGUET	Sandrine	Maître de conférences (L2C)	Rapporteur
MASENELLI	Bruno	Professeur (INL)	Examinateur

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 Fax : 04.72.43.16.87 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*A ma mère.
A mes frères.*

A la mémoire de ma sœur.

Remerciements

Avant tout développement sur cette thèse, il apparaît opportun de commencer ce manuscrit de thèse par des remerciements, à ceux qui ont eu la gentillesse de faire de ce travail un moment très profitable.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse, Jean-Marie Bluet, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie la région Auvergne Rhône-Alpes pour le financement de ces travaux de thèse.

Je tiens également à remercier le CNRS (Délégation Auvergne Rhône-Alpes) l'établissement qui a établi mon contrat du travail.

J'adresse tous mes remerciements à Madame Marie-France Barthe, Directeur de recherche au laboratoire (CEMHTI) à l'université d'Orléans, ainsi qu'à Madame Sandrine Juillaguet, Maître de conférences au laboratoire (L2C) à l'université de Montpellier, de l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'être rapporteuses de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Julien Houel, Maître de conférences à l'université Lyon 1 et Madame Anaïs Dréau, Chargée de recherche (CNRS) au laboratoire (L2C) à l'université de Montpellier, d'avoir accepté de participer à la commission d'examen.

Je tiens à remercier Monsieur Bruno Masenelli, Professeur à l'INSA de Lyon à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) pour avoir accepté d'être examinateur dans le jury de thèse et pour toutes les discussions scientifiques et organisations ainsi que des réunions de notre équipe « Spectroscopies et nanomatériaux » qui a été son responsable, les aides et les conseils. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Gérard Guillot pour la discussion très intéressante qu'il a engagée, ainsi que pour son implication directe à l'analyse des résultats expérimentaux, et pour m'avoir envoyé les derniers articles publiés dans le domaine.

J'aimerais remercier Mme Catherine Bru-Chevalier, directrice de l'INL pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe Spectroscopie et Nanomatériaux de l'INL, Alexandra, Tatiana, Georges, Bruno (Canut), Vladimir, Mariam EL-Khatib. Un grand merci à Bruno Canut pour les implantations des échantillons de SiC-3C et 4H. Merci également à Nicolas Chauvin pour sa disponibilité concernant les problèmes rencontrés en salle de photoluminescence et pour les calculs de FDTD réalisé au 4^{ème} chapitre.

Un grand merci à Virginie, Annie et Cindy (INL), pour leur aide si précieuse pour faciliter les démarches administratives. Je tiens à remercier la plateforme technologique Nano-Lyon, surtout, Khaled Ayadi, Solène Brotett, Nicolas Terrier et Radoslaw Mazurczyk (Radec) d'avoir toujours été là quand j'avais besoin de leur aide. Merci à Patrick Pittet et Jérôme Dégouttes pour la découpe de nos wafers de SiC.

J'adresse un remerciement spécial à mon collègue de bureau Michele Calvo pour tous les sourires, les pauses café à l'INL et les conversations WhatsApp durant son séjour au Canada. Je lui dis merci en italien (Grazie !).

Une partie de cette thèse a été réalisée en collaboration avec l'équipe de Mme Stéphanie Castelletto de l'institut Royal de Technologie de Melbourne (RMIT) à Melbourne en Australie. Je tiens à remercier Stéphanie Castelletto et son doctorant pour les mesures de micro-PL sur les nano-piliers qu'on a fabriqué à L'INL au cours de cette thèse. Merci également au Professeur Victor Bratus de l'université de Kiev en Ukraine pour toutes les mesures de RPE qui ont été réalisées sur nos échantillons SiC-3C/Si.

Je remercie Jérémie Lefèvre du laboratoire (LSI) à l'école Polytechnique de Paris qui a nous irradié nos échantillons de SiC-3C aux électrons. Merci pour le bon accueil au LSI durant ma participation à l'irradiation.

Antonin, cher ami. Merci beaucoup pour tous ces agréables moments qu'on a passés ensemble pendant mes deux premières années de thèse que ce soit à l'INL ou à l'extérieur. Je te souhaite beaucoup de succès dans ta vie personnelle et professionnelle. Tout le meilleur pour la suite !

Je souhaite remercier Issam et sa femme Mirna qui m'ont soutenu lors de cette période de thèse. Bon courage Mirna pour ta thèse. Merci également à Abdallah, Mahmoud et Toufic pour les promenades en voiture à Lyon et pour tous ces bons moments qu'on a pu passer ensemble.

Merci à tous mes amis libanais au Liban et en France, mes amis étrangers et Français. Merci à Abdullah (AL Abiad), Samer (EL Zant), Ahmad (Chaker), Mhamad, Souhayb, Maha, Mathéo, Lena, Mamdouh (Zaydan), Bachar, Omar, Miled, Raouf, Youssef, Hadi, Anton, Jia, Jaime, Benoît, Victor, Tulio, Charle, Alexia, Anne. Merci à tous les autres amis qui sont très nombreux.

Je remercie sincèrement Abdallah EL Chakik et sa femme Nermine pour ses aides quand je venais d'arriver en France. Merci pour toutes les visites dans les différentes villes de la Normandie et les différentes villes libanaises lors de mes vacances d'été.

Je tiens à remercier mes amis d'enfance, Ahmad Hoblos (au Liban) et Tarek Kalawoun (en Australie). La vie nous a séparé mais l'amitié gagne toujours. Je ne peux pas finir avant de dire merci à Marc Hlaihel pour les moments inoubliables à Lyon, Paris, Chamonix, Nîmes et beaucoup d'autres.

Mes derniers remerciements s'adressent à ma famille, ma mère (Neemat Jinzarly) que j'admire, pour son soutien et sa confiance, et sans qui je n'aurais pas pu accomplir tout ce travail. Je te remercie du fond de mon cœur d'avoir toujours été là pour m'aider. Depuis la France, merci à mes frères et leurs familles, Abdo au Liban, Talal en Belgique, Tarek et Taha en Turquie.

Abdul Salam AL ATEM
Lyon, Novembre 2018

Résumé

Les défauts ponctuels dans les semi-conducteurs sont étudiés pour la réalisation de bits quantiques d'information (Qubit). A ce jour, le système le plus développé est le centre NV dans le diamant. Récemment, les défauts ponctuels du carbure de silicium (SiC) ont été identifiés comme prometteurs pour la réalisation de Qubit en raison de leur long temps de cohérence de spin et du fonctionnement à température ambiante. Dans ce contexte, nous étudions la formation, la caractérisation optique et magnétique des défauts ponctuels dans SiC, ainsi que l'amélioration de la collection de leur luminescence.

Nous commençons par une description des différents critères qui font du SiC un matériau clé pour les applications Qubit. Ensuite, nous présentons une étude bibliographique sur les principaux défauts ponctuels dans SiC en nous focalisant sur les centres : V_{Si} , $V_{Si}V_C$, NV.

Nous portons par la suite notre étude sur les conditions optimales d'irradiation ioniques/électroniques et de recuit post-irradiation pour la formation de défauts ponctuels luminescents dans le polytype cubique de SiC. Nous avons identifié les différents types de défauts dans le visible. Dans l'infra-rouge, nous n'avons détecté que le centre $V_{Si}V_C$ en trouvant les conditions optimales de sa luminescence dans le cas d'implantation par les protons (dose 10^{16} cm^{-2} et le recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$). Puis, nous avons comparé les résultats obtenus par des irradiations aux électrons à ceux obtenus avec les protons en précisant les différents types de défauts ponctuels détectés par deux méthodes: la photoluminescence et la résonance paramagnétique électronique.

Enfin, nous avons développé un processus technologique qui consiste en la fabrication de nano-piliers en SiC-4H. Nous avons montré les avantages de leur réalisation sur l'efficacité de la collection de PL des défauts ponctuels comme V_{Si} et $V_{Si}V_C$. Une amélioration d'un facteur 25 pour le centre V_{Si} et d'un facteur 50 pour le centre $V_{Si}V_C$ a été obtenue.

Mots-clés : Carbure de silicium, Photoluminescence, RPE, défauts ponctuels, défauts paramagnétiques, implantation/irradiation, gravure plasma, nano-piliers.

Abstract

Point defects in semiconductor materials are studied for the realization of quantum information bits (Qubit). Nowadays, the most developed system is based on the NV center in diamond. Recently, point defects in silicon carbide (SiC) have been identified as promising for the realization of Qubit due to the combination of their long spin coherence time and room temperature operation. In this context, this thesis studies the formation, optical and magnetic characterization of point defects in SiC, as well as the improvement of their luminescence collection.

We begin with a general introduction to SiC in which we describe the different criteria that make SiC a key material for Qubit applications. Next, we present a bibliographical study on the main point defects in SiC, focusing on the centers: V_{Si} , $V_{Si}V_C$, NV.

We have studied the optimal conditions of ionic/electronic irradiation and post-irradiation annealing for the formation of luminescent point defects in the cubic polytype of SiC. We have identified the different types of visible range defects. In the infra-red range, we detected only the Ky5 center ($V_{Si}V_C$) by finding the optimal luminescence conditions of this center in the case of implantation by protons (dose 10^{16} cm^{-2} and annealing at $750 \text{ }^\circ\text{C}$). Then, we compared the results obtained by electron irradiations with those obtained with protons specifying the different types of point defects detected by two methods: photoluminescence and electronic paramagnetic resonance.

Finally, we have developed a technological process that consists of nano-pillars fabrication in SiC-4H. We have shown the advantages of realizing these pillars on the efficiency of the PL collection of point defects like V_{Si} and $V_{Si}V_C$: an improvement of a factor of 25 for the V_{Si} center and a factor of 50 for the $V_{Si}V_C$ center was obtained.

Keywords: Silicon carbide, Photoluminescence, EPR, point defects, paramagnetic defects, implantation/irradiation, plasma etching, nano-pillars.

Table des matières

Liste des Figures	6
Liste des tableaux	12
Introduction Générale.....	14
Chapitre 1 Etude bibliographique	18
1.1 Introduction	18
1.2 Généralité sur SiC.....	18
1.2.1 Histoire	18
1.2.2 Structure cristalline	19
1.2.3 Quelques propriétés physiques.....	21
1.3 Procédés d'élaboration	22
1.3.1 SiC massif monocristallin	22
1.3.1.1 Méthode de Lely	22
1.3.1.2 Méthode de Lely modifiée.....	23
1.3.2 Méthode de transport physique en phase vapeur (PVT)	23
1.4 Epitaxies d'une couche de SiC sur un substrat Si	24
1.4.1 Epitaxie par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	24
1.4.2 Avantages et inconvénient de l'intégration de SiC-3C sur Si	24
1.5 Défauts dans SiC	25
1.5.1 Généralités.....	25
1.5.2 Défauts ponctuels	26
1.5.3 SiC pour les technologies quantiques.....	27
1.6 Revue des défauts ponctuels dans SiC	29
1.6.1 Introduction	29
1.6.2 Caractérisation par SAP des défauts ponctuels dans SiC.....	30
1.6.3 Raies 0-phonon dans SiC-3C	31
1.6.4 Lacune de silicium (V_{Si}).....	32
1.6.5 Bilacune ($V_{Si}V_C$)	34
1.7 Défauts ponctuels dans SiC-4H et 6H	37
1.7.1 Lacune de silicium (V_{Si}).....	38
1.7.2 Bilacune ($V_{Si}V_C$)	41
1.7.3 Centre NV_{Si} dans SiC-4H	43
1.8 Conclusion	45
Chapitre 2 Moyens expérimentaux	47

2.1	Introduction	47
2.2	Echantillons SiC utilisés	47
2.2.1	Epitaxies de SiC-3C/Si	47
2.2.2	Epitaxies SiC-3C/SiC-4H	47
2.2.3	Substrat SiC-4H	48
2.3	Méthodes d'analyses optiques utilisées	49
2.3.1	Photoluminescence	49
2.3.1.1	Théorie	49
2.3.1.2	Dispositif expérimental	51
2.3.2	Résonance électronique paramagnétique (RPE)	52
2.4	Génération des défauts ponctuels	53
2.4.1	Interaction ion-matière	53
2.4.2	Implantations du SiC par des ions	54
2.4.3	Interaction électron –matière	56
2.4.4	Irradiations du SiC aux électrons	57
2.4.5	Recuits	58
2.5	Conclusion	59
Chapitre 3 Etude des défauts ponctuels dans SiC-3C		61
3.1	Introduction	61
3.2	Choix des conditions d'implantation	61
3.2.1	Introduction	61
3.2.2	Détails expérimentaux	62
3.2.3	Paramètres d'optimisation	62
3.3	Identification des défauts ponctuels	67
3.3.1	Photoluminescence à basse température	67
3.3.1.1	Introduction	67
3.3.1.2	Gamme visible	68
3.3.1.3	Gamme infra-rouge	72
3.3.2	Centre Ky5	73
3.3.2.1	Détails expérimentaux	73
3.3.2.2	Effet de dopage sur le centre Ky5	74
3.3.2.3	Optimisation du centre Ky5	74
3.4	Comparaison proton/électron	75
3.4.1	Photoluminescence à température ambiante	75
3.4.2	PL à basse température	76

3.4.2.1	Gamme visible	76
3.4.2.2	Gamme infra-rouge.....	77
3.5	Identification des défauts ponctuels par RPE.....	78
3.5.1	Introduction	78
3.5.2	Détails expérimentaux.....	78
3.5.3	Centre paramagnétiques dans SiC-3C.....	79
3.5.3.1	Effet du dopage sur le spectre RPE	79
3.5.3.2	Identifications des centres paramagnétiques	80
3.6	Conclusion	84
Chapitre 4	Couplage d'émetteurs dans des nano-piliers de SiC-4H.....	86
4.1	Introduction	86
4.2	Fabrication dans SiC pour la photonique: Etat de l'art	87
4.2.1	Micro-disques.....	87
4.2.2	Cristaux photoniques.....	89
4.2.3	Nano-piliers	91
4.3	Technologie de fabrication	93
4.3.1	Choix des échantillons SiC	93
4.3.2	Préparation de la surface	93
4.3.3	Lithographie laser.....	94
4.3.4	Dépôt du masque métallique	95
4.4	Gravure du SiC	98
4.4.1	Paramètres de la gravure	98
4.4.2	Conditions de gravure par ICP sur SiC-4H.....	99
4.4.3	Variation du temps de gravure	103
4.5	Implantation par proton	105
4.6	Caractérisation optique	107
4.6.1	Simulations FDTD	107
4.6.2	Micro-PL à température ambiante.....	109
4.6.2.1	Excitation à 532 nm.....	109
4.6.2.2	Excitation à 750 nm.....	111
4.6.3	Caractérisation par PL à basse température en mode macro.....	114
4.6.3.1	Centre V_{Si}	114
4.6.3.2	Centre $V_{Si}V_C$	116
4.7	Conclusion	117
Conclusion Générale	119	

Perspectives	121
Bibliographie.....	124

Liste des Figures

Figure 1: Carbure de silicium (principalement SiC-6H) obtenue par la méthode de Acheson.	18
Figure 2: Présentation de la cellule de base du SiC.	19
Figure 3: Séquences d'empilement des bicouches Si-C. A, B et C représentent les positions possibles des bicouches.....	19
Figure 4: Les différents sites cubiques et hexagonaux selon la notation de Jagodzinski dans les trois polytypes les plus courants de SiC : 3C, 4H et 6H.	20
Figure 5: Représentation dans le plan $11\bar{2}0$ du motif de base des polytypes les plus courants de SiC : 3C, 4H et 6H.	21
Figure 6: Chambre de croissance de SiC (Méthode de Lely).	22
Figure 7: Chambre de croissance de cristaux SiC par sublimation (Méthode de Lely modifiée).	23
Figure 8: Principe de la croissance par CVD.	24
Figure 9: Spectre de photoluminescence enregistré à basse température $T=4,2$ K, d'une couche de SiC-3C/Si irradiée par les électrons à une énergie de 1 MeV [68].	32
Figure 10: Présentation de la lacune de silicium dans le polytype cubique de SiC. (a) spectre RPE à basse température ($T=10$ K) après irradiation par les électrons ($E=1$ MeV) [72], les flèches a, b, c, d, e et f présentent les 15 raies qui constituent le spectre T1. Les interactions hyperfines avec ^{13}C et ^{29}Si sont également représentées. (b) Spectres de Photoluminescence à basse température ($T=10$ K) [79], après irradiation aux électrons à 240 keV (1), 980 keV (2). (c) cinétique de recuit du centre T1 et du centre E [68].	33
Figure 11: D'après [68], représentation schématique du niveau électronique du centre E (V_{Si}) dans le gap de SiC-3C. E_F présente le niveau de Fermi. 0 et - représentent l'état de charge du centre E.	34
Figure 12: Spectre de PL enregistré à $T=6$ K, d'une couche de SiC-3C/Si irradiée par des électrons à une énergie $E=2,5$ MeV [73].	35
Figure 13: Spectre (ODMR) du centre L_2 [72].	35
Figure 14: Spectres RPE enregistré à $T=300$ K de la bilacune dans le SiC-3C en fonction de la température de recuit [73].	36
Figure 15: A gauche, représentation schématique des niveaux électronique de $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$ dans le gap de SiC-3C. A droite, spectre de photoluminescence (PL) enregistré à basse température ($T=6$ K) de la bilacune $(V_{\text{Si}}V_{\text{C}})^0$ dans SiC-3C [81].	36
Figure 16: Spectres de photoluminescences (PL) enregistrés à $T=80$ K, avant et après irradiation d'une couche de SiC-3C de type n par les neutrons, suivie de différentes températures de recuit [76].	37
Figure 17: A gauche, spectres de PL de la lacune de silicium dans les deux polytypes hexagonaux 4H (enregistré à $T=34$ K) et 6H (enregistré à $T=10$ K). A droite, tableau dressant les différentes énergies des raies zéro-phonon de V_{Si} [87].	38
Figure 18: Spectre de PL à $T=4$ K de V_{Si} dans SiC-4H [91]. (a) Mesuré à une puissance d'excitation de $600 \mu\text{W}$. (b) Vue haute résolution montrant les raies V_1' et V_1 mesurées avec une puissance d'excitation de $600 \mu\text{W}$. (c et d) idem a et b mais à une puissance d'excitation de $100 \mu\text{W}$. (e) Schéma montrant la structure du niveau d'énergie correspondant à l'émission des raies V_1 et V_1'	39

Figure 19: Spectres RPE de Tv2a dans le SiC-4H enregistrés à T=295 K, signature de la lacune de silicium V_{Si}^- [91].	40
Figure 20: Représentation schématique des niveaux électroniques de V_{Si} [95]. A gauche modèle de l'état de charge de V_{Si}^- ($S=3/2$) dans l'état fondamental 4A_2 dans les polytypes SiC-4H et 6H [91]. A droite, les états excités du défaut dans le gap de SiC. L'excitation optique de l'état fondamental vers l'état excité est possible et entraîne par la suite une émission de photoluminescence.	40
Figure 21: A gauche, différents signaux observés via (RPE) du centre P_6/P_7 (bilacune $V_{Si}V_C$) dans le SiC-4H enregistré à : (a) T=77 K, (b) T=8 K [100]. À droite, présentation de la bilacune $V_{Si}V_C$ selon la configuration (hh) qui correspond à la raie P6b dans le spectre détecté via RPE d'après [101].	41
Figure 22: Les différentes configurations possibles pour la bilacune ($V_{Si}V_C$) dans le polytype 4H.	42
Figure 23: D'après [59], Spectres de PL enregistré à T=20 K de la bilacune $V_{Si}V_C$ dans SiC-4H.	42
Figure 24: D'après [105], Les différentes configurations possibles (hh, kk, kh, hk) du centre NV_{Si} dans le SiC-4H.	43
Figure 25: D'après [105], à gauche, spectre de PL enregistré à T=10 K. Plusieurs raies 0-phonon (PLX1-PLX6) sont détectées ainsi que les transitions dues à une impureté de vanadium V^{4+} [106]. A droite, le tableau présente les différentes positions des raies 0-phonon du centre NV dans le polytype 4H.	44
Figure 26: D'après [10], calcul théorique de : E_a (énergie d'absorption), E_{ZPL} (énergie de raie zéro-phonon) et E_e (énergie d'émission) du centre (NV_{Si}) dans SiC-3C.	44
Figure 27: Trois échantillons SiC-3C/SiC-4H élaborés par la méthode de transport physique en phase vapeur (PVT). La face apparente dans cette figure correspond à la couche de SiC-3C.	48
Figure 28: Principaux mécanismes de recombinaisons observés en photoluminescence. Les flèches rouges représentent les recombinaisons radiatives. Les sphères noires représentent les électrons et les sphères grisées représentent les trous.	49
Figure 29: Dispositif expérimental du banc de photoluminescence.	52
Figure 30: Exemple de parcours d'un ion.	53
Figure 31: Répartition des défauts et des ions en fonction de la profondeur [109].	54
Figure 32: Tracé du profil des défauts lacunaires calculé par le logiciel SRIM [110] créé par implantation des ions H^+ à une énergie 300 keV dans SiC.	55
Figure 33: Tracé du profil des défauts lacunaires calculé par le logiciel SRIM [110] créé par implantation des ions He^+ à une énergie 500 keV dans SiC.	55
Figure 34: Tracé du profil des défauts lacunaires calculé par le logiciel SRIM [110] créé par implantation des ions Ar^+ à une énergie 500 keV dans SiC.	56
Figure 35: Principe de la collision entre une particule incidente de masse m et d'énergie E avec un atome de masse M.	57
Figure 36: Four résistif utilisé pour les recuits des échantillons de SiC implantés et irradiés.	58
Figure 37: Spectres de réflectivité (FTIR) des échantillons implantés par l' Ar^+ (E=500 keV) à différentes doses comparés à un échantillon témoin sans implantation et sans recuit. (a) avant recuit; (b) après un recuit à 1000 °C.	63
Figure 38: Spectres de PL enregistrés à température ambiante pour différentes températures de recuit isochrone (400-1200 °C) par rapport à l'échantillon de référence sans implantation	

et sans recuit. (a) échantillon implanté par Ar^+ à 10^{13} cm^{-2} . (b) échantillon implanté par H^+ à 10^{15} cm^{-2}	64
Figure 39: Spectres de PL enregistrés à température ambiante après implantation à différentes doses (10^{13} - 10^{16} cm^{-2}) par différents types d'ions et recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ par rapport à la référence sans implantation et sans recuit : (a) He^+ ($E=500 \text{ keV}$), (b) H^+ ($E=300 \text{ keV}$)..	65
Figure 40: Spectres de PL enregistrés à température ambiante après implantation par des protons ($E=300 \text{ keV}$) à différentes doses (10^{14} - 10^{17} cm^{-2}) et recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Le spectre en noir présente l'échantillon de référence (sans implantation et sans recuit).	66
Figure 41: Spectres de PL enregistrés à basse température ($T=15 \text{ K}$) des échantillons implantés par H^+ à une dose de 10^{16} cm^{-2} . En orange : sans recuit. En rouge : recuit à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. En vert : recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$. En bleu : recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Le spectre en noir présente l'échantillon de référence (sans implantation et sans recuit).	68
Figure 42: Spectres de PL obtenus sur SiC-3C enregistrés à basse température ($T=15 \text{ K}$) : En rouge, échantillon implanté par H^+ ($E=300 \text{ keV}$, dose 10^{16} cm^{-2}), recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. En bleu, échantillon implanté par He^+ ($E=500 \text{ keV}$, dose 10^{14} cm^{-2}), recuit à $800 \text{ }^\circ\text{C}$. En vert, échantillon implanté par Ar^+ ($E=500 \text{ keV}$, dose.....	69
Figure 43: Spectres de PL enregistrés à différentes températures T (entre 15 et 300 K) pour l'échantillon implanté par H^+ et recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$	70
Figure 44: Schématisation du modèle prenant en compte les états Bright defect et Dark defect.	71
Figure 45: Etude des caractéristiques spectrales (intensité (a), largeur à mi-hauteur (b)) des pics ($1,604 \text{ eV}$ et D_1) en fonction de la puissance d'excitation (en % de $P_{\text{max}} = 100 \text{ mW}$).	71
Figure 46: Spectres PL enregistrés à basse température (15 K) pour une implantation de $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ He}^+$ en fonction de la température de recuit isochrone. Le spectre noir présente l'échantillon de référence : sans irradiation et sans recuit.	72
Figure 47: Comparaison de la PL proche IR à basse température (15 K) pour différentes implantations ioniques.	73
Figure 48: Spectres de PL enregistrés à basse température (15 K) après implantation des protons à différentes doses (10^{14} - 10^{16} cm^{-2}) suivis de différentes températures de recuit (500 - $1000 \text{ }^\circ\text{C}$).....	75
Figure 49: Spectres de PL à température ambiante après irradiation aux électrons ($E=2 \text{ MeV}$), dose 10^{17} cm^{-2} : (a) spectre rouge : recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) spectre vert : recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$...	76
Figure 50: Spectres de photoluminescence enregistrés à basse température (15 K) : en bleu, échantillon implanté par les protons $E=300 \text{ keV}$, dose 10^{16} cm^{-2} et recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. En rouge, irradié aux électrons à 2 MeV , dose 10^{17} cm^{-2} et recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$	77
Figure 51: Spectres de PL enregistrés à basse température (15 K) : en bleu, échantillon implanté par les protons $E=300 \text{ keV}$, dose 10^{16} cm^{-2} et recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$. En rouge, irradié aux électrons à 2 MeV , dose 10^{17} cm^{-2} , recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$	77
Figure 52: Signaux RPE enregistrés à 100 K et à 300 K pour différents échantillons implantés par H^+ (300 keV), dose 10^{16} cm^{-2} : (a) Novasic 1 (dopé n, 10^{16} cm^{-3}) ² . (b) Novasic 3 (dopé n, 10^{19} cm^{-3}).....	79
Figure 53: Spectres RPE enregistrés à température ambiante. Echantillon Novasic 1 implanté par les protons ($E=300 \text{ keV}$) à une dose 10^{16} cm^{-2} avant et après recuit à différentes températures (500 , 750 et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$). La fréquence micro-ondes ν est de $9,875 \text{ GHz}$	80

Figure 54: Spectres RPE enregistrés à 100 K. Echantillon Novasic 1 implanté par les protons (E=300 keV) à une dose de 10^{16} cm ⁻² avant et après recuit à différentes températures (500, 750 et 1000 °C). La fréquence micro-ondes est $\nu = 9,875$ GHz.	81
Figure 55: Spectres RPE enregistrés à 100 K. Echantillons Novasic 1 implantés par les protons (E=300 keV) à une dose de 10^{16} cm ⁻² avant et après recuit à différentes températures (500, 750 et 1000 °C). L'orientation du champ magnétique est parallèle à l'axe du cristal (111), fréquence micro-ondes $\nu = 9,875$ GHz.	82
Figure 56: Spectres RPE enregistrés à 100 K sur l'échantillon irradié aux électrons (E= 2 MeV) à une dose de 10^{17} cm ⁻² et sans recuit.	83
Figure 57: Schématisation des différents types de défauts ponctuels détectés par les deux méthodes spectroscopiques (PL et RPE) employés au cours de cette étude.....	83
Figure 58: D'après [135], (a) Représentation schématique de la plate-forme de nano-piliers de diamant avec des centres NV distribués aléatoirement (illustrés avec des points rouges clairs). (b) Image MEB des nano-piliers de diamant. (c) Image de micro-photoluminescence des piliers. Les points intenses correspondent à des piliers contenant des émetteurs fortement couplés.	86
Figure 59: D'après [139], (a) Procédé de fabrication des micro-disques de SiC-3C. (b) Vue lointaine des lots de 10×10 micro-disques. (c) Le plus petit micro-disque fabriqué avec un diamètre de 1,1 μm sur un piédestal de 100 nm de large. (d) Réseau de micro-disques de 1,9 μm de diamètre sur des socles en Si de 900 nm de largeur.....	88
Figure 60: D'après [142], Intégration d'émetteurs à photon unique dans des micro-disques. (a) Image de microscopie confocale, sous une excitation de 1 mW à 633 nm, d'un réseau de micro-disques fabriqués par la technique de lithographie confocale. (b) Idem sur la région marquée par le rectangle blanc. Le signal de l'émetteur après soustraction du bruit de fond était de 460000 coups par seconde.....	88
Figure 61: D'après [143], (a) image MEB de deux micro-disque de SiC après gravure photo-électrochimique. Haut (1 μm de diamètre), bas (2 μm de diamètre). (b) émission d'un micro-disque (taille 2 μm) dans la gamme visible (~ 617 nm).....	89
Figure 62: D'après [92], Cavités 1D PCC et le mode de cavité. (a) Image MEB de la membrane 1D. (b) Superposition avec le profil du champ électrique par simulations FDTD. (c) Mode de cavité de facteur de qualité Q de 5300, couplé à la luminescence. L'ajustement lorentzien aux données mesurées est montré en vert.	90
Figure 63: Optimisation du mode cavité et amélioration des intensités des raies 0-phonon de centre V_{Si} à une excitation de 600 μW [92]. (a) Carte d'intensité montrant l'interaction du mode cavité avec les raies 0-phonon V_1' et V_1 en fonction de l'étape d'injection d'azote gazeux. Les trois lignes blanches pointillées correspondent aux coupes transversales montrées en b-d. (b) Spectre pris lorsque le mode de la cavité est loin de la résonance, montrant le mode de cavité et les deux raies 0-phonon. (c et d) Spectre pris lorsque la cavité est résonnante avec les raies V_1' et V_1 , respectivement. L'augmentation marquée d'intensité à la résonance peut être clairement vue. Comme indiqué, la ligne V_1' est améliorée ~ 75 fois, et la ligne V_1 est améliorée ~ 22 fois.	90
Figure 64: D'après [149], Image MEB de nano-piliers de SiC-4H.	91
Figure 65: D'après [138], (a) Images MEB d'un réseau de nano-piliers avec des diamètres variables. (b) Image MEB d'un pilier d'une hauteur de 800 nm et d'un diamètre de 600 nm.	92

Figure 66: D'après [138], (a) Image confocale d'intensité de PL d'un réseau de nano piliers. (b) Intensité de PL d'un seul centre V_{Si} en fonction de la puissance optique, saturant à 22000 coups par seconde.	92
Figure 67: Scan AFM sur un échantillon SiC-3C. (a) image optique. (b) Scan AFM sur une zone contenant un défaut. (c) profile du défaut observé dans (b).	93
Figure 68: Représentation des différentes étapes technologiques permettant de définir les motifs sur substrat SiC-4H ainsi qu'une image AFM du résultat obtenu.	94
Figure 69: Schéma descriptif de la sélectivité de gravure.	95
Figure 70: Sélectivité des masques utilisés pour graver le SiC-4H [150].	95
Figure 71: Images MEB (vue inclinée de 45°) de nano-piliers avec masque métallique : (a) et (d) Cu, (b) et (e) Ni, et (c) et (f) Al, (épaisseur initiale du masque = 370 nm) [148].	96
Figure 72: Schématisation des différentes étapes technologiques, dépôt du masque métallique et lift-off.	97
Figure 73: Images MEB de la surface d'un échantillon de SiC-4H après le procédé lift-off. .	97
Figure 74: Images MEB (vue inclinée de 45°) des piliers après 12 minutes de gravure. La hauteur des piliers est de l'ordre 4,5 μm et de diamètre de l'ordre de 800-850 nm.	100
Figure 75: Images MEB (vue inclinée de 45°) des piliers après 12 minutes de gravure. Les flèches bleues indiquent un reste de masque de Nickel. Les flèches rouges positionnent un motif en cuvette dû à la surgravure. Les flèches vertes signalent une couche d'aspect poreux entourant le haut des piliers.	101
Figure 76: Cartographie EDX pour un échantillon de SiC-4H.	102
Figure 77: Images MEB (vue inclinée de 45°) après 12 minutes de gravure. Après la gravure par ICP, puis après traitement par Nickel Etchants et par O_3	102
Figure 78: Hauteur des nano-piliers en fonction de temps de gravure.	103
Figure 79: Images MEB (vue inclinée de 45°) des piliers après 14 minutes de gravure. La hauteur des piliers est de l'ordre 4,75 μm et de diamètre de l'ordre de 700 nm.	104
Figure 80: Images MEB (vue inclinée de 45°) des piliers après 18 minutes de gravure. La hauteur des piliers est de l'ordre 5 μm et de diamètre de l'ordre de 700 nm.	104
Figure 81: Images MEB (vue inclinée de -45°) après traitement par Nickel Etchants et par O_3 . (a) échantillon B. (b) échantillon C.	105
Figure 82: Schéma présentant la profondeur de pénétration R_p des protons ($E=300$ keV) dans nos échantillons SiC-4H dans les deux zones (sans et avec piliers).	106
Figure 83: Figure de dispersion des modes guidés dans les nano-piliers représentés par l'indice de réfraction effectif (lié à la constante de propagation) en fonction de D/λ	107
Figure 84: (a) Géométrie retenue comme fenêtre de calcul pour les nano-piliers. (b) Idem pour le matériau massif.	108
Figure 85: Scan 10 μm x 10 μm en microscopie confocale à $T= 300$ K sur la surface de l'échantillon A excité par un laser continu d'une longueur d'onde $\lambda=532$ nm à une puissance de 400 μW . (a) zone sans piliers. (b) zone avec piliers.	110
Figure 86: Images confocales (5 μm x 5 μm) d'intensité de PL et spectres de PL enregistrés à température ambiante sur l'échantillon D excité par un laser continu $\lambda=532$ nm à une puissance de 315 μW . (a) Zoom sur trois piliers différents. (b) Spectres de PL à température ambiante de ces trois piliers.	110
Figure 87: Image confocale (100 μm x 100 μm) d'intensité de PL de l'échantillon D (implanté par les protons à une dose de 10^{16} cm^{-2}) excité par un laser continu $\lambda=750$ nm à une puissance de 41 mW.	111

- Figure 88: Image confocale d'intensité de PL et spectres de PL enregistrés à température ambiante de l'échantillon D (implanté par les protons à une dose de 10^{16} cm^{-2}) excité par un laser continu $\lambda=750 \text{ nm}$ à une puissance de 41 mW. (a) Scan $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ de nanopiliers. (b) Spectre de PL à température ambiante d'un des trois piliers. 112
- Figure 89: Image confocale d'intensité de PL enregistré à température ambiante de l'échantillon D (implanté par les protons à une dose de 10^{16} cm^{-2}) excité par un laser continu $\lambda=750 \text{ nm}$ à une puissance de 41 mW. (a) Scan $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ d'un réseau des nano-piliers en focalisant sur le pilier NP2. (b) Intensité maximale du signal de centre V_{Si} dans le pilier NP2 (en bleue) et dans la zone sans piliers (en orange). 113
- Figure 90: Mesure de durée de vie du centre V_{Si} . La ligne continue représente l'ajustement par la combinaison de deux exponentielles par rapport aux données expérimentales. 113
- Figure 91: Spectres de PL enregistrés à basse température (12 K) de l'échantillon D (excitation à 671 nm). Spectre en rouge : zone sans piliers. Spectre en bleu : zone avec piliers. Notons que l'ouverture de la fente du spectromètre est de 1 mm. 114
- Figure 92: Spectres de PL enregistrés à basse température (12 K) de l'échantillon D (excitation à 671 nm), dans une zone avec piliers. Variation d'ouverture de la fente f du spectromètre. Spectre en bleue : $f=1 \text{ mm}$. Spectre en violet : $f=0,2 \text{ mm}$ 115
- Figure 93: Spectres de PL enregistrés à basse température (12 K) de l'échantillon C (excitation à 671 nm). Spectre en rouge : zone sans piliers. Spectre en bleu : zone avec piliers. 116
- Figure 94: Spectre de PL à température ambiante de l'échantillon JM02 (dopé 10^{17} cm^{-3} par l'azote), implanté par H^+ (300 keV) à une dose de 10^{16} cm^{-2} et recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$. L'excitation laser est à 1064 nm. 122

Liste des tableaux

Tableau 1: Notations des polytypes de SiC les plus courants.	20
Tableau 2: Notation des défauts ponctuels élémentaires dans le SiC.	26
Tableau 3: Défauts ponctuels d'irradiation/implantation détectés après annihilation de positions dans les polytypes 3C et 6H (thèse de X. Kerbirou) [66].	31
Tableau 4: Récapitulatif des raies 0-phonon observées par [68] et [78] après irradiation aux électrons et aux protons.	32
Tableau 5: Différentes études pour générer la lacune de silicium dans le SiC-3C.	34
Tableau 6: Désignation des signaux de la lacune du silicium (V_{Si}) dans les polytypes hexagonaux 4H et 6H selon les deux méthodes PL et RPE.	40
Tableau 7: Désignation des signaux de la bilacune ($V_{Si}V_C$) dans les polytypes hexagonaux 4H et 6H selon les deux méthodes PL et RPE.	43
Tableau 8: Caractéristiques des plaques SiC-3C/Si utilisés.	47
Tableau 9: Caractéristiques des échantillons SiC-3C/Si-4H utilisés.	48
Tableau 10: Résultats expérimentaux obtenus pour les énergies seuils de déplacement dans les sous-réseaux Si et C dans les trois polytypes 3C, 4H et 6H. (CL : cathodoluminescence, MET : microscope électronique par transmission, PL : photoluminescence).	57
Tableau 11: Types d'ions utilisés pour l'implantation, énergies, doses, températures de recuits, profondeur de pénétration (R_p) dans la couche 3C et nombre de lacunes créées par ions.	62
Tableau 12: Calcul de la concentration moyenne de défauts crée entre la surface et R_p . Cases vertes : maximum du signal de PL. Cases rouges : échantillons amorphisés ou partiellement amorphisés. Case orange : baisse du signal de PL.	67
Tableau 13: Résultats de spectroscopie de PL obtenus sur SiC-3C : les différentes ZPL après irradiation et implantation : Colonne 1, H^+ (2 MeV). Colonne 2, C^+ (132 MeV), H^+ (12 MeV). Colonnes 3 et 4 (notre étude), H^+ (300 keV), He^+ et Ar^+ à 500 keV.	69
Tableau 14: Caractéristiques des échantillons implantés par H^+	78
Tableau 15: Caractéristiques des échantillons irradiés par e^-	79
Tableau 16: Les différents paramètres de la lithographie laser.	95
Tableau 17: Différents résultats obtenus pour la gravure par plasma du SiC.	98
Tableau 18: Paramètres de gravure du SiC-4H par ICP.	100
Tableau 19: Conditions d'implantation par les protons H^+ à une énergie de 300 keV et recuit des échantillons de SiC-4H.	106
Tableau 20: Valeurs du rapport d'intensité collecté R pour les différents défauts dans le cas d'un dipôle orienté perpendiculairement à l'axe du pilier (R_{\perp}) et parallèlement à l'axe du pilier ($R_{//}$).	109

Introduction Générale

L'étape de miniaturisation des dispositifs en nanotechnologie est l'introduction et l'étude d'un unique dopant ou défaut dans un matériau semi-conducteur en particulier pour des applications en photonique et spintronique. Le nom de « solotronic » a été récemment donné à ce champ d'investigation [1]. De grands progrès ont été réalisés au cours des dernières décennies dans le domaine de l'électronique de spin quantique en utilisant notamment des défauts uniques dans les semi-conducteurs à large bande interdite. A ce jour, le système le plus étudié est le défaut appelé N-V pour Nitrogen Vacancy (un azote en substitutionnel premier voisin d'une lacune en carbone) dans le diamant. Il a été montré que les états de spin des niveaux confinés de ce défaut peuvent être manipulés par l'usage de micro-ondes ou de transitions optiques [2]. Récemment (depuis 2012) quelques équipes à travers le monde se sont tournées vers le carbure de silicium (SiC) qui a été identifié comme un matériau hôte prometteur [3] pour les applications en solotronique. En effet, ce matériau présente, sous certaines conditions d'irradiation, des défauts similaires au centre N-V du diamant tout en ayant l'avantage d'une bien plus grande maturité technologique (substrats 100 mm à 150 mm de différents dopages disponibles commercialement ainsi que des poudres de micro et nano-cristaux). Par exemple, la réalisation d'une source à un photon à base de SiC a été démontrée en 2014 [4] et une LED dont l'émission provient d'un défaut intrinsèque du SiC a été réalisée en 2013 [5]. En terme d'intensité d'émission, certains défauts ponctuels de SiC sont prédits plus intenses que ceux du diamant [4], [6]. Ils représentent, à ce titre, les émetteurs de photon unique ultimes pour des opérations à température ambiante. De plus, l'état de spin des centres colorés est aussi stable dans SiC que dans le diamant [7], [8]. Ainsi, ces défauts représentent d'excellents candidats pour un contrôle optique des états de spin ou réciproquement pour un contrôle magnétique de l'émission [9]. L'ensemble des travaux sur la « solotronique » à base de SiC ont été réalisés à partir des substrats disponibles commercialement, c'est-à-dire les polytypes hexagonaux (4H et 6H). Toutefois, le polytype cubique (3C) est beaucoup moins étudié du point de vue des défauts ponctuels. Il présente toutefois des avantages vis-à-vis des polytypes hexagonaux :

- 1) L'intégration en épitaxie sur substrat Si ;
- 2) La possibilité de générer des défauts émettant dans la gamme télécom (la raie zéro phonon du défaut NV_{Si^-} émet à $1,4 \mu m$ [10]). Récemment, G. D. Cheng et al. [11] ont détecté un spectre de photoluminescence (PL) associé au centre NV dans le SiC-3C avec une énergie d'émission de 0,89 eV. Un résultat similaire, encore non publié, a été présenté par H. J. Von Bardeleben à la conférence ICPS à Montpellier en Août 2018.
- 3) La possibilité de fabriquer par gravure du substrat Si des dispositifs photoniques (membranes, micro disques).

Même s'il n'y a pas beaucoup de résultats publiés sur le SiC-3C, ils sont prometteurs pour l'application ciblée :

- 1) L'émission de photons uniques a été observée pour les nano-poudres de SiC-3C [12].
- 2) L'amélioration de la photoluminescence du centre ($V_{Si}V_C$) a été démontrée par intégration dans une cavité photonique [13].
- 3) Le centre NV_{Si} a été observé par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) [14] et par photoluminescence [11].

Compte tenu des raisons citées précédemment, cette thèse vise deux grands objectifs. Le premier est d'étudier les conditions optimales d'irradiation et de recuit post-irradiation pour la formation de défauts ponctuels dans le SiC-3C et l'analyse de leurs propriétés de photoluminescence et de spin. Deux techniques de caractérisation ont été employées pour atteindre ce but : la PL et la RPE.

D'un point de vue, plus applicatif, pour la réalisation future de sources de photons à base de SiC, le deuxième objectif de ce travail, consiste à améliorer l'efficacité de collection du signal de PL des défauts ponctuels. Dans ce but nous avons développé un processus technologique de fabrication de nano-piliers par gravure plasma.

Cette thèse est composée de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous commençons par une description des principales propriétés physiques et des méthodes d'élaboration du SiC. En particulier, les propriétés qui font du SiC un candidat prometteur pour les applications « Qubits » sont exposées. Puis, nous présentons d'une manière générale les différents types de défauts dans SiC, en nous focalisant sur les défauts ponctuels. Nous dressons le bilan des résultats de la littérature sur ces défauts, en insistant plus particulièrement sur les défauts prometteurs pour les applications d'émission de photons uniques et de manipulation de spin (la lacune de Si (V_{Si}), la bilacune Si et C ($V_{Si}V_C$) et la lacune de Si associée à un atome d'azote (NV)). L'accent est mis sur les techniques de caractérisation que nous avons utilisées : la PL et la RPE.

Le second chapitre sera consacré à la description des échantillons et des principales méthodes de spectroscopie optiques utilisées au cours de notre étude (PL et RPE). Nous ferons aussi un rappel concis sur les interactions des particules chargées, ainsi que l'interaction des électrons avec le matériau. Puis nous présentons les différentes implantations/irradiations faites au cours de cette thèse avec la détermination de la profondeur de pénétration (R_p) des ions et des électrons dans SiC. Enfin, nous présentons le four utilisé pour les recuits post implantation/irradiation des échantillons.

Dans le troisième chapitre, nous présentons une étude des conditions optimales d'implantation ionique ou d'irradiation électronique et de recuit pour la création de centres colorés luminescents dans le SiC-3C dans les gammes spectrales visible et infra-rouge. Nous identifions pour différents ions, les doses optimales pour une émission intense de ces centres dans le visible. Puis, nous identifions les centres dans l'infrarouge dans le cas d'implantation par les protons. Ensuite, nous comparons les résultats obtenus par des irradiations aux électrons

à ceux obtenus avec les protons. Finalement, nous complétons les résultats obtenus par PL par une étude RPE menée en collaboration avec le Professeur Victor Bratus de l'Académie des Sciences de Kiev en Ukraine.

L'intensité de PL détectée n'étant pas nécessairement suffisante pour des applications de sources de photons, le quatrième et dernier chapitre est dédié au développement d'un procédé technologique pour améliorer l'efficacité de collection. Nous présentons d'abord une étude bibliographique sur les différents progrès technologiques en micro et nano fabrication pour la photonique de SiC. Puis, nous détaillons une étude de développement technologique qui consiste en la fabrication de nano-piliers en SiC en expliquant les différentes étapes technologiques réalisées. Enfin, nous présentons les différents résultats théoriques et expérimentaux obtenus pour montrer les avantages de la fabrication des nano-piliers sur l'efficacité de la collection de PL des défauts ponctuels.

Nous terminons le manuscrit par un résumé des principales conclusions et un exposé des perspectives dégagées par ce travail.

Chapitre 1 Etude bibliographique

1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre nous allons présenter le matériau carbure de silicium (SiC) de façon générale en décrivant ses propriétés physiques et les méthodes d'élaboration. Nous détaillons par la suite les critères qui font du SiC un matériau de choix pour la réalisation de qubit. Ceci nous amènera à la seconde partie de ce premier chapitre, qui présente les caractéristiques des principaux défauts ponctuels étudiés dans le SiC.

1.2 Généralité sur SiC

1.2.1 Histoire

Le SiC combine deux éléments du quatrième groupe du tableau de Mendeleïev : le silicium ^{14}Si et le carbone ^{6}C . Il a été découvert en 1824 par Jöns Jacob Berzelius [15] après une réaction entre le carbone et la silice lors d'une tentative de synthèse du diamant à haute température.

A la fin du 19^{ème} siècle, la première méthode pour procéder à la synthèse industrielle du SiC a été développée et brevetée par le chimiste américain Edward Acheson [16]. Cette méthode est appelée « Acheson process », la Figure 1 présente le SiC obtenu par cette méthode.

Depuis l'année 1890, le SiC est commercialisé sous le nom de Carborundum correspondant à la compagnie qui l'avait fondé. La première observation du SiC naturel [17] a été réalisée en 1905 par le chimiste français Henri Moissan qui a découvert de petits cristaux de SiC dans la météorite Canyon Diablo en Arizona (ouest des Etats-Unis). Ce minéral a été nommé « Moissanite » en son honneur.



Figure 1: Carbure de silicium (principalement SiC-6H) obtenue par la méthode de Acheson.

1.2.2 Structure cristalline

La cellule élémentaire d'un cristal de SiC se présente sous la forme d'un tétraèdre (Figure 2) formé par un atome de carbone, au centre, lié par des liaisons covalentes à quatre atomes de silicium (ou inversement).

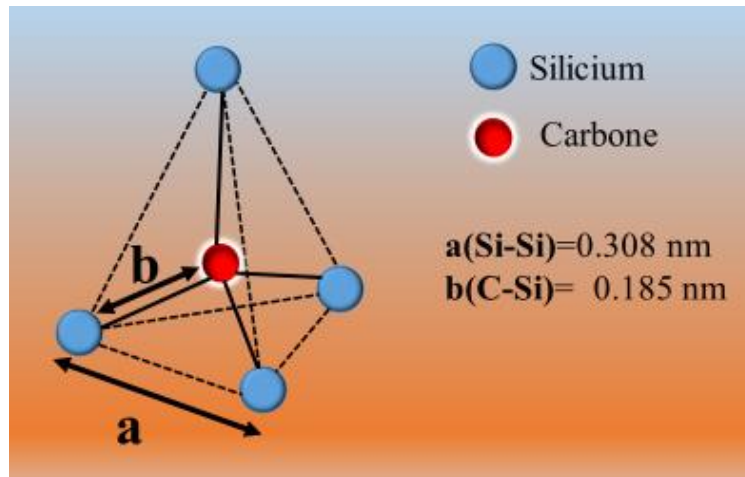


Figure 2: Présentation de la cellule de base du SiC.

Le SiC peut exister selon plusieurs structures cristallographiques appelées «polytypes». En 1912, Braumhaer [18] fut le premier à les identifier. Chaque polytype peut être présenté comme une séquence d'empilement de couches Si-C. C'est cette séquence qui peut être modifiée. La Figure 3 représente les différentes possibilités d'empilement des bicouches. A ce jour près de 250 polytypes [19] sont répertoriés. Les trois principales géométries sont : cubique (C) composé par un seul polytype de structure zinc blende appelé β -SiC, hexagonale (H) et rhomboédrique (R) regroupées sous le nom générique de α -SiC.

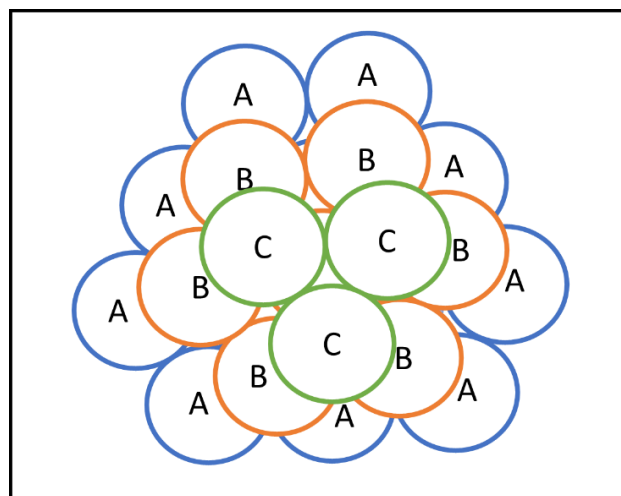


Figure 3: Séquences d'empilement des bicouches Si-C. A, B et C représentent les positions possibles des bicouches.

Il existe plusieurs notations pour définir les différentes structures cristallographiques du carbure de silicium (Tableau 1) :

1. La notation de Ramsdell [20] :

Chaque structure cristallographique ou polytype est notée par « NX », N étant le nombre de bicouches de la période, et X (C, H ou R) étant les structures cristallographiques (C : cubique, H : hexagonale et R : rhomboédrique).

2. La notation de Jagodzinski [21] :

Elle caractérise la séquence d'empilement par l'environnement hexagonal (h) ou cubique (k) des atomes.

Notation de Ramsdell	Structure	Séquence d'empilement	Notation de Jagodzinski	Nombre de sites Si (ou C) non équivalents
3C	Cubique	ABC...	k	1
4H	Hexagonale	ABAC...	hk	2
6H	Hexagonale	ABCACB...	hkk	3
15R	Rhomboédrique	ABCBACABACBCACB...	hkkhk	5

Tableau 1: Notations des polytypes de SiC les plus courants.

La Figure 4 ne montre qu'un seul site cubique k pour le SiC-3C, par contre le SiC-4H possède deux sites inéquivalents, un hexagonal h et un cubique k. Le SiC-6H comporte trois sites différentes : un hexagonal h et deux autres cubiques (k₁, k₂).

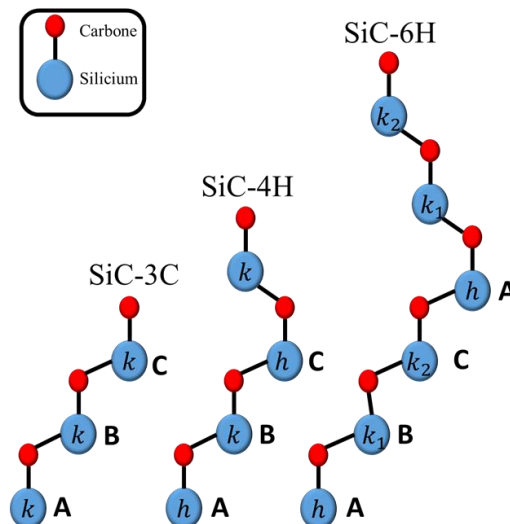


Figure 4: Les différents sites cubiques et hexagonaux selon la notation de Jagodzinski dans les trois polytypes les plus courants de SiC : 3C, 4 H et 6 H.

Pour observer clairement les trois différentes positions d'empilement A, B et C nous pouvons représenter le plan $(11\bar{2}0)$ perpendiculaire au plan des bicouches (Figure 5). Ceci permet de bien représenter les séquences d'empilement des polytypes.

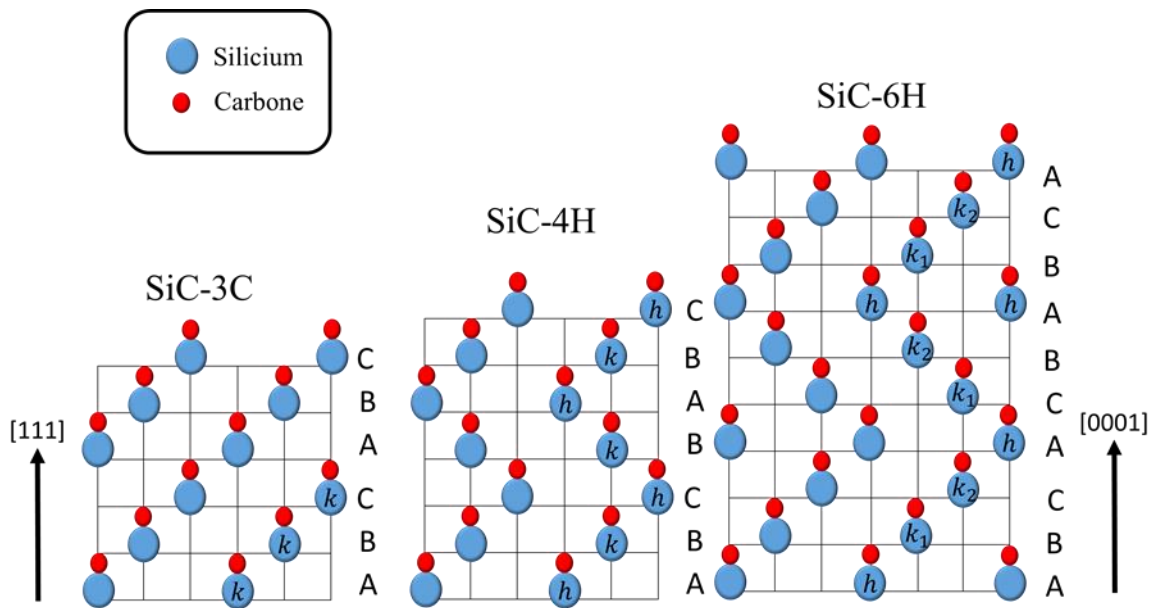


Figure 5: Représentation dans le plan $(11\bar{2}0)$ du motif de base des polytypes les plus courants de SiC : 3C, 4H et 6H.

L'existence de ces différents sites induit des niveaux énergétiques différents pour les défauts ponctuels dans SiC qui sont une richesse de ce matériau comme nous le verrons dans la suite.

1.2.3 Quelques propriétés physiques

Le carbure de silicium est un semi-conducteur de bande interdite (gap) indirect. Ce matériau fait partie des semi-conducteurs à grand gap.

Son gap dépend du polytype. On a ainsi à température ambiante :

- 2,3 eV pour le SiC-3C ;
- 3,26 eV pour le SiC-4H ;
- 3,3 pour le SiC-2H ;
- entre 2,3-3,3 eV pour les autres polytypes.

Grâce aux différentes propriétés physiques telles qu'un fort champ électrique de claquage, une importante conductivité thermique et une bonne stabilité thermique, les domaines d'applications du carbure de silicium sont multiples : l'électronique de puissance, l'électronique à haute température et les hyperfréquences ainsi que dans le domaine des capteurs et microsystèmes en environnement sévère. Enfin, le carbure de silicium est utilisé en joaillerie [22] vu qu'il est brillant et transparent comme le diamant quand il est très pur (semi-isolant).

Ces diverses applications nous montrent que le carbure de silicium est un matériau important pour les micro-nano technologies.

De plus c'est un matériau d'une grande maturité du point de vue de la croissance en comparaison aux autres matériaux à grand gap (GaN, ZnO, Diamant) puisque des substrats allant jusqu'à 150 mm de diamètre sont disponibles commercialement. Dans le prochain paragraphe, nous présentons les différentes méthodes de croissance du SiC.

1.3 Procédés d'élaboration

1.3.1 SiC massif monocristallin

1.3.1.1 Méthode de Lely

Cette méthode de production de SiC a été proposée par Lely en 1950 [23]. Il s'agit de mettre une poudre de SiC polycristalline entourant un tube de graphite poreux (Figure 6) dans un réacteur en graphite. Le réacteur est chauffé à 2500 °C sous atmosphère d'argon. Un mélange de vapeurs principalement de Si, SiC₂ et Si₂C a lieu, puis, une diffusion de ces vapeurs vers la zone froide des parois du réacteur où se produit une condensation pour former spontanément des cristaux de SiC. Par contre, plusieurs inconvénients majeurs limitent fortement la gamme d'applications tels que :

- la petite taille des cristaux obtenus ;
- la difficulté de contrôle du dopage résiduel ;
- l'apparition de plusieurs variétés allotropiques (3C, 4H et 15 R).

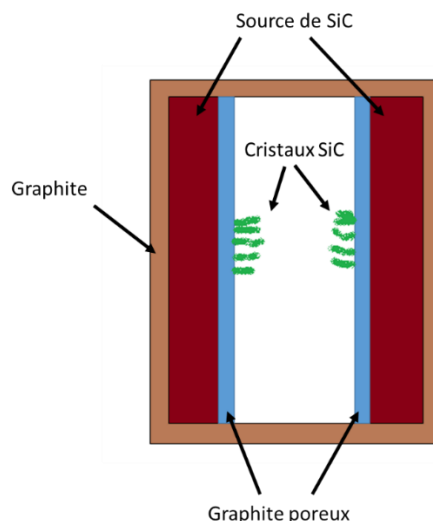


Figure 6: Chambre de croissance de SiC (Méthode de Lely).

1.3.1.2 Méthode de Lely modifiée

En 1978, YV. M. Tairov et V. F. Tsvetkov ont proposé une nouvelle méthode de croissance de SiC par sublimation (Figure 7). Cette méthode est appelée méthode de Lely modifiée [24], [25]. Il s'agit de mettre un germe monocristallin dans la chambre de croissance ce qui empêche les vapeurs de se condenser de façon aléatoire et entraîne leur condensation sur le germe plus froid. Ce dernier contrôle l'orientation préférentielle lors de la nucléation.

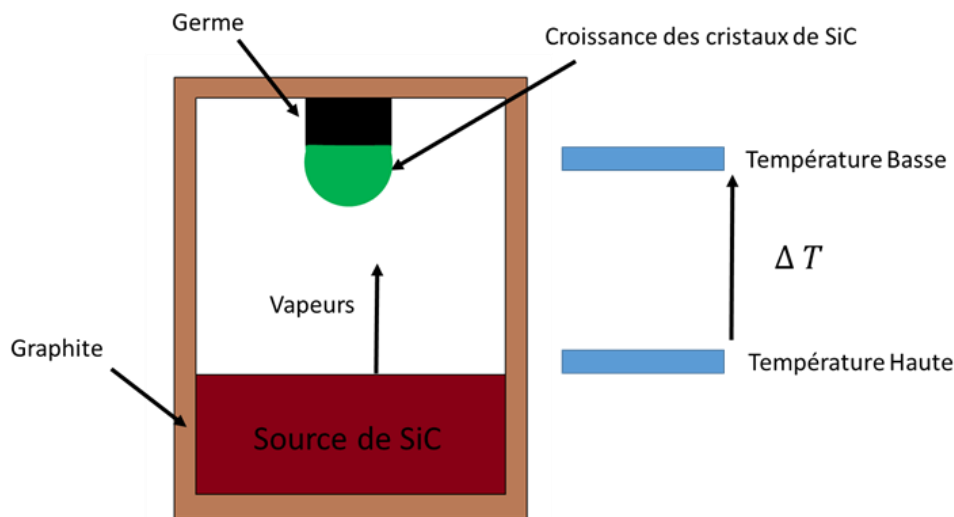


Figure 7: Chambre de croissance de cristaux SiC par sublimation (Méthode de Lely modifiée).

La société CREE [26] qui est le leader mondial dans le domaine d'élaboration du SiC massif ainsi que plusieurs équipes à travers le monde ont étudié l'optimisation de cette méthode, principalement à Linköping en Suède [27], [28], à Tokyo (Japon) [29], à Erlangen (Allemagne) [30], [31] et à Grenoble en France [32]. A partir de cette méthode de croissance, la société CREE affiche actuellement des avancées technologiques importantes avec des substrats allant jusqu'à 150 mm de diamètre avec une bonne qualité cristalline pour les polytypes hexagonaux 4H et 6H.

1.3.2 Méthode de transport physique en phase vapeur (PVT)

Suivant le même principe que la méthode de Lely modifiée, on peut disposer par la méthode de transport physique en phase vapeur (PVT) de couches de SiC-3C d'épaisseur de l'ordre du mm sur un échantillon massif (1 cm x 1 cm) de SiC-4H [33], [34] ou de SiC-6H [35]. L'avantage de choisir l'un de deux polytype hexagonaux (4H et 6H) comme substrat pour la croissance d'une couche de SiC-3C est la valeur du désaccord de paramètre de maille entre le SiC-3C et le SiC-4H ou 6H ($\sim 0,08\%$ pour SiC-3C/SiC-4H [36]) en comparant avec le désaccord de maille du SiC-3C avec un substrat de silicium (Si) ($\sim 20\%$ pour SiC-3C/Si). Cela permet d'éviter la présence des dislocations entre les deux couches SiC-3C et SiC-4H ou 6H pendant

la croissance. La très forte vitesse de croissance de ce procédé (de l'ordre de 100 $\mu\text{m/h}$) permet d'obtenir des petits cristaux de SiC-3C de près de 1 mm d'épaisseur.

1.4 Epitaxies d'une couche de SiC sur un substrat Si

Il existe plusieurs techniques pour l'épitaxie du SiC telles que : l'épitaxie par jet moléculaires (MBE) et l'épitaxie en phase vapeur (CVD : chemical vapor deposition). Cette partie se concentre sur l'épitaxie par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui est la plus utilisée actuellement pour l'élaboration de SiC-3C sur Si. Une grande partie de nos échantillons de SiC-3C a été réalisée par ce procédé et provient de la société NOVASIC [37] qui est depuis 2001 en activité commune avec le laboratoire CHREA à Valbonne en France [38].

1.4.1 Epitaxie par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La Figure 8 présente la chambre de croissance de SiC par CVD. Le principe de cette méthode est de décomposer un mélange gazeux dans une chambre à haute température (1300-1350 $^{\circ}\text{C}$). Pour le SiC, le mélange le plus utilisé est le silane (SiH_4) et le propane (C_3H_8) qui sont dilués dans le gaz porteur Ar ou H_2 . Ces deux gaz sont décomposés et réagissent avec la surface d'un substrat de silicium chauffé dans la chambre. En se basant sur cette méthode, on peut obtenir une couche de haute pureté avec une vitesse de croissance assez faible ($\sim 5 \mu\text{m/h}$ [39], [40]). L'avantage principal de la CVD pendant la croissance est le bon contrôle de dopage en site de type n (principalement avec l'azote [41] ou le phosphore) ou type p (avec de l'aluminium ou le bore).

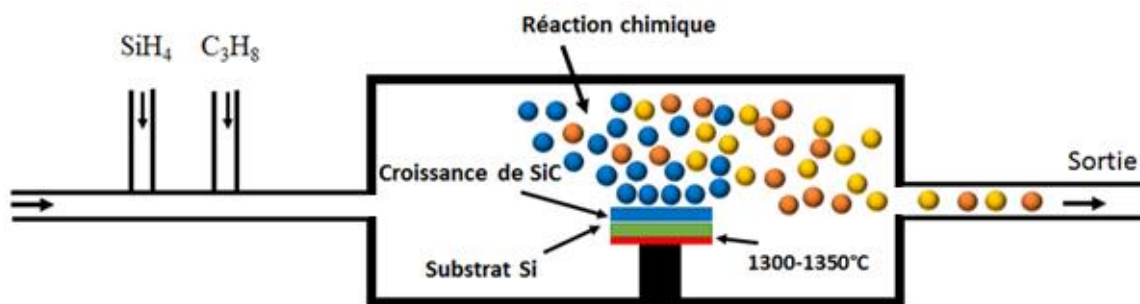


Figure 8: Principe de la croissance par CVD.

1.4.2 Avantages et inconvénient de l'intégration de SiC-3C sur Si

Pendant l'épitaxie de la couche de SiC-3C sur le substrat de Si, deux problèmes surgissent : le premier est le désaccord du paramètre de maille entre le SiC et le substrat de silicium Si de l'ordre de 20%, ce qui provoque des dislocations dans la couche épitaxiée et le substrat. Le deuxième problème est la différence de coefficient d'expansion thermique des deux matériaux

de l'ordre de 8% ce qui induit des contraintes sur l'interface lors du refroidissement. Ces contraintes induisent une forte détérioration de la qualité cristalline de la couche de SiC.

Malgré ces deux inconvénients, la couche de SiC-3C présente l'avantage de pouvoir être intégrée en épitaxie sur substrat Si peut être utilisée dans plusieurs champs d'application dans lesquels le matériau s'avère particulièrement prometteur :

- La maîtrise du SiC-3C est un atout pour le développement des capteurs et microsystemes, en raison de l'opérabilité du SiC dans des environnements sévères (hautes températures, milieux corrosifs notamment).
- Les couches minces ou nanostructures de SiC en phase cubique (3C), possédant des défauts ponctuels contrôlés, apparaissent comme des matériaux fonctionnels très prometteurs pour des applications en information quantique (émetteurs de photons uniques, qubit). En effet, l'intégration sur Si permet d'utiliser des procédés compatibles avec les standards de la microélectronique (réalisation de membranes ou de cristaux photonique par exemple).

Dans la suite, nous présentons donc les différents types de défauts ponctuels dans le SiC-3C ainsi que dans les polytypes 4H et 6H. Nous répertorions les différentes méthodes pour générer ces défauts (irradiations, implantation et recuits).

1.5 Défauts dans SiC

1.5.1 Généralités

Selon le procédé de croissance et le traitement subi, un matériau peut présenter différents types de défauts. Ces défauts peuvent être répartis en deux catégories : les défauts ponctuels et les défauts étendus.

1. Les défauts ponctuels :

Les défauts ponctuels se décomposent en deux familles : des défauts intrinsèques qui se forment à partir des atomes dans le motif cristallin et des défauts extrinsèques formés à partir d'un atome étranger (ex : impuretés d'azote du SiC).

Les principaux types de ces défauts sont :

- Les lacunes : un vide laissé dans la structure sur un site qui est normalement occupé par un atome ;
- Les atomes interstitiels : des atomes en surnombre dans une structure ;
- Les antisites : changement de place entre deux atomes différents dans la structure ;
- Les paires de Frenkel : une lacune à proximité d'un interstitiel ;

- Les impuretés substitutionnelles : dans le cas où un atome occupe un site normalement occupé par un atome de nature chimique différente.

2. Les défauts étendus :

- Les défauts 1D : Les défauts unidimensionnels sont principalement des dislocations.
- Les défauts 2D : les plus courants dans SiC sont les fautes d'empilements. Ces défauts sont formés suite à un changement de l'ordre d'empilement des couches du cristal.
- Les défauts volumiques 3D : ces défauts peuvent être formés par des clusters d'impuretés, des précipités (inclusion d'une phase cristalline au sein d'une autre), mais également par des vides (groupement de lacunes).

Au cours de ce travail notre intérêt sera focalisé sur les défauts ponctuels dans le SiC.

1.5.2 Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels ajoutent des niveaux supplémentaires d'ionisation dans la bande interdite du matériau qui peuvent modifier les propriétés optiques et électroniques. Nous présentons dans le Tableau 2 les différentes désignations des défauts ponctuels élémentaires dans le SiC avec leur notation.

Désignation	Notation
V_{Si}, V_C	Lacune : silicium ou carbone
C_{Si}	Antisite carbone
Si_C	Antisite silicium

Tableau 2: Notation des défauts ponctuels élémentaires dans le SiC.

De plus, des combinaisons de ces défauts sont souvent possibles pour créer d'autres types de défauts plus complexes comme les bilacunes (V_{Si})₂ et quadri lacunes (V_{Si})₄, la lacune de carbone + antisite carbone ($V_C C_{Si}$), la bilacune formée par une lacune de Si et une lacune de C ($V_{Si} V_C$), le centre NV (un azote N en substitutionnel premier voisin d'une lacune en carbone ou silicium). Il existe aussi de nombreuses impuretés métalliques susceptibles d'être présentes dans le matériau SiC, en particulier le vanadium, le tungstène, le chrome et le titane.

Ces défauts sont obtenus :

- Pendant la croissance des couches : appelées défauts natifs ;
- Par irradiation des électrons ou des neutrons ;
- Par implantation par des ions (H^+ , He^+ , Ar^+ , C^+ ...).

Le recuit à des conséquences multiples sur les défauts :

- Possibilité de guérir des défauts : recombinaison des paires des Frenkel ;
- Possibilité de faire migrer des défauts ;
- Possibilité de combiner des défauts entre eux pour en faire apparaître de nouveaux.

Si ces défauts sont néfastes pour les applications en électronique en particulier (piégeage de porteurs), ils peuvent cependant être très intéressants pour l'émission de lumière et pour le contrôle optique de leurs propriétés de spin. Par la suite, nous détaillerons donc les critères qui font du SiC, et de ses défauts un matériau prometteur pour les applications en information quantique (Qubit).

1.5.3 SiC pour les technologies quantiques

La recherche de nouveaux systèmes adaptés aux applications dans les technologies quantiques, la métrologie, l'informatique et la communication quantique, dépend de l'identification de systèmes à deux niveaux connus sous le nom de bit quantique ou « Qubit ». Un candidat qubit prometteur doit remplir l'ensemble des critères proposé par DiVincenzo [42] :

- Intégrabilité avec des paramètres physiques bien connus et reproductibles.
- Initialisation : Il doit exister un moyen permettant de mettre le qubit dans un état initial défini.
- Temps de décohérence long : Le temps, au bout duquel les qubits commencent à se déphaser doit être suffisamment long.
- Possibilité de réaliser un ensemble de portes logiques quantiques permettant d'effectuer des opérations sur les états des qubits.
- Mesure : Il doit y avoir une possibilité de lire le(s) état(s) après l'application des portes quantiques.

Les défauts ponctuels correspondant à des niveaux profonds dans les semi-conducteurs à grand gap sont particulièrement intéressants. En effet, ces défauts confinent les électrons liés à une région extrêmement localisée de l'ordre de la constante de réseau du cristal et montrent un comportement similaire à un atome ou une molécule piégée dans un site particulier d'un cristal. Ces électrons hautement localisés sont isolés des bandes de conduction et de valence du matériau hôte et protégés de l'interaction avec les atomes voisins. Ceci représente une condition nécessaire pour éviter la décohérence des états quantiques. Pour l'application en informatique quantique, les défauts doivent satisfaire un certain nombre de critères. En particulier, ils doivent avoir :

- Un état lié qui peut être utilisé comme qubit. Cet état doit être paramagnétique et de longue durée de vie, et un levée de dégénérescence doit exister entre au moins deux des sous-niveaux de spin de l'état ;
- Un cycle de pompage optique qui polarise l'état du qubit, par exemple via une transition optique de l'état fondamental à un état excité suivie d'un chemin de recombinaison sélectif en spin comprenant une ou plusieurs transitions non radiatives entre états de multiplicité de spin différentes ;
- Une luminescence de l'état de qubit qui varie par sous-niveau de qubit d'une manière différentiable, que ce soit par intensité, longueur d'onde, ou autre propriété ;
- Des transitions optiques qui n'introduisent pas d'interférences provenant des états électroniques du matériau hôte. Toutes les transitions optiques utilisées pour préparer et mesurer l'état qubit doivent avoir une énergie inférieure à l'énergie requise pour transférer un électron dans (hors) du centre des états électroniques de (vers) l'hôte ;
- Des états liés qui sont séparés les uns des autres par des énergies suffisamment grandes pour éviter l'excitation thermique entre eux. Si la différence d'énergie entre deux états liés est trop faible, les excitations thermiques peuvent coupler les états et détruire les informations de spin.

Au cours de la dernière décennie, le centre NV dans le diamant est devenu le principal candidat pour la réalisation de qubits à l'état solide, individuellement adressables pour les applications quantiques [43]–[46]. Ce centre NV a montré des propriétés magnéto-optiques exceptionnelles qui ont donné lieu à de très nombreuses publications [47]–[51]. Les propriétés exceptionnelles du centre NV dans le diamant ont motivé une recherche concentrée sur des défauts dans d'autres matériaux semi-conducteurs qui pourraient être utilisés comme qubits. En effet, une grande variété de défauts dans d'autres semi-conducteurs, parmi lesquels le carbure de silicium (SiC), le nitrure de gallium (GaN) et l'oxyde de zinc (ZnO) présentent des propriétés similaires. En particulier, le SiC a été identifié comme un matériau intéressant hébergeant une grande variété de tels défauts [52] ou des impuretés métalliques [53], [54]. Il est donc considéré comme un très bon matériau hôte pour des défauts ponctuels car il répond à une série de critères [55] :

- la technologie de production de SiC est déjà établie dans l'industrie et les substrats sont produits à grande échelle ;
- la variété de polytypes de SiC où différentes configurations d'empilement atomique forment la structure cristalline. Cela entraîne de nombreuses symétries de ces configurations menant à une grande variété de défauts, mais aussi de largeur de la bande interdite et autres propriétés physiques ;

- le SiC peut être facilement dopé de type n ou p, ce qui permet par une ingénierie du niveau de Fermi d'induire l'état de charge désiré des défauts ;
- les polytypes 3C et 4H couvrent un domaine optique très large en raison de leurs bandes interdites allant de 2,3 eV (3C) à 3,2 eV (4H). Cela permet la manipulation optique des spins des défauts dans différentes plages spectrales, du proche UV au proche IR ;
- le SiC s'avère également être un matériau piézoélectrique (contrairement au diamant) ce qui permet d'envisager le couplage de spins avec des résonateurs mécaniques [56] ;
- le couplage spin-orbite faible permet de réduire les rotations de spin dans les états liés aux défauts et d'augmenter le temps de relaxation de spin ;
- la nature binaire du cristal de SiC implique, la coexistence de deux systèmes de spin nucléaire, ^{13}C (1,07%) et ^{29}Si (4,67%) qui peut conduire à un effet intéressant de suppression de transitions flip-flop des spins nucléaires fortement couplés et proches les uns des autres [57]. Ceci est le principal concept qui définit les longs temps de cohérence.

L'exploitation des propriétés des défauts dans le SiC dans le domaine de la spintronique a été proposée par A. Gali et al. en 2010 [58]. Des expériences récentes ont démontré que certains défauts dans le SiC comme la lacune de silicium V_{Si} et la bilacune silicium-carbone $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$, présentent des états de spin optiquement adressables avec de longs temps de cohérence [7], [59], [60].

Dans le prochain paragraphe, nous présentons une revue sur les différents défauts ponctuels dans les trois polytypes les plus courants de SiC, en nous focalisant sur les défauts les plus étudiés actuellement : la lacune de silicium (V_{Si}), la bilacune ($V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$) et le centre NV.

1.6 Revue des défauts ponctuels dans SiC

1.6.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons les différentes études portant sur les défauts ponctuels dans le polytype cubique de SiC. Nous citons les différentes raies 0-phonon observées par PL. Ensuite, nous nous focalisons sur les défauts les plus étudiés actuellement dans ce polytype, la lacune de silicium (V_{Si}) et la bilacune ($V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$). Nous présentons les différentes études pour générer ces deux défauts et les détecter par PL et RPE. Avant de détailler ces différentes études utilisant ces deux méthodes, il est intéressant de mentionner qu'il y a d'autres techniques complémentaires de caractérisation des défauts ponctuels comme la technique de spectroscopie d'annihilation des positons (SAP).

1.6.2 Caractérisation par SAP des défauts ponctuels dans SiC

La SAP est une technique non destructive qui est sensible de manière spécifique aux défauts lacunaires et certains défauts générés par irradiation. Cette technique permet de déterminer les différentes propriétés de ces défauts : nature du défaut (lacune, bilacune, trilacune...) sa charge et son environnement chimique. Les positons ne sont attirés que par les pièges neutres ou chargés négativement, les défauts chargés positivement ne sont pas détectés par cette technique (sauf sous illumination). Notons que la plupart des matériaux caractérisés par cette technique sont plus souvent dopés d'impuretés donatrices. Dans le cas du SiC, les différents résultats ont été obtenus principalement sur les deux polytypes 3C et 6H après irradiation aux électrons ou après implantation par des ions (H^+ et C^+). Après irradiation aux électrons à 2 et 20 MeV de SiC-6H type n, Dannefaer et al. [61] ont détecté deux types de défauts dans leur état neutre, la lacune de carbone et un autre défaut plus gros dans lequel la lacune de silicium serait impliquée. Par contre, après irradiation dans les mêmes conditions d'un monocristal de SiC-6H de type p, les positons ne détectent pas de défauts lacunaires. D'après Kawasuso et al. [62], la lacune de silicium est le seul défaut détecté dans le SiC-6H irradié aux électrons à une énergie de 3 MeV. Une étude menée par Barthe et al. [63] en temps de vie de positon porte sur la nature des défauts lacunaires générés en fonction de l'énergie d'irradiations aux électrons. Deux types de défauts lacunaires ont été détectés à une faible énergie d'électrons (350 et 800 keV). La lacune de silicium dans son état de charge 3^- est détectée à basse température tandis qu'à 300 K un défaut neutre, de taille plus importante, piège les positons. Après irradiation à 2 MeV, la population des défauts est différente, et le temps de vie mesuré à température ambiante est celui de la bilacune $V_{Si}V_C$, qui semble être le défaut majoritaire. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Henry et al [64] qui ont implanté des monocristaux de SiC-6H (type n et p) par des protons de 12 MeV. Les mesures de temps de vie dans les cristaux de type n montrent une compétition entre le piégeage dans des lacunes de silicium négatives à basse température et dans des bilacunes neutres $V_{Si}V_C$ à température plus élevée. La concentration de bilacunes augmente avec l'augmentation de la dose de protons et après une dose de $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Notons que la bilacune est le seul défaut détecté quelle que soit la température de mesure.

Une autre étude, menée par Brauer et al. [65], consiste à la détection des défauts ponctuels après implantation par des ions de Ge de 200 keV dans SiC-6H (type n) en couplant la technique de spectroscopie d'annihilation avec un accélérateur de positons lents (en fonction de l'énergie des positons). Ces derniers ont détecté des défauts lacunaires dans les régions des traces des ions, principalement la bilacune $V_{Si}V_C$. Notons que des agrégats de 4 à 6 lacunes ont été détectés dans la région des cascades de collisions. X. Kerbiriou dans le cadre de sa thèse [66] a identifié par cette technique plusieurs défauts ponctuels dans les deux polytypes : 3C et 6H après irradiation aux électrons et implantation par des protons ou des ions de carbone. Les principaux résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 3.

Type de défaut	Etat de charge	Particule	Energie	Polytype	Température irradiation/recuit
Impuretés acceptrices ou antisites	négatif	e ⁻ H ⁺ C ⁺	190, 330,880 keV 12 MeV 132MeV	3C et 6H	20 K/300 K
V _C	négatif	e ⁻	190 keV 880 keV	3C et 6H 3C	20 K/300 K 20 K/300 K
V _{Si}	1 ⁻	H ⁺ C ⁺	12 MeV 132MeV	3C et 6H	300 K/300 K
V _{Si} V _C	1 ⁻	H ⁺	12 MeV	3C	300 K/300 K
V _{Si} V _C	neutre	H ⁺ C ⁺	12 MeV 132MeV	6H	300 K/300 K
V _{Si} V _C V _{Si}	neutre	H ⁺	12 MeV	6H	300 K/1000 K

Tableau 3: Défauts ponctuels d'irradiation/implantation détectés après annihilation de positions dans les polytypes 3C et 6H (thèse de X. Kerbirou) [66].

1.6.3 Raies 0-phonon dans SiC-3C

Les premiers travaux concernant les défauts ponctuels dans le SiC-3C remontent à 1971 [67] et ont été poursuivis avant les années 2000 [68]. Après l'utilisation de différents types de projectiles incidents (électrons, protons) dans des conditions très variées pour irradier des couches de SiC-3C, les chercheurs ont pu générer différents types de défauts. La Figure 9 présente le spectre de photoluminescence enregistré à basse température ($T=4,2$ K), après irradiation par les électrons ($E=1$ MeV) d'une couche de SiC-3C/Si de type n. Plusieurs raies 0-phonon sont détectées : D_1 , E, γ , β_1 , β_2 , α_1 , α_2 , δ .

Nous reportons dans le

Tableau 4 les différentes raies 0-phonons détectées via la PL, ainsi que leurs énergies. D'après [69], [70] le centre D_1 correspond probablement à un centre antisite silicium (Si_C). Notons que ce défaut, est aussi généré pendant la croissance de la couche de SiC [71]. Un autre centre appelé D_2 (2,034 eV) survient pendant la croissance du SiC [71]. Le centre E est attribué à la lacune de Si (V_{Si}) [68], [72] ; la raie γ serait due, quant à elle au centre $V_C C_{Si}$ [12]. Par contre, les différentes autres raies restent non identifiées à ce jour. Toutes ces raies se trouvent dans la gamme spectrale entre 600 et 900 nm. Par contre, une seule raie 0-phonon appelé L2 est

observée par [73] dans la gamme spectrale 900-1600 nm. Cette dernière est située à une énergie de 1,21 eV. Récemment, cette raie a été attribuée à la lacune $V_{Si}V_C$ [74]–[76].

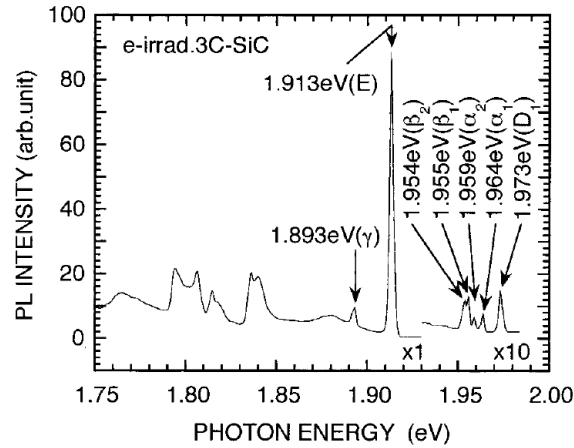


Figure 9: Spectre de photoluminescence enregistré à basse température $T=4,2$ K, d'une couche de SiC-3C/Si irradiée par les électrons à une énergie de 1 MeV [68].

PL à $T=4$ K Electrons ($E=1$ MeV)	PL à $T=10$ K Electrons ($E=980$ keV)	PL à $T=10$ K Protons ($E=11$ MeV)
1,973 (D_1)	1,967 (D_1)	1,971 (D_1)
1,964 (α_1) 1,959 (α_2)	1,957 (α)	1,959 (α)
1,955 (β_1) 1,954 (β_2)	1,952 (β)	1,954 (β_1) 1,952 (β_2)
1,913 (E)	1,913 (E)	1,913 (E)
1,922 (δ)		
1,893 (γ)	1,887 (γ)	1,890 (γ)

Tableau 4: Récapitulatif des raies 0-phonon observées par [68] et [78] après irradiation aux électrons et aux protons.

Dans la suite nous détaillons les travaux sur V_{Si} et $V_{Si}V_C$ qui ont été les défauts les plus étudiés dans le SiC-3C.

1.6.4 Lacune de silicium (V_{Si})

En 1990, Itoh et al. [72] ont trouvé après irradiation par les électrons ($E=1$ MeV) d'une couche de SiC-3C/Si de type n un centre appelé T1 (Figure 10 a) par RPE. D'après ces mêmes chercheurs [78] ce centre est généré par implantation de protons dans le SiC cubique de type n ou p. L'équipe d'Itoh [68] a montré que le centre T1 et la raie 0-phonon appelée E (Figure 10

b) détectée par la spectroscopie de PL, après irradiation aux électrons à différentes énergies [68], [79], ont la même cinétique de recuit (Figure 10 c). Ceci permet de supposer que le centre T1 et le signal de photoluminescence de E sont attribuables à un même défaut, ce dernier étant la lacune de Si dans son état de charge négatif V_{Si}^- avec un spin $S=3/2$.

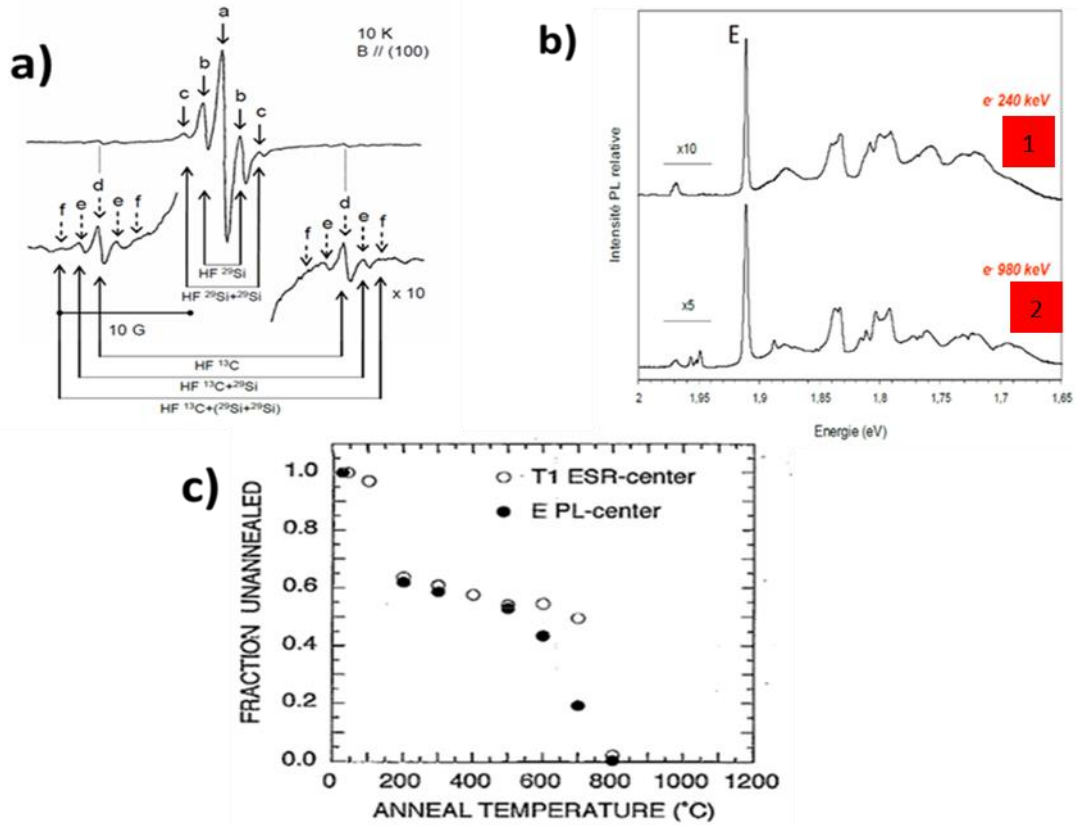


Figure 10: Présentation de la lacune de silicium dans le polytype cubique de SiC. (a) spectre RPE à basse température ($T=10$ K) après irradiation par les électrons ($E=1$ MeV) [72], les flèches a, b, c, d, e et f présentent les 15 raies qui constituent le spectre T1. Les interactions hyperfines avec ^{13}C et ^{29}Si sont également représentées. (b) Spectres de Photoluminescence à basse température ($T=10$ K) [79], après irradiation aux électrons à 240 keV (1), 980 keV (2). (c) cinétique de recuit du centre T1 et du centre E [68].

La Figure 11 présente la position du niveau d'énergie fondamental associé à la lacune silicium (1,913 eV) dans la bande interdite de SiC-3C [68]. Le niveau excité est quant à lui résonnant dans la bande de conduction [68]. Dans le polytype cubique, la raie de photoluminescence observée est donc due à une transition depuis la bande de conduction vers l'état fondamental du défaut et non à une transition interne du défaut. Ce centre est chargé négativement V_{Si}^- lorsque le niveau de Fermi est plus élevé que celui du centre. Si le niveau de Fermi est inférieur à celui de V_{Si} , ce dernier est dans son état neutre V_{Si}^0 (non paramagnétique).

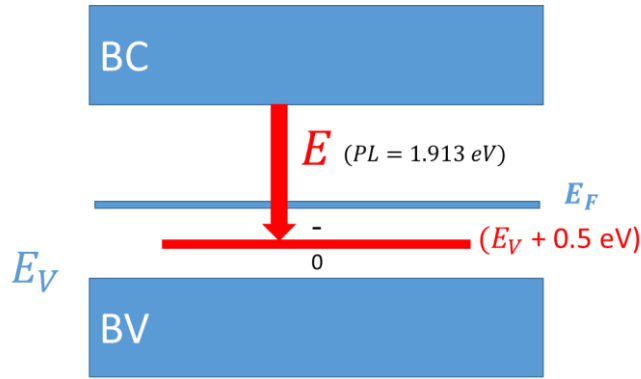


Figure 11: D'après [68], représentation schématique du niveau électronique du centre E (V_{Si}) dans le gap de SiC-3C. E_F présente le niveau de Fermi. 0 et - représentent l'état de charge du centre E.

J. Lefèvre dans le cadre de sa thèse [79] a montré qu'il est possible de générer uniquement le centre E avec une irradiation par les électrons à basse énergie $E=240$ keV (Figure 10 b). L'implantation par les protons à forte énergie ($E=12$ MeV) ou par des ions de carbone C^+ ($E=132$ MeV) permet aussi de générer ce centre [77]. Plus récemment, Bratus et al. [75] ont détecté par RPE le centre T1 après une forte dose d'irradiation de neutrons. Similairement au travail de H. Itoh et al. [68] et J. Lefèvre [79], ils prouvent que le signal du centre T1 a radicalement diminué après un recuit à 700 °C, puis disparaît complètement après un recuit à une température supérieure à 800 °C. Le Tableau 5 dresse le bilan des différentes études pour générer la lacune de silicium dans le SiC cubique.

Type de dopage	Particules	Energie (MeV)	Désignation (RPE)	Désignation (PL)	Référence (s)
n	e^-	1	T1		[72]
n, p	H^+	2	T1		[72], [78]
n	e^-	1		E (1,913eV)	[68]
n	e^-	$0,24 \leq E \leq 0,98$	T1	E (1,912 eV)	[79]
n	H^+	12	T1	E (1,912 eV)	[79]
n	C^+	132	T1	E (1,912 eV)	[79]
n	Neutron	Réacteur Neutron	T1		[75]

Tableau 5: Différentes études pour générer la lacune de silicium dans le SiC-3C.

1.6.5 Bilacune ($V_{Si}V_C$)

Des chercheurs suédois [73] ont trouvé, après irradiation aux électrons ($E=2,5$ MeV) d'une couche SiC-3C/Si de type n non dopée, une nouvelle raie 0-phonon situé à une énergie $1,121$ eV. Cette raie est accompagnée de 2 répliques phonons : TA (47 meV) et LA (75 meV) (Figure 12).

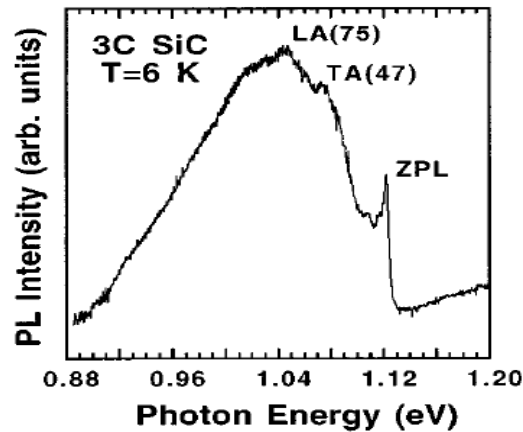


Figure 12: Spectre de PL enregistré à $T=6$ K, d'une couche de SiC-3C/Si irradiée par des électrons à une énergie $E=2,5$ MeV [73].

L'intensité de cette raie est fortement augmentée après un recuit à 750 °C, puis disparaît complètement après un recuit à 900 °C. Ceci montre que le mécanisme de recuit de ce défaut est très similaire à celui de la lacune silicium V_{Si}^- [68].

Ces mêmes chercheurs ont observé la même raie via la méthode de résonance magnétique détectée optiquement (ODMR), ils l'ont appelée L_2 [73] (Figure 13). Cependant, le spectre détecté via la méthode ODMR ne correspond pas à la lacune de silicium V_{Si}^- observé via RPE [72]. Cette observation rejette l'hypothèse que cette raie corresponde à la lacune silicium V_{Si}^- .

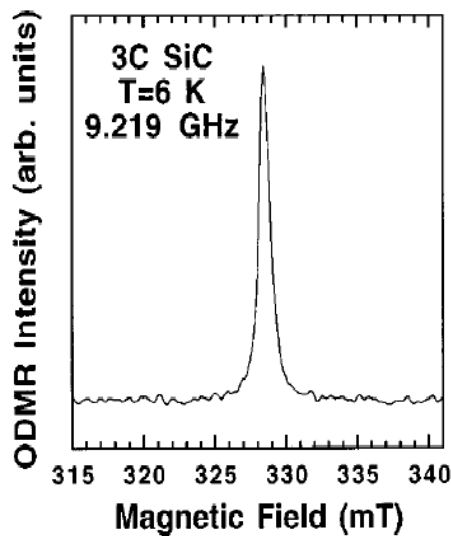


Figure 13: Spectre (ODMR) du centre L_2 [73].

La première observation de la bilacune dans le polytype cubique 3C de SiC en RPE est faite par Bratus et al. [74]. Après une forte dose d'irradiation par les neutrons (10^{19} cm $^{-2}$), ils ont observé un centre qu'ils ont nommé Ky5 correspondant à la bilacune dans son état de charge neutre $(V_{Si}V_C)^0$ avec un spin $S=1$. Bratus et al. [75] ont étudié la cinétique de recuit (Figure 14) du centre Ky5. Après irradiation, le centre Ky5 est observé avec une concentration importante

de l'ordre de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Le signal de ce centre reste inchangé après des recuits jusqu'à 500°C , puis diminue significativement après un recuit à 600°C et à 700°C . Pour une température de recuit de 800°C , le centre Ky5 devient plus actif, entraînant une augmentation du signal qui peut être liée à un changement du niveau de Fermi par activation de dopants. Le signal reste fort après un recuit à 900°C . Pour une température de recuit de 1000°C , le signal diminue fortement et disparaît complètement à 1100°C . D'après Bratus et al. [75], [80] ce comportement peut être attribué à la capture de ce centre par des atomes d'impuretés occupant des positions substitutionnelles ou interstitielles dans le réseau de SiC.

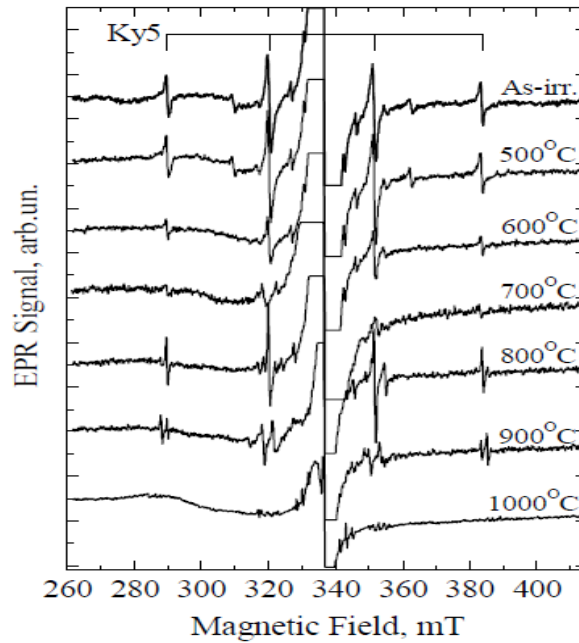


Figure 14: Spectres RPE enregistrés à $T=300 \text{ K}$ de la bilacune dans le SiC-3C en fonction de la température de recuit [75].

En PL, la bilacune dans SiC-3C est présentée par une seule raie 0-phonon (Figure 15). Comme présenté en début de ce paragraphe, cette dernière a été observée par Son et al. [73] à $1,121 \text{ eV}$.

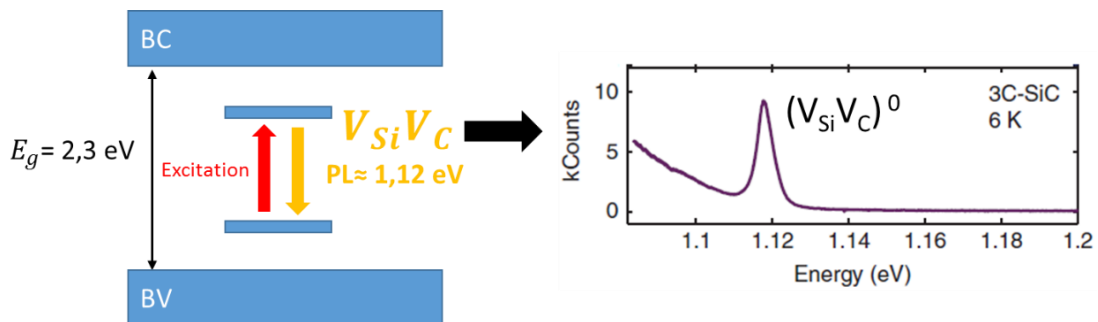


Figure 15: A gauche, représentation schématique des niveaux électroniques de $V_{Si}V_C$ dans le gap de SiC-3C. A droite, spectre de photoluminescence (PL) enregistré à basse température ($T=6 \text{ K}$) de la bilacune $(V_{Si}V_C)^0$ dans SiC-3C [81].

Bratus et al. [76] ont observé cette raie à 1,119 eV après irradiation à forte dose (10^{19} cm^{-2}) par les neutrons suivie de recuits à différentes températures (600-1000 °C). Ainsi, ils l'ont appelée L_2 comme la désignation via ODMR de Son et al. [73]. La bilacune dans le SiC-3C, a été détectée après implantation par les ions de carbone C^+ à une énergie $E=110 \text{ keV}$ [81] et une énergie $E=120 \text{ keV}$ par G. Calusine et al. [13], suivis par un recuit à 750 °C.

La Figure 16 présente l'effet du recuit sur l'intensité du signal du centre L_2 observé par Bratus et al. [76] par spectroscopie de PL. Contrairement aux mesures faites par RPE, les analyses par PL montre que le signal associé à ce centre n'apparaît pas après irradiation. Ceci est très probablement dû aux très nombreuses recombinaisons non radiatives dues à l'endommagement du cristal après irradiation aux neutrons à forte dose.

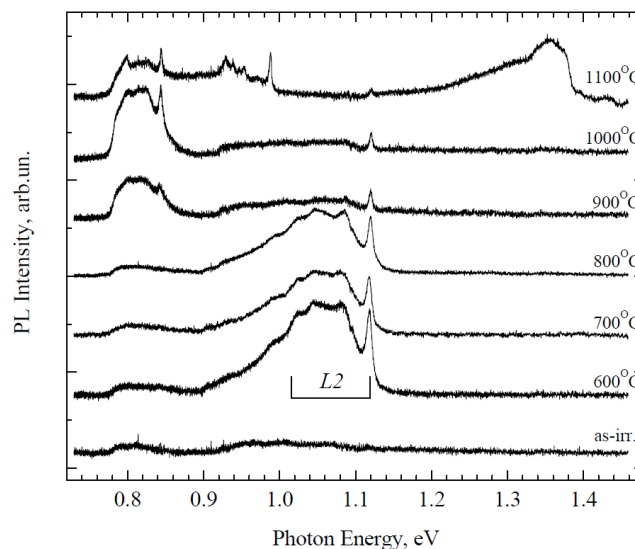


Figure 16: Spectres de photoluminescences (PL) enregistrés à $T=80 \text{ K}$, avant et après irradiation d'une couche de SiC-3C de type n par les neutrons, suivie de différentes températures de recuit [76].

Après un recuit à 600 °C, un fort signal du centre L_2 est observé, et ce dernier reste toujours important après des recuits à 700 et à 800 °C. A une température de recuit supérieure à 900 °C, le signal du centre L_2 diminue fortement puis disparaît presque complètement à 1100 °C. Ce comportement est identique à celui du centre $\text{Ky}5$ observé en RPE. Il est intéressant de noter qu'après un recuit à 1000 et à 1100 °C, deux raies 0-phonon dans la gamme spectrale proche infra-rouge aux énergies respectives de 0,844 et 0,989 eV apparaissent. Ces raies ne sont pas identifiées dans la publication d'origine [76].

1.7 Défauts ponctuels dans SiC-4H et 6H

Depuis plusieurs décennies, de nombreuses recherches ont été menées sur les défauts ponctuels dans les 2 polytypes hexagonaux 4H et 6H. Ceci en particulier, a été motivé par la réalisation de substrats semi-isolants en particulier pour le polytype 4H. Dans cette partie nous nous focalisons sur les défauts ponctuels les plus étudiés actuellement dans ces 2 polytypes : la lacune

de silicium et la lacune $V_{Si}V_C$. De plus, nous présentons les résultats très récents sur l'identification du centre NV dans le polytype 4H.

1.7.1 Lacune de silicium (V_{Si})

La lacune de silicium est parmi les premiers défauts intrinsèques observés dans les deux polytypes hexagonaux 4H et 6H de SiC. En 1970, un premier calcul théorique de la structure électronique des défauts lacunaires dans le SiC est fait par Larkins et al. [82]. Dans la même année, Balona et Loubser [83] ont trouvé expérimentalement après irradiation aux électrons d'un échantillon de SiC-6H, trois spectres de RPE attribués provisoirement à des défauts lacunaires dans SiC. En 1981, Vainer et al. [84] ont été les premiers à observer via RPE la lacune de Si dans le SiC-6H. Les différentes investigations par la méthode de RPE avaient révélé qu'il y a deux états de charge, neutre et négatif.

Sörman et al. [85] ont corrélé des observations dans les deux polytypes hexagonaux par PL et ODMR. Les spectres détectés ont permis d'observer les différentes raies 0-phonon de la lacune de silicium dans ces deux polytypes. Deux raies 0-phonon pour le polytype 4H, V_1 (k) pour le site cubique et V_2 (h) pour le site hexagonal, ainsi que trois raies pour le polytype 6H, V_1 (k_1), V_3 (k_2) pour les deux sites cubiques et une raie V_2 (h) pour le site hexagonal. Après le traitement des spectres obtenus par ODMR, ils ont prouvé que l'origine de ces signaux ne pouvait provenir que de la transition entre un état triplet et un état singulet, ce qui révèle probablement selon eux que ces signaux correspondent à l'état neutre de la lacune de silicium V_{Si} dans SiC-4H et 6H. De plus, plusieurs études [85]–[90] affirment que la lacune de silicium V_{Si} a un spin $S=1$ dans son état neutre.

Wagner et al. [86] ont identifié comme Sörman et al. [85] par PL les différentes raies ZPL de la lacune de silicium dans les 2 polytypes hexagonaux 4H et 6H (Figure 17 à gauche). Les différentes énergies des raies 0-phonon sont répertoriées dans le tableau (Figure 17 à droite). La raie V_1 dans les deux spectres de PL (Figure 17 à gauche) présente une deuxième transition optique, notée V_1' , dans le site cubique k pour le polytype 4H et dans le site cubique k_1 pour le polytype 6H [86], [91].

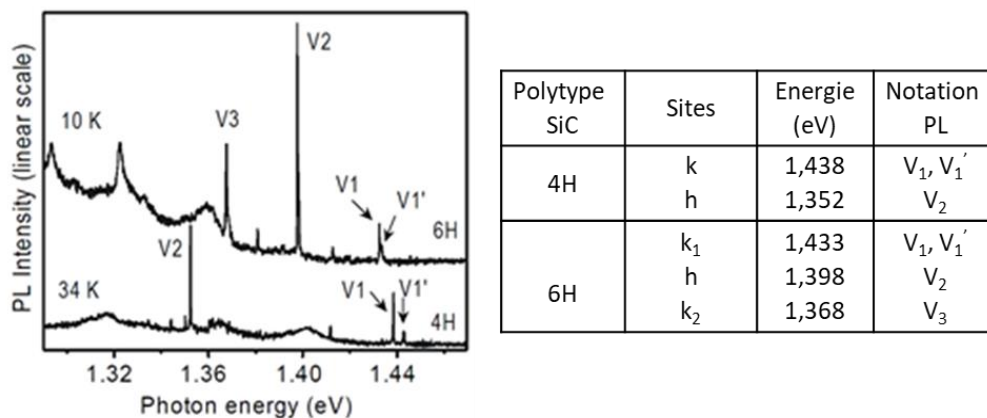


Figure 17: A gauche, spectres de PL de la lacune de silicium dans les deux polytypes hexagonaux 4H (enregistré à $T=34$ K) et 6H (enregistré à $T=10$ K). A droite, tableau dressant les différentes énergies des raies zéro-phonon de V_{Si} [86].

La Figure 18 e montre que cette transition est légèrement plus élevée (4,4 meV) que l'état excité correspondant à la transition V_1 . Les intensités des raies V_1 et V_1' dépendent de la température [92]. Cela est clairement observé dans les spectres représentés sur les Figure 18 b et d. Lorsque l'excitation laser est à une puissance de $100 \mu\text{W}$, l'émission de la raie V_1' est légèrement visible. Cependant, à une excitation plus élevée ($600 \mu\text{W}$), l'intensité de transition V_1' est comparable à celle du pic V_1 , cela étant dû au chauffage induit par le laser (Figure 18 a et b).

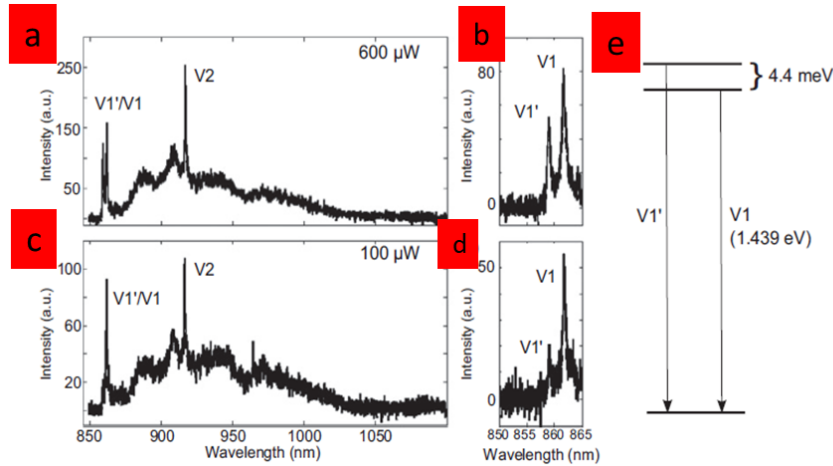


Figure 18: Spectre de PL à $T=4 \text{ K}$ de V_{Si} dans SiC-4H [92]. (a) Mesuré à une puissance d'excitation de $600 \mu\text{W}$. (b) Vue haute résolution montrant les raies V_1' et V_1 mesurées avec une puissance d'excitation de $600 \mu\text{W}$. (c et d) idem a et b mais à une puissance d'excitation de $100 \mu\text{W}$. (e) Schéma montrant la structure du niveau d'énergie correspondant à l'émission des raies V_1 et V_1' .

Une autre étude faite par Wiember et al. [93] via la spectroscopie de double résonance électronique et nucléaire (ENDOR) a prouvé que la lacune de silicium était dans son état négatif V_{Si}^- avec un spin $S=3/2$. L'équipe de Mizuochi [94] a confirmé via la même méthode [93] l'état de charge négatif de la lacune de silicium V_{Si}^- (appelée centre T_{V2a}) dans le SiC-4H également par la méthode de RPE [89]. Plus récemment, Janzén et al. [91], par la proposition d'un nouveau modèle théorique et d'une nouvelle étude expérimentale sur ce défaut dans les deux polytypes hexagonaux 4H et 6H ont constaté que la lacune de silicium se trouve dans son état de charge négatif (Figure 19). Les niveaux d'énergie de ce modèle sont représentés schématiquement sur la Figure 20.

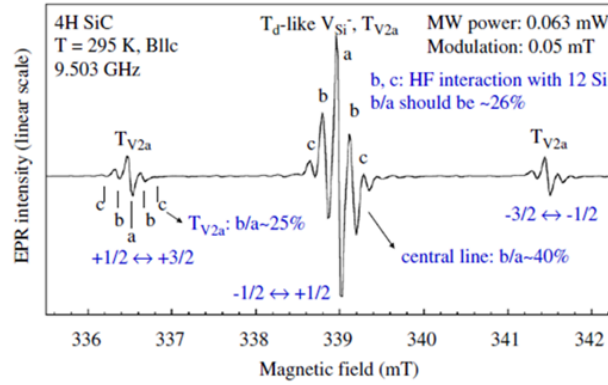


Figure 19: Spectres RPE de T_{V2a} dans le SiC-4H enregistrés à $T=295$ K, signature de la lacune de silicium V_{Si}^- [91].

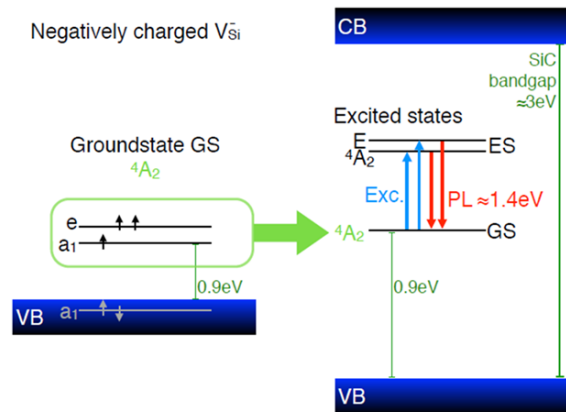


Figure 20: Représentation schématique des niveaux électroniques de V_{Si} [95]. A gauche modèle de l'état de charge de V_{Si}^- ($S=3/2$) dans l'état fondamental 4A_2 dans les polytypes SiC-4H et 6H [91]. A droite, les états excités du défaut dans le gap de SiC. L'excitation optique de l'état fondamental vers l'état excité est possible et entraîne par la suite une émission de photoluminescence.

D'après ces différentes études, les deux états de charge de V_{Si} existent, tout dépend de la position du niveau de Fermi dans le gap. Nous reportons dans le Tableau 6 les différentes notations du centre V_{Si} dans les polytypes hexagonaux 4H et 6H observés via les deux méthodes PL et RPE.

Polytype	Sites	Notation PL	Notation RPE	Référence
4H	k	V_1, V_1'	T_{V1a}, T_{V1b}	[85], [86], [91]
	h	V_2	T_{V2a}, T_{V2b}	
6H	k_1	V_1, V_1'	$T_{V1a}, T_{V1b}, (P3)$	
	h	V_2	T_{V2a}, T_{V2b}	
	k_2	V_3	$T_{V3a}, T_{V3b}, (P5)$	

Tableau 6: Désignation des signaux de la lacune du silicium (V_{Si}) dans les polytypes hexagonaux 4H et 6H selon les deux méthodes PL et RPE.

1.7.2 Bilacune ($V_{Si}V_C$)

Un centre appelé P_6/P_7 a été détecté par Vainer et al. [84] dans le SiC-6H (dopé n) par RPE. Ces chercheurs ont suggéré que les centres P_6/P_7 pourraient être la Bilacune $V_{Si}V_C$ dans SiC. Lingner et al. [96] en utilisant la technique de RPE avec un dichroïsme circulaire magnétique de l'absorption optique (MCDA) et en corrélant avec un calcul théorique ab-initio, ont proposé que le centre P_6/P_7 est l'état triplet du centre $V_C C_{Si}^{2+}$ (lacune carbone-antisite carbone dans son état de charge 2^+). Une autre étude par PL [97] sur un substrat SiC-4H semi-isolant a permis de détecter un centre appelé UD-2. Ce centre a également été détecté via RPE [98] et appelé SI5. Ce dernier a été affecté à la bilacune. Cependant, les différentes mesures de Umeda et al. [99] (Figure 21 à gauche) par RPE montrent que le centre SI-5 correspond au centre $V_C C_{Si}^-$ (lacune carbone-antisite carbone dans son état de charge négatif).

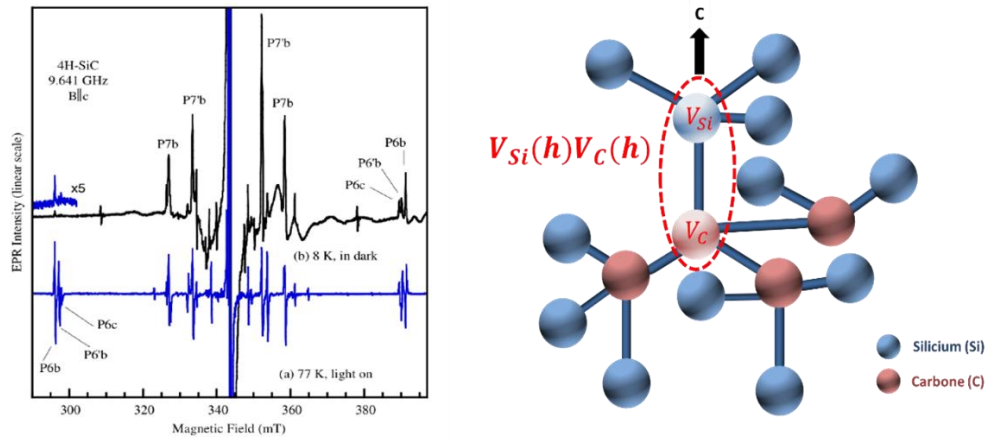


Figure 21: A gauche, différents signaux observés via (RPE) du centre P_6/P_7 (bilacune $V_{Si}V_C$) dans le SiC-4H enregistré à : (a) $T=77$ K, (b) $T=8$ K [100]. À droite, présentation de la bilacune $V_{Si}V_C$ selon la configuration (hh) qui correspond à la raie P6b dans le spectre détecté via RPE d'après [101].

Récemment, les mesures expérimentales via RPE [102] et le calcul théorique ab-initio DFT [103] ont rejeté l'hypothèse de Lingner [96]. Ils ont prouvé que le centre P_6/P_7 correspond à la bilacune dans son état de charge neutre $(V_{Si}V_C)^0$ [101]–[103] avec un spin $S=1$ dans SiC-4H (Figure 21 à droite). Plus récemment le calcul théorique de l'état de charge de la bilacune [101], [104] a bien défini trois états de charge possibles pour ce centre (0,- et 2-) de spin $S= 1, \frac{1}{2}$ et 0 respectivement.

Etant donné que dans le polytype hexagonal 4H il y a 2 sites inéquivalents, un cubique (k) et un hexagonal (h) alors il existe 4 configurations cristallographiques (hh, kk, hk, kh) (Figure 22) pour la bilacune qui présente donc, a priori 4 raies 0-phonon.

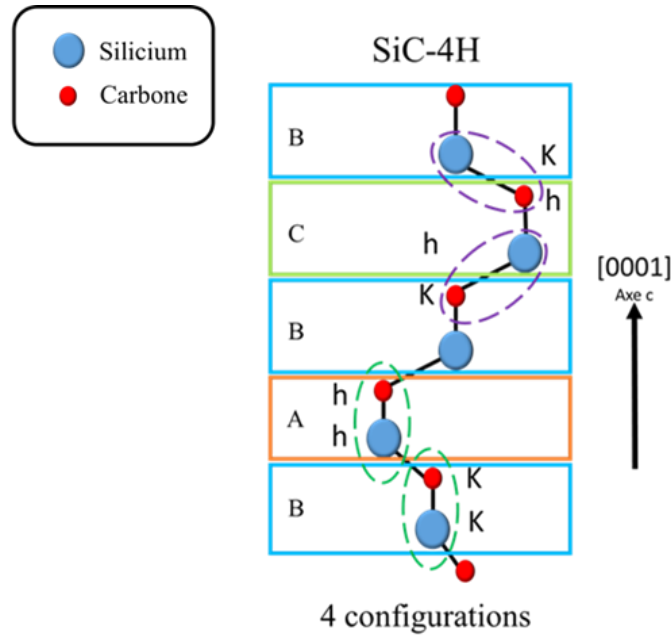


Figure 22: Les différentes configurations possibles pour la bilacune ($V_{Si}V_C$) dans le polytype 4H.

En 2011 Koehl et al. [59] ont été les premiers à identifier optiquement les différentes raies 0-phonon de la bilacune ($V_{Si}V_C$)⁰ dans le SiC-4H (Figure 23). Les quatre raies de 0-phonon associées à la bilacune sont appelées : PL₁-PL₄. Deux raies appelées PL₅, PL₆ restent non identifiées.

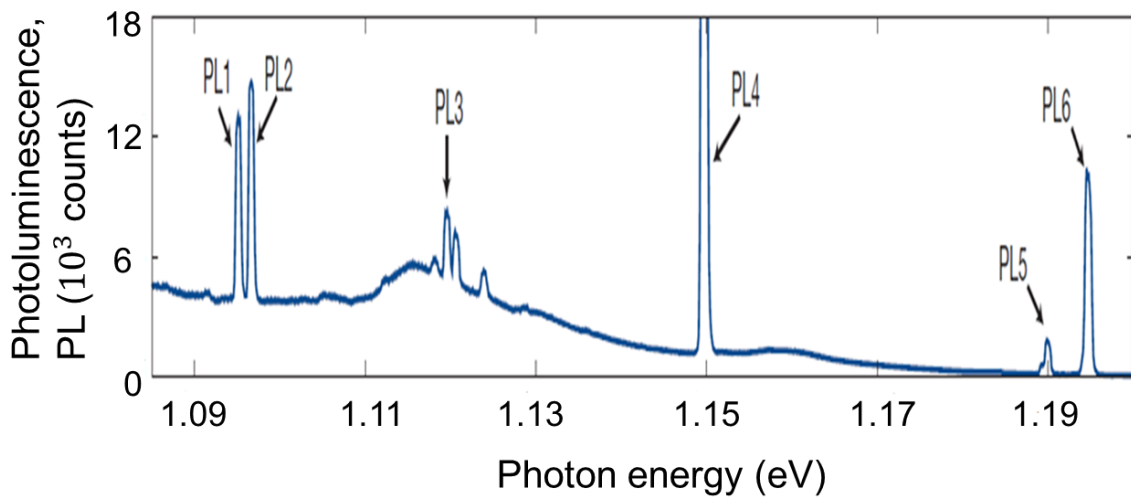


Figure 23: D'après [59], Spectres de PL enregistré à T=20 K de la bilacune $V_{Si}V_C$ dans SiC-4H.

Il existe trois sites inéquivalents pour le polytype 6H, entraînant six configurations possibles (k_1k_1 , hh , k_1h , hk_2 , k_2k_1 , k_2k_2). La bilacune est donc représentée par 6 raies 0-phonon appelés QL₁-QL₆ d'après [59]. Le Tableau 7 récapitule les différentes désignations des signaux de la bilacune observés par PL et RPE ainsi que leurs configurations respectives.

Polytype	Désignation PL	Configurations	PL (eV)	Désignation RPE	Référence(s)
4H	PL ₁	hh	1,095	P6b	[59], [100]
	PL ₂	kk	1,096	P6'b	
	PL ₃	hk	1,119	P7'b	
	PL ₄	kh	1,150	P7b	
6H	QL ₁	k ₁ k ₁	1,088		[59]
	QL ₂	hh	1,092		
	QL ₃	k ₁ h	1,103		
	QL ₄	hk ₂	1,119		
	QL ₅	k ₂ k ₁	1,134		
	QL ₆	k ₂ k ₂	1,134		

Tableau 7: Désignation des signaux de la bilacune ($V_{Si}V_C$) dans les polytypes hexagonaux 4H et 6H selon les deux méthodes PL et RPE.

1.7.3 Centre NV_{Si} dans SiC-4H

Le centre NV_{Si} dans SiC est formé par un atome d'azote N en substitutionnel premier voisin d'une lacune de silicium. Comme la bilacune $V_{Si}V_C$ dans le polytype 4H, il existe 4 configurations possibles (hh, kk, kh, hk) pour le centre NV_{Si} . La Figure 24 présente ces différentes configurations.

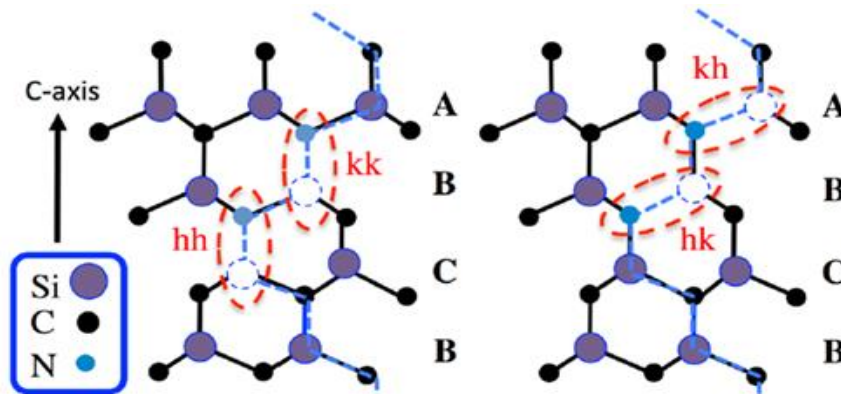
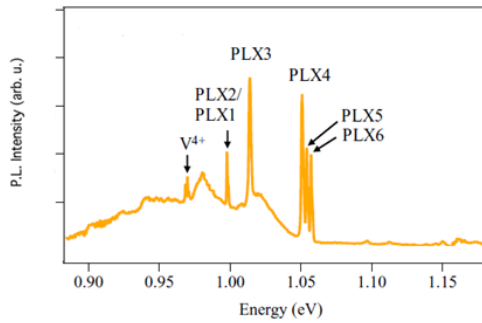


Figure 24: Les différentes configurations possibles (hh, kk, kh, hk) du centre NV_{Si} dans le SiC-4H [105].

Après implantation à une dose de 10^{16} cm^{-2} par des protons à une forte énergie ($E=12 \text{ MeV}$) sur un substrat 4H type n (concentration d'azote= $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) suivis par un recuit à $850 \text{ }^\circ\text{C}$, H. J. Von Bardeleben et al. [14] ont été les premiers à identifier le centre NV_{Si} dans son état de charge négatif, avec un spin $S=1$ par la technique de RPE, et également via la technique de photo-RPE. Très récemment l'identification par PL de ce centre (Figure 25 à gauche) a été faite par S.A. Zargaleh et al. [105]. Ces derniers ont utilisé les mêmes échantillons que H. J. Von Bardeleben et al. [14] en effectuant un recuit à $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Six raies 0-phonons et 2 transitions α et β d'une

impureté de vanadium V^{4+} [106] sont détectés entre 0,95 et 1,1 eV. Le calcul théorique de ces mêmes chercheurs confirme que les positions en énergie des raies appelées PLX1-PLX4 correspondent à différentes configurations du centre $(NV_{Si})^-$ (Figure 25 à droite). D'après [105] les deux autres raies PLX5 et PLX6 proviennent du centre UD-1 dans le polytype 4H, ce dernier correspondant à une impureté de tungstène en substitutionnel (W_{Si}) [54].



Configurations	Théorique (eV)	Expérimentale (eV)
kk	0,97	0,998 (PLX1)
hh	0,99	0,999 (PLX2)
hk	1,00	1,014 (PLX3)
kh	1,02	1,051 (PLX4)

Figure 25: D'après [105], à gauche, spectre de PL enregistré à $T=10$ K. Plusieurs raies 0-phonon (PLX1-PLX6) sont détectées ainsi que les transitions dues à une impureté de vanadium V^{4+} [106]. A droite, le tableau présente les différentes positions des raies 0-phonon du centre NV dans le polytype 4H.

Le calcul théorique de Gordon et al. [10] montre que le centre $(NV_{Si})^-$ dans le polytype 3C est très prometteur: c'est un triplet de spin dans les états fondamental et excité, avec des pics d'émission et d'absorption dans l'infrarouge près des longueurs d'onde télécom (Figure 26).

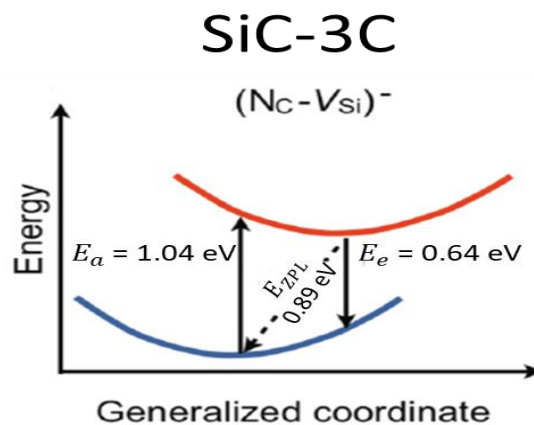


Figure 26: D'après [10], calcul théorique de : E_a (énergie d'absorption), E_{ZPL} (énergie de raie zéro-phonon) et E_e (énergie d'émission) du centre $(NV_{Si})^-$ dans SiC-3C.

Très récemment, une première identification par RPE de ce centre est faite par H. J. Von Bardeleben et al. [14]. Gordon et al. [10] ont déterminé par calcul ab initio, que pour le polytype cubique 3C de SiC, la raie 0-phonon liée au centre $(NV_{Si})^-$ à une énergie de 0,89 eV. A ce jour, une seule publication présente un spectre de PL qui serait associé au centre NV dans le SiC-3C avec une énergie d'émission de 0,89 eV [11]. Un résultat similaire, mais avec une émission à 0,846 eV encore non publié, a été présenté par H. J. Von Bardeleben à la conférence ICPS à

Montpellier en Août 2018. Il est également probable que le raie à 0,844 eV observés par Bratus et al. [76] (voir paragraphe 1.6.5) puisse être due au centre NV.

1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériau SiC et mis en relief ses propriétés physiques et électroniques. Il apparaît notamment que le SiC est très bien adapté pour des applications dans différents domaines tels que, l'électronique de puissance, l'électronique à haute température et les hyperfréquences ainsi que dans le domaine des capteurs et microsystèmes en environnements sévères. Puis, nous avons décrit les principales méthodes d'élaboration de ce matériau, notamment l'épitaxie d'une couche SiC-3C/Si par CVD et l'épitaxie d'une couche SiC-3C/SiC-4H par PVT, en citant les différents avantages d'intégration du SiC-3C sur Si et sur SiC-4H. Ensuite, nous avons détaillé les différentes propriétés remarquables du SiC qui font de ce matériau un candidat prometteur pour être hôte de défauts « Qubit ». Enfin, nous avons présenté une revue sur les différentes caractéristiques des principaux défauts ponctuels étudiés dans les trois polytypes les plus courants de SiC.

Chapitre 2 Moyens expérimentaux

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des échantillons et des techniques expérimentales employées. Dans ce travail nous avons utilisé plusieurs types d'échantillons de SiC. Dans une première partie, nous présentons les différentes caractéristiques de ces matériaux. Dans une deuxième partie, nous décrivons les différents moyens de caractérisations optiques employés. Enfin, dans la troisième partie, nous faisons un rappel concis sur les interactions des particules chargées, ainsi que l'interaction des électrons avec le matériau et nous présentons le four utilisé pour le recuit des échantillons.

2.2 Echantillons SiC utilisés

2.2.1 Epitaxies de SiC-3C/Si

Nous disposons de quatre épitaxies de SiC-3C/Si élaborés par CVD : un échantillon provenant du laboratoire CHREA [38] et trois autres provenant de la société Novasic [37]. Les principales caractéristiques de ces quatre plaques sont citées dans le Tableau 8.

Substrats SiC/Si	Type	Dopage par l'azote (cm^{-3})	Epaisseur SiC (μm)	Epaisseur Si	Orientation SiC
CHREA	n	10^{15}	4,9	300 μm	100
Novasic 1	n	10^{16}	20	300 μm	100
Novasic 2	n	10^{16}	20	1 mm	100
Novasic 3	n	10^{19}	20	1 mm	100

Tableau 8: Caractéristiques des plaques SiC-3C/Si utilisés.

La couche très fortement dopée par l'azote à 10^{19} cm^{-3} a été commandée dans le but de voir l'influence de la concentration de l'azote sur la possibilité d'observer le centre NV dans SiC-3C.

2.2.2 Epitaxies SiC-3C/SiC-4H

Comme nous l'avons dit au premier chapitre le désaccord du paramètre de maille entre le SiC-3C et le Si est de l'ordre de 20% ce qui provoque une forte concentration de dislocations se propageant depuis l'interface entre les deux matériaux pendant l'épitaxie. Afin de disposer d'un matériau 3C de meilleure qualité cristalline, nous avons demandé à nos collègues suédois à l'université de Linköping des échantillons SiC-3C/SiC-4H élaborés par la méthode PVT. Cette

dernière permet d'obtenir une couche SiC-3C d'une épaisseur de 1 mm environ sur un échantillon de SiC-4H de surface (1 cm x 1 cm) environ, d'épaisseur 300 μm . Nous disposons de 3 échantillons, JM01, JM02 et JM03 (Figure 27). Le Tableau 9 récapitule les différentes caractéristiques de ces trois échantillons.

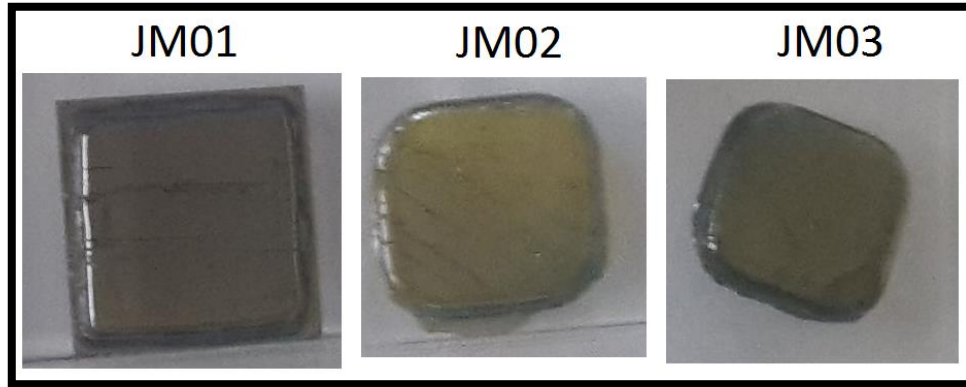


Figure 27: Trois échantillons SiC-3C/SiC-4H élaborés par la méthode de transport physique en phase vapeur (PVT). La face apparente dans cette figure correspond à la couche de SiC-3C.

Désignation	Type	Dopage par l'azote (cm^{-3})	Épaisseur SiC-3C (μm)
JM01	n	10^{16}	980
JM02	n	10^{17}	970
JM03	n	10^{19}	1030

Tableau 9: Caractéristiques des échantillons SiC-3C/Si-4H utilisés.

Comme pour le SiC-3C/Si, nous avons demandé des échantillons avec différentes concentrations d'azote pour observer éventuellement l'effet sur l'apparition du centre NV en PL.

2.2.3 Substrat SiC-4H

Pour la partie technologique dans le chapitre 4, nous disposons d'un substrat SiC-4H type n (dopé par l'azote $\sim 9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et provenant de la société SiCrystals [107]. Il se présente sous la forme d'une plaquette circulaire d'un diamètre d'environ 76,2 mm (3 pouces) et d'une épaisseur de 350 μm .

2.3 Méthodes d'analyses optiques utilisées

2.3.1 Photoluminescence

2.3.1.1 Théorie

La photoluminescence est une technique de spectroscopie optique non destructive qui permet d'étudier les propriétés intrinsèques et extrinsèques (défauts, impuretés) présents dans un matériau semi-conducteur.

Le principe de la PL est basé sur l'excitation du matériau à l'aide d'un faisceau laser dont l'énergie est supérieure ou égale à celle de la bande interdite de ce matériau. Des paires électron-trou sont créées. Le retour à l'équilibre thermodynamique se fait par leur recombinaison selon différents processus dont certains sont radiatifs. Les processus de désactivation radiatifs sont toutefois en concurrence avec des processus de recombinaison non-radiatifs qui limitent de ce fait le flux de luminescence émise.

L'étude se fait généralement à basse température ($T \leq 15$ K) pour laquelle les porteurs sont gelés sur les centres superficiels donneurs ou accepteurs (pas de génération thermique des porteurs) et les spectres peu élargis par le couplage avec le réseau. Comme nous l'avons dit le retour à l'équilibre peut se faire selon divers processus de recombinaisons, nous décrivons ces différents processus dans la Figure 28.

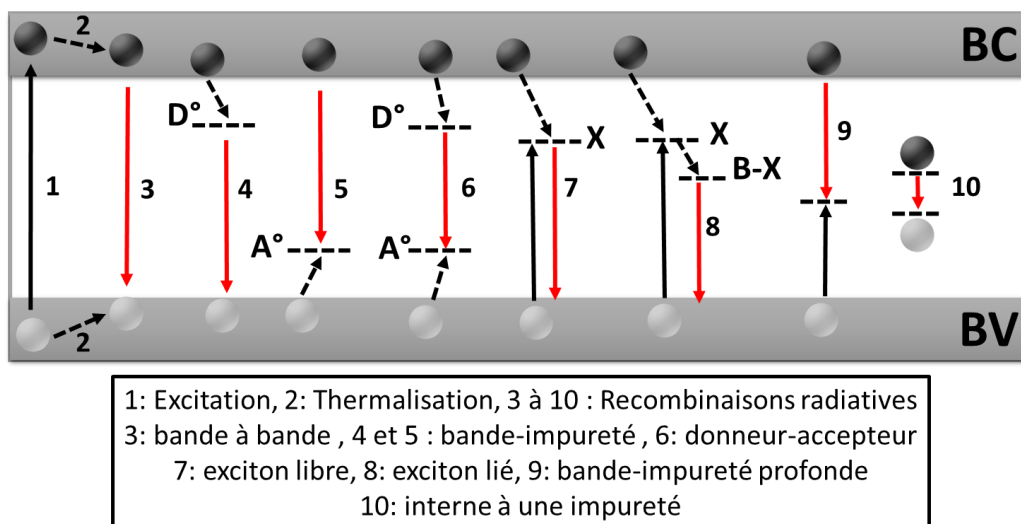


Figure 28: Principaux mécanismes de recombinaisons observés en photoluminescence. Les flèches rouges représentent les recombinaisons radiatives. Les sphères noires représentent les électrons et les sphères grisées représentent les trous.

On distingue généralement deux types d'émission de PL: l'émission intrinsèque et l'émission extrinsèque.

a. Emission intrinsèque :

L'émission intrinsèque est très proche de l'énergie de la bande interdite. Cette émission est associée à la recombinaison d'électrons de la bande de conduction avec les trous de la bande de valence. Grâce à ce type d'émission on peut obtenir plusieurs informations sur les propriétés du cristal pur, comme la valeur du gap et la composition du matériau dans le cas des alliages ou bien encore le polytype dans le cas du SiC.

b. Emission extrinsèque :

Les émissions extrinsèques, d'énergie inférieure au gap, sont associées à la présence de défauts ou d'impuretés. Elles fournissent des informations sur les défauts radiatifs tels que les impuretés acceptrices ou donatrices. Dans le cas des transitions extrinsèques, l'échange de porteurs avec les centres profonds ne doit pas faire intervenir une relaxation du réseau trop importante qui rendrait les transitions non radiatives.

Nous présentons brièvement un rappel sur les principaux mécanismes de recombinaisons radiatives :

- Recombinaison bande à bande :

Dans les semi-conducteurs à gap direct, il s'agit de recombinaisons entre les états proches du minimum de la bande de conduction et du maximum de la bande de valence. Par contre, dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect, où les transitions optiques ne se produisent que si la règle de conservation du vecteur d'onde est satisfaite, l'intervention d'un phonon lors de la recombinaison, induit un signal beaucoup moins intense.

- Recombinaison par exciton libre :

L'électron et le trou peuvent rester liés par attraction coulombienne constituant ainsi un exciton libre de se mouvoir dans le cristal sans participer directement à la conduction électrique. La recombinaison aura alors l'énergie de la bande interdite diminuée de l'énergie de liaison de l'exciton (interaction coulombienne).

- Recombinaison par excitons liés :

Les excitons libres peuvent se fixer sur des impuretés acceptrices, donatrices ou isoélectriques : ils deviennent alors des excitons liés (Bound Excitons, BE). L'exciton lié peut renseigner sur la nature de l'impureté.

- Recombinaison par bande d'impuretés :

C'est une recombinaison radiative entre un porteur piégé sur une impureté et un autre porteur de charge opposée en excès dans une des bandes.

- Recombinaison de paires donneur-accepteur (DAP) :

Lorsqu'un électron piégé sur un atome donneur se recombine avec un trou piégé sur un atome accepteur, on parle de recombinaison donneur-accepteur. Le photon associé à une énergie :

$$h\nu = E_g - (E_D - E_A) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon R}$$

Où R est la distance entre les deux atomes ionisés, ϵ la constante diélectrique du matériau, et E_D et E_A sont respectivement, l'énergie d'ionisation du donneur et de l'accepteur.

- Recombinaisons internes d'un défaut ponctuel :

Il s'agit des transitions entre les niveaux excités et fondamentaux dans la bande interdite du semi-conducteur correspondant à des défauts ponctuels, ou des impuretés métalliques. C'est ce type de recombinaisons que nous étudierons principalement dans ce travail.

2.3.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental présenté dans la Figure 29 est composé par :

- Une source d'excitation : nous disposons de deux sources lasers continus, un laser émettant à 532 nm et un laser émettant à 671 nm.
- L'optique de focalisation : lentille, miroir...
- Un cryostat, dans lequel est placé l'échantillon, refroidi à l'hélium et muni d'un régulateur de température permettant de travailler sur une plage de température allant de 10 à 300 K.
- Un monochromateur Jobin Yvon iHR320 muni de deux barrettes de détection (Si et InGaAs) refroidies à l'azote liquide. La barrette de Si convient pour les longueurs d'onde d'émission comprises entre 600 et 1050 nm ; la barrette d'InGaAs permet une acquisition entre 750 et 1650 nm.

Après la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon placé dans un cryostat à circulation fermé d'Hélium, les photons émis sont collectés via un miroir Cassegrain puis ils sont envoyés vers une fibre optique et focalisés sur la fente d'entrée du monochromateur. A la sortie du monochromateur, la luminescence est mesurée par un détecteur choisi selon la gamme spectrale d'émission des échantillons étudiés. Après détection et traitement, le signal est transmis à un ordinateur pour afficher le spectre de photoluminescence obtenu en enregistrant l'intensité de la luminescence en fonction de la longueur d'onde d'émission. Notons que la taille du spot des différents lasers utilisés est de l'ordre de plusieurs centaines de μm et la puissance incidente sur l'échantillon est de l'ordre de la dizaine de mW. Ceci donne une densité d'excitation de l'ordre

de quelques dizaines de W.cm^{-2} . Nous reprécisons ces différents paramètres pour chaque laser dans le chapitre 3.

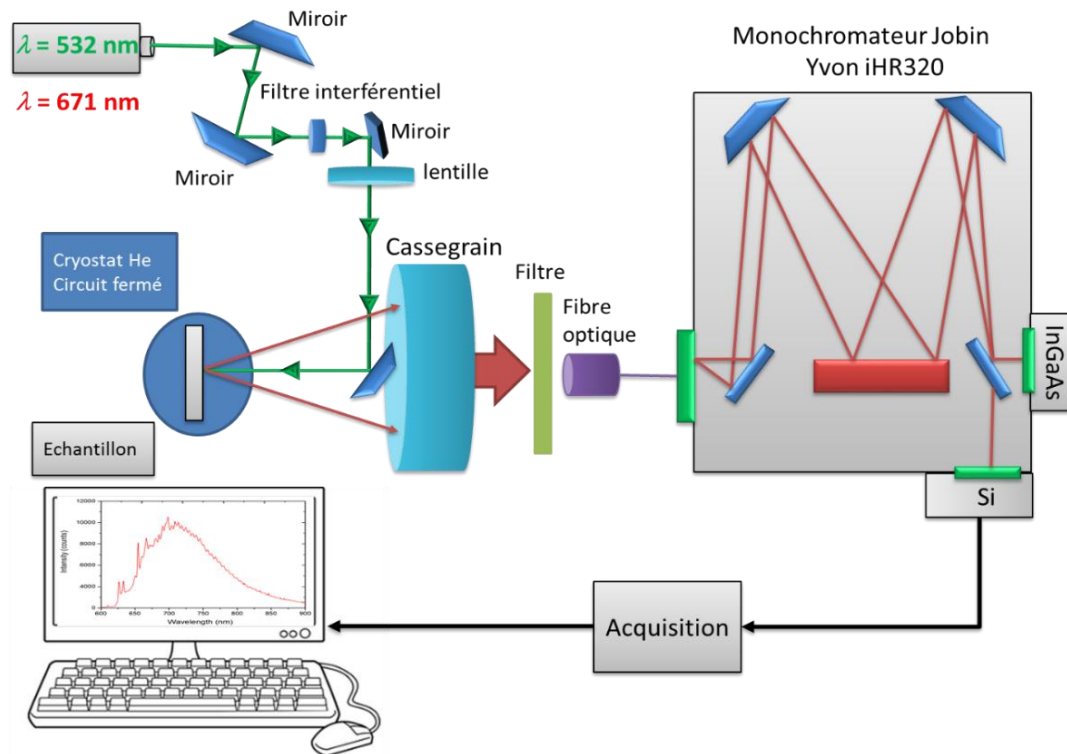


Figure 29: Dispositif expérimental du banc de photoluminescence.

Nous avons également utilisé, pour des mesures de PL à température ambiante, un spectromètre Renishaw RM 100 du Centre Commun de microscopie Optique (CECOMO), Université Lyon 1 [108]. C'est un micro spectromètre Raman qui utilise un laser à 532 nm, une puissance de 5 mW et un objectif x50. Cela donne une haute densité d'excitation (proche de $5 \times 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$) sur l'échantillon étudié. Sa résolution spectrale est de 1 cm^{-1} ce qui correspond à $125 \mu\text{eV}$.

2.3.2 Résonance électronique paramagnétique (RPE)

La caractérisation des défauts a été réalisée où une température comprise entre 77 et 300 K dans la bande X (micro-ondes fréquence $\nu_{\text{mw}} \sim 9,41\text{-}9,89 \text{ GHz}$) en utilisant des échantillons de taille moyenne $0,02 \times 3,5 \times 5 \text{ mm}^3$. Afin d'éviter les effets de saturation et de surmodulation, une moyenne sur 9 à 25 spectres a été effectuée car les raies RPE obtenues sont relativement étroites et de faible intensité. En général, la puissance des micro-ondes ne dépassait pas 0,2 mW et l'amplitude de la modulation du champ magnétique était au maximum de 0,3 G au cours des mesures expérimentales. Une puissance et une amplitude de modulation bien supérieures ont été utilisées pour des balayages sur une large gamme spectrale (1000 G). Les variations angulaires des spectres RPE ont été mesurées pour une rotation du champ magnétique dans le plan cristallin (110). La concentration des défauts paramagnétiques a été déterminée par

comparaison avec un échantillon de référence contenant un nombre connu de spins ou centres paramagnétiques. Pour estimer quantitativement le facteur de Landé « g » et les concentrations de défauts induits par irradiation ou implantation, l'échantillon étudié et l'échantillon de référence ont été placés ensemble dans le résonateur micro-ondes. Les valeurs de g des défauts ont été déterminées avec une précision $\Delta g = \pm 0.0001$ en utilisant un compteur de fréquence micro-ondes et la calibration du champ magnétique avec une sonde RMN (Nuclear Magnetic Resonance). Le bagage théorique nécessaire à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors d'une mesure de résonance paramagnétique électronique étant relativement conséquent, nous invitons le lecteur à consulter ces différentes références [66], [79].

2.4 Génération des défauts ponctuels

2.4.1 Interaction ion-matière

L'interaction entre les ions incidents et la matière s'effectue selon deux mécanismes de ralentissement considérés comme indépendants :

- Interaction nucléaire : collisions élastiques entre le projectile chargé et les atomes de la cible.
- Interaction électronique : collisions inélastiques entre le projectile chargé et les électrons de la cible.

La perte d'énergie au cours de ces deux mécanismes définissent le concept de pouvoir d'arrêts $S(E)$ correspondant à la perte d'énergie E par unité de longueur (profondeur) :

$$S(E) = \frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire}}$$

Le processus de ralentissement des particules chargées dépend de la nature et de l'énergie du projectile ainsi que de la nature de la cible. Il est donc important de savoir à quelle distance l'énergie d'un ion implanté devient nulle. Cette distance est connue sous le nom de profondeur de pénétration ou en anglais « projected range (R_p) » (Figure 30).

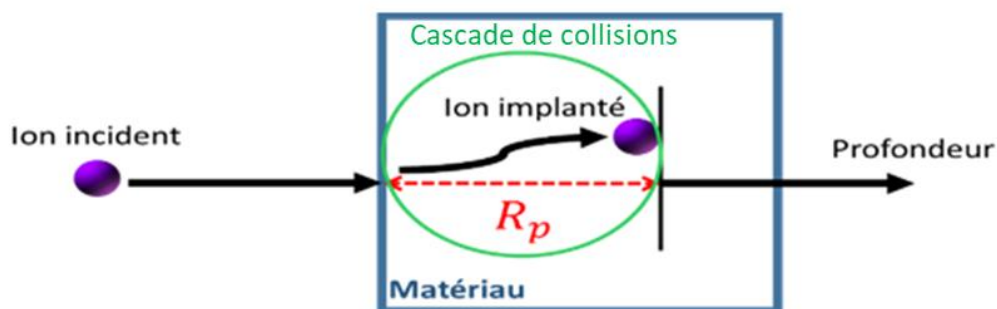


Figure 30: Exemple de parcours d'un ion.

Etant donné que l'énergie de l'ion incident peut atteindre plusieurs centaines de keV, tandis que l'énergie minimale nécessaire au déplacement d'un atome dans la matrice cristalline est de l'ordre de la dizaine d'eV, il y a production d'un très grand nombre de déplacements dans la cible. On parle alors de « cascade de collisions ». Les défauts sont majoritairement créés, entre la surface et la profondeur de pénétration R_p (Figure 31).

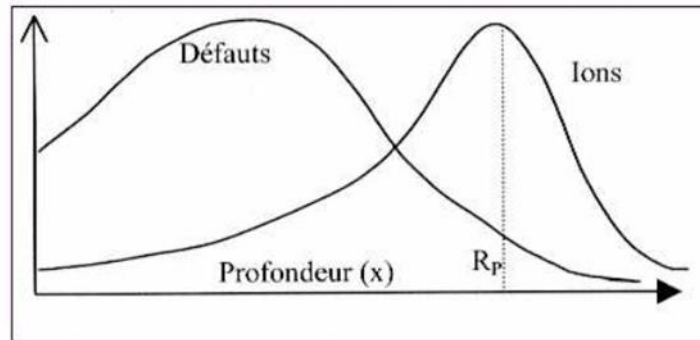


Figure 31: Répartition des défauts et des ions en fonction de la profondeur [109].

Plusieurs types de défauts sont créés par l'implantation, notamment les paires de Frenkel (une lacune à proximité d'un interstitiel). Le degré de désordre total de ces défauts et sa distribution dans la matière dépendent de plusieurs facteurs :

- type et énergie de la particule incidente ;
- dose d'implantation ;
- température du substrat pendant l'implantation ionique.

Le logiciel SRIM (Stopping Range of Ions in Matter) [110], basé sur une méthode de Monte-Carlo, a été utilisé pour calculer la profondeur de pénétration R_p et le nombre de défauts lacunaires générés aux cours des implantations. Les calculs sont basés sur la masse et l'énergie des ions incidents et la masse volumique de la cible et ne prennent en compte que les interactions élastiques pour la création de défauts. Notons que dans les conditions d'implantation auxquelles nous avons travaillé, les processus électroniques ne provoquent pas d'endommagement dans le SiC [111].

2.4.2 Implantations du SiC par des ions

Différents types d'ions (H^+ , He^+ et Ar^+) ont été utilisés pour créer les défauts ponctuels dans le SiC. H^+ a été implanté à 300 keV en utilisant un implanteur classique (IMIO400) [112] tandis que He^+ et Ar^+ ont été implantés à 500 keV en utilisant un accélérateur Van De Graaf [113]. Nous reportons dans les Figure 32, 33 et 34 les profils d'endommagement obtenues à l'aide du logiciel SRIM pour ces 3 différents types d'ions. Cette simulation permet d'obtenir le profil de profondeur de défauts lacunaires générés au cours des implantations et le nombre des défauts

lacunaires. Une densité de $3,21 \text{ g/cm}^3$ a été utilisée dans les calculs ainsi que les énergies de déplacement E_d de Si et C de 35 eV et 20 eV, respectivement. Ces valeurs sont très communément utilisées pour les calculs de profils d'endommagement par le logiciel SRIM.

H⁺ 300 keV into SiC

Total Displacements = 8/Ion
Total Vacancies = 8/Ion

ION STATS	Range (μm)	Straggle (μm)
Longitudinal	1.97	0.081
Lateral proj.	0.097	0.135
Radial	0.151	0.113

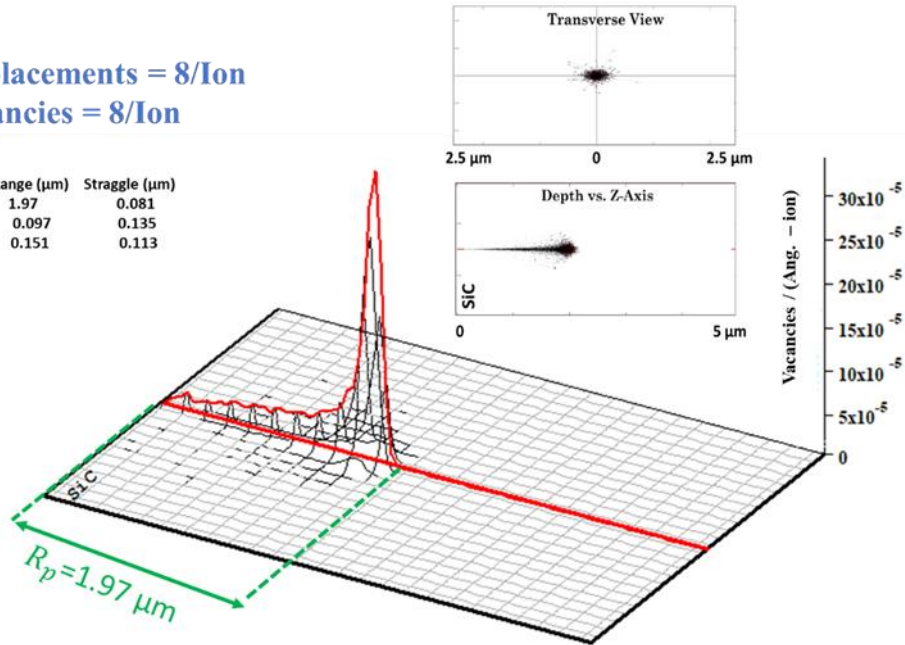


Figure 32: Tracé du profil des défauts lacunaires calculé par le logiciel SRIM [110] créée par implantation des ions H⁺ à une énergie 300 keV dans SiC.

He⁺ 500 keV into SiC

Total Displacements = 80/ Ion
Total Vacancies = 80/ Ion

ION STATS	Range (μm)	Straggle (μm)
Longitudinal	1.29	0.086
Lateral proj.	0.102	0.131
Radial	0.160	0.097

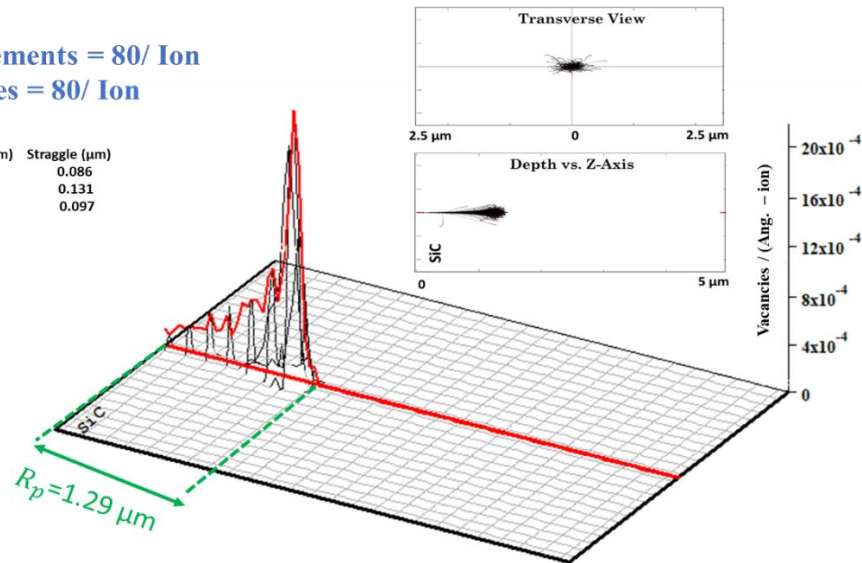


Figure 33: Tracé du profil des défauts lacunaires calculé par le logiciel SRIM [110] créée par implantation des ions He⁺ à une énergie 500 keV dans SiC.

Ar⁺ 500 keV into SiC

Total Displacements = 1790/ Ion

Total Vacancies = 1790/ Ion

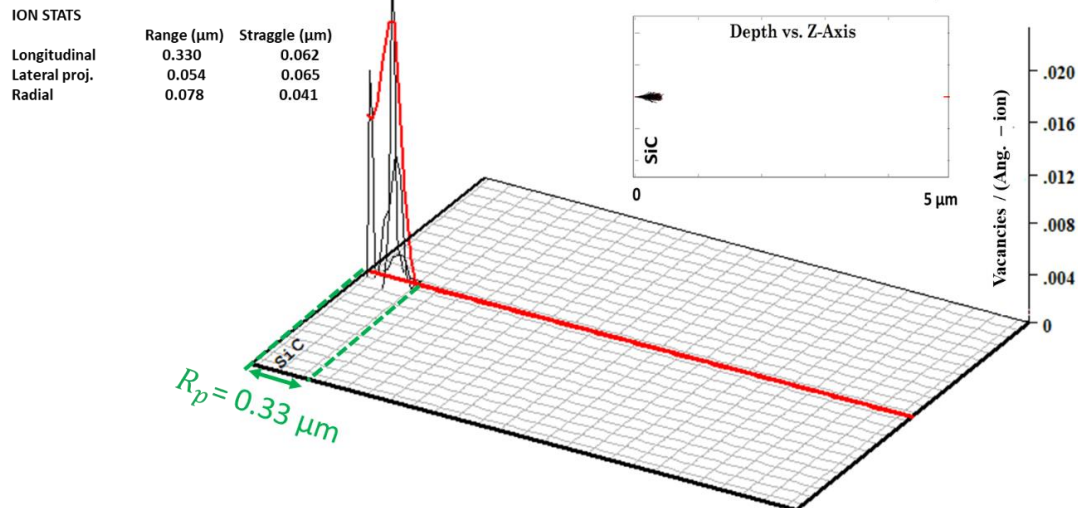


Figure 34: Tracé du profil des défauts lacunaires calculé par le logiciel SRIM [110] créée par implantation des ions Ar⁺ à une énergie 500 keV dans SiC.

2.4.3 Interaction électron –matière

L'interaction entre les électrons et la matière est essentiellement collisionnelle. Cette interaction produit plusieurs effets sur le matériau car une toute petite partie de l'énergie de l'électron est transférée :

- L'effet thermique (0,01 à 0,1 eV) : une légère oscillation de l'atome par rapport à sa position d'origine. Cela crée des vibrations dans le solide (phonons) qui génèrent de la chaleur.
- L'effet chimique (3 à 5 eV) : une liaison faible se rompt à cause de l'apport d'énergie. Cet effet a peu de conséquence.
- L'effet de déplacement atomique (10 à 40 eV) : l'atome reçoit une énergie suffisante pour être déplacé.

La Figure 35 présente le principe de collision élastique entre un projectile incident d'énergie E de masse m et un atome de cible de masse M :

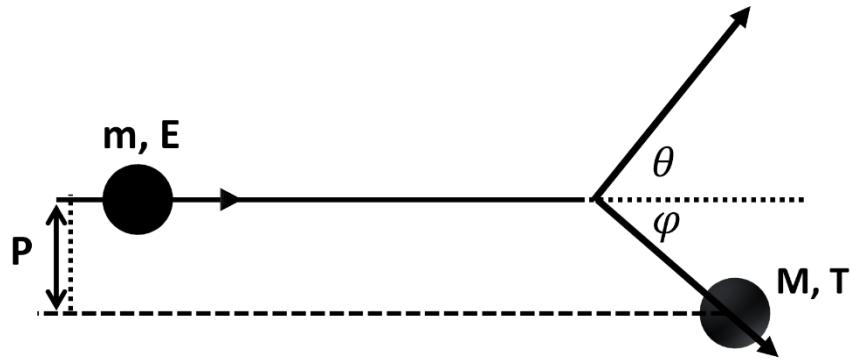


Figure 35: Principe de la collision entre une particule incidente de masse m et d'énergie E avec un atome de masse M .

En respectant le principe des lois de conservation de l'impulsion et de l'énergie, on peut définir l'énergie transférée T d'un atome de la cible diffusent avec un angle φ :

$$T = 2 \frac{m}{M} E \left(2 + \frac{E}{mc^2} \right) \cos^2 \varphi$$

où T dépend fortement de l'angle de déflexion θ de la particule incidente.

Dans un réseau cristallin, les atomes sont situés dans un puits de potentiel de profondeur E_d appelé énergie seuil de déplacement atomique. Cette énergie correspond à l'énergie cinétique minimale pour déplacer un atome de sa position à une autre position. Donc si l'énergie $T > E_d$ l'atome change sa position.

2.4.4 Irradiations du SiC aux électrons

Les valeurs de E_d ne sont pas connues précisément, plusieurs études expérimentales illustrées dans le Tableau 10 ont mesuré E_d dans le sous-réseau Si et C selon différentes directions cristallographiques dans les trois polytypes (3C, 4H et 6H) les plus courants du SiC.

Polytype	Sous-réseau	Direction	E_d (eV)	Technique	Référence
3C	Si	[001]	23	MET	[114]
3C	Si	[011]	23	MET	[114]
3C	C	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	22	CL	[115]
4H	Si	[000 $\bar{1}$]	21	PL	[116]
4H	C	[000 $\bar{1}$]	18	PL	[116]
6H	Si	[000 $\bar{1}$]	19	PL	[116]
6H	C	[000 $\bar{1}$]	18	PL	[116]

Tableau 10: Résultats expérimentaux obtenus pour les énergies seuils de déplacement dans les sous-réseaux Si et C dans les trois polytypes 3C, 4H et 6H. (CL : cathodoluminescence, MET : microscope électronique par transmission, PL : photoluminescence).

Plusieurs études théoriques ont été effectuées pour déterminer les énergies de déplacement atomiques du SiC [117]–[121]. Ces différentes études permettant de retrouver les valeurs d'énergies de seuils assez proches de celles des résultats expérimentaux, pour le sous-réseau de carbone (20 eV). Pour le sous réseau de Si, l'écart entre théorie et expérience est plus fort. Une valeur de 35 eV est largement utilisée pour les calculs de profils d'endommagement avec le logiciel SRIM [78]. Une étude réalisée par J. W. Steeds et al. [116] montre qu'une irradiation par les électrons d'une énergie comprise entre 180 et 250 keV permet de générer des défauts intrinsèques dans le SiC selon le polytype.

Dans ce travail on a calculé l'énergie minimale (E_{\min}) nécessaire pour générer des défauts au sous-réseau : carbone et silicium. Cette énergie est définie par la relation :

$$E_{\min} = E_d \left(\frac{M}{4m} \right)$$

Où m correspond à la masse de l'électron et M à la masse d'un atome de silicium ou carbone. Nous avons obtenu une énergie $E_{\min} = 448$ keV pour le sous réseau Si et $E_{\min} = 110$ keV pour le sous réseau de carbone, ce qui signifie qu'une irradiation par des électrons de l'ordre du MeV génère essentiellement des défauts ponctuels répartis de façon homogène dans un volume important. Nous pouvons déterminer par le code de calcul ESTAR [122] la profondeur de pénétration des électrons dans les matériaux. Dans le cadre de cette thèse, les irradiations par les électrons ont été réalisées à l'accélérateur SIRUS au LSI (Laboratoire des Solides Irradiés) [123] à l'école Polytechnique (Paris). Nos échantillons ont été irradiés aux électrons selon deux énergies, $E = 0,8$ et 2 MeV. D'après le calcul par le code ESTAR, la profondeur de pénétration des électrons dans nos échantillons selon ces deux énergies utilisées est supérieure à 1 mm.

2.4.5 Recuits

Tous les recuits des échantillons ont été faits dans un four résistif classique (Figure 36).



Figure 36: Four résistif utilisé pour les recuits des échantillons de SiC implantés et irradiés.

L'échantillon est posé sur un support en quartz, puis ce support est soumis à un flux d'azote N_2 dans un tube fermé. Le tube est ensuite introduit dans le four préalablement chauffé jusqu'à la température de consigne. Notons que dans ce four les températures de recuit peuvent aller jusqu'à 1000 °C.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes caractéristiques des échantillons de SiC étudiés. De plus, nous avons décrit les principes des techniques de caractérisation optique employées, principalement la spectroscopie de PL et la spectroscopie de RPE.

Finalement, nous avons décrit le principe physique de l'interaction entre les particules chargées et le matériau. Ainsi, nous avons déterminé les profils d'endommagement des différents types d'ions implantés dans le SiC. Nous avons présenté également le principe de l'interaction entre les électrons et le matériau et décrit le four utilisé pour les différents recuits réalisés au cours de cette étude.

Chapitre 3 Etude des défauts ponctuels dans SiC-3C

3.1 Introduction

Des résultats très prometteurs ont été publiés en utilisant des défauts uniques dans le SiC pour leurs propriétés optiques, avec la démonstration de sources de photons uniques activées optiquement [4] et électriquement [124], et pour leurs propriétés de spin, avec la démonstration de longs temps de cohérence [8], [125], [126]. Tous ces résultats ont été obtenus sur des couches homo-épitaxiales de haute qualité de SiC hexagonal (polytype 4H) avec un taux résiduel de donneur azote très faible. Ce matériau est commercialement disponible sous la forme de plaquettes de 4 à 6 pouces. En raison de sa moindre qualité, provenant de l'importante densité de dislocations de paramètre de maille, le polytype cubique (3C), en hétéroépitaxie sur Si, a été moins étudié et on connaît peu les défauts uniques dans ce matériau. Néanmoins, le SiC-3C présente l'avantage unique de la possibilité d'intégration sur une plaquette de Si. Par conséquent, le but de la présente étude est d'optimiser les conditions d'irradiation ionique ou électronique et de recuit post-irradiation pour la création de centres colorés luminescents dans le SiC-3C dans les gammes spectrales visible et infrarouge proche. Dans une première partie, nous identifions pour différents ions les doses optimales pour une émission dans le visible. Par la suite les caractéristiques des défauts émetteurs dans le visible, puis dans l'infrarouge (défaut Ky5) sont détaillées dans le cas d'implantations par les protons. Enfin dans la dernière partie, les résultats obtenus par des irradiations aux électrons sont comparés à ceux obtenus avec les protons. À cette fin, nous avons combiné deux techniques de caractérisation, la photoluminescence et la résonance paramagnétique électronique. Les mesures RPE ont été réalisées par le professeur Victor Bratus à l'Académie des Sciences de Kiev en Ukraine.

3.2 Choix des conditions d'implantation

3.2.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons la PL à température ambiante ($T=300$ K) des défauts ponctuels après implantation ionique dans le polytype 3C de SiC. A cette fin, différents ions (Ar^+ , He^+ et H^+) à différentes doses (de 10^{13} à 10^{17} cm^{-2}) ont été implantés. Différents recuits post-implantation allant de 400 à 1200 °C ont également été réalisés. Nous détaillons l'étude d'optimisation des différents paramètres avec comme critère l'intensité de luminescence des défauts ponctuels à température ambiante.

3.2.2 Détails expérimentaux

Les échantillons de SiC-3C utilisés dans cette étude sont issus de plaquettes élaborées par épitaxie CVD provenant du laboratoire CHREA et de la société Novasic. La plaquette Novasic est celle qui est désignée par Novasic 1 dans le Tableau 8 du chapitre 2. Trois ions différents ont été utilisés pour créer des défauts dans la couche 3C : Ar^+ , He^+ et H^+ . L' Ar^+ et l' He^+ ont été implantés à une énergie $E=500$ keV à l'aide d'un accélérateur Van Der Graaff tandis que H^+ a été implanté à 300 keV en utilisant un implanteur classique (IMIO400). Tous les paramètres d'implantation et de recuit sont résumés dans le Tableau 11. Tous les recuits ont été réalisés dans un four résistif classique pendant une heure sous atmosphère de N_2 à l'exception du recuit à 1200 °C (four à induction en atmosphère Ar). Pour le four résistif, les échantillons sont introduits dans le four une fois que la température de consigne est atteinte. Les valeurs de profondeur de pénétration R_p et les nombres de lacunes générées par ion ont été obtenus à partir de la simulation de Monte-Carlo à l'aide du logiciel SRIM.

La caractérisation optique a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Renishaw RM 100. Comme décrit dans le chapitre 2, ce dernier est un micro spectromètre Raman qui utilise un laser à 532 nm, une puissance de 5 mW et un objectif x50. Cela donne une haute densité d'excitation (proche de $5 \times 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$) sur l'échantillon étudié.

Implantation	Energie (keV)	Dose (cm^{-2})	Température de recuit (°C)	R_p (μm)	Lacunes/ion
${}_1\text{H}^+$	300	de 10^{14} à 10^{17}	de 600 à 1000	1,97	8
${}_2\text{He}^+$	500	de 10^{13} à 10^{15}	de 600 à 1000	1,29	80
${}_{18}\text{Ar}^+$	500	de 10^{12} à 10^{15}	de 600 à 1200	0,33	1790

Tableau 11: Types d'ions utilisés pour l'implantation, énergies, doses, températures de recuits, profondeur de pénétration (R_p) dans la couche 3C et nombre de lacunes créées par ions.

3.2.3 Paramètres d'optimisation

Afin d'étudier les différentes conditions d'implantation ionique (masse, énergie et dose) et le recuit après implantation, pour la création de défauts ponctuels dans le SiC-3C, un critère simple et facilement mesurable a été choisi : l'intensité de PL à température ambiante de la bande entre 600 et 850 nm (1,45- 2,07 eV). Cette bande correspond majoritairement aux raies D_1 , E et γ qui sont observées à basse température et à leurs répliques phonons [68], [77]. Un signal PL très intense a également été observé dans cette plage (avec un maximum de 670 nm) dans le cas des nano-cristaux de SiC-3C [12] et a été assigné au défaut $V_C C_{Si}$ (lacune-antisite de carbone). Ce dernier correspond à la raie γ dans le SiC-3C [68]. Avant d'effectuer ces expériences de PL, le désordre cristallin et sa guérison éventuelle après recuit, ont été étudiés qualitativement en utilisant la spectroscopie FTIR. En effet, la forme de la bande de Reststrahlen observée en

réflexion, entre la fréquence TO (796 cm^{-1}) et la fréquence LO (970 cm^{-1}), est un bon indice de l'endommagement provoqué par les implantations dans la couche de SiC-3C [127]. En effet, pour un matériau cristallin on aura une réflexion totale de la lumière dans cette bande spectrale, alors que dans un matériau endommagé la lumière pourra pénétrer. Les résultats obtenus pour l'implantation par l' Ar^+ (500 keV) sont présentés respectivement dans les Figure 37 a et Figure 37 b avant et après recuit à une température $T=1000\text{ °C}$. Comme on peut le constater (Figure 37 a), des endommagements importants sont créés à des doses de 10^{13} et 10^{14} cm^{-2} qui provoquent une baisse en intensité et une déformation de la bande de Reststrahlen. A une dose de 10^{15} cm^{-2} , la disparition quasiment totale de la bande de Reststrahlen, témoigne de l'amorphisation de l'échantillon. Après un recuit de 1000 °C (Figure 37 b), nous observons une récupération de la bande de Reststrahlen initiale des échantillons implantés à des doses de 10^{13} et 10^{14} cm^{-2} étant donné que le seuil d'amorphisation n'a pas été dépassé. Notons que pour l'échantillon implanté à 10^{15} cm^{-2} le recuit à 1000 °C ne permet pas la guérison. Le SiC ne présentant pas de phase liquide permettant une ré-épitaxie, il est impossible de recristalliser après une implantation ou le seuil d'amorphisation a été dépassé. C'est le cas ici pour les ions Ar^+ à 10^{15} cm^{-2} .

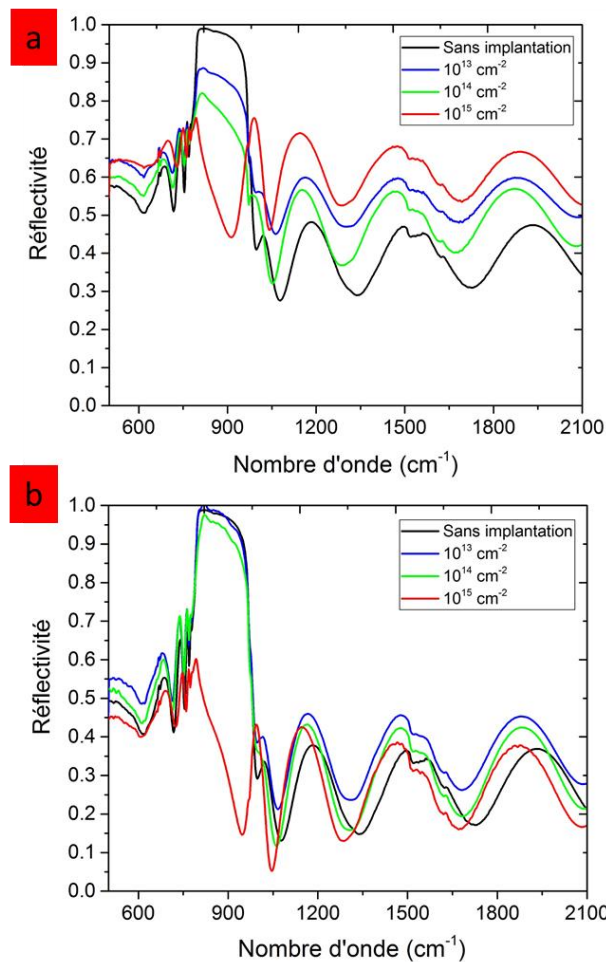


Figure 37: Spectres de réflectivité (FTIR) des échantillons implantés par l' Ar^+ ($E=500\text{ keV}$) à différentes doses comparés à un échantillon témoin sans implantation et sans recuit. (a) avant recuit; (b) après un recuit à 1000 °C .

Comme nous venons de l'illustrer, le recuit est indispensable pour la récupération de la cristallinité du matériau. Par conséquent, le signal de PL devrait croître avec la température de recuit à condition que les défauts ponctuels luminescents soient stables. Les spectres PL enregistrés à température ambiante pour l'implantation Ar^+ à 10^{13} cm^{-2} et H^+ à 10^{15} cm^{-2} pour différentes températures de recuit sont représentés dans la Figure 38 a-b. Notons qu'un pic parasite à 806 nm provenant de l'appareil a été retiré de tous les spectres.

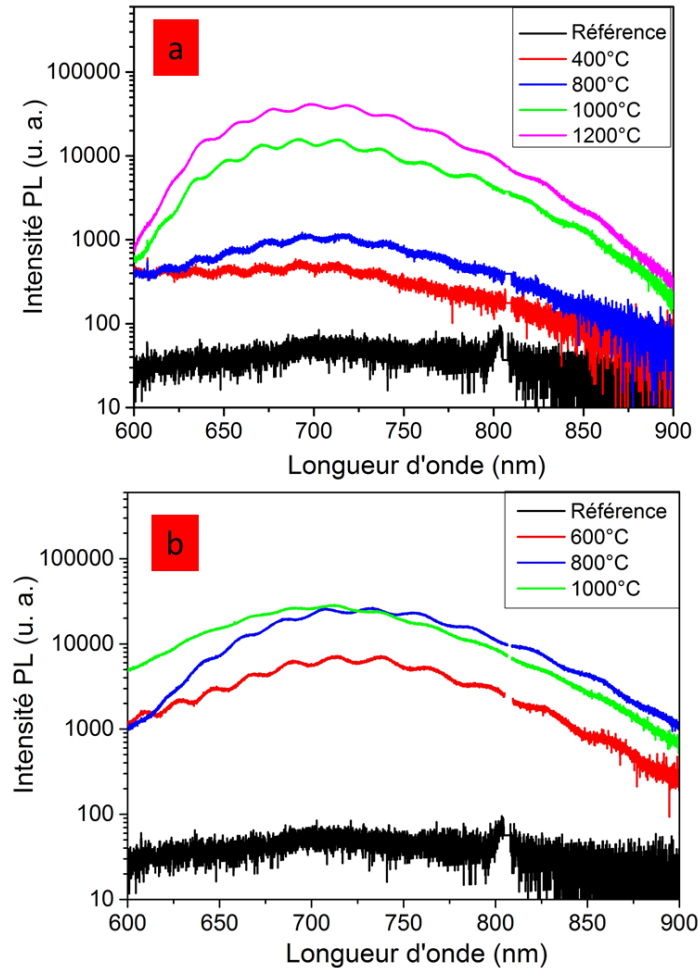


Figure 38: Spectres de PL enregistrés à température ambiante pour différentes températures de recuit isochrone (400-1200 °C) par rapport à l'échantillon de référence sans implantation et sans recuit. (a) échantillon implanté par Ar^+ à 10^{13} cm^{-2} . (b) échantillon implanté par H^+ à 10^{15} cm^{-2} .

Des oscillations régulières sont observées sur cette figure et dans tous les spectres de PL enregistrés à température ambiante de ce travail. Elles sont dues aux interférences de Perrot-Fabry dans la couche de SiC de $4,9 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Une forte augmentation de la bande de PL (600-850 nm) est observée avec la température de recuit jusqu'à 1200 °C pour l'implantation par Ar^+ et de 1000 °C pour l'implantation par H^+ . Ces résultats sont cohérents avec le résultat FTIR montrant que le recuit à haute température est efficace pour le recouvrement de la cristallinité et donc pour la récupération du signal de PL. Ils démontrent également que même si la cristallinité est globalement améliorée, les défauts responsables de la PL semblent stables

jusqu'à 1200 °C de recuit dans le cas d'implantation par Ar⁺ et 1000 °C par H⁺. Pour l'analyse de l'effet de la dose d'implantation, un recuit à 1000 °C a été choisi pour les échantillons implantés par He⁺ et H⁺. Les résultats de PL sont présentés dans la Figure 39 a-b.

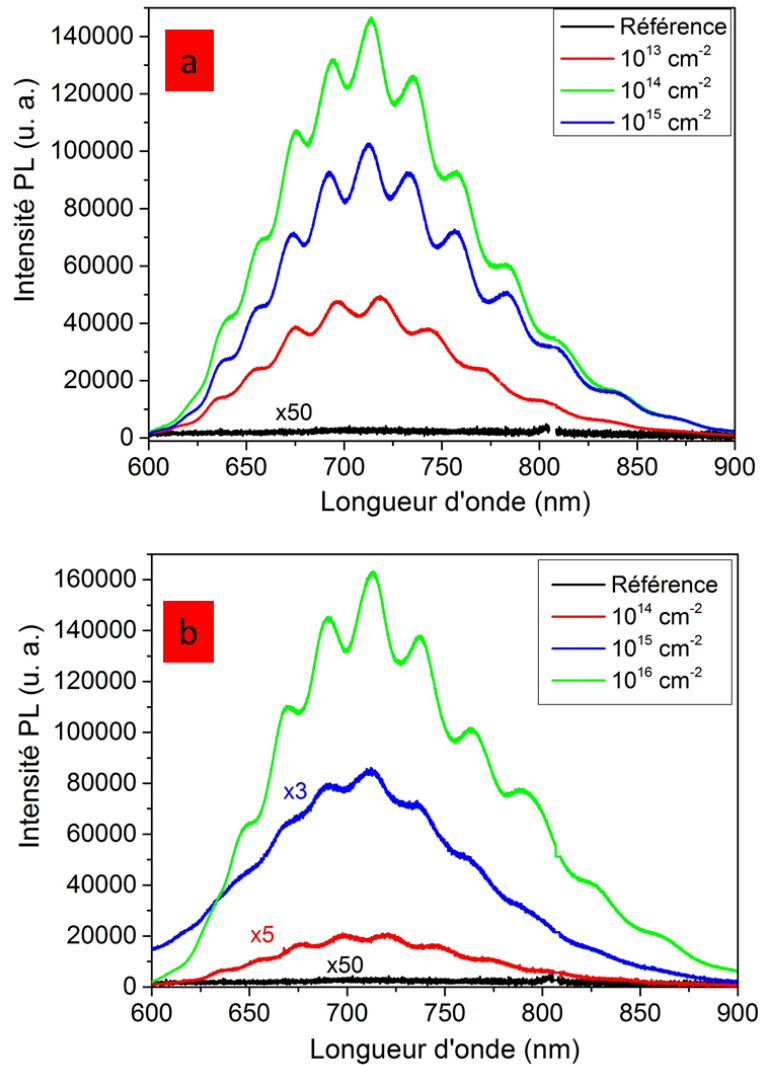


Figure 39: Spectres de PL enregistreés à température ambiante après implantation à différentes doses (10^{13} - 10^{16} cm⁻²) par différents types d'ions et recuit à 1000 °C par rapport à la référence sans implantation et sans recuit : (a) He⁺ (E=500 keV), (b) H⁺ (E=300 keV).

Après l'implantation par l'He⁺, un optimum est clairement obtenu pour la dose intermédiaire de 10¹⁴ cm⁻². Dans le cas du H⁺, le signal de PL maximum est obtenu pour une dose de 10¹⁶ cm⁻² pour 300 keV. Dans le cas de l'implantation par l'Ar⁺, le même phénomène est observé avec un optimum pour une dose de 10¹³ cm⁻². Afin de déterminer si la dose 10¹⁶ cm⁻² est optimum pour l'implantation H⁺ (Figure 39 b), des nouveaux échantillons provenant de la plaque Novasic 1 ont été préparés avec des doses allant de 10¹⁴ à 10¹⁷ cm⁻² suivis par un recuit à 1000 °C. Les résultats de PL à température ambiante sont présentés sur la Figure 40. Nous remarquons une forte diminution du signal de PL pour l'échantillon implanté à une dose de 10¹⁷ cm⁻² suivi par un recuit à 1000 °C. Nous observons également l'apparition d'une forte

oscillation d'interférence d'une période différente des autres échantillons. Nous pouvons expliquer cette perte de signal de PL et l'apparition des interférences par la formation d'une couche amorphe à la surface couche de SiC-3C après cette implantation à forte dose. Ceci confirme bien que la dose optimale dans le cas d'une d'implantation par H^+ se situe aux alentours de 10^{16} cm^{-2} .

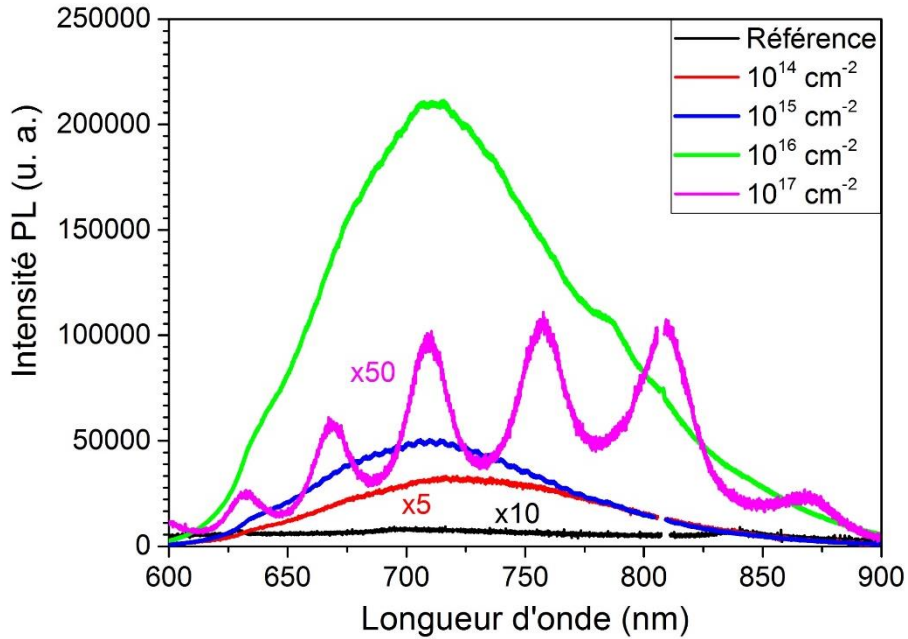


Figure 40: Spectres de PL enregistrés à température ambiante après implantation par des protons ($E=300 \text{ keV}$) à différentes doses (10^{14} - 10^{17} cm^{-2}) et recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Le spectre en noir présente l'échantillon de référence (sans implantation et sans recuit).

Un calcul simple permet d'obtenir la concentration moyenne de défauts lacunaires C créée entre la surface et R_p :

$$C = \frac{\text{Dose} \times \text{Nombre lacune/ion}}{R_p}$$

Nous reportons les différentes valeurs obtenus dans le Tableau 12. L'analyse des conditions d'implantation et de recuit révèle un compromis à trouver pour la dose entre la création de défauts non radiatifs, qui diminuent le signal de PL, et la création des défauts ponctuels à l'origine du signal. L'analyse du Tableau 12 permet de déterminer une valeur optimale du paramètre C aux alentours de $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ correspondant à des doses approximatives de $1,1 \times 10^{13}$, $9,6 \times 10^{14}$ et $1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ respectivement pour l' Ar^+ , l' He^+ et l' H^+ . En ce qui concerne la température de recuit, nous révélons qu'en augmentant la température de recuit, le signal PL devient plus intense. Notons que la valeur maximale testée est $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas d'implantation par Ar^+ .

Types d'ions	Doses (cm ⁻²)	Concentration de défauts (cm ⁻³)
${}^1_1\text{H}^+$	10^{15}	$4,06 \times 10^{19}$
${}^1_1\text{H}^+$	10^{16}	$4,06 \times 10^{20}$
${}^1_1\text{H}^+$	10^{17}	$4,06 \times 10^{21}$
${}^2_2\text{He}^+$	10^{13}	$6,2 \times 10^{18}$
${}^2_2\text{He}^+$	10^{14}	$6,2 \times 10^{19}$
${}^2_2\text{He}^+$	10^{15}	$6,2 \times 10^{20}$
${}^{18}_{18}\text{Ar}^+$	10^{12}	$5,42 \times 10^{19}$
${}^{18}_{18}\text{Ar}^+$	10^{13}	$5,42 \times 10^{20}$
${}^{18}_{18}\text{Ar}^+$	10^{14}	$5,42 \times 10^{21}$
${}^{18}_{18}\text{Ar}^+$	10^{15}	$5,42 \times 10^{22}$

Tableau 12: Calcul de la concentration moyenne de défauts créée entre la surface et Rp. Cases vertes : maximum du signal de PL. Cases rouges : échantillons amorphisés ou partiellement amorphisés. Case orange : baisse du signal de PL.

Par la suite, nous caractérisons ces différents échantillons par la photoluminescence à basse température dans le but d'identifier les différents types de défauts ponctuels créés dans les deux gammes spectrales du visible et de l'infrarouge proche.

3.3 Identification des défauts ponctuels

3.3.1 Photoluminescence à basse température

3.3.1.1 Introduction

Il existe assez peu d'études expérimentales par PL dans le SiC-3C implanté par des ions. Un premier résultat en cathodoluminescence a été publié par Nesterov et al. [128] après implantation d'un monocristal massif par des protons à 2 MeV. Ces derniers ont observé 4 raies 0-phonon (ZPL dans la suite) appelées A₀, B₀, C₀ et D₀ qui sont équivalentes aux ZPL (D₁, β₁, E et γ observées par Itoh et al. [68]. J. Lefèvre [79] a détecté les mêmes raies 0-phonon après implantation à forte énergie par des ions de carbone C⁺ (132 MeV) et par des protons H⁺ (12 MeV). Ces trois études seront utilisées ici comme références pour identifier les différents types de défauts ponctuels qui ont été créés dans la couche de SiC-3C après implantation par les

différents types d'ions (Ar^+ , He^+ et H^+). Les mesures de PL ont été réalisées avec une excitation à 532 nm et une densité d'excitation de 100 W.cm^{-2} environ.

3.3.1.2 Gamme visible

Dans un premier temps, nous reportons en Figure 41 les spectres de PL mesurés à 15 K pour différentes températures de recuit (500, 750 et 1000 °C) dans le cas de l'implantation H^+ à une dose de 10^{16} cm^{-2} . Le spectre après implantation et avant recuit (spectre orange) est ajouté pour comparaison.

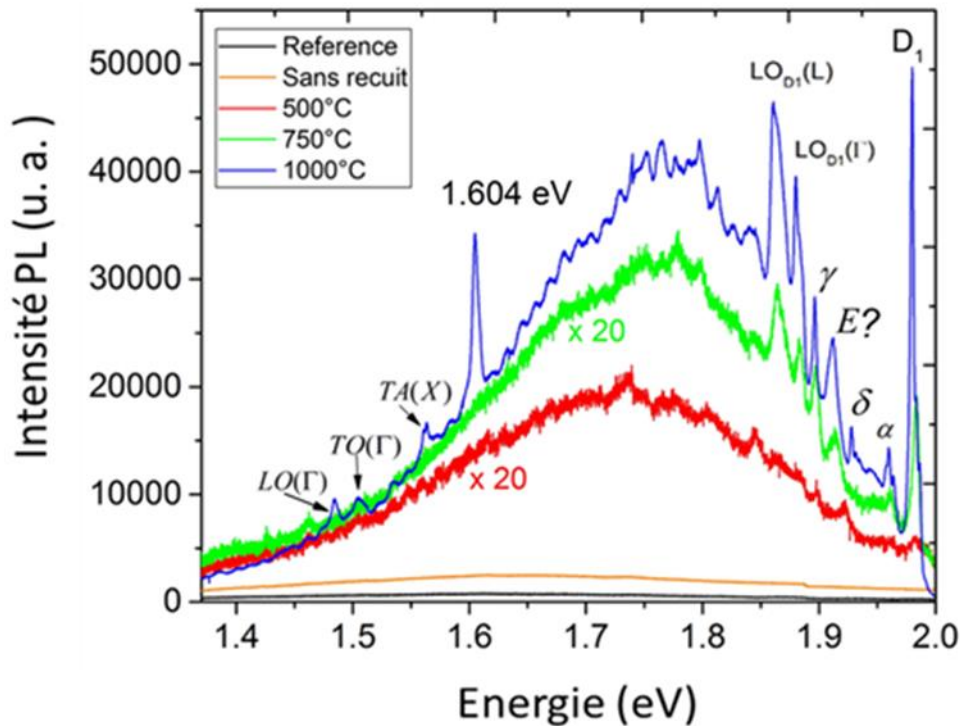


Figure 41: Spectres de PL enregistrés à basse température ($T=15 \text{ K}$) des échantillons implantés par H^+ à une dose de 10^{16} cm^{-2} . En orange : sans recuit. En rouge : recuit à 500 °C. En vert : recuit à 750 °C. En bleu : recuit à 1000 °C. Le spectre en noir présente l'échantillon de référence (sans implantation et sans recuit).

Les résultats obtenus à température ambiante sur la nécessité d'un recuit à haute température (1000 °C) pour améliorer le signal de PL sont bien confirmés avec l'augmentation nette de l'intensité des ZPL pour une température de recuit entre 750 et 1000 °C. Ces ZPL sont détaillées sur la Figure 42 où nous avons reporté les spectres des échantillons présentant le meilleur signal à température ambiante pour chaque type d'ions.

Ces spectres révèlent un signal intense entre 1,4 et 2 eV constitué de différentes ZPL dont, le centre D_1 , la raie qui pourrait correspondre à V_{Si} (centre E dans la littérature, noté E? ici) et les raies α , δ , γ déjà détectées dans différentes études [68], [77]. Nous reviendrons sur le choix de cette notation E? dans la partie consacrée aux études RPE (paragraphe 3.5).

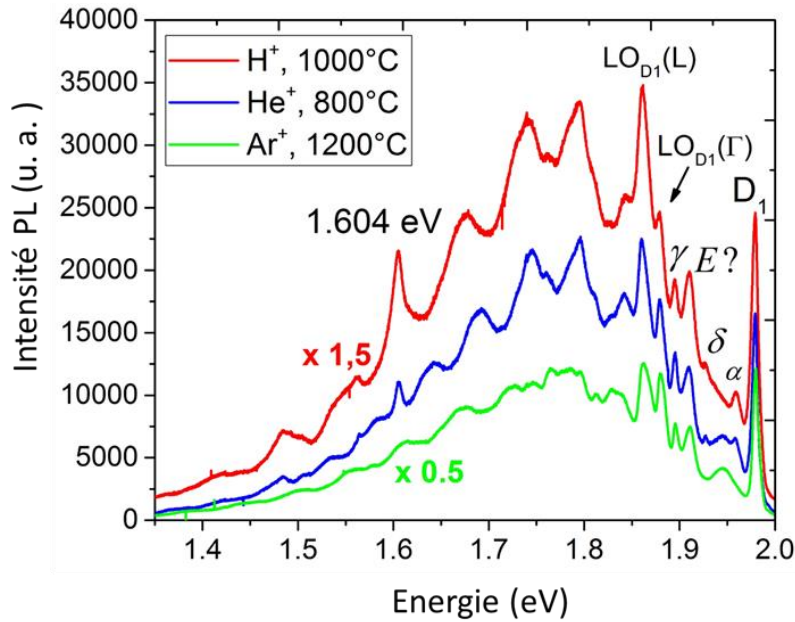


Figure 42: Spectres de PL obtenus sur SiC-3C enregistrés à basse température ($T=15$ K) : En rouge, échantillon implanté par H^+ ($E=300$ keV, dose 10^{16} cm^{-2}), recuit à 1000 °C. En bleu, échantillon implanté par He^+ ($E=500$ keV, dose 10^{14} cm^{-2}), recuit à 800 °C. En vert, échantillon implanté par Ar^+ ($E=500$ keV, dose 10^{13} cm^{-2}), recuit à 1200 °C.

Ces raies sont superposées à un fond continu de luminescence dû à l'interaction des défauts avec la continuum des phonons. La qualité cristalline médiocre des échantillons (agrégats de défauts) peut aussi y contribuer. On observe également, les différentes répliques phonons optiques LO du centre D_1 . Un pic à $1,604$ eV est observé après l'implantation par H^+ et He^+ . Un pic similaire à $1,597$ eV, a été observé par Bratus et al. [76], après irradiation par les neutrons à forte dose et recuit à 1100 °C. Nous comparons dans le Tableau 13 les énergies des ZPL dans notre étude aux résultats de la littérature.

	Itoh et al. [68] Irradiation par e^-	Lefèvre et al. [77], [79] Implantation par H^+	PL à 12 K Implantation par H^+ , He	PL à 12 K Implantation par Ar^+
Positions des raies de PL en eV	1,973 (D_1)	1,971 (D_1)	1,979 (D_1)	1,979 (D_1)
	1,964 (α_1) 1,959 (α_2)	1,959 (α)	1,959 (α)	
	1,955 (β_1) 1,954 (β_2)	1,952 (β_1) 1,952 (β_2)		
	1,922 (δ)		1,919 (δ)	
	1,889 (γ)	1,890 (γ)	1,889 (γ)	1,889 (γ)
	1,913 (E)	1,913 (E)	1,912 ($E?$)	1,912 ($E?$)
			Pic à 1,604	

Tableau 13: Résultats obtenus de spectroscopie de PL sur SiC-3C : les différentes raies ZPL après irradiation et implantation : Colonne 1, e^- (1 MeV). Colonne 2, H^+ (11,4 MeV). Colonnes 3 et 4 (notre étude), H^+ (300 keV), He^+ et Ar^+ à 500 keV.

Après l'observation des différents types de défauts ponctuels générés dans la gamme spectrale entre 1,4 et 2 eV à basse température, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement de la PL de ces différents défauts, en fonction de la température entre 15 et 300 K (Figure 43). Tout d'abord, une diminution monotone de l'intensité des différentes raies D_1 , $E?$, α , δ , γ est observée avec l'augmentation de la température tandis que pour la raie à 1,6 eV l'intensité augmente pour atteindre un maximum à 110 K. A 110 K les raies α , δ , γ et $E?$ disparaissent tandis que les raies D_1 et la raie à 1,604 eV subsistent jusqu'à 150 K. Au-delà de 150 K, toutes les ZPL disparaissent.

En ce qui concerne la position des raies ZPL, pour les raies D_1 , α , δ , γ et $E?$ elle est stable entre 15 et 110 K. Pour la raie à 1,604 eV on observe un décalage vers les basses énergies quand la température augmente (Figure 43).

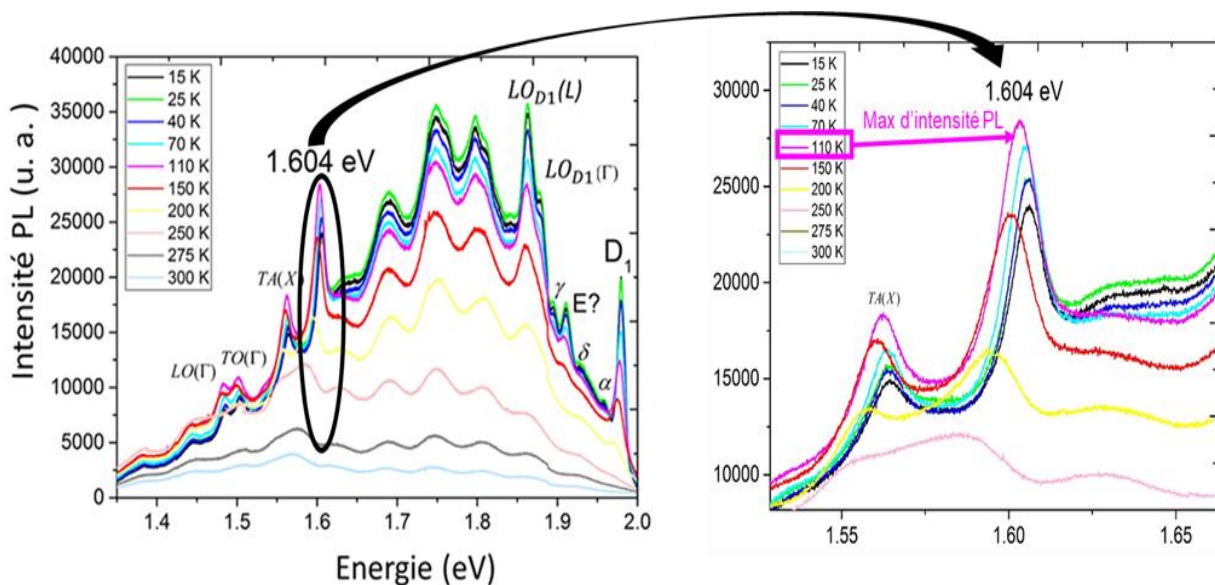


Figure 43: Spectres de PL enregistrés à différentes températures T (entre 15 et 300 K) pour l'échantillon implanté par H^+ et recuit à 1000 °C.

Ce comportement pour la raie à 1,604 eV est contraire à celui observé par Bratus et al. [76] après irradiation par les neutrons : ces auteurs l'ont attribué à l'apparition d'un nouveau spectre à basse température du à un changement de configuration du défaut du à distortion du réseau par effet Jahn-Teller [67]. Nous n'observons pas non plus de différence de la largeur à mi-hauteur entre le pic D_1 et le pic à 1,604 eV (environ 9 meV à 70 K) alors que Bratus et al. [76] ont mesuré 15 meV pour le pic à 1,604 eV et 6 meV pour D_1 . Nous observons également, une augmentation de l'intensité de PL avec la température qui peut s'expliquer par la présence d'un état excité du défaut présentant un spin antiparallèle à celui de niveau fondamental. Ceci donne lieu à ce qui est communément appelé un « Dark defect ». En augmentant la température, on dépeuple cet état au profit d'un niveau supérieur avec un spin parallèle donnant un « Bright defect ». Ce processus est schématisé sur la Figure 44.

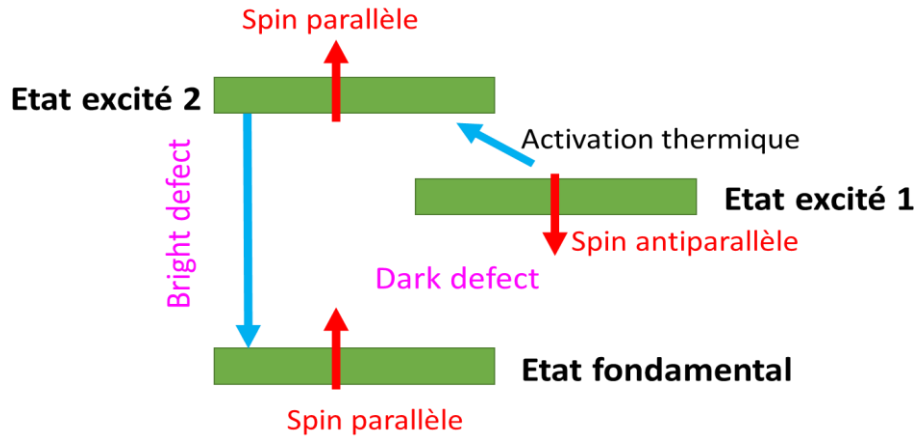


Figure 44: Schématisation du modèle prenant en compte les états Bright defect et Dark defect.

Enfin, une étude en fonction de la puissance d'excitation a été menée. Pour cela, après soustraction de la ligne de base du au fond continu des phonons, chaque pic a été ajusté par une fonction Lorentzienne. La Figure 45 a représente l'intensité du pic D_1 et du pic à 1,604 eV avec une augmentation sous linéaire sans évidence claire de saturation. Cette augmentation est plus rapide dans le cas du défaut 1.604 eV par rapport au centre D_1 . La Figure 45 b représente la largeur à mi-hauteur présente une augmentation nette au-delà de 50 K pour les deux défauts.

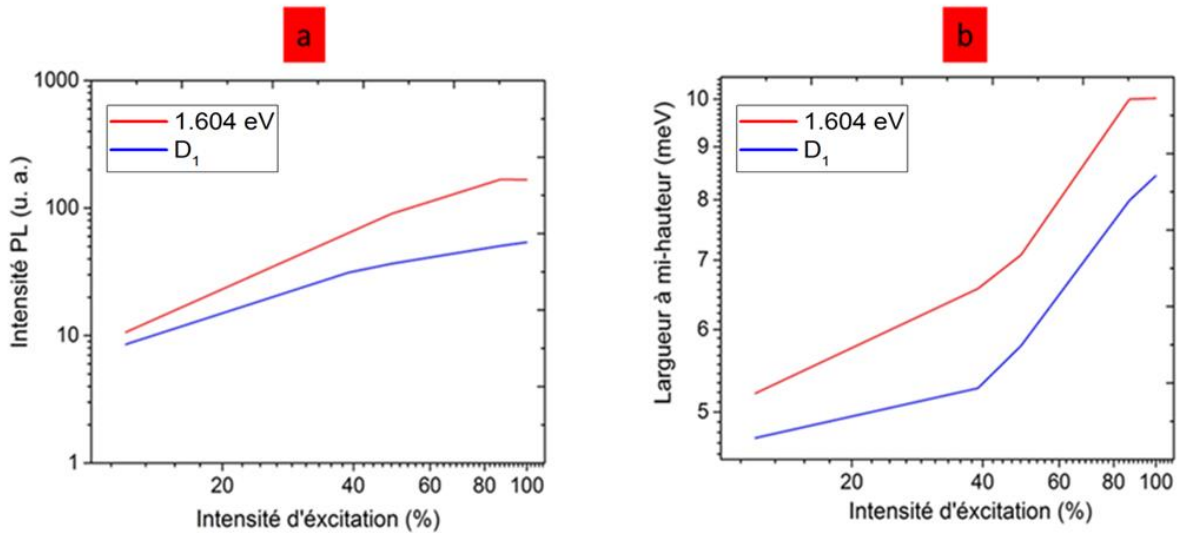


Figure 45: Etude des caractéristiques spectrales (intensité (a), largeur à mi-hauteur (b)) des pics (1,604 eV et D_1) en fonction de la puissance d'excitation (en % de $P_{max} = 100$ mW).

En conclusion, comme Bratus et al. [76] nous observons un comportement similaire de stabilité de la raie D_1 et de la raie à 1,604 eV à une température de recuit de 1000 °C (1100 °C dans le cas de Bratus et al. [76]). Ceci laisse envisager l'hypothèse que les deux raies peuvent être dues à un même défaut dans différentes configurations ou bien associées à un autre défaut pour former un complexe. Les différences observées entre notre étude et celle de Bratus et al. [76]

peuvent être dû à différentes configurations due à la distorsion différente du réseau pour nos implantations H^+ à 10^{16} cm^{-2} et les irradiations aux neutrons à 10^{19} cm^{-2} de Bratus et al. [76].

3.3.1.3 Gamme infra-rouge

Dans la gamme infra-rouge (entre 1,2 et 0,8 eV), nous reportons sur la Figure 46 les spectres de PL à basse température dans le cas d'une implantation optimale de $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ He}^+$ suivis par différentes températures de recuit pour excitation à 532 nm. En raison de la faible épaisseur de la couche de SiC-3C ($4,9 \mu\text{m}$) par rapport à la profondeur de pénétration du laser ($\sim 80 \mu\text{m}$ [78]), ce spectre est dominé par la réponse du substrat de Si. Celle-ci consiste en la réplique TO de la bande interdite excitonique du Si et des bandes apparentées aux dislocations (D_1 à D_4) [129] qui peuvent être dues à la forte déformation à l'interface Si/SiC engendrée pendant l'épitaxie. Seul un pic à 1,119 eV (1108 nm) apparaît après implantation et recuit à basse température ($600 \text{ }^\circ\text{C}$). Ce pic, toujours présent pour un recuit à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, disparaît à une température plus élevée de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Sa position et son comportement avec le recuit permettent une identification claire à la ZPL appelée L_2 dans la littérature [73]. Il a été associé au centre Ky_5 observé en RPE par Bratus et al. [74] qui est attribué à la bilacune carbone-silicium ($V_C V_{Si}$).

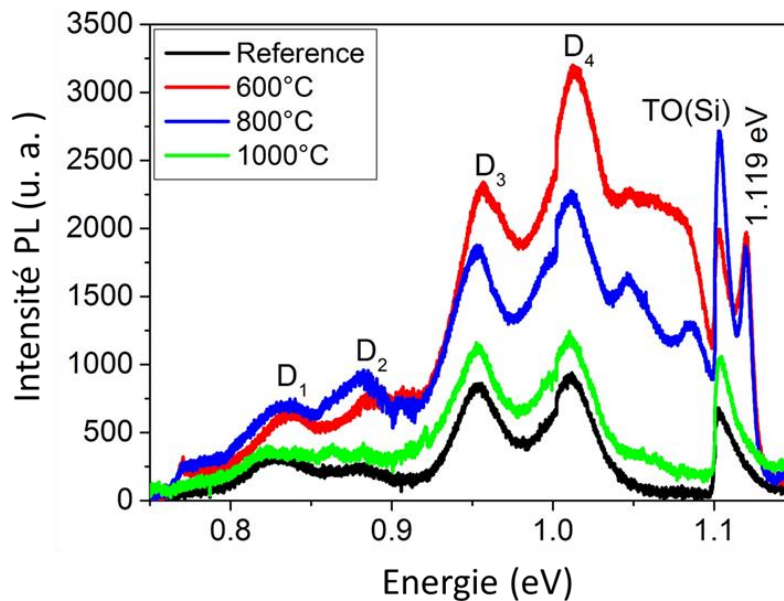


Figure 46: Spectres PL enregistrés à basse température (15 K) pour une implantation de $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ He}^+$ en fonction de la température de recuit isochrone. Le spectre noir présente l'échantillon de référence : sans irradiation et sans recuit.

L'efficacité des trois différents ions utilisés est comparée aux doses optimales définies à la section 3.2.3 (10^{13} cm^{-2} pour Ar^+ , 10^{14} cm^{-2} pour He^+ et 10^{16} cm^{-2} pour H^+) après un recuit de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. En prenant comme critère le rapport d'intensité du pic 1,119 eV au TO (Si), les résultats

de PL montrés dans la Figure 47, révèlent que les conditions optimales pour la création du défaut Ky5 sont l'utilisation des ions H^+ plus légers à forte dose.

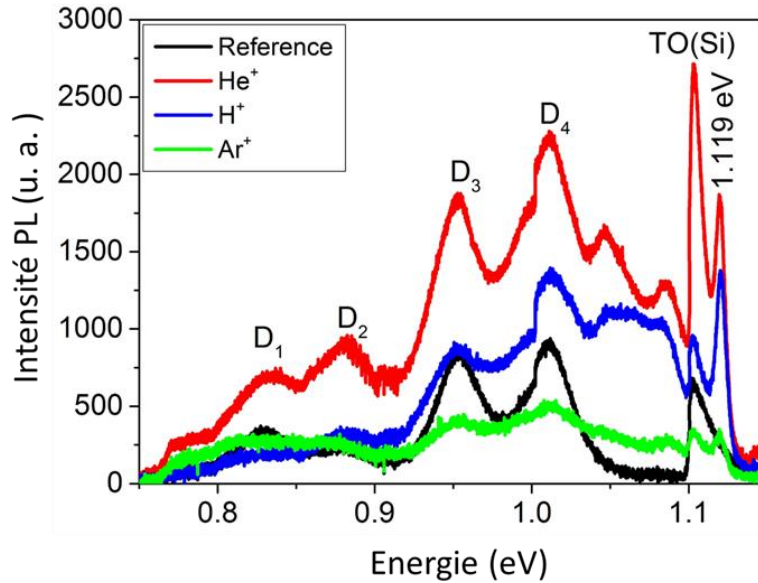


Figure 47: Comparaison de la PL proche IR à basse température (15 K) pour différentes implantations ioniques.

La dissociation de ce centre $V_{Si}V_C$ au-delà de 800 °C met en évidence que la procédure «d'optimisation» décrite dans la première partie de ce chapitre n'est évidemment pas universelle pour les différents défauts car ceux ci peuvent être recuits à des températures différentes.

Dans la suite, nous détaillons donc une étude d'optimisation spécifique de l'émission du centre Ky5 dans le SiC-3C.

3.3.2 Centre Ky5

Dans ce paragraphe, nous nous focalisons sur le centre Ky5 dans SiC-3C. Dans un premier temps nous décrirons le protocole expérimental appliqué ainsi que les différents paramètres d'analyse optique employés pour la détection de ce centre. Ensuite nous étudierons l'effet du dopage sur sa formation dans les différents échantillons issus des plaquettes provenant de la société Novasic. Enfin nous détaillons l'étude d'optimisation des différents paramètres (doses, température de recuit) dans le but d'obtenir une luminescence la plus intense possible à basse température.

3.3.2.1 Détails expérimentaux

Trois épitaxies de SiC/Si de 20 μm d'épaisseur et de différentes concentrations en azote (voir tableau 1 dans le chapitre 2) ont été étudiées. Ces différents échantillons ont été implantés par des protons à une énergie $E=300$ keV et à une dose allant de 10^{14} à 10^{16} cm^{-2} conformément à l'étude préliminaire présentée en début de ce chapitre.

Pour les mesures de PL à basse température, nous avons utilisés un laser continu émettant à 671 nm qui convient mieux que le laser vert (532 nm) pour exciter ce centre. Notons que, la densité d'excitation avec ce laser ne dépasse pas 100 W.cm^{-2} .

3.3.2.2 Effet de dopage sur le centre Ky5

Un paramètre crucial déterminant la formation de défauts avec un état de charge est la position du niveau de Fermi du matériau. L'étude de Calusine [130] sur l'effet de la variation du dopage par l'azote de la couche de SiC-3C sur la luminescence du centre Ky5 montre que la meilleure luminescence de ce centre est obtenue dans le cas de couches dopées à une concentration $\leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. De plus, il est montré que la couche de SiC-3C d'orientation cristalline (100) présente une luminescence plus intense. Nous avons donc exclu de l'étude l'échantillon fortement dopé à l'azote qui a été acheté plus spécifiquement pour l'étude du défaut NV.

3.3.2.3 Optimisation du centre Ky5

Comme nous l'avons montré précédemment dans la partie (3.2.1.3), le centre Ky5 est le seul centre que nous avons détecté dans la gamme infra-rouge avec les lasers d'excitation utilisés. Dans cette partie nous étudions les différents paramètres (doses d'implantation, température de recuit) dans le but d'optimiser son signal de PL. Pour ce faire nous avons réalisé les implantations par des protons à différentes doses (de 10^{14} à 10^{16} cm^{-2}) suivis par des recuits à différentes températures allant de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Les analyses par PL (Figure 48) révèlent que le signal associé au centre Ky5 n'apparaît pas sur la couche implantée sans recuit. Ceci est du fait que la formation du défaut $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$ nécessite la migration de la lacune de Si qui est activée thermiquement. A cela s'ajoutent les très nombreuses recombinaisons non radiatives dues à l'endommagement du cristal après implantation. Dans notre cas, la dose de 10^{14} cm^{-2} s'avère insuffisante pour détecter le pic Ky5 quelle que soit la température de recuit. Nous détectons ce pic à partir d'une dose de 10^{15} cm^{-2} suivie par un recuit à 600 et $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Notons que le signal de PL est 2 fois plus important après le recuit à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Après l'implantation à une dose de 10^{16} cm^{-2} , on distingue une légère apparition de ce centre après un recuit à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. A une température de recuit de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ le signal augmente fortement puis disparaît complètement à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est intéressant de noter la disparition complète de ce centre après un recuit à haute température $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (à n'importe quelle dose). Ceci peut être attribué à la capture de ce centre par des atomes d'impuretés occupant des positions substitutionnelles ou interstitielles dans le réseau de SiC [80], ou bien à une recombinaison avec un autre défaut ponctuel, probablement avec la lacune carbone V_{C} pour former un autre défaut. La formation de la bilacune $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$ dans le SiC-3C est donc bien contrôlée par une fenêtre de température de recuit entre 600 et $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

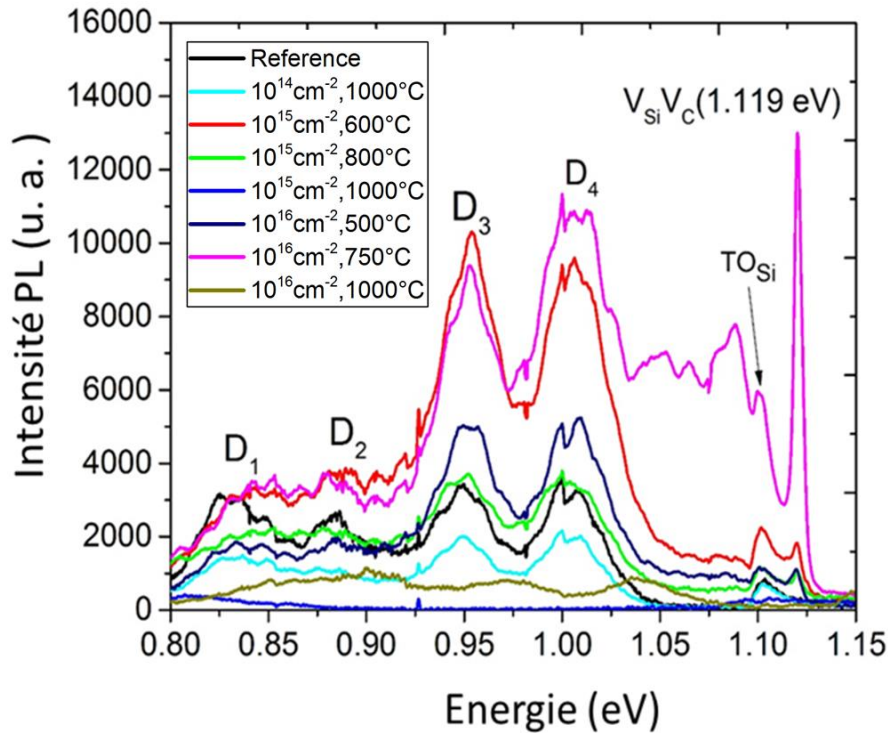


Figure 48: Spectres de PL enregistrés à basse température (15 K) après implantation des protons à différentes doses (10^{14} - 10^{16} cm^{-2}) suivis de différentes températures de recuit (500-1000 °C).

3.4 Comparaison proton/électron

Après avoir observé les différents types de défauts ponctuels générés par implantation de protons dans le SiC-3C suivis par différentes températures de recuits, nous nous proposons d'étudier l'effet d'une irradiation par des électrons e^- . A cet effet, des échantillons provenant du substrat Novasic 2 ont été irradiés par des électrons e^- ($E=2$ MeV) à une dose de 10^{17} cm^{-2} . Notons que la profondeur de pénétration des électrons dans la couche de SiC-3C est > 1 mm comme nous avons montré dans le chapitre 2. Dans cette partie, nous commençons à caractériser par PL à température ambiante les échantillons irradiés par des électrons et recuits à différentes températures (750 et 1000 °C). Ensuite, nous effectuons des mesures PL à basse température dans les deux gammes spectrales (visible et NIR) sur l'échantillon qui a une forte luminescence à température ambiante. Enfin, nous identifions les différents défauts ponctuels générés après les deux processus d'irradiation (proton, électron) dans la gamme visible et NIR.

3.4.1 Photoluminescence à température ambiante

Les spectres de PL à température ambiante sont présentés sur la Figure 49 pour les températures de recuit donnant le signal de PL le plus élevé. Après un recuit à 750 °C, une forte augmentation de la bande de PL (600-850 nm) est observée par contre après le recuit à 1000 °C le signal de PL est diminué fortement. Ce comportement, différent des implantations par les protons, a pour origine l'endommagement bien moindre du cristal par les e^- qui le traversent alors que les

protons s'arrêtent en créant une cascade de collisions. Dans le cas des protons, plus la température de recuit est élevée, plus on guérit de défauts non radiatifs au profit de défauts radiatifs stables (D_1 , défaut à 1,6 eV). Dans le cas des électrons comme pour les particules implantées, l'intensité de PL est sensible à la concentration en défauts radiatifs. Le maximum d'intensité pour un recuit à 750 °C indique qu'il ne s'agit pas majoritairement d'un défaut stable à haute température comme le défaut D_1 . La PL à basse température permet d'éclaircir ce point.

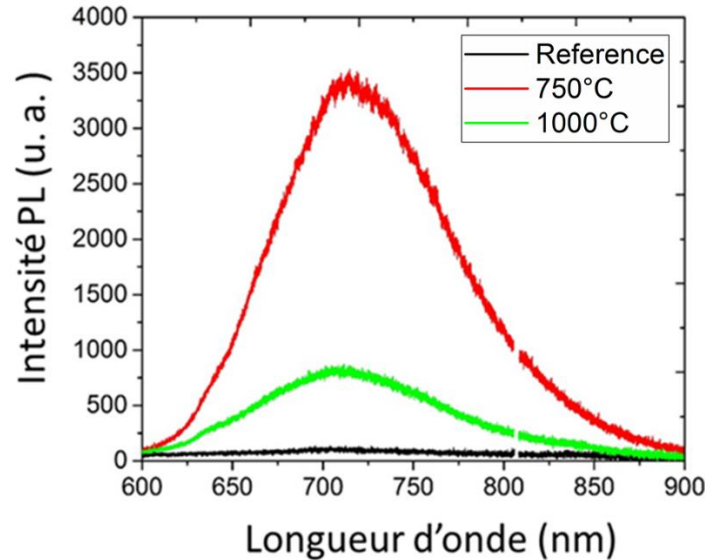


Figure 49: Spectres de PL à température ambiante après irradiation aux électrons ($E=2$ MeV), dose 10^{17} cm $^{-2}$: (a) spectre rouge : recuit à 750 °C, (b) spectre vert : recuit à 1000 °C.

3.4.2 PL à basse température

3.4.2.1 Gamme visible

Les spectres de PL à basse température ($T=15$ K) pour les échantillons implantés par les protons et les échantillons irradiés aux électrons sont présentés sur la Figure 50 pour les températures de recuit donnant le signal de PL le plus élevé (1000 °C dans le cas des protons et des électrons). D'un point de vue spectral, dans le cas des électrons, la PL est beaucoup moins riche et moins intense puisqu'elle est dominée essentiellement par la raie D_1 . Le pic γ (attribué au défaut $C_{Si}V_C$) apparaît également mais avec une intensité bien moindre que dans le cas des protons. Il en est de même pour la raie E' bien que l'énergie de 2 MeV des e^- soit bien au-dessus de l'énergie minimum pour déplacer un atome de Si (~ 448 keV, voir chapitre 2) dans SiC-3C. Cette faible concentration en lacune de Si sera confirmée pour les mesures RPE présentées dans la suite (paragraphe 3.5). La faible concentration en lacunes de Si laisse présager également d'un faible signal de la bilacune en IR. Enfin le pic à 1,604 eV et ses répliques phonon est absent.

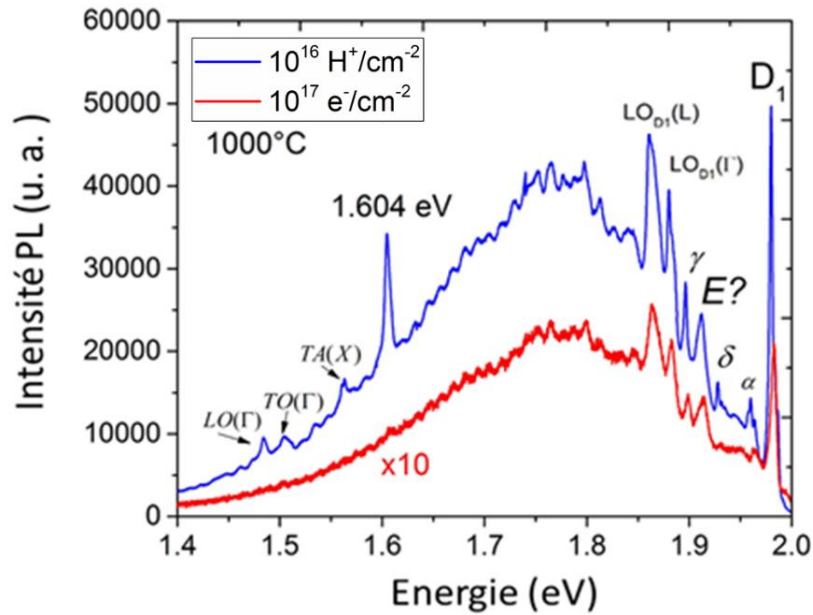


Figure 50: Spectres de photoluminescence enregistrés à basse température (15 K) : en bleu, échantillon implanté par les protons $E=300$ keV, dose 10^{16} cm^{-2} et recuit à 1000 °C. En rouge, irradié aux électrons à 2 MeV, dose 10^{17} cm^{-2} et recuit à 1000 °C.

3.4.2.2 Gamme infra-rouge

Dans la gamme infrarouge similairement à la gamme visible, l'implantation aux protons est nettement plus efficace par rapport à l'irradiation aux électrons pour produire la raie 0-phonon de la bilacune VcVsi dans SiC-3C. Le signal de PL de ce centre (Figure 51) est optimal pour un recuit de 750 °C.

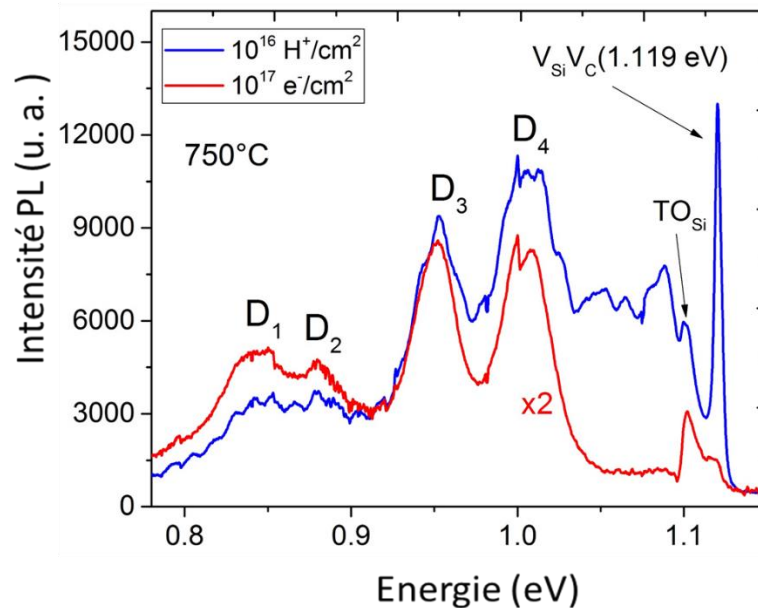


Figure 51: Spectres de PL enregistrés à basse température (15 K) : en bleu, échantillon implanté par les protons $E=300$ keV, dose 10^{16} cm^{-2} et recuit à 750 °C. En rouge, irradié aux électrons à 2 MeV, dose 10^{17} cm^{-2} , recuit à 750 °C.

Tous ces résultats montrent que même si l'énergie transférée aux atomes du SiC lors de l'irradiation électronique est nettement supérieure aux seuils de déplacement de l'atome de carbone et de l'atome de silicium, la génération des défauts ponctuels (principalement des lacunes silicium) est plus importante dans les échantillons implantés par les protons. Après l'identification des défauts ponctuels par PL, nous avons lancé une collaboration avec le Prof. Victor Bratus (Kiev, Ukraine) dans le but de caractériser nos échantillons de SiC-3C/Si par la méthode de spectroscopie de RPE, afin de comparer avec nos résultats obtenus par PL.

3.5 Identification des défauts ponctuels par RPE

3.5.1 Introduction

Cette partie est consacrée aux résultats obtenus sur les échantillons SiC/Si caractérisés par la méthode de RPE à une température comprise entre 77 et 300 K. Cette méthode permet d'identifier d'éventuels défauts paramagnétiques ou impuretés générées durant la phase de croissance ou par les implantations et irradiations. Elle permet aussi de donner une mesure absolue de la concentration de ces défauts dans la structure. Dans la suite, nous identifions les différents types de défauts ponctuels générés par implantation ou irradiation suivis par différentes températures de recuit (500-1000 °C) et nous comparons les résultats obtenus avec la photoluminescence afin de compléter l'identification des différents types de défauts.

3.5.2 Détails expérimentaux

Les échantillons SiC-3C utilisés dans cette étude sont issus des trois plaquettes élaborées par épitaxie CVD provenant de Novasic. Nous reportons dans les deux tableaux ci-dessous, les différentes conditions d'implantation par les protons ($E=300$ keV) (Tableau 14) et les irradiations aux électrons ($E=0,8$ et 2 MeV) (Tableau 15) ainsi que les températures de recuits appliquées sur les échantillons après ces deux processus. Comme nous avons déjà montré dans le chapitre 2 le R_p des protons à 300 keV dans SiC-3C est de $1,97$ μm tandis qu'il est supérieur à 1 mm dans le cas d'irradiation aux électrons à une énergie $0,8$ ou 2 MeV.

échantillons	Dopage par l'azote (cm^{-3})	(H^+ , 300 keV) Dose (cm^{-2})	Température de recuit ($^{\circ}\text{C}$)
Novasic 1	10^{16}	10^{16}	0-500-750-1000
Novasic 3	10^{19}	10^{16}	0

Tableau 14: Caractéristiques des échantillons implantés par H^+ .

échantillons	Dopage par l'azote (cm ⁻³)	Energie (MeV)	Dose (cm ⁻²)	Température de recuit (°C)
Novasic 2	10 ¹⁶	0,8	10 ¹⁷	0, 250, 500, 750
Novasic 3	10 ¹⁹	2	10 ¹⁷	0

Tableau 15: Caractéristiques des échantillons irradiés par e⁻.

La description de l'équipement de RPE et ses caractéristiques générales sont données dans le chapitre 2.

3.5.3 Centre paramagnétiques dans SiC-3C

3.5.3.1 Effet du dopage sur le spectre RPE

Comme nous l'avons montré précédemment, le dopage de la couche du SiC-3C a un effet important sur la formation des défauts ponctuels et leur signal de PL. Nous commençons par étudier l'effet de dopage sur le spectre RPE des défauts paramagnétiques générés par implantation de la couche du SiC-3C aux protons (E=300 keV) à une dose 10¹⁶ cm⁻². La Figure 52 présente les spectres RPE enregistrés à 100 K et à 300 K pour les deux échantillons provenant des plaquettes : Novasic 1 (dopé 10¹⁶ cm⁻³ par l'azote) et Novasic 3 (dopé 10¹⁹ cm⁻³ par l'azote).

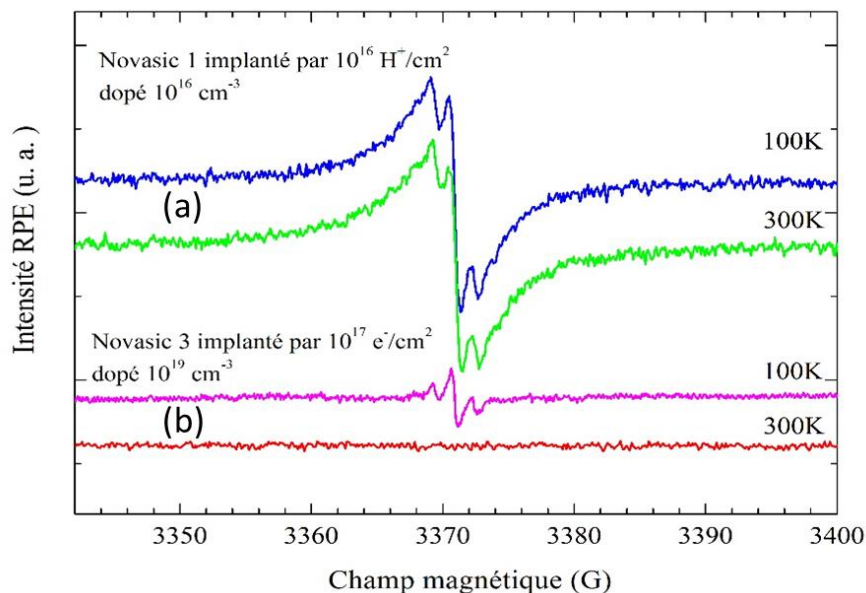


Figure 52: Signaux RPE enregistrés à 100 K et à 300 K pour différents échantillons implantés par H⁺ (300 keV), dose 10¹⁶ cm⁻² : (a) Novasic 1 (dopé n, 10¹⁶ cm⁻³). (b) Novasic 3 (dopé n, 10¹⁹ cm⁻³).

Nous pouvons remarquer que les signaux RPE des centres paramagnétiques dans l'échantillon Novasic 1 sont importants et ont les mêmes formes à 100 K et à température ambiante (300 K).

Par contre, pour l'échantillon très dopé Novasic 3, il est extrêmement faible à 100 K et pratiquement invisible à température ambiante (300 K). Un simple calcul de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite de SiC-3C montre que la variation n'est pas très grande entre un dopage de 10^{16} cm^{-3} ($E_F - E_V = 2,11 \text{ eV}$) et 10^{19} cm^{-3} ($E_F - E_V = 2,29 \text{ eV}$). La probabilité pour que cette variation induise une modification de l'état de charge du défaut et donc de son caractère paramagnétique est donc assez faible. Le faible signal RPE pour un fort dopage est donc plus probablement dû à un effet de relaxation de spin par interaction d'échange entre les électrons profonds et les électrons de conduction [131].

3.5.3.2 Identifications des centres paramagnétiques

Les spectres RPE enregistrés à température ambiante (300 K) de l'échantillon Novasic 1 implantés par H^+ (300 keV), dose 10^{16} cm^{-2} suivis par des recuits à différentes températures (500, 750 et 1000 °C) sont présentés sur la Figure 53.

Comme dans le cas d'irradiations aux électrons [78] ou aux neutrons [75], le centre T1 (V_{Si}^- de spin $S=3/2$) est le défaut dominant après implantation par les protons. Le spectre RPE de l'échantillon implanté aux protons et non recuit montre un spectre isotrope avec une valeur de g de 2,0029 et quatre ensembles de doublets superhyperfins avec une division typique du centre T1 [2] superposé à un fond continu sans structure fine. L'apparition de ce fond continu intense peut être reliée aux régions de défauts formées à la suite des déplacements en cascade et d'une concentration élevée de défauts.

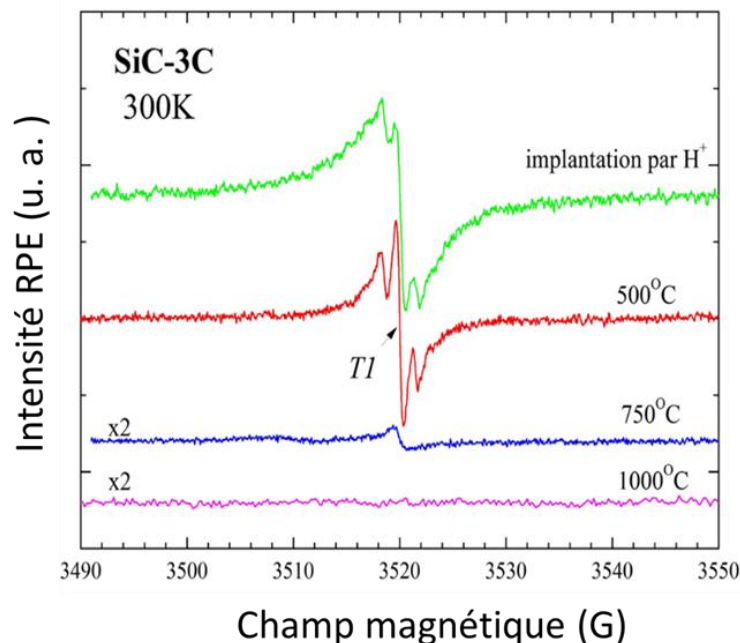


Figure 53: Spectres RPE enregistrés à température ambiante. Echantillon Novasic 1 implanté par les protons ($E=300 \text{ keV}$) à une dose 10^{16} cm^{-2} avant et après recuit à différentes températures (500, 750 et 1000 °C). La fréquence micro-ondes ν est de 9,875 GHz.

Pour l'estimation de la concentration de défauts dans ces échantillons, la valeur de la profondeur de pénétration R_p dans le cas d'implantation par les protons de $1,97 \mu\text{m}$ a été utilisée comme épaisseur de la couche endommagée. Ainsi, la concentration totale des défauts paramagnétiques déterminée par RPE est égale à $3,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Une telle concentration élevée de défauts peut réduire le temps de relaxation spin-réseau et être un facteur d'élargissement du spectre de RPE. Il est probable que pour cette raison nous n'avons pas trouvé de spectres RPE d'autres défauts. Une diminution considérable de l'intensité du fond continu après recuit à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ fait passer le spectre T1 à une forme symétrique. La concentration totale des défauts paramagnétiques devient quatre fois plus faible. Après recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$, le signal du centre T1 diminue fortement et disparaît complètement après un recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Ceci semble contradictoire avec les mesures de PL qui montre la persistance jusqu'à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ d'une raie à $1,912 \text{ eV}$ qui correspondrait à la raie notée E (que nous avons appelée E?) dans la littérature et reliée à la lacune de Si [68]. Ceci peut éventuellement s'expliquer par la très forte augmentation globale du signal de PL pour un recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ qui compenserait la forte baisse de concentration de la lacune de Si. Toutefois une autre hypothèse serait la superposition spectrale de la raie E avec un pic lié au centre D_1 comme proposé par Bratus après irradiation par les neutrons (Figure 1 dans [76]). L'écart en énergie de 67 meV entre cette raie ($1,912 \text{ eV}$) et le pic du défaut D_1 ($1,979 \text{ eV}$) ne correspond à aucun phonon ou combinaison de phonon dans SiC. Si la raie à $1,912 \text{ eV}$ observé en PL jusqu'à 1000°C de recuit est liée au centre D_1 , il faut alors faire l'hypothèse d'une configuration particulière du défaut D_1 ou d'une combinaison avec un autre défaut ponctuel. Des mesures RPE (Figure 54) ont également été réalisées à basse température 100 K . Le centre T1 a été détecté après l'implantation sans recuit et pour un recuit à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Notons la présence d'une raie appelée « CE » avec un facteur $g=1.9994$ liée à une impureté de lithium dans le substrat de silicium.

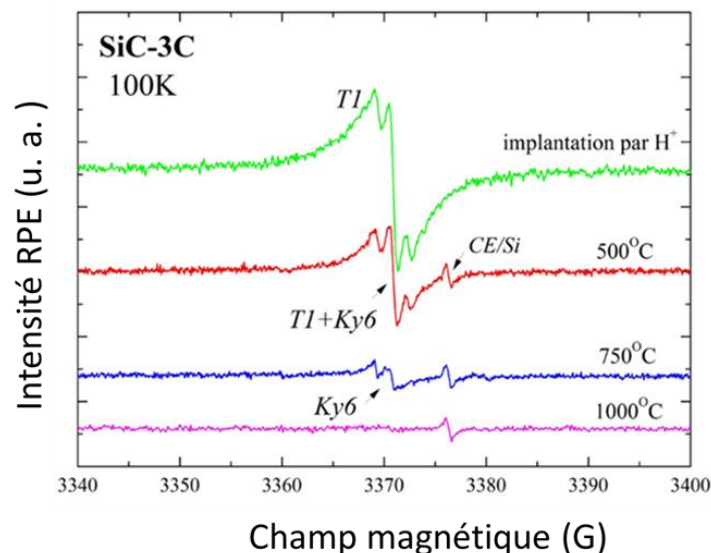


Figure 54: Spectres RPE enregistrés à 100 K . Echantillon Novasic 1 implanté par les protons ($E=300 \text{ keV}$) à une dose de 10^{16} cm^{-2} avant et après recuit à différentes températures ($500, 750$ et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$). La fréquence micro-ondes est $\nu = 9,875 \text{ GHz}$.

Après un recuit à 750 °C, le centre T1 a complètement disparu, et un nouveau centre appelé Ky6 de spin $S=1/2$ est observé. Ce dernier est assigné au centre $V_C C_{Si}$ (paire d'antisites- lacune carbone) et correspond donc à la raie γ observées en photoluminescence [76]. Ce défaut Ky6 est dominant en RPE à basse température jusqu'à 200 K. La concentration est égale à $2,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Enfin, le centre Ky5 de spin $S=1$ [74], a également été détecté à la fois à température ambiante et à 77 K seulement pour les échantillons de SiC-3C implanté par les protons (Figure 55). Ce défaut est associé à la bilacune $V_{Si} V_C$ et correspond à notre observation de la raie 0-phonon situé à une énergie de 1,12 eV en PL. Le centre Ky5 est détecté après un recuit à 750 °C bien que son intensité soit environ 2 fois plus faible qu'après un recuit à 500 °C. Simultanément au recuit des défauts paramagnétiques observé en RPE, une croissance de l'intensité de PL a été trouvée après un recuit à 750 °C. Comme discuté précédemment pour la lacune de Si, ceci est significatif de la domination du processus non radiatif pour le signal de PL: pour le recuit à haute température, le taux de défauts non radiatif diminue du fait de la récupération de la cristallinité. Ceci induit une amélioration du signal PL même si la densité de défauts radiatifs diminue comme observé par RPE. Par contre, dans ce cas, contrairement à la raie E?, on a bien une disparition du signal de PL et de RPE pour un recuit à 1000 °C.

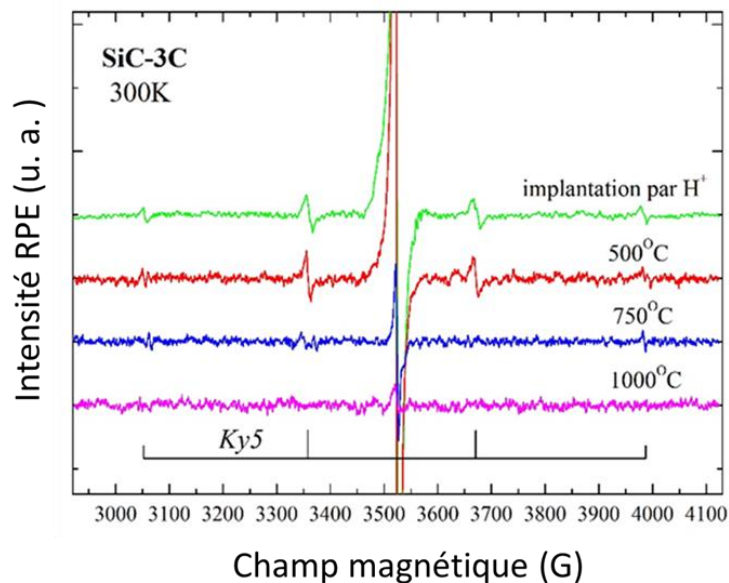


Figure 55: Spectres RPE enregistrés à 100 K. Echantillons Novasic 1 implantés par les protons ($E=300 \text{ keV}$) à une dose de 10^{16} cm^{-2} avant et après recuit à différentes températures (500, 750 et 1000 °C). L'orientation du champ magnétique est parallèle à l'axe du cristal (111), fréquence micro-ondes $\nu = 9,875 \text{ GHz}$.

Pour les échantillons irradiés aux électrons ($E=2 \text{ MeV}$) à une dose de 10^{17} cm^{-2} et non recuit, nous n'avons détecté que le centre T1 (Figure 56) conformément aux résultats de la littérature [78].

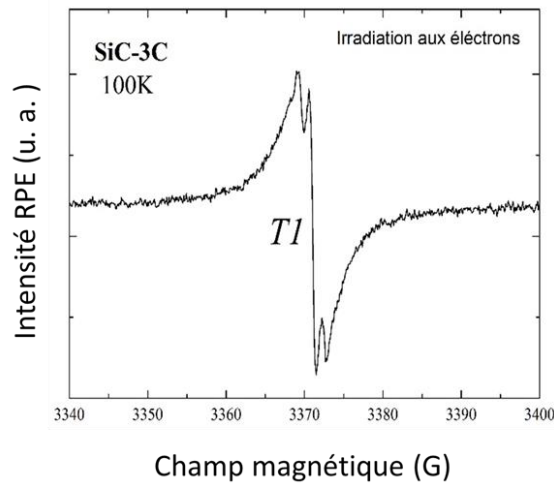


Figure 56: Spectres RPE enregistrés à 100 K sur l'échantillon irradié aux électrons ($E= 2 \text{ MeV}$) à une dose de 10^{17} cm^{-2} et sans recuit.

En ce qui concerne les différents échantillons Novasic 2 irradiée aux électrons ($E=0,8 \text{ MeV}$) à une dose de 10^{17} cm^{-2} avant et après recuit à différentes température ($250, 500$ et $750 \text{ }^\circ\text{C}$), aucun signal de RPE n'a été détecté alors qu'il est visible pour une énergie de 2 MeV .

Après les caractérisations par PL et RPE des différents échantillons de SiC-3C irradiées par les protons ou par les électrons, nous présentons dans la Figure 57 les différents types des défauts ponctuels détectés dans notre étude.

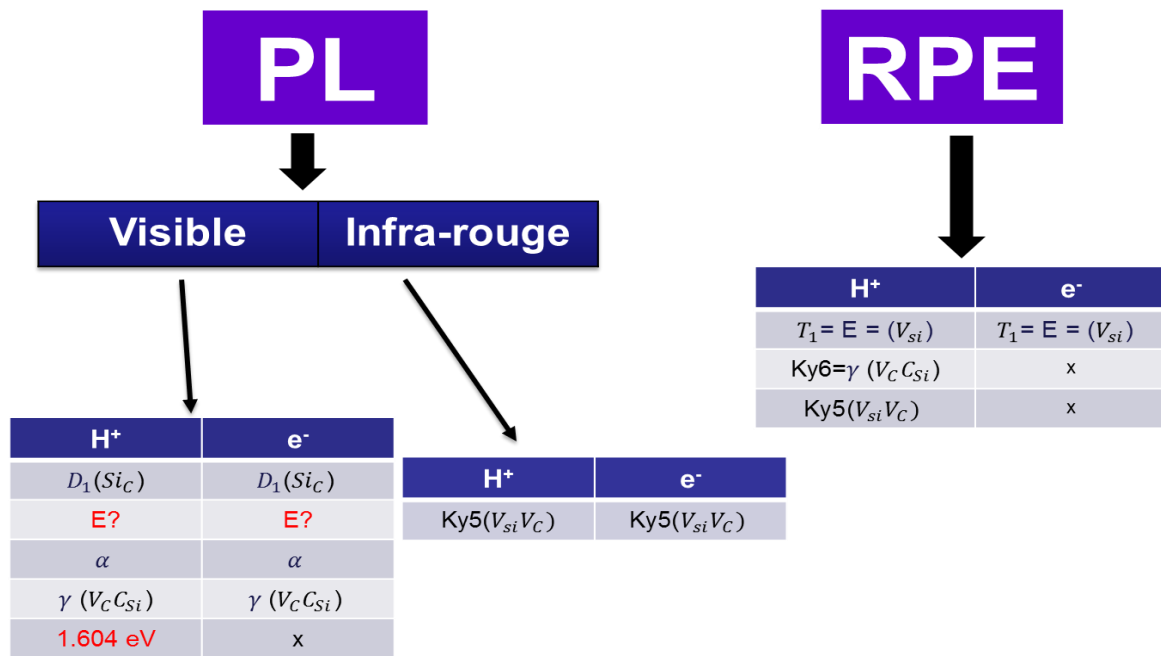


Figure 57: Schématisation des différents types de défauts ponctuels détectés par les deux méthodes spectroscopiques (PL et RPE) employés au cours de cette étude.

3.6 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons réalisé une nouvelle étude qui a permis d'identifier pour chaque types d'ions (Ar^+ , H^+ , He^+), les doses et les températures de recuits optimales, pour obtenir une émission intense des défauts ponctuels de SiC-3C dans le visible :

- Pour l' Ar^+ (dose : 10^{13} cm^{-2} , recuit : $1200 \text{ }^\circ\text{C}$),
- Pour l' H^+ (dose : 10^{16} cm^{-2} , recuit : $1000 \text{ }^\circ\text{C}$),
- Pour l' He^+ (dose : 10^{14} cm^{-2} , recuit : $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

De plus, nous avons déterminé un seuil de concentration en défauts lacunaires de l'ordre de $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ où la perte du signal de PL due aux défauts non radiatifs post implantation ne peut être récupérée par le recuit. Dans une seconde partie, nous avons réalisé des mesures de PL à basse température pour identifier les différents types de défauts ponctuels après implantation par différents types d'ions (Ar^+ , He^+ et H^+) et après irradiation par les électrons. Nous avons détecté différentes ZPL : D_1 , α , δ , γ qui ont déjà été observées dans la littérature ainsi qu'une ZPL située à une énergie de 1,912 eV attribuée d'après la littérature à la lacune de Si (V_{Si}). Par contre, cette raie reste présente jusqu'à une température de recuit de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas d'irradiation par H^+ et par e^- , ainsi qu'à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas d'implantation par Ar^+ . La persistance de cette raie à un recuit $> 800 \text{ }^\circ\text{C}$ montre qu'elle ne correspond pas à la lacune de Si qui disparaît complètement après un recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ selon les résultats de PL et RPE répertoriés dans la littérature, ainsi que d'après nos résultats obtenus par RPE. Nous avons proposé que cette raie est due à une configuration particulière du défaut D_1 ou une combinaison de D_1 avec un autre défaut ponctuel. De plus, nous avons observé, après l'implantation par H^+ (10^{16} cm^{-2} et recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) et par He^+ (10^{14} cm^{-2} et recuit à $800 \text{ }^\circ\text{C}$) une nouvelle raie située à 1,604 eV. Nous avons également proposé que cette raie puisse être liée au centre D_1 d'après son comportement en fonction du recuit et également en fonction de la puissance d'excitation. Nous avons également identifié les défauts émettant dans l'infrarouge après implantations par les protons. Seul le centre Ky5 ($V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$) a été détecté dans cette gamme d'énergie. Nous avons montré qu'une dose de 10^{16} cm^{-2} et un recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ sont les conditions optimales pour obtenir un fort signal de PL de ce centre.

Enfin, nous avons comparé les résultats de PL et de RPE obtenus par des irradiations aux électrons et nous les avons comparés à ceux obtenus avec les protons. Nous avons constaté que les signaux de PL et RPE sont plus forts dans le cas de protons qu'avec les électrons même si l'énergie d'irradiation avec les électrons est suffisante pour déplacer le Si dans le SiC.

Chapitre 4 Couplage d'émetteurs dans des nano-piliers de SiC-4H

4.1 Introduction

Comme nous avons vu dans le chapitre 1, le SiC répond à une série de critères qui font de lui un candidat prometteur pour les applications quantiques, en particulier les Qubits et les sources à photon unique (SPS). Pour ces deux applications à température ambiante, l'efficacité de la collection de la lumière émise par les défauts ponctuels est une question cruciale. En effet, compte tenu de l'indice assez élevé du SiC ($n \approx 2,6$), une grande partie de la PL émise subit une réflexion interne à l'interface SiC/air (angle critique de l'ordre de 22°). Dans ce contexte, une structuration photonique est nécessaire pour une meilleure extraction du signal. Étant donné que l'émission de photons uniques de centres colorés s'est développée surtout dans le diamant pendant près d'une décennie, de nombreux travaux portent sur l'intégration du centre NV dans les structures nano photoniques [132], [133]. Une première intégration de ce centre dans une cavité a été faite par Faraon et al. [134]. Ils ont amélioré d'un facteur 70 l'intensité de la raie 0-phonon d'un seul centre NV. Babinec et al. [135] ont fabriqué des nano-piliers (Figure 58 a) d'un diamètre de 200 nm et de 2 μm de hauteur (Figure 58 b). Une amélioration d'un facteur 10 a été obtenue pour la collection d'un photon unique du centre NV (Figure 58 c).

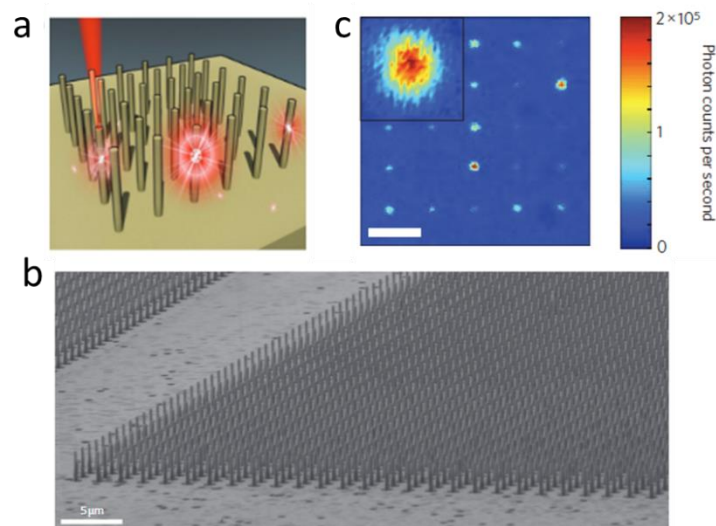


Figure 58: D'après [135], (a) Représentation schématique de la plate-forme de nano-piliers de diamant avec des centres NV distribués aléatoirement (illustrés avec des points rouges clairs). (b) Image MEB des nano-piliers de diamant. (c) Image de micro-photoluminescence des piliers. Les points intenses correspondent à des piliers contenant des émetteurs fortement couplés.

Neu et al. [136] ont montré que la fabrication des nano-piliers de diamant sur un substrat orienté (111) fournit un facteur de 2 à 3 d'amélioration de l'efficacité de la collection par rapport aux études précédentes. Une technique alternative, très délicate d'un point de vue technologique, consiste en la réalisation d'une lentille d'immersion solide gravée par faisceau d'ions focalisé dans la surface du diamant [137]. Ceci a été repris dans le cas du SiC pour la démonstration de la manipulation optique du spin de la lacune de silicium V_{Si} [8].

Pour le SiC, récemment, deux études ont été publiées utilisant des procédés plus facilement intégrables à grande échelle ; l'une porte sur l'utilisation de cavités cristallines photoniques en SiC cubique pour améliorer l'émission du centre $V_{Si}V_C$ [13], l'autre sur la conception d'un réseau de nano-piliers en SiC-4H par gravure ICP (Inductively Coupled Plasma) pour améliorer l'efficacité de collection du signal de V_{Si} [138]. Dans le cas présent, nous choisissons de développer la réalisation de nano-piliers car c'est un procédé intégrable permettant d'améliorer l'efficacité de collection et compatible avec les technologies CMOS. Cette technologie répond dans un premier temps aux besoins des études fondamentales sur les défauts uniques et pourra servir, dans un deuxième temps, pour la réalisation de dispositifs de type photodiodes à défaut unique. Dans ce chapitre, nous présentons donc une étude bibliographique sur les différents progrès technologiques en micro et nano fabrication pour la photonique sur SiC. Ensuite, nous détaillons les différentes étapes technologiques que nous avons développées pour la fabrication des nano-piliers en SiC. Enfin, nous exposons les différents résultats expérimentaux obtenus par la micro-PL à température ambiante et la PL à basse température (12 K) en couplant avec un calcul théorique (FDTD) de propagation de la PL dans les piliers. Ainsi, nous démontrons les avantages de la réalisation de ces piliers sur l'efficacité de la collection de PL des défauts ponctuels.

4.2 Fabrication dans SiC pour la photonique: Etat de l'art

Dans cette partie, nous présentons une étude bibliographique sur les différentes approches technologiques réalisées sur le SiC pour augmenter l'efficacité des émetteurs de lumière soit par couplage avec un mode de cavité (micro-disques, cristaux photoniques) soit par amélioration de l'efficacité de collection (nano-piliers).

4.2.1 Micro-disques

Différentes techniques de fabrication ont été utilisées pour réaliser des micro-résonateurs à partir de la structure SiC-3C/Si. M. Radulaski et al. [139] ont réalisé des micro-disques, après gravure de SiC par plasma HBr/Cl₂. Le Si sous le SiC gravé a été partiellement éliminé par XeF₂. Ils ont obtenu, par la suite, des micro-disques de diamètres 1,9 μm sur des socles de Si de 900 nm de largeur (Figure 59). Ces derniers ont une résonance dans la gamme spectrale proche infra-rouge avec un facteur de qualité Q allant jusqu'à 2300. Leur luminescence est dominée par la luminescence des recombinaisons de paires donneur-accepteur ou de défauts apparus pendant le processus de fabrication.

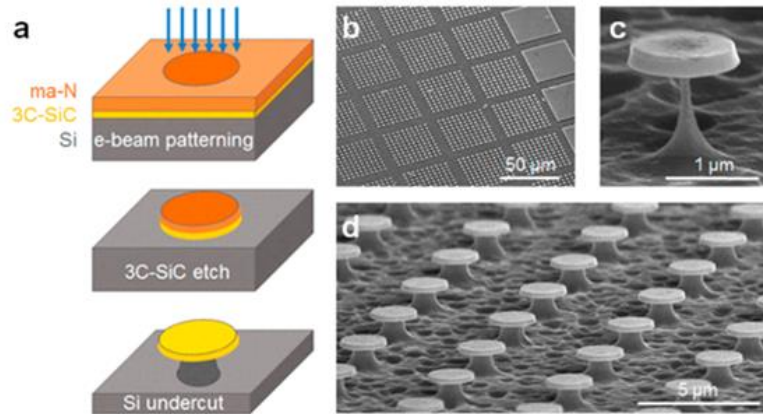


Figure 59: D'après [139], (a) Procédé de fabrication des micro-disques de SiC-3C. (b) Vue lointaine des lots de 10×10 micro-disques. (c) Le plus petit micro-disque fabriqué avec un diamètre de $1,1 \mu\text{m}$ sur un piédestal de 100 nm de large. (d) Réseau de micro-disques de $1,9 \mu\text{m}$ de diamètre sur des socles en Si de 900 nm de largeur.

X. Lu et al. [140] ont également fabriqué des micro-disques de SiC-3C émettant dans la gamme spectrale des télécom avec un Q jusqu'à 6190. J. Cardenas et al. [141] ont obtenu un Q de l'ordre de 11400 toujours dans la gamme télécom. Plus récemment, Lohrmann et al. [142] ont réalisé des micro-disques de SiC-3C par une technique de lithographie confocale. Ils ont obtenu un facteur de qualité Q de l'ordre de 1900 comparable à celui obtenu par Radulaski et al. [139] en utilisant la lithographie électronique. De plus, cette même équipe de Lohrman, a intégré des défauts émettant dans la gamme de visible et créés par oxydation [6] dans ces micro-disques de SiC-3C (Figure 60). Un fort signal dû à un défaut unique a été détecté dans 40% de ces micro-disques [142].

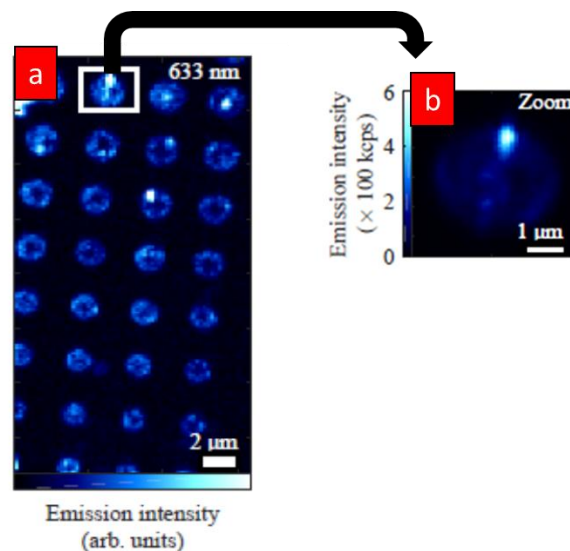


Figure 60: D'après [142], Intégration d'émetteurs à photon unique dans des micro-disques. (a) Image de microscopie confocale, sous une excitation de 1 mW à 633 nm , d'un réseau de micro-disques fabriqués par la technique de lithographie confocale. (b) Idem sur la région marquée par le rectangle blanc. Le signal de l'émetteur après soustraction du bruit de fond était de 460000 coups par seconde.

Ce procédé de réalisation de micro-disques en SiC est bien adapté au matériau SiC-3C déposé sur Si en raison des très fortes différences de cinétique de gravure permettant la gravure par la face arrière du Si. Dans le SiC-4H, Magyar et al. [143] ont cependant pu réaliser également des micro-disques (Figure 61 a) par un procédé de gravure photo-électrochimique original. Ils ont obtenu un facteur de qualité Q de 9200 qui est le plus élevé dans la gamme visible ~ 617 nm (Figure 61 b).

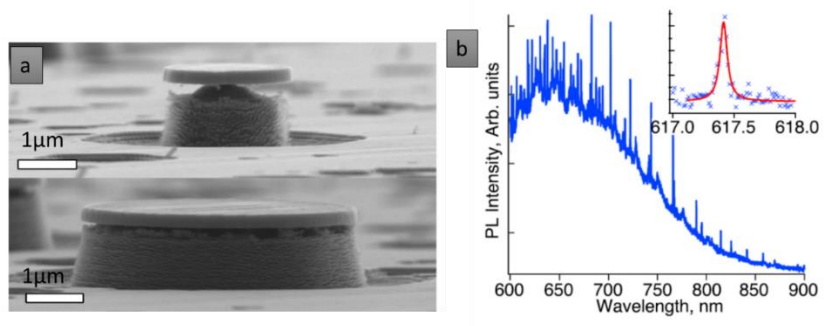


Figure 61: D'après [143], (a) image MEB de deux micro-disque de SiC après gravure photo-électrochimique. Haut (1 μm de diamètre), bas (2 μm de diamètre). (b) émission d'un micro-disque (taille 2 μm) dans la gamme visible (~ 617 nm).

4.2.2 Cristaux photoniques

Comme pour la réalisation des micro-disques, l'obtention d'une membrane suspendue de SiC nécessite des procédés technologiques complexes dans le cas d'une technologie monolithique à base des polytypes hexagonaux. Pour pallier cette difficulté, une équipe de l'université de Kyoto a eu recours au report de couches par le procédé smart Cut[®] pour fabriquer une cavité photonique dans le polytype 6H [144]. Cette technique a permis la fabrication d'une cavité photonique avec un Q allant jusqu'à 4500 dans le proche IR. De plus, Yamada et al. [145] ont démontré la possibilité d'accorder le mode résonant d'une cavité de type L_3 entre 420 et 1480 nm en changeant le pas du réseau de 150 à 600 nm [146].

Plus récemment, une cavité photonique à une dimension (1D-PCC) dans le SiC-4H a été fabriquée par Bracher et al. [147] consistant en des trous elliptiques et circulaires définis par lithographie e-beam. Le procédé photo-électrochimique de gravure nécessite d'emploi d'une épitaxie de type p sur un substrat n. La structure 1D-PCC a été conçue pour opérer dans le visible à 700 nm, une longueur d'onde compatible avec les émetteurs brillants observés dans les polytypes 4H et 6H [4], [6]. Un haut facteur de qualité $Q \sim 7000$ a été obtenu pour cette cavité. Ces auteurs ont été les premiers à coupler la cavité 1D-PCC avec les 2 raies 0-phonon (V_1 , V_2) du centre V_{Si} dans SiC-4H généré par implantation ionique, résultant en une augmentation de l'intensité jusqu'à un facteur 3.

Plus récemment, ces mêmes chercheurs ont fabriqué d'autres cavités 1D PCC (Figure 62) dans le SiC-4H, avec un facteur de qualité Q allant jusqu'à 5300, couplées avec les raies 0-phonon

(V_1 , V_1') du centre V_{Si} généré par implantation ionique [92]. Notons qu'ils ont injecté de l'azote gazeux pour accorder le mode de cavité en résonance avec chacune de ces deux raies.

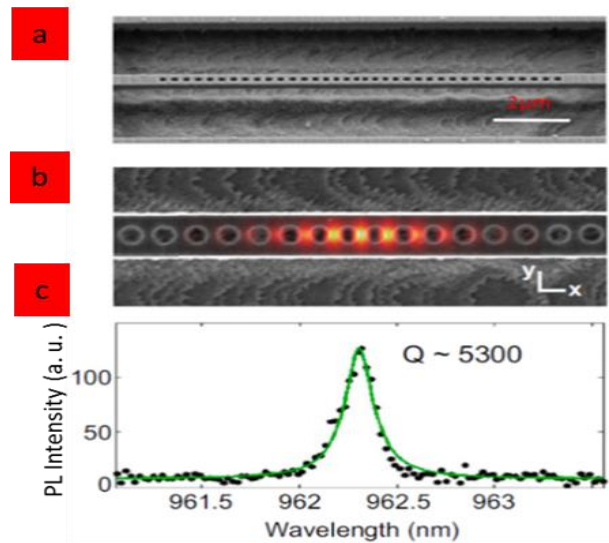


Figure 62: D'après [92], Cavités 1D PCC et le mode de cavité. (a) Image MEB de la membrane 1D. (b) Superposition avec le profil du champ électrique par simulations FDTD. (c) Mode de cavité de facteur de qualité Q de 5300, couplé à la luminescence. L'ajustement lorentzien aux données mesurées est montré en vert.

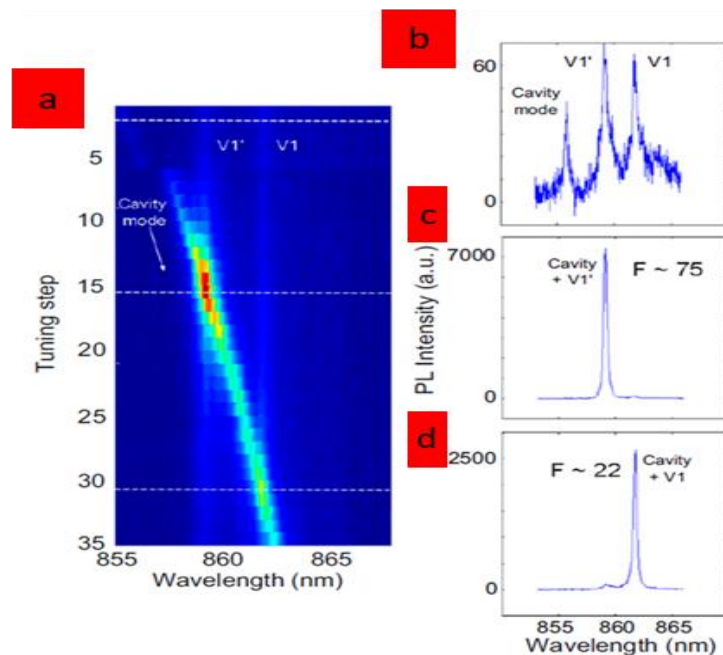


Figure 63: Optimisation du mode cavité et amélioration des intensités des raies 0-phonon de centre V_{Si} à une excitation de $600 \mu W$ [92]. (a) Carte d'intensité montrant l'interaction du mode cavité avec les raies 0-phonon V_1' et V_1 en fonction de l'étape d'injection d'azote gazeux. Les trois lignes blanches pointillées correspondent aux coupes transversales montrées en b-d. (b) Spectre pris lorsque le mode de la cavité est loin de la résonance, montrant le mode de cavité et les deux raies 0-phonon. (c et d) Spectre pris lorsque la cavité est résonnante avec les raies V_1' et V_1 , respectivement. L'augmentation marquée d'intensité à la résonance peut être clairement vue. Comme indiqué, la ligne V_1' est améliorée ~ 75 fois, et la ligne V_1 est améliorée ~ 22 fois.

Une amélioration d'un facteur de l'ordre de 3,5 de l'émission de la raie V_1' par rapport à la raie V_1 a été montrée (Figure 63). Cette différence d'amélioration d'intensité entre les 2 raies est attribuée à la différence d'alignement entre le mode de la cavité et l'émetteur optique. En effet, le dipôle optique pour la transition V_1' est polarisé presque perpendiculairement à l'axe c (et donc étroitement aligné sur la cavité). Les valeurs d'amélioration mesurées permettent donc de déduire que le dipôle optique V_1 est polarisé à $\sim 60^\circ$ du dipôle V_1' , donnant un angle de $\sim 30^\circ$ avec l'axe c .

Dans le polytype 3C déposé sur Si des membranes de cristaux photoniques ont pu être réalisées bien plus facilement par gravure du silicium. Des cavités cristallines photoniques (Phc) : H1 (un trou manquant dans une rangée) et L3 (trois trous manquants dans une rangée de trous), ont été fabriquées. Radulaski et al. [148] ont fabriqué par lithographie e-beam en SiC-3C des cavités L3 sans optimisation spécifique de la conception, ce qui a entraîné des cavités de relativement faible facteur de qualité ($Q=800$) dans la région proche infra-rouge. Une légère augmentation de Q est obtenue par Calusine et al. [13] avec une cavité de type H1 optimisée ($Q=1000$) toujours par lithographie e-beam, en allant jusqu'à un facteur Q maximum de 1500 dans une cavité de type L3. Ces mêmes chercheurs ont réussi à intégrer le centre Ky5 (bilacune $V_{Si}V_C$ dans SiC-3C) dans une cavité de type L3. Une amélioration d'un facteur 10 de la luminescence de ce centre a été atteinte par ce procédé.

4.2.3 Nano-piliers

Une autre approche pour améliorer l'efficacité des émetteurs est d'optimiser la collection. Une possibilité est la réalisation de nano-piliers. Ceci nécessite une gravure profonde anisotrope dans SiC mais n'implique pas la réalisation de membranes. Le procédé souvent utilisé est la gravure ICP par plasma SF_6/O_2 [149]. Différentes conditions de gravure ont été explorées pour contrôler la hauteur et le diamètre des nano-piliers. Ceci a permis d'obtenir des diamètres réduits jusqu'à 60 nm et une hauteur de 2 μm environ (Figure 64).

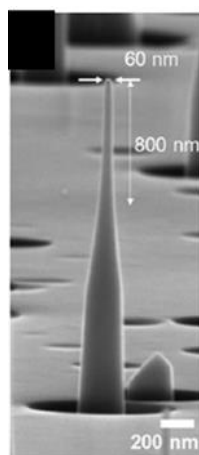


Figure 64: D'après [149], Image MEB de nano-piliers de SiC-4H.

Plus récemment, M. Radulaski et al. [138] ont développé un réseau de nano-piliers en incorporant des centres V_{Si} créés par irradiation aux électrons ($E=2$ MeV) dans SiC-4H. Un processus technologique a été appliqué (gravure ICP par plasma SF_6) ce qui a permis d'obtenir des nano-piliers de 800 nm de hauteur avec des diamètres compris entre 400 et 1400 nm (Figure 65).

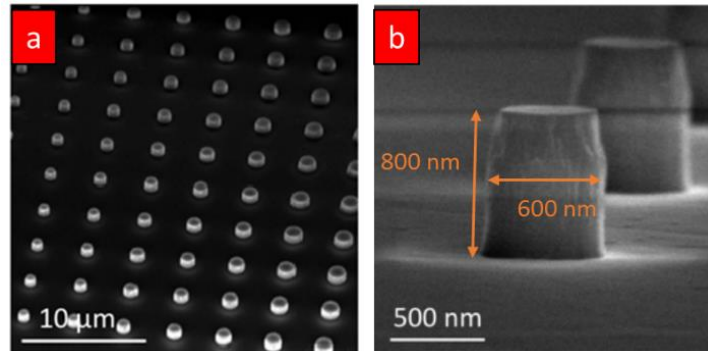


Figure 65: D'après [138], (a) Images MEB d'un réseau de nano-piliers avec des diamètres variables. (b) Image MEB d'un pilier d'une hauteur de 800 nm et d'un diamètre de 600 nm.

Ces auteurs ont obtenu une amélioration de l'efficacité de collection de la lacune de silicium avec 22 mille coups par seconde soit environ 2-3 fois mieux que pour un matériau massif (Figure 66).

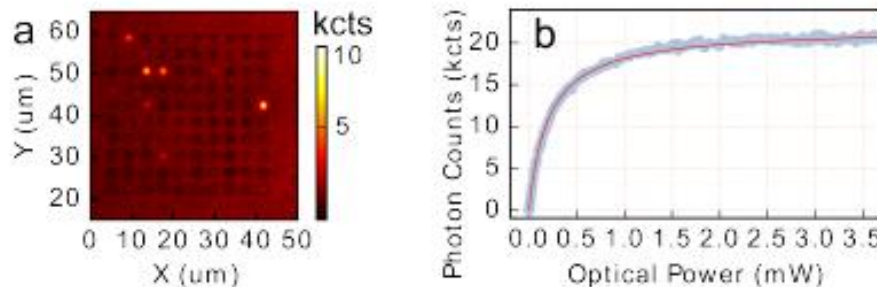


Figure 66: D'après [138], (a) Image confocale d'intensité de PL d'un réseau de nano piliers. (b) Intensité de PL d'un seul centre V_{Si} en fonction de la puissance optique, saturant à 22000 coups par seconde.

Ces quelques essais faits sur SiC, montrent donc des résultats prometteurs avec toutefois des améliorations d'intensité pour les centres colorés qui restent modestes hormis dans le cas des 1D PCC de l'université de Harvard [92] mais qui procède d'une technologie plus complexe. Dans ce travail, nous avons choisi de développer la technologie nano-pilier car elle peut facilement s'adapter aux différents polytypes et repose sur une technologie compatible avec les technologies standard sur Si. Par la suite nous développons ces différentes étapes technologiques.

4.3 Technologie de fabrication

4.3.1 Choix des échantillons SiC

Dans un premier temps, notre choix s'est porté sur les échantillons épitaxiés de SiC-3C/Si provenant de la société Novasic étudiés au chapitre précédent. Mais la caractérisation de ces échantillons par AFM (microscope à force atomique), nous a montré la présence de défauts structuraux d'une profondeur de 300 nm (Figure 67) sur la surface. Ces défauts sont probablement dus à l'émergence de plan de glissement formés dans le silicium lors de la croissance de SiC-3C sur Si [150].

La mauvaise qualité de surface de ces échantillons provoque des difficultés majeures pour le processus technologique. En particulier le dépôt d'une couche stable et homogène de résine sur la surface est délicat. Pour cela, nous avons décidé de continuer notre étude technologique sur des substrats de SiC-4H massifs, présentent une bonne qualité de surface.

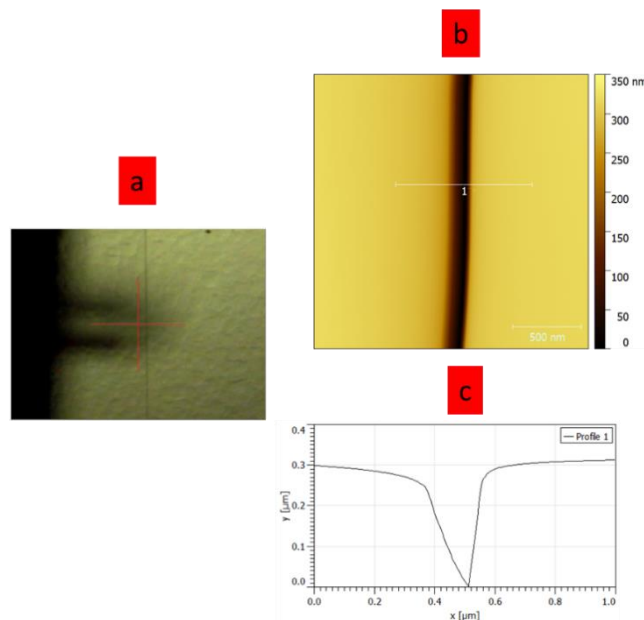


Figure 67: Scan AFM sur un échantillon SiC-3C. (a) image optique. (b) Scan AFM sur une zone contenant un défaut. (c) profil du défaut observé dans (b).

4.3.2 Préparation de la surface

Avant tout processus technologique, la préparation de surface est une étape essentielle pour enlever les contaminations métalliques et organiques. Pour tous les échantillons utilisés au cours de cette étude, le même protocole expérimental a été appliqué :

- L'échantillon est plongé dans un bain d'acétone pour enlever les contaminations organiques, puis d'éthanol qui permet de retirer l'acétone et d'éviter les traces lors du séchage ;

- L'étape suivante est un traitement chimique pendant 10 minutes dans une solution de type « Caro » (2/3 acide sulfurique H_2SO_4 + 1/3 eaux oxygénées H_2O_2). Le Caro est un mélange oxydant qui permet de créer une couche d'oxyde contenant les particules métalliques présentes sur la surface. Cette couche d'oxyde est ensuite supprimée par une solution d'acide fluorhydrique (HF). Puis nous rinçons l'échantillon à l'eau dé-ionisée (EDI). Enfin, nous terminons par un séchage à l'azote.

4.3.3 Lithographie laser

Les motifs que nous souhaitons réaliser sont de dimensions assez critiques (plot de $1 \mu m$ de diamètre voire moins) pour la photolithographie classique. Nous avons donc opté pour une lithographie laser UV à une longueur d'onde de 365 nm . La Figure 68 présente les différentes étapes appliquées sur nos échantillons. Le motif représente des cercles de diamètre de $1 \mu m$ et séparés de $3,1 \mu m$.

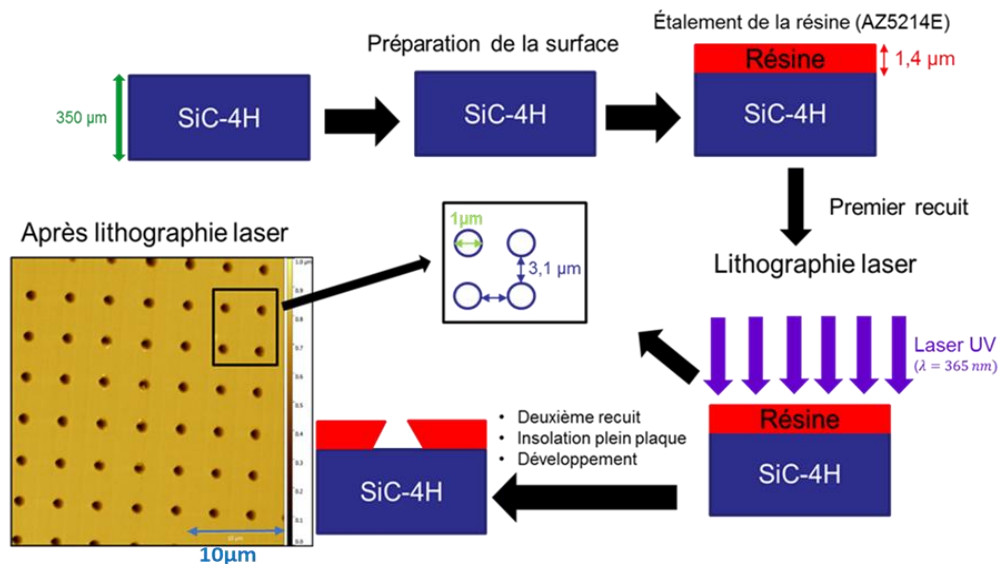


Figure 68: Représentation des différentes étapes technologiques permettant de définir les motifs sur substrat SiC-4H ainsi qu'une image AFM du résultat obtenu.

Nous avons commencé par l'étalement d'une couche fine de résine (réversible) photosensible type AZ5214E par spin coating sur notre échantillon. Après cette étape, un recuit thermique (softbake) est indispensable pour évaporer les solvants résiduels contenus dans la résine. Ensuite, nous réalisons le fichier Gds de notre motif que nous transférons à la machine Heidelberg $\mu PG101$. Le laser UV ($\lambda=365 \text{ nm}$) vient balayer la surface de notre résine ce qui aura pour conséquence de l'insoler localement. Comme nous avons besoin de définir des motifs dits « en casquette » pour l'étape de lift-off, nous inversons la polarité de la résine pour la rendre négative. Ceci se fait grâce à un deuxième recuit qui permet de rendre insolubles les zones insolées puis une exposition pleine plaque par (UV-KUB) qui aura pour rôle de rendre solubles les zones non exposées. Ensuite, nous immergeons notre échantillon pendant 40 secondes dans

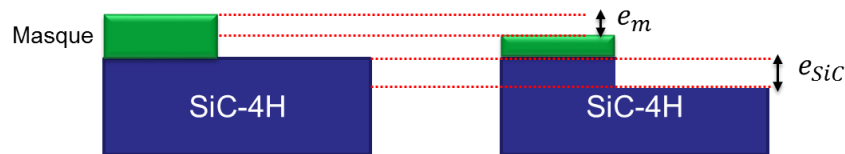
le développeur de type AZ726 MIF. Le Tableau 16 illustre les différents paramètres utilisés pour définir nos motifs sur les échantillons.

Paramètres	Valeurs
Résine	AZ5214E (épaisseur ~ 1,4 μm)
Premier Recuit	110 °C, t=90 s
Puissance Laser (UV)	P= 3 mW
Deuxième Recuit	110 °C, t=60 s
Insolation pleine plaque (UV-KUB)	P=100%, t=15 s
Développeur AZ 726 MIF	t=40 s

Tableau 16: Les différents paramètres de la lithographie laser.

4.3.4 Dépôt du masque métallique

Pour réaliser une gravure ionique profonde dans le SiC, il est nécessaire d'obtenir un masque très sélectif compte tenu de la dureté du matériau. La sélectivité d'un masque est le critère de résistance au plasma par rapport au matériau à graver. Autrement dit, c'est le rapport entre la vitesse de gravure de la couche et la vitesse de gravure du masque (Figure 69). Donc, plus la sélectivité est importante, plus le masque est résistant au plasma par rapport au SiC.



$$S = \frac{V_{SiC}}{V_m} = \frac{e_m}{e_{SiC}}$$

Figure 69: Schéma descriptif de la sélectivité de gravure.

La résine ne pouvant pas convenir (voir Figure 70) il faut alors se tourner vers un masque métallique.

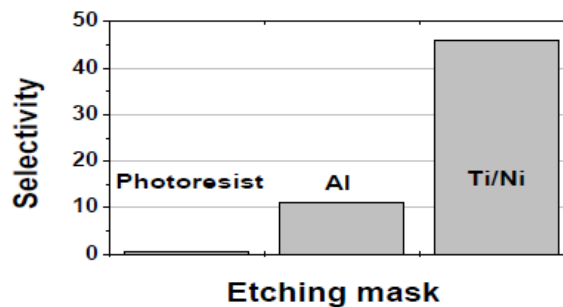


Figure 70: Sélectivité des masques utilisés pour graver le SiC-4H [151].

Lazar et al. [151] ont montré une sélectivité assez faible (de l'ordre de 10) pour l'Aluminium (Al). De plus ce masque génère un phénomène de micromasking ce qui introduit des rugosités importantes sur la surface du SiC. Par contre, le masque formé par le Nickel (Ni) présente une sélectivité assez importante de l'ordre de 46. Notons qu'une couche de Titane (Ti) est utilisée comme couche d'accrochage pour une bonne adhérence entre le Ni et le SiC.

Récemment, une étude sur la gravure par ICP de nanopiliers de SiC a été menée par Choi et al. [149]. Trois types de matériaux ont été utilisés comme masques: le cuivre, le nickel et l'aluminium. Après la gravure par ICP de nano-piliers de SiC avec un masque de Cu, une rugosité apparaît sur les flancs des piliers (Figure 71 a). Cette dernière est attribuée aux produits de réaction non volatils formés (Cu_2F et CuO_2) sur le masque au cours du processus de gravure par réaction avec des radicaux entre F et O. De plus, les produits de réaction non volatils formés à proximité de l'interface Cu-SiC entraînent une faible adhérence du masque de Cu sur la surface du SiC pendant le processus de gravure, amenant parfois un détachement du masque comme montré par les flèches dans la Figure 71 d. Après la gravure de SiC avec un masque Al, une rugosité encore plus importante sur les flancs qu'avec le masque de Cu (Figure 71 c) a été observée. Par contre, la gravure de SiC avec un masque de Ni donne une surface de flanc nette du nano-pilier avec un masque métallique très uniforme par rapport au Cu et à l'Al (voir Figure 71 a-c). Notons que l'effet de micro-masquage diminue suivant l'ordre : Al, Ni et Cu (voir Figure 71 d-f).

En raison de la surface nette des parois latérales et de la densité relativement faible de micro-masquage [149], [151] nous avons choisi le Ni comme matériau de masque pour la gravure de nos échantillons de SiC.

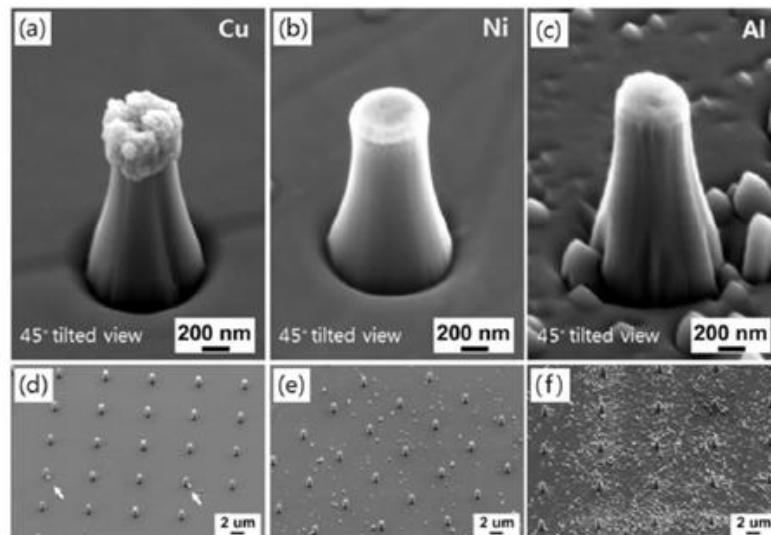


Figure 71: Images MEB (vue inclinée de 45°) de nano-piliers avec masque métallique : (a) et (d) Cu, (b) et (e) Ni, et (c) et (f) Al, (épaisseur initiale du masque = 370 nm) [149].

Le dépôt métallique est réalisé par évaporation (e-beam) à la surface de l'échantillon. Avant le dépôt de Ni (100 nm), un dépôt d'une couche d'accrochage de Titane (5 nm) assure une bonne

adhérence entre le masque de Ni et le SiC. Grâce à l'utilisation d'une lithographie négative qui donne un angle aigu entre la résine et la normale (Figure 72), la couche métallique déposée avec la résine est enlevée par lift-off avec de l'acétone. Ceci évite une étape délicate de gravure du Ni. Une bonne adhérence de la couche déposée avec la résine est indispensable pour ne pas retirer totalement la couche pendant le retrait de la résine. Ceci impose que l'épaisseur de la couche déposée ne doit pas dépasser 1/3 de celle de la résine.

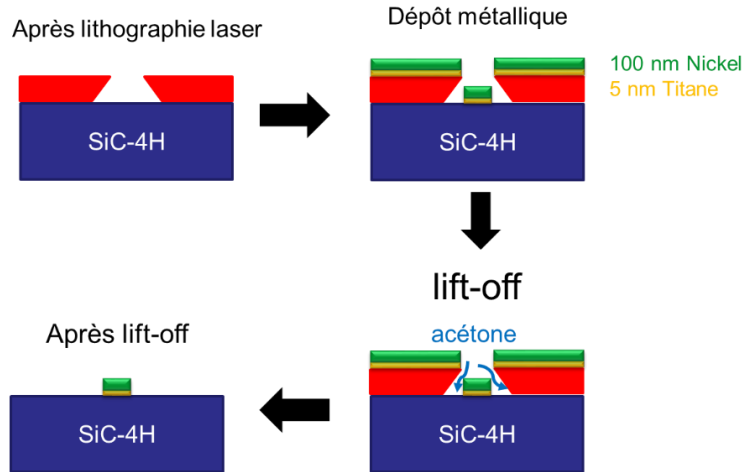


Figure 72: Schématisation des différentes étapes technologiques, dépôt du masque métallique et lift-off.

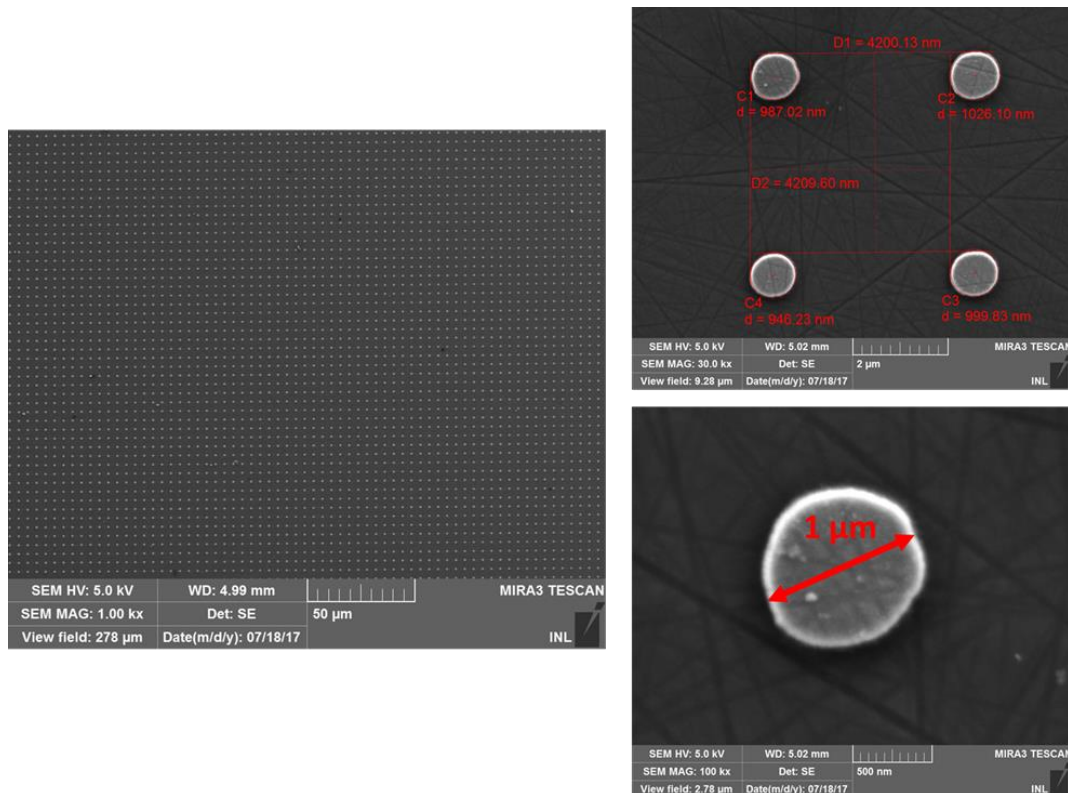


Figure 73: Images MEB de la surface d'un échantillon de SiC-4H après le procédé lift-off.

Les images MEB (Figure 73) enregistrées après le procédé de lift-off montrent que nous avons bien réussi à définir notre masque métallique de Ni afin de préparer la gravure ICP.

4.4 Gravure du SiC

4.4.1 Paramètres de la gravure

Il existe deux types de gravure, la gravure par voie humide et la gravure sèche. Le SiC est un matériau chimiquement inerte, et donc très résistant à la gravure dans la plupart des solutions acides et alcalines. Ceci impose l'utilisation de la gravure sèche de type plasma. Plusieurs configurations de réacteurs à plasma sont présentes dans la littérature : RIE (Reactive Ion Etching) [152], ECR (Electron Cyclotron Resonance) [153] et ICP (Inductively Coupled Plasma) [154]. Parmi ces réacteurs, l'ICP est largement utilisé pour graver le SiC. Ce dernier permet en effet, de générer un plasma à haute densité ($> 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) beaucoup plus forte que celle de la RIE ($> 10^9 \text{ cm}^{-3}$) [155]. Cette densité élevée du plasma permet une pulvérisation plus forte qui est capable de rompre les liaisons Si-C. Le fonctionnement à basse pression (de l'ordre de quelques mTorr typiquement) améliore la directionnalité du flux d'ions. Cette amélioration permet d'obtenir un profil anisotrope avec une surface lisse sans résidus. Un autre avantage d'utilisation d'un réacteur plasma à haute densité ICP est la vitesse importante de gravure de l'ordre d'un $\mu\text{m}/\text{min}$ dans certaines conditions [151]. Il existe plusieurs paramètres essentiels pour une gravure sèche anisotrope de SiC. Ces paramètres sont évidemment, la quantité et la nature des gaz utilisés, la puissance appliquée et la pression au sein du réacteur. Dans la suite nous détaillons les effets de ces différents paramètres :

1. Les gaz utilisés :

En général, les gaz utilisés sont à base de fluor, tels que le SF_6 [154], [156]–[158], le NF_3 [155], et le CHF_3 [159], mélangés avec de l'argon ou avec de l'oxygène. Le SF_6 a une faible énergie de liaison de l'atome de F (78,3 kcal / mol), qui est la deuxième plus faible parmi les différents gaz couramment disponibles utilisés dans une gravure sèche (66,4 kcal / mol pour NF_3) [160]. Cette énergie de liaison faible de l'atome de F se traduit par un haut degré de dissociation et un taux de gravure relativement élevé. Le SF_6 a donc été largement utilisé pour graver le SiC mélangé soit à l'Ar soit à l' O_2 . Nous reportons dans le Tableau 17 le bilan de ces différentes études en terme de vitesse de gravure.

Plasma	Type de réacteur	Vitesse ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Référence(s)
SF_6/O_2	RIE	0,05-0,2	[152], [161]
SF_6/Ar	RIE	0,4	[156]
SF_6/O_2	Réacteur Hélicon	1,35	[157]
SF_6	ICP	1,5	[162]
SF_6/O_2	ECR	0,27	[163]
SF_6/O_2	RIE	0,3	[149]
SF_6/O_2	RIE	0,35	[151]

Tableau 17: Différents résultats obtenus pour la gravure par plasma du SiC.

2. La puissance de la source ICP (RF₁) : l'augmentation de la puissance dans la chambre permet d'augmenter la vitesse de gravure. De plus, la puissance favorise la dissociation du SF₆.
3. La pression dans la chambre : si la pression de fonctionnement est trop faible, la densité du fluor est faible ce qui entraîne une diminution de la vitesse de gravure. Le taux de gravure diminue également si la pression est trop élevée, car le nombre d'atomes en collision augmente et par conséquent, le libre parcours moyen des ions diminue. Donc, si on augmente la pression on favorise la voie chimique mais si la pression est faible on favorise la voie physique qui sert à une gravure plus verticale (anisotrope). Un compromis doit être trouvé pour ce paramètre.
4. L'augmentation de la puissance de l'alimentation connectée à l'électrode du substrat (RF₂) améliore la gravure physique sur l'échantillon par le contrôle de l'énergie des ions qui bombardent la surface. Elle entraîne l'augmentation du taux de gravure et du rapport d'aspect, mais aussi conduit à l'augmentation de la rugosité de surface.

Le réacteur ICP que nous avons utilisé est équipé par deux alimentations RF à une fréquence industrielle de 13,56 MHz, le premier RF₁ de plus forte puissance couplé inductivement et le deuxième RF₂ couplé capacitivement comme dans un réacteur RIE. Ce réacteur permet d'obtenir de fortes densités de plasma ($> 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) et de travailler à basse pression (de l'ordre de la dizaine de mTorr typiquement).

La source ICP, est le lieu où est créé le plasma par l'action d'un champ magnétique RF1 (600W max). Le substrat est placé dans une chambre séparée située en dessous de la source à quelques centimètres (distance variable). Contrairement à la RIE, dans ce réacteur nous pouvons contrôler indépendamment l'énergie des ions en polarisant l'électrode en dessous du substrat par une alimentation RF₂ (600 W max) indépendante de la source.

L'injection des gaz dans le réacteur est régulée par des contrôleurs de débit massique (de l'ordre de la dizaine de sccm typiquement). A la fin de chaque procédé, un plasma Ar/O₂ est utilisé pour nettoyer le réacteur.

Notons que la géométrie du bâti a une importance cruciale ; il est souvent difficile de transférer un protocole de gravure d'un bâti à l'autre. Ainsi le changement de machine impose un nouveau travail de développement.

4.4.2 Conditions de gravure par ICP sur SiC-4H

Notre choix des paramètres de gravure s'est fait à partir des résultats de la littérature et des procédés développés par Mihai Lazar du laboratoire Ampère (INSA Lyon) pour la réalisation de composants de puissance. Ainsi, nous avons choisi un débit maximum de SF₆ de 17,6 sccm, pour atteindre une vitesse de gravure de l'ordre 250 nm/min. L'ajout d'O₂ à 20 sccm est nécessaire, afin d'enlever le carbone en formant des produits de gravure volatils, tels que CO et CO₂. Notons que la pression totale du gaz dans l'enceinte est fixée à 10 mTorr et une

puissance de 600 W (RF_1) a été choisie pour obtenir un plasma à haute densité. Les différents paramètres de gravures utilisés dans le cadre de cette étude sont reportés dans le Tableau 18.

Paramètres	Valeurs
Phase gazeuse	SF ₆ (17,6 sccm)/O ₂ (20 sccm)
Pression	10 mTorr
Puissance	600 Watts
Polarisation DC	400 Volts

Tableau 18: Paramètres de gravure du SiC-4H par ICP.

L'épaisseur de notre masque métallique de Ni (100 nm) a permis une gravure de plusieurs microns dans SiC. Pour cela, nous avons commencé la gravure avec une durée limitée à 12 minutes. Dans un premier essai, nous avons obtenu des piliers presque verticaux d'une profondeur de 4,5 μm et de diamètre moyen au centre de l'ordre de 800 à 850 nm. La Figure 74 présente l'image MEB de l'échantillon appelé « A » gravé pendant 12 minutes.

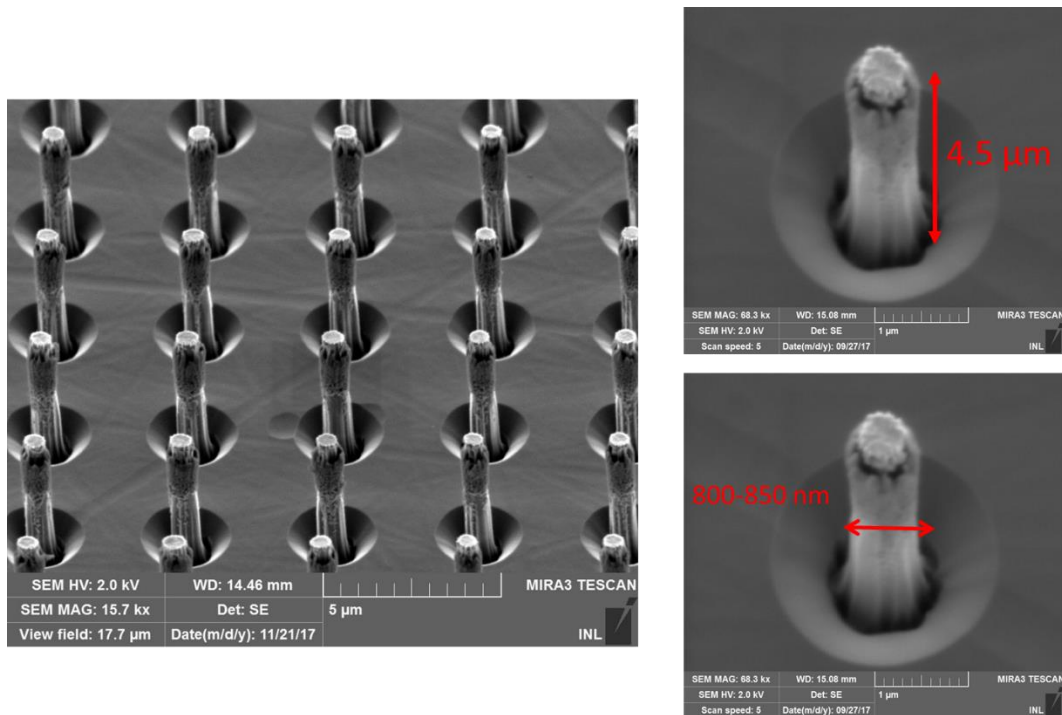


Figure 74: Images MEB (vue inclinée de 45°) des piliers après 12 minutes de gravure. La hauteur des piliers est de l'ordre 4,5 μm et de diamètre de l'ordre de 800-850 nm.

Bien qu'ayant obtenu les piliers avec des flancs presque verticaux, avec une vitesse de gravure importante ($\sim 0,37 \mu\text{m}/\text{min}$) nous observons après la gravure des défauts d'aspects sur les piliers et la surface de l'échantillon (Figure 75) que nous détaillons par la suite.

Tout d'abord, on remarque la présence d'un phénomène de "trenching" (Figure 75, flèches rouges). Ce phénomène est souvent observé lors de gravures profondes par plasma de matériaux durs comme le SiC [164]. Choi et al. [149] ont montré que la gravure de SiC à une tension de

polarisation élevée (> 200 V) entraîne l'apparition de ce phénomène. Dans notre cas, nous avons fixé la tension de polarisation à 400 V dans le but d'augmenter la directionnalité du flux des ions pour obtenir une plus grande hauteur et un plus grand rapport d'aspect des nano-piliers. Pour l'application que nous visons, c'est-à-dire l'émission de lumière par le haut des piliers, le trenching induit par la forte polarisation n'est pas gênant. Nous remarquons également que le masque métallique n'a pas tout à fait disparu après 12 minutes de gravure (Figure 75, flèches bleues). Enfin, une couche d'aspect poreux englobe le haut des piliers comme le montrent les flèches vertes sur la Figure 75.

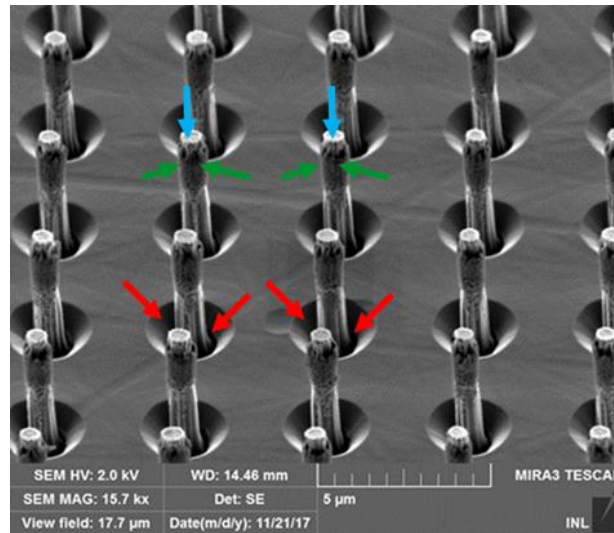


Figure 75: Images MEB (vue inclinée de 45°) des piliers après 12 minutes de gravure. Les flèches bleues indiquent un reste de masque de Nickel. Les flèches rouges positionnent un motif en cuvette dû à la surgravure. Les flèches vertes signalent une couche d'aspect poreux entourant le haut des piliers.

Nous avons analysé par la méthode de spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-ray) les éléments composant cette couche (Figure 76). Notons que le volume analysé par cette méthode correspond à l'ensemble couche + piliers (composé de Si et de C). L'analyse EDX révèle clairement la présence d'un certain pourcentage de Fluor et moins de 1% d'Aluminium sur les piliers (Figure 76). Notons que la présence de F est due à des résidus de gravure par plasma SF₆/O₂ et l'Al est probablement dû à une contamination du bâti d'ICP. La cartographie du Si (Figure 76) montre un déficit de présence sur les piliers tandis que la cartographie du C montre une distribution homogène. Ceci est dû probablement à une présence majoritaire du carbone dans la couche qui englobe les piliers ce qui altère la détection de Si. Après l'analyse EDX, nous avons donc réalisé des traitements post gravure. Le reste du masque à base de Ni est retiré par une attaque chimique (Nickel Etchants) pendant plusieurs minutes. La couche poreuse sur le flanc des piliers contenant probablement majoritairement du carbone, nous avons réalisé un traitement à l'ozonneur O₃. La Figure 77 présente les images MEB des piliers après chaque traitement.

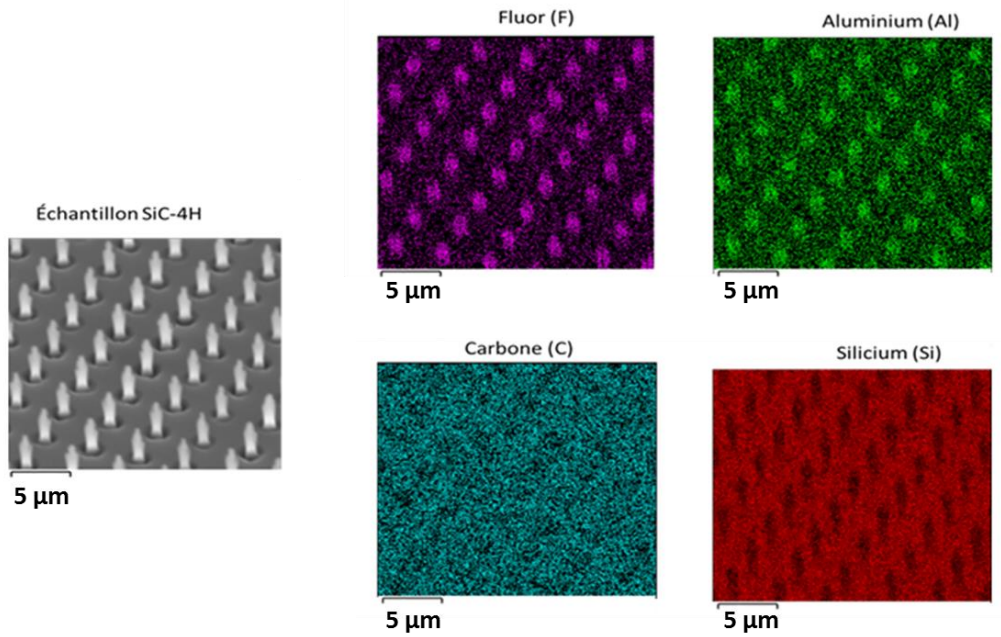


Figure 76: Cartographie EDX pour un échantillon de SiC-4H.

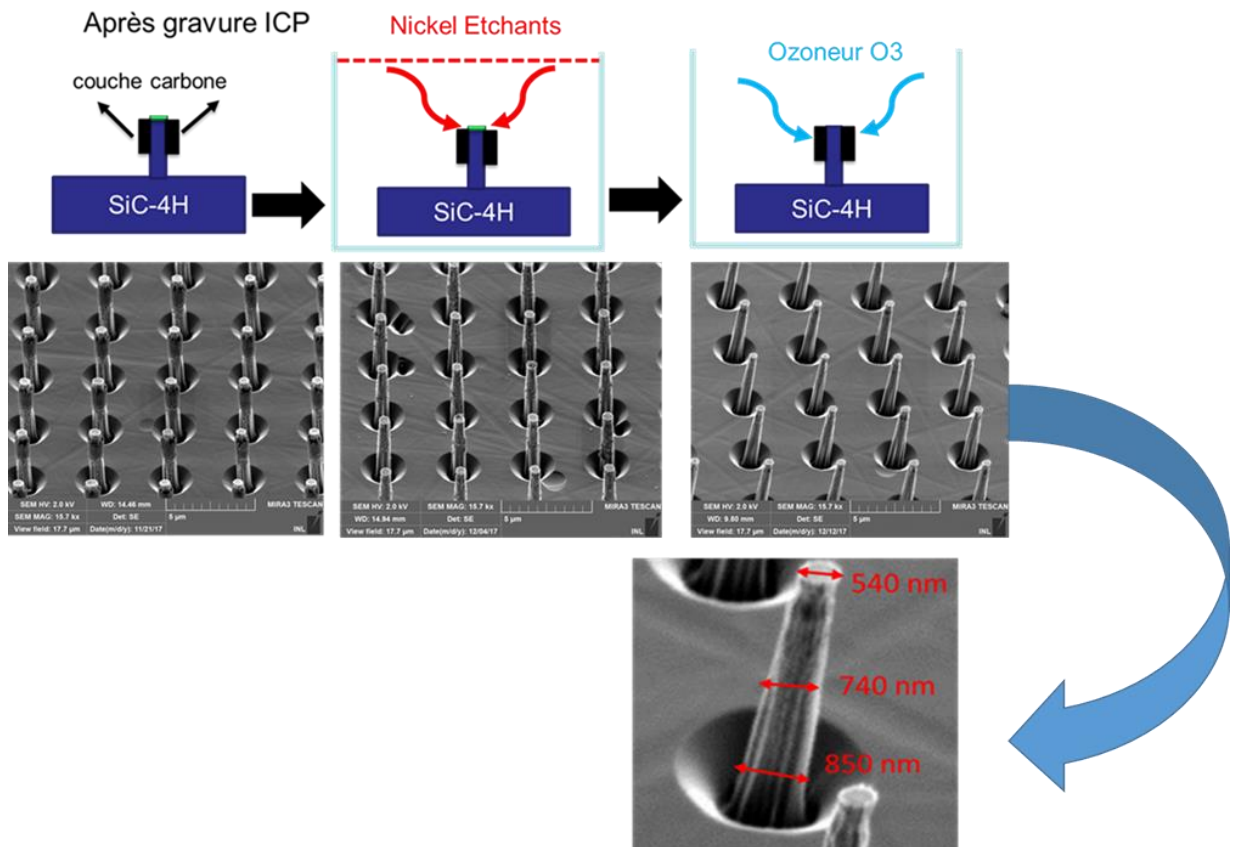


Figure 77: Images MEB (vue inclinée de 45°) après 12 minutes de gravure. Après la gravure par ICP, puis après traitement par Nickel Etchants et par O₃.

La couche entourant le pilier a bien disparu après traitement à l'ozoneur. Nous pouvons mesurer à nouveau les dimensions des piliers qui présentent une forme en tronc de cône. Le diamètre au centre est de l'ordre de 740 nm, en bas de l'ordre de 850 nm et en haut de 540 nm.

4.4.3 Variation du temps de gravure

Après le premier essai de gravure de 12 minutes, nous avons étudié le comportement en fonction du temps de gravure, non seulement pour obtenir des piliers de SiC plus profonds, mais aussi pour étudier la forme des piliers. Nous avons fait deux autres essais, un pendant 14 minutes et l'autre pendant 18 minutes. Notons que les autres paramètres caractéristiques restent les mêmes ainsi que l'épaisseur du masque métallique de nickel (100 nm). La Figure 78 présente les résultats obtenus pour des temps de gravure variant de 12 à 18 minutes. On obtient des profondeurs de gravure allant de 4,47 à 5,23 μm avec une vitesse maximale de gravure de 0,372 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour l'essai de 12 minutes et une vitesse moyenne globale de 0,33 $\mu\text{m}/\text{min}$. Notons que le masque métallique de 100 nm a complètement disparu durant la période comprise entre 14 et 18 minutes. Ceci implique que le haut du pilier a été gravé et donc que la vitesse de gravure est sous-évaluée dans ce cas.

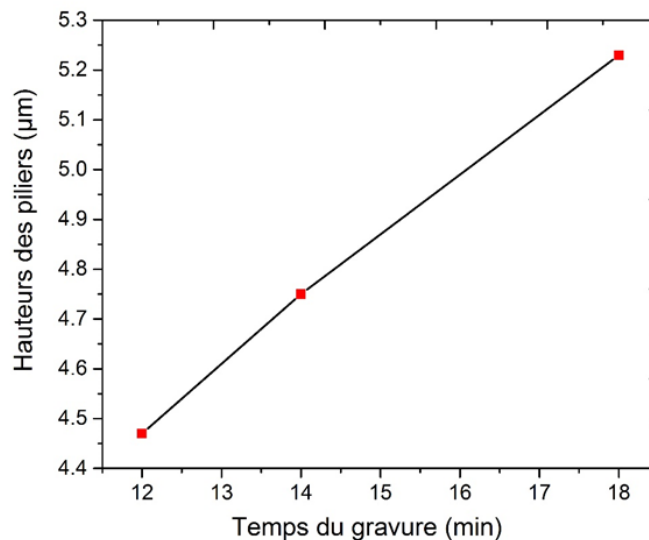


Figure 78: Hauteur des nano-piliers en fonction de temps de gravure.

La Figure 79 présente l'échantillon « B » après une gravure de 14 minutes. D'après cette image MEB nous observons une épaisseur importante de la couche qui englobe les piliers. Cette dernière est très importante par rapport à la couche formée après la gravure de 12 minutes. De plus, nous avons remarqué la formation d'une couche par les particules de Ni du masque gravé en bas des piliers (flèches rouge sur la Figure 79).

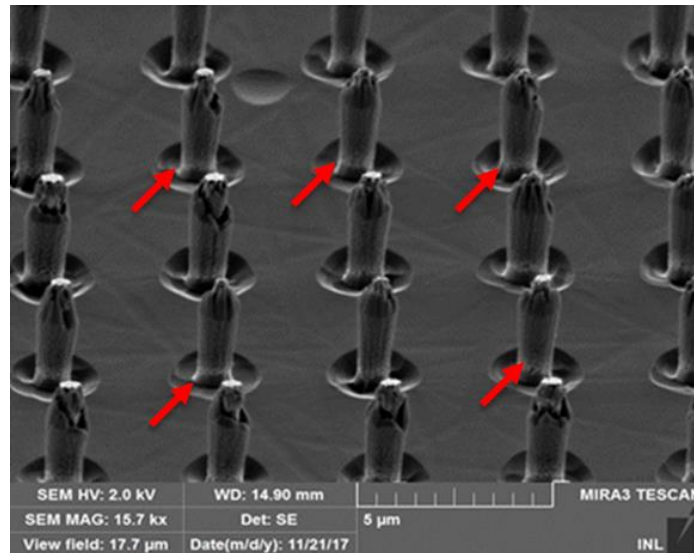


Figure 79: Images MEB (vue inclinée de 45°) des piliers après 14 minutes de gravure. La hauteur des piliers est de l'ordre 4,75 μm et de diamètre de l'ordre de 700 nm.

Après 18 minutes, la gravure devient plus profonde comme nous pouvons voir sur l'image MEB (Figure 80) de l'échantillon « C ». Le diamètre de ces piliers est réduit (inférieur à 300 nm en haut des piliers) en raison de 2 phénomènes, l'érosion du masque métallique qui a totalement disparu et la gravure latérale importante.

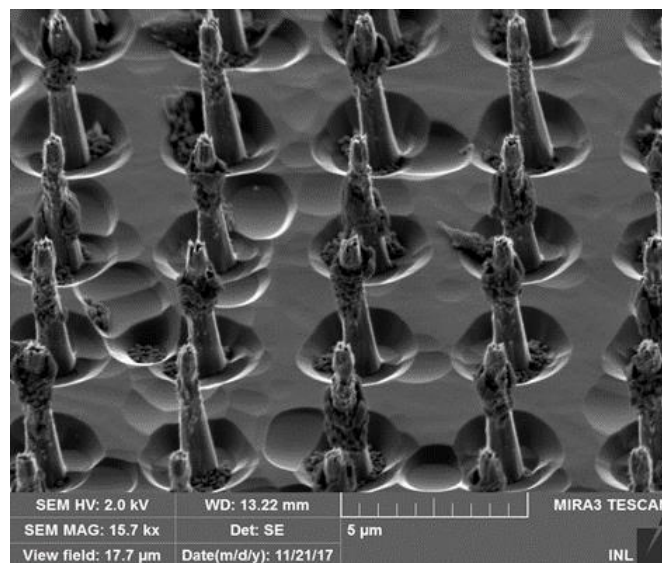


Figure 80: Images MEB (vue inclinée de 45°) des piliers après 18 minutes de gravure. La hauteur des piliers est de l'ordre 5 μm et de diamètre de l'ordre de 700 nm.

Nous avons appliqué les mêmes traitements que pour l'échantillon A. Par contre, le traitement à l'ozoneur est insuffisant pour enlever la couche importante qui englobe les piliers (Figure 81 a-b). Notons qu'après le traitement par Ni Etchants, la couche de Nickel en bas des piliers a bien disparu (Figure 81 a-b).

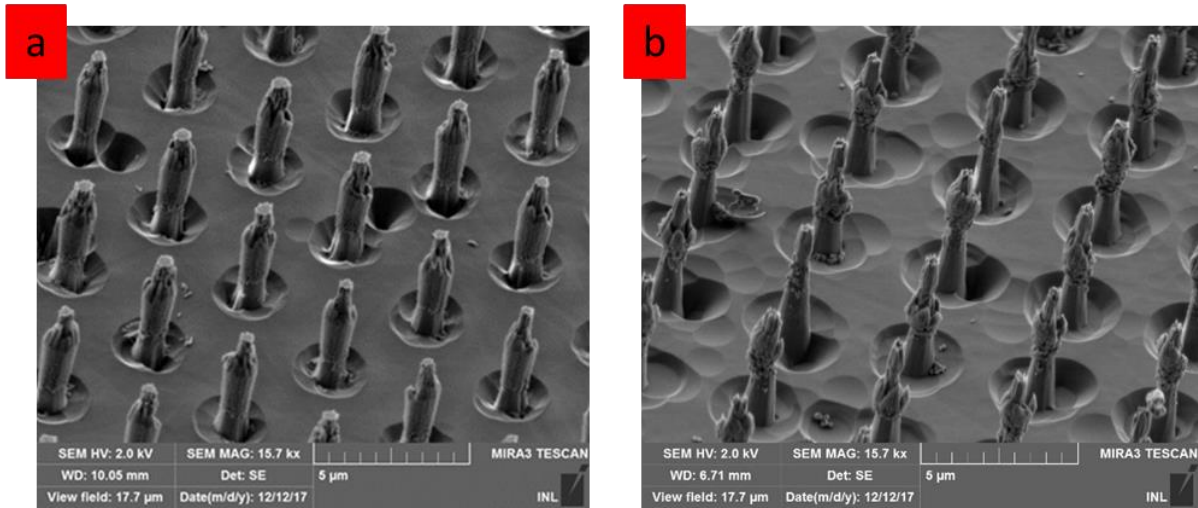


Figure 81: Images MEB (vue inclinée de -45°) après traitement par Nickel Etchants et par O_3 . (a) échantillon B. (b) échantillon C.

Ces essais montrent qu'il est possible d'ajuster la forme et le diamètre des piliers en jouant sur le temps de gravure. Dans le cas de l'échantillon C, l'érosion du masque permet d'obtenir un diamètre de 300 nm en haut du pilier. Ceci peut s'avérer utile pour l'adaptation de la géométrie des piliers à la longueur d'onde d'émission d'un défaut particulier. Par contre la couche carbonée entourant les piliers devient plus épaisse ce qui nécessitera un traitement plus « violent » que l'ozonneur pour la retirer (RIE O_2 par exemple).

Une autre solution est d'augmenter la proportion d' O_2 durant la gravure pour favoriser l'extraction du carbone sous forme volatile CO , CO_2 . A cette fin, un échantillon appelé « D » a été gravé avec un débit d' O_2 de 40 sccm au lieu de 20 sccm en fixant toutes les autres conditions. Après 12 minutes de gravure, nous avons obtenu des piliers presque droits comme dans le cas de l'échantillon A (même temps de gravure). Par contre, la hauteur des piliers de l'ordre de 3,85 μm est moins importante que celle dans le cas de l'échantillon A (4,47 μm). Cela confirme l'hypothèse de Choi et al. [149] que l'addition d' O_2 à une concentration élevée provoque une diminution de la vitesse de gravure en raison de la dilution de la concentration de fluor. De plus, la couche carbonée est toujours présente sur les piliers comme dans le cas de l'échantillon A. Ceci indique que le débit de 20 sccm d' O_2 est le débit optimal pour notre étude.

4.5 Implantation par proton

Pour créer les défauts ponctuels, nous avons implanté nos échantillons après fabrication des piliers avec des protons à une énergie $E=300$ keV. Comme nous avons vu dans le chapitre 2 (partie 2.4. 2), le faisceau de proton à cette énergie peut atteindre une profondeur de l'ordre de ~ 2 μm dans le SiC. La Figure 82 présente la profondeur de pénétration du proton dans nos échantillons de SiC dans les deux zones (sans et avec piliers).

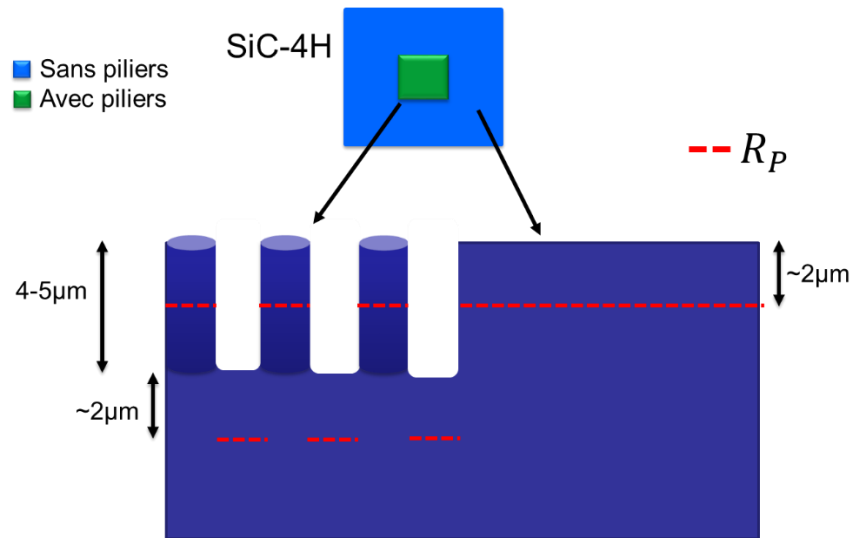


Figure 82: Schéma présentant la profondeur de pénétration R_p des protons ($E=300$ keV) dans nos échantillons SiC-4H dans les deux zones (sans et avec piliers).

Le Tableau 19 illustre les doses d'implantations aux protons ainsi que les températures de recuits. Nous avons choisi une dose importante de 10^{16} cm^{-2} qui a été définie comme optimale, dans le chapitre précédent pour le SiC-3C, pour observer un fort signal de PL dû aux défauts dans le visible et le proche d'infra-rouge. Un échantillon a également été irradié avec une dose beaucoup plus faible (10^{13} cm^{-2}) dans le but d'observer éventuellement un émetteur unique. Au niveau des recuits nous avons ciblé trois défauts en nous basant sur les résultats de la littérature pour le SiC-4H :

1. pas de recuit : PL de la lacune de Si [86], [91],
2. recuit à 750 °C : formation de la bilacune $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$ [59],
3. recuit à 900 °C : observation du défaut NV [105].

Intitulé	Doses (cm^{-2})	Recuit (°C)
A	10^{13}	0
B	10^{16}	750
C	10^{16}	900
D	10^{16}	0

Tableau 19: Conditions d'implantation par les protons H^+ à une énergie de 300 keV et recuit des échantillons de SiC-4H.

Après la création des défauts ponctuels par implantation aux protons, nous détaillons par la suite les résultats théoriques et expérimentaux portant sur l'exaltation du signal de PL.

4.6 Caractérisation optique

Dans cette partie, notre objectif est de montrer que ces piliers permettent d'améliorer l'efficacité de la collection du signal de PL des défauts ponctuels. Dans un premier temps, nous présentons un calcul théorique par la méthode (FDTD) pour déterminer le gain en intensité d'émission attendu de certains défauts ponctuels avec et sans piliers. Dans un second temps, nous décrivons les résultats obtenus par micro-PL et PL à température ambiante et à basse température. Enfin, nous faisons une comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques afin de vérifier le rôle de ces piliers dans l'amélioration de la collection du signal de PL des défauts ponctuels.

4.6.1 Simulations FDTD

Les résultats de FDTD présentés dans cette partie ont été réalisés par Nicolas Chauvin de l'équipe Spectroscopie et Nanomatériaux de l'INL.

L'objectif des simulations FDTD n'est pas le design d'une géométrie particulière de pilier optimisée, mais plutôt la détermination du facteur d'augmentation attendu pour la collection de PL à partir de géométrie réelle des piliers qui ont été obtenus par gravure. Les modes qui vont pouvoir se propager dans les piliers dépendent bien sûr de la longueur d'onde qui se propage (longueur d'onde d'émission du centre coloré) et du diamètre du pilier. Dans un premier temps, les modes guidés présents dans un cylindre de longueur infinie de SiC ($n=2,55$) pour une longueur d'onde (λ) de 900 nm en fonction du diamètre (D) ont été calculés selon la méthode décrite par Konstantin Karapetyan [165]. La Figure 83 représente un diagramme de dispersion de ces modes. Elle est tracée en fonction de D/λ afin d'analyser la situation avec différents défauts. En tenant compte des longueurs d'onde d'émission des défauts que nous avons ciblés (V_{Si} : 900 nm ; $V_{Si}V_C$: 1100 nm ; NV_{Si} : 1250 nm), pour un pilier de 750 nm de diamètre, on obtient respectivement pour V_{Si} , $V_{Si}V_C$ et NV_{Si} , $D/\lambda = 0,83$, $D/\lambda = 0,68$ et $D/\lambda = 0,6$. Ces valeurs sont représentées par des lignes verticales sur la Figure 83.

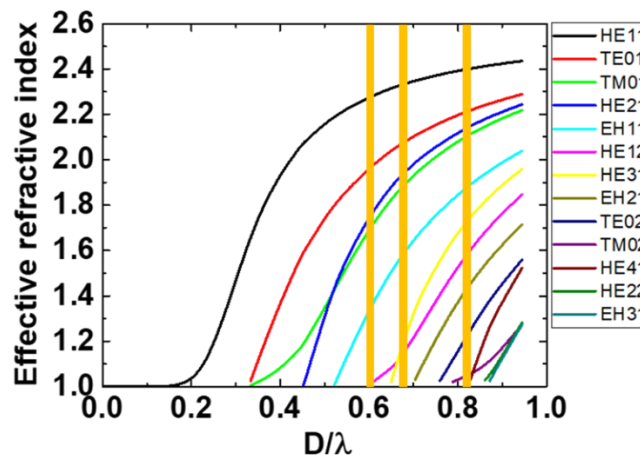


Figure 83: Figure de dispersion des modes guidés dans les nano-piliers représentés par l'indice de réfraction effectif (lié à la constante de propagation) en fonction de D/λ .

Comme nous pouvons le constater, la structure conduit à une propagation multimode avec un nombre de modes qui varie en fonction du défaut étudié.

En connaissance des modes présents, la puissance rayonnée par un dipôle contenu dans le cylindre a été calculée par FDTD en utilisant le logiciel OptiFDTD. La géométrie précise des piliers obtenus, déterminée à partir des images MEB (voir Figure 77), a été prise en compte. La fenêtre de calcul utilisée pour les piliers est représentée sur la Figure 84 a.

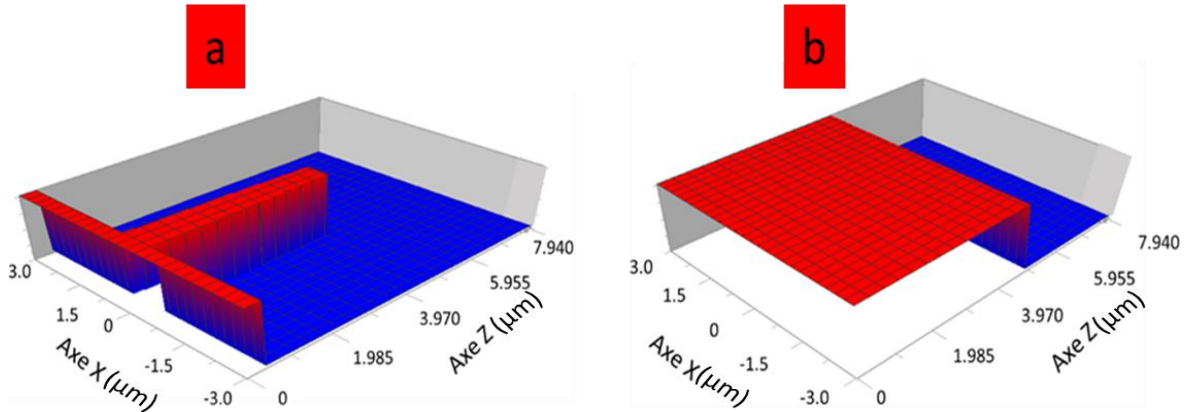


Figure 84: (a) Géométrie retenue comme fenêtre de calcul pour les nano-piliers. (b) Idem pour le matériau massif.

L'axe du pilier est aligné avec l'axe Z (axe cristallographique c) et a une hauteur de 4,4 μm il est construit comme la superposition de deux cônes tronqués :

- 1) De 0 à 2,2 μm de haut, le diamètre diminue linéairement de 850 à 740 nm.
- 2) De 2,2 à 4,4 μm de haut, le diamètre diminue linéairement de 740 à 540 nm.

A la base du pilier un substrat de SiC de 0,4 μm d'épaisseur est considéré, sachant que les conditions aux limites utilisées font que le substrat est semi-infini. Le dipôle est situé le long de l'axe central du pilier à une distance de 2 μm du haut correspondant au R_p déterminé par SRIM (et donc à 2,4 μm de la base du pilier). Les indices de réfraction suivants ont été utilisés pour le SiC-4H: $n_{\perp c} = 2,55$; $n_{\parallel c} = 2,59$ [166]. Les calculs ont été effectués pour 2 orientations différentes du dipôle (parallèle ou perpendiculaire à l'axe d'orientation du pilier) et aux trois longueurs d'onde (900 nm, 1100 nm, 1250 nm) correspondantes aux défauts ponctuels attendus. La structure « bulk », servant de référence est représentée sur la Figure 84 b.

Pour estimer l'apport des piliers en collection, la puissance rayonnée qui traverse le sommet de la zone de calcul (au-dessus du sommet du pilier) a été calculée en ne gardant que ce qui passe dans une ouverture numérique de 0,4 typique pour un objectif de microscope x50. Le gain apporté par la structure est obtenu en calculant le rapport (noté R) de la puissance collectée dans le cas du pilier à la puissance collectée dans le cas du « bulk ». Les résultats obtenus pour chaque longueur d'onde et chaque orientation du dipôle sont répertoriés dans le Tableau 20.

Défaut	$\lambda_{\text{émission}} \text{ (nm)}$	D/λ	R_{\perp}	$R_{//}$
V_{Si}	900	0,83	18	159
$V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$	1100	0,68	3	59
NV_{Si}	1250	0,6	0,9	265

Tableau 20: Valeurs du rapport d'intensité collecté R pour les différents défauts dans le cas d'un dipôle orienté perpendiculairement à l'axe du pilier (R_{\perp}) et parallèlement à l'axe du pilier ($R_{//}$).

Dans le cas d'un dipôle orienté perpendiculairement à l'axe du pilier, la forte baisse du gain avec l'augmentation de la longueur d'onde semble s'expliquer par l'importance des pertes dans le substrat. Pour un dipôle orienté parallèlement à l'axe du pilier, le gain est très élevé car la probabilité de collecter l'émission de ce dipôle dans le cas du matériau « bulk » est très faible. D'après ces résultats nous attendons donc des gains importants d'intensité de PL dans la zone des échantillons contenant les nanopiliers et ce, plus particulièrement pour les défauts dont l'émission est polarisée parallèlement à l'axe c (axe des piliers).

4.6.2 Micro-PL à température ambiante

Dans cette partie, nous caractérisons par micro-PL à température ambiante les échantillons (A et D) qui sont implantés par les protons et non recuits (voir Tableau 19). Deux sources lasers ont été utilisées, une source émettant à 532 nm pour étudier la PL dans la gamme du visible et une autre source émettant à 750 nm pour la gamme du proche infra-rouge. Ces caractérisations par micro-PL présentées dans cette partie sont réalisées à l'Institut Royal de Technologie de Melbourne (RMIT) en Australie en collaboration avec la professeuse Stefania Castelletto.

4.6.2.1 Excitation à 532 nm

Nous avons tout d'abord excité l'échantillon A par la source laser émettant à 532 nm et à une puissance de 400 μW . La Figure 85 présente un scan de 10 μm x 10 μm . Deux zones ont été scannées, la première, sans piliers (Figure 85 a), la deuxième, avec piliers (Figure 85 b). L'intensité du signal collectée dans la zone sans piliers est de 30 mille coups par seconde tandis que qu'elle atteint 896 mille coups par seconde au niveau des piliers. Cela montre que les piliers améliorent le signal intégré de PL de l'ordre de 30 fois dans la gamme du visible. Les mêmes images de cartographie de PL intégrée ont été réalisées sur l'échantillon D (dose de 10^{16} cm^{-2}). Une amélioration du signal au moins d'un facteur de 10 par les piliers est obtenue. Notons que l'intensité du signal collecté dans la zone sans piliers est de l'ordre de 100 milles coups par seconde tandis que dans un seul pilier, elle est de 960 milles coups par seconde et peut être augmentée jusqu'à 1,6 millions coups par seconde dans certains piliers.

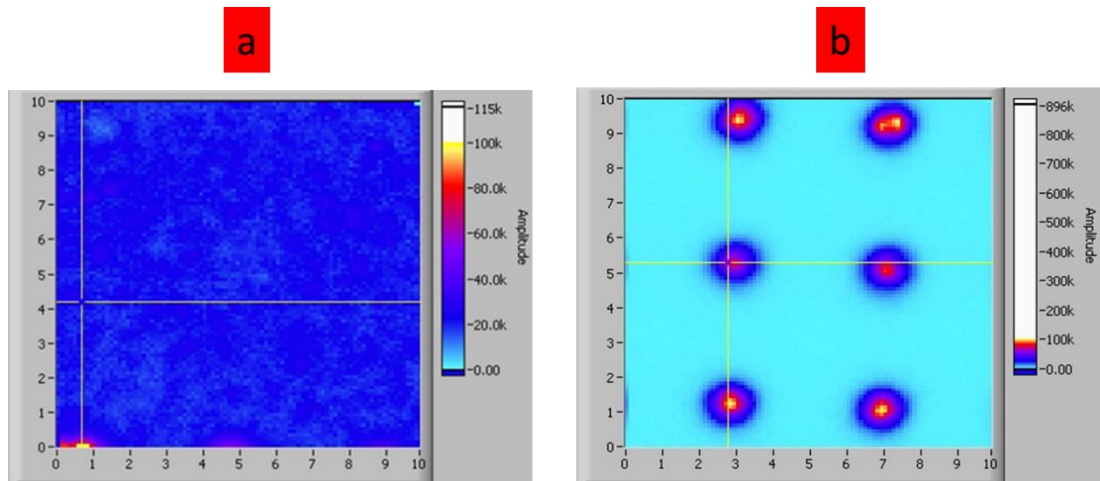


Figure 85: Scan $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ en microscopie confocale à $T=300\ \text{K}$ sur la surface de l'échantillon A excité par un laser continu d'une longueur d'onde $\lambda=532\ \text{nm}$ à une puissance de $400\ \mu\text{W}$. (a) zone sans piliers. (b) zone avec piliers.

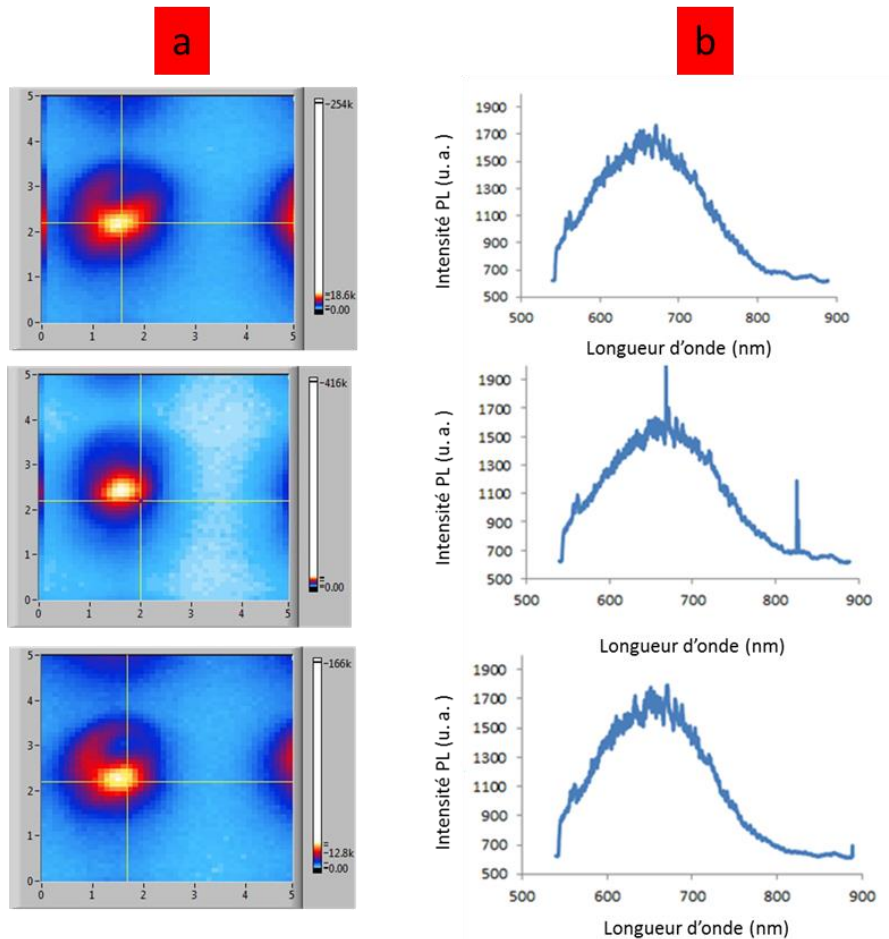


Figure 86: Images confocales ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) d'intensité de PL et spectres de PL enregistrés à température ambiante sur l'échantillon D excité par un laser continu $\lambda=532\ \text{nm}$ à une puissance de $315\ \mu\text{W}$. (a) Zoom sur trois piliers différents. (b) Spectres de PL à température ambiante de ces trois piliers.

Pour identifier l'origine de cette émission émettant dans la gamme du visible, nous avons réalisé une mesure de PL à température ambiante sur l'échantillon D (Figure 86 a). Nous avons enregistré les spectres de trois piliers différents (Figure 86 b). Ces spectres révèlent une émission intense d'une large bande comprise entre 640 et 680 nm. Deux possibilités existent sur l'origine de cette bande, la première est qu'il s'agisse du défaut ponctuel appelé CAV (Carbon Antisite Vacancy, $V_{C_{Si}}$) qui a déjà été détecté dans le SiC-4H après implantation par les protons à une énergie de 1 MeV [167] ou après irradiation aux électrons à 2 MeV [168]. La deuxième possibilité est la luminescence interne des recombinaisons de paires donneur-accepteur (DAP) ou de défauts apparus pendant le processus de fabrication de ces nano-piliers comme il a été proposé par Radulaski et al [139] après la caractérisation des micro-résonateurs de SiC dans la gamme visible. Le nombre de coups collecté sur les piliers pour les échantillons A et D est assez similaire alors que la dose implantée varie de 3 ordres de grandeur. Cette observation est plutôt favorable à la deuxième hypothèse de défauts générés par le processus technologique. Pour faire la part des choses, des mesures de micro PL à basse température seront absolument nécessaires.

4.6.2.2 Excitation à 750 nm

Après la caractérisation des échantillons A et D dans la gamme visible, nous avons excité ces deux échantillons par une source laser émettant à 750 nm, dans le but de détecter la lacune de silicium V_{Si} dans SiC-4H. La Figure 87 présente un scan ($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) d'un réseau de nano-piliers sur l'échantillon D.

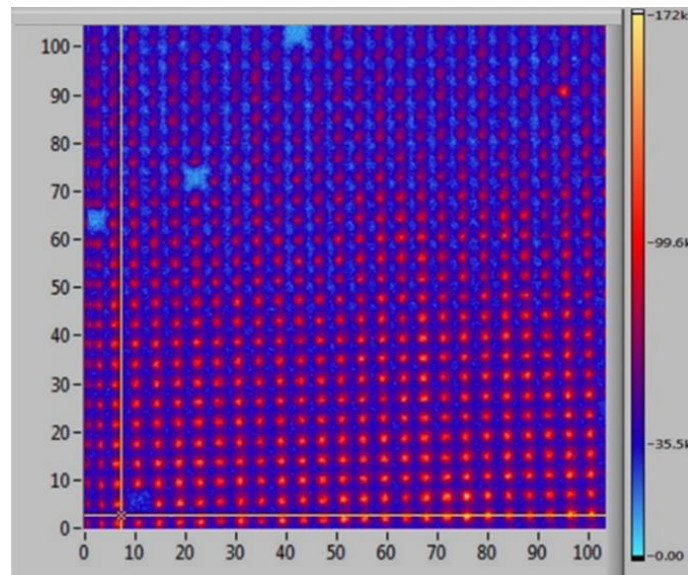


Figure 87: Image confocale d'intensité de PL ($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) de l'échantillon D (implanté par les protons à une dose de 10^{16}cm^{-2}) excité par un laser continu $\lambda=750 \text{nm}$ à une puissance de 41 mW.

Pour confirmer que l'émission venant des piliers provient du centre V_{Si} , nous avons caractérisé par PL trois piliers (NP1, NP2 et NP3) à température ambiante (Figure 88 a). Les spectres de PL de ces trois piliers sont identiques. L'un des trois est présenté dans la Figure 88 b. Le spectre obtenu correspond bien à l'émission de la lacune de Si à température ambiante.

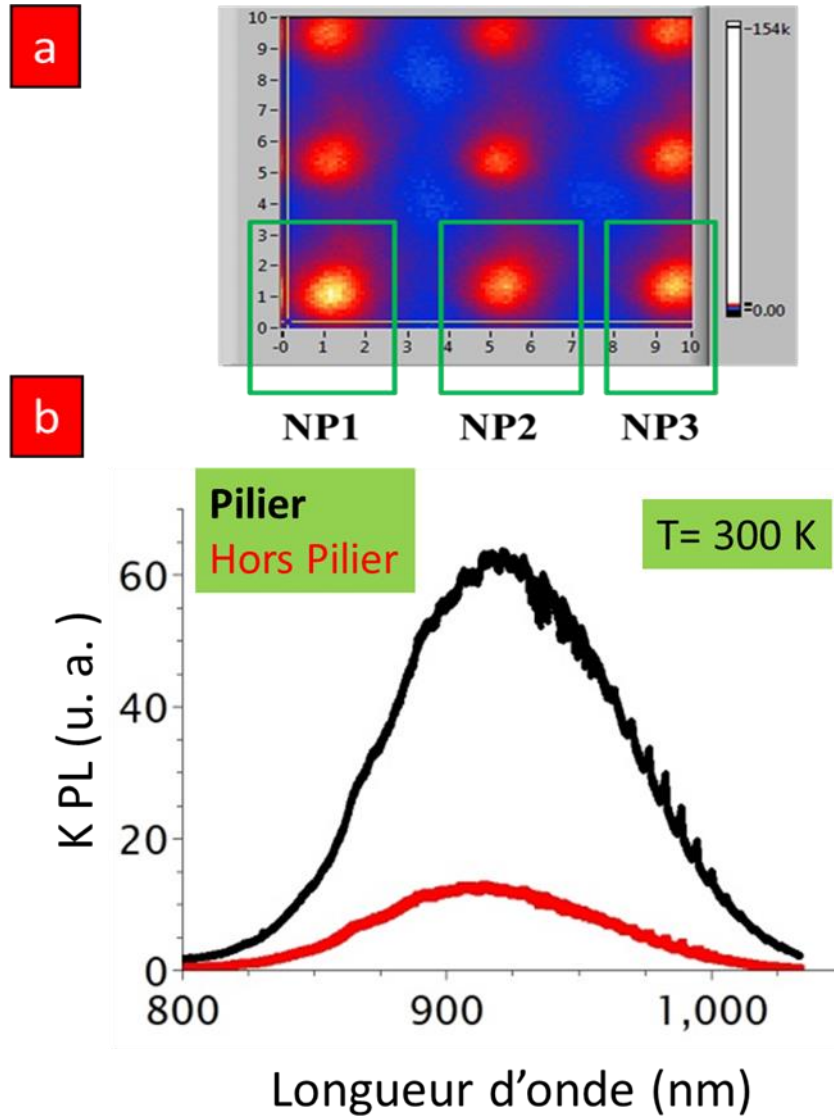


Figure 88: Image confocale d'intensité de PL et spectres de PL enregistrés à température ambiante de l'échantillon D (implanté par les protons à une dose de 10^{16} cm^{-2}) excité par un laser continu $\lambda=750 \text{ nm}$ à une puissance de 41 mW. (a) Scan $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ de nano-piliers. (b) Spectre de PL à température ambiante d'un des trois piliers.

En comparant l'intensité maximale du signal du centre V_{Si} collecté provenant du pilier NP2 (Figure 89 a) avec une zone sans piliers, nous avons obtenu une amélioration du signal de ce centre d'un facteur de 3,6 (Figure 89 b).

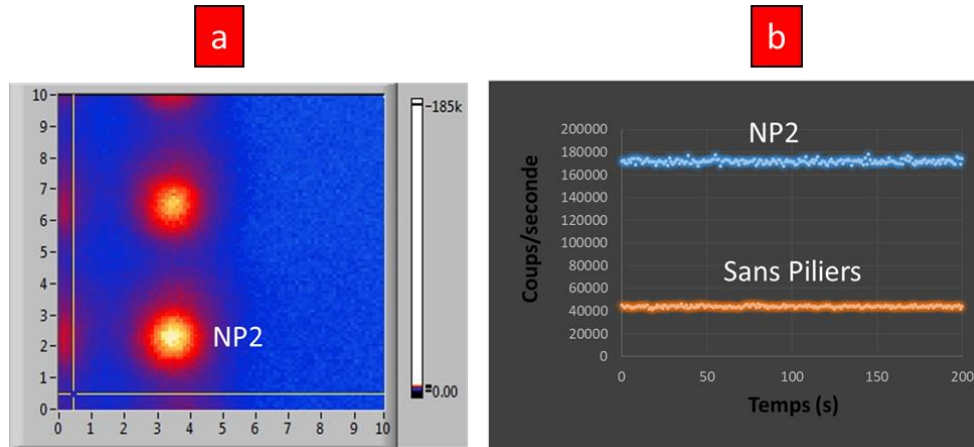


Figure 89: Image confocale d'intensité de PL enregistré à température ambiante de l'échantillon D (implanté par les protons à une dose de 10^{16} cm^{-2}) excité par un laser continu $\lambda=750 \text{ nm}$ à une puissance de 41 mW. (a) Scan $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ d'un réseau des nano-piliers en focalisant sur le pilier NP2. (b) Intensité maximale du signal de centre V_{Si} dans le pilier NP2 (en bleu) et dans la zone sans piliers (en orange).

Enfin, une mesure de temps de déclin de la V_{Si} dans le pilier NP2 (Figure 90) a été réalisée. Les données expérimentales sont relativement bien ajustées par une fonction combinant deux exponentielles. La composante la plus rapide donne une durée de vie de l'ordre de 2 ns pour V_{Si} dans le pilier. Nous rappelons que notre substrat de SiC est dopé n. D'après la littérature, la durée de vie de ce centre est de l'ordre de 4,6 ns dans le SiC-4H dopé n [168], et 6,1 ns dans le SiC-4H non dopé [169]. La durée de vie mesurée ici, de 60% plus courte, que dans les résultats de la littérature peut provenir de la qualité du matériau de départ (substrat SiC-4H de qualité structurale moyenne dans notre cas avec un dopage azote fort de l'ordre de 10^{19} cm^{-3}) ou bien de recombinaisons non radiatives sur la surface des piliers. L'intensité très forte du signal émis par les piliers avec 1,8 millions coups par seconde nous pousse à considérer plutôt la première hypothèse.

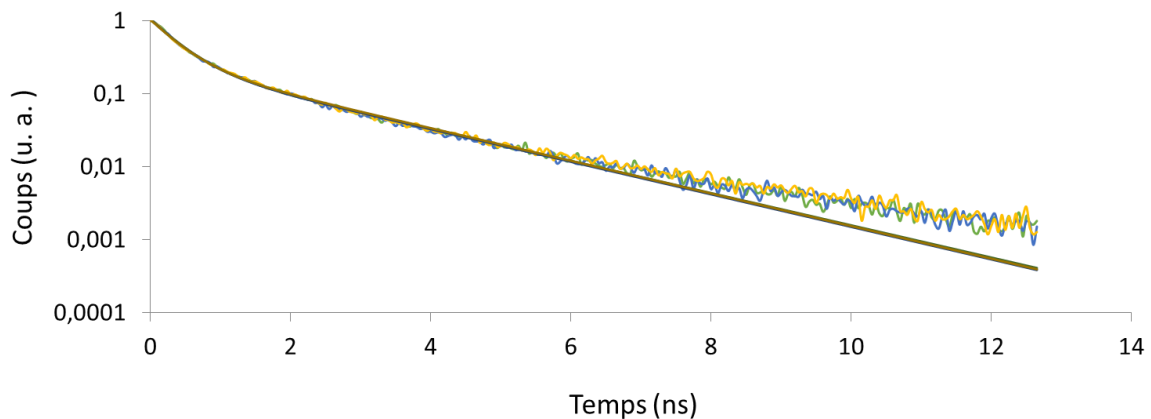


Figure 90: Mesure de durée de vie du centre V_{Si} . La ligne continue représente l'ajustement par la combinaison de deux exponentielles par rapport aux données expérimentales.

4.6.3 Caractérisation par PL à basse température en mode macro

4.6.3.1 Centre V_{Si}

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre 1, le spectre de PL à basse température du centre V_{Si} dans le SiC-4H est formé par ZPL (V_1 , V_1' et V_2). V_1 et V_1' proviennent du site hexagonal h et V_2 provient du site cubique k. Nous avons caractérisé l'échantillon D (implanté à une dose de 10^{16} cm^{-2}) par PL à basse température ($T=12 \text{ K}$). La caractérisation optique a été faite avec le banc de macro-PL décrit au chapitre 2 en utilisant une source laser continue émettant à 671 nm à une densité d'excitation ne dépassant pas 100 W.cm^{-2} environ.

Deux zones sur l'échantillon D ont été caractérisées, une zone avec des piliers et une autre sans piliers. La Figure 91 présente les deux spectres de PL à basse température de ces deux zones : avec piliers (spectre en bleu), sans piliers (spectre en rouge). En considérant l'intensité intégrée globale, nous remarquons qu'il y a une amélioration d'un facteur 2 du signal de PL de ce centre dans la zone avec piliers par rapport à la zone sans piliers (Figure 91).

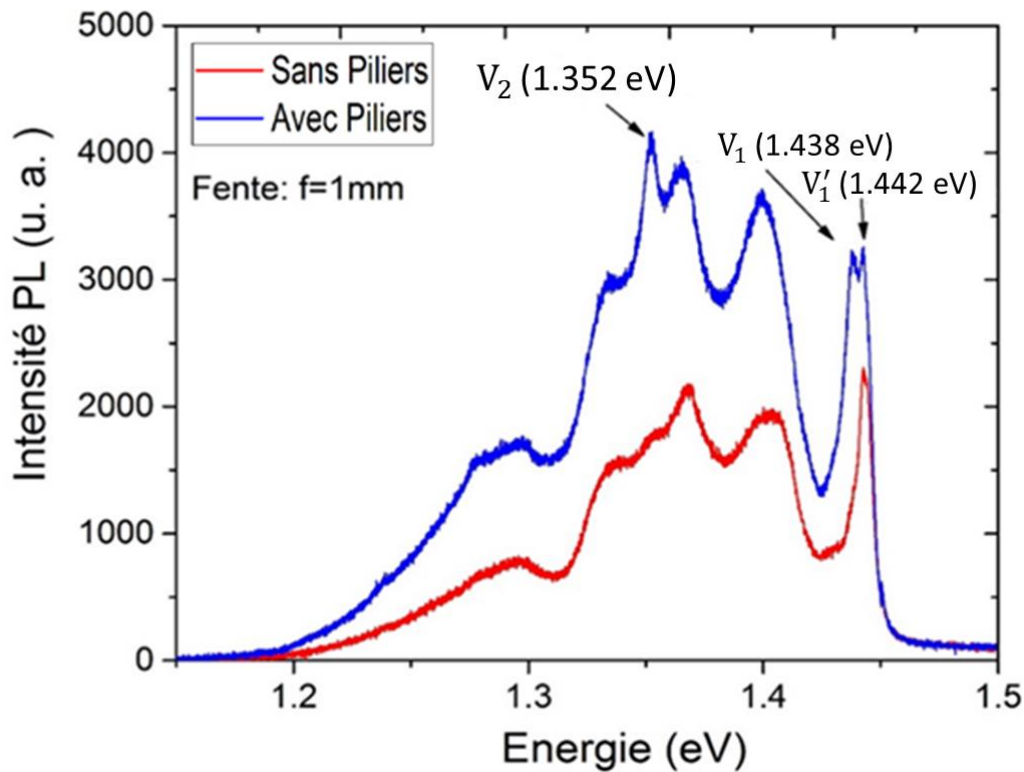


Figure 91: Spectres de PL enregistrés à basse température (12 K) de l'échantillon D (excitation à 671 nm). Spectre en rouge : zone sans piliers. Spectre en bleu : zone avec piliers. Notons que l'ouverture de la fente du spectromètre est de 1 mm.

Nous devons corriger ce rapport (R) pour tenir compte de la surface d'émission des piliers. L'intensité totale de PL dans la zone avec piliers (I_{TPilier}) vient en partie des défauts dans les piliers (I_{Pilier}) et en partie des défauts dans la couche (I_{couche}) entre les piliers (voir Figure 82). Elle s'écrit donc :

$$I_{Tpilier} = I_{couche}(1 - f) + fI_{pilier} = RI_{couche} \quad (1)$$

Ou f est le rapport de surface des piliers à la surface entre les piliers. On peut alors définir un rapport d'intensité corrigé R' :

$$R' = \frac{I_{pilier}}{I_{couche}} = \frac{R - (1 - f)}{f} \quad (2)$$

En prenant un diamètre des piliers de 700 nm avec un espacement de 3,1 μm et $R=2$ on obtient $R'=25$. Cette nette amélioration, proche de ce qui est obtenu en micro-PL, reste toutefois inférieure à ce qui est attendu d'après la simulation FDTD.

En observant plus attentivement les spectres, on observe une seule raie de ZPL située à 1,442 eV sur le spectre de PL de la zone sans piliers alors qu'un doublet est observé dans le cas de la zone avec piliers. La raie à 1,442 eV correspond à la raie V_1' du centre V_{Si} [91], tandis que la deuxième raie très proche (4,45 meV de différence) à 1,438 eV observée dans le cas des piliers est liée à la raie V_1 . Pour vérifier la présence de cette dernière et bien séparer ces deux raies, nous avons réduit l'ouverture de la fente de notre spectromètre de 1 mm à 0,2 mm afin d'améliorer la résolution. Nous observons clairement le doublet V_1-V_1' sur la Figure 92. Nous notons également que la raie V_2 n'apparaît nettement que sur le spectre de PL de la zone avec piliers.

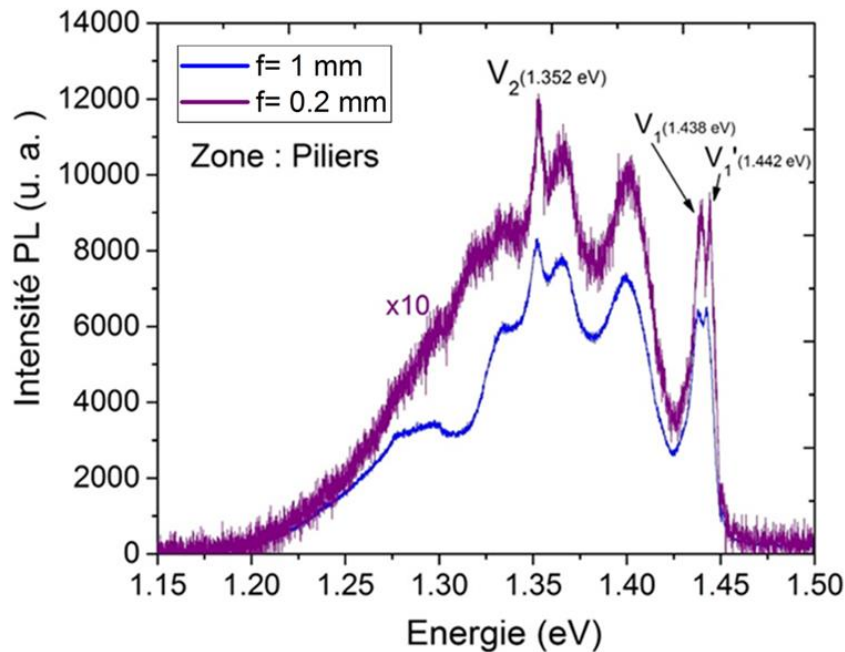


Figure 92: Spectres de PL enregistrés à basse température (12 K) de l'échantillon D (excitation à 671 nm), dans une zone avec piliers. Variation d'ouverture de la fente f du spectromètre. Spectre en bleue : $f=1$ mm. Spectre en violet : $f=0,2$ mm.

Dans leur travail Bracher et al. [92] ont montré une plus forte amélioration du signal pour la raie V_1' que pour la raie V_1 (voir Figure 63) qu'ils ont attribué à l'orientation différente du dipôle pour ces émissions. En effet la structuration 1D PCC qu'ils ont réalisée, favorise l'émission d'un défaut polarisé perpendiculaire à l'axe c . Dans notre cas, au contraire les calculs FDTD prévoient une amélioration bien plus importante du signal pour les défauts polarisés parallèlement à l'axe c . Ceci permet d'expliquer la très forte amélioration du signal des raies V_1 et V_2 (non mesurable car les raies 0-phonons ne sortent pas du fond continu dans la zone sans piliers) par rapport à la raie V_1' . L'orientation proposée par Janzen et al. [91] est donc à nouveau confirmée par ce travail.

Après la démonstration de l'efficacité des piliers pour améliorer la luminescence du centre V_{Si} , nous présentons une étude identique sur le centre $V_{Si}V_C$.

4.6.3.2 Centre $V_{Si}V_C$

L'échantillon C a été implanté par des protons à une dose de 10^{16} cm^{-2} puis recuit à 900 °C (température préférable pour générer la bilacune $V_{Si}V_C$ et le centre NV). Nous avons caractérisé cet échantillon par PL à basse température ($T=12 \text{ K}$) avec les mêmes conditions que pour l'échantillon D. La Figure 93 présente les résultats avec, le spectre en bleu dans la zone avec piliers et le spectre rouge dans la zone sans piliers. Une amélioration d'un facteur ~ 3 de la luminescence intégrée de la bilacune $V_{Si}V_C$ par les piliers a été obtenue qui correspond selon l'équation 2 à un gain d'efficacité de collection de 50. De plus, dans les piliers nous remarquons l'apparition de la raie 0-phonon PL_3 (configuration cristallographique hk de $V_{Si}V_C$) et une autre raie située à $1,127 \text{ eV}$ d'origine inconnue.

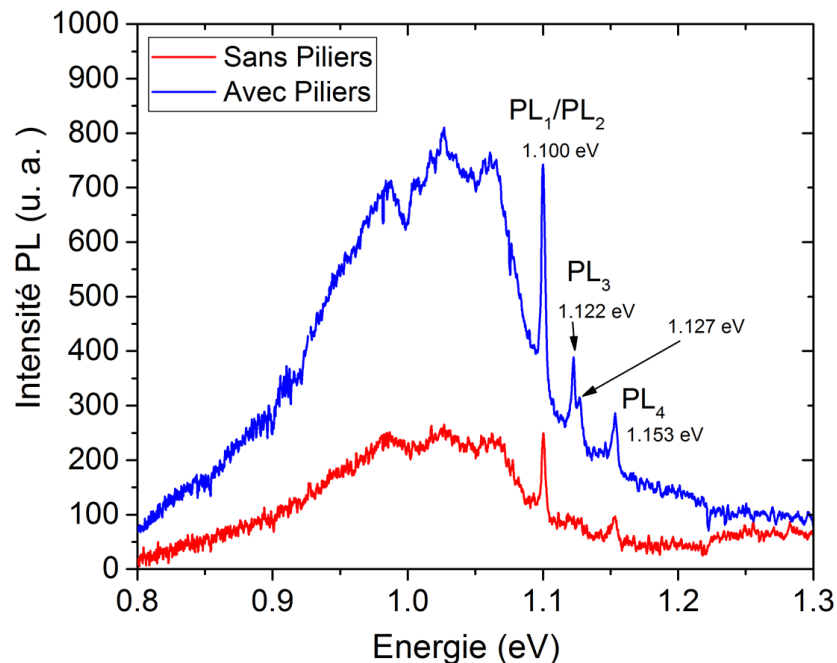


Figure 93: Spectres de PL enregistrés à basse température (12 K) de l'échantillon C (excitation à 671 nm). Spectre en rouge : zone sans piliers. Spectre en bleu : zone avec piliers.

Avec les conditions d'implantation et le recuit qui ont été appliqués sur cet échantillon, le centre NV est très probablement présent comme dans les travaux de Zargaleh et al. [105]. Par contre, la détection de ce centre est impossible avec la source laser émettant à 671 nm que nous avons employée pour détecter les centres V_{Si} et $V_{Si}V_C$. Comme il a été montré par Zargaleh et al. [105], il est préférable d'utiliser une source émettant à une longueur d'onde proche de 1000 nm. Nous avons donc envoyé cet échantillon à Stefania Castelletto pour le caractériser avec une source laser émettant à 1 μm pour mesurer l'efficacité des piliers à améliorer la luminescence de ce centre.

4.7 Conclusion

Nous avons réalisé dans ce chapitre une étude technologique originale portant sur l'amélioration de l'intensité de la luminescence des centres colorés par les nano-piliers en SiC. Dans un premier temps, nous avons présenté les différents progrès technologiques en micro et nano fabrication pour la photonique de SiC dans la littérature. Ensuite, nous avons détaillé les différentes étapes technologiques que nous avons développées pour la fabrication des nano-piliers en SiC. Puis, nous avons présenté les différents résultats expérimentaux obtenus par la micro-PL à température ambiante et la PL à basse température (12 K) en comparant avec un calcul théorique (FDTD) de la propagation de PL dans les piliers. Enfin, nous avons montré les avantages de la réalisation de ces piliers sur l'efficacité de la collection de PL des défauts ponctuels comme le V_{Si} (facteur 25) et $V_{Si}V_C$ (facteur 50) et nous espérons montrer le même effet sur le centre NV.

Conclusion Générale

Depuis plusieurs décennies, l'adéquation du SiC pour des applications dans différents domaines tels que, l'électronique de puissance, l'électronique à haute température et les hyperfréquences ainsi que dans le domaine des capteurs et microsystèmes en environnement sévère a été démontrée. Récemment, le SiC a également été considéré comme un matériau prometteur pour des applications en information quantique de type « Qubit » ou source de photon unique (SPS). En effet, il présente, sous certaines conditions d'irradiation ionique ou électronique, des défauts similaires au centre NV du diamant. Il est donc primordial d'étudier la formation de ces défauts après irradiation ionique et électronique et de proposer des solutions afin d'améliorer leur luminescence. Pour cela, nous avons visé deux objectifs dans le cadre de cette thèse. Le premier est d'étudier les conditions optimales d'irradiation et le recuit post-irradiation pour la formation de défauts ponctuels dans le SiC-3C/Si et l'analyse de leurs propriétés. Deux techniques de caractérisation ont été employées pour atteindre ce but : la Photoluminescence (PL) et la résonance paramagnétique électronique (RPE). Le deuxième objectif de ce travail a porté sur la réalisation de nano-piliers en SiC par gravure plasma, dans le but d'améliorer l'efficacité de la collection du signal de PL des défauts ponctuels.

Concernant l'optimisation de la PL des centres colorés dans le SiC-3C, notre étude a permis de montrer que l'implantation par H^+ à une dose de 10^{16} cm^{-2} suivie par un recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ fournit les meilleurs résultats en terme d'intensité du signal de PL à température ambiante. Nous avons déterminé un seuil d'endommagement critique (si la concentration en défauts lacunaires $C > 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) ou la perte du signal de PL due aux défauts non radiatifs post implantation ne peut être récupérée.

A basse température, nous avons détecté les différentes raies 0-phonons : $D_1, \alpha, \delta, \gamma$, qui ont déjà été observées dans la littérature ainsi qu'une raie située à une énergie de $1,912 \text{ eV}$ attribuée d'après la littérature à la lacune de Si (V_{Si}). Par contre, cette raie reste présente jusqu'à une température de recuit de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas d'implantation par H^+ et l'irradiation par les e^- , et $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas d'implantation par Ar^+ . Cela montre que cette raie ne correspond pas à la lacune de Si qui disparaît après un recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ selon les résultats de PL et RPE répertoriés dans la littérature, et nos résultats obtenus par RPE. Nous avons proposé que cette raie soit due à une configuration particulière du défaut D_1 ou d'une combinaison de D_1 avec un autre défaut ponctuel. De plus, nous avons observé après l'implantation par H^+ (10^{16} cm^{-2} et recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) et par He^+ (10^{14} cm^{-2} et recuit à $800 \text{ }^\circ\text{C}$) une nouvelle raie située à $1,604 \text{ eV}$ qui semble également être liée au centre D_1 d'après son comportement en fonction du recuit et également en fonction de la puissance d'excitation. Cette raie présente toutefois un comportement particulier avec la température de type « Dark defect » non observé pour les autres centres colorés dans le SiC-3C.

Dans la gamme infra-rouge, nous avons déterminé la condition optimale d'implantation dans le cas des protons pour observer le signal de PL du centre $Ky5 (V_{Si}V_C)$: une dose de 10^{16} cm^{-2} et un recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Le signal de PL de ce centre reste faible ce qui est dû, très probablement, à

la présence des défauts étendus non radiatifs. Ces défauts sont sans doute à l'origine également d'un fond continu observé en RPE. Par contre, sur l'ensemble de nos échantillons, aucune observation du défaut NV dans SiC-3C à 1,4 μm n'a été possible jusqu'alors.

Par irradiation avec les électrons bien que l'énergie soit suffisante pour déplacer le Si, nous avons obtenu un signal de PL et RPE bien plus faible qu'avec les protons. Cela semble logique car la profondeur d'arrêt est bien plus grande donc et l'énergie déposée dans la couche de SiC est plus faible.

Globalement, nous avons obtenu différentes raies 0-phonon liées à des défauts mais avec une intensité de PL insuffisante pour des applications SPS et en plus un fond continu gênant en PL (problème de pureté d'émission). Pour pallier ces difficultés il est nécessaire :

- D'améliorer la collection de la PL par la réalisation de nano-piliers.
- D'étudier la formation de défauts dans un matériau SiC-3C de meilleure qualité (voir perspective).

Pour résoudre le premier problème de la collection de PL, nous avons développé un processus technologique consistant à fabriquer des nano-piliers. Nous avons obtenu, dans du SiC-4H, des nanopiliers d'un diamètre de $\sim 500\text{-}700$ nm et d'une hauteur de $\sim 4\text{-}5$ μm . Après génération des différents types des défauts ponctuels (comme V_{Si} et $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$) dans ces nano-piliers, nous avons mesuré une amélioration d'un facteur 25 de l'intensité de PL collectée pour le centre V_{Si} et de 50 pour le centre $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$. Ces résultats, très prometteurs montrent les avantages de la réalisation de ces piliers sur l'efficacité de la collection de PL des défauts ponctuels.

Ces travaux de thèse ont donc permis d'avancer d'une manière significative sur les deux objectifs principaux, précisés en introduction :

- Etude des conditions optimales d'irradiation et le recuit post-irradiation pour la formation de défauts ponctuels dans le SiC-3C et l'analyse de leurs propriétés optiques (luminescence) et magnétiques (spin, état de charge).
- Amélioration de l'efficacité de la collection du signal de PL des défauts ponctuels par la réalisation de nano-piliers en SiC.

Perspectives

A moyen terme, un des objectifs de ce travail exploratoire sur les centres colorés dans SiC était également de mettre en évidence le signal de photoluminescence du défaut NV dans le SiC cubique en raison de sa longueur d'onde d'émission intéressante pour les applications en télécommunications (énergie de 0,89 eV soit 1,4 μm de longueur d'onde selon un calcul théorique [10] et une expérience [11]).

Plusieurs pistes se dégagent à partir de notre travail pour atteindre cet objectif :

1. Démontrer l'efficacité des nano-piliers réalisés en SiC-4H pour l'efficacité d'émission de ce défaut (dans le 4H l'émission est à 1,2 μm) ;
2. Transférer la technologie réalisée sur SiC-4H au polytype cubique ;
3. Etudier la formation du centre NV et son signal de PL sur un matériau SiC-3C de qualité supérieur à celui obtenu en hétéro-épitaxie.

Nous espérons adresser le premier point à très court terme grâce à un échantillon existant contenant des nano-piliers, implanté H^+ et recuit à 900 °C. Ceci se fera par l'emploi d'une source d'excitation dans le proche infrarouge (1064 nm par exemple). En effet, la nécessité de ce type d'excitation a été démontrée pour l'obtention d'un fort signal de PL du centre NV dans le SiC-4H [105]. Notons que les échantillons utilisés par Zargaleh et al. [105] sont dopés de type n à $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ alors que nous avons utilisés un substrat N^+ ($8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Toutefois, un poster présenté début septembre par Takeshi Ohshima à la conférence ECSCRM 2018 à Birmingham, montrait le spectre de PL du défaut NV pour un substrat N^+ de même origine que le notre (SiCrystals [107]).

Le deuxième point ne devrait pas être critique non plus à condition d'obtenir un meilleur état de surface des épitaxies de SiC-3C. Ceci devrait être le cas pour des épitaxies moins épaisses. Une étape de polissage peut également être ajoutée. Des adaptations dans le procédé de lithographie laser devront probablement être faites en raison de la différence d'indice optique entre SiC-3C et SiC-4H. Un autre mode de lithographie comme la lithographie électronique peut également être envisagée si on désire réaliser des motifs de plus faibles dimensions.

En ce qui concerne le troisième point, nous nous sommes approvisionnés en échantillons de SiC-3C/SiC-4H réalisés par PVT et provenant de l'université de Linköping. Notons que, la description de ces échantillons est présentée dans le chapitre 2. Nous avons implanté ces différents échantillons par les protons ($E=300 \text{ keV}$) à une dose de 10^{16} cm^{-2} et effectué un recuit à une température de 750 °C. Pour l'instant, nous avons caractérisé ces différents échantillons par PL à température ambiante en utilisant un spectromètre Raman à l'aide d'une source émettant à 1064 nm. Une bande proche de l'émission du centre NV a été détectée (Figure 94).

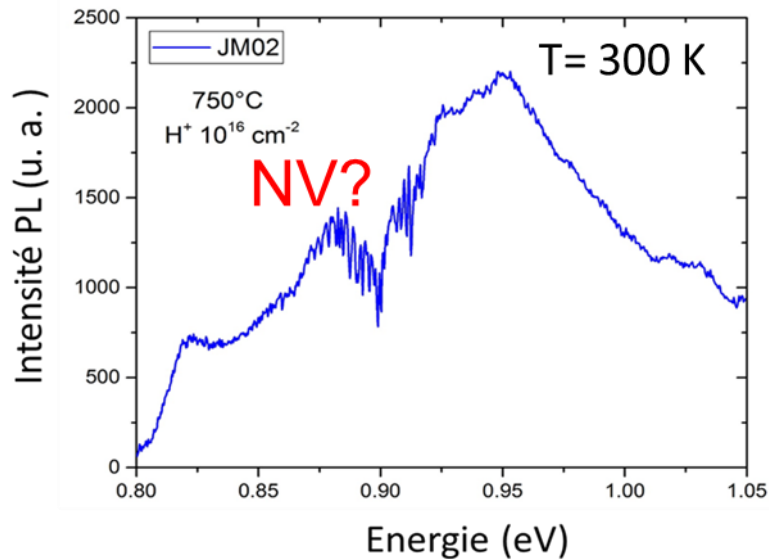


Figure 94: Spectre de PL à température ambiante de l'échantillon JM02 (dopé 10^{17} cm^{-3} par l'azote), implanté par H^+ (300 keV) à une dose de 10^{16} cm^{-2} et recuit à $750 \text{ }^\circ\text{C}$. L'excitation laser est à 1064 nm .

Des mesures de PL à basse température devraient être effectuées dans le futur pour confirmer et vérifier si cette bande correspond bien au centre NV.

A plus long terme, deux aspects essentiels pour envisager de futurs dispositifs utilisant les centres colorés dans le SiC-3C devront être abordés :

1. L'un technologique est la réalisation de dispositif de type diode PiN ou simplement PN pour étudier la faisabilité de sources de photons commandées électriquement.
2. L'autre, plus fondamental est l'étude de la manipulation optique des niveaux de spin pour les défauts dans le SiC-3C et de leur temps de cohérence par des techniques spectroscopiques de type ODMR.

Bibliographie

- [1] D. D. Awschalom, L. C. Bassett, A. S. Dzurak, E. L. Hu, and J. R. Petta, « Quantum spintronics: engineering and manipulating atom-like spins in semiconductors », *Science*, vol. 339, n° 6124, pp. 1174-1179, mar. 2013.
- [2] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, V. Jaques, PR. Hemmer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, « Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond », *Nat. Mater.*, vol. 8, n° 5, pp. 380-387, mai. 2009.
- [3] J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley, A. Janotti, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, and D. D. Awschalom, « Defects in SiC for quantum computing », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 10, p. 102417, mai. 2011.
- [4] S. Castelletto, B. C. Johnson, V. Ivády, N. Stavrias, T. Umeda, A. Gali, and T. Ohshima, « A silicon carbide room-temperature single-photon source », *Nat. Mater.*, vol. 13, n° 2, pp. 151-156, fév. 2014.
- [5] F. Fuchs, V. A. Soltamov, S. Váth, P. G. Baranov, E. N. Mokhov, G. V. Astakhov, and V. Dyakonov, « SiC LED as a prospective RT source for single photons », *Sci. Rep.*, vol. 3, sep. 2013.
- [6] A. Lohrmann, S. Castelletto, J. R. Klein, T. Ohshima, M. Bosi, M. Negri, D. W. M. Lau, B. C. Gibson, S. Praver, J. C. McCallum, and B. C. Johnson, « Activation and control of visible single defects in 4H-, 6H-, and 3C-SiC by oxidation », *Applied Physics Letters*, vol. 108, n° 2, p. 021107, jan. 2016.
- [7] D. J. Christle, A. L. Falk, P. Andrich, P. V. Klimov, J. Hassan, N. T. Son, E. Janzén, T. Ohshima, and D. D. Awschalom, « Isolated electron spins in silicon carbide with millisecond coherence times », *Nat. Mater.*, vol. 14, n° 2, pp. 160-163, fév. 2015.
- [8] M. Widmann, S. Y. Lee, T. Rendler, N. T. Son, H. Fedder, S. Paik, L. P. Yang, N. Zhao, S. Yang, I. Booker, A. Denisenko, M. Jamali, S. A. Momenzadeh, I. Gerhardt, T. Ohshima, A. Gali, E. Janzén, and J. Wrachtrup, « Coherent control of single spins in silicon carbide at room temperature », *Nat. Mater.*, vol. 14, n° 2, pp. 164-168, fév. 2015.
- [9] D. J. Christle, P. V. Klimov, C. F. de las Casas, K. Szász, V. Ivády, V. Jokubavicius, J. Ul Hassan, M. Syväjärvi, W. F. Koehl, T. Ohshima, N. T. Son, E. Janzén, A. Gali, and D. D. Awschalom, « Isolated Spin Qubits in SiC with a High-Fidelity Infrared Spin-to-Photon Interface », *Phys. Rev. X*, vol. 7, n° 2, p. 021046, juin. 2017.
- [10] L. Gordon, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, « Defects as qubits in 3C and 4H », *Phys. Rev. B*, vol. 92, n° 4, p. 045208, juil. 2015.
- [11] G. D. Cheng, W. P. Wang, and S. Y. Yan, « Optical and spin coherence properties of NV center in diamond and 3C-SiC », *Computational materials Science*, vol. 154, n° 12, pp. 60-64, juil. 2018.
- [12] S. Castelletto, B. C. Johnson, C. Zachreson, D. Beke, I. Balogh, T. Ohshima, I. Aharonovich, and A. Gali, « Room Temperature Quantum Emission from Cubic Silicon Carbide Nanoparticles », *ACS Nano*, vol. 8, n° 8, pp. 7938-7947, août. 2014.

- [13] G. Calusine, A. Politi, and D. D. Awschalom, « Silicon carbide photonic crystal cavities with integrated color centers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 1, p. 011123, juil. 2014.
- [14] H. J. Von Bardeleben, J. L. Cantin, A. Csóré, A. Gali, E. Rauls, and U. Gerstmann, « NV centers in 3C,4H, and 6H silicon carbide: A variable platform for solid-state qubits and nanosensors », *Phys. Rev. B*, vol. 94, n° 12, p. 121202, sept. 2016.
- [15] J. Kelly. « A brief history of SiC ».
Disponible sur: <http://img.chem.ucl.ac.uk/www/kelly/moissanite.htm>. [Consulté le: 02-avril-2018].
- [16] E. G. Acheson. US Patent 0492767: Production of artificial crystalline carbonaceous materials. US Patent Office, 1893.
- [17] Henri Moissan, « Nouvelles recherches sur la météorite de Cañon Diablo », *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, pp. 773–780, 1904.
- [18] H. Baumhauer, « Über die kristalle des carborundums. *Z. Krist.* », vol. 50, pp. 33–39, 1912.
- [19] R. M. Hazen, R. T. Downs, A. P. Jones, and L. Kah, « Carbon Mineralogy and Crystal Chemistry », *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 75, n° 1, pp. 7-46, janv. 2013.
- [20] L. S. Ramsdell, « *Am. Mineralogist* », 32, p. 64, 1947.
- [21] H. Jagodzinsky, « *Acta Cryst.* », vol. 2, pp. 201-207, 1949.
- [22] C. E. Hunter, and D. Verbiest. US Patent 5723391: Silicon carbide gemstones. US Patent Office, 1998.
- [23] J. A. Lely, *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, vol. 32, p. 229, 1950.
- [24] Y. M. Tairov, and V. F. Tsvetkov, « Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals », *J. Cryst. Growth*, vol. 43, n° 2, pp. 209-212, mars 1978.
- [25] P. A. Ivanov, and V. E. Chelnokov, « Recent developments in SiC single-crystal electronics », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 7, n° 7, p. 863, juil. 1992.
- [26] Société CREE.
Disponible sur: <https://www.cree.com/>. [Consulté le: 01-mai-2018].
- [27] A. Ellison, J. H. Zhang, J. Peterson, A. Henry, Q-U. Wahab, J. P. Bergman, Y. N. Makarov, A. Vorob'ev, A. Vehanen, and E. Janzén, « G High temperature CVD growth of SiC », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 61-62, pp. 113-120, juil. 1999
- [28] A. Ellison, J. H. Zhang, W. Magnusson, A. Henry, Q-U. Wahab, J. P. Bergman, C. G. Hemmingsson, N. T. Son, and E. Janzén « Fast SiC Epitaxial Growth in a Chimney CVD Reactor and HTCVD Crystal Growth Developments », *Mater. Sci. Forum*, vol. 338-342, pp. 131-136, mai. 2000.
- [29] T. Nishiguchi, T. Shimizu, M. Sasaki, S. Oshima, and S. Nishino, « Crystal Growth of 15R-SiC and Various Politype Substrates », *Mater. Sci. Forum*, vol. 353-356, pp. 69-72, jan. 2001.
- [30] N. Schulze, D. L. Barrett, G. Pensl, S. Rohmfeld, and M. Hundhausen, « Near-thermal equilibrium growth of SiC by physical vapor transport », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 61-62, pp. 44-47, juil. 1999.
- [31] N. Schulze, D. L. Barrett, M. Weidner, and G. Pensl, « Controlled Growth of Bulk 15R-SiC Single Crystals by the Modified Lely Method », *Mater. Sci. Forum*, vol. 338-342, pp. 111-114, mai. 2000.

- [32] C. Moulin, M. Pons, A. Pisch, P. Grosse, C. Faure, A. Basset, G. Basset, A. Passero, T. Billon, B. Pelissier, M. Anikin, E. Pernot, P. Pernot-Rejmánková, and R. Madar, « SiC Single Crystal Growth by Sublimation: Experimental and Numerical Results », *Mater. Sci. Forum*, vol. 353-356, pp. 7-10, jan. 2001.
- [33] V. Jokubavicius, G. R. Yazdi, R. Liljedahl, I. G. Ivanov, J. Sun, X. Liu, P. Schuh, M. Wilhelm, P. Wellmann, R. Yakimova, and M. Syväjärvi, « Single Domain 3C-SiC Growth on Off-Oriented 4H-SiC Substrates », *Cryst. Growth Des.*, vol 15, n° 6, pp. 2940–2947, avr. 2015.
- [34] V. Jokubavicius, G. R. Yazdi, R. Liljedahl, I. G. Ivanov, R. Yakimova, and M. Syväjärvi, « Lateral Enlargement Growth Mechanism of 3C-SiC on Off-Oriented 4H-SiC Substrates », *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, n° 12, pp 6514–6520, oct. 2014.
- [35] J. W. Sun, I. G. Ivanov, R. Liljedahl, R. Yakimova, and M. Syväjärvi, « Considerably long carrier lifetimes in high-quality 3C-SiC (111) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 25, p. 252101, jui. 2012.
- [36] J. A. Powell, P. G. Neudeck, A. J. Trunek, G. M. Beheim, L. G. Matus, R. W. Hoffman, Jr. Luann, and J. Keys, « Growth of step-free surfaces on device-size (0001)SiC mesas », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 10, pp. 1449-1451, août. 2000.
- [37] Société NOVASiC.
 Disponible sur: <http://www.novasic.com/contact-us/contact-us.php>. [Consulté le: 02-mai-2018].
- [38] Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CHREA).
 Disponible sur: <http://www.crhea.cnrs.fr/>. [Consulté le: 01-mai-2018].
- [39] M. Zielinski, A. Leycuras, S. Ndiaye, and T. Chassagne, « Stress relaxation during the growth of 3C-SiC/Si thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 13, p. 131906, sep. 2006.
- [40] M. Portail, M. Zielinski, T. Chassagne, S. Roy, and M. Nemoz, « Comparative study of the role of the nucleation stage on the final crystalline quality of (111) and (100) silicon carbide films deposited on silicon substrates. », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 8, p. 083505, avr. 2009.
- [41] M. Zielinski, M. Portail, T. Chassagne, S. Juillaguet, and H. Peyre, « Nitrogen doping of 3C-SiC thin films grown by CVD in a resistively heated horizontal hot-wall reactor », *J. Cryst. Growth*, vol. 310, n° 13, pp. 3174-3182, jui. 2008.
- [42] D. P. DiVincenzo et IBM, « The Physical Implementation of Quantum Computation », *Fortschritte der Physik*, vol. 48, n° 9-11, p. 771-783, sept. 2000.
- [43] J. Wrachtrup, and F. Jelezko, « Processing quantum information in diamond », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, n° 21, p. 807, mai. 2006.
- [44] T. Schröder, S. L. Mouradian, J. Zheng, M. E. Trusheim, M. I Walsh, Edward H. Chen, Luozhou Li, Igal Bayn, and Dirk Englund, « Quantum nanophotonics in diamond [Invited] », *JOSA B*, vol. 33, n° 4, pp. B65-B83, avr. 2016.
- [45] P. C. Maurer, G. Kucsko, C. Latta, L. Jiang, N. Y. Yao¹, S. D. Bennett, F. Pastawski, D. Hunger, N. Chisholm, M. Markham, D. J. Twitchen, J. I. Cirac, and M. D. Lukin, « Room-Temperature Quantum Bit Memory Exceeding One Second », *Science*, vol. 336, n° 6086, pp. 1283-1286, jui. 2012.

- [46] M. V. G. Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, « Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond », *Science*, vol. 316, n° 5829, pp. 1312-1316, jui. 2007.
- [47] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, « Stable Solid-State Source of Single Photons », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n° 2, pp. 290-293, juil. 2000.
- [48] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier, « Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond », *Opt. Lett.*, vol. 25, n° 17, pp. 1294-1296, sep. 2000.
- [49] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, and M. D. Lukin, « High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution », *Nat. Phys.*, vol. 4, n° 10, pp. 810-816, oct. 2008.
- [50] F. Dolde, I. Jakobi, B. Naydenov, N. Zhao, S. pezzagna, C. Trautmann, J. Meijer, P. Neumann, F. Jelezko, and J. Warchtrup, « Room-temperature entanglement between single defect spins in diamond », *Nat. Phys.*, vol. 9, n° 3, pp. 139-143, mar. 2013.
- [51] N. B. Manson, J. P. Harrison, and M. J. Sellars, « Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics », *Phys. Rev. B*, vol. 74, n° 10, p. 104303, sep. 2006.
- [52] A. Lohrmann, B. C. Johnson, J. C. McCallum, and S. Castelletto, « A review on single photon sources in silicon carbide », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 80, n° 3, jan. 2017.
- [53] I. Ivanov, A. Gällström, S. Leone, O. Kordina, N. Tien Son, A. Henry, V. Ivády, A. Gali, and E. Janzén, « Optical properties of the Nb centre in 4H, 6H and 15R SiC », *Mater. Sci. Forum*, vol. 740-742, pp. 405-408, jan. 2013.
- [54] A. Gällström, B. Magnusson, F. C. Beyer, A. Gali, N.T. Son, S. Leone, I. G.Ivanov, C. G. Hemmingsson, A. Henry, and E. Janzén, « Optical identification and electronic configuration of tungsten in 4H- and 6H-SiC », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, n° 10, pp. 1462-1466, mai. 2012.
- [55] J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley, A. Janotti, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, and D. D. Awschalom, « Quantum computing with defects », *PNAS*, vol. 107, n°19, pp. 9513-8518, mai. 2017.
- [56] A. L. Falk, P. V. Klimov, B. B. Buckley, V. Ivády, I. A. Abrikosov, G. Calusine, W. F. Koehl, A. Gali, and D. D. Awschalom, « Electrically and Mechanically Tunable Electron Spins in Silicon Carbide Color Centers », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, n° 18, p. 187601, mai. 2014.
- [57] H. Seo, A. L. Falk, P. V. Klimov, K. C. Miao, G. Galli, and D. D. Awschalom, « Quantum decoherence dynamics of divacancy spins in silicon carbide », *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 12935, sep. 2016.
- [58] A. Gali, A. Gällström, N. Son, and E. Janzén, « Theory of Neutral Divacancy in SiC: A Defect for Spintronics », *Mater. Sci. Forum*, vol. 645-648, pp. 395-397, avr. 2010.
- [59] W. F. Koehl, B. B. Buckley, F. J. Heremans, G. Calusine, and D. D. Awschalom, « Room temperature coherent control of defect spin qubits in silicon carbide », *Nature*, vol. 479, n° 7371, pp. 84-87, nov. 2011.

- [60] F. Fuchs, B. Stender, M. Trupke, D. Simin, J. Pflaum, V. Dyakonov, and G. V. Astakhov, « Engineering near-infrared single-photon emitters with optically active spins in ultrapure silicon carbide », *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7578, juil. 2015.
- [61] S. Dannefaer, D. Craigen, and D. Kerr, « Carbon and silicon vacancies in electron-irradiated 6H-SiC », *Phys. Rev. B*, vol. 51, n° 3, pp. 1928-1930, jan. 1995.
- [62] A. Kawasuso, H. Itoh, S. Okada, and H. Okumura, « Annealing processes of vacancy-type defects in electron-irradiated and as-grown 6H-SiC studied by positron lifetime spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 80, n° 10, pp. 5639-5645, nov. 1996.
- [63] M-F. Barthe, P. Desgardin, L. Henry, C. Corbel, D.T. Britton, Gottfried Kögel, Peter Sperr, Werner Triftshäuser, Patrice Vicente, and L. Di Cioccio, « Vacancy Defects in As-Polished and in High-Fluence H⁺-Implanted 6H-SiC Detected by Slow Positron Annihilation Spectroscopy », *Mater. Sci. Forum*, vol. 389-393, pp. 493-496, avr. 2002.
- [64] L. Henry, M-F. Barthe, C. Corbel, P. Desgardin, G. Blondiaux, S. Arpiainen, and L. Liskay, « Silicon vacancy-type defects in as-received and 12-MeV proton-irradiated 6H-SiC studied by positron annihilation spectroscopy », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 11, p. 115210, mars. 2003.
- [65] G. Brauer, W. Anwand, P. G. Coleman, A. P. Knights, F. Plazaola, Y. Pacaud, W. Skorupa, J. Störmer, and P. Willutzki, « Positron studies of defects in ion-implanted SiC », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 5, pp. 3084-3092, août. 1996.
- [66] X. Kerbirou, « 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 », *PhD, thesis*, 2006.
- [67] W. J. Choyke, and L. Patrick, « Photoluminescence of Radiation Defects in Cubic SiC: Localized Modes and Jahn-Teller Effect », *Phys. Rev. B*, vol. 4, n° 6, pp. 1843-1847, sep. 1971.
- [68] H. Itoh, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, H. Okumura, S. Misawa, and S. Yoshida, « Photoluminescence of radiation induced defects in 3C-SiC epitaxially grown on Si », *J. Appl. Phys.*, vol. 77, n° 2, pp. 837-842, jan. 1995.
- [69] A. Gali, P. Deák, E. Rauls, N. T. Son, I. G. Ivanov, F. H C Carlsson, E. Janzén, and W. J. Choyke, « Correlation between the antisite pair and the D₁ center in SiC », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 15, p. 155203, avr. 2003.
- [70] T. G. Eberlein, R. Jones, S. Öberg, and P. R. Briddon, « Density functional theory calculation of the D₁ optical center in SiC », *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, n° 14, p. 144106, oct. 2006.
- [71] J. A. Freitas, S. G. Bishop, J. A. Edmond, J. Ryu, and R. F. Davis, « Photoluminescence spectroscopy of ion-implanted 3C-SiC grown by chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 61, n° 5, p. 2011, mar. 1987.
- [72] H. Itoh, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Misawa, H. Okumura, and S. Yoshida, « Radiation induced defects in CVD-grown 3C-SiC », *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 37, n° 6, pp. 1732-1738, déc. 1990.
- [73] N. T. Son, E. Sörman, W. M. Chen, M. Singh, C. Hallin, O. Kordina, B. Monemar, and E. Janzén, « Dominant recombination center in electron-irradiated 3C SiC », *J. Appl. Phys.*, vol. 79, n° 7, pp. 3784-3786, avr. 1996.

- [74] V. Y. Bratus, R. S. Melnik, S. M. Okulov, V. N. Rodionov, B. D. Shanina, and M. I. Smoliiy, « A new spin one defect in cubic SiC », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, n° 23, pp. 4739-4741, déc. 2009.
- [75] V. Bratus, R. Melnyk, S. Okulov, B. Shanina, V. Golub, and I. Makeeva, « An EPR Study of Defects in Neutron-Irradiated Cubic SiC Crystals », *Mater. Sci. Forum*, vol. 740-742, pp. 361-364, janv. 2013.
- [76] V. Bratus, R. Melnyk, O. Kolomys, B. Shanina, and V. Strelchuk, « Photoluminescence Spectroscopy of Neutron-Irradiated Cubic SiC Crystals », *Mater. Sci. Forum*, vol. 740-742, pp. 417-420, jan. 2013.
- [77] J. Lefèvre, J.-M. Costantini, S. Esnouf, and G. Petite, « Thermal stability of irradiation-induced point defects in cubic silicon carbide », *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n° 8, p. 083509, oct. 2009.
- [78] H. Itoh, A. Kawasuso, T. Ohshima, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Tanigawa, S. Misawa, H. Okumura, and S. Yoshida « Intrinsic Defects in Cubic Silicon Carbide », *Phys. Status Solidi A*, vol. 162, n° 1, pp. 173-198, juil. 1997.
- [79] J. Lefèvre, « Etude des effets d'irradiation dans le polytype cubique du carbure de silicium par les techniques spectroscopiques de photoluminescence et de résonance paramagnétique électronique. », *phd, thesis*, 2008.
- [80] V. Bratus, R. Melnyk, B. Shanina, and S. M. Okulov, « Thermal annealing and evolution of defects in neutron-irradiated cubic SiC », *Semicond. Phys. Quantum Electron. & Optoelectron.*, vol. 18, pp. 403-409, déc. 2015.
- [81] A. Falk, B. B. Buckley, G. Calusine, W. F. Koehl, V. V. Dobrovitski, A. Politi, C. A. Zorman, P. X.-L. Feng, and D. D. Awschalom, « Polytype control of spin qubits in silicon carbide », *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1819, mai. 2013.
- [82] F. P. Larkins and A. M. Stoneham, « Electronic structure of isolated single vacancy centres in silicon carbide », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 3, n° 6, p. 112, jui. 1970.
- [83] L. A. S. Balona, and J. H. N. Loubser, « ESR in irradiated silicon carbide », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 3, n° 11, p. 2344, nov. 1970.
- [84] V. S. Vainer, and V. A. Il'in, « Electron spin resonance of exchange-coupled vacancy pairs in hexagonal silicon carbide », *Sov. Phys. solid State*, vol. 23, p. 1432, 1981.
- [85] E. Sörman, N. T. Son, W. M. Chen, O. Kordina, C. Hallin, and E. Janzén, « Silicon vacancy related defect in 4H and 6H SiC », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 4, pp. 2613-2620, jan. 2000.
- [86] M. Wagner, B. Magnusson, W. M. Chen, E. Janzén, E. Sörman, C. Hallin, and J. L. Lindström, « Electronic structure of the neutral silicon vacancy in 4H and 6H SiC », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 24, pp. 16555-16560, déc. 2000.
- [87] H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, I. Vickridge, and G. Battistig, « Proton-implantation-induced defects in n-type 6H- and 4H-SiC : An electron paramagnetic resonance study », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 15, pp. 10126-10134, oct. 2000.
- [88] V. A. Soltamov, A. A. Soltamova, I. I. Proskuryakov, and P. G. Baranov, « Room temperature coherent spin alignment of silicon vacancies in 4H- and 6H-SiC », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 226402, jui. 2012.

- [89] N. T. Son, Z. Zolnai, and E. Janzén, « Silicon vacancy related TV_{2a} center in 4H-SiC », *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 20, p. 205211, nov. 2003.
- [90] E. Sörman, W.M. Chen., C. Hallin, N. Tien Son, J. Lennart Lindström, B. Monemar, and E. Janzén, « The Neutral Silicon Vacancy in 6H and 4H SiC », *Mater. Sci. Forum*, vol. 264-268, pp. 473-476, fév. 1998.
- [91] E. Janzén, A. Gali, P. Carlsson, A. Gällström, B. Magnusson, and N. T. Son, « The silicon vacancy in SiC », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, n° 22, pp. 4354-4358, déc. 2009.
- [92] D. O. Bracher, X. Zhang, and E. L. Hu, « Selective Purcell enhancement of two closely linked zero-phonon transitions of a silicon carbide color center », *PNAS*, vol. 114, n°16, pp. 4060-4065, avr. 2017.
- [93] T. Wimbauer, B. K. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann, and H. Overhof, « Negatively charged Si vacancy in 4H-SiC: A comparison between theory and experiment », *Phys. Rev. B*, vol. 56, n° 12, pp 7384-7388, sep. 1997.
- [94] N. Mizuochi, S. Yamasaki, H. Takizawa, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, T. Umeda, and J. Isoya, « Spin multiplicity and charge state of a silicon vacancy (TV_{2a}) in 4H-SiC determined by pulsed ENDOR », *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 235208, déc. 2005.
- [95] F. Fuchs, « Optical spectroscopy on silicon vacancy defects in silicon carbide », *PhD thesis*, 2015.
- [96] T. Lingner, S. Greulich-Weber, and J-M. Spaeth., « Structure of the silicon vacancy in 6H-SiC after annealing identified as the carbon vacancy--carbon antisite pair », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 24, p. 245212, déc. 2001.
- [97] B. Magnusson, and E. Janzén, « Optical Characterization of Deep Level Defects in SiC », *Mater. Sci. Forum*, vol. 483-485, pp. 341-346, mai, 2005.
- [98] N. T. Son, B. Magnusson, Z. Zolnai, A. Ellison, and E. Janzén, « Defects in High-Purity Semi-Insulating SiC », *Mater. Sci. Forum*, vol. 457-460, pp. 437-442, jui. 2004.
- [99] T. Umeda, Nguyen Tien Son, Junichi Isoya, Norio Morishita, Takeshi Ohshima, Hisayoshi Itoh, and Erik Janzén, « Electron Paramagnetic Resonance Study of the HEI4/SI5 Center in 4H-SiC », *Mater. Sci. Forum*, vol. 527-529, pp. 543-546, oct. 2006.
- [100] N. T. Son, T. Umeda, J. Isoya, A. Gali, M. Bockstedte, B. Magnusson, A. Ellison, N. Morishita, T. Ohshima, H.Itoh, and E. Janzén, «Identification of divacancies in 4H-SiC », *Physica B*, vol. 376-377, pp. 334-337, avr. 2006.
- [101] A. Gali, « Time-Dependent Density Functional Study on the Excitation Spectrum of Point Defects in Semiconductors », in *Advanced Calculations for Defects in Materials*, Wiley-Blackwell, pp. 341-358, sep. 2011.
- [102] N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan, E. Janzén, T. Umeda, J. Isoya, A. Gali, M. Bockstedte, N. Morishita, T. Ohshima, and H. Itoh, « Divacancy in 4H-SiC », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, n° 5, p. 055501, fév. 2006.
- [103] L. Torpo, T. E. M. Staab, and R. M. Nieminen, « Divacancy in 3C- and 4H-SiC: An extremely stable defect », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 8, p. 085202, jan. 2002.
- [104] J-I. Iwata, C. Shinei, and A. Oshiyama, « Density-functional study of atomic and electronic structures of multivacancies in silicon carbide », *Phys. Rev. B*, vol. 93, n° 12, p. 125202, mar. 2016.

- [105] S. A. Zargaleh, B. Eble, S. Hameau, J-L. Cantin, L. Legrand, M. Bernard, F. Margailan, J-S. Lauret, F. Roch, H. J. VonBardelebne, E. Rauls, U. Gerstmann, and F. Treussart, « Evidence for near-infrared photoluminescence of nitrogen vacancy centers in 4H-SiC », *Phys. Rev. B*, vol. 94, no 6, p. 060102, août. 2016.
- [106] V. Lauer, G. Brémond, A. Souifi, G. Guillot, K. Chourou, M. Anikin, R. Madar, B. Clerjoud, and C. Naud, « Electrical and optical characterisation of vanadium in 4H and 6H-SiC », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 61-62, pp. 248-252, juil. 1999.
- [107] Société SiCrystal.
Disponible sur: <https://sicrystal.de/index.php/en/>. [Consulté le: 02-mai-2018].
- [108] Centre commun de microscopie optique (CECOMO).
Disponible sur: <http://cecomo.univ-lyon1.fr/>. [Consulté le: 02-mai-2018].
- [109] J.-P. Rivière, « Implantation ionique et les dépôts assistés par faisceau d'ions », *PhD thesis*, 2001.
- [110] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, « SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010) », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 268, pp. 1818-1823, jui. 2010.
- [111] M. Levalois, I. Lhermitte-Sebire, P. Marie, E. Paumier, and J. Vicens, « Optical and electrical properties of 6H α -SiC irradiated by swift xenon ions », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 107, n° 1, pp. 239-241, fév. 1996.
- [112] Institut de Physique Nucléaire de Lyon - Implanteur 400 kV : IMIO400. Disponible sur: <https://www.ipnl.in2p3.fr/spip.php?article212>. [Consulté le: 02-mai-2018].
- [113] Institut de Physique Nucléaire de Lyon - Van de Graaf 4 MeV.
Disponible sur: <https://www.ipnl.in2p3.fr/spip.php?article213>. [Consulté le: 02-mai-2018].
- [114] I. A. Honstvet, R. E. Smallman, and P. M. Marquis, « A determination of the atomic displacement energy in cubic silicon carbide », *Philos. Mag. A*, vol. 41, n° 2, pp. 201-207, fév. 1980.
- [115] I. I. Geiczy, A. A. Nesterov, and L. S. Smirnov, « Luminescence of irradiated β -SiC », *Radiat. Eff.*, vol. 9, n° 3-4, pp. 243-246, jui. 1971.
- [116] J. W. Steeds, G.A Evans, L.R Danks, S. Furkert, W. Voegli, M. M. Ismail, and F. Carosella, « Transmission electron microscope radiation damage of 4H and 6H SiC studied by photoluminescence spectroscopy », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, n°12, pp. 1923-1945, déc. 2002.
- [117] J. M. Perlado, « Behavior and computer simulation of SiC under irradiation with energetic particles », *J. Nucl. Mater.*, vol. 251, pp. 98-106, nov. 1997.
- [118] W. Windl, T. J. Lenosky, J. D. Kress, and A. F. Voter, « First-principles investigation of radiation induced defects in Si and SiC », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 141, n° 1-4, pp. 61-65, mai. 1998.
- [119] L. Malerba, and J. M. Perlado, « Basic mechanisms of atomic displacement production in cubic silicon carbide: A molecular dynamics study », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 4, jan. 2002.
- [120] R. Devanathan, T. Diaz de la Rubia, and J. W. Weber, « Displacement threshold energies in b-SiC » *Journal of Nuclear Materials*, vol. 253, n°1, pp. 47-52, mar. 1998.
- [121] G. Lucas, and L. Pizzagalli, « Ab initio molecular dynamics calculations of threshold displacement energies in silicon carbide », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 16, p. 161202, oct. 2005.

[122] Code ESTAR.

Disponible sur: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html>.

[Consulté le: 02-mai-2018].

[123] Laboratoire des Solides Irradiés - L'installation SIRIUS.

Disponible sur: <https://portail.polytechnique.edu/lisi/fr/equipements/linstallation-sirius>.

[Consulté le: 02-mai-2018].

[124] A. Lohrmann, N. Iwamoto, Z. bodrog, S. Castelletto, T. Ohshima, T.J. Karle, A. Gali, S. Praver, J.C. McCallum, and B. C. Johnson, « Single-photon emitting diode in silicon carbide », *Nat. Commun.*, vol. 6, n° 1, déc. 2015.

[125] H. Kraus, V. A. Soltamov, D. Riedel, S. Văth, F. Fuchs, A. Sperlich, P. G. Baranov, V. Dyakonov, and G. V. Astakhov, « Room-temperature quantum microwave emitters based on spin defects in silicon carbide », *Nat. Phys.*, vol. 10, n° 2, pp. 157-162, fév. 2014.

[126] D. Simin, H. Kraus, A. Sperlich, T. Ohshima, G. V. Astakhov, and V. Dyakonov, « Long-lived quantum memory in silicon carbide with natural isotope abundance », *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 161201, apr. 2017.

[127] J. Pernot, J. M. Bluet, J. Camassel, and L. Di Cioccio, « Infrared Investigation of Implantation Damage and Implantation Damage Annealing in 4H-SiC », *Mater. Sci. Forum*, vol. 353-356, pp. 385-388, jan. 2001.

[128] A. A. Nesterov, V. D. Gurko, and L. S. Smirnov, *Sov. Phys. Semicond*, p. 1130, 1973.

[129] A. T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg, P. R. Briddon, and T. Frauenheim, « Dislocation Related Photoluminescence in Silicon », *Phys. Rev. Lett*, vol. 87, n° 18, p. 187404, oct. 2001.

[130] G. Calusine, « Interfacing Defect Qubits with Nanophotonics in Silicon Carbide », *PhD, thesis*, 2014.

[131] D. Pines, J. Bardeen, and C. P. Slichter, « Nuclear Polarization and Impurity-State Spin Relaxation Processes in Silicon », *Phys. Rev*, vol. 106, n° 3, pp. 489-498, mai. 1957.

[132] I. Aharonovich, and E. Neu, « Diamond Nanophotonics », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2, n° 10, pp. 911-928, oct. 2014.

[133] B. J. M. Hausmann, J. T. Choy, T. M. Babinec, B. J. Shields, I. Bulu, M. D. Lunkin, and M. Lončar, « Diamond nanophotonics and applications in quantum science and technology », *physica status solidi (a)*, vol. 209, n° 9, pp. 1619-1630, sep. 2012.

[134] A. Faraon, C. Santori, Z. Huang, V. M. Acosta, and R. G. Beausoleil, « Coupling of Nitrogen-Vacancy Centers to Photonic Crystal Cavities in Monocrystalline Diamond », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, n° 3, p. 033604, jui. 2012.

[135] T. M. Babinec, B.J. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J.R. Maze, P.R. Hemmer, and M. Loncar « A diamond nanowire single-photon source », *Nature Nanotechnology*, vol. 5, n° 3, pp. 195-199, mar. 2010.

[136] E. Neu, P. Appel, M. Ganzhorn, J. Miguel-Sanchez, M. Lesik, V. Mille, V. Jacques, A. Tallaire, J. Achard, and P. Maletinsky, « Photonic nano-structures on (111)-oriented diamond », *Applied Physics Letters*, vol. 104, n° 15, p. 153108, avr. 2014.

[137] J. P. Hadden, J. P. Harrison, A. C. Stanley-Clarke, L. Marseglia, Y-L. D. Ho, B. R. Patton, J. L. O'Brien, and Rarity, « Strongly enhanced photon collection from diamond defect centers

- under microfabricated integrated solid immersion lenses », *Applied Physics Letters*, vol. 97, n° 24, p. 241901, déc. 2010.
- [138] M. Radulaski, M. Widmann, M. Niethammer, J. L. Zhang, S-Y. Lee, T. Rendler, K. G. Lagoudakis, N. Tien Son, E. Janzén, T. Ohshima, J. Wrachtrup and J. Vučković, « Scalable Quantum Photonics with Single Color Centers in Silicon Carbide », *Nano Lett.*, vol. 17, n°3, pp. 1782–1786, fév. 2017.
- [139] M. Radulaski, T. M. Babinec, K. Müller, K. G. Lagoudakis, J. L. Zhang, S. Buckley, Y. A. Kelaita, K. Alassaad, G. Ferro, and J. Vučković, « Visible photoluminescence from cubic (3C) silicon carbide microdisks coupled to high quality whispering gallery modes », *ACS Photonics*, vol. 2, n° 1, pp. 14-19, 2015.
- [140] X. Lu, J. Y. Lee, P. X.-L. Feng, and Q. Lin, « Silicon carbide microdisk resonator », *Opt. Lett.*, vol. 38, n° 8, pp. 1304-1306, avr. 2013.
- [141] J. Cardenas, M. Zhang, C. T. Phare, S. Y. Shah, C. B. Poitras, B. Guha, and M. Lipson, « High Q SiC microresonators », *Opt Express*, vol. 21, n° 14, pp. 16882-16887, juil. 2013.
- [142] A. Lohrmann, T. J. Karle, V. K. Sewani, A. Laucht, M. Bosi, M. Negri, S. Castelletto, S. Praver, J. C. McCallum, and B. C. Johnson, « Integration of Single-Photon Emitters into 3C-SiC Microdisk Resonators », *ACS Photonics*, vol. 4, n° 3, pp. 462-468, fév. 2017.
- [143] A. P. Magyar, D. Bracher, J. C. Lee, I. Aharonovich, and E. L. Hu, « High quality SiC microdisk resonators fabricated from monolithic epilayer wafers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 5, p. 051109, fév. 2014.
- [144] R. Yang, K. Ladhane, Z. Wang, J. Lee, D. J. Young, and P. X.-L. Feng, « Smart-cut 6H-silicon carbide (SiC) microdisk torsional resonators with sensitive photon radiation detection », *International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, San Francisco, CA, pp. 793-796. 2014.
- [145] S. Yamada, B.-S. Song, T. Asano, and S. Noda, « Silicon carbide-based photonic crystal nanocavities for ultra-broadband operation from infrared to visible wavelengths », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 20, p. 201102, nov. 2011.
- [146] B.-S. Song, S. Yamada, T. Asano, and S. Noda, « Demonstration of two-dimensional photonic crystals based on silicon carbide », *Opt. Express*, vol. 19, n° 12, p. 11084, jui. 2011.
- [147] D. O. Bracher, and E. L. Hu, « Fabrication of High- Q Nanobeam Photonic Crystals in Epitaxially Grown 4H-SiC », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 9, pp. 6202-6207, sep. 2015.
- [148] M. Radulaski, T. M. Babinec, S. Buckley, A. Rundquist, J. Provine, K. Alassaad, G. Ferro, and J. Vučković, « Photonic crystal cavities in cubic (3C) polytype silicon carbide films », *Opt. Express*, vol. 21, n° 26, p. 32623, déc. 2013.
- [149] J. H. Choi, L. Latu-Romain, E. Bano, F. Dhalluin, T. Chevolleau, and T. Baron, « Fabrication of SiC nanopillars by inductively coupled SF₆/O₂ plasma etching », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 23, p. 235204, mai. 2012.
- [150] D. Lowney, T. S. Perova, M. Nolan, P. J. McNally, R. A. Moore, H. S. Gamble, T. Tuomi, R. Rantamäki, and A. N. Danilewsky, « Investigation of strain induced effects in silicon wafers due to proximity rapid thermal processing using micro-Raman spectroscopy and synchrotron x-ray topography », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, n° 10, p. 1081, sep. 2002.

- [151] M. Lazar, H. Vang, P. Brosselard, C. Raynaud, P. Cremilleu, J-L. Leclercq, A. Descamps, S. Scharnholtz, and D. Planson, « Deep SiC etching with RIE », *Superlattices and Microstructures*, vol. 40, n° 4-6, pp. 388-392, oct. 2006.
- [152] P. H. Yih, V. Saxena, and A. J. Steckl, « A Review of SiC Reactive Ion Etching in Fluorinated Plasmas », *Phys. Status Solidi B*, vol. 202, n° 1, pp. 605-642, juil. 1997.
- [153] G. McDaniel, J. W. Lee, E. S. Lambers, S. J. Pearton, and P. H. Holloway, « Comparison of dry etch chemistries for SiC », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 15, n° 3, pp. 885-889, mai. 1997.
- [154] F. A. Khan, and I. Adesida, « High rate etching of SiC using inductively coupled plasma reactive ion etching in SF₆-based gas mixtures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 15, pp. 2268-2270, oct. 1999.
- [155] J. J. Wang, E. S. Lambers, and S. J. Pearton, « Inductively coupled plasma etching of bulk 6H-SiC and thin-film SiCN in NF₃ chemistries », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 16, n° 4, pp. 2204-2209, juil. 1998.
- [156] N. Camara, and K. Zekentes, « Study of the reactive ion etching of 6H-SiC and 4H-SiC in SF₆/Ar plasmas by optical emission spectroscopy and laser interferometry », *Solid-State Electron.*, vol. 46, n° 11, pp. 1959-1963, nov. 2002.
- [157] P. Chabert, « Deep etching of silicon carbide for micromachining applications: Etch rates and etch mechanisms », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 19, n° 4, pp. 1339-1345, juil. 2001.
- [158] N. O. V. Plank, M. A. Blauw, E. W. J. M. van der Drift, and R. Cheung, « The etching of silicon carbide in inductively coupled SF₆/O₂ plasma », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 5, p. 482, fév. 2003.
- [159] N. Jin, G. Quancheng, S. Guosheng, and L. Zhongli, « The ICP etching technology of 3C-SiC films », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 34, n° 1, p. 511, mai. 2006.
- [160] S. H. Kuah, and P. C. Wood, « Inductively coupled plasma etching of poly-SiC in SF₆ chemistries », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 23, n° 4, pp. 947-952, jui. 2005.
- [161] R. Wolf, and R. Helbig, « Reactive Ion Etching of 6H-SiC in SF₆/O₂ and CF₄/O₂ with N₂ Additive for Device Fabrication », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 3, pp. 1037-1042, jan. 1996.
- [162] D. W. Kim, H. Y. Lee, B. J. Park, H. S. Kim, Y. J. Sung, S. H. Chea, Y. W. Ko, and G. Y. Yeom, « High rate etching of 6H-SiC in SF₆-based magnetically-enhanced inductively coupled plasmas », *Thin Solid Films*, vol. 447-448, pp. 100-104, jan. 2004.
- [163] F. Lanois, « Etude de la gravure du carbure de silicium : application à la réalisation de composants de puissance. », *PhD, thesis*, 1997.
- [164] L. Jiang, « Impact of Ar addition to inductively coupled plasma etching of SiC in SF₆/O₂ », *Microelectron. Eng.*, vol. 73-74, p. 306-311, jui. 2004.
- [165] K. Karapetyan « Single optical microfiber-based modal interferometer », *PhD, thesis*, 2012.
- [166] P. T. B. Shaffer, « Refractive Index, Dispersion, and Birefringence of Silicon Carbide Polytypes », *Appl. Opt.*, vol. 10, n° 5, pp. 1034-1036, mai. 1971.

- [167] J. W. Steeds, « Photoluminescence study of the carbon antisite-vacancy pair in 4H - and 6H-SiC », *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 245202, déc. 2009.
- [168] S. Castelletto, A. F. M. Almutairi, G. Thalassinos, A. Lohrmann, R. Buividas, D. W. M. Lau, P. Reineck, S. Juodkazis, T. Ohshima, B. C. Gibson, and B. C. Johnson « Fluorescent color centers in laser ablated 4H-SiC nanoparticles », *Opt. Lett.*, vol. 42, n° 7, pp. 1297-1300, avr. 2017.
- [169] T. C. Hain, F. Fuchs, V. A. Soltamov, P. G. Baranov, G. V. Astakhov, T. Hertel, and V. Dyakonov, « Excitation and recombination dynamics of vacancy-related spin centers in silicon carbide », *Journal of Applied Physics*, vol. 115, n° 13, p. 133508, avr. 2014.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : AL ATEM

DATE de SOUTENANCE : 29 novembre 2018

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : ABDUL SALAM

TITRE : Ingénierie des centres colorés dans SiC pour la photonique et la solotronique

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2018LYSEI097

Ecole doctorale : Matériaux ED34

Spécialité : Spectroscopie et Nanomatériaux

RESUME : Les défauts ponctuels dans les semi-conducteurs sont étudiés pour la réalisation de bits quantiques d'information (Qubit). A ce jour, le système le plus développé est le centre NV dans le diamant. Récemment, les défauts ponctuels du carbure de silicium (SiC) ont été identifiés comme prometteurs pour la réalisation de Qubit en raison de leur long temps de cohérence de spin et du fonctionnement à température ambiante. Dans ce contexte, nous étudions la formation, la caractérisation optique et magnétique des défauts ponctuels dans SiC, ainsi que l'amélioration de la collection de leur luminescence.

Nous commençons par une description des différents critères qui font du SiC un matériau clé pour les applications Qubit. Ensuite, nous présentons une étude bibliographique sur les principaux défauts ponctuels dans SiC en nous focalisant sur les centres : V_{Si} , $V_{Si}V_C$, NV.

Nous portons par la suite notre étude sur les conditions optimales d'irradiation ioniques/électroniques et de recuit post-irradiation pour la formation de défauts ponctuels luminescents dans le polytype cubique de SiC. Nous avons identifié les différents types de défauts dans le visible. Dans l'infra-rouge, nous n'avons détecté que le centre $V_{Si}V_C$ en trouvant les conditions optimales de sa luminescence dans le cas d'implantation par les protons (dose 10^{16} cm^{-2} et le recuit à 750 °C). Puis, nous avons comparé les résultats obtenus par des irradiations aux électrons à ceux obtenus avec les protons en précisant les différents types de défauts ponctuels détectés par deux méthodes: la photoluminescence et la résonance paramagnétique électronique.

Enfin, nous avons développé un processus technologique qui consiste en la fabrication de nano-piliers en SiC-4H. Nous avons montré les avantages de leur réalisation sur l'efficacité de la collection de PL des défauts ponctuels comme V_{Si} et $V_{Si}V_C$. Une amélioration d'un facteur 25 pour le centre V_{Si} et d'un facteur 50 pour le centre $V_{Si}V_C$ a été obtenue.

MOTS-CLÉS : Carbure de silicium, Photoluminescence, RPE, défauts ponctuels, défauts paramagnétiques, implantation/irradiation, gravure plasma, nano-piliers.

Laboratoire (s) de recherche : Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

Directeur de thèse: Prof. Jean-Marie BLUET

Président de jury : Prof. Bruno MASENELLI

Composition du jury :

BARTHE	Marie-France	Directeur de recherche (CEMHTI)	Rapporteur
BLUET	Jean-Marie	Professeur (INL)	Directeur de thèse
DREAU	Anaïs	Chargé de recherche (L2C)	Examinatrice
HOUEL	Julien	Maître de conférences (ILM)	Examineur
JUILLAGUET	Sandrine	Maître de conférences (L2C)	Rapporteur
MASENELLI	Bruno	Professeur (INL)	Président