



HAL
open science

CROISSANCE EPITAXIALE DU CARBURE DESILICIUM A BASSE TEMPERATURE

Gabriel Ferro

► **To cite this version:**

Gabriel Ferro. CROISSANCE EPITAXIALE DU CARBURE DESILICIUM A BASSE TEMPERATURE. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. tel-00136241

HAL Id: tel-00136241

<https://theses.hal.science/tel-00136241>

Submitted on 13 Mar 2007

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° ordre 36 - 2006



HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Présentée devant l'Université Claude Bernard Lyon 1

CROISSANCE EPITAXIALE DU CARBURE DE SILICIUM A BASSE TEMPERATURE

par

Gabriel FERRO

Chargé de Recherches CNRS

Affecté au Laboratoires des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615

Soutenue le 03 juillet 2006 devant la commission d'examen

Membres du Jury

Christian BRYLINSKI, Chef de groupe à THALES, Orsay	
Jean CAMASSEL, Directeur de recherche CNRS, GES Montpellier II	Rapporteur
Claude DELMAS, Directeur de recherche, ICMC Bordeaux	
Roland MADAR, Directeur de recherche CNRS, INP Grenoble	Rapporteur
Philippe MIELE, Professeur, LMI Lyon 1	
Yves MONTEIL, Professeur, LMI Lyon 1	
Abdallah OUGAZZADEN, Professeur, LMOPS Metz	Rapporteur
Jean-Claude TEDENAC, Professeur, LPMC Montpellier II	

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les différents étudiants que j'ai encadrés. La plupart des résultats présentés dans ce mémoire sont aussi et surtout le fruit de leurs travaux. Mentions spéciales à Didier Chaussende, Thierry Chassagne, et Christophe Jacquier qui sont maintenant devenus des amis et à Maher Soueidan qui le deviendra une fois sa soutenance de thèse passée (c'est le genre d'humour qu'ils ont eu à supporter).

Mes plus sincères remerciements aux collègues de l'équipe couches minces semi-conductrices qui ont non seulement partagé tour à tour leur bureau avec moi mais aussi et surtout pour avoir participé directement ou indirectement à la bonne avancée des travaux. Mentions particulières à Véronique Soulière que j'ai "entraînée" dans le monde du SiC et qui a corrigé avec soin ce mémoire, ainsi qu'à François Cauwet dont le soutien technique a été plus que précieux.

Je suis également redevable auprès de Mr Yves Monteil, professeur et responsable de l'équipe couches minces semi-conductrices, pour m'avoir confié la co-direction des étudiants cités dans ce mémoire, pour sa confiance sans cesse renouvelée, la liberté qu'il m'a donné d'explorer des voies nouvelles, mais aussi pour avoir enduré et canalisé mon caractère "latin".

Mes remerciements vont à Mrs Philippe Miele et Jean Bouix, professeurs et directeurs successifs du LMI, pour leur soutien et leur encouragements constants.

J'exprime toute ma gratitude à Mrs Roland Madar, Directeur de l'ENSPG-Physique de Grenoble, Jean Camassel, Directeur de recherche au GES de Montpellier et Abdallah Ougazzaden, Professeur au LMOPS de Metz, pour avoir accepté la charge d'être rapporteur de ce mémoire.

Je remercie Mrs Claude Delmas, Directeur de l'ICMC Bordeaux, Jean Claude Tedenac, Directeur du LPMC de Montpellier et Christian Brylinski, Chef de groupe à THALES, pour avoir accepté d'être membre du jury.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à toutes les personnes dont l'apport scientifique, technique ou logistique a permis de faire avancer mes recherches. Mention spéciale à Jean-Claude Viala pour ses conseils avisés et précieux, ainsi qu'à Hélène Devaux pour sa disponibilité et sa compréhension.

Enfin, je n'oublierai pas ceux avec qui je parlais de tout sauf de science, les amis que le terme "épitaxie" a toujours fait rire et bien sûr la famille, si nombreuse mais si importante. Un grand MERCI!

Curriculum vitae

Gabriel FERRO

Né le 11 mai 1970 à Bourg en Bresse (01000)

Chargé de Recherche CNRS, 1^{ère} classe (Section 15)

Affectation : Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615
Université Claude Bernard Lyon 1

Formation initiale

- ⇒ 1987 - 1998 Baccalauréat C
- ⇒ 1988 - 1990 **DEUG** "Chimie des Matériaux", UCB Lyon1
- ⇒ 1990 - 1992 **Maîtrise** "Science des Matériaux", UCB Lyon1
- ⇒ 1992 - 1993 **DEA** "Science des Matériaux et des surfaces", UCB Lyon1
- ⇒ 10/93 - 05/97 **Doctorat** "Science des Matériaux" effectué au LMI, UCB Lyon1
Allocation de recherche MENRT

Activités de Recherche avant recrutement au CNRS

- ⇒ 1992 - 1993 **Stage de DEA** : *Carburation du Silicium par CVD Réactive*
Effectué au LMI, UCB Lyon1
Responsable : Pr. Y. Monteil
- ⇒ 10/93 - 05/97 **Thèse** : *Mécanisme de croissance cristalline par épitaxie en phase vapeur du carbure de silicium cubique sur substrat de silicium orienté (100)*.
Effectué au LMI, UCB Lyon1, Directeurs : Prs. Y. Monteil et H. Vincent
Membres du Jury : J. Bouix, C. Brylinski, L. Di Cioccio, G. Guillot (Rap.), R. Madar (Rap.), Y. Monteil, M. Ribes (Pres.), H. Vincent
- ⇒ 09/97 - 03/98 **Stage post doctoral** : *Homoépitaxie du 6H-SiC et du 4H-SiC par CVD*
Effectué au LETI-CEA de Grenoble
Responsable : Dr C. Jaussaud
- ⇒ 03/98 - 09/99 **Stage post doctoral** : *Hétéroépitaxie d'AlN et de GaN sur SiC par MBE*
Effectué à l'Electrotechnical Laboratory (Tsukuba, Japon)
Responsable : Dr H. Okumura

Activités de Recherche après recrutement au CNRS

- ⇒ 10/1999 Recrutement en tant que **Chargé de Recherches CNRS, 2^{ème} classe**.
Affectation au LMI, UCB Lyon1
- ⇒ 10/1999-2005 Continuation de la thématique **Hétéroépitaxie du 3C-SiC sur substrat Si**.
Précurseur alternatif HMDS, Contrainte et courbure, Epitaxie sur Si(111).
- ⇒ 10/1999-2002 Etude du transport chimique de SiC .
Agents de transport : HBr et l'oxygène sous forme de H₂O et SiO₂.
- ⇒ 2000-2005 Epitaxie de SiC à basse température à partir d'une phase liquide.
Cristallisation en isotherme, Méthode de Dipping et mécanisme VLS.

Encadrements

Stagiaires

- ⇒ 1996 - 1997 Didier CHAUSSENDE (DEA Chimie Inorganique, 50%)
Epitaxie en phase vapeur de carbure de silicium cubique sur substrats de silicium et SOI orientés (100).
- ⇒ 1999 - 2000 Christophe JACQUIER (DEA Chimie Inorganique, 50)
Techniques de croissance cristalline du carbure de silicium à basse température.
- ⇒ 1999 - 2000 Pascal SEIGLE-FERRAND (DEA Chimie Inorganique, 50%)
Hétéroépitaxie du SiC cubique orienté (100) à partir d'un nouveau précurseur : l'hexaméthylsilane.
- ⇒ 2002 - 2003 Fatmé ABDOU (DEA Chimie Inorganique, 50%)
Croissance de SiC en phase liquide dans différents alliages par VLS.
- ⇒ 01/2003 - 03/2003 Ariadne ANDREADOU (Doctorante Grecque de l'Université de Thessalonique, 100%)
"Formation à l'épitaxie de SiC sur Si" dans le cadre du contrat Européen FLASIC.
- ⇒ 2003 - 2004 Frédéric MERCIER (Maîtrise de Génie des Procédés, 50%)
Croissance de nitrure d'aluminium par mécanisme Vapeur-Liquide-Solide.
- ⇒ 2004 - 2005 Olivier KIM-HAK (Master 1 Chimie Inorganique, 50%)
Croissance hétéroépitaxiale de 3C-SiC sur 6H-SiC par VLS dans un alliage Si-Sn
- ⇒ 2004 - 2005 Adla JAMMOUL (Master 2 Chimie Inorganique, 100%)
Croissance de SiC cubique assistée germanium sur substrat silicium (100).

Doctorants (co-encadrement avec Y. MONTEIL)

- ⇒ Didier CHAUSSENDE (encadrement de la dernière année de thèse, 50%)
"Techniques alternatives de cristallogénèse du carbure de silicium", Thèse soutenue en novembre 2000.
- ⇒ Patrick ABOUGHÉ-NZÉ (encadrement de la dernière année de thèse, 50%)
"Epitaxie du carbure de silicium cubique; utilisation de l'HMDS; réalisation de pseudo-substrats pour la croissance de GaN cubique", Thèse soutenue le 31 janvier 2001.
- ⇒ Thierry CHASSAGNE (encadrement des deux dernières années de thèse, 50%)
"Croissance et maîtrise de la contrainte dans le SiC cubique sur substrat silicium ou silicium sur oxyde (SOI)", Thèse soutenue le 19 décembre 2001.
- ⇒ Christophe JACQUIER (50%)
"Nouvelles approches de la croissance épitaxiale de SiC : Transport chimique en phase vapeur (CVT) et techniques à partir d'une phase liquide Al-Si", Thèse soutenue le 18/12/2003
- ⇒ Maher SOUEIDAN (50%)
"Hétéroépitaxie du SiC cubique sur substrats SiC hexagonaux", Thèse dont la soutenance est prévue en 2006.

Post-doctorant

- ⇒ 05/2000 - 05/2001 : Maria-Jesus HERNANDEZ-MUÑOZ (100%)
"Etude de la croissance épitaxiale de SiC/Si(111) par CVD avec C₃H₈ et SiH₄ comme précurseurs gazeux".

Activités d'Enseignement

- ⇒ 1995 - 1996 **Vacations** (20h), Travaux Pratiques de chimie, DEUG 1^{ère} année à l'UCB Lyon1
- ⇒ 1996 - 1997 **Attaché temporaire d'enseignement et de recherche**, UCB Lyon1
Travaux Pratiques de chimie en DEUG 1^{ère} année et licence chimie-physique

Publications scientifiques

- 33 articles** dans des revues avec comité de lecture
- 40 actes de congrès** avec comité de lecture
- 12 communications orales** dont 5 effectuées personnellement
- 42 posters** dans des congrès internationaux (39) et nationaux (3)
- 2 brevets**
- 2 séminaires**
- 1 chapitre** d'ouvrage en anglais sur les matériaux semi-conducteurs et leurs développements.

Responsabilités administratives

- ⇒ Depuis 2000 Membre de la commission de spécialiste 33^{ème} section de l'université Claude Bernard Lyon1

Distinction

Médaille de bronze 2002 du CNRS, section Chimie

SOMMAIRE

Introduction	7
Chapitre I : Généralités sur le carbure de silicium	
I-1 Introduction	9
I-2 Propriétés physico-chimiques du SiC	10
I-3 Carbure de silicium et polytypisme	12
I-3.1 <i>Cristallographie</i>	12
I-3.2 <i>Stabilité relative des polytypes</i>	15
Chapitre II : Croissance épitaxiale à basse température des polytypes hexagonaux	18
II-1 Problématique de la croissance à basse température	18
II-2 Epitaxie en phase liquide de SiC et mise en œuvre expérimentale	22
II-2.1 <i>Généralités</i>	22
II-2.2 <i>Les techniques de croissance</i>	24
II-3 Sélection des additifs métalliques	27
II-3.1 <i>La température de fusion</i>	28
II-3.2 <i>La stabilité de SiC et les phases parasites</i>	29
II-3.3 <i>La solubilité du carbone</i>	32
II-3.4 <i>Le mouillage</i>	38
II-4 Comparatif des techniques de croissance	43
II-4.1 <i>Les différences</i>	43
II-4.2 <i>Les points communs</i>	51
II-5 Caractérisation des couches élaborées	52
II-5.1 <i>La qualité cristalline</i>	53
II-5.2 <i>Le dopage des couches</i>	54
II-5.3 <i>La photoluminescence à basse température</i>	57
II-5.4 <i>Les mesures électriques</i>	58
II-6 Conclusion	60
Chapitre III : Croissance épitaxiale à basse température du 3C-SiC	61
III-1 Hétéroépitaxie sur Si(100) par EPV	63
III-1.1 <i>Le bâti de croissance</i>	63
III-1.2 <i>La carburation du silicium</i>	64
III-1.3 <i>L'épitaxie</i>	69
III-1.4 <i>La courbure</i>	75
III-1.5 <i>Le programme Européen FLASIC</i>	81
III-2 Hétéroépitaxie sur substrat α -SiC(0001) par VLS	84
III-2.1 <i>Pourquoi la VLS?</i>	85
III-2.2 <i>Des résultats "magiques"</i>	87
III-2.3 <i>Discussion</i>	91
III-3 Conclusion	97
Conclusion générale et perspectives	99
Références	102

Introduction générale

Parmi les matériaux semi-conducteurs, le carbure de silicium est en théorie un des meilleurs candidats, derrière le diamant, pour les applications aussi stratégiques que sont l'électronique forte puissance, haute température, haute fréquence ou encore fonctionnant en environnement hostile. Cependant, certaines des raisons de ces excellentes propriétés, comme la forte énergie de la liaison Si-C, sont également à l'origine des difficultés de cristallo-genèse de ce matériau. Ainsi, l'épitaxie de couches minces nécessite des températures élevées, supérieures à 1400°C, ce qui compliquent la mise en œuvre et le contrôle du procédé de croissance. Faire croître SiC en dessous de cette température tout en gardant une qualité de matériau (cristallinité et dopage) satisfaisante est un véritable défi dont les intérêts industriels sont évidents.

Ce manuscrit est la synthèse de dix années de recherches effectuées dans cette voie, au sein de l'équipe "Couches minces semi-conductrices" du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces. Les résultats présentés sont essentiellement le fruit de ma thèse et de cinq autres thèses que j'ai eu le plaisir de co-encadrer avec le professeur Yves Monteil. Les différents stagiaires et post-doc ont également contribué à ces résultats.

Pour des raisons de cohérence du document, je n'aborderai pas les travaux effectués pendant mes deux stages post-doctoraux au LETI-CEA de Grenoble (épitaxie en phase vapeur (EPV) des polytypes 6H et 4H de SiC, $T > 1400^\circ\text{C}$) et à l'Electrotechnical Laboratory (épitaxie par jet moléculaire d'AlN et GaN sur 6H-SiC) car n'entrant pas dans la thématique d'épitaxie de SiC à basse température.

Ce manuscrit est organisé en trois parties chapitres dont le premier est une rapide exposition des propriétés du carbure de silicium. Après l'énumération des nombreux mérites de ce matériau semi-conducteur, je présenterai une particularité essentielle et représentative du SiC, le polytypisme. Les quelques rappels cristallographiques indispensables à la bonne compréhension du matériau seront suivis d'une étude bibliographique sur la stabilité relative des polytypes entre eux. Nous verrons les conditions favorisant les principaux polytypes 6H, 4H et 3C du SiC, et notamment l'effet de la température.

Le deuxième chapitre est consacré à la croissance homoépitaxiale à basse température des polytypes hexagonaux 4H et 6H. Après avoir posé la problématique de la croissance à basse température, nous motiverons le choix d'une technique en phase liquide pour atteindre cet objectif. Le recouplement des informations recueillies lors d'expériences réalisées dans différentes configurations technologiques et avec différents alliages nous permettra de mieux cerner les difficultés de mise en œuvre et de justifier les solutions techniques proposées. Une large place sera faite à la croissance par mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS) dans des alliages Al-Si. Le matériau ainsi élaboré sera caractérisé par un large panel de techniques afin d'évaluer si ses propriétés correspondent à celles requises pour des applications en électronique.

Le troisième chapitre concerne le polytype cubique (3C) et sa croissance à basse température sur différents substrats et avec différentes techniques (sur Si par EPV et sur SiC par VLS). Nous verrons que ces deux exemples de croissance hétéroépitaxiale ont des problématiques bien distinctes, l'une résultant du désaccord de paramètres physiques et l'autre de la nucléation initiale. Nous discuterons des mécanismes de croissance mis en jeu dans chaque cas et de la qualité du matériau 3C-SiC obtenu.

Le manuscrit se terminera par la présentation des différentes perspectives ouvertes par ces travaux.

CHAPITRE I

Généralités sur le carbure de silicium

I-1 Introduction

Le carbure de silicium (SiC) n'existe pratiquement pas à l'état naturel. Les quelques traces de ce matériau ont été découvertes dans des lieux aussi exceptionnels que des cheminées diamantifères, au cœur de météorites ou encore dans des brèches volcaniques de certains massifs kimberlitiques. Cette rareté interdit donc toute extraction industrielle et SiC reste donc un matériau purement synthétique.

Historiquement, ce fut le chimiste Suédois Jöns Jakob Berzelius qui, en 1824, rapporta pour la première fois l'existence d'une liaison Si-C [Ber24]. Cependant, ce n'est que 67 ans plus tard que le matériau SiC fut pour la première fois fabriqué par Edouard Goodrich Acheson [Ach92]. A la recherche d'une voie pour produire des diamants synthétiques par réaction de carbone sur des silicates d'aluminium à très haute température ($>2000^{\circ}\text{C}$), il obtint des cristaux bleus qu'il nomma carborundum car il pensait avoir obtenu un composé à base de carbone et de corindon (alumine cristallisée). Ce carborundum possédait notamment une dureté exceptionnelle, une grande inertie chimique et une excellente résistance aux hautes températures. Sa commercialisation fit pendant longtemps les beaux jours de la société Carborundum Company. Le procédé fut ensuite amélioré en éliminant l'aluminium de la charge initiale et en utilisant la réaction de carboréduction de la silice (sous forme de sable) dans des fours électriques.

Le carbure de silicium porta longtemps le nom de Moissanite, du nom du chimiste Français Henri Moissan qui, en 1905, en découvrit sous la forme de petites plaquettes hexagonales au cœur d'une météorite tombée dans le désert de l'Arizona [Moi05]. Ce n'est que deux ans plus tard que fut observé l'électroluminescence de SiC par H.J. Round, faisant ainsi de ce matériau un des tout premiers semi-conducteurs connus [Rou07]. Cependant, pendant longtemps les applications commerciales ou scientifiques du SiC sont restées confinées aux domaines des abrasifs ou des matériaux de structure. Les difficultés d'obtention sous forme de monocristaux de qualité électronique ont considérablement freiné le développement d'une électronique à base de SiC. Au final, bien que découvert depuis presque deux siècles, le carbure de silicium fait encore l'objet

d'une recherche intensive à l'enjeu souvent stratégique. C'est assurément un matériau d'avenir dont les militaires tout comme certains groupes industriels attendent beaucoup.

I-2 Propriétés physico-chimiques du SiC

Pour évaluer l'intérêt du carbure de silicium en micro-électronique, il est nécessaire de le comparer aux semi-conducteurs les plus couramment utilisés que sont le silicium et l'arséniure de gallium (tableau I-2). Les propriétés de matériaux à grand gap en cours de développement comme le GaN ou encore au stade du laboratoire comme le diamant ou le ZnO sont également données à titre indicatif.

Tableau I-1: Propriétés physiques à température ambiante des principaux polytypes du SiC comparées à celles de Si, GaAs, Diamant et GaN [Mor94, Neu97, Jar98, Alb99, Pea05].

	Si	GaAs	6H-SiC	4H-SiC	3C-SiC	Diamant	GaN	ZnO
Gap (eV) (i=indirect; d=direct)	1,1 (i)	1,42 (d)	2,9 (i)	3,2 (i)	2,3 (i)	5,5 (i)	3,39 (d)	3.4 (d)
Point de fusion (°C)	1414	1237	2830			3200	?	1975
Champ de claquage à 10^{17}cm^{-3} (MV/cm)	0,3	0,4	2,5	2,2	4	10	5	?
Mobilité électronique à 10^{16}cm^{-3} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	1500	8500	800	1000	1000	2200	900	200
Vitesse de saturation des électrons * 10^7 (cm/s)	1,12	2	2,0	2,0	2,5	2,7	2,7	3
Conductivité thermique (W/cm.K)	1,5	0,5	4,9	4,9	5,0	20	1,3	1.3
Mobilité des trous à 10^{16}cm^{-3} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	600	400	90	115	40	1600	150?	5-50

Une caractéristique importante d'un semi-conducteur est la valeur de sa largeur de bande interdite (ou gap) entre les bandes de conduction et de valence. De cette grandeur dépend entre autre la concentration en porteurs intrinsèques (thermiquement générés) à l'origine de courants de fuite dans les composants électroniques. Plus le gap est grand, plus l'énergie thermique à fournir aux électrons pour passer de la bande de valence à celle de conduction est importante. Les semi-conducteurs à grand gap présenteront donc des concentrations en porteurs intrinsèques

faibles même à haute température. Par exemple, le 6H-SiC possèdera un niveau de porteurs intrinsèques aussi bas que 10^{14} cm^{-3} à 1000°C alors que le silicium perd ses propriétés semi-conductrices dès 200°C en devenant conducteur.

Cependant, cet avantage à haute température est insuffisant si le matériau n'a pas une bonne tenue en température. Par exemple, le diamant s'oxyde à l'air au delà de 400°C , GaN se délit en azote à une température un peu plus élevée et ZnO peut connaître une faible variation de sa stoechiométrie. En revanche, SiC résiste très bien à l'oxydation en formant un oxyde protecteur SiO_2 à une vitesse 10 à 100 fois plus faible que pour le Si. L'existence de cet oxyde naturel, très bon diélectrique, très stable et qui a permis au Si de connaître le développement que l'on sait, est un autre avantage du SiC.

La forte conductivité thermique du SiC, supérieure même à celle du cuivre ($4,01 \text{ W/cm.K}$), lui permet de dissiper efficacement la chaleur générée dans un composant en fonctionnement et donc de limiter son auto-échauffement. Cela est particulièrement vrai pour les composants de puissance pour lesquels SiC est tout à fait adapté en raison de son fort champ de claquage. Toutes ces propriétés font du SiC un matériau de choix pour les applications hautes températures et/ou fortes puissances.

D'autre part, SiC est également un excellent candidat pour les applications en haute fréquence en raison de sa vitesse élevée de saturation des électrons. Enfin, la forte énergie de liaison Si-C (5 eV) lui donne un caractère réfractaire et une excellente inertie chimique, lui permettant de résister aux rayonnements énergétiques et aux environnements corrosifs [Met95].

Comme le silicium ou le diamant, SiC a un gap indirect qui limite fortement son utilisation en optoélectronique, même si l'une des premières diodes émettant dans le bleu fut fabriquée en SiC [Bra69]. Ce matériau trouve cependant des débouchés importants dans le secteur optoélectronique car il se révèle être un substrat très adapté à la croissance de GaN, semi-conducteur ayant connu la plus forte progression industrielle cette dernière décennie pour la réalisation de diodes "bleues" ou même "blanches" [Cre], de panneaux lumineux ou d'écrans géants.

Soulignons aussi que les performances théoriques du diamant sont bien meilleures que celles du SiC pour les mêmes applications. Cependant, même si des couches minces de

diamant sont couramment obtenues en laboratoire, il est toujours impossible de faire croître des monocristaux de taille et de qualité suffisantes pour la micro-électronique. Technologiquement, SiC est à l'heure actuelle le seul matériau capable de combler les lacunes des autres semi-conducteurs dans les domaines des hautes températures, des hautes puissances, des hautes fréquences et en atmosphère hostile.

Le principal frein au développement de la filière SiC ne semble plus être d'ordre technologique (les étapes de croissance épitaxiale, dopage, gravure, contacts... sont proches de la maturité industrielle) mais plutôt économique. En effet, SiC traîne comme un boulet le prix de revient élevé de fabrication des composants quand on le compare au Si. Le prix exorbitant des substrats commerciaux contribue fortement à cet état de fait (40-50 €/cm² pour SiC et 100 à 1000 fois moins pour le Si!). A cela s'ajoute le prix élevé des installations "haute température" (épitaxie, recuits d'implantation) et des frais liés (entretien, durée de vie des composants, sécurité). Diminuer la température de croissance épitaxiale des couches minces de SiC permettrait de faire d'une pierre deux coups : diminuer les coûts de fabrication tout en améliorant la sécurité du système.

La croissance épitaxiale de couches minces de SiC à basse température constitue le fil directeur de mon travail. Cette thématique nécessite à la fois une bonne connaissance des particularités de ce matériau et des techniques d'élaboration. Nous nous intéresserons en premier lieu à la stabilité relative des diverses formes cristallines de SiC avant d'aborder la problématique de l'épitaxie de ce matériau.

I-3 Carbure de silicium et polytypisme

I-3.1 Cristallographie

Le carbure de silicium a la particularité de cristalliser sous de nombreuses formes allotropiques (plus de 200). Toutes ces formes cristallines ont en commun un arrangement hexagonal compact d'atomes de silicium (carbone) dont la moitié des sites tétraédriques est occupée de façon ordonnée par les atomes de carbone (silicium). Dans cette structure, chaque atome de carbone (silicium) est lié à 4 atomes de silicium (carbone) formant des tétraèdres de base comme représenté en figure I-1. Lors de l'empilement de ces tétraèdres selon l'axe c (perpendiculaire au plan compact), ceux-ci peuvent tourner de 60° sans que la continuité du cristal ne soit affectée. On aura alors

coexistence dans un même empilement de tétraèdres dits "droit" et "gauche". Si on empile des tétraèdres du même type (gauche ou droit), on obtient la structure montrée en figure I-2a qui correspond au polytype 3C ou cubique. En revanche, en alternant les tétraèdres droits et gauches, on obtient la structure de la figure I-2b qui correspond au polytype 2H ou hexagonal. La rotation de ces tétraèdres lors de la croissance cristalline du matériau SiC ne nécessitant que peu d'énergie, on comprend aisément qu'il peut se former une infinité de structures cristallines uniquement en faisant varier la périodicité d'apparition d'un type de tétraèdre par rapport à l'autre selon l'axe c. Ce polymorphisme à une dimension est encore appelé polytypisme.

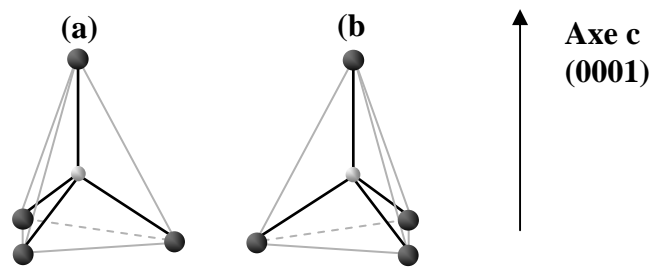


Figure I-1 : Tétraèdres réguliers dans lesquels chaque atome de silicium (carbone) est lié à 4 atomes de carbone (silicium). Une rotation de 60° permet de passer d'un tétraèdre droit (a) à un tétraèdre gauche (b).

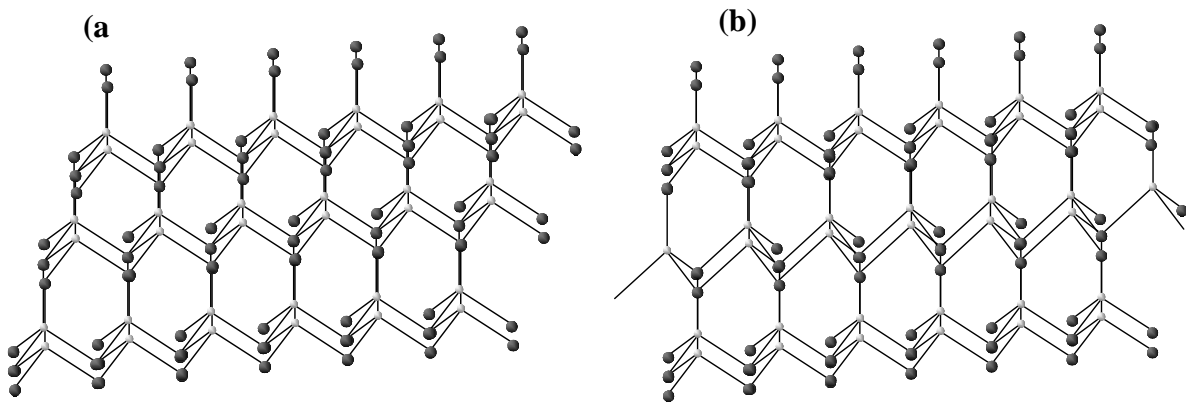


Figure I-2 : a) empilement de tétraèdres du même type : structure 3C; b) alternance de tétraèdres droits et gauches : structure 2H.

Un moyen plus élégant d'illustrer les différents empilements est de considérer non plus des tétraèdres mais des bi-couches de plans compacts adjacents Si-C (voir figure I-3). En nommant chaque bi-couche par une lettre A, B ou C suivant sa position dans le plan (11-20), on peut alors visualiser la périodicité du cristal et donc la nature du polytype. Le changement de direction droite-gauche dans l'empilement correspond à l'intercalation d'un plan

de tétraèdres opposés par rapport à ceux de la bi-couche inférieure.

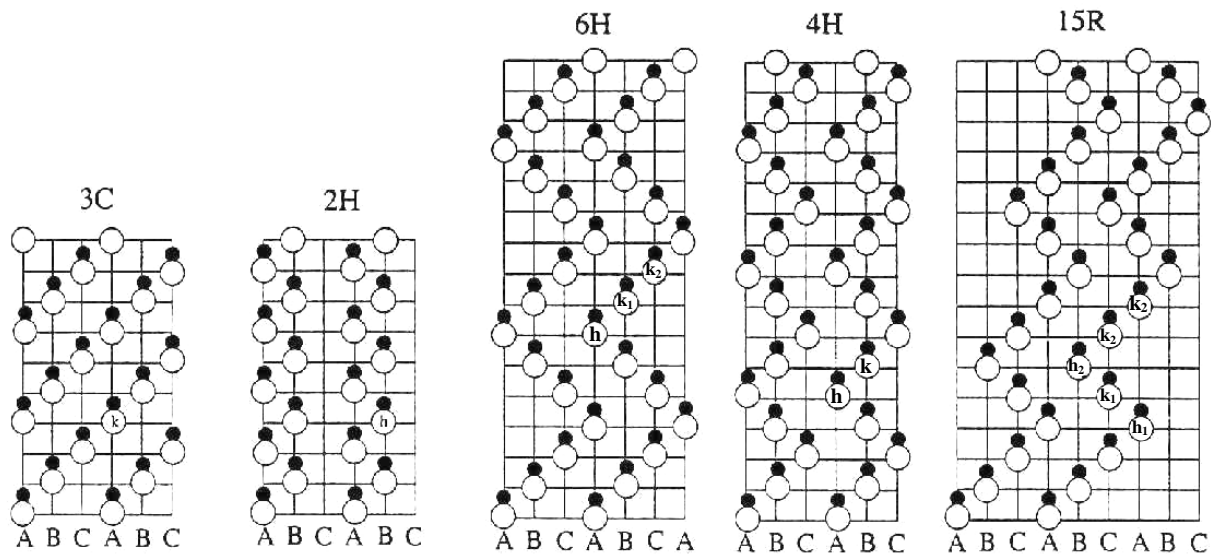


Figure I-3 : Empilement des bi-couches Si-C dans le plan (11-20) selon l'axe vertical (0001) pour les 5 polytypes les plus courants. Le changement de direction droite-gauche dans l'empilement correspond à l'intercalation de tétraèdres opposés par rapport à ceux de la bi-couche inférieure.

Dans la notation de Ramsdell, on associe un chiffre, correspondant au nombre de bi-couches constituant la période du cristal, à une lettre relative au type de structure (C pour cubique, H pour hexagonal et R pour rhomboédrique). Les polytypes les plus courants sont ainsi appelés 3C (seule forme cubique), 2H, 4H, 6H et 15R.

Si l'on considère maintenant l'environnement aux plus proches voisins de chaque bi-couche, c'est-à-dire la bi-couche précédente et la bi-couche suivante dans l'empilement vertical, on s'aperçoit que les bi-couches atomiques ne sont pas toutes équivalentes entre elles. Quand une bi-couche est comprise entre deux autres bi-couches appartenant au même segment de droite, le site correspondant est dit cubique (noté k dans la figure I-3). Le polytype 3C-SiC ne contient donc que des sites k. En revanche, si les bicouches adjacentes ne font pas partie de la même section de droite, le site est dit hexagonal (noté h). Ainsi, le polytype 2H-SiC est le seul à contenir uniquement des sites h. On décline ensuite ces sites h et k en h_1 , h_2 , k_1 et k_2 pour tenir compte également de la différence d'environnement des sites adjacents. Il a été montré expérimentalement que ces sites ont des propriétés électroniques légèrement différentes. Ainsi, par photoluminescence à basse température, des pics d'énergie différente ont été observés suivant le site d'accueil des atomes d'azote en substitution [Pen93].

La proportion relative de site h et k dans l'empilement selon l'axe c permet de définir l'hexagonalité H d'un polytype suivant la relation :

$$H = \frac{h}{h+k} \times 100 \quad \text{Eq. 1-1}$$

avec h et k les nombres de sites respectivement hexagonaux et cubiques dans la séquence élémentaire.

Tableau I-2 : Quelques caractéristiques cristallographiques des polytypes les plus courants du carbure de silicium.

Polytypes	3C	15R	6H	4H	2H
Séquences de la maille élémentaire	ABC	ABCACBCABACAB CB	ABCACB	ABAC	AB
Paramètres de maille (Å)	a=4,349	a =3,1 c =37,7	a =3,1 c =15,079	a =3,1 c =10,050	a = 3,1 c =5,048
Sites inéquivalents	1	5	3	2	1
Hexagonalité (%)	0	40	33	50	100

I-3.2 Stabilité relative des polytypes

Bien qu'obtenus en 1963, les résultats de Knippenberg sur la stabilité relative des polytypes en fonction de la température ont fait date et sont toujours d'actualité [Kni63].

A partir de la figure I-4, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Le polytype 3C-SiC apparaît sur toute la gamme de températures jusqu'à 2750°C, mais dans des conditions définies par l'auteur comme étant "hors équilibre".
- Au-delà de 1800°C, il se forme préférentiellement un mélange des polytypes 6H et 4H avec une prépondérance du 6H quand on augmente la température.
- Le polytype 15R apparaît dans une gamme assez restreinte entre 2300 et 2600°C.
- Le polytype 2H ne se forme qu'à basse température (<1600°C).

Signalons que ce diagramme a été réalisé en considérant des résultats de germination de SiC, principalement sur graphite, à partir de différentes méthodes de croissance dont le point commun est de faire intervenir une phase vapeur (du type CVD ou sublimation). Le cas du polytype 2H ne sera pas abordé ici car assez particulier. En effet, quand il se forme, il est le plus souvent minoritaire par rapport à la phase cubique.

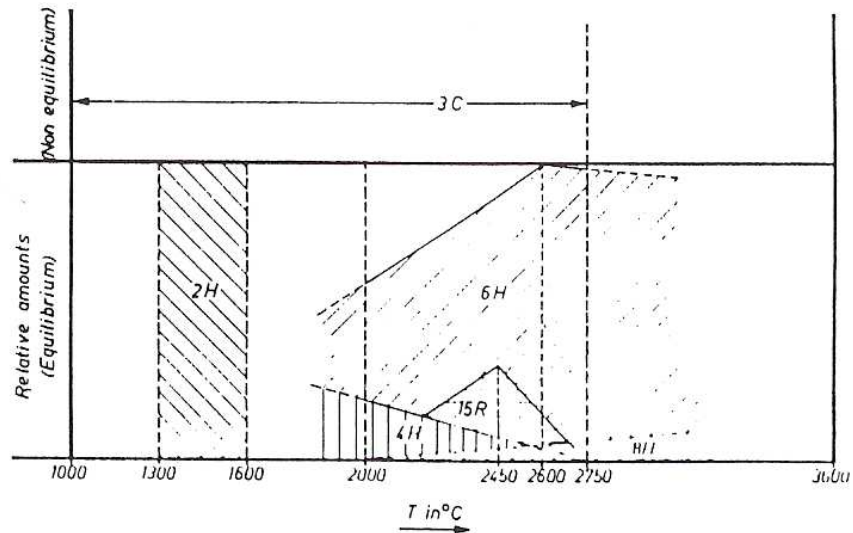


Figure I-4 : Diagramme de Knippenberg montrant la stabilité relative des polytypes de SiC en fonction de la température.

D'autre part, la plupart des résultats expérimentaux obtenus au-delà de 1800°C correspond à des techniques de sublimation. Si l'on se réfère au diagramme de phase Si-C (figure I-5), on s'aperçoit que SiC ne se sublime pas de manière congruente, donnant lieu à une phase vapeur riche en Si et à du graphite. Les principales espèces de sublimation sont Si, Si₂C, et SiC₂ [Kar97]. De nombreuses études ont montré que la composition de cette phase vapeur au-dessus de SiC dépend fortement de la température (figure I-6). A basse température, l'espèce Si est prépondérante. Cet excès en Si diminue à plus haute température avec l'augmentation de la concentration en espèce SiC₂ créant une atmosphère que l'on qualifiera de "riche C" même si les atomes de Si vaporisés sont en plus grand nombre.

En rapprochant les résultats résumés sur les figures I-4 à I-6, il apparaît que les phase 4H, 6H et 15R se forment dans des conditions riches C alors que le 3C-SiC semble se former plutôt en conditions riche Si. Cet effet apparent de l'atmosphère gazeuse sur la stabilité des polytypes se retrouve dans l'écart à la stœchiométrie du matériau (qui reste très faible). Ainsi, il a été montré que plus le SiC est excédentaire en Si, plus son hexagonalité diminue [Tai83]. Cet excès en Si ou en C se traduit dans le matériau par une densité plus grande en lacune ou en interstitiel d'un élément par rapport à l'autre.

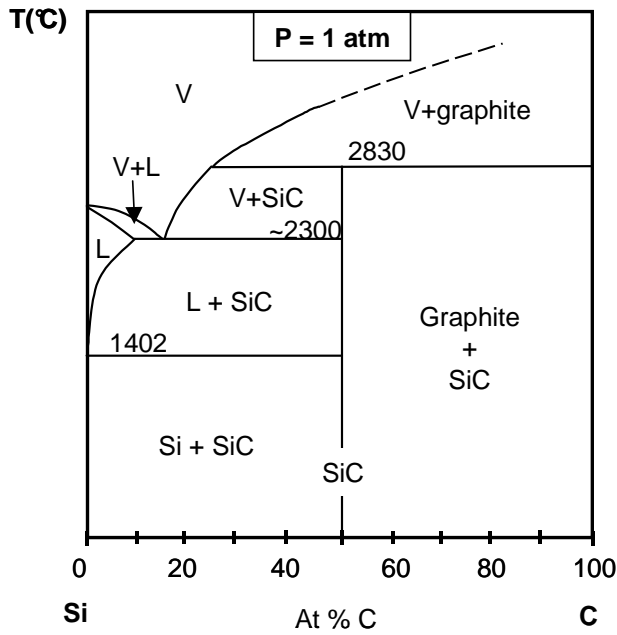


Figure I-5 : Diagramme de phases du système Si-C, d'après Nowotny [Now54].

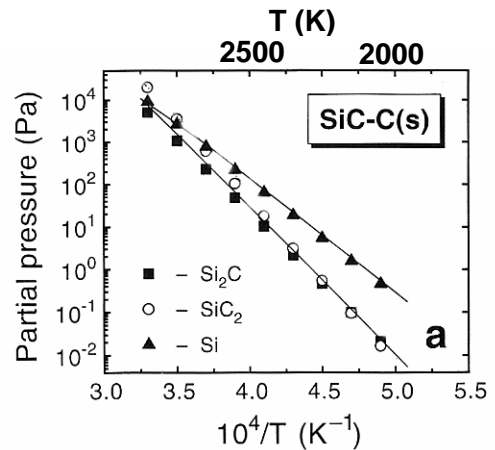


Figure I-6 : Evolution des pressions partielles en Si, Si₂C et SiC₂ en fonction de la température dans le système SiC-C [Kar97].

La nature des impuretés peut également influencer la stabilité des polytypes. Par exemple, l'aluminium semble favoriser la formation du 6H alors que l'azote stabilise plutôt le 3C [Kni63, Kif69].

Bien que la plupart des résultats sur la stabilité des polytypes provienne d'études en sublimation, les tendances observées peuvent être retrouvées quand on aborde la croissance de couches minces épitaxiales.

CHAPITRE II

Croissance épitaxiale à basse température des polytypes hexagonaux

Quelle que soit la technique de croissance épitaxiale utilisée ou le matériau à élaborer, le paramètre prépondérant est généralement la température car celle-ci conditionne l'énergie donnée au système pour reproduire le cristal sous-jacent. Pour la plupart des matériaux semi-conducteurs, la température ne dépasse que rarement 1200°C alors que dans le cas de SiC, il est généralement nécessaire de recourir à des températures au-delà de 1400°C avec les techniques de croissance classiques que sont l'épithaxie en phase vapeur (EPV) ou la sublimation. Curieusement, cette valeur de 1400°C est très proche de celle de fusion du Si (1414°C). Ce n'est d'ailleurs peut-être pas une coïncidence comme nous le verrons plus loin. Nous considérerons donc toute croissance réalisée en dessous du point de fusion de Si comme appartenant à la gamme "basse température".

J'aborderai dans ce chapitre les problèmes liés, de manière générale, à la croissance de couches minces épitaxiales de SiC pour mettre en évidence les difficultés rencontrées lors de l'abaissement de la température. Je montrerai ensuite comment l'utilisation d'une phase liquide peut apporter certaines solutions.

II-1 Problématique de la croissance à basse température

Les premiers germes SiC utilisés pour l'épithaxie furent produits par germination lente sur paroi de graphite dans une enceinte de sublimation [Lel55]. Ces cristaux verts, encore appelés "Lely" du nom de l'inventeur du procédé de fabrication, sont majoritairement de polytype 6H et de taille ne dépassant guère le cm^2 . Ils présentent toujours une face plane correspondant au plan (0001), c'est-à-dire la face Si.

De 1953 (date de la première tentative de dépôt de SiC par pyrolyse de précurseurs carbonés et siliciés [Ken53] sur substrat non SiC) aux années 80, les chercheurs se sont heurtés à la formation systématique du polytype 3C-SiC, sur les germes Lely ou autres, quand la température de croissance par EPV ne dépassait pas 1700°C. Certains chercheurs ont longtemps pensé que ce

résultat s'accordait tellement bien avec le diagramme de Knippenberg (figure I-4) que l'explication provenait simplement de la plus grande stabilité du 3C-SiC à basse température. Cependant, il est important de rappeler que ce diagramme n'a pas été réalisé à partir de dépôts faits sur germe monocristallin mais principalement sur graphite, c'est à dire dans des conditions où la relation d'épitaxie est inexistante. En pratique, l'utilisation de germe 6H-SiC monocristallin a un effet à courte distance, au niveau des bords de marche présents en surface du substrat, sur le polytype du dépôt comme illustré en figure II-1. Quand les atomes de C et de Si s'adsorbant sur la surface (que nous appellerons adatoms) sont suffisamment proches des bords de marches, la réplique du polytype du substrat s'opère par avancée de marche. Si ces adatoms sont trop éloignés de bords de marche ou n'ont pas l'énergie nécessaire pour les atteindre, alors le polytype 3C-SiC se forme spontanément.

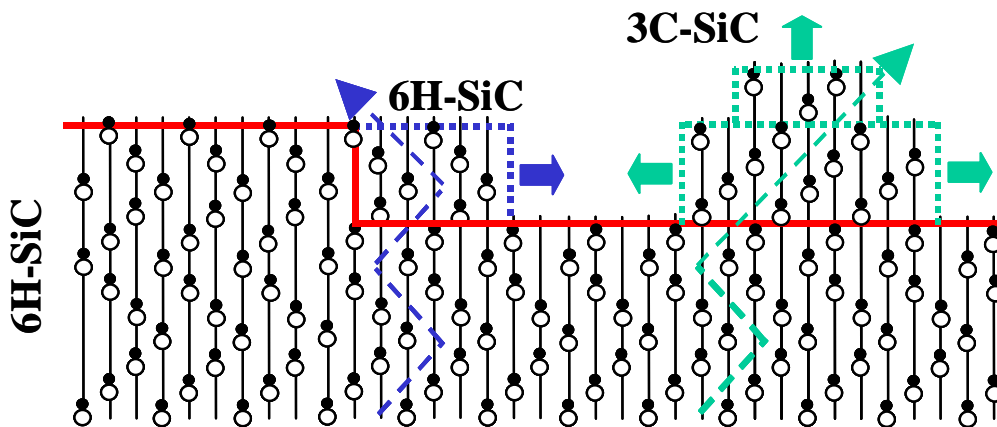


Figure II-1 : Représentation dans le plan (11-20) et selon l'axe vertical (0001) des premiers stades de la croissance épitaxiale de SiC sur germe 6H-SiC non désorientés. Le polytype du substrat se reproduit en bord de marche alors que du 3C-SiC se forme sur la terrasse loin de ce bord de marche. Les flèches en zigzag indiquent la direction de l'empilement qui dépend du polytype (voir figure I-3).

Ainsi, la formation du polytype cubique sur germe Lely en dessous de 1700°C est due à la combinaison de deux effets : 1) la stabilité du 3C-SiC à basse température et 2) l'éloignement des bords de marche à la surface des germes Lely car ceux-ci sont orientés (0001) exactement formant ainsi de grandes terrasses. Il est donc nécessaire de travailler à plus haute température afin de donner plus d'énergie aux adatoms pour qu'ils puissent atteindre les bords de marche.

Le développement de nouvelles techniques de croissance de SiC massif, notamment la méthode de Lely modifiée qui correspond à une sublimation sur un germe Lely, a permis à la fin des années 80 la fabrication des premiers lingots de SiC. Il a alors été possible de

couper des tranches de SiC en désorientant la direction de découpe par rapport au plan (0001). L'objectif recherché est de créer en surface une densité de marche très importante, réduisant considérablement la distance à parcourir pour les adatoms. Cette astuce de croissance, encore appelée "step controlled epitaxy", a permis de réduire notablement la température d'homoépitaxie jusqu'à 1400°C environ [Mat89] (voir figure II-2). La désorientation optimale évitant la formation d'inclusions de 3C-SiC, définie expérimentalement sur des cristaux de médiocre qualité, dépend du polytype : 3,5° pour le 6H et 8° pour le 4H. La direction de désorientation est communément [11-20] mais peut aussi être [1-100] avec des résultats identiques. Très récemment, la société CREE, leader dans le marché des substrats SiC, a décidé de réduire cette désorientation à 4° pour le 4H en raison de l'amélioration combinée de la qualité des cristaux élaborés et du polissage des surfaces (car les défauts du substrats ou de la surface peuvent être autant de sites de germination du 3C-SiC).

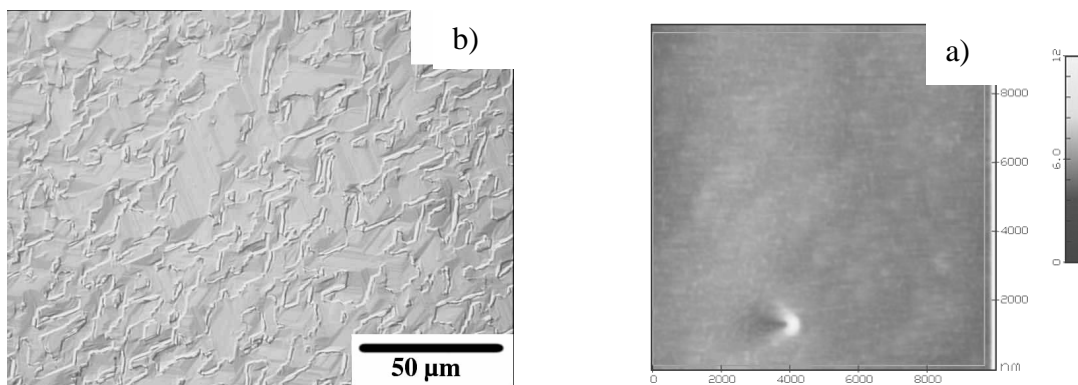


Figure II-2 : Morphologie de surface (microscopie optique) d'une couche de 3C-SiC obtenue sur substrat 6H-SiC(0001) non désorienté pour une température de 1450°C et un rapport C/Si dans la phase gazeuse de 3 ; b) morphologie de surface (AFM) d'une couche homoépitaxiale de 4H-SiC obtenue sur substrat désorienté de 8° dans les mêmes conditions de croissance que pour a).

L'utilisation systématique de substrats désorientés a permis d'obtenir en l'espace de 15 ans des résultats remarquables, avec l'EPV comme principale technique de croissance. Les couches minces de SiC ainsi épitaxiées sont d'excellente qualité cristalline, de très faible rugosité (RMS < 1 nm), d'épaisseur et de dopage n ou p contrôlés. Des niveaux de pureté de quelques 10^{13} at.cm⁻³ sont couramment obtenus [Dan04, Zha02]. Le système chimique le plus employé est H₂-SiH₄-C₃H₈. De nombreuses géométries de réacteurs ont été testées : murs froids [Bur97, Cha02] ou murs chauds [Nis03, Wag03], en position horizontale [Yam96, Kim97] ou verticale [Cha02,

Zha02], injection des gaz en partie supérieure ou inférieure [Zha02]. Les réacteurs à murs chauds sont ceux semblant donner les meilleurs résultats en terme d'homogénéité, de forte vitesse de croissance ($>10 \mu\text{m/h}$) et de pureté. Ce sont aussi ceux dont l'optimisation est la plus délicate en raison notamment des relatives hautes températures ($>1500^\circ\text{C}$) nécessaires à l'obtention de ces résultats, conditions pour lesquelles des problèmes de durée de vie des matériaux employés se posent. De plus, l'apport en carbone des parois chaudes en graphite est difficile à maîtriser comme à quantifier.

Malgré la diminution sensible de la température de croissance homoépitaxiale grâce à la désorientation des substrats, cette température reste encore élevée. Elle pose aux industriels des problèmes évidents de sécurité et de surcoût qui viennent s'ajouter au prix élevé des substrats. Techniquement, il reste encore des points non résolus par l'EPV comme l'homogénéité en dopage des couches sur une plaque de 50 mm voire 75 mm de diamètre, ou encore l'obtention de très forts dopages ($> 10^{20} \text{at.cm}^{-3}$) de type n ou p. En fait, l'EPV est victime de son succès car elle a déjà atteint la maturité nécessaire pour réaliser certains composants électroniques performants. Mais le potentiel du SiC est tel que l'on demande plus aux dispositifs qu'il génère : plus grande tenue en tension, plus de puissance, plus haute température de fonctionnement, plus haute fréquence, moins de pertes. Ces exigences nécessitent des contrôles extrêmement fins des conditions d'épitaxie et des caractéristiques (épaisseur et dopage) des couches élaborées. Dans ce contexte, les hautes températures de croissance épitaxiale ne facilitent pas la tâche.

Faire croître SiC en dessous de 1400°C est un véritable défi en raison de la baisse exponentielle de la mobilité de surface des adatoms avec la température. De nombreuses études ont été faites dans ce sens dans le cas de la croissance hétéroépitaxiale du 3C-SiC sur substrat de silicium. Je reviendrai sur ce point dans le chapitre III. En revanche, l'homoépitaxie à basse température de polytypes hexagonaux a été bien moins étudiée. En effet, malgré la forte désorientation des substrats, la densité des inclusions de 3C-SiC augmente quand la température diminue en dessous de 1400°C . Il semble cependant possible de descendre jusqu'à environ 1000°C soit en utilisant des orientations de substrat non standard [Jeo02] soit par EPV assistée plasma micro-onde [Oka02]. Dans le premier cas, l'orientation du germe est choisie de telle manière que la surface soit constituée uniquement de bords de marches (plan perpendiculaire à (0001)). Ainsi, la formation du 3C-SiC est repoussée vers des températures plus basses car la surface ne présente plus les terrasses orientées (0001) où se forme préférentiellement le polytype cubique. Dans le cas de la croissance assistée plasma, l'énergie thermique manquante est compensée par l'énergie

cinétique des espèces réactives atteignant la surface. Ces deux astuces sont toutefois difficilement industrialisables en raison de la vitesse de croissance extrêmement faible (<20 nm/h) dans le cas du plasma et du prix prohibitif et de la faible disponibilité des substrats d'orientation non standards.

II-2 Epitaxie en phase liquide de SiC et mise en œuvre expérimentale

II-2.1 Généralités

Il est généralement admis que faire croître un matériau à partir d'une phase liquide permet de diminuer la température de travail. De plus, le matériau ainsi cristallisé présente généralement une plus faible densité de dislocations car la croissance se fait dans des conditions très proches de l'équilibre thermodynamique [Elw75]. Dans le cas de SiC, matériau à fusion non congruente, on utilise un bain à base de Si et une source de carbone sous forme de graphite. La possibilité de faire ainsi croître de petits cristaux ou des couches minces de SiC a été démontrée depuis longtemps [Hal60]. Cependant, le nombre d'études est resté trop restreint pour donner des résultats définitifs. Les deux problèmes principaux rencontrés sont la difficulté à mettre en œuvre un liquide à haute température (généralement du Si liquide) et le contrôle du front de croissance. Ces deux points sont directement reliés à la très faible solubilité du carbone dans le Si liquide en dessous de 1800°C [Ode87]. On peut augmenter cette solubilité en ajoutant un additif métallique au bain mais cela n'a pas réellement permis de stabiliser de manière notable le front de croissance [Syv99].

Parmi les nombreuses techniques permettant de faire croître SiC en phase liquide, la plus courante est celle de trempage (dipping). Le bain à base de Si est contenu dans un creuset de graphite qui va servir à la fois de contenant et de source de C (voir figure II-4). On vient tremper en surface du liquide un germe de SiC qui est alors le point le plus froid du système. Le gradient thermique ainsi créé entre le germe et le creuset va entraîner une dissolution du graphite et un transport du C dissous vers le germe où il se condensera sous forme de SiC. Une telle configuration a permis de réaliser les premiers diodes p-n en SiC dans les années 70 [Mün76, Suz76]. L'emploi de Si pur comme bain impliquait des hautes températures de croissance. En revanche, en alliant du Si avec un métal convenablement choisi, on peut réduire substantiellement le point de fusion du bain et par conséquent la température de croissance. Les premières croissances de SiC à basse température par dipping remontent à 1992 [Dmi92]. Des couches épitaxiales de 6H-SiC fortement dopées Al ($3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$) ont ainsi été élaborées à

1100°C dans des bains Al-Ga-Si ou Al-Sn-Si. Des couches de type n ont également été obtenues dans des alliages Ge-Si ou Sn-Si à la même température. Par la suite, les alliages à base d'Al ont été les plus étudiés notamment en raison de la forte incorporation en Al des couches ainsi obtenues [Ren98, Syr02]. Ce fort dopage p est idéal pour réduire certaines résistances de contact dans des dispositifs électroniques.

Dans cette optique d'abaissement de la température de croissance, on remarquera les travaux de Mauk sur la cristallisation de SiC par refroidissement lent de divers bains siliciés (à base d'Al, Bi, Cu, Ga, Ni, Pb, Sn ou Zn) [Mau01]. L'alliage le plus intéressant semble être Al-Zn-Si dans lequel SiC précipite lors de l'évaporation progressive du Zn au cours du temps. Enfin, avec une technique plus originale car faisant intervenir la réaction du propane avec des alliages à base d'Al, Tanaka a fait croître du SiC à partir de 950°C [Tan02, Tan04]. Les couches ne sont cependant pas de très bonne qualité cristalline et ne semblent pas très homogènes. Ces travaux m'ont particulièrement intéressé car la technique s'apparente aux mécanismes vapeur-liquide-solide (VLS), thème que j'ai développé au LMI depuis quelques années.

Dans la suite de ce chapitre, j'aborderai mes travaux sur la croissance de SiC en phase liquide à basse température, résultats essentiellement issus des thèses de Christophe Jacquier et Didier Chaussende. Ce sujet en préparation quelques mois avant ma nomination au LMI a réellement démarré lors de mon arrivée en octobre 1999. Il a mobilisé les efforts concertés de deux équipes :

- l'équipe "couches minces semi-conductrices" dont je fais partie

- l'équipe "matériaux composites et multimatériaux à matrices métalliques" dirigée par J.C. Viala, Directeur de recherche au CNRS

Les compétences de J.C. Viala dans les systèmes ternaires Met-Si-C m'ont été précieuses puisqu'il a longuement étudié la réactivité chimique dans les composites Met-SiC. Il avait ainsi déjà observé la formation spontanée de cristaux de SiC bien facettés dans certaines conditions de température et de composition d'alliage. L'environnement du LMI était donc propice au développement d'une activité de croissance de SiC dans des bains à bas point de fusion pour laquelle j'ai apporté les connaissances liées aux mécanismes de croissance épitaxiale de SiC et J.C. Viala la connaissance des interactions chimiques dans les systèmes concernés.

Ce thème a fait l'objet d'une importante étude matériaux car se situant très en amont comparativement aux méthodes plus classiques de croissance de SiC. Je présenterai dans un premier temps les différentes techniques développées au LMI pour cette étude puis je discuterai du choix des différents alliages en illustrant mes propos par des résultats obtenus avec ces techniques.

II-2.2 Les techniques de croissance

La cristallisation spontanée

Le montage décrit en figure II-3 a été utilisé pour étudier la cristallisation spontanée isotherme de SiC dans divers bains Met-Si. Il est assez simple d'emploi comparé aux autres montages. Il comprend un réacteur en silice étanche lui-même inséré dans un four résistif tubulaire à deux zones régulé par des thermocouples Pt/Pt-Rh 10%. La zone centrale du four dans laquelle l'échantillon est placé est parfaitement isotherme.

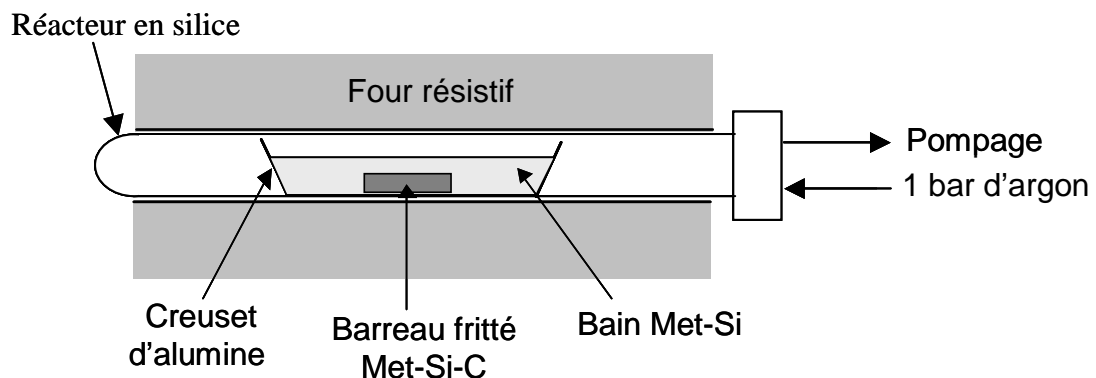


Figure II-3 : Dispositif expérimental permettant d'étudier la cristallisation spontanée isotherme de SiC dans un bain Met-Si.

Expérimentalement, un barreau fritté (pressé à froid sous 5 tonnes/cm² pendant 5 min) contenant un mélange de poudre de composition voulue en métal, Si et C est placé dans une nacelle en aluminium. Un alliage Met-Si de même composition que celle du barreau est coulé dessus afin de ne pas détitrer l'alliage par la formation de SiC. Après introduction de l'échantillon, l'enceinte réactionnelle est dégazée sous vide à 400°C pendant une heure puis remplie sous 1 bar d'argon. Une telle pression statique permet de limiter la perte de liquide par évaporation durant le traitement thermique. La durée de montée en température jusqu'à (1000-1100°C) a été fixée à 120 minutes pour les traitements de 48 heures. Une fois la température de palier atteinte, la pression est rééquilibrée à 1 bar. Après 48h de

chauffage, l'enceinte réactionnelle est sortie du four et laissée refroidir à l'air, limitant ainsi les réactions dues à un refroidissement trop lent. L'échantillon est caractérisé par observation en coupe du barreau mais aussi en attaquant chimiquement l'alliage pour ne laisser que le graphite qui n'a pas réagi et la poudre de SiC. Les éléments étudiés ont été Al, Ni, Cu et Sn.

La méthode de dipping (DIP)

En figure II-4 est montré le schéma synoptique du bâti permettant la croissance en phase liquide de SiC par DIP. L'ensemble du bâti a été conçu avec les mêmes exigences de sécurité et d'étanchéité que pour les autres bâtis CVD réalisés au laboratoire : débitmètres, vannes et lignes en acier inoxydable, joints ultravide, test de fuite à l'hélium à chaque intervention sur le système, retraitement des gaz dans un bain de soude concentrée, réacteur en silice à double paroi refroidi à l'eau. L'utilisation de l'argon (purifié en ligne) comme gaz vecteur permet également d'augmenter la sécurité par rapport à l'emploi d'H₂. Nous détaillerons l'emploi des autres gaz dans les paragraphes suivants.

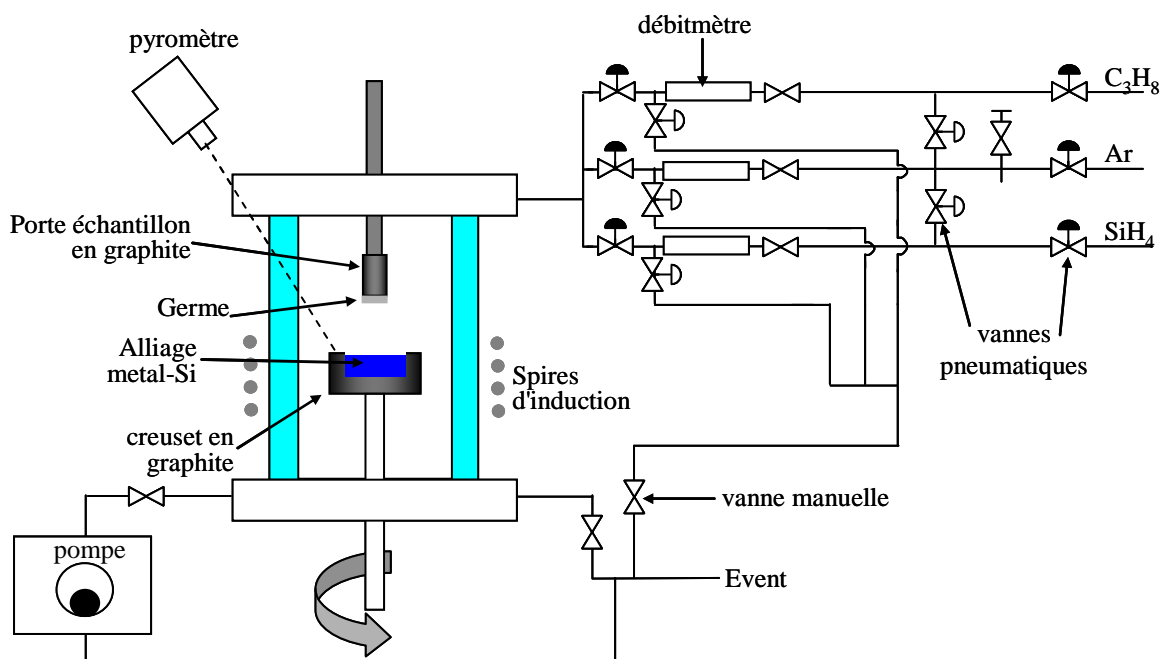


Figure II-4 : Schéma du bâti de croissance permettant l'épitaxie en phase liquide de SiC par DIP.

Avant croissance, le germe (principalement 4H-SiC(0001) 8°off, face Si) est collé sur un manchon en graphite avec de la colle graphite. Le tout est recuit à 120°C sous air puis placé en bout d'un tube en acier pouvant coulisser verticalement. La composition de l'alliage fondu est fixée en plaçant dans le creuset de graphite les masses désirées de morceaux massifs de métal (Al et Ge, pureté $\geq 4N$) et de wafers de silicium (pureté $\geq 6N$). Des cycles de pompage-remplissage par l'Ar sont effectués une fois l'enceinte de croissance fermée. La température est lue par pyrométrie optique sur le creuset. Un ultime dégazage de la colle graphite est réalisé in-situ dans le réacteur en positionnant quelques minutes l'échantillon très près de la surface du liquide chauffé à la température de croissance. Le trempage du germe dans le liquide va créer un gradient thermique au sein de ce liquide comme représenté en figure II-5. Ce gradient thermique va provoquer dans le bain un gradient décroissant de la concentration en carbone, du creuset vers le germe. Le carbone dissous va alors migrer sous l'effet de ce gradient et se condenser sur le germe sous forme de SiC en réagissant avec le silicium du bain.

En fin de croissance, après retrait du germe, l'alliage contenu dans le creuset, de même que celui restant sur le germe, est attaqué dans une solution HCl-HF-HNO₃ concentrée. Le creuset et le porte-échantillon sont ensuite nettoyés dans de l'eau désionisée à chaud puis séchés dans une étuve à 120°C. Avant une nouvelle manipulation, un recuit à haute température du creuset est effectué dans le réacteur afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés dans le graphite.

Les mécanismes Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

Le même appareillage que pour le DIP est utilisé pour les croissances par le mécanisme VLS. On peut en effet passer d'une technique à l'autre en modifiant uniquement la configuration du creuset (figure II-5). Cette fois, le germe est collé au fond du creuset lui-même collé sur le suscepteur en graphite. Après un dégazage de la colle in situ à 1000°C, les morceaux de métal et de Si sont placés sur le germe. Le germe sera donc au contact de l'alliage au cours de sa fusion et pendant la montée en température subséquente (car la croissance se fait généralement à une température supérieure à celle de fusion de l'alliage). Lors de l'introduction du propane dans le réacteur, l'alcane va se craquer au contact du liquide et le carbone résultant va se dissoudre dans le bain. Ainsi sera créé un gradient décroissant de concentration en carbone, de la surface du liquide vers le germe, provoquant alors la migration de ce carbone vers le germe et par suite la croissance de

SiC sur le germe. Après arrêt du flux de propane et refroidissement, l'échantillon subit les mêmes étapes d'attaque chimique que pour le DIP.

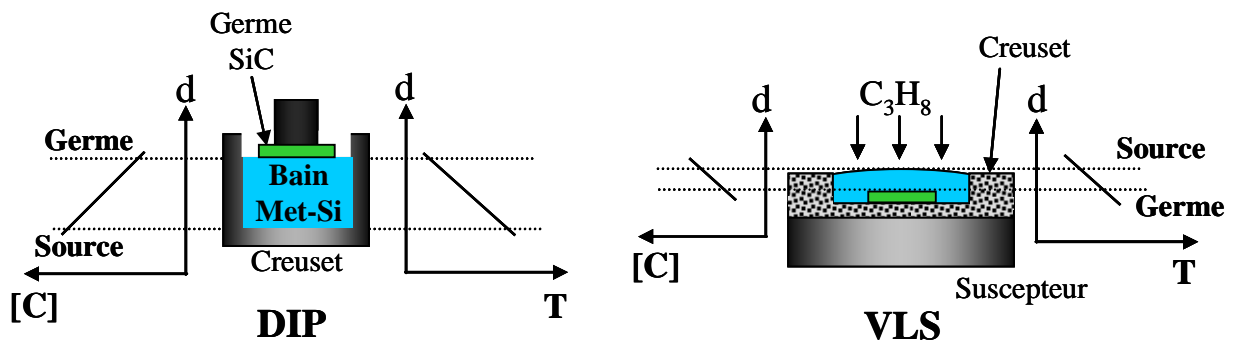


Figure II-5 : Configurations utilisées pour les croissances en phase liquide sous gradient thermique (LPE) et par mécanisme VLS. Les gradients thermiques et de concentration en carbone dans le bain sont indiqués pour chaque configuration.

II-3 Sélection des additifs métalliques

Les additifs métalliques au Si, pour faire croître SiC à basse température, doivent répondre à de nombreux critères :

- ▶ Basse température de fusion du métal ou de l'alliage Met-Si
- ▶ Forte solubilité en carbone
- ▶ SiC doit être la seule phase stable dans le ternaire Met-Si-C à la température d'utilisation.
- ▶ Bon mouillage entre l'alliage Met-Si fondu et le SiC mais aussi entre cet alliage et le graphite car ce matériau sera utilisé comme source en carbone.
- ▶ Une large gamme en composition pour laquelle l'alliage Met-Si est liquide à la température de croissance, cela afin d'éviter la formation de phases parasites en cours d'expérience si le titre du bain évolue (par consommation du Si pour former SiC ou par évaporation).

Les propriétés des différents métaux sélectionnés et de leurs alliages avec le Si sont données dans le tableau II-1. On remarque que si aucun élément ne permet de répondre parfaitement à tous les critères, chacun d'entre eux présente un intérêt pour au moins l'un de ces critères. Il est donc nécessaire de les tester expérimentalement pour identifier l'alliage idéal, s'il existe. Je vais discuter dans le paragraphe suivant de chacun de ces cinq critères en illustrant mes propos par des résultats obtenus au LMI avec ces différents systèmes chimiques, dont le plus étudié a été

Al-Si. Quelques essais complémentaires ont également été réalisés par VLS avec des alliages Co-Si et Fe-Si.

Tableau II-1 : Propriétés des éléments purs et alliages Mét-Si mesurées a) sur α -SiC monocristallin, b) sur α -SiC polycristallin, c) sur β -SiC polycristallin. Les zones grisées représentent les propriétés répondant aux critères de sélection donnés ci-dessus.

Métal (X)	Si	Al	Ni	Sn	Cu	Ge
Solubilité du C à 1600°C (at%)	0,01 [Ode87]	1 [Ode87]	12 [Mas86]	traces [Mas 86]	$7,5 \cdot 10^{-3}$ [Mas 86]	Traces [Sca59]
T _{fusion} du métal X (°C)	-	660	1455	232	1083	937
T _{fusion} de l'alliage Si-X (°C)	1410	577 à 12at%Si	964 à 50at%Si	232 <1 at%Si	802 à 30at%Si	À partir de 937
Carbures ou siliciures stables	SiC	Al ₄ C ₃	siliciures	aucun	siliciures	solutions solides
Angle de mouillage de X sur SiC (°)	38 à 1430°C [Li92] ^a	57 à 1100°C [Fer 95] ^a	74 à 1500°C [Nik92] ^c	133 à 800°C [Nik92] ^b	133 à 1150°C [Nik92] ^b	166 à 1080°C [Kai01]
Angle de mouillage de Si-X sur SiC (°)	-	26 à 1100°C [Fer95] ^a	19,5 à 1360°C [Rad99] ^c	35 à 1400°C [Tso97] ^b	40 à 1150°C [Lan97] ^b	70° à 1100°C [Crö02]
Angle de mouillage de X sur le graphite (°)	toujours < 20 [Wha75]	56 à 920°C [Lan98]	56 à 1550°C [Dez00]	150 à 1500°C [Pas 96]	137 à 1100°C [Lan97]	166 à 1080°C [Kai01]
Angle de mouillage de Si-X sur le graphite (°)	-	38 à 920°C [Lan98]	inconnu	inconnu	40 à 1150°C [Lan97]	103 à 1000°C [Crö02]
Gamme de composition en Si (at%) où Si-X est liquide à 1000°C	-	de 0 à 46	de 45 à 59	de 0 à 3	de 8 à 43	de 0 à 4
Propriétés électroniques dans SiC	-	dopant type p	inconnu	isoélectro nique	inconnu	isoélectro nique

II-3.1 La température de fusion

Un critère fondamental de cette étude est bien sûr la température de fusion de l'alliage Mét-Si. La température donnée en tableau II-1 correspond à celle d'apparition de la première phase liquide dans le diagramme binaire. Nous nous sommes fixés 1000°C comme limite supérieure. La liste d'éléments donnée dans le tableau II-1 répondant à ce critère n'est pas exhaustive mais certains

éléments ont été éliminés d'emblée, principalement en raison de leur tension de vapeur trop élevée (Mg, Zn, Ga, Pb, In, Ag...).

Une température de fusion la plus basse possible semble au premier abord être un paramètre favorable afin de laisser une certaine marge de manœuvre à l'étude. Cependant, cela implique que le liquide est en contact du germe (pour la VLS) ou de la poudre graphite (cristallisation spontanée) à basse température. Des problèmes de mauvais mouillage initial lors de la montée en température peuvent être anticipés car ce phénomène est thermiquement activé. Expérimentalement, nous avons pu observer que cela ne posait pas de réelle gêne dans le cas de la VLS car le liquide contenu dans un creuset reste donc au contact du germe jusqu'à haute température pour laquelle le mouillage est meilleur. En revanche, dans le cas de la cristallisation spontanée, nous avons observé un rejet complet de la poudre graphite avec les alliages Sn-Si et Cu-Si. Nous verrons plus loin comment ce problème a été contourné afin de pouvoir étudier ces deux additifs métalliques pour la cristallisation spontanée de SiC.

II-3.2 La stabilité de SiC et les phases parasites

Carbures et siliciures

Le meilleur rendement de croissance et la meilleure qualité cristalline seront obtenus dans des conditions où SiC est la seule phase solide stable à l'équilibre. Parmi les éléments sélectionnés dans ce travail, seul Al peut former des carbures stables, principalement Al_4C_3 mais aussi Al_4SiC_4 et Al_8SiC_7 au-dessus de $1400^\circ C$ [Via86, Via90]. Les autres éléments peuvent donner lieu à des solutions solides (Ge) ou des siliciures stables (Ni, Cu). Le cas de Sn est apparemment idéal car il ne forme aucun composé défini stable avec C ou Si.

Les phases solides Si_xMet_y ne sont pas vraiment gênantes dans l'absolu pour la croissance de SiC car il suffit de se placer au-dessus de leur point de fusion si besoin est. Cela entraîne simplement une limitation raisonnable en température et/ou en composition de la phase liquide. En revanche, ces siliciures posent certains problèmes lors du refroidissement. En effet, chaque fois qu'un élément formant des siliciures (Ni, Cu ou Fe mais pas Co) était utilisé (en VLS), le germe éclatait au refroidissement. Nous supposons que ces siliciures ont des coefficients de dilatation thermique trop différents de celui de SiC créant ainsi des contraintes très importantes lors de la descente en température. Pour ces alliages mét-Si, il est primordial de pouvoir éliminer le liquide avant refroidissement. Nous discuterons de cet aspect en § II-4.1.

Le cas d'Al est à mettre à part car c'est le seul élément parmi ceux choisis formant des carbures. Même en excluant les carbures mixtes qui se forment bien au-delà de la température de travail visée, il reste Al_4C_3 , composé très stable pouvant apparaître dès les basses températures et se décomposant à 2027°C suivant une réaction péritectique [Ode87]. Contrairement aux siliciures, Al_4C_3 peut se former en cours de croissance par réaction du propane (ou du carbone dissous dans le liquide) avec Al.

Heureusement, le ternaire Al-Si-C est bien connu comme le montre les figures II-6 et II-7. Ainsi, à 1000°C il existe une large gamme en composition (comprise entre les points x et y) où seul SiC est en équilibre avec le liquide. L'évolution du point x (c'est-à-dire de la composition du liquide simultanément en équilibre avec les deux carbures SiC et Al_4C_3) avec la température montre plus clairement les conditions à réunir lors des expériences de croissance de SiC afin d'éviter la formation d' Al_4C_3 . Par exemple, à 1100°C la teneur en Si du liquide doit être supérieure à environ 15 at%. Signalons que le carbure d'aluminium est également connu pour pouvoir se former hors équilibre, c'est-à-dire pour des compositions en liquide normalement favorable à SiC au voisinage de la ligne monovariante représentée en figure II-7 [Via90].

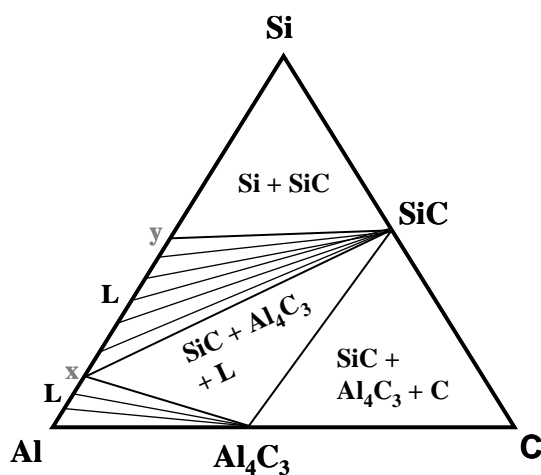


Figure II-6 : Coupe isotherme à 1000°C du diagramme ternaire Al-Si-C

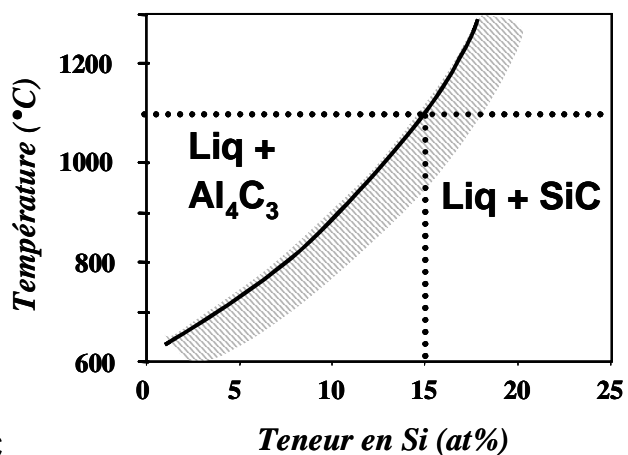


Figure II-7 : Variation en fonction de la température de la teneur en silicium du liquide en équilibre avec SiC et Al_4C_3 . La zone grisée schématise l'apparition possible d' Al_4C_3 hors équilibre.

Les oxydes

Quels que soient les traitements chimiques effectués sur les éléments d'alliages avant introduction dans le réacteur, nous avons presque toujours observé la formation de particules

d'oxydes métalliques solides surnageant dans le liquide lors de la fusion (Figure II-8). Ces particules sont gênantes car pouvant obstruer la surface de croissance en DIP ou l'interface liquide-vapeur en VLS. Dans ce dernier cas, nous avons même observé lors de la croissance la formation d'une croûte (de SiC ou de graphite) germant sur les particules et s'étendant sur la surface du liquide. Il est donc important de pouvoir éliminer ces oxydes in situ avant les expériences.

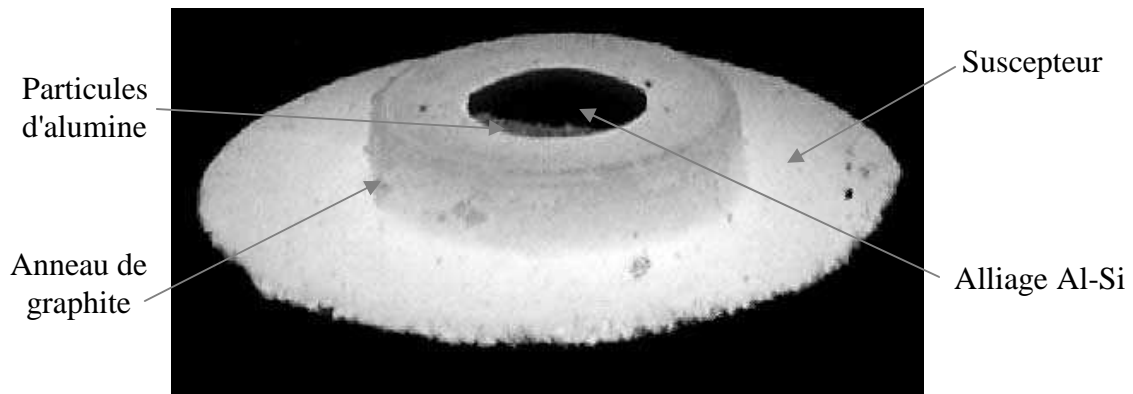


Figure II-8 : Photographie prise lors d'une croissance de SiC par VLS dans un alliage $Al_{70}Si_{30}$ à $1100^{\circ}C$. Les particules d'alumine s'agglomèrent sur les bords du liquide.

Certains oxydes comme ceux de Ni et Fe ne sont pas très stables et s'éliminent d'eux-mêmes à haute température, soit avant, soit pendant la croissance. Ce sont les cas les plus favorables. Pour les autres métaux, l'oxyde est persistant et l'élimination doit être d'ordre mécanique. Lors des premières expériences de DIP dans l'Al-Si, nous avons constaté que les particules d'alumine se regroupent autour du porte-échantillon en graphite une fois que l'alliage a correctement mouillé ce dernier. Lors du retrait de l'échantillon hors du liquide, les particules restent "collées" au porte-échantillon, donnant ainsi une surface de liquide propre et exempte de toute trace d'oxyde. A partir de cette observation, nous avons décidé de mettre au point un procédé en deux étapes. Dans un premier temps, l'alliage est porté à une température suffisante pour fondre tous les éléments d'alliage. Un porte-échantillon "vierge" (sans germe) est alors plongé dans le liquide et maintenu ainsi tant que le mouillage de l'alliage sur le graphite n'est pas total. Le porte-échantillon est ensuite retiré du liquide, emportant avec lui les particules d'alumine hors de la surface du liquide. L'ensemble est alors refroidi sous courant d'Ar puis le porte-échantillon est retiré et remplacé par celui sur lequel le germe est collé. Au cours de cet échange, on veille à limiter toute entrée d'air dans le réacteur en travaillant sous flux d'Ar. Le réacteur est à nouveau évacué puis rempli d'Ar et une nouvelle fusion de l'alliage est réalisée. Cette procédure a permis

de réduire de façon considérable la quantité de particules d'oxyde en surface de la goutte avant croissance par DIP pour les alliages à base d'Al. En configuration VLS, nous avons utilisé le tube servant à l'aspiration finale du liquide (voir § II-4.1 sur l'élimination du liquide) pour éliminer l'oxyde dans les alliages à base d'Al, de Ge et de Sn. En revanche, pour le cuivre, l'oxyde qui se forme en surface de liquide est très abondant et très difficile à éliminer par cette procédure. C'est principalement pour cette raison que nous avons peu étudié cet élément pour la croissance de SiC par DIP et VLS.

II-3.3 La solubilité du carbone

En première approche, nous recherchons un élément dans lequel la solubilité du C est la plus élevée possible afin d'obtenir des vitesses de croissance raisonnables de SiC. On peut ainsi classer les éléments sélectionnés en prenant la solubilité du C dans le Si comme référence. L'Al et le Ni sont clairement au-dessus du lot avec des valeurs au moins cent fois supérieures à celles du Si à température égale. A l'inverse, Ge et Sn présentent des solubilités en C très faibles, voire négligeables, même à haute température. Enfin, dans Cu et Si les solubilités du C sont similaires. L'étude de ces différents éléments permet donc de balayer une large gamme de solubilité en C, ce qui devrait permettre de déterminer l'importance de ce paramètre.

Effet de la teneur en Si du liquide

Le fait d'allier le métal avec du Si va considérablement modifier la solubilité du C dans le liquide. Il est très difficile de trouver dans la littérature des valeurs expérimentales donnant l'évolution de cette solubilité sur une large gamme de composition en Si. On peut trouver quelques valeurs obtenues pour des compositions bien précises mais la plupart du temps elles concernent des alliages très riches en Si [Suz76]. Des calculs thermodynamiques peuvent permettre de déterminer théoriquement ces valeurs pour les systèmes dont les banques de données sont suffisamment justes et fiables. En figure II-9 est donnée à titre d'exemple l'évolution théorique de la solubilité du C dans des alliages Ni-Si. On remarque que cette solubilité décroît exponentiellement avec la teneur en Si du liquide.

A première vue, il serait préférable de travailler avec des compositions riches en Ni pour augmenter la solubilité du C. Cependant, nous devons considérer dans son ensemble le ternaire Ni-Si-C afin de s'assurer que SiC est en équilibre thermodynamique avec un liquide riche en Ni. Une coupe isotherme réalisée à 1000°C montre que pour des faibles teneurs en C (comme c'est le

cas dans cette étude), SiC n'est plus stable au-delà de la phase δ -Ni₂Si [Col93]. Comme il ne se forme a priori aucune phase ternaire même à plus haute température, cette instabilité de SiC doit se retrouver aux températures supérieures à 1000°C.

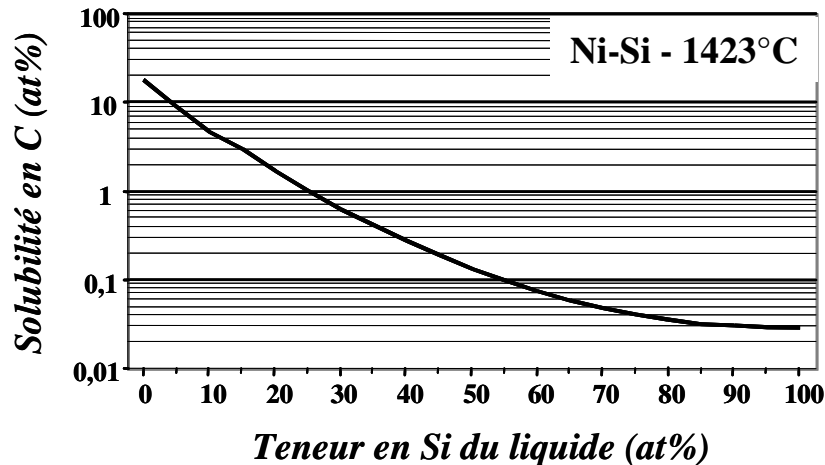


Figure II-9 : Evolution théorique de la solubilité du C en fonction de la teneur en Si d'alliages liquides Ni-Si à 1423°C. (calculs effectués à partir des valeurs prises en ref [Din91], [Cha85], [Sca59], [Gab87] et [Anm86])

Des essais complémentaires ont été réalisés dans les systèmes Fe-Si-C et Co-Si-C (Ni, Fe et Co se comportent de manière assez proche vis-à-vis de SiC) avec deux compositions de liquide différentes : d'une part Fe₂Si et Co₃Si (riche en métal) et d'autre part FeSi₂ et Co₂₅Si₇₅ (riche en Si). Après croissance par VLS à 1300°C, nous avons pu observer pour les compositions riches en métal une dissolution très importante du germe (plus d'une centaine de microns en quelques minutes) laissant après attaque chimique de l'alliage une surface très rugueuse et peu propice à l'épitaxie. En revanche, pour les teneurs plus importantes en Si, la surface après croissance est régulière avec des marches step-bunchées, ce qui est le signe d'une croissance réalisée dans de bonnes conditions (figure II-10). Il y a donc un compromis à trouver entre forte solubilité du C et stabilité de SiC au contact du liquide.

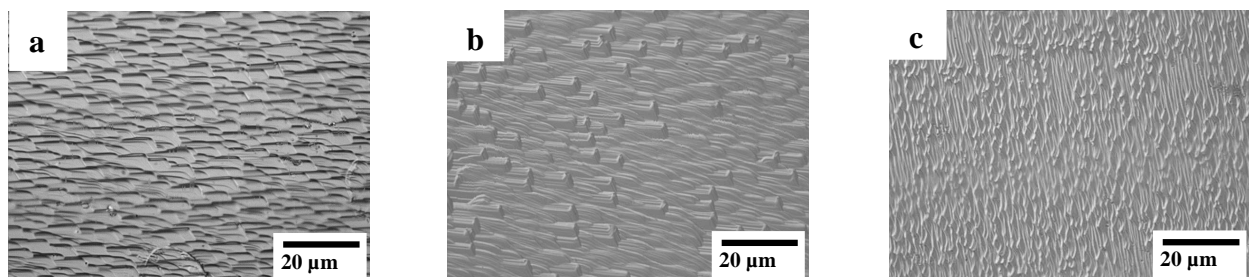


Figure II-10 : Morphologie de surface de couches épitaxiales de SiC élaborées à 1300°C par VLS dans différents bains : a) FeSi₂, b) NiSi and c) CoSi₃.

Les métaux Ni, Fe et Co posant certains problèmes de mise en œuvre comme nous le verrons en § II-3.4, nous avons étudié plus en détail l'effet de la teneur en Si sur la croissance de SiC dans le système Al-Si-C. La figure II-11 superpose les résultats obtenus par DIP et VLS à la même température. On observe une évolution en cloche de la vitesse de croissance (V_c) quand la composition du liquide passe de 15 à 40 at% Si avec un maximum se situant à 20 at% Si dans les deux cas.

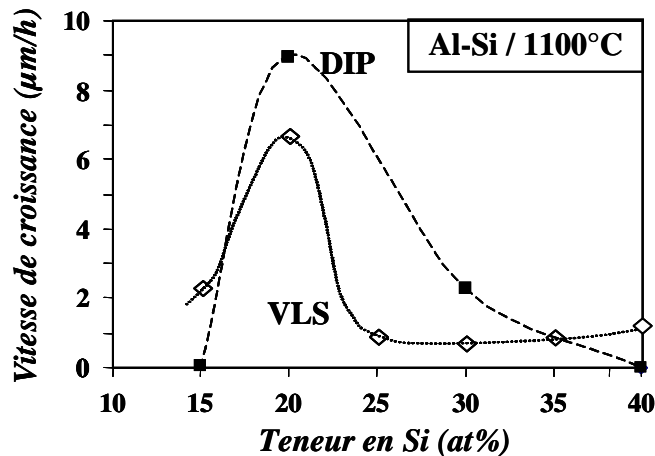


Figure II-11 : Effet de la teneur en silicium du liquide Al-Si sur la vitesse de croissance de SiC à 1100°C. Comparaison DIP - VLS.

Ce comportement suggère que les mécanismes régissant la croissance épitaxiale de SiC dans les bains à base d'Al sont peu dépendants de la technique utilisée. La baisse de V_c à 15 at% Si peut facilement se comprendre en se référant à la figure II-7. On voit ainsi qu'à 1100°C cette composition de liquide se situe à la limite de stabilité entre SiC et Al_4C_3 . En diminuant donc la teneur en Si en dessous de 20 at% on déstabilise le SiC en faveur d' Al_4C_3 , même si la formation de ce composé n'a jamais été détectée en surface d'échantillon. La diminution de V_c pour les teneurs supérieures à 20at% Si peut être reliée à la diminution de la solubilité du carbone dans le bain quand la teneur en Si augmente, comme dans le cas de Ni-Si (figure II-9).

Une courbe en cloche a également été obtenue par cristallisation spontanée dans les bains Al-Si, mais cette fois en mesurant la taille moyenne des cristaux de SiC obtenus en fonction de la composition du liquide (figure II-12). La forme de cette courbe suggère encore une fois que les mêmes mécanismes décrits plus haut sont également en jeu au cours de la cristallisation spontanée. En revanche, le sommet de la courbe est ici situé à 30 at% au lieu de 20 at% dans le cas de croissances sur germe SiC. On peut émettre deux hypothèses pour expliquer cet écart :

- 1) La présence d'un germe monocristallin de SiC doit abaisser la barrière de potentiel pour la cristallisation de SiC, ce qui favorise la stabilisation de ce carbure aux dépens d' Al_4C_3 .
- 2) La présence d'un gradient de concentration en carbone dirigé vers le germe (en DIP et VLS) crée une sursaturation plus efficace pour faire croître SiC alors qu'en cristallisation spontanée la sursaturation est aléatoire et donc moins efficace.

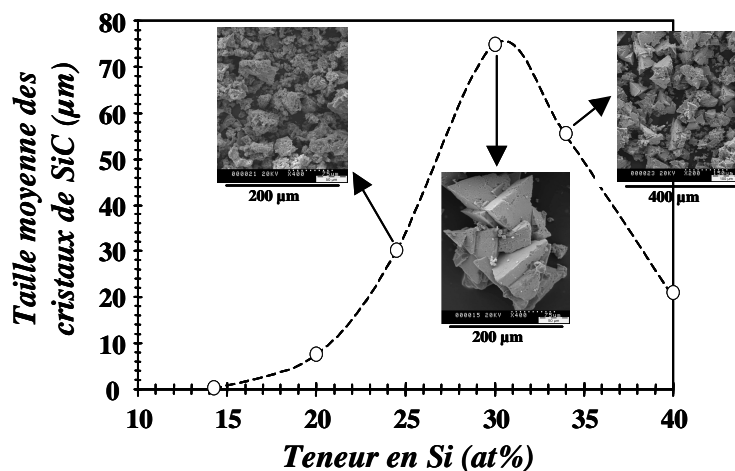


Figure II-12 : Effet de la teneur en silicium du liquide Al-Si sur la dimension des cristaux de SiC lors de la croissance isotherme spontanée à 1100°C pendant 48h.

L'effet global est de décaler les meilleures conditions de croissance de 10 at% vers les compositions riches en Si afin de s'éloigner de la ligne monovariante d'équilibre $\text{L} + \text{SiC} \leftrightarrow \text{L} + \text{Al}_4\text{C}_3$.

Il semble donc qu'en cristallisation spontanée, la solubilité du C dans le liquide joue un rôle secondaire. Pour tester cette hypothèse, nous avons ajouté jusqu'à 15 at% de Ni dans un alliage $\text{Al}_{70}\text{Si}_{30}$ afin d'augmenter cette solubilité et nous avons suivi l'évolution de la taille des cristaux. Nous avons alors remarqué que cette taille diminuait de manière régulière avec la teneur en Ni. Cela confirme bien que la solubilité du C dans le liquide n'est pas le paramètre le plus important pour obtenir des cristaux de grande dimension. L'ajout de Ni doit sans doute affecter le système en modifiant l'écart à l'équilibre $\text{L} + \text{SiC} \leftrightarrow \text{L} + \text{Al}_4\text{C}_3$.

La teneur en Si du liquide peut également affecter la morphologie de surface des couches épitaxiales. Un exemple est donné en figure II-13 sur des couches élaborées par VLS dans l'Al-Si. On remarque que la surface est généralement fortement step-bunchée sauf dans le cas de 15 at% où de larges terrasses non connectées entre elles se forment. La surface la plus rugueuse est

obtenue à 20 at% Si, sans doute du fait de la forte épaisseur de la couche (à relier à la plus grande vitesse de croissance pour cette composition). Par DIP, la tendance est assez similaire même si les morphologies sont en moyenne moins homogènes sur l'ensemble de l'échantillon.

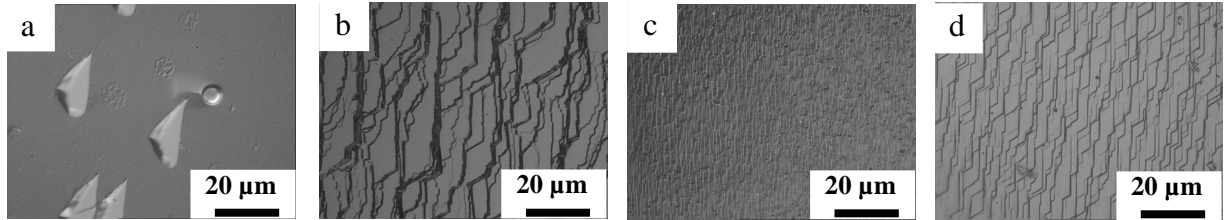


Figure II-13 : Evolution de la morphologie de surface de couches homoépitaxiales de 4H-SiC obtenues par VLS à 1100°C dans des bains Al-Si de composition : a) 15 at%, b) 20 at%, c) 30 at% et d) 40 at% Si.

Effet de la température

La température a un effet non négligeable sur la solubilité d'un élément dans un liquide. Le carbone n'échappe pas à cette tendance comme le montre la figure II-14 dans le cas d'Al et de Si fondu. Ce graphe permet également de visualiser la différence de solubilité du C entre l'Al et le Si, de l'ordre d'un facteur 100 pour une température fixée. Expérimentalement, nous avons observé une augmentation sensible de V_c avec la température (figure II-15). Cette courbe a été représentée en semi-log et $1/T$ afin de calculer éventuellement une énergie d'activation selon une loi d'Arrhénius. On peut identifier deux parties distinctes : en dessous de 1200°C, V_c augmente de manière sensible avec la température alors qu'à 1200°C et plus, V_c semble stagner. Malgré ces tendances, il serait hasardeux de calculer des énergies d'activation car la courbe manque de

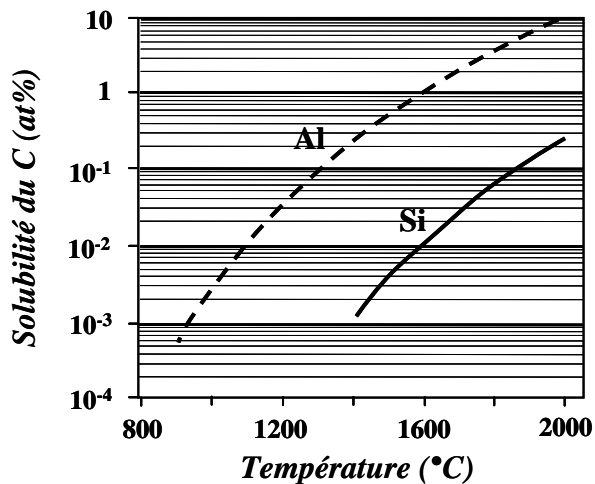


Figure II-14 : Evolution de la solubilité du carbone en fonction de la température dans l'Al et le Si liquide [Ode87].

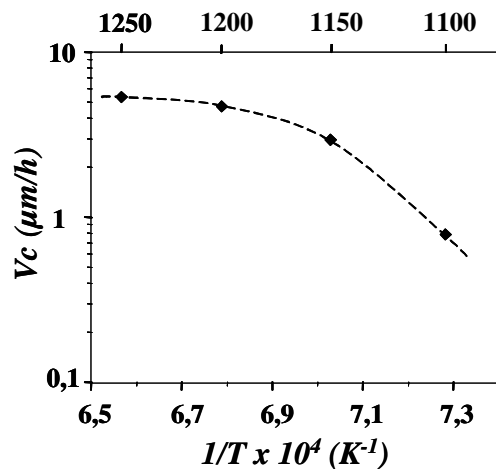


Figure II-15 : Evolution de V_c en fonction de la température dans un bain $Al_{70}Si_{30}$. Résultats obtenus par VLS.

points (des croissances faites à plus basse température n'ont pas permis de mesurer les épaisseurs des couches, sans doute trop fines pour être détectées). De plus l'identification des mécanismes thermiquement activés mis en jeu est difficile. En effet, à la solubilité du C s'ajoute le transport de cet élément dans le liquide qui peut se faire soit par diffusion soit par convection. Nous verrons plus loin que les cinétiques de décomposition du propane et de dissolution du C dans le liquide ne sont pas limitantes.

En cristallisation isotherme, la température influence encore plus sensiblement la taille des cristaux récoltés (figure II-16). Comme en figure II-11, on obtient une courbe en cloche dont le maximum dépend de la composition mais cette fois pour différentes températures. Les coordonnées composition-température du maximum de ces courbes semble suivre la ligne monovariante d'équilibre $L+SiC \leftrightarrow L+Al_4C_3$ (figure II-17). Cela recoupe les observations faites dans le paragraphe précédent identifiant l'écart à cet équilibre comme étant le facteur prépondérant pour la taille des cristaux. On notera cependant qu'il existe des conditions optimales pour la croissance spontanée isotherme de SiC : 1100°C et 30at% Si.

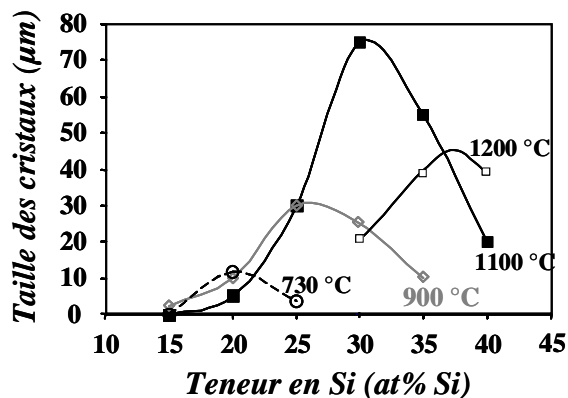


Figure II-16 : Evolution de la taille des cristaux en isotherme en fonction de la composition du liquide Al-Si et de la température.

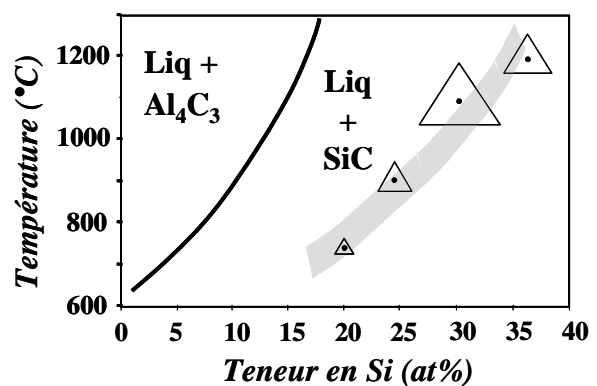


Figure II-17 : Evolution du maximum des pics de la figure II-15 comparativement à la ligne monovariante d'équilibre $L+SiC \leftrightarrow L+Al_4C_3$. La taille des triangles représente la taille des cristaux obtenus.

Cas des alliages à très faible solubilité du C

Les vitesses de croissance obtenues avec les alliages Al-Si sont de l'ordre de quelques $\mu\text{m/h}$. En utilisant des alliages à base de Ge ou Sn, éléments dans lesquels le carbone a une solubilité extrêmement faible par rapport à l'Al, nous nous attendons à avoir des vitesses très faibles voire aucune croissance de SiC. Les résultats expérimentaux obtenus en DIP dans des alliages Ge-Si confirment ce point puisque très peu voire aucun dépôt n'a pu être mis en évidence pour une

température de 1250°C. Cependant, par VLS, de tels alliages (à base de Ge ou Sn) donnent bien lieu à une croissance de SiC (figure II-18) avec des vitesses aussi élevées que 1-2 $\mu\text{m/h}$. Encore plus surprenant est le fait que ces couches sont presque toujours du polytype 3C malgré l'emploi de substrats 4H-SiC(0001), désorientés de 8° ou non. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre suivant.

Ce dernier résultat confirme la tendance qui se dégageait déjà des résultats précédents: la solubilité du carbone n'est pas forcément le paramètre principal influençant la vitesse de croissance. La technique de croissance utilisée à un effet plus déterminant. Il semble plus facile de dissoudre du C à partir d'une phase gazeuse carbonée (VLS) que d'une source solide (DIP). De plus, dans le cas du Ge et du Sn, nous pouvons supposer que la vitesse de transport du C dans le liquide est supérieure à celle des bains Al-Si, ce qui pourrait compenser le plus faible flux de carbone dissous et donner lieu à des vitesses de croissance identiques. Pour imaginer, on peut comparer l'Al-Si à une autoroute à 4 voies engorgée et les bains Ge-Si et Sn-Si à des routes nationales où le trafic est fluide.

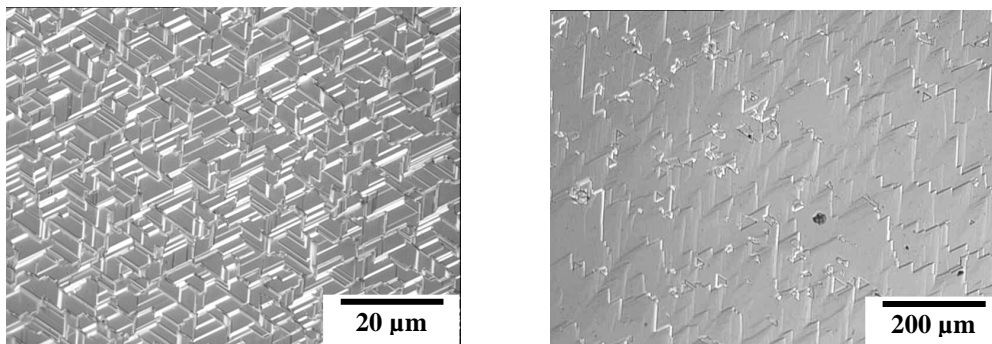


Figure II-18 : morphologie de surface de couches de SiC épitaxiées par VLS à 1300°C a) sur substrat 4H-SiC désorienté de 8° dans un bain $\text{Ge}_{75}\text{Si}_{25}$ et b) sur substrat 6H-SiC non désorienté et dans un bain $\text{Sn}_{80}\text{Si}_{20}$.

II-3.4 Le mouillage

Le mouillage de la phase liquide, à la fois sur le germe et sur le creuset de graphite, est un paramètre important à prendre également en considération. Le phénomène de mouillage est très complexe et fait actuellement l'objet de nombreuses recherches. On pourra lire la réf [Eus99] pour plus de détails sur le mouillage et la réf [Jac03] pour les cas qui nous intéressent (liquide sur SiC et/ou C). De manière simplifiée, nous pouvons dire que le mouillage est caractérisé par l'angle de contact θ à la ligne triple entre les trois phases : liquide, solide et vapeur (figure II-19).

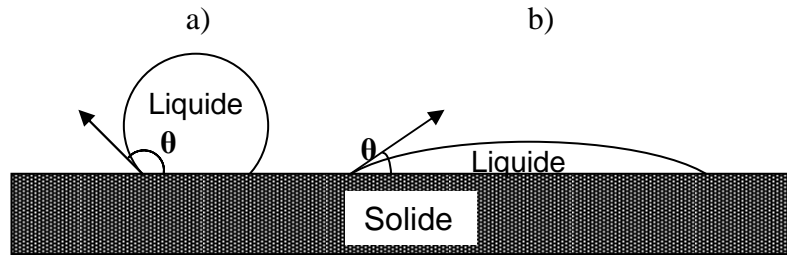


Figure II-19 : Illustration du mouillage d'un liquide sur une surface idéale. a) liquide non mouillant; b) liquide mouillant.

Si $\theta > 90^\circ$, le liquide est dit non mouillant sur le solide considéré et il se rétractera pour former une bille. Inversement, Si $\theta < 90^\circ$, le liquide est dit mouillant et aura tendance à former une lentille. Dans les deux cas, θ peut évoluer (généralement diminuer) avec le temps soit parce que sa valeur initiale n'est pas celle d'équilibre avec le solide (cinétique lente) soit parce que cet équilibre est modifié par la formation d'une phase intermédiaire de réaction entre le liquide et le solide (mouillage réactif). Notons que si θ est très faible, le liquide peut complètement s'étaler jusqu'à former un film mince sur la surface mouillée. Expérimentalement, nous avons été confronté aux trois types de mouillage : $\theta > 90^\circ$, $\theta < 90^\circ$ et $\theta \ll 90^\circ$.

$\theta > 90^\circ$

Parmi les métaux sélectionnés dans cette étude, on remarque que ceux donnant un angle de mouillage $> 90^\circ$ sur graphite et SiC sont également ceux dissolvant le moins le carbone. C'est le cas de Cu, Sn et Ge. En revanche, l'ajout de Si au liquide permet à chaque fois de diminuer nettement l'angle de mouillage et de passer en dessous de 90° . Dans tous les cas, on retrouve une couche interfaciale de SiC entre le liquide et le graphite, signe d'un mouillage réactif. Ce comportement mouillant est assez favorable pour notre étude puisque nous allions systématiquement le métal au Si pour faire croître SiC. Expérimentalement, ces systèmes mét-Si ont effectivement montré des comportements mouillant similaires à l'Al-Si lors d'expériences de DIP ou de VLS.

En revanche, dans le cas de la croissance isotherme spontanée, les essais réalisés avec des alliages Cu-Si et Sn-Si ont montré un rejet de la phase solide graphite typique d'un comportement non mouillant du liquide. Ces résultats semblent contredire la littérature ainsi que les observations faites en DIP et VLS sauf si l'on tient compte du facteur cinétique et de certaines particularités de ces systèmes chimiques. En effet, dans le cas de Sn-Si, le premier liquide qui se forme (à 232°C) lors de la montée en température est très riche en Sn ($>99\%$). et il se comporte

comme du Sn pur au contact de graphite avec un angle de mouillage $>90^\circ$. Le graphite est donc rejeté lors des premiers instants de l'expérience avant même d'avoir atteint la température palier. Avec Cu-Si, le premier liquide qui se forme (à 802°C) contient 30 at% Si et devrait donc avoir un comportement mouillant vis-à-vis du graphite. Cependant, à ces basses températures, la cinétique de mouillage via la formation interfaciale de SiC est trop lente et le liquide rejette le graphite avant même d'avoir réagi.

En ajoutant 10 at% d'Al à ces deux alliages, nous avons pu éviter le démouillage initial. Des observations en coupe ont montré la présence de SiC dans le bain (en amas et peu facetté) mais aussi et surtout d'Al₄C₃. Il semble que les premiers liquides qui apparaissent lors de la montée en température, avec les alliages ternaires Al-Cu-Si et Al-Sn-Si, soient trop riches en Al et donc propices à la formation du carbure d'Al au détriment de SiC. En revanche, cette formation d'Al₄C₃ à la surface du graphite a un effet bénéfique sur le mouillage du liquide.

$$\theta < 90^\circ$$

Bien que de réactivité différente vis-à-vis de C ou SiC, les alliages Al-Si, Ge-Si et Sn-Si se comportent expérimentalement de manière assez similaire lors du mouillage sur le graphite. Par exemple, en configuration VLS, les trois alliages ne s'étalent pas spontanément dans le creuset pour atteindre leur angle d'équilibre. Si on laisse le système évoluer de lui-même cela peut prendre plusieurs minutes ou dizaines de minutes avant de se produire. Ces observations sont confirmées par les études cinétiques de mouillage dans le cas bien connu de l'Al-Si sur graphite ou SiC [Fer95]. Ce retard au mouillage naturel et homogène sur le creuset avant de commencer la croissance n'est pas acceptable pour deux raisons principales : 1) le germe n'est pas totalement inerte vis-à-vis du liquide et il se dissout d'autant plus que le délai est important; 2) ce retard peut varier sensiblement d'une expérience à l'autre.

Les nombreux essais visant à accélérer la cinétique de mouillage du liquide avant croissance nous ont conduit à deux solutions. La première consiste à intercaler une étape de dépôt d'une couche mince de quelques μm de Si (par CVD à partir de SiH₄) sur l'ensemble germe + creuset, sans les éléments d'alliage. Après introduction de ces éléments et chauffage, ce film de Si va se dissoudre progressivement au fur et à mesure de l'avancée du liquide, accélérant ainsi la cinétique d'étalement. Il est important de préciser que, pendant cette étape de dépôt de Si, un anneau de graphite servant de cache est placé au sommet du creuset afin d'éviter le dépôt de Si

sur cette partie. L'objectif est donc de confiner le liquide dans le creuset lors de la croissance en limitant les pertes latérales par mouillage (figure II-20).

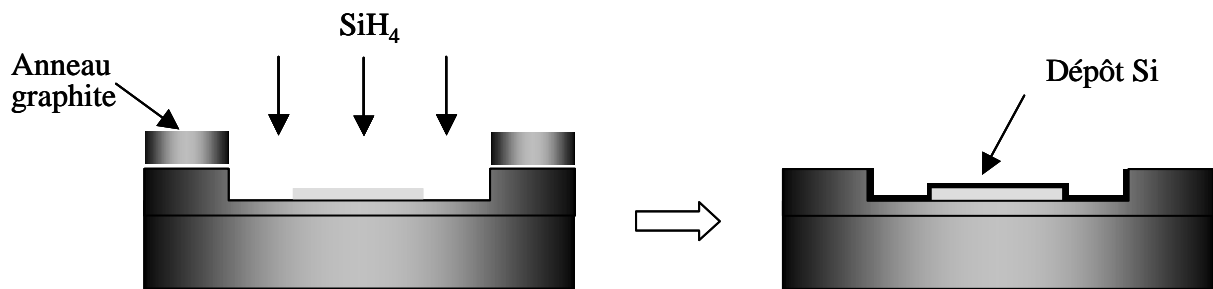


Figure II-20 : Obtention d'un dépôt de Si sur l'intérieur du creuset par masquage de la partie supérieure.

La seconde solution nécessite l'utilisation du manchon en graphite, le même servant à éliminer l'oxyde (voir § II-3.2 concernant les oxydes), pour forcer mécaniquement le liquide à s'étaler. En pratique, on plonge le manchon dans le liquide puis on le déplace latéralement vers les parois non encore mouillées. On le retire ensuite lentement pour emporter les particules d'oxyde agglomérées. Cet étalement forcé a pour avantage d'éviter le blocage des bords du liquide par l'oxyde natif que le dépôt de Si ne suffisait pas à empêcher. Les deux solutions proposées ci-dessus ont donné entière satisfaction et font désormais partie de la procédure standard de croissance par DIP ou VLS.

Malgré ces améliorations techniques, nous avons quelquefois observé de larges zones de forme aléatoire et apparemment sans croissance, notamment quand la température était inférieure ou égale à 1000°C. Dans ce cas, la cinétique de mouillage est lente et les astuces décrites ci-dessus ne suffisent plus. Cet effet est plus marqué pour la DIP que pour la VLS car, dans ce dernier cas, la gravité permet de forcer légèrement l'étalement.

$$\theta \ll 90^\circ$$

Les alliages à base de Ni, Fe ou Co ont des angles de mouillage assez faibles ($>20^\circ$) sur graphite ou SiC [Nik92, Kal95, Pan97]. Si de telles valeurs semblent en théorie assez favorables, l'expérience montre qu'un trop bon mouillage est néfaste à la stabilité du liquide dans le creuset en configuration VLS. En effet, le liquide aura tendance à s'étaler sur la partie supérieure du creuset voire à déborder, créant ainsi une perte importante au-dessus du germe. Par exemple, les croissances réalisées avec ces trois métaux n'ont jamais excédé 15 min et parfois ont même été limitées à moins de 5 min seulement. L'utilisation de creusets en BN ou en alumine n'ont pas

permis de limiter le débordement du liquide. De ce fait, les éléments Ni, Fe et Co ont été peu étudiés malgré des résultats intéressants en terme de vitesse de croissance (estimée à $\sim 30 \mu\text{m/h}$ avec Fe-Si).

Avec les alliages à base d'Al, Ge et Sn, nous observons généralement un étalement limité du liquide sur le sommet du creuset lors de croissances par VLS. Cependant, dans certains cas, nous avons également remarqué des pertes de liquide par mouillage et débordement, principalement quand des creusets en graphite étaient utilisés une seconde fois mais aussi dans le cas de forts débits de propane. Nous pensons que le SiC se formant sur le creuset en périphérie de liquide lors de la croissance doit provoquer un étalement de ce liquide car celui-ci mouille mieux SiC que le graphite. La solution, quelque peu coûteuse, est donc de toujours travailler avec des creusets neufs en graphite.

Zones de non-mouillage

Certains défauts circulaires sont régulièrement observés sur les couches élaborées par VLS ou DIP (figure II-21). Quand on examine de plus près l'intérieur de ces cercles, on remarque que la surface est à plus basse altitude et bien plus lisse qu' autour. Il semble donc que ces cercles soient des zones d'absence ou de retard à la croissance où l'alliage n'a pas mouillé la surface lors de la fusion. L'observation de ces défauts pour tous les alliages étudiés, sans exception, suggère que l'angle de mouillage à l'équilibre sur SiC (qui est différent pour tous ces alliages) ne joue pas de rôle prépondérant dans leur apparition. Tout semble se passer comme si des bulles de gaz (Ar), restées emprisonnées à l'interface liquide-solide, bloquent localement la croissance. Dans certains cas, quand la bulle est très petite ($< 10 \mu\text{m}$ de diamètre) et la couche suffisamment épaisse, il peut arriver que celle-ci soit complètement recouverte par la couche par croissance latérale, la bulle reste alors enfermée dans la phase solide (figure II-21c).

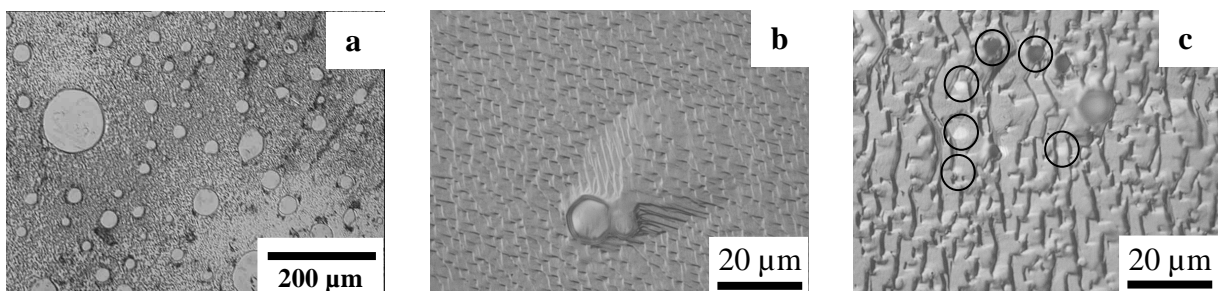


Figure II-21 : Zones de non mouillage sur des couches élaborées par VLS a) dans le Fe-Si, b) et c) dans l'Al-Si. Les cercles noirs en c) indiquent les zones de non-mouillage recouvertes par la croissance.

Ces zones de non-mouillage sont presque toujours présentes de manière isolée, quelles que soient les précautions prises lors de la fusion de l'alliage. En revanche, l'étape de dépôt d'une couche de Si, mise au point pour accélérer le mouillage du liquide, a également pour effet de réduire sensiblement la densité de ces défauts. Ceux qui restent se situent préférentiellement en bord d'échantillon.

II-4 Comparatif des techniques de croissance

Bien qu'ayant étudié trois techniques différentes de croissance de SiC en phase liquide, je développerai uniquement ici la comparaison DIP-VLS, seules méthodes permettant l'obtention de couches minces épitaxiales. La cristallisation spontanée ne génère que des cristaux isolés ou agglomérés.

II-4.1 Les différences

Les différences entre les techniques DIP et VLS résident dans le moteur même de la croissance : l'origine de la sursaturation en carbone au niveau du germe. Le gradient d'activité du carbone dans le liquide provient soit du gradient thermique en DIP soit de l'apport par une phase gazeuse en VLS. A ces différences d'ordre fondamental s'ajoutent des distinctions plus techniques qui peuvent ouvrir de nouvelles perspectives, comme la croissance sélective, à la VLS.

Le gradient thermique

Cas du DIP. Le gradient thermique (ΔT) est à la base de la croissance par DIP. C'est lui qui régule la vitesse de dépôt en provoquant un gradient de concentration en carbone ($\Delta[C]$) dans le bain et dirigé dans le même sens (voir figure II-5). Il est donc très important de connaître la valeur de ΔT en mesurant les températures source et germe ainsi que la distance les séparant. Expérimentalement, nous avons aisément pu mesurer la température source en nous calibrant sur la fusion d'éléments purs comme Ge ($T_f = 937^\circ\text{C}$) ou Cu ($T_f = 1083^\circ\text{C}$) placés en fond de creuset.

En revanche, il nous a été difficile de déterminer précisément la température du germe une fois celui-ci trempé dans le liquide. En visant avec le pyromètre sur le porte-échantillon en graphite, le plus près possible du germe, nous étions gênés par le rayonnement émanant du creuset. En s'éloignant un peu du germe, la valeur de température chutait très rapidement et ne correspondait donc pas à celle du germe. Ne pouvant connaître la valeur exacte de ΔT , nous avons travaillé en utilisant toujours la même quantité d'alliage (~ 1 g) et en repérant de manière précise la position

du germe dans le liquide afin de conserver toujours le même ΔT . Nous pouvons donc faire varier ΔT qualitativement en jouant sur la hauteur de liquide (quantité d'alliage) ou la position (profondeur de trempage) du germe dans le liquide. Cependant, en l'absence de valeurs précises de ce gradient thermique, il est difficile d'en déduire des tendances claires sur la croissance. Cet aspect n'a donc pas été approfondi en DIP.

Nous avons cependant essayé de visualiser l'effet de ΔT sur la croissance en réalisant une expérience "spéciale" dans laquelle l'échantillon était collé à un porte-échantillon de diamètre inférieur (figure II-22). De ce fait, l'évacuation de la chaleur par conduction en phase solide est plus efficace au centre que sur les bords, créant ainsi une différence de température au sein même du germe. Nous avons constaté que la croissance s'effectuait uniquement au centre du germe selon un cercle de diamètre identique à celui du porte-échantillon. En périphérie, la surface présente des figures d'attaque signifiant que le germe a été localement dissout. Les deux zones sont séparées par une bande où le germe n'a apparemment pas subi de modification. Il est clair que le germe était plus froid (donc que ΔT était plus important) au centre qu'au bord. On peut même supposer que ΔT était proche de zéro en périphérie au vu de la dissolution. Cela signifie que le gradient thermique est principalement (si ce n'est uniquement) provoqué par l'évacuation de la chaleur en phase solide à travers le porte-échantillon. La qualité du collage du germe est donc très importante car elle va conditionner non seulement la tenue mécanique mais aussi l'homogénéité et la reproductibilité du dépôt via la conduction de la chaleur.

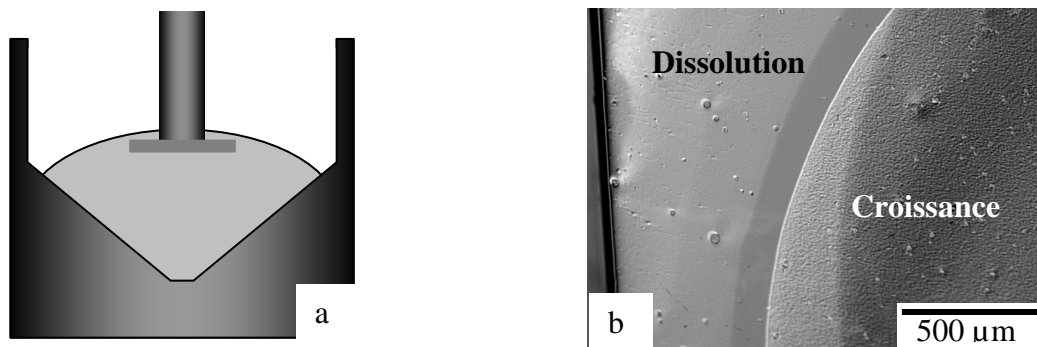


Figure II-22: Illustration de l'importance de l'évacuation de chaleur via le porte échantillon en DIP. a) schéma de la configuration utilisée. b) morphologie obtenue après croissance à 1100°C dans un bain Al-Si : la zone de croissance a exactement le même diamètre que le porte échantillon.

Cas de la VLS. La croissance par VLS fonctionne différemment car le germe est cette fois placé dans la partie la plus chaude du liquide. La surface de ce liquide étant en contact permanent avec le gaz vecteur Ar, nous pouvons supposer qu'elle est au mieux de température égale à celle de

l'interface liquide-solide mais sans doute plus froide. En d'autres termes, le gradient thermique en VLS doit être inversé par rapport au DIP. Ce point assez remarquable signifie que la croissance sur le germe se fait **malgré** le gradient thermique et non plus grâce à lui. La dissolution du carbone apporté par la décomposition du propane en surface de liquide est suffisamment abondante et rapide pour créer un gradient de concentration en carbone dans le bain provoquant la **migration forcée** de ce carbone de la partie froide vers la partie chaude.

Nous avons fait varier la hauteur de liquide au-dessus du germe en utilisant des creusets de profondeur différente et des quantités d'alliage correspondantes pour que le liquide affleure aux bords de creuset. En augmentant cette hauteur de 2 à 4 mm nous observons une diminution d'un facteur 4 de V_c (voir figure II-24). Cette chute de V_c avec la hauteur de liquide peut s'expliquer à la fois par l'augmentation du chemin de diffusion du carbone et par l'accroissement de l'écart de température entre les interfaces liquide-gaz et liquide-solide. A cela doivent s'ajouter des effets de convection dans le liquide qui compliquent encore l'interprétation des résultats.

La présence du germe immergé dans le liquide avant croissance procure certains avantages mais présente aussi quelques inconvénients. Les avantages concernent le mouillage du liquide sur le germe car celui-ci bénéficie d'un temps de contact plus long qu'en LPE avant croissance (lors de la montée en température et de l'étape d'élimination de l'oxyde de surface). De plus, ce mouillage est accéléré par l'étalement du liquide sous l'effet de la gravité alors qu'en DIP le liquide est sous le germe.

Cependant, ce contact prolongé avant croissance peut poser certains problèmes, notamment de dissolution du germe. Nous avons observé que pour des températures ne dépassant pas 1150°C, cette dissolution n'affectait pas significativement la morphologie de surface. En revanche, au-delà de cette température la dissolution devient très rapide au niveau des défauts structuraux du substrat (micropipe, dislocations...), ce qui creuse localement le germe en laissant des motifs à symétrie hexagonale (figure II-23). Cette dissolution s'opère en 2-3 minutes et il est assez difficile de réduire ce temps de contact du germe avec le liquide à haute température. En revanche, on peut contourner le problème en commençant la croissance à plus basse température (1100°C) où la dissolution est faible et en augmentant ensuite la température jusqu'à 1200°C sous débit de propane, de manière à faire croître SiC au lieu de le dissoudre pendant la transition en température.

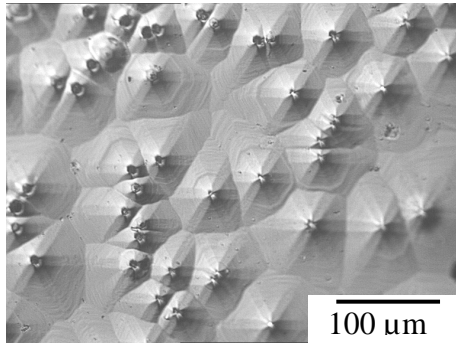


Figure II-23 : Morphologie de surface après croissance par VLS dans un alliage Al-Si à 1200°C. Le centre des motifs est en creux par rapport au reste de la surface.

La source de carbone

Une autre différence majeure entre la DIP et la VLS provient de la source en carbone utilisée. Dans le premier cas, elle est constituée de graphite, c'est-à-dire de carbone à l'état solide. Dans le second cas, la source provient de la décomposition d'un alcane. Cette différence d'état du carbone va influencer sur la croissance en modifiant principalement la cinétique de dissolution de cette source dans le liquide. En effet, la dissolution d'un atome de carbone à partir de graphite nécessite de rompre toutes les liaisons C-C (sp^2 en majorité) qui le retiennent au solide. Cela est énergétiquement moins favorable que de dissoudre des atomes isolés de carbone (ou des espèces radicalaires hydrogénées CH_x) issus de la décomposition d'un alcane.

Dans les cas des alliages Al-Si, l'expérience montre qu'à température identique la vitesse de croissance est du même ordre de grandeur pour les deux techniques, suggérant que la nature de la source en carbone n'a pas d'effet significatif. En revanche, en utilisant des bains Ge-Si, des résultats très différents ont été obtenus. A 1200°C, la croissance par DIP ne donne qu'un très faible dépôt, peu homogène, alors que par VLS le dépôt est nettement plus important (V_c de l'ordre de 1 à 2 $\mu\text{m/h}$) et plus homogène. Il semble donc que le bénéfice (en terme de vitesse de croissance) apporté par l'utilisation d'une source gazeuse ne soit visible que quand le liquide possède peu d'affinités avec le carbone (cas de Ge-Si). Dans ce cas, l'abaissement de la barrière énergétique pour dissoudre du C à partir d'un gaz décomposé au lieu d'un solide devient significatif et la différence est mesurable en épaisseur de couche. Rétroactivement, on peut supposer que la similitude des résultats obtenus avec les bains Al-Si par DIP et VLS provient de la forte affinité en carbone des alliages à base d'Al qui peuvent dissoudre aussi aisément et rapidement une source solide qu'une source gazeuse.

L'emploi d'une source gazeuse a pour autre avantage de pouvoir maîtriser et réguler directement la vitesse de croissance en modifiant la sursaturation en carbone dans le bain par un simple débit

de gaz et non par un gradient thermique (figure II-24). L'évolution de V_c en fonction de la pression partielle de propane est linéaire pour les deux hauteurs de liquide étudiées. Cette linéarité indique que c'est principalement l'apport en espèces gazeuses carbonées qui limite la croissance. Nous pouvons dire que la VLS s'apparente à un mélange d'EPV et de croissance en phase liquide en alliant la flexibilité du premier à l'abaissement de la température du second. De plus, le fait de ne pas avoir observé de palier en V_c à forte pression partielle de propane suggère que des vitesses de croissance supérieures à $11 \mu\text{m/h}$ peuvent encore être atteintes. L'obtention de couches très épaisses sera alors limitée par la durée de l'expérience qui dépasse rarement 1h en raison des pertes en liquide principalement par mouillage. Cependant, quand on relie vitesse de croissance et température, on s'aperçoit que de telles vitesses de croissance sont remarquables comparativement à l'EPV pour laquelle ces valeurs sont généralement obtenues au-dessus de 1500°C .

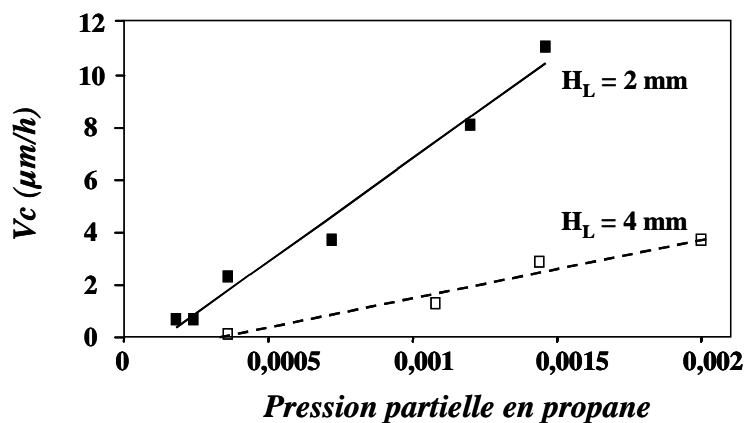


Figure II-24 : Evolution de la vitesse de croissance de SiC à 1100°C en fonction de la pression partielle en propane dans le réacteur pour deux hauteurs de liquide $\text{Al}_{70}\text{Si}_{30}$ différentes.

Elimination du liquide

Presque toutes les croissances faites en DIP ont montré la présence de points noirs en surface des couches (figures II-25). Par analyse micro-Raman, nous avons identifié la nature de ces défauts comme étant du SiC mais de polytype cubique. Ils ne semblent pas affecter la morphologie de surface autour d'eux comme s'ils se formaient après la croissance, par exemple lors du refroidissement. En effet, lorsque le germe est retiré du bain, une petite quantité de liquide reste toujours au contact de celui-ci. Ce liquide étant déjà saturé en carbone à la température de croissance, il se sursature lors du refroidissement, impliquant une croissance non contrôlée de SiC sous forme de whiskers. Dans certains cas, où l'alliage ne recouvrait pas totalement le germe lors du refroidissement, ces whiskers n'étaient pas observés sur les parties à nu, confirmant ainsi cette hypothèse.

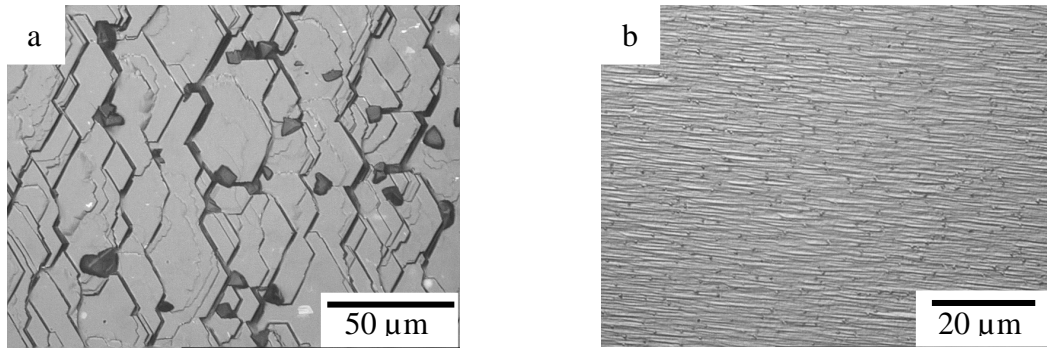


Figure II-25 : Défauts noirs en surface de couches élaborées par DIP : a) de grosse dimension pour les surfaces facettées et b) de petite dimension pour les surfaces moins rugueuses.

Les whiskers n'apparaissent pas de manière aléatoire sur la surface, comme le montre la figure II-25. En effet, sur des surfaces fortement step-bunchées, les whiskers apparaissent au bord des marches et sont de taille importante. Inversement, pour des morphologies plus lisses, les whiskers sont plus nombreux, mais de petite taille. Ces micro-cristaux se forment donc sur les sites de nucléation préférentielle que sont les bords de marche. Une surface peu rugueuse permet seulement de limiter la formation de whiskers de grosse dimension mais pas d'éviter leur apparition.

Il est évident que de tels défauts de surface sont à éviter pour des applications en micro-électronique. Cependant, ni le nettoyage du germe dans du méthanol sous ultrasons, ni les divers traitements acides n'ont permis de détacher ou d'éliminer ces whiskers. La seule solution pour résoudre ce problème serait d'éliminer l'alliage présent sur le germe avant le refroidissement, par aspiration par exemple. Mais, la mise en application de cette opération semble difficilement réalisable en DIP.

Ces whiskers sont également apparus à la surface des premières couches élaborées par VLS puisque le liquide saturé en carbone n'était pas éliminé au refroidissement. En revanche, à la différence du DIP, la surface du liquide en VLS est libre afin de l'alimenter en gaz. Nous avons donc mis en place un système d'aspiration de l'alliage en approchant à la surface du liquide un tube relié à une pompe péristaltique. Je voudrais remercier ici Mr R. Madar qui nous a suggéré cette idée au cours d'une discussion. Pour des raisons de tenue mécanique et thermique et de facilité de mise en oeuvre, nous avons choisi d'employer un tube en acier inoxydable. Un tube fileté en graphite placé à l'extrémité du tube inox permet de plonger ce dernier dans le liquide sans mettre en contact direct l'acier avec le liquide. Nous avons pris soin de fixer le germe sur le

suscepteur avec de la colle graphite afin d'éviter d'aspirer celui-ci en même temps que le liquide. Cela a également pour avantage d'assurer que le germe reste sous le bain et ne vienne pas surnager lors de la fusion de l'alliage.

Les premiers essais d'aspiration de l'alliage ont permis d'éliminer la quasi-totalité du liquide avant refroidissement. Bien que quelques gouttelettes restent toujours en surface, nous n'avons plus observé de whiskers sur les couches, même dans les zones recouvertes par des résidus de liquide (après attaque acide). Il semblerait que leur apparition dépende fortement de la quantité totale de carbone dissout dans le liquide : plus la quantité de liquide restant avant refroidissement est faible, plus la probabilité de précipiter SiC en surface est réduite. Donc, même si l'aspiration ne permet pas d'éviter l'étape d'attaque acide pour éliminer l'alliage résiduel, elle a l'énorme avantage d'empêcher la formation des whiskers néfaste à l'utilisation ultérieure des couches.

Il est important de préciser que l'aspiration du liquide ne permet pas de résoudre les problèmes rencontrés lors de l'utilisation d'alliages formant des siliciures au refroidissement (Ni, Cu, Fe, voir § II-3.2). En effet, même sous forme de gouttelettes résiduelles après aspiration, de tels alliages entraînent la cassure locale du germe (figure II-26). Cela ne se produit pas avec des alliages à base d'Al, de Co, de Ge et de Sn.

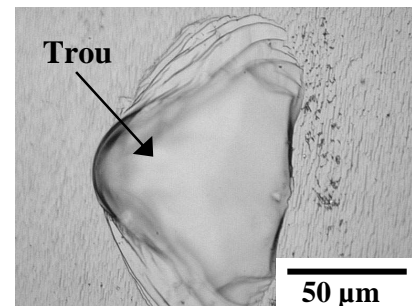


Figure II-26 : Cassure locale du germe sous une gouttelette de Ni-Si après croissance en VLS à 1200°C et aspiration du liquide.

Croissance sélective

Dans la plupart des composants électroniques, il est nécessaire de doper localement le matériau semi-conducteur. Dans le cas de SiC, les techniques de diffusion des dopants ne sont pas applicables car les coefficients de diffusion sont trop faibles. L'implantation ionique, utilisée par défaut, pose de sérieux problèmes de recuits post-implantation, notamment pour l'Al qui nécessite des températures aussi élevées que 1700°C. Faire croître sélectivement du matériau SiC dopé p+ in situ serait donc une solution à la fois élégante et intéressante. La croissance sélective par EPV en utilisant des masques inertes fonctionne très bien pour épitaxier des matériaux comme Si [Gou93] ou GaN [Mar98] mais elle devient plus difficile à mettre en œuvre pour SiC. La principale difficulté tient à la combinaison des hautes températures de croissance et de la réactivité de la phase gazeuse, conditions qui restreignent considérablement le choix des

matériaux pour le masque. Le seul résultat vraiment prometteur a été obtenu avec TaC comme masque [Li04] mais la combinaison de la croissance sélective avec le dopage p n'a pas encore été étudiée.

La réactivité du masque est encore plus problématique lors de la croissance à partir d'une phase liquide en raison de la forte réactivité de ces bains. Dmitriev a proposé d'utiliser un masque de graphite lors de la croissance de SiC par DIP dans un bain AlGaSi [Dmi92]. Cependant, la sélectivité d'un tel matériau n'est pas évidente car du SiC semble aussi se former sur le graphite. L'utilisation de mécanismes VLS peut permettre de contourner ces problèmes en évitant l'emploi de masque. En effet, si nous étions capable de positionner librement des gouttes de liquide à base de Si et de dimension contrôlée, sous le flux de propane SiC ne pourrait croître qu'aux endroits où se situe le liquide.

Afin de tester cette idée, nous avons déposé une bicouche Si(0,5-1 μm)/Al(1-2 μm) sur un substrat 4H-SiC, le Si par CVD au LMI et l'Al par pulvérisation au CNM de Barcelone. Des motifs constitués de ces empilements Si/Al sont réalisés par photolithographie suivie d'attaques chimiques (figure II-27a). Les échantillons sont ensuite chauffés à 1000°C afin de faire fondre les empilements et du propane est envoyé dans le réacteur pour initier la croissance de SiC par VLS. Après des temps de croissance allant de 5 à 10 min, les échantillons sont refroidis, observés au microscope et finalement attaqués chimiquement pour éliminer l'alliage résiduel en surface.

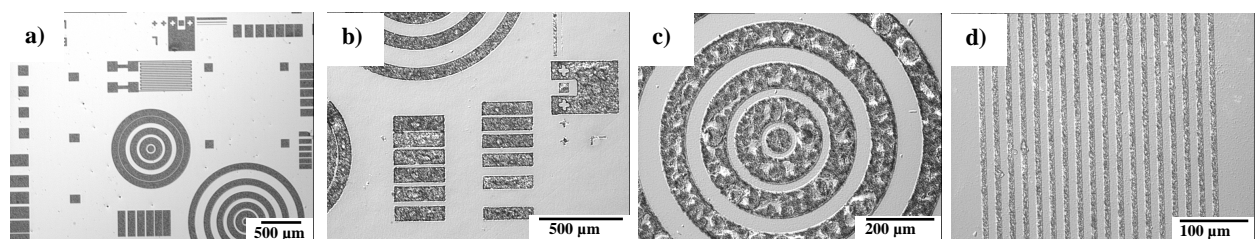


Figure II-27 : a) Vue générale des motifs constitués d'empilements Al-Si; b), c) et d) après croissance VLS et attaque chimique pour éliminer l'alliage résiduel.

Dans les meilleures conditions (notamment en introduisant le propane lors de la fusion de l'alliage vers 600°C), nous avons obtenu un dépôt, assez rugueux (step bunching) et plus ou moins homogène, recouvrant tous les motifs, même ceux ayant des arêtes à 90° (figure II-27b-d). On remarque souvent des formes circulaires dans le dépôt qui sont la trace de la formation de gouttes de liquide en cours de croissance. Des analyses micro-Raman montrent que le matériau

ainsi déposé est bien du polytype 4H, fortement dopé Al comme dans le cas des couches obtenues par VLS "standard". En dehors des motifs, du carbone sous forme graphite est détecté mais pas de SiC (si ce n'est la réponse du substrat). Ce graphite peut être éliminé sélectivement par oxydation à basse température (500-600°C) sous air. Ces premiers résultats, même s'ils ne sont pas encore complètement aboutis, démontrent les potentialités de la VLS pour la croissance sélective de SiC.

Profitant de notre expérience de la croissance de SiC dans des alliages ne contenant pas de dopants de type p, nous nous sommes intéressés à la croissance sélective non intentionnellement dopée en utilisant un alliage Ge-Si. Nous avons employé la même recette en fabricant des motifs Si(1 µm)/Ge(2.7 µm) identiques. L'empilement initial a été déposé par MBE à l'Institut für Festkörperelektronik d'Ilmenau (J. Pezoldt) et la gravure réalisée au CNM de Barcelone. La température de dépôt a été fixée à 1220°C, valeur suffisante pour fondre un alliage Si₃₀Ge₇₀. Des résultats remarquables en terme d'homogénéité de croissance sont obtenus en introduisant le propane pendant la montée en température (figure II-28), comme pour le système Al-Si. L'obtention d'un liquide Ge-Si aussi uniformément réparti sur une surface de SiC est surprenante si l'on considère l'angle de mouillage à l'équilibre thermodynamique de 70° rapporté dans la littérature pour un tel système. Il se forme cependant du 3C-SiC polycristallin en périphérie des motifs, que l'on peut éliminer en remplaçant l'Ar par H₂ comme gaz vecteur. Cela permet également d'éviter le dépôt de graphite en dehors des motifs par l'effet réducteur d'H₂.

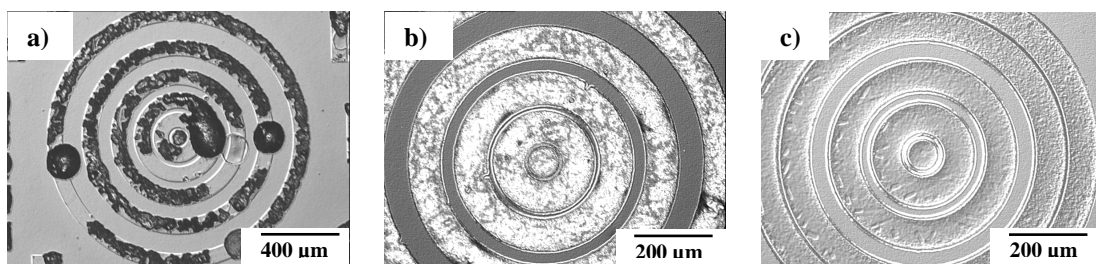


Figure II-28 : Epitaxie sélective par VLS dans le système Si-Ge. a) introduction du propane à 1220°C, avant attaque chimique; b) introduction du propane à 1030°C, avant attaque chimique et c) après attaque chimique.

II-4.2 Les points communs

Bien qu'à l'évidence les approches DIP et VLS soient techniquement très distinctes, elles montrent des similitudes. Par exemple, la différence de source en carbone et le gradient thermique inversé conduisent à une évolution quasi-identique de Vc en fonction de la teneur en Si des bains Al-Si. Ceci montrent bien que les mécanismes de croissance en surface de germe

sont assez similaires et dépendent principalement, dans le cas des bains à base d'Al, du paramètre écart à l'équilibre $L+SiC \leftrightarrow L+Al_4C_3$. Pour les autres bains, c'est la solubilité en carbone du liquide et/ou la vitesse de dissolution de la source carbonée qui va provoquer des différences, et non pas les mécanismes de croissance en surface du germe.

Cette similitude se retrouve également dans la morphologie de surface fortement step-bunchée obtenue dans les deux cas. Elle résulte évidemment de l'utilisation d'une interface liquide-solide qui génère une croissance dans des conditions de faible sursaturation et de forte vitesse latérale d'avancée des bords de marche. Ce type de morphologie n'est pas spécifique à la croissance en phase liquide de SiC; on la retrouve également chez bien d'autres semi-conducteurs. En revanche, dans le cas particulier de SiC, elle a un effet bénéfique particulier en permettant de boucher les micropipes (défauts tubulaires traversants) du substrat. Un exemple d'un tel bouchage est donné en figure II-29. On s'aperçoit que le macro-défaut du substrat, non seulement n'apparaît pas dans la couche, mais en plus n'affecte pas localement la croissance. Le trou formé par la micropipe a été bouché.

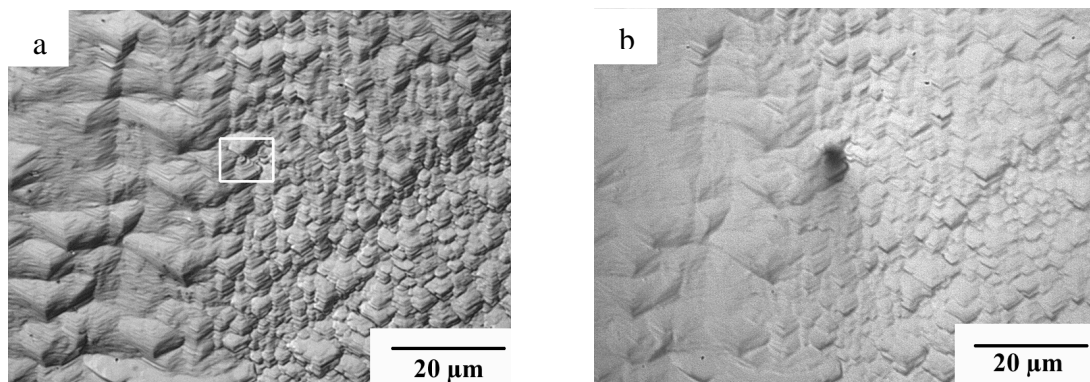


Figure II-29 : Microscopie optique de la morphologie de surface au niveau d'une micropipe après croissance par DIP dans un alliage Al-Si à 1100° : a) en mode réflexion et b) en mode transmission. Le carré blanc permet de guider l'observation.

II-5 Caractérisation des couches élaborées

Afin de mieux estimer la qualité et les potentialités des couches élaborées par VLS, j'ai profité du réseau de collaboration déjà existant de l'équipe couches minces semi-conductrices et je l'ai également étoffé avec de nouveaux partenaires. Ainsi, les caractérisations SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires) et LTPL (photoluminescence à basse température) ont été réalisées au GES (Groupe d'Etude des Semi-conducteurs) de l'université de Montpellier, dans l'équipe dirigée par J. Camassel. Les résultats de spectroscopie Raman proviennent soit du GES, soit du

LMI (appareillage acheté en commun avec le LPCML, Laboratoire de PhysicoChimie des Matériaux Luminescents de Lyon). La caractérisation structurale par MET (Microscopie Electronique en Transmission) a été effectuée au département de Physique de l'université Aristote de Thessalonique (J. Stoemenos et E.K. Polychroniadis). Enfin, les mesures électriques ont été faites par P. Godignon au CNM (Centre National de Microélectronique) de Barcelone ou par M. Lazar au CEGELY (Centre de Génie Electrique de Lyon).

II-5-1 Qualité cristalline

Quelques couches élaborées par VLS ont été étudiées par MET afin d'évaluer la qualité cristalline des dépôts en corrélation avec les autres caractérisations. Les résultats sont très encourageants puisque qu'ils montrent une couche de même polytype que le substrat et de très bonne qualité cristalline (figure II-30) avec cependant une densité de fautes d'empilement plus importante dans la couche. Malgré le fait que le matériau épitaxié soit de même nature chimique et cristalline que le substrat, il a été possible de visualiser l'interface grâce à la présence d'un contraste sombre à cet endroit. Un agrandissement de l'interface montre une grande densité de défauts cristallins quand l'observation est faite sous double faisceau avec un vecteur g (11-20). Ces défauts deviennent invisibles pour une même observation avec un vecteur g (0004). Ce sont en fait des boucles de dislocations dont le vecteur de Burger est dans le plan basal (0001).

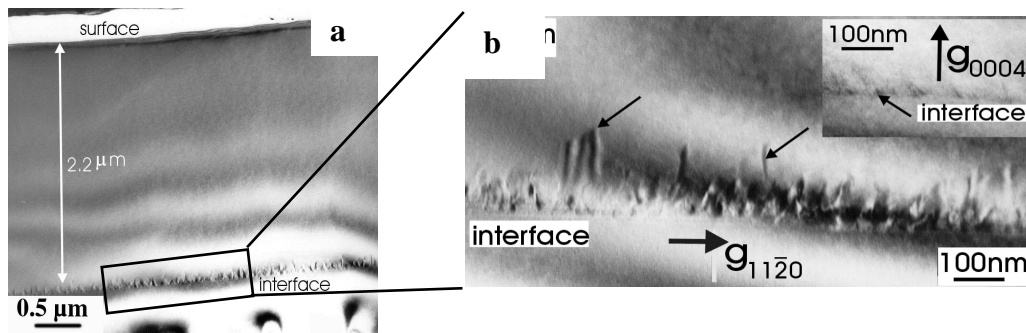


Figure II-30 : Clichés MET en coupe transversale d'une couche épitaxiée par VLS. a) Observation de toute la couche et b) agrandissement au niveau de l'interface

Ce désordre à l'interface a été confirmé par spectrométrie Raman en coupe transversale. La figure II-31 montre la modification du spectre obtenu en focalisant le laser à divers endroits. Le réseau de dislocation à l'interface modifie les règles de sélection classiques et autorise le mode transversal E_2 à 775.5 cm^{-1} (normalement interdit dans cette configuration d'analyse). Le pic 4H-SiC de la couche à 782 cm^{-1} est plus large que celui du substrat sans doute en raison de la plus grande densité de fautes d'empilements.

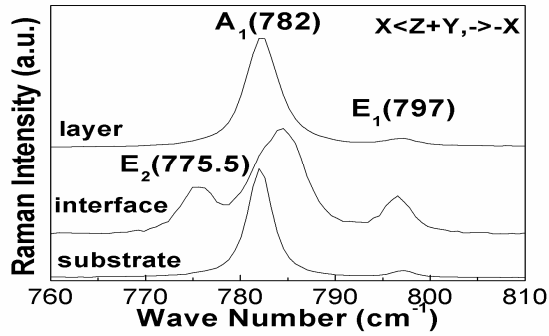


Figure II-31 : Spectres micro-Raman sur la tranche enregistrés à température ambiante.

II-5.1 Le dopage des couches

La spectrométrie Raman a également été utilisée en routine pour caractériser toutes les couches élaborées en phase liquide. Cette technique rapide et non destructrice permet non seulement d'identifier le polytype du SiC déposé mais peut également renseigner sur le type de dopage, voire la quantité de dopants dans les couches [Hu96, Har00]. Deux exemples de spectres obtenus sur des dépôts réalisés par VLS dans des alliages Al-Si sont montrés en figure II-32. Les raies caractéristiques du polytype 4H-SiC (TO₇₇₆, LO₉₆₄ et FTA) sont clairement observées sur le spectre de gauche alors que sur celui de droite ces raies ont soit disparu soit changé d'intensité relative. Le bruit de fond a comparativement augmenté de manière sensible, en particulier pour les faibles fréquences (vers 200 cm⁻¹). On note enfin l'apparition d'une interférence de Fano entourée de nouveaux pics à 730 et 840 cm⁻¹ environ, caractéristiques d'une forte incorporation d'Al dans les couches.

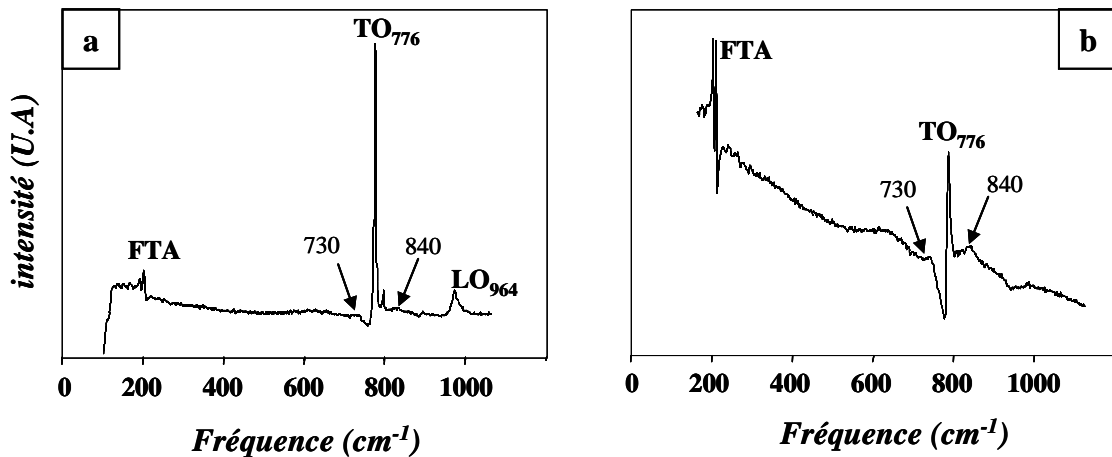


Figure II-32 : Spectres micro-Raman typiques obtenus sur des couches élaborées par VLS dans des bains Al-Si.

Le laser utilisé a une longueur d'onde de 488 nm (raie verte de l'Ar⁺) qui pénètre profondément dans le substrat malgré une focalisation du faisceau sur un spot de quelques μm de diamètre. Le signal prélevé provient donc à la fois du substrat et de la couche dont la variation d'épaisseur d'un échantillon à l'autre pourrait expliquer la différence entre les deux spectres de la figure II-30. Cependant, la variation des spectres Raman ne dépend pas seulement de l'épaisseur de la couche mais aussi de l'incorporation en Al qui peut varier sensiblement d'une couche à l'autre. Des analyses SIMS ont été effectuées pour déterminer les quantités exactes d'Al présent et essayer de corrélérer les résultats avec les mesures Raman mais aussi avec les conditions de croissance.

Sur la figure II-33, est regroupé l'ensemble des profils SIMS obtenus sur des couches élaborées avec des conditions de croissance variables (composition de l'alliage, débit de propane, hauteur de goutte). On s'aperçoit que la croissance de couches par VLS dans des alliages Al-Si peut permettre d'incorporer des quantités d'Al allant de $5 \cdot 10^{19}$ à 10^{21} $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$. Cette dernière valeur est même un record pour le dopage à l'Al d'une couche de SiC en cours de croissance. Tous les autres profils présentent une augmentation de la concentration en Al avant d'atteindre l'interface couche-substrat. Nous discuterons de ce point plus tard à la lumière des observations par MET.

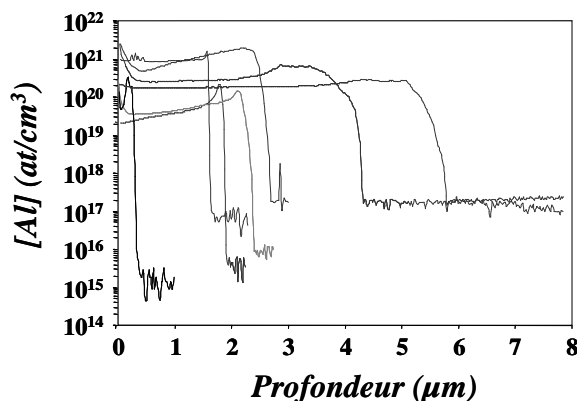


Figure II-33 : Profils SIMS en profondeur de l'Al incorporé dans diverses couches élaborées par VLS à 1100°C dans des alliages l'Al-Si

La disparité des résultats obtenus d'une couche à l'autre est plus préoccupante : l'incorporation en Al peut varier de $5 \cdot 10^{19}$ à 10^{21} $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ sans que nous ayons pu identifier le ou les paramètres influençant directement cette incorporation. En effectuant plusieurs mesures SIMS sur une même couche, il s'est avéré que cette disparité de concentration en Al se retrouve au sein d'une même couche avec des valeurs pouvant varier d'une décade. Cette inhomogénéité complique l'exploitation de nos résultats.

La forte incorporation en Al dans les couches, de l'ordre de 0,1%, peut affecter le paramètre de maille de SiC. Cela équivaut à réaliser l'épitaxie d'un matériau en faible désaccord de maille avec le substrat. L'évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'Al incorporé n'est pas connu pour SiC et les clichés MET ne permettent pas d'avoir la précision nécessaire pour une telle mesure. Cependant, la forte densité de défauts à l'interface fait étrangement penser à un réseau de dislocations de désaccord de maille qui pourraient jouer le rôle de piège pour l'Al et expliquer en particulier le pic des profils SIMS à l'interface couche-substrat.

Un autre résultat important issu de l'analyse TEM est l'absence d'inclusion d'autres polytypes de SiC ou de phase parasite à base d'Al. Tout l'Al incorporé dans le matériau est donc dilué dans la matrice SiC et la valeur maximale mesurée par SIMS (10^{21} at.cm⁻³) pourrait être considérée comme la limite de solubilité de l'Al dans SiC. Sur la figure II-34 sont rassemblés les résultats obtenus dans cette étude avec ceux de la littérature pour différentes techniques d'élaboration. Apparemment, la solubilité de l'Al dans SiC ne semble pas augmenter avec la température.

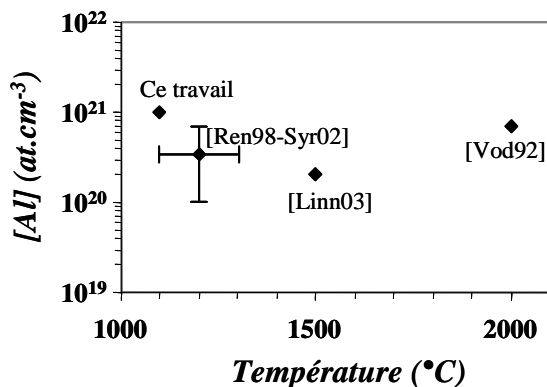


Figure II-34 : Résultats expérimentaux, issus de travaux différents et concernant la solubilité limite en Al pour du SiC épitaxié à différentes températures. [ren98] et [Syr02] : phase liquide; [Linn03] : CVD; [Vod92] : sublimation.

Il est généralement admis que la solubilité d'un élément dans une matrice solide augmente avec la température mais cela dépend sensiblement de l'élément considéré [Sze]. Par exemple, dans le cas bien connu du B dans Si, cette solubilité augmente de 1 à 6×10^{20} at.cm⁻³ quand la température passe de 1000 à 1300°C. La tendance est bien moins évidente pour l'Al dans la même matrice Si puisque sa solubilité limite varie très peu (1 à 2×10^{19} at.cm⁻³) sur une gamme en température plus importante (700-1350°C). La même insensibilité relative avec la température semble caractériser Al dans SiC car tous les résultats expérimentaux montrent que les incorporations d'Al à basse température sont au moins équivalentes (voire supérieures) à celles obtenues à plus haute température.

Pour mieux appréhender cet effet, il est nécessaire de prendre en compte les aspects cinétiques et thermodynamiques mis en jeu lors du dopage in-situ en cours de croissance. Par exemple, l'incorporation en Al pendant la CVD décroît quand la température augmente en raison de l'augmentation de la vitesse de désorption de cet atome [For03]. Cette forte pression de vapeur de l'Al à haute température oblige à augmenter la sursaturation en Al pour compenser la perte par désorption. Mais la teneur en Al dans la phase gazeuse ne peut pas être augmentée indéfiniment, notamment pour éviter la formation de phases parasites à base d'Al en phase gazeuse ou dans la couche. Dans le cas des croissances en phase liquide, le SiC est en contact avec une phase très riche en Al (plusieurs ordres de grandeur plus riche qu'en CVD ou sublimation). La perte par désorption peut donc être négligée et l'incorporation massive de cet élément à basse température est favorisée. Il ne se forme pas de phases parasites car les conditions de croissance ont été choisies afin que SiC soit le seul carbure stable dans le ternaire Al-Si-C. En conclusion, la solubilité limite de l'Al dans SiC semble bien plus dépendante de la technique d'élaboration que de la température.

Nous serions incomplet si nous ne mentionnions pas les résultats obtenus par implantation ionique permettant d'obtenir des concentrations en Al supérieures à 10^{21} at.cm⁻³ sans précipitation de phase étrangère [Hee00]. Cependant, un recuit modéré à 1400°C, indispensable pour activer les dopants et guérir le matériau, provoque la formation de ces phases parasites. Ainsi, dans le cas de l'implantation ionique, l'incorporation d'Al est clairement hors équilibre. La forte densité de défauts cristallins (voire l'amorphisation) engendrée par l'implantation favorise la migration de l'Al et la formation subséquente de précipités lors de recuits. En VLS, les défauts cristallins sont confinés à l'interface et se propagent très peu dans la couche. La couche est de bonne qualité cristalline et n'est pas affectée par un recuit.

II-5-3 Photoluminescence à basse température

La photoluminescence à basse température donne des informations sur la qualité du matériau ainsi que sur la présence d'autres dopants que l'Al. Un exemple de spectre obtenu sur une couche élaborée par VLS est donné en figure II-35. On observe une bande intense donneur-accepteur, attribuée au couple Al-N, qui ne provient pas du substrat comme le montre le spectre obtenu sur le germe. Dans la région haute énergie, les raies de la couche sont similaires à celles du substrat. Elles sont assez larges, caractéristique de couches très dopées. Par SIMS, le taux d'azote varie de 10^{18} à 10^{19} at.cm⁻³ et il suit généralement le profil en Al.

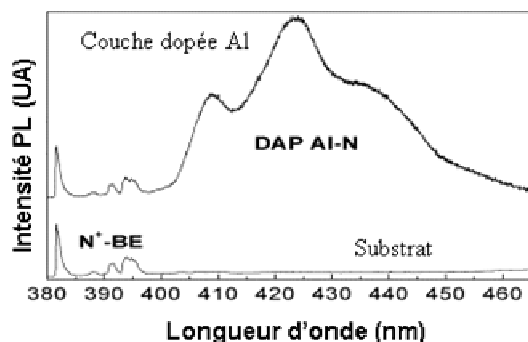


Figure II-35 : Spectres de LTPL obtenus à 5K sur une couche réalisée par VLS et sur le substrat.

II-5-4 Mesures électriques

Les propriétés électriques des couches p+ ont été mesurées à partir de structures TLM, Van der Pauw, croix de Hall et diode verticale (substrat N+/couches P+). Les motifs TLM nous ont donné une résistance carrée de $255 \Omega/\square$ et une résistivité de contact de $2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. La résistivité équivalente est de $0.0637 \Omega \cdot \text{cm}$ correspondant à un dopage équivalent de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . Ces caractéristiques sont tout à fait encourageantes comparées à celles obtenues sur du matériau dopé par implantation ionique. Les mobilités mesurées de $0,85$ à $2,27 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ sont cependant environ 4 fois plus faibles que celles prédites par la théorie. Des diodes Zener de faibles dimensions ont donné des tensions de claquage réversibles de 25 V , valeur tout à fait comparable aux 45 V obtenus pour une diode similaire obtenue par implantation ionique mais de plus faible dopage ($8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) (figure II-36). Des densités de courant pulsé aussi élevées que 500 A/cm^2 ont été atteintes en mode de claquage, valeur uniquement limitée par l'appareillage de mesure. En mode passant, le facteur d'idéalité est de $2,95$, ce qui pourrait être dû d'une part au réseau de dislocations à l'interface couche-substrat (figure II-37) et d'autre part à une compensation des couches par l'azote (de l'ordre de quelques 10^{18} cm^{-3}).

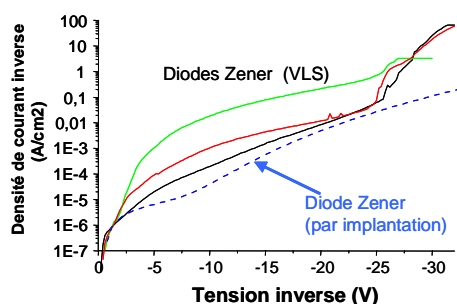


Figure II-36 : courbes I-V en inverse pour différentes diodes Zener.

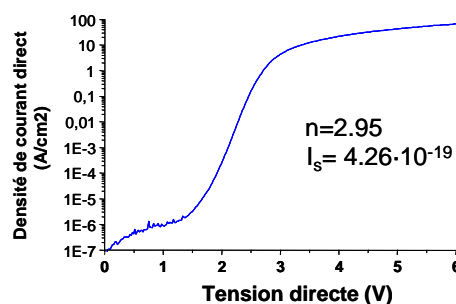


Figure II-37 : courbe I-V en direct pour une diode Zener test.

Des mesures électriques corrélées à des analyses SIMS ont été réalisées sur ce matériau obtenu par épitaxie sélective, en collaboration avec le CEGELY INSA-Lyon (M. Lazar, P. Chante) pour

les parties gravures, tests électriques et analyses élémentaires. Nous avons pris soin de conserver l'alliage Al-Si restant après croissance pour les contacts électriques. Le profil en Al n'est pas constant sur toute l'épaisseur du dépôt : il atteint quelques 10^{20} cm^{-3} à la surface, passe par un palier à $\sim 3 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} et décroît à l'interface avec le substrat (figure II-38). La courbe I-V mesurée en configuration verticale est caractéristique d'une diode p-n avec une tension de seuil en direct de 2 V (figure II-39). En configuration

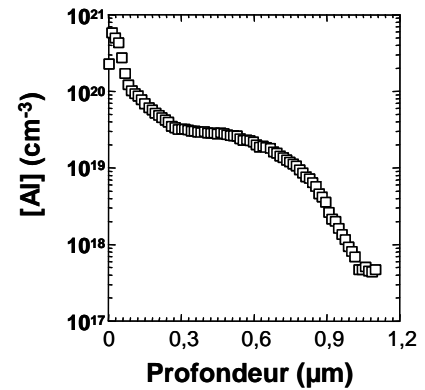


Figure II-38 : Profil SIMS en Al obtenu sur un motif de grande dimension.

horizontale, on constate que le contact pointe (WC)-SiC est de type ohmique. A partir de motifs Van der Paw à 4 pointes, la résistance carrée a été mesurée à $5.5 \text{ k}\Omega/$. Cette valeur plus élevée que celle obtenue sur une couche VLS "standard" peut provenir de la plus faible teneur en Al du matériau déposé par épitaxie sélective. Cela implique également une compensation en azote encore plus importante dans ce cas puisque la quantité d'Al est plus faible. Enfin, les contacts sont ici simplement pris en mettant les pointes WC sur la surface, sans couche de métallisation. Une étude est actuellement en cours, en collaboration avec le CEGELY, le LPM Insa-Lyon (J.M. Bluet, G. Guillot) et le LEOM ECLyon (J.L. Leclercq) pour améliorer le procédé VLS localisé et réaliser des composants électroniques de type thyristor. Ces laboratoires composent le pôle technologique lyonnais pour la réalisation de composants de puissance en carbure de silicium.

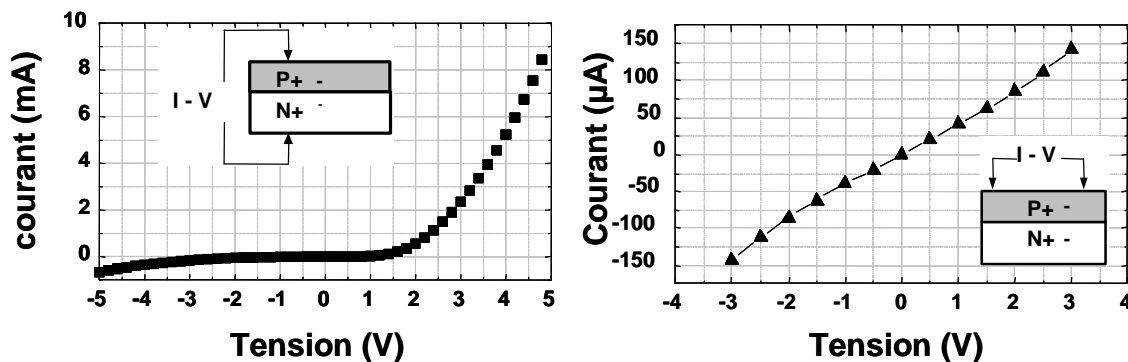


Figure II-39 : Caractéristiques I-V mesurées dans deux configurations différentes à partir du matériau déposé sélectivement par VLS.

II-6 Conclusion

Les travaux sur la croissance homoépitaxiale de SiC à basse température à partir d'une phase liquide ont débuté par l'étude en isothermes pour sélectionner les alliages pouvant répondre aux critères imposés. A partir de ces résultats, nous avons choisi d'étudier principalement l'Al comme élément d'addition au Si. De tels alliages ayant déjà été utilisés ailleurs pour faire croître SiC sous gradient thermique (DIP), nous avons appliqué dans un premier temps cette même technique et confirmé la possibilité d'une telle croissance. Les objectifs principaux de ces travaux sur le DIP étaient de confirmer le choix de l'alliage et de qualifier le bâti de croissance monté spécialement. Nous avons dès le départ programmé le passage à la VLS en nous inspirant des travaux de A. Leycuras au CRHEA (Valbonne).

Ce choix a été judicieux non seulement en terme de résultats mais aussi par la simplification et la souplesse du procédé. On peut ainsi contrôler la vitesse de croissance par un simple débit de gaz ou encore éliminer l'alliage par aspiration avant refroidissement. L'abaissement de la température à 1100°C comme l'emploi de gaz vecteur Ar permettent de travailler dans des conditions plus sécurisantes qu'en EPV. Il est même possible de faire croître SiC sélectivement sans l'utilisation d'aucun masque.

Les couches élaborées dans les alliages Al-Si contiennent une concentration importante en Al conduisant à un fort dopage p. La valeur maximale de 10^{21} at.cm⁻³ obtenue correspond même au record mondial pour un tel dopage en cours de croissance. Les premières mesures électriques sont également encourageantes dans le but de réduire la résistance de contact sur matériau SiC dopé p. Des efforts restent cependant à faire pour cerner le ou les paramètres influençant directement l'incorporation en Al et ainsi maîtriser ce dopage.

D'autres métaux que l'Al ont été testés dans le but d'obtenir des couches homoépitaxiales de 4H-SiC non intentionnellement dopées mais aucun n'est vraiment satisfaisant. En effet, outre le fait qu'ils nécessitent tous des températures de croissance supérieures à 1100°C, ils présentent des inconvénients souvent rédhibitoires. Notons que dans le cas de Ge et Sn, l'obtention de 3C-SiC au lieu du 4H-SiC est un résultat intéressant qui peut être mis à profit pour la croissance hétéroépitaxiale du polytype cubique comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

Croissance épitaxiale à basse température du 3C-SiC

Les polytypes de SiC les plus étudiés pour des applications en microélectronique sont principalement le 4H mais aussi le 6H. Le polytype cubique (3C-SiC) présente pourtant certains avantages par rapport à ses rivaux hexagonaux :

- ▶ Absence de macro-défauts (micropipe).
- ▶ Plus grande isotropie des propriétés physiques.
- ▶ Meilleure mobilité (théorique) des électrons. On espère ainsi améliorer la mobilité de canal des composants MOS-SiC, celle-ci étant anormalement faible avec le 4H-SiC [Fuk03].
- ▶ Plus petit gap pouvant permettre de réduire la force du champ électrique nécessaire pour réaliser l'inversion de canal dans certains composants.

Cependant, pour développer une technologie à base de 3C-SiC concurrentielle vis-à-vis de celles des polytypes hexagonaux, il est nécessaire d'avoir à sa disposition des substrats commerciaux massifs 3C de bonne qualité cristalline. Historiquement, les premières plaques monocristallines vendues à la fin des années 80 par la société américaine CREE étaient de polytype 6H. Les substrats 4H sont arrivés sur le marché au milieu des années 1990. Ce n'est qu'en 2002 que des plaques 3C ont enfin été commercialisées par la société japonaise HAST. Ce retard provient de la difficulté (voire l'impossibilité) de stabiliser ce polytype par sublimation (voir chapitre I). Les cristaux de 3C-SiC vendu par HAST sont d'ailleurs élaborés par CVD à très forte vitesse en partant de substrats de Si(100) [Nag03]. L'utilisation de tels substrats devraient profiter des nombreux avantages découlant de l'intégration sur Si : grande qualité cristalline et faible coût des plaques de Si, utilisation de la technologie silicium, compatibilité chimique avec SiC... Cependant, cela n'empêche pas la société HAST de commercialiser les germes 3C-SiC à des prix exorbitants, dépassant ceux des polytypes hexagonaux. De plus, ces cristaux souffrent des conséquences directes de l'emploi de substrats Si :

- ▶ Le désaccord de maille (20%) entre le germe et la couche provoque la formation d'une forte densité de dislocations dans le 3C-SiC. Les plaques commerciales présentent des densités de défauts de l'ordre de 10^6 - 10^7 cm⁻² en surface, valeur encore trop élevée pour la fabrication de composants de puissance.

► La différence de coefficient de dilatation thermique entre Si et SiC engendre une forte courbure des plaques même après élimination du substrat hôte par attaque chimique. Cette courbure rend difficilement applicable les étapes classiques nécessaires pour la réalisation de dispositifs microélectroniques (polissage, planarisation, photolithographie...).

Enfin, les mesures électriques réalisées sur des couches épitaxiales déposées sur de tels substrats montrent une anisotropie des propriétés électroniques suivant deux directions perpendiculaires à l'axe de croissance [Sch05].

Tous ces résultats démontrent que le matériau 3C-SiC commercialisé par HAST n'est pas encore de qualité suffisante pour satisfaire les fabricants de composants. Malgré cela, la demande en germes 3C-SiC grandit (pour la R&D dans un premier temps) afin de trouver une alternative aux problèmes rencontrés dans les composants à base de 4H-SiC. Une alternative aux problèmes posés par l'emploi de substrats de Si serait de faire croître le 3C-SiC sur substrat de SiC hexagonal afin de minimiser le désaccord de maille et la différence de coefficient de dilatation thermique.

Les couches de 3C-SiC de qualité cristalline "médiocre" déposées sur Si pourraient trouver certains débouchés commerciaux dans des applications spécifiques telles que des capteurs de température ou de pression fonctionnant en environnement hostile [Dez95, Kro99], ou encore des MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) ou NEMS (Nano) plus résistants [Meh04]. Enfin, le matériau 3C-SiC(100) représente actuellement le meilleur "pseudo-substrat" pour l'hétéroépitaxie de nitrures III-V cubiques à grand gap comme c-GaN, matériau plus difficile à faire croître que son homologue hexagonal mais aux potentialités très intéressantes pour la réalisation de diodes électroluminescentes [Gam99] ou de lasers à boîtes quantiques dans le visible [Yon04].

Je vais aborder dans ce chapitre les deux voies de cristallogénèse du 3C-SiC étudiées au cours de mes travaux : sur substrats Si par EPV et sur α -SiC par VLS. Ces deux approches nécessitent des températures inférieures à 1400°C et rentrent donc dans la problématique globale de croissance du SiC à basse température. Les résultats obtenus sur Si sont issus de mes travaux de thèse et de celles de Thierry Chassagne et Patrick Aboughé-Nzé. Ceux obtenus sur α -SiC proviennent de la thèse de Maher Soueidan.

III-1 Hétéroépitaxie du 3C-SiC sur Si(100) par EPV

Les chercheurs se sont depuis longtemps attelés avec plus ou moins de succès à la prospection de substrats hôtes pour la croissance de couches minces du SiC cubique. Outre le désormais classique silicium et le cas particulier du α -SiC que nous détaillerons plus loin, des essais peu concluants ont également été tentés sur germes TiC [Par87] ou saphir [Par91, Sun02]. Aux motivations évidentes d'ordre économique et technologique pour utiliser des substrats de Si s'ajoutent quelques avantages d'ordre technique :

- ▶ Le silicium cristallise sous la forme diamant analogue à la forme zinc-blende du polytype 3C-SiC et conduisant naturellement à la formation quasi-exclusive du 3C.
- ▶ Il est le seul substrat permettant d'élaborer une couche tampon en SiC par "simple" carburation de la surface sous flux de précurseur carboné. Cela a un effet bénéfique certain sur l'adhérence et la qualité cristalline des couches de 3C-SiC [Nis83, Pir89].

Cependant, l'optimisation de la croissance du 3C-SiC sur Si n'est pas triviale et peu de laboratoires dans le monde en maîtrisent réellement toutes les étapes. Je montrerai dans la suite de cette partie que le LMI, fort de plus de dix ans d'expérience, fait partie de ce groupe restreint de laboratoires. Je décrirai dans un premier temps le dispositif expérimental utilisé, puis je présenterai mes résultats sur la carburation du silicium et sur la croissance épitaxiale subséquente par EPV. J'aborderai ensuite les problèmes relatifs à la courbure des plaques et les solutions proposées pour y remédier.

III-1.1 Le bâti de croissance

Le bâti d'épitaxie utilisé pour cette étude a été conçu et réalisé au LMI en prenant en compte des critères d'étanchéité, de pureté et de sécurité. Il est prévu pour fonctionner uniquement à pression atmosphérique. Il comprend un réacteur vertical en quartz de 70 mm de diamètre, à l'intérieur duquel est positionné un suscepteur en graphite chauffé par induction (figure III-1). La température est mesurée par pyrométrie optique directement sur la paroi verticale du suscepteur dont le diamètre de 40 mm permet de recevoir des plaques rondes de 38 mm de diamètre au maximum ou des rectangles de 3x2 cm². Les précurseurs employés pour déposer SiC sont habituellement le silane et le propane dilués dans le gaz vecteur hydrogène, le tout de pureté électronique. Un précurseur mono-source liquide, l'hexaméthylsilane ou HMDS

$((\text{CH}_3)_3\text{Si}_2(\text{CH}_3)_3)$, fourni et purifié par la société Epichem, a également été utilisé à titre de comparaison. Le réacteur est isolé de l'extérieur par un sas de chargement qui peut être vidé par pompage ou balayé en Ar ultra pur. Les gaz sortant du réacteur sont retraités dans un bain de soude concentrée.

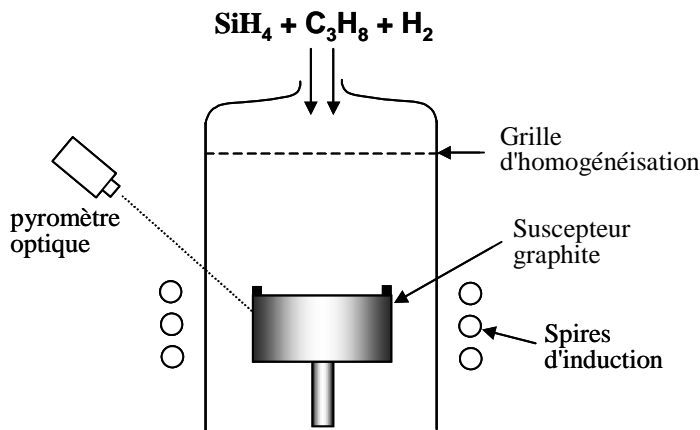


Figure III-1 : Schéma du réacteur vertical à mur froid utilisé pour la croissance du 3C-SiC sur Si.

Nous avons utilisé principalement des substrats de Si dopés n et orientés (100) exactement. Quelques essais ont également été réalisés avec des substrats (100) désorientés ou même (111). Avant introduction dans le réacteur, les morceaux de Si sont dégraissés dans du méthanol aux ultrasons pendant 10 min. Ils subissent ensuite une désoxydation dont la procédure dépend de la taille de l'échantillon : les morceaux carrés ou rectangulaires sont traités dans HF(5%) pendant 15 à 30 sec tandis que les plaques rondes (plus difficiles à manipuler avec des pinces) sont désoxydées in situ dans le réacteur sous H_2 à 1000°C pendant 5 min. Ces deux traitements aboutissent à des résultats identiques en terme de rugosité de surface et de terminaison chimique de la surface.

III-1.2 La carburation du silicium

Le désaccord de maille de 20% entre SiC et Si est la principale cause des défauts dans la couche de SiC. Ceux-ci sont générés à l'interface couche-substrat et se propagent dans le SiC. Bien maîtriser les premières étapes de dépôt peut permettre de réduire la quantité de ces défauts et donc d'améliorer la qualité de la couche épitaxiale. La qualité cristalline du SiC s'améliorant avec l'augmentation de la température de dépôt, il est important de travailler très près de la température de fusion du Si, entre 1300 et 1400°C . A ces hautes températures, la surface du Si est très réactive, ce qui complique singulièrement tout démarrage direct de la croissance à partir

des précurseurs siliciés et carbonés. Les couches ainsi obtenues sont toujours mates à l'œil nu et de très mauvaise qualité cristalline (figure III-2a).

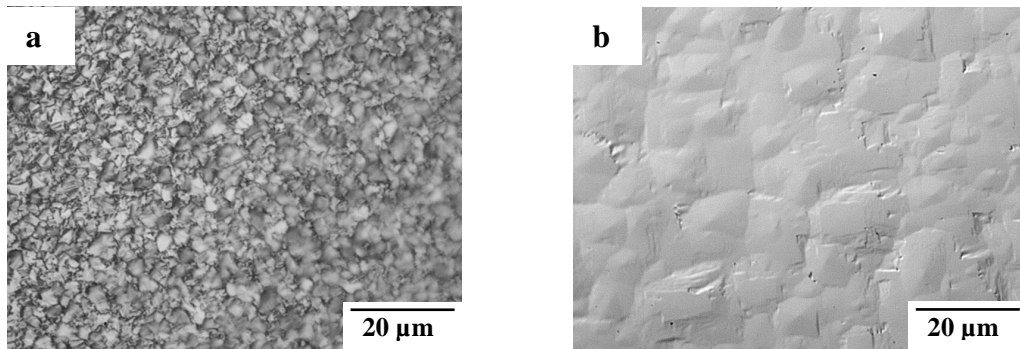
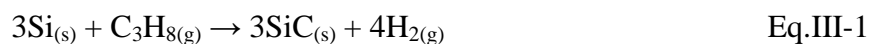


Figure III-2 : Morphologie de surface, obtenues par microscopie optique à contraste de phase, d'une couche de 3C-SiC a) sans carburation et b) avec carburation préalable du substrat dans des conditions optimisées.

Il est donc impératif de convertir au préalable la surface du substrat Si en SiC afin de la stabiliser avant le dépôt épitaxial à haute température. Cette étape, encore appelée carburation, est réalisée par CVD réactive (RCVD) en chauffant le substrat sous un mélange H₂ + précurseur carboné. La carburation est sans doute l'étape la plus importante du procédé car de la qualité cristalline et morphologique de la couche tampon ainsi formée va dépendre directement celle de la couche épitaxiale puisque la première sert de germe à la seconde.

Nous nous intéresserons ici au seul cas du propane comme précurseur carboné sachant que ces résultats sont suffisamment généraux pour être aisément transposés à la myriade d'autres précurseurs gazeux éventuels (alcane saturés [Nis83, Ste92], insaturés [Sti89, Kus93], halogénés [Iko92] ou même fullerènes [Ham94]). Dans le cas du propane, la réaction globale de carburation du silicium peut s'écrire de manière simplifiée :



Si on prend en compte la décomposition partielle du propane et l'effet réducteur de l'hydrogène, apporté en excès dans la phase gazeuse, la réalité se rapprochera plus de la réaction suivante :



Ainsi, tant que la surface présentera du Si, cette réaction sera effective. Si cet apport en Si diminue ou s'annule, l'effet réducteur de l'hydrogène empêchera la formation de graphite à

conditions que le propane reste dans des dilutions raisonnables. Expérimentalement, du graphite en surface d'échantillon a été détecté pour des rapports de dilution $H_2/C_3H_8 < 500$. Pour toutes les autres dilutions, seul SiC se forme quel que soit le temps de carburation.

Cependant, l'aspect chimique, certes important, ne suffit pas pour optimiser la couche tampon. Par exemple, des dilutions trop fortes du propane dans H_2 (> 3000) conduisent à la formation d'îlots de SiC séparés par du Si n'ayant pas réagi. Il faut ainsi prendre en compte des aspects cinétiques, morphologiques et structuraux que je présenterai à travers la description des différents stades de formation de la couche de carburation en fonction de différents paramètres.

La réaction initiale

Comme précisé précédemment, la réactivité de la surface du substrat Si augmente avec la température. Si, lors du chauffage initial, le propane est introduit dans le réacteur à une température (T_{intro}) trop élevée, la carburation va se faire de manière très violente donnant lieu à une rugosité de surface importante et à de nombreux trous dans le substrat à l'interface SiC/Si (figure III-3). Nous discuterons plus loin de l'origine de ces défauts encore appelés "etch-pit". A l'inverse, si le propane est introduit à basse température, la carburation donne une surface plus lisse et une interface avec moins de etch-pits (T_{intro} n'est pas le seul paramètre jouant sur l'apparition de ce défaut). Le propane réagit dès les basses températures pour former une fine couche homogène de SiC qui scelle la surface du substrat et réduit considérablement sa réactivité à plus haute température. Toutefois, cette réaction à basse température est lente et la surface ne sera scellée par le SiC que si la vitesse de montée en température est lente. Nous avons obtenu les meilleures couches tampon pour $T_{intro} < 1000^\circ C$ et une rampe en température de $\sim 8^\circ C/s$.

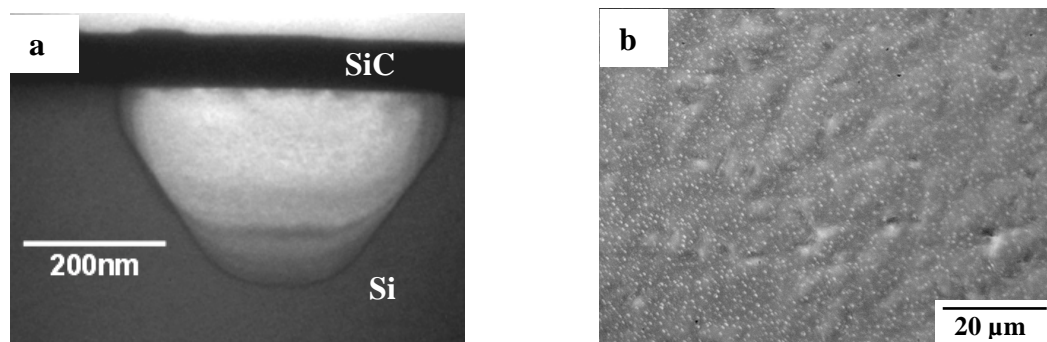


Figure III-3 : a) Cliché MET en coupe transversale montrant un etch-pit à l'interface SiC/Si; b) Observation par microscopie optique en focalisant sous la couche. Ces etch-pits sont visibles sous la forme de points blancs car le 3C-SiC est partiellement transparent dans le visible).

T_{intro} a également un effet, plus inattendu cette fois mais tout aussi important, sur la contrainte résiduelle (σ) dans le SiC formé. En effet, nous avons été les premiers à démontrer que de la valeur de T_{intro} dépendait également le signe de σ de la couche de 3C-SiC après refroidissement (figure III-4). Nous pouvons donc changer à volonté le signe de cette contrainte en jouant uniquement sur les conditions de carburation : pour $T_{intro} < \sim 1050^\circ\text{C}$, la couche est en compression et pour $T_{intro} > \sim 1050^\circ\text{C}$, elle est en tension. Le basculement en fonction de la température est brusque et le système ne semble pas comporter de point de fonctionnement à contrainte nulle. L'origine de ce phénomène, unique pour une couche épitaxiale, n'est pas encore éclairci même si nous suspectons un effet de la granulométrie initiale du 3C-SiC. En effet, les analyses MET, réalisées à l'université de Cadix dans l'équipe de D. Araujo, montrent que les grains passent d'un diamètre de quelques nm pour $T_{intro} < 1050^\circ\text{C}$ à quelques centaines de nm pour $T_{intro} > 1050^\circ\text{C}$ (figure III-5). Cependant, la corrélation entre la taille de ces grains et la contrainte macroscopique est difficile à modéliser d'autant plus que ces différentes valeurs de T_{intro} engendrent également une modification de la qualité de l'interface (rugosité, densité de défauts) pouvant aussi affecter la contrainte. Nous verrons plus loin que ces résultats peuvent être mis à profit pour réduire la courbure des plaques après épitaxie.

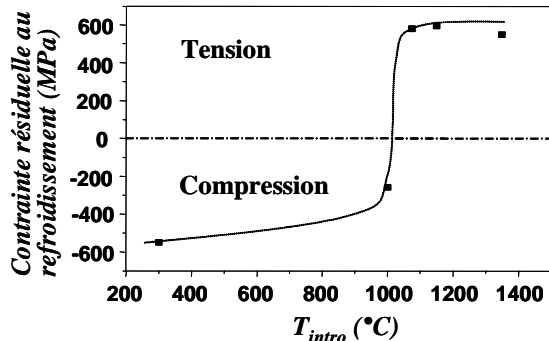


Figure III-4 : Effet de la température d'introduction du propane lors de la montée en température en début de carburation sur la contrainte résiduelle des couches de 3C-SiC au refroidissement (mesurée après épitaxie d'une couche de $3\mu\text{m}$ d'épaisseur).

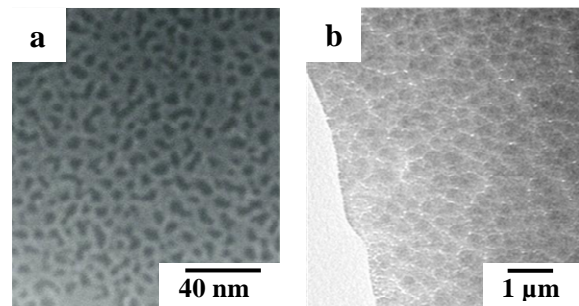


Figure III-5 : Clichés MET en vue plane de deux couches tampon élaborées avec T_{intro} égale à a) 750°C et b) 1100°C .

Diffusion des espèces à travers la couche de SiC

La fine couche de SiC se formant lors de la montée en température a non seulement pour effet de diminuer la réactivité de la surface à plus haute température mais aussi de former une barrière de diffusion entre le substrat et la phase gazeuse. A priori, la diffusion croisée de C et Si est

possible. Toutefois, la présence fréquente de etch-pits à l'interface SiC/Si (comme sur la figure III-3) est une preuve que l'espèce majoritaire diffusante est le Si. Ces cavités s'apparentent aux vides de Kirkendal se formant par accumulation de lacunes lors de la diffusion non compensée d'une espèce à travers une barrière de diffusion. Des trous analogues ont déjà été observés à l'intérieur de fibres de bore après traitement RCVD sous $TiCl_4$ qui forme une barrière TiB_2 en surface de fibre [Vin86]. Dans notre cas, la géométrie pyramidale inversée de ces trous provient de la minimisation de l'énergie de surface par l'apparition des plans (111) de plus forte densité.

Ainsi, une fois la surface scellée par le SiC, la couche va continuer à croître par diffusion du Si et réaction de ces atomes diffusant avec le propane. La croissance dépendra donc essentiellement de la température et de la durée du palier de carburation. Cela a été confirmé expérimentalement comme le montre la figure III-6. Après une croissance très rapide de la couche dans les premiers instants, on observe un premier palier en épaisseur dont la valeur augmente avec la température. Il s'ensuit une nouvelle croissance plus lente (sauf pour 1150°C) puis un nouveau palier qui semble cette fois définitif.

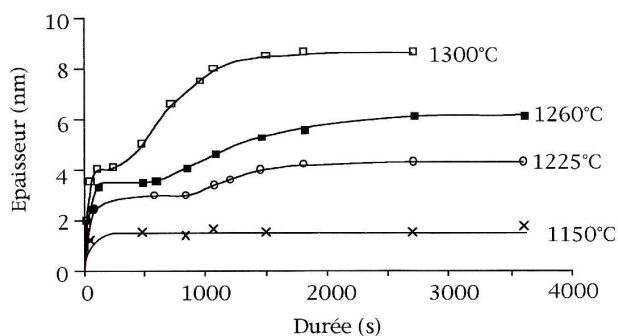


Figure III-6 : Profils de croissance de la couche de carburation en fonction du temps et à différentes températures. Les mesures d'épaisseur ont été faites par exploitation quantitative de spectres IR en transmission en suivant le formalisme décrit par P. Durupt [Dur86].

L'application de la seconde loi de diffusion de Fick à ces profils a permis de déterminer les coefficients de diffusion du Si à travers la couche tampon. Ils augmentent de $0,3 \cdot 10^{-16}$ à $1,6 \cdot 10^{-16}$ cm^2/s lorsque l'on passe de 1225 à 1300°C. L'énergie d'activation correspondante a été calculée à 4.5 eV. Ces différentes valeurs sont à comparer avec celles trouvées par Hong et al [Hon79-80] pour la diffusion à très haute température de l'isotope ^{30}Si à travers du 3C-SiC polycristallin : $4,7 \cdot 10^{-23}$ cm^2/s à 1300°C et 9.4 eV respectivement pour le coefficient de diffusion et l'énergie d'activation. De tels écarts montrent de manière évidente que les mécanismes mis en jeu dans les deux cas sont différents. En effet, dans notre cas la force motrice est plus importante car elle est générée par une variation très abrupte et sur une faible épaisseur de la concentration en Si aux voisinages de la couche de SiC : 100% dans le substrat, 50% dans le SiC et 0% à la surface (le Si

arrivant en surface est soit converti en SiC soit attaqué par H₂ ou sublimé).

Le profil en épaisseur obtenu à 1150°C (figure III-6) est différent des autres car il ne montre qu'un seul palier. A cette température, la diffusion du Si est trop faible pour être visible en des temps raisonnables et cela malgré une épaisseur de couche très fine (~2 nm). En d'autres termes, c'est à cette température que l'on observera le moins de etch-pits à l'interface. C'est aussi à cette température que la rugosité de surface est la plus faible (Rq = 0.25 nm pour un scan de 2x2 μm²). En conséquence, les conditions optimales de carburation sont les suivantes :

- ▶ T_{intro} < 1000°C
- ▶ rampe de chauffage = 8°C/s
- ▶ T_{palier} = 1150°C
- ▶ Durée du palier = 10 min
- ▶ Dilution du propane dans H₂ = 1000.

Ces conditions ont été appliquées à chaque croissance épitaxiale de 3C-SiC sauf dans quelques cas que nous préciserons.

III-1.3 L'épitaxie

La transition RCVD-EPV

Les meilleures couches épitaxiales s'obtenant à haute température, proche du point de fusion du Si, il est nécessaire de développer une étape de transition qui conserve la qualité morphologique de la couche tampon jusqu'à la température d'épitaxie. Cette transition ne peut se faire sous H₂ seul car la fine couche de SiC serait alors rapidement attaquée. En conservant le propane dans le réacteur on ne ferait que continuer la carburation à plus haute température ce qui dégraderait à la fois la morphologie de surface et l'interface SiC/Si. La meilleure solution trouvée est d'ajouter du silane au propane dans le réacteur pendant la transition en température. Le dépôt de SiC qui se forme évite bien entendu l'attaque de la couche tampon mais aussi épaissit suffisamment la couche de SiC pour bloquer l'exo-diffusion du Si à plus haute température. Les débits de propane (1 sccm) et silane (0.15 sccm) ainsi que la durée de transition (50 sec) sont ajustés de manière à obtenir une couche d'une dizaine de nm la plus lisse possible avant de débiter la croissance épitaxiale.

L'épitaxie à 1350°C

Nous avons fixé la température d'épitaxie à 1350°C, jugeant cette valeur suffisamment éloignée du point de fusion de Si mais aussi suffisamment haute pour la croissance de SiC. L'obtention de couches de qualité cristalline satisfaisante nécessite d'optimiser la composition gazeuse. La fenêtre correspondante de rapport C/Si est assez restreinte comme le montre la figure III-7. Un rapport C/Si trop faible (zone I) entraîne une dégradation très nette de la qualité cristalline ainsi qu'une augmentation de la rugosité. La couche est cependant toujours constituée de SiC et non pas d'un mélange Si+SiC. A l'opposé, la dégradation des couches pour un trop fort excès en carbone (en zone III) résulte d'une nucléation en phase gazeuse du fait de la trop forte concentration en espèces réactives dans la couche limite. On retrouve alors après croissance des particules incrustées dans la couche. Enfin, la zone II correspond à la gamme de composition C/Si optimale pour laquelle la couche est d'aspect miroir à l'œil nu et sans aucun signe de nucléation homogène (voir figure III-2b). Avec plusieurs années d'expérience, il m'est possible d'estimer la qualité cristalline d'une couche de 3C-SiC sur Si en observant simplement la morphologie de surface. En pratique, les croissances standard se font avec un rapport C/Si = 3.3 et une vitesse de croissance de 3 µm/h. Notons ici que le silicium étant l'espèce minoritaire en phase gazeuse, son débit va conditionner la vitesse de croissance.

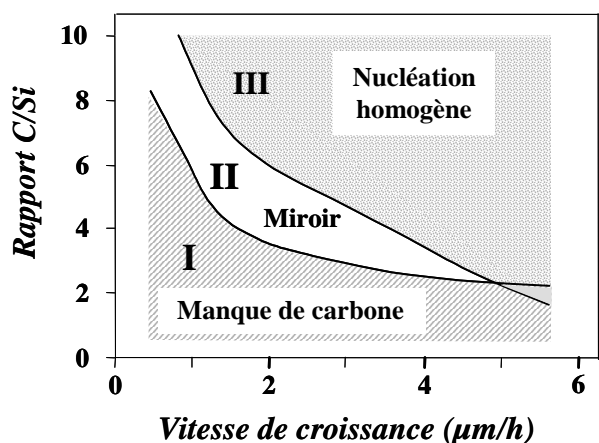


Figure III-7 : Effet de la composition gazeuse sur la morphologie de surface.



Figure III-8 : Microscopie électronique en transmission en coupe transverse d'une couche épitaxiale de 3C-SiC sur Si(100).

Les caractérisations MET (figure III-8) ont non seulement permis de vérifier que les couches ainsi élaborées étaient à l'état de l'art mondial en terme de qualité cristalline mais aussi de mettre en évidence un point crucial de la croissance du 3C-SiC sur Si : l'évolution de la densité de

défauts cristallins avec l'épaisseur. Toutes les précautions prises lors de la carburation et lors de la transition RCVD-EPV n'empêchent pas la formation d'une forte densité de dislocations et fautes d'empilements (FE) se forme initialement. Ces défauts sont bien sûr présents dans la couche de carburation et ne sont pas générés lors de la reprise de croissance à haute température. Heureusement, la qualité cristalline s'améliore nettement dans les premiers μm par l'annihilation deux à deux des défauts cristallins. Par exemple, la densité de FE passe de quelques 10^{12} cm^{-2} à l'interface à quelques 10^8 cm^{-2} au bout de $9 \mu\text{m}$. Pour cette épaisseur, la largeur à mi-hauteur de la raie (200) par double diffraction X est de 250 arcsec. L'amélioration avec l'épaisseur est cependant moins sensible pour les plus fortes épaisseurs car la densité globale de défauts semble atteindre une valeur limite de l'ordre de 10^7 au delà de $20 \mu\text{m}$ et jusqu'à $200 \mu\text{m}$ (épaisseur des substrats HAST). A la surface de ces couches épaisses, les FE prédominent sur les autres défauts. Des études récentes suggèrent que la génération de ce type de défaut cristallin dans le 3C-SiC est énergétiquement très favorable puisque son énergie d'activation est négative (-3 mJ/m^2) [Lind03, Pol05]. Il semblerait que ces FE s'auto-gènèrent en cours de croissance sous des contraintes locales très faibles, contribuant de ce fait à la stabilisation de leur densité même pour les fortes épaisseurs.

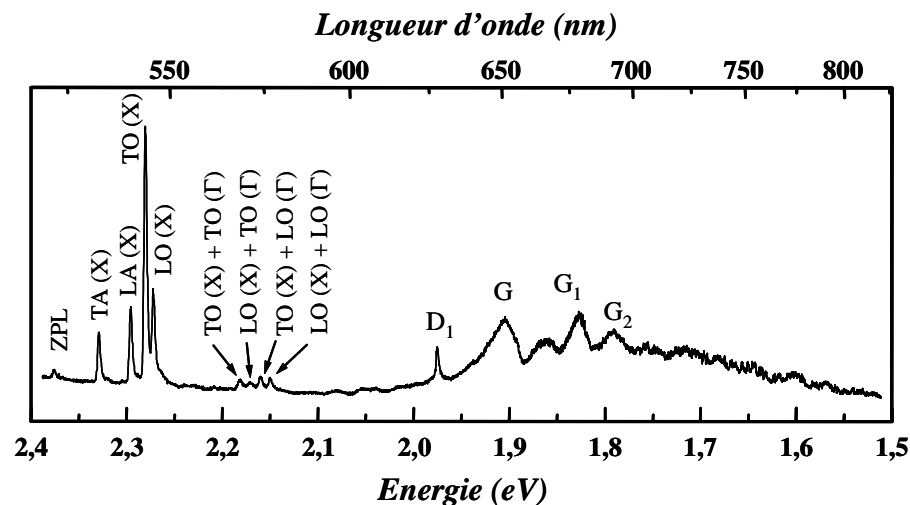


Figure III-9.: Spectre de photoluminescence à 5K d'une couche de 3C-SiC/Si de $6.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Cette forte densité de défauts structuraux se traduit également par l'apparition de pics à basse énergie nommés D et G sur les spectres de photoluminescence à basse température (figure III-9). Les pics à plus haute énergie sont dus à l'incorporation d'azote, impureté majoritaire présente dans les couches. On n'observe pas de bande donneur(N)-accepteur(AI, B), ce qui signifie que l'azote est le seul dopant incorporé significativement. Des mesures électriques ponctuelles par

effet Hall ont donné un dopage n de 1.10^{17} at.cm⁻² et une mobilité électronique à 300 K de 360 cm²/V.s. Par C(V) à sonde mercure, le dopage n obtenu sur un plus grand nombre d'échantillons varie de 1 à 5.10^{17} cm⁻³. Ces caractéristiques correspondent à l'état de l'art mondial. Notons que dans le cas de l'homoépitaxie du 4H-SiC, qui se déroule au-delà de 1400°C, le niveau de dopage résiduel n obtenu dans le même réacteur peut descendre à quelques 10^{15} cm⁻³. Les hautes températures permettent d'améliorer la pureté en favorisant la désorption des espèces azotées de la surface de croissance.

L'épitaxie à plus basse température

1350°C est certes une température assez basse pour l'EPV du matériau SiC mais cette valeur peut être également tenue comme élevée quand on considère le budget thermique du substrat de Si dont le point de fusion n'est qu'à 64°C au-dessus. Les contraintes au refroidissement affectent non seulement la planéité des plaques (voir § III-1.3) mais aussi les propriétés intrinsèques du substrat (vitesse et anisotropie d'attaque chimique, propriétés mécaniques...). Diminuer la température d'épitaxie pourrait permettre de limiter ces problèmes tout en réduisant les coûts.

Le 3C-SiC se prête bien à l'abaissement de la température de dépôt puisque la phase cubique reste la seule énergétiquement stable, contrairement aux polytypes hexagonaux pour lesquels même une forte désorientation des substrats ne suffit pas à conserver le polytype à trop basse température d'épitaxie. Dans le cas du 3C-SiC sur Si, l'incorporation des adatoms en bord de marche n'est pas vitale, même si ce mode de croissance est idéal dans l'absolu. Une mobilité de surface suffisante des adatoms sera toutefois nécessaire pour conserver, voire améliorer, la qualité cristalline de la couche comme l'illustre la figure III-10 où l'on observe une dégradation très nette du dépôt en dessous de 1250°C. Entre 1250 et 1350°C, la dégradation structurale est certes plus faible mais elle s'accompagne d'une augmentation notable de la rugosité de surface quand on abaisse la température.

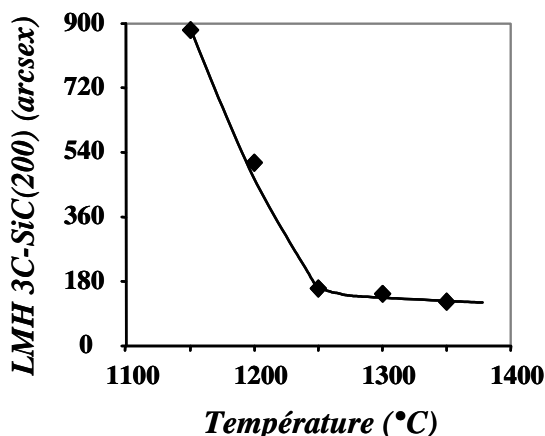


Figure III-10 : Effet de la température sur la qualité cristalline des couches épitaxiales de 3C-SiC; mesures effectuées par simple diffraction des rayons X sur des couches de 3 μm d'épaisseur.

Remarque : La mesure de largeur à mi-hauteur (LMH) des raies de simple diffraction des rayons X est un moyen commode et rapide pour déterminer la qualité cristalline des couches de 3C-SiC sur Si. Cependant quelques précautions élémentaires sont à prendre avant de comparer ces valeurs avec celles de la littérature. En premier lieu, cette mesure ne donne pas de renseignement sur la mosaïcité des couches et peut donc cacher une éventuelle croissance colonnaire ou fortement orientée. Il faut donc effectuer des caractérisations complémentaires. En second lieu, la LMH diminue de manière très importante quand l'épaisseur de la couche de SiC augmente, notamment dans les deux premiers μm où le mécanisme d'auto-annihilation des défauts cristallins est très efficace. De ce fait, les valeurs de LMH ne seront vraiment significatives que si la couche dépasse 2 μm afin de ne pas sonder uniquement la zone la plus perturbée. De plus, la comparaison avec d'autres valeurs de la littérature devra se faire si possible à épaisseurs voisines. Malheureusement, les valeurs de LMH sont trop souvent utilisées abusivement pour évaluer des couches de faible épaisseur ($<1 \mu\text{m}$) alors que dans cette gamme d'épaisseur on ne peut raisonnablement pas faire la différence entre une bonne couche et une couche médiocre.

La diminution de la température en dessous de 1350°C avec le système chimique silane/propane est donc critique pour la couche car la mobilité de surface n'est plus suffisante pour autoriser l'incorporation des adatoms en sites adéquats pour l'épitaxie. De nombreux chercheurs se sont orientés vers l'utilisation d'autres systèmes de précurseurs en espérant modifier suffisamment la chimie du dépôt pour compenser cette perte en énergie thermique. En particulier, les précurseurs mono-source (molécule apportant à la fois le Si et le C), qui ont l'avantage de déjà contenir la liaison Si-C, devraient favoriser le dépôt à basse température. Les résultats de la littérature semblaient a priori suffisamment intéressants pour inciter le LMI à tester l'hexaméthylsilane (HMDS). Ce composé liquide à température ambiante possède un rapport C/Si intrinsèque de 3 adapté à notre étude et a le grand avantage d'être moins dangereux d'emploi que le silane, composé gazeux et pyrophorique.

Avant de connaître le potentiel d'un précurseur pour l'épitaxie du 3C-SiC à basse température, il convient de déterminer la qualité du dépôt à 1350°C comparativement au système chimique classique. Malgré la procédure de carburation et de transition jusqu'à 1350°C conservée à l'identique, les couches élaborées avec HMDS seul étaient toutes de mauvaise qualité cristalline (aspect mat à l'œil nu et LMH importante de la raie (200) de diffraction X), quelles que soient les conditions de dilution du précurseur dans H_2 . L'expérience acquise avec le système silane/propane (SP) a permis d'identifier le problème : la phase gazeuse semble être déficiente en C (comme dans la zone I de la figure III-7) malgré le rapport C/Si de 3 contenu dans la molécule d'HMDS. Effectivement, un faible ajout de propane à l'HMDS, donnant un rapport C/Si de 3,5, a

permis d'obtenir à nouveau des couches miroir. Diverses autres caractérisations (TEM, RX, PL) montrent que ces couches sont de qualité identique à celle obtenues avec le système silane/propane. De plus, des vitesses de croissance aussi élevées que 7 $\mu\text{m/h}$ avec HMDS+propane (HP) ne dégradent pas la qualité du matériau alors que 4 $\mu\text{m/h}$ est la valeur limite dans le cas de SP dans notre réacteur.

Ayant déterminé des conditions permettant d'obtenir avec HP du 3C-SiC de qualité équivalente au matériau élaboré avec SP, nous avons étudié la croissance à basse température. Les deux systèmes de précurseurs ont donné des résultats identiques en terme de dégradation de la qualité cristalline et de la morphologie. L'HMDS ne semble donc pas être un précurseur mieux adapté que SP à la croissance à basse température. Cela a été confirmé par l'évolution de V_c avec la température qui montre que le palier de régime diffusionnel n'est atteint qu'à haute température avec HP (>1150°C) alors qu'avec SP ce palier s'observe à plus basse température (>950°C) (figure III-11). Ce point précis suggère même que l'HMDS est une molécule plus stable que le système SP, en complète opposition avec la motivation initiale s'appuyant sur une plus faible stabilité de ce précurseur (selon la littérature).

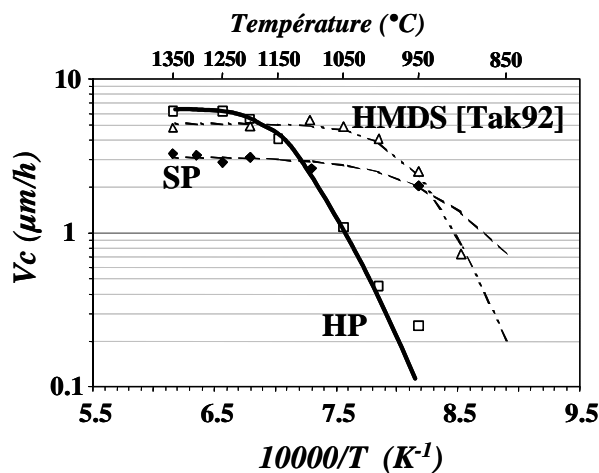


Figure III-11 : Evolution de la vitesse de croissance avec la température pour les systèmes Silane-Propane (SP), HMDS-Propane (HP) et HMDS seul. Les énergies d'activation correspondantes sont de 48,5, 83 et 71,5 kcal/mol respectivement pour SP, HP et HMDS [Tak92].

Les travaux sur le sujet, assez positifs au premier abord, sont en fait trompeurs [Tak92, Tak92b, Wu96, Che99]. En effet, les couches qui se disent épitaxiales sont souvent dans la gamme d'épaisseur où les caractérisations par diffraction X ne sont pas pertinentes. Les éventuelles images MET ne montrent que la zone proche de l'interface alors que c'est la zone proche de la surface qui est la plus convaincante. Etrangement, la diffraction des électrons de haute énergie en mode réflexion (RHEED) est souvent utilisée pour qualifier la qualité cristalline de surface des couches obtenues avec des mono-précurseurs (ce qui est rarement le cas avec SP). On peut

émettre des doutes sur la sensibilité de la technique, notamment pour prendre en compte la mosaïcité du cristal. Les croissances à basse température sont très souvent réalisées sur substrat Si(111) car elles semblent donner de meilleurs résultats. Nous n'avons jamais observé au LMI un effet bénéfique de cette orientation, que ce soit sur la qualité du dépôt (qui est généralement plus mauvais que sur (100)) ou sur l'abaissement de la température. Remarquons enfin que le besoin en carbone supplémentaire pour l'HMDS n'avait jamais été reporté auparavant. Il semblerait que les résultats de la littérature aient été un peu trop embellis, notamment par omission ou par défaut de citation explicite des points faibles.

Un examen tout aussi critique des publications sur l'utilisation de mono-précurseurs autres que l'HMDS montre que les molécules contenant uniquement des atomes de Si, C et H se comportent de manière assez similaire et n'apportent pas de réel bénéfice à basse température [Ste93, Bah96, Lee97, Mad99]. A pression atmosphérique voire à basse pression, la chimie du dépôt n'est pas suffisamment modifiée par la géométrie ou la stoechiométrie du précurseur. Le besoin de hautes températures signifie que de tels précurseurs donnent de meilleurs résultats quand ils sont complètement craqués et que les atomes de C et Si s'incorporent séparément. L'idée initiale de profiter des liaisons Si-C de la molécule pour déposer SiC à basse température ne prend pas en compte le facteur "mobilité de surface". Il est difficile d'imaginer qu'un radical Si-C soit plus mobile que deux atomes séparés Si et C.

En revanche, la combinaison de la basse pression et i) du craquage des précurseurs par plasma [Wah94-95] ou ii) de l'addition d'un quatrième élément au système chimique, tels que les halogènes Cl ou Br [Kun95, Vep97] permet de réduire la température de manière plus convaincante à qualité cristalline identique. Ces deux approches modifient les mécanismes et la chimie de croissance, soit en affectant la cinétique d'adsorption-désorption des adatoms, soit en apportant de l'énergie supplémentaire sous forme cinétique.

III-1.4 La courbure

La différence de coefficient de dilatation thermique entre SiC et Si génère une contrainte dans l'ensemble substrat-couche. L'effet macroscopique de cette contrainte dépend de l'orientation du substrat : fracture de la couche dans le cas de Si(111) et apparition d'une courbure des plaques sans fracture de la couche dans le cas de Si(100). Cette dernière orientation est donc la plus favorable car elle conserve l'intégrité du film épitaxial. Cependant, la courbure des plaques (qui

peut provoquer une différence d'altitude de 100 μm pour une couche de 6 μm d'épaisseur) après croissance pose certains problèmes pour la fabrication de dispositifs électronique, notamment lors des étapes de planarisation ou photolithographie. Elle gêne également le polissage de la couche, étape indispensable pour réduire la rugosité de surface qui est importante brute de croissance (paramètre sensible pour la croissance de c-GaN). Ce problème est devenu sensible au LMI avec le passage d'un réacteur de 40 mm à 70 mm de diamètre (en 1998) qui a permis d'augmenter la taille des échantillons et donc de mesurer correctement la courbure des plaques. Je vais présenter ici les trois approches principales que j'ai pu tester pour réduire cette courbure.

Les substrats SOI

Nous venons de voir qu'il est difficilement envisageable de réduire la contrainte thermique en diminuant la température de croissance sans affecter la qualité du 3C-SiC. L'emploi d'un substrat SOI (Silicon On Insulator) pourrait être bénéfique si sa structure Si/SiO₂/Si était suffisamment compliant pour emmagasiner une partie de la contrainte. L'oxyde enterré, encore appelé BOX pour Buried Oxide, peut également jouer le rôle d'isolation électrique de manière à limiter les fuites régulièrement mesurées à la jonction 3C-SiC/Si [Cam98]. La surface des substrats SOI étant composée de Si(100), on doit pouvoir transposer directement les conditions optimales de croissance déterminée précédemment sur substrat Si massif. Cependant, la température de croissance de 1350°C a posé des problèmes liés à l'instabilité de la BOX.

Cette étude ayant démarré à la fin de ma thèse (1997) et s'étant poursuivi jusqu'en 2002, nous avons reçu de la part de SOITEC des substrats SOI de "générations" successives et donc de qualité croissante avec le temps. Nous avons d'ailleurs pu constater sur cette période une amélioration progressive et sensible de la tenue des substrats SOI lors de l'épitaxie. Les premiers essais de croissance ont montré que la transposition directe des conditions optimales d'épitaxie de SiC sur Si entraînait une dégradation de l'oxyde par la création de cavités en son sein (plusieurs dizaines ou centaines de μm de diamètre) (figure III-12a). En faisant varier l'épaisseur de la couche superficielle de Si, nous avons pu corréler l'apparition de ces cavités aux "défauts HF" communément rencontrés dans les matériaux SOI.

Sur des substrats UNIBOND datant de 2000, les cavités n'avaient plus qu'une dizaine de microns de diamètre et leur taille était fonction des paramètres de croissance (V_c , rapport C/Si en phase gazeuse) (figure III-12b). Enfin, avec la dernière génération de substrat UNIBOND reçu en 2001, les cavités dans l'oxyde étaient de taille très réduite (250 nm de diamètre) et uniquement

observables par MET (figure figure III-12b). La proportion de l'interface alors occupée est de l'ordre de 0.03%, ce qui est la meilleure valeur jamais reportée dans la littérature. L'origine des cavités dans cette dernière génération de SOI pourrait être des inhomogénéités locales de contraintes dans le matériau initial. Des caractérisations par photoluminescence à basse température montrent que les spectres sont plus lumineux quand la structure SOI (silicium de surface et BOX) est mince. Ce résultat suggère une amélioration de la qualité du matériau qui n'a pas pu être confirmé par observation MET.

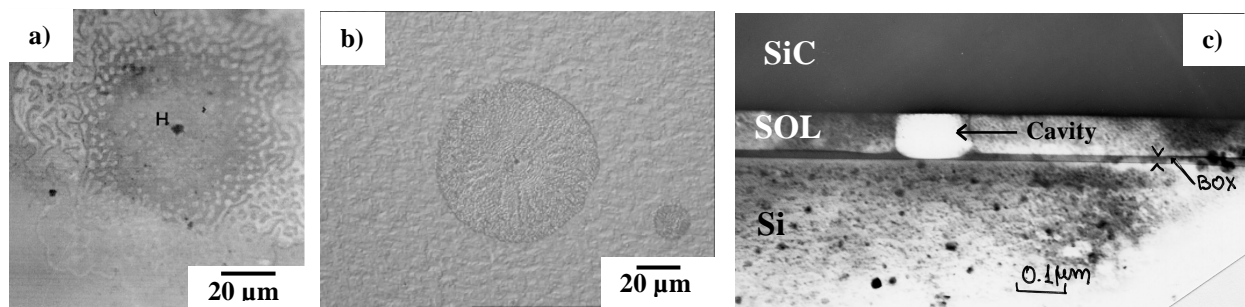


Figure III-12 : Observation des défauts se formant dans la BOX pour des échantillons SOI de différentes générations a) 1997 (SIMOX) (microscopie optique), b) 2000 (UNIBOND) (microscopie optique) et c) 2001 (UNIBOND) (MET en coupe transverse).

Pour évaluer l'effet compliant des substrats SOI, nous avons mesuré la contrainte résiduelle des couches après croissance à partir du rayon de courbure des plaques. Nous avons ainsi noté une diminution de la contrainte en compression qui, en moyenne, diminue d'un facteur 2 sur SOI par rapport au Si massif et à épaisseur identique. Cette relaxation partielle de la contrainte thermique conduit approximativement à une réduction de la courbure du même ordre de grandeur. Ce n'est cependant pas suffisant pour obtenir le degré de planéité voulu. Notons que la contrainte de désaccord de maille n'est quant à elle pas relaxée puisque les couches réalisées sur SOI présentent la même cristallinité que celle sur Si.

La compensation de contrainte en damier

Nous avons vu précédemment qu'en jouant sur la température d'introduction du propane (T_{intro}) lors de la montée en température, on pouvait faire passer la couche épitaxiale d'un état de contrainte compressif ($T_{\text{intro}} < \sim 1050^\circ\text{C}$) à tensif ($T_{\text{intro}} > 1050^\circ\text{C}$). Même si ces travaux n'ont pas permis d'isoler des conditions de carburation intermédiaires donnant une contrainte nulle, ils ont servi de base à une idée originale proposée par A. Leycuras (CRHEA, Valbonne). Il a ainsi proposé de réaliser des masques de SiO_2 en damier (voir figure III-13) afin d'effectuer une

première carburation du Si entre les plots de SiO₂. On attaque ensuite la silice par HF pour mettre à nu le Si protégé et pouvoir effectuer une seconde carburation dans des conditions donnant cette fois du SiC de contrainte opposée à celle du SiC formé lors de la première carburation. On épitaxie ensuite la couche de 3C-SiC dans les conditions habituelles jusqu'à obtenir plusieurs microns d'épaisseur. L'idée est donc de réduire la courbure des plaques au refroidissement par compensation macroscopique de la contrainte entre les zones en tension et en compression.

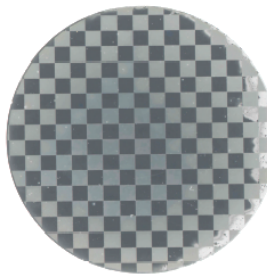


Figure III-13 : Plaque de 35 mm de diamètre après croissance en damier. Les zones sombres (plus rugueuses) sont en tension.

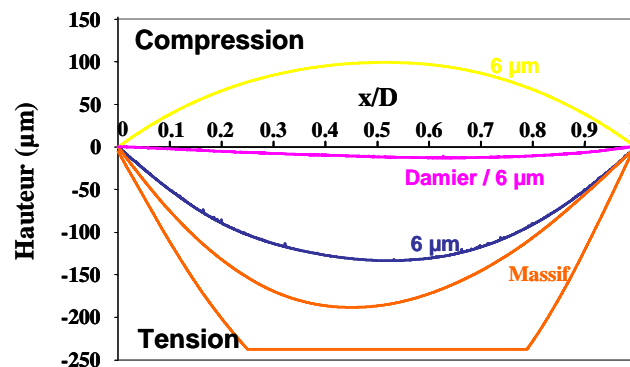


Figure III-14 : courbure de plaques 3C-SiC/Si élaborées avec différentes conditions de carburation et comparée à des substrats commerciaux HAST. En abscisse, x représente la distance par rapport à un bord et D le diamètre de la plaque.

La réduction de la courbure par la méthode damier est très spectaculaire, d'un facteur supérieur à 5 (figure III-14). Une observation plus précise permet cependant de remarquer une certaine ondulation (de plusieurs dizaines de nm) de la plaque damier quand on passe d'une zone en tension à une zone en compression (voir figure III-17). Cependant la planéité globale est suffisante pour permettre à la société NOVASIC de réaliser un polissage dans de bonnes conditions. L'abaissement de la rugosité de surface est alors très significatif (figure III-15) avec une RMS passant de 38 à 2,8 nm pour les zones en tension et de 4,2 à 0,9 nm pour celles en compression (scan AFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$).

En terme de croissance, le matériau SiC épitaxié dans chaque zone (tension et compression) présente la même morphologie de surface que les couches réalisées sans damier et de même signe de contrainte. Ainsi, les zones en compression sont d'aspect miroir alors que celles en tension sont plus rugueuses (aspect mat). Il n'y a donc pas ou peu d'effets de proximité entre les deux types de zones. Le passage d'une zone à l'autre est d'ailleurs assez abrupt. Des

caractérisations par diffraction X et par PL ont montré que les couches en damier étaient de qualité identique à celles des couches standard.

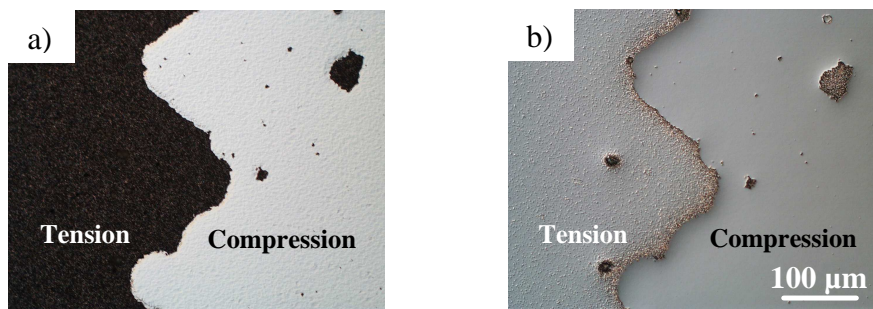


Figure III-15 : Morphologie de surface d'une couche élaborée par la méthode damier; zone prise à l'interface tension-compression. a) brut de croissance et b) après polissage.

Remarquons ici que le procédé damier est interchangeable, c'est-à-dire que l'on peut effectuer la première carburation soit en tension soit en compression sans affecter la courbure finale. Il est cependant préférable de réaliser la première carburation en tension car la première couche de SiC ainsi obtenue est plus épaisse et résiste mieux à l'attaque HF pour enlever l'oxyde.

La compensation de contrainte aléatoire

Le procédé damier est certes ingénieux et très efficace mais il est assez lourd à mettre en œuvre en raison de la multiplication des étapes intermédiaires (dépôt d'oxyde, masquage+gravure, première carburation, attaque ex-situ de l'oxyde restant, deuxième carburation). Une simplification présente donc de l'intérêt si le résultat en terme de courbure est analogue. C'est dans cette optique que j'ai réalisé des essais d'intercalation d'une étape d'attaque sous H_2 entre les deux carburations de contrainte opposée comme illustré en figure III-16. L'attaque sous H_2 de la première couche de carburation a pour but de révéler aléatoirement le substrat en laissant de larges zones de SiC. Une seconde carburation est ensuite faite pour carburer les zones du substrat ainsi révélées et obtenir un patchwork aléatoire de contrainte.

Le point le plus délicat est la durée d'attaque sous H_2 car, si elle est trop longue, la première couche de carburation peut être complètement éliminée. En optimisant ce paramètre, nous avons obtenu des résultats très prometteurs en terme de réduction de la courbure comme le montre la figure III-17. Ainsi, après épitaxie, des niveaux de courbure du même ordre de grandeur qu'avec l'approche damier ont été mesurés. La courbure le long du diamètre est cependant moins homogène car elle présente des parties convexes et concaves. Au niveau morphologique, les couches sont globalement plus rugueuses que celles standard avec l'apparition d'un réseau de

points noirs issu de la carburation en tension et dont la densité n'est pas uniforme sur toute la plaque. Un polissage par la société NOVASIC a permis d'obtenir une rugosité de surface plus faible et plus homogène que sur échantillon damier, avec une RMS de l'ordre de 0.4 nm pour un scan AFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

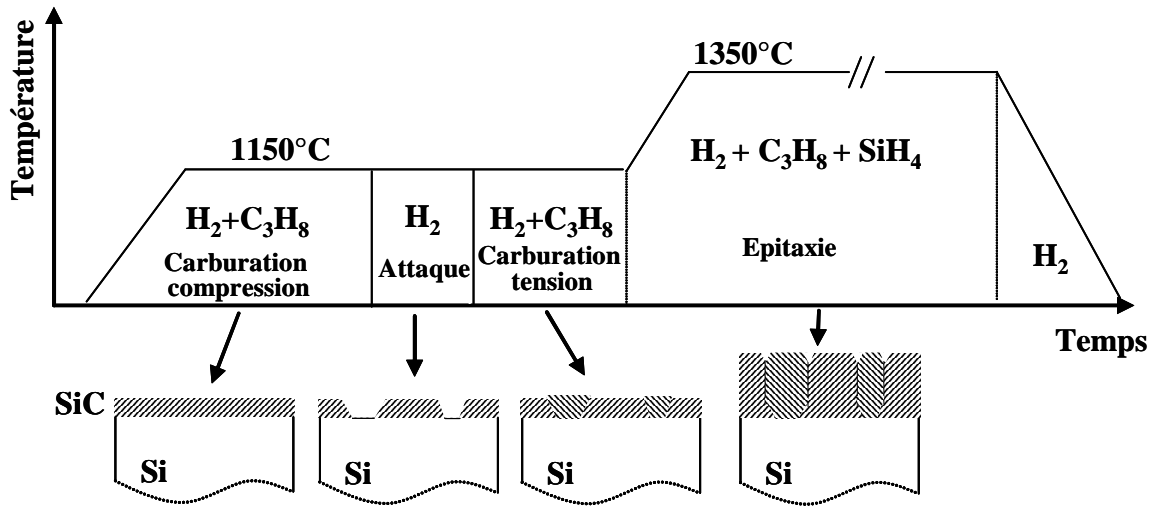


Figure III-16 : Procédure de double carburation in situ pour former un patchwork tension-compression.

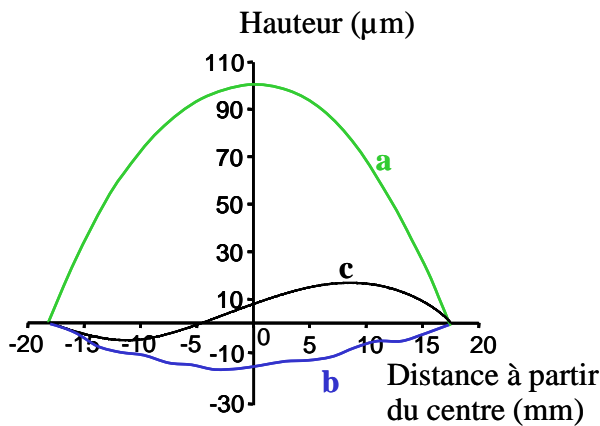


Figure III-17 : mesure de la courbure de couches de 3C-SiC de $6 \mu\text{m}$ d'épaisseur élaborées avec différentes procédures de carburation : a) compression (standard), b) damier et c) patchwork aléatoire.

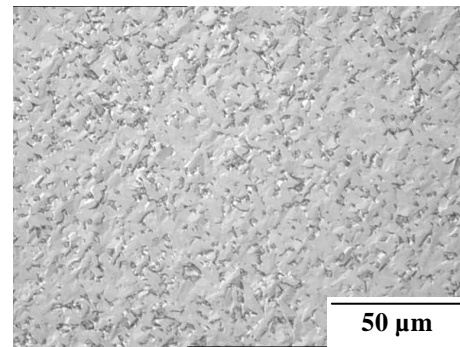


Figure III-18 : Morphologie de surface de la couche c) de la figure III-17 réalisées avec le procédé de double carburation aléatoire.

Ce procédé présente donc des avantages certains sur l'approche damier : plus simple à mettre en œuvre, une morphologie plus homogène avant polissage et à une rugosité de surface plus faible après polissage. Ces résultats prometteurs doivent cependant être encore améliorés, par exemple en optimisant le couple température-temps d'attaque sous H_2 afin de former un réseau aléatoire

plus homogène et d'obtenir une courbure encore plus faible et plus régulière. Ce procédé original fait actuellement l'objet d'un dépôt de brevet français [Fer05].

III-1.5 Programme Européen FLASIC

Nous avons vu que la forte densité de défauts cristallins dans les couches de 3C-SiC est principalement générée à l'interface avec le substrat. Augmenter l'épaisseur de la couche permet de réduire considérablement cette densité dans les premiers μm mais cette amélioration stagne pour les très fortes épaisseurs. Il a été montré qu'un recuit flash lamp (FLA) à très haute température pouvait induire une fusion du Si à l'interface et provoquer la formation d'ilots de SiC (par mécanisme de dissolution-recristallisation) contenant une densité de dislocations réduite (figure III-18 et [Pan01]). C'est en partant de ces premiers résultats qu'un programme Européen nommé FLASIC (Flash Lamp Annealing of SiC) a été proposé et accepté. Il a couvert la période d'avril 2002 à juin 2005. Le consortium comprenait des partenaires français (LMI, GES-Montpellier, CRHEA-Valbonne, société NOVASIC), allemands (FZ-Rosendorf, Ilmenau, sociétés EADS et NANOPARC), grecs (Physics Department de Thessalonique), espagnols (CNM) et anglais (Department of Physics de Cambridge, société EPICHEM). L'objectif était d'étudier l'effet d'un recuit FLA sur les propriétés structurales du 3C-SiC épitaxié après ce recuit. On espère ainsi obtenir un matériau à plus faible densité de dislocations, et pourquoi pas aussi, résoudre les problèmes de courbure. Le LMI intervenait à la fois pour la fourniture des couches minces de 3C-SiC sur Si et pour sa longue expérience du système SiC/Si.

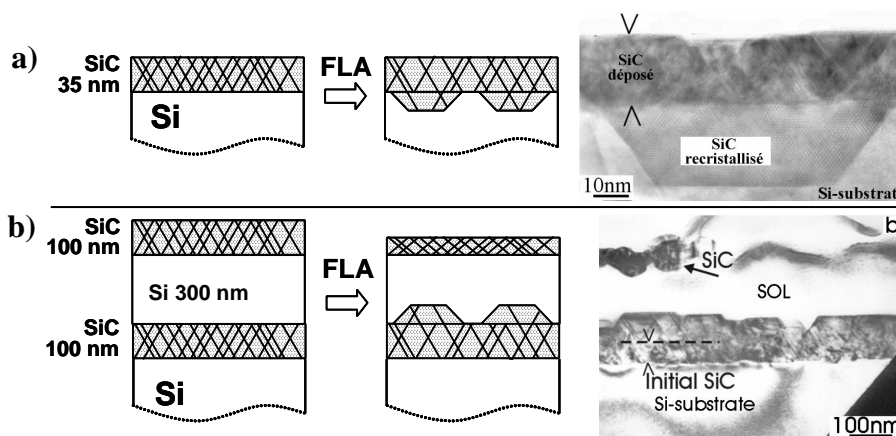


Figure III-18 : a) Configuration Flasic initiale, formation de trapèzes à l'interface; b) configuration Flasic inversé ou i-Flasic, formation des trapèzes en surface.

Après recuit FLA, il se forme des protubérances trapézoïdales de SiC sous la couche initiale. Ces trapèzes ont la particularité de présenter une densité de dislocations très faible comparée à celle de la couche initialement déposée par EPV. De plus, ils croissent de manière épitaxiale sous la couche mais cette dernière présente toujours autant de défauts cristallins, même après épitaxie de

quelques μm , signe que le recuit FLA n'a pas d'effet marquant sur la qualité du dépôt. Cette amélioration de l'interface enterrée peut toutefois s'avérer très intéressante si elle est appliquée à la technique VLS développée par A. Leycuras qui utilise le SiC déposé sur Si à la fois comme creuset pour contenir le Si fondu et comme germe [Ley02].

Les recuits FLA ont également révélé un problème important : la création d'une forte ondulation à grande échelle en surface, ce qui enlève toute planéité à la couche de SiC (figure III-19). Ces ondulations résultent de la fusion superficielle du substrat et de sa recristallisation en 3D en fin de traitement FLA. Mais elles ne semblent pas empêcher la croissance successive de quelques microns supplémentaires de SiC puisque la morphologie au niveau micrométrique reste identique à celle que l'on peut obtenir sur substrat standard.

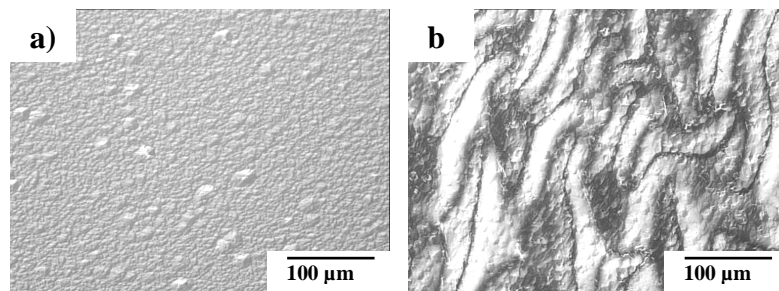


Figure III-19 : morphologies de surface a) d'une couche de 3C-SiC/Si standard et b) d'une couche ayant subi un traitement FLA.

Suite à ces résultats mitigés, il était nécessaire de changer d'approche. J'ai alors proposé une nouvelle structure inversée consistant au dépôt d'une fine couche de Si (Si OverLayer ou SOL) prise en sandwich entre deux couches de SiC. Il devient alors possible de faire croître les trapèzes de SiC en phase liquide sur la face avant et non plus à l'interface avec le substrat (figure III-18b). Et si les conditions de FLA sont bien maîtrisées, on peut espérer ne faire fondre que la SOL et de ce fait éliminer les ondulations. En pratique, le dépôt de silicium est réalisé dans le même réacteur, à la suite de la croissance des premiers 35 nm de SiC. Les conditions diffèrent toutefois puisque la température est de 1000°C et seul le silane est introduit dans le réacteur. Cette SOL est encapsulée par une deuxième couche de SiC afin d'éviter l'évaporation ou la formation de gouttes de Si lors du recuit FLA.

Cette amélioration du procédé, appelé i-Flasic pour inverse Flasic, a été suffisamment probante pour faire l'objet d'un dépôt de brevet [Sko05]. Après attaque de la SOL par voie chimique, des reprises de croissance ont été réalisées afin d'épaissir le matériau 3C amélioré par le traitement

FLA. Le tableau ci-après montre que le procédé i-Flasic améliore sensiblement la qualité cristalline du 3C-SiC qui devient alors comparable à celle du matériau commercial HAST.

Matériau 3C-SiC	Fautes d'empilement ($\times 10^7 \text{ cm}^{-2}$)	Domaines d'anti-phase ($\times 10^6 \text{ cm}^{-2}$)	Dislocations ($\times 10^7 \text{ cm}^{-2}$)
Standard	90	16	10
i-Flasic	5	4	6
HAST	2-40	0	2

Certaines réserves peuvent cependant être faites sur le procédé i-Flasic. Premièrement, il reste encore des ondulations en surface car la présence de la SOL n'empêche pas la fusion superficielle du substrat. Différents essais ont été réalisés pour réduire cette rugosité, notamment en formant une couche d'arrêt de la fusion sous l'interface SiC/substrat par implantation de Ge ou de C. L'amélioration observée est significative mais sans doute pas suffisante car certaines ondulations persistent encore. Deuxièmement, pour pouvoir profiter de l'amélioration cristalline de surface du matériau 3C-SiC il est nécessaire d'ôter l'encapsulant et la SOL avant re-épitaxie. Des essais simples d'attaque chimique modérée dans un mélange HF-HNO₃ ont montré que la SOL était éliminée, entraînant avec elle l'encapsulant. Le procédé est encore à optimiser car il reste souvent de grandes zones (en périphérie) où l'encapsulant et la SOL sont encore présentes. De plus, la couche de SiC mise à nu est également attaquée localement par la solution acide, ce qui provoque la formation de défauts microscopiques dans la couche 3C-SiC après épitaxie de quelques μm (figure III-20). Enfin, après FLA, l'encapsulant touche le SiC enterré en certains endroits (figure III-21), rendant l'étape d'attaque chimique encore plus difficile. Il semblerait que la SOL, lors de sa fusion, soit mobile et ait tendance à se regrouper en certains endroits.

Une remarque annexe peut être faite sur l'évolution de qualité cristalline de la SOL lors du recuit FLA. En figure III-18b et III-21, on voit que la SOL fondue ne présente quasiment aucun défaut cristallin visible par TEM alors que, brute de croissance, cette couche en contient une densité très importante. Ce résultat, à première vue anecdotique, pourrait être employé pour d'autres applications comme par exemple l'élaboration de silicium sur saphir. Un recuit FLA pourrait permettre de guérir les défauts dans la couche de Si issus du désaccord de maille avec le substrat.

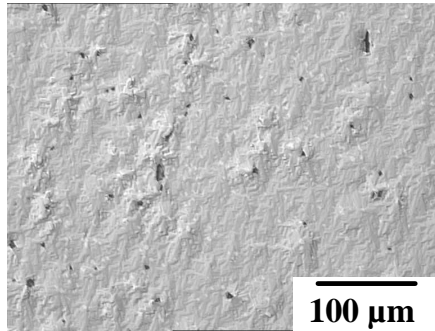


Figure III-20 : Morphologie de surface d'une couche de 3C-SiC déposée sur un échantillon i-Flasic ayant subi une attaque chimique.

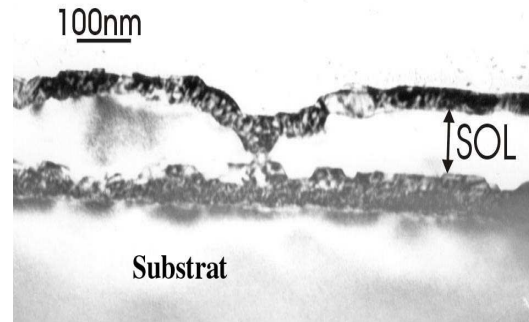


Figure III-21 : Photographie MET d'une structure i-Flasic après recuit FLA montrant une zone où la couche d'encapsulation touche localement celle enterrée.

Dans le cadre du programme FLASIC, des détecteurs de gaz (sous forme de résonateurs et de membranes) ont été réalisés à partir des couches (standard ou i-Flasic) élaborées au LMI (Figure III-22). Les résonateurs fabriqués avec les deux types de matériaux sont assez plans et possèdent des performances mécaniques encourageantes. En revanche, l'évaluation des membranes est plus délicate en raison de l'inévitable dépôt de SiC en face arrière rendant plus difficile l'attaque du substrat.

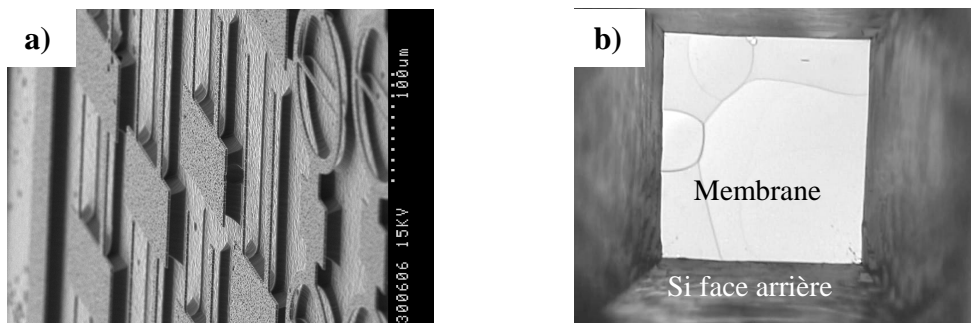


Figure III-22 : Fabrication de détecteurs de gaz sous forme de a) Résonateurs, b) membrane de SiC.

III-2 Hétéroépitaxie du 3C-SiC sur substrat 6H-SiC (0001) par VLS

L'expérience montre que le polytype 3C-SiC (111) peut germer spontanément sur un cristal hexagonal (6H ou 4H) orienté exactement (0001) si la température est inférieure à $\sim 1700^{\circ}\text{C}$. Le matériau 3C-SiC peut donc être déposé sur un substrat ayant avec à la fois un très faible désaccord de maille et une très bonne compatibilité de coefficient de dilatation thermique puisque substrat et couche auront dans évidemment des propriétés physiques très voisines.

Cependant, ce système simple en apparence présente certaines difficultés non encore résolues comme la formation d'inclusions hexagonales dans le 3C-SiC ou l'apparition de défauts spécifiques appelés paroi d'inversion (PI). Ces défauts cristallins peuvent se former aléatoirement sur la surface du germe ou bien spécifiquement aux endroits où cette surface présente des marches atomiques (figure III-23). Les PI délimitent des domaines 3C-SiC dont l'axe cubique est tournée de 60° l'un par rapport à l'autre dans le plan (111). Ces défauts sont à proscrire si l'on veut fabriquer des composants car ils ont évidemment un effet dramatique sur les propriétés électroniques des couches.

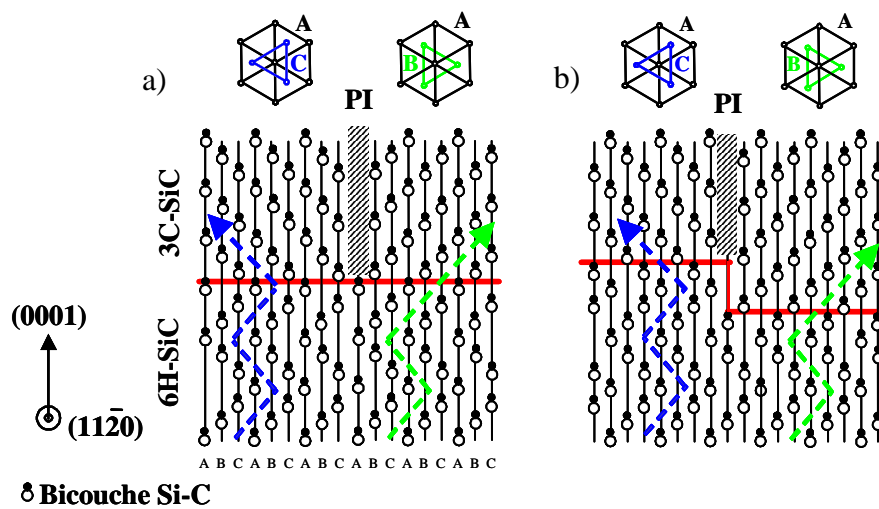


Figure III-23 :
Représentation dans le plan (11-20) de la formation de parois d'inversion dans une couche de 3C-SiC épitaxiée sur substrat 6H-SiC : a) sur une terrasse et b) au niveau d'une marche.

III-2.1 Pourquoi la VLS?

Les résultats montrés en § III-1 pointent clairement le manque de mobilité de surface des adatoms en raison de la limitation en température quand l'EPV est utilisée pour la croissance du 3C-SiC sur des substrats de Si. En revanche, avec des substrats hexagonaux, la fenêtre de température peut être élargie au-delà de 1400°C . Je n'aborderai que brièvement cet aspect "haute température" de la croissance car il ne rentre pas dans le cadre basse température que je me suis imposé. Un exemple assez classique de morphologie de surface d'une couche de 3C-SiC épitaxiée sur 6H-SiC par CVD à 1450°C est donné sur la figure II-2 du chapitre précédent. Bien que la surface soit très rugueuse, les PI qui forment un réseau aléatoire de lignes très nettes. Si l'on modifie les conditions de croissance de manière à favoriser la croissance latérale (par exemple en augmentant la température et/ou en diminuant le rapport C/Si dans la phase gazeuse), on peut se retrouver en condition de réplique du polytype du substrat par incorporation des

adatomes en bord de marche. Ces conditions sont bien sûr à éviter pour la croissance du polytype cubique sur substrat hexagonal.

L'utilisation d'une technique faisant intervenir une phase liquide ne semble a priori pas une idée judicieuse car l'argument principal en faveur de la phase liquide est de promouvoir la croissance latérale à plus basse température. Nous avons d'ailleurs pu le vérifier en obtenant des couches homoépitaxiales de 6H-SiC à des températures aussi basses que 1100°C, dans des bains Al-Si et malgré l'emploi de substrat orienté (0001) exactement (figure III-24). La morphologie de surface présente de larges spirales formant des monticules identiques à ceux obtenus par EPV dans d'autres travaux [Hal03]. Ces monticules apparaissent aux endroits où des dislocations vis émergent du substrat car ces défauts créent localement une grande densité de marches propice à la réplication du substrat et à l'augmentation de la vitesse de croissance. Notons que le résultat obtenu par VLS dans l'Al-Si correspond à la plus faible température de croissance homoépitaxiale jamais reportée dans la littérature pour un polytype hexagonal de SiC sur une surface (0001) non désorientée.

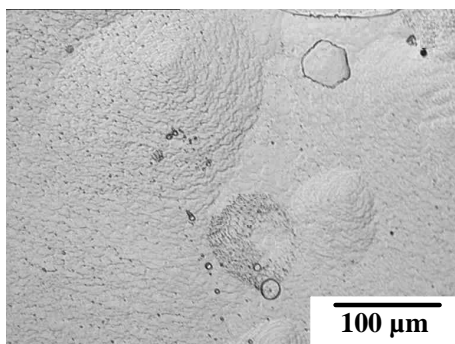


Figure III-24 : Morphologie de surface d'une couche élaborée par VLS dans un alliage $Al_{70}Si_{30}$ à 1100°C et sur substrat 6H-SiC(0001) non désorienté. L'analyse micro-Raman confirme la réplication du polytype du substrat dans la couche.

En marge des croissances homoépitaxiales par VLS dans des alliages Al-Si (sur substrat 4H-SiC 8°off, voir chapitre II), nous avons testé des alliages Ge-Si dans le but initial d'obtenir des couches non intentionnellement dopées. Les couches élaborées à des températures aussi élevées que 1300°C et sur substrats de 4H-SiC désorientés de 8° présentent une morphologie inhabituelle (figure III-25) composée d'une forêt de triangles. La surprise est venue de l'analyse Raman qui a permis de détecter du 3C-SiC dans la couche. Par cartographie EBSD (diffraction des électrons rétrodiffusés), nous avons non seulement visualisé la proportion de 3C-SiC dans cette couche mais aussi déterminé l'orientation des zones cubiques les unes par rapport aux autres (figure III-

26). Il apparaît donc que le dépôt est composé d'un mélange de 4H et de 3C-SiC présentant aléatoirement les deux types d'orientation tournées de 60° .

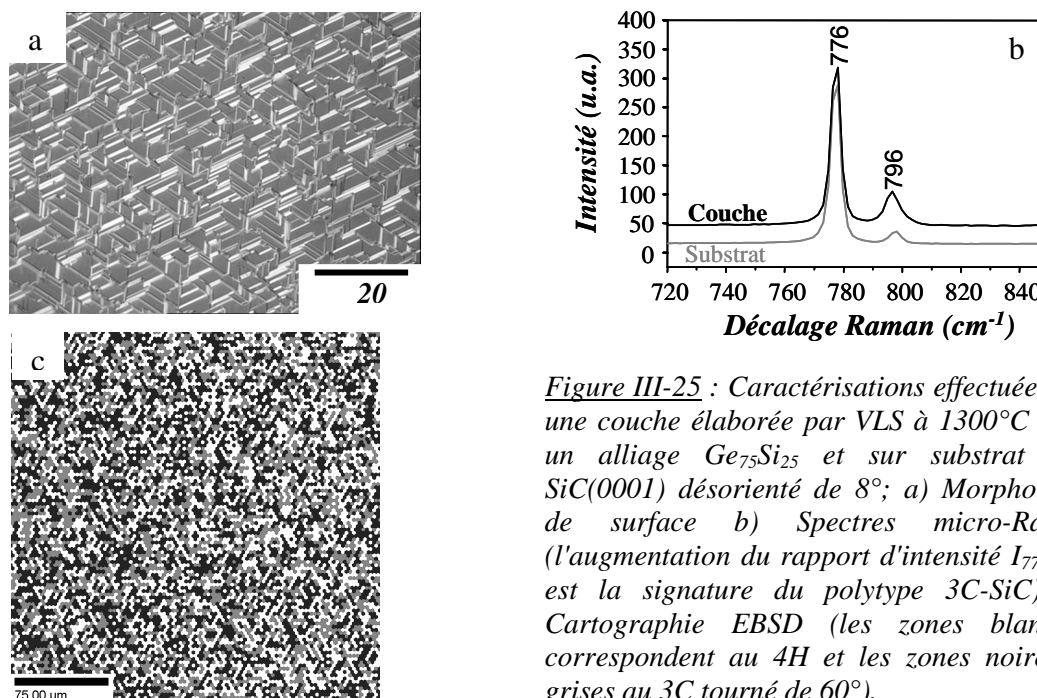


Figure III-25 : Caractérisations effectuées sur une couche élaborée par VLS à 1300°C dans un alliage $\text{Ge}_{75}\text{Si}_{25}$ et sur substrat 4H-SiC(0001) désorienté de 8° ; a) Morphologie de surface b) Spectres micro-Raman (l'augmentation du rapport d'intensité I_{776}/I_{796} est la signature du polytype 3C-SiC); c) Cartographie EBSD (les zones blanches correspondent au 4H et les zones noires et grises au 3C tourné de 60°).

Suite à ce résultat inattendu, nous avons exploré de manière un peu plus approfondie le système Ge-Si pour la croissance de 3C-SiC mais cette fois sur substrat α -SiC non désorienté.

III-2.2 Des résultats "magiques"

Alliages à base de Ge

En utilisant les mêmes conditions qu'en figure III-25 mais sur substrat 6H-SiC(0001) non désorienté, nous avons obtenu des grandes zones step-bunchées dont les marches forment des pointes allant dans les mêmes directions, les zones adjacentes ayant des pointes tournées de 60° (figure 26a). L'analyse Raman a confirmé la présence du 3C-SiC sur l'ensemble de la couche. Pour confirmer que chaque grande zone correspondait à un domaine mono-orienté de 3C-SiC (encore appelé 3C-SiC mono-domaine), nous avons eu recours à une analyse par EBSD (diffraction des électrons rétrodiffusés) qui permet de déterminer à la fois le polytype et l'orientation du SiC en extrême surface. Comme montré sur la figure III-26b, nous avons effectivement corrélé l'orientation des bords de marche avec la présence de chaque domaine. Partant de ce résultat, nous pouvons nous affranchir de l'EBS, qui n'est pas disponible au

laboratoire, et cartographier l'orientation du dépôt de 3C-SiC par simple observation de la morphologie de surface par microscopie optique. La spectrométrie Raman a été également utilisée en routine pour confirmer la présence du 3C-SiC.

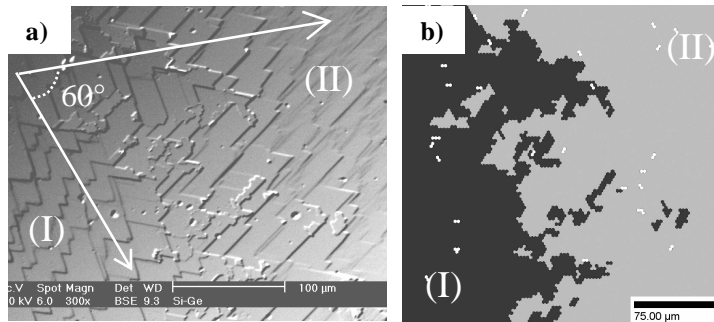


Figure III-26 : a) Image MEB d'une couche 3C-SiC élaborée par VLS dans des conditions identiques qu'en figure III-25 mais sur substrat 6H-SiC non désorienté; b) Cartographie EBSD de la même zone montrant deux grands domaines indexés 3C-SiC et d'orientation différente. Les points blancs ne correspondent pas à des inclusions de 6H mais à des zones qui n'ont pas pu être indexées.

A l'évidence, nous avons réussi à agrandir la dimension des mono-domaines par l'emploi de substrats non désorientés. Ce résultat prometteur suggère qu'en optimisant les conditions de dépôt il serait possible d'obtenir qu'une seule orientation sur tout l'échantillon. Cependant, les mécanismes mis en jeu dans l'obtention de larges domaines étant assez obscurs, nous avons longuement tâtonné (en jouant sur la composition et la hauteur du liquide, la température, le polytype du germe...) avant d'obtenir des couches complètement mono-domaine. Ce résultat quelque peu "magique" a été confirmé par cartographie EBSD où aucun contraste de couleur n'apparaît, attestant donc l'orientation unique du dépôt 3C-SiC. *Il est important de préciser que l'utilisation de germes de 4H-SiC non désorientés donne des résultats moins probants (présence très fréquente des deux orientations du 3C-SiC, résultats moins reproductibles)*

En utilisant exclusivement des germes de 6H-SiC, nous avons isolé principalement deux gammes de conditions permettant d'atteindre "l'objectif mono-domaine" de manière reproductible :

- i) $\sim 1400^{\circ}\text{C} < T < \sim 1500^{\circ}\text{C}$ à composition variable du liquide SiGe;
- ii) $T < \sim 1400^{\circ}\text{C}$ mais avec un liquide riche en Si (très proche de la limite de solubilité de cet élément dans le liquide, à la température fixée).

Au-dessus de 1500°C , on bascule généralement vers la croissance homoépitaxiale. La morphologie de surface dans ce cas est suffisamment différente de celles obtenues avec le 3C-SiC pour nous renseigner sur le polytype obtenu (figure III-27). Avec l'expérience acquise en

corrélant les diverses caractérisations et en observant attentivement de nombreux échantillons, nous pouvons maintenant identifier et évaluer assez correctement le caractère mono-domaine d'une couche de 3C-SiC épitaxiée par VLS. Ainsi, les couches de 3C-SiC mono-domaines présentent des surfaces step-bunchées dont les bords de marche sont tous orientés dans la même direction sur l'ensemble de l'échantillon. Toutefois on observe souvent, d'un échantillon à l'autre ou d'une zone à l'autre d'un même échantillon, une évolution des marches qui peuvent être localement assez parallèles entre elles ou plus découpées, sans pour autant provenir d'un changement de d'orientation du dépôt.

Dans le cas des couches homoépitaxiales, les bords de marche forment soit des angles de 120° (et non pas 60°) par rapport à l'orientation générale des marches soit une structure de marches très irrégulière et plus arrondie. Il est important de signaler que sur les couches de 3C-SiC on n'observe ni croissance par spirale (comme en figure III-24) ni inclusions de polytypes différents.

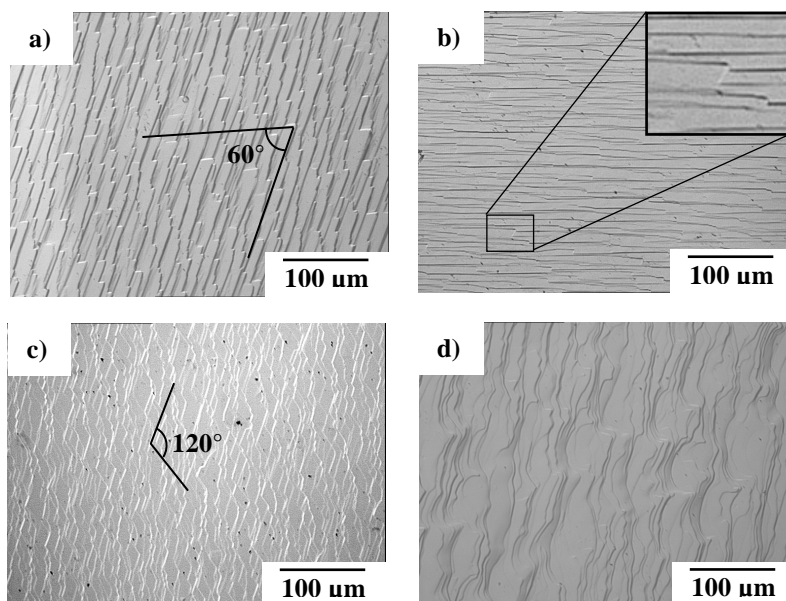


Figure III-27 : Exemples de morphologies de surface de couches élaborées par VLS dans un alliage Ge-Si : a) et b) 3C-SiC mono-domaine ($T < 1500^\circ\text{C}$); c) et d) couches homoépitaxiales de 6H-SiC ($T > 1500^\circ\text{C}$)

Par MET, on observe parfois des PI aux endroits où de très fines inclusions de domaine différents se sont formées mais ces défauts restent confinés à proximité immédiate de l'interface (figure III-28a). Les seuls défauts affleurant à la surface sont des fautes d'empilement dont la densité est légèrement inférieure à 10^7 cm^{-2} . Ils se forment à l'interface avec le substrat et traversent toute la couche (figure III-28b et c).

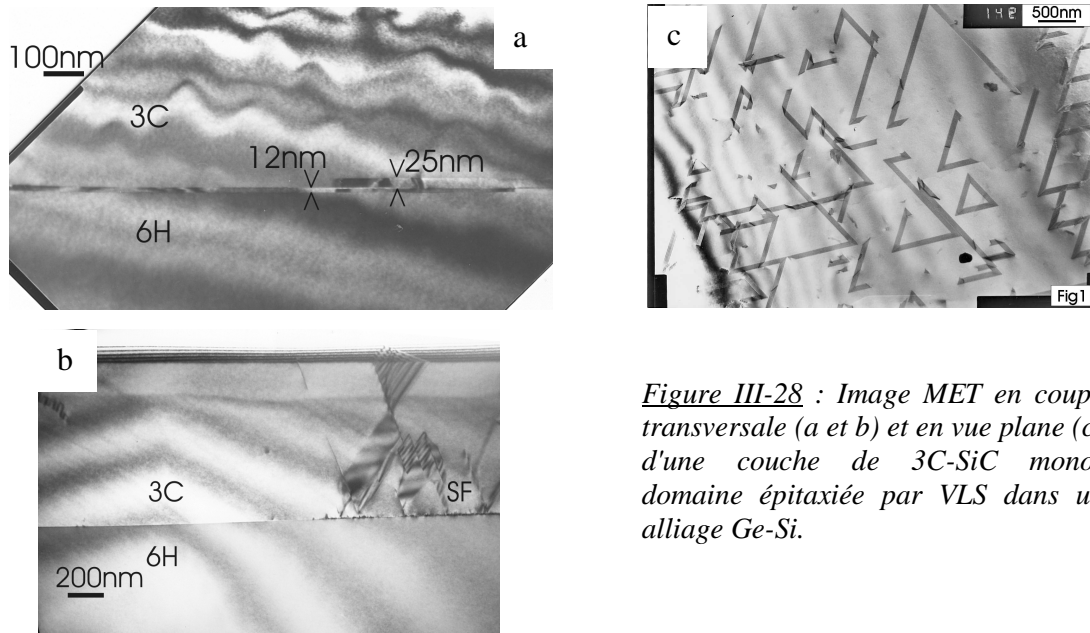


Figure III-28 : Image MET en coupe transversale (a et b) et en vue plane (c) d'une couche de 3C-SiC mono-domaine épitaxiée par VLS dans un alliage Ge-Si.

Alliages à base de Sn

Nous avons choisi d'utiliser le Sn pour ses propriétés très voisines de celles du Ge vis-à-vis de SiC. La principale différence réside dans le diagramme binaire Sn-Si qui montre une solubilité du Si plus faible à basse température. Par exemple, à 1240°C on ne dissout que 20 at% de Si dans le Sn alors que pour le Ge, la solubilité en Si est de 37 at% à la même température.

L'étude expérimentale avec le Sn est encore très partielle mais on peut d'ores et déjà dire que les systèmes Sn-Si et Ge-Si donnent des résultats très voisins :

- ▶ le Sn donne lieu à la formation exclusive de 3C-SiC quelle que soit la désorientation du germe.
- ▶ Les couches obtenues présentent des morphologies identiques à celles élaborées dans les bains Ge-Si.
- ▶ Les alliages riches en Si (à la limite de solubilité pour la température de croissance) donnent lieu à des couches mono-domaines.

Cela prouve donc que le Ge n'est pas l'élément miracle et que d'autres systèmes chimiques peuvent convenir également.

III-3.3 Discussion

Obtention de 3C-SiC

Les résultats obtenus par VLS dans les alliages Ge-Si pourraient relever à première vue de la "magie" pour plusieurs raisons.

- L'utilisation d'une phase liquide est connue pour favoriser la croissance latérale même à basse température. La réplication du substrat hexagonal par mécanisme d'avancée de marche devrait donc s'effectuer facilement sur des surfaces aussi désorientées que 8° qui proposent une très forte densité de bords de marches (en considérant des hauteurs de marche de 1 nm, hauteur de la maille 4H selon l'axe c, on obtient par le calcul des largeurs de terrasse de 7 nm). Ce n'est pas le cas dans cette étude.
- Si nous comparons les résultats obtenus par VLS dans des alliages Al-Si à des température aussi basses que 1100°C , l'obtention du 3C-SiC avec Ge-Si n'est pas le fait de la trop basse température puisque ce polytype est observé jusqu'à $\sim 1500^\circ\text{C}$.
- Nous n'avons jamais observé de croissance par spirale sur les échantillons (voir exemple en figure III-24). En conséquence, la nucléation du 3C-SiC n'est pas affectée par la présence de dislocations vis émergeant en surface du substrat alors que des inclusions de polytypes hexagonaux sont souvent rapportées par d'autres auteurs [Neu03].

La comparaison avec les résultats obtenus par EPV, technique mieux connue et plus utilisée que la VLS, peut permettre d'éclaircir certains points. Dans ce cas, la formation de 3C-SiC sur substrats hexagonaux est généralement expliquée soit par la présence de défauts de surface (ou émergeant du substrat), soit par la germination sur les terrasses au lieu des bords de marche [Pow91, Kon96]. Dans le premier cas, des imperfections locales de la surface ne peuvent donner lieu qu'à des inclusions de 3C-SiC dans une couche majoritairement hexagonale. La seconde hypothèse impliquant la germination préférentielle sur les terrasses semble donc être la plus probable car pouvant amener à la formation d'une couche 3C-SiC continue. La mobilité de surface des adatoms n'étant pas le facteur limitant dans les conditions de croissance utilisées, la germination du SiC sur les terrasses doit résulter d'un empêchement voire d'une impossibilité d'incorporation de ces adatoms en bord de marche. Quel phénomène peut donc créer un obstacle en bord de marche dans le cas de la VLS? Nous allons essayer de répondre à cette question en formulant deux hypothèses.

Hypothèse 1 : Effet d'encombrement

La différence de résultats entre les alliages Al-Si et Ge(Sn)-Si pourrait provenir de la présence même d'atomes de Ge(Sn) dans le bain. On peut ainsi penser à un effet d'accumulation de ces atomes en bord de marche créant un obstacle à l'incorporation. Des mesures préliminaires montrent que le Ge ne s'incorpore que très peu dans la matrice SiC, à des taux de l'ordre de 10^{16} cm⁻³. Il pourrait donc s'accumuler à l'interface liquide-solide et bloquer les sites de germination préférentiels. En d'autres termes, le 3C-SiC n'apparaîtrait pas immédiatement mais au bout d'une certaine épaisseur dont la valeur pourrait varier d'une zone à l'autre des échantillons. Nos résultats expérimentaux ne vont pas dans ce sens puisque l'interface 3C/6H est très plane et est située à une profondeur constante de la surface. Les essais réalisés en DIP ne nous sont d'aucune aide car négatifs en terme de croissance. En revanche, les alliages à base de Ge et Sn ont été utilisés par d'autres chercheurs pour faire croître SiC par DIP [Dmi92, Fil04] mais aucun ne mentionne l'apparition du polytype 3C en cours de croissance. Au final, l'hypothèse d'un encombrement des bords de marche par les atomes de Ge ou Sn ne nous semble pas justifiée.

Hypothèse 2 : Spécificité de la VLS et solubilité en C

La configuration VLS est très spécifique puisque le germe est non seulement dans la partie la plus chaude du liquide (à l'inverse du DIP) mais il est également en contact avec le liquide dès la fusion des éléments d'alliage, c'est-à-dire bien avant que la croissance ne commence et à plus basse température. La seule possibilité de réaction entre un liquide Ge(Sn)-Si et une surface de SiC est la dissolution de ce dernier. Cette dissolution doit être assez lente, voire négligeable au vu, par exemple, de la quasi absence de croissance par DIP (suggérant une attaque très lente de la source de carbone, voir § II.3.3). Cette attaque est, bien sûr, limitée par la faible solubilité du C dans de tels alliages alors que celle du Si est bien supérieure. Cette grande différence de solubilité entre les deux éléments peut faire que la dissolution de SiC par des liquides Ge-Si ou Sn-Si n'est pas congruente, avec une dissolution préférentielle des atomes de Si du substrat. Le résultat pourrait être une graphitisation partielle de la surface. Nous pensons que s'il y a un enrichissement de la surface en carbone, il doit s'initier plus particulièrement en bord de marche et non pas sur les terrasses en raison de la grande stabilité de celles-ci (une seule liaison pendante au lieu de 2 ou plus en bord de marche). Cette graphitisation du bord de marche peut faire obstacle au mécanisme de réplique du polytype du substrat par avancée de marche et favoriser la germination de SiC en terrasse. La forte croissance latérale, typique de la croissance en

solution, doit permettre d'élargir ces noyaux de 3C-SiC et de recouvrir les bords de marche graphitisés.

Dans le cas des alliages Al-Si, la plus forte solubilité du C doit empêcher l'accumulation de carbone en surface du germe (notamment en bord de marche) et conduire à une dissolution congruente de SiC. Les alliages Ge-Si donnent également lieu à des couches homoépitaxiales quand la température de croissance est supérieure à 1500°C. Il semble raisonnable de penser qu'à plus haute température, la solubilité du C dans ces alliages devient suffisante pour éviter la graphitisation en bord de marches et permettre la reproduction du polytype du substrat.

Pour être complet, remarquons que les expériences d'épitaxie sélective réalisées avec les alliages Ge-Si (voir § II-4.1) n'ont pas donné lieu à du 3C-SiC comme le montrent la morphologie des bords de marche (figure III-29) et les spectres micro-Raman. Ce résultat provient sans doute de la nécessité d'ajouter le propane dans le réacteur à basse température (1030°C) lors de l'apparition du premier liquide afin d'améliorer l'homogénéité du dépôt. De ce fait, la croissance doit commencer à basse température, avant même que le liquide n'ait le temps de dissoudre la surface. Il serait possible de vérifier ce point en ajoutant le propane à 1030°C lors d'une expérience standard par VLS. Cependant, se poserait alors le problème du mouillage et de l'élimination de l'oxyde puisque ces deux étapes sont résolues une fois atteint le palier en température, c'est-à-dire avant ajout de propane. Notons également que la faible quantité d'alliage en épitaxie sélective (quelques μm de hauteur) doit également ralentir la dissolution du germe par rapport à une configuration VLS classique (quelques mm de hauteur) pour laquelle l'alliage est en fort excès.

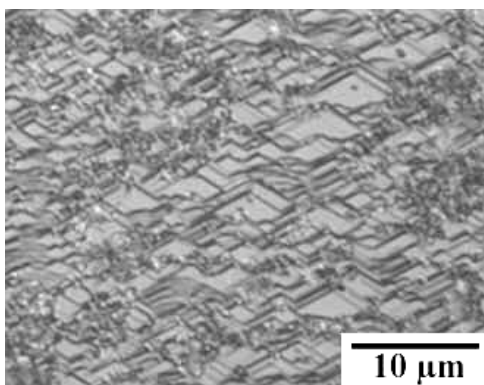


Figure III-29 : Morphologie de surface après épitaxie sélective par VLS dans un alliage $\text{Ge}_{70}\text{Si}_{30}$ à 1225°C avec introduction du propane à 1030°C. Les bords de marche forment un angle de 120° ce qui suggère une croissance homoépitaxiale (voir figure III-27).

Matériau mono-domaine

Si la deuxième hypothèse peut expliquer l'apparition du 3C-SiC en VLS, même sur des substrats très désorientés, cela n'aide pas à comprendre qu'un matériau mono-domaine puisse être obtenu. Il est clair que la forte croissance latérale doit jouer un rôle prépondérant à la fois dans l'élargissement des nuclei et dans la sélection d'une seule orientation par recouvrement (comme le suggère la figure III-28a). Ce mécanisme de sélection par recouvrement peut être très efficace, mais il semble difficile d'imaginer qu'il soit seul en jeu car il n'intervient qu'après la nucléation aléatoire sur les terrasses. Or, la probabilité de formation de chacune des orientations reste a priori de 50%, à moins que les conditions particulières amenant à du 3C-SiC mono-domaine ne modifient cette probabilité en favorisant la formation de certains nuclei par rapport à d'autres. Cette sélection des nuclei est délicate à modéliser car il faut tenir compte des mécanismes très particuliers mis en jeu en VLS comme le démontre l'obtention inattendue de 3C-SiC dans des conditions où l'homoépitaxie serait normalement attendue. Il peut cependant être intéressant de faire certaines considérations :

► Le 3C-SiC monodomaine ne se forme que dans des conditions bien précises de température (relativement élevée) et de composition (riche en Si). Le silicium dissolvant mieux le C que ne le font Ge ou Sn, il est raisonnable de penser que les alliages riches en Si dissolvent plus de C. De plus, comme l'augmentation de la température augmente également cette solubilité, une tendance semble émerger entre matériau monodomaine et solubilité du C dans le liquide. La gamme de solubilité "utile" est cependant restreinte comme le montrent les couches homoépitaxiales obtenues à très haute température ou dans des alliages Al-Si.

► Les paramètres de croissance, tels que la température ou la composition du liquide, peuvent influencer sur la reconstruction de surface en marche et terrasse (respectivement largeur et hauteur) du germe SiC. En théorie, des hauteurs de marche de n fois la maille selon l'axe c doivent permettre d'éviter la formation de parois d'inversion au-dessus du bord de marche (voir figure III-23). Mais cela n'est pas une condition suffisante pour éliminer totalement ces défauts car ils peuvent se former également sur une terrasse.

► Les bords de marche peuvent également avoir un effet sur la sélection d'orientation du 3C-SiC en bloquant certaines directions privilégiées de croissance. La figure III-30 permet de se représenter les différentes configurations possibles en fonction de la direction de désorientation du substrat. On peut alors essayer d'extrapoler les morphologies de front de marche dans chaque cas pour ensuite les corrélérer avec les résultats expérimentaux. Par exemple, la figure III-27b

suggère sans ambiguïté une direction de désorientation $[1-100]$ (ou toute direction équivalente tournée d'un multiple de 60°). Pour l'échantillon de la figure III-27a, la direction de désorientation est $[11-20]$ (ou toute direction équivalente tournée d'un multiple de 60°). L'empilement du 3C-SiC est plus difficile à déterminer en raison des six directions de désorientation équivalentes existantes. Un examen approfondi de chaque échantillon en repérant la direction des marches par rapport aux bords d'échantillon devrait permettre de clarifier ce point et de faire une statistique des différents cas.

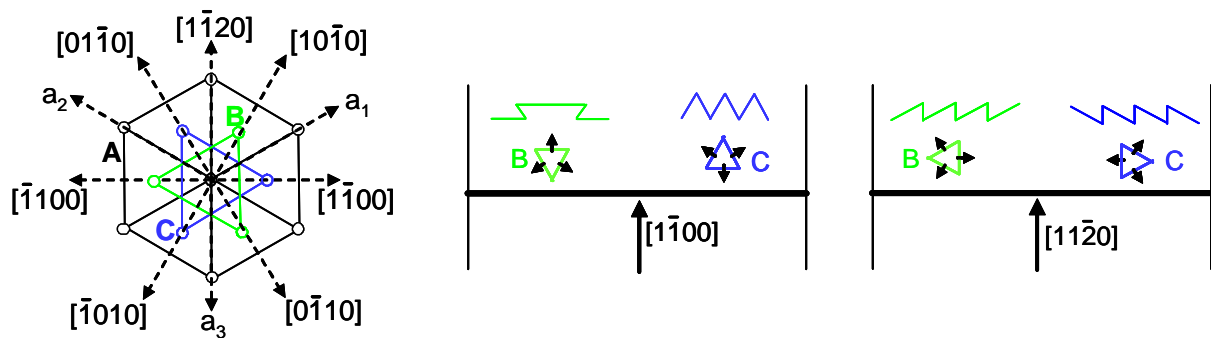


Figure III-30 : Représentation schématique de l'orientation relative des îlots de 3C-SiC par rapport aux bords de marche en prenant le cas de deux directions de désorientation différentes. Les zigzags au-dessus des îlots sont des extrapolations des fronts de marche pouvant se former dans chaque cas. (B et C correspondent respectivement aux empilements ABC et ACB; Pour chacune des deux directions $[1-100]$ et $[11-20]$, une rotation d'un multiple de 60° donnera des résultats identiques).

Rôle du substrat

La reconstruction en marche et terrasse de la surface du substrat semble être un paramètre clef pour l'obtention d'une couche mono-domaine. Cette reconstruction dépend autant du polytype du substrat que de la direction de désorientation ou encore de la valeur de cette désorientation. Très tôt dans notre étude, nous avons éliminé le polytype 4H qui donne des résultats médiocres. Il est sans doute plus difficile d'obtenir une surface reconstruite de manière régulière et homogène sur 4H-SiC non désorienté que sur 6H-SiC [Win04, Sou05]. Il est évident qu'une surface irrégulière, telle que montrée en figure III-31a, ne sera pas propice au contrôle de la nucléation du 3C-SiC.

L'emploi de substrat 6H-SiC est donc plus intéressant en terme de régularité de la reconstruction de surface. Si nous voulons contrôler parfaitement cette reconstruction, nous avons besoin de substrats dont la désorientation est bien connue et définie. Or, nous utilisons des germes dits "non désorientés", c'est-à-dire dont l'axe perpendiculaire à la surface se rapproche le plus possible de la direction $[0001]$. Dans les faits, il existe toujours une légère désorientation

involontaire de la surface. Le fabricant certifie des valeurs inférieures à $0,5^\circ$ mais sans préciser la direction de désorientation, qui est donc aléatoire. De plus, les cristaux commerciaux de SiC présentent encore une certaine mosaïcité, c'est-à-dire qu'ils sont composés de plusieurs zones faiblement désorientées entre elles. L'utilisation de substrats non intentionnellement désorientés peut donc poser certains problèmes pour la reproductibilité des croissances puisque la direction de désorientation peut varier non seulement d'un substrat à l'autre mais aussi d'un endroit à l'autre.

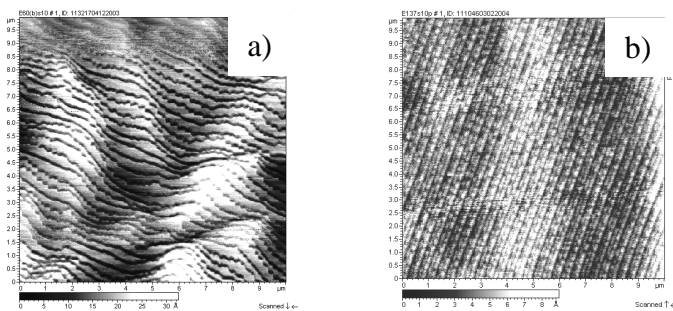


Figure III-31 : Images AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) obtenues après recuit dans le réacteur CVD, pendant 10 min sous H_2 à 1450°C , sur des surfaces orientées (0001) de polytypes a) 4H-SiC et b) 6H-SiC..

La solution serait bien sûr d'utiliser des substrats intentionnellement désorientés de manière à réduire voire éliminer l'effet de la mosaïcité si l'offre commerciale le permettait. Cependant la désorientation des substrats disponibles se réduit à 3.5° pour le polytype 6H et 8° ou 4° pour le polytype 4H. Nous avons donc testé l'utilisation de substrats 6H-SiC(0001) 3.5° off pour la croissance de 3C-SiC mono-domaine. Le résultat est montré en figure III-32. Les couches obtenues présentent des pointes de marche orientées uniformément dans le même sens sur toute la surface de l'échantillon. Si nous ajoutons à cela la confirmation de la présence de 3C-SiC par analyse Raman, nous pouvons affirmer que les deux couches sont tout aussi mono-domaines que celles élaborées sur substrat non désorienté. Nous pouvons remarquer que la forme du front de marche correspond bien à celle prévue en figure III-30 dans le cas d'une désorientation vers [11-20] avec l'empilement de type B pour la figure de gauche et C pour celle de droite. En d'autres termes, les deux empilements peuvent apparaître indifféremment pour former une couche monodomaine sur une surface 6H-SiC désorientée vers [11-20], sans doute en raison de la symétrie particulière d'alignement des deux types de triangle selon cette direction. Il serait nécessaire de compléter ces observations pour les autres directions de désorientation.

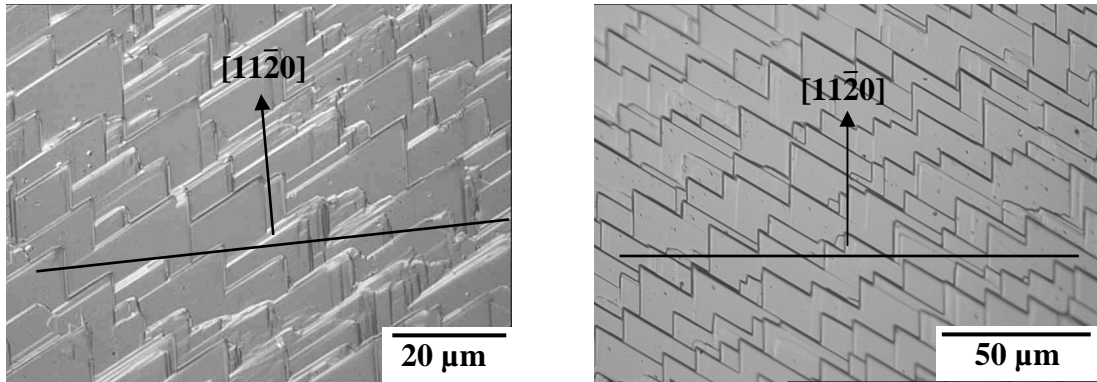


Figure III-32 : Morphologies de surface de deux couches différentes de 3C-SiC monodomaine obtenues sur substrat 6H-SiC(0001) désorienté de 3.5° vers la direction [11-20].

Enfin, je terminerai ce chapitre sur un dernier résultat récent et très prometteur. La figure III-32 montre la densité d'état d'interface entre une couche de 3C-SiC mono-domaine élaborée au LMI et un oxyde SiO₂ thermique. On observe que cette densité est de l'ordre de 10¹¹ cm⁻²eV⁻¹ proche de la bande de conduction (située à 2.3 eV) alors que, dans le cas du polytype 4H-SiC, il est extrêmement rare de descendre en dessous de 10¹² cm⁻²eV⁻¹. La forte densité de pièges à l'interface avec l'oxyde étant à l'origine de la faible mobilité de canal dans les transistors MOS obtenus sur 4H ou 6H-SiC [Chu04], l'utilisation du matériau 3C-SiC élaboré par VLS laisse envisager une nette amélioration de la mobilité dans ce type de composants électroniques.

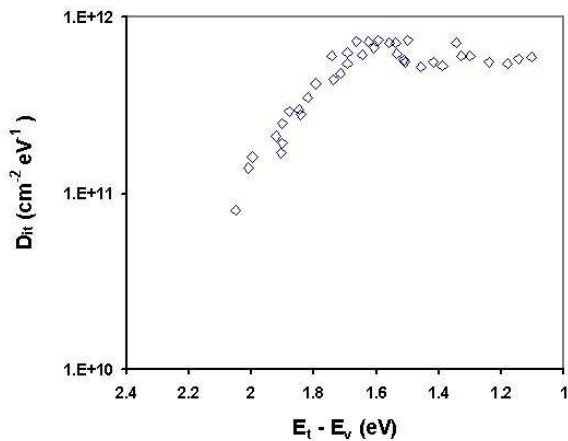


Figure III-32 : Evolution de la densité d'état à l'interface 3C-SiC/SiO₂ en fonction de l'énergie. Valeurs extraites de mesures capacitance-tension (C-V) et conductance-tension (G/ω-V) à différentes fréquences et sur une gamme en température de 80 à 600 K. La couche 3C-SiC mono-domaine a été élaborée au LMI par VLS dans un alliage Ge-Si. L'oxyde thermique de 21 nm a été obtenu par simple oxydation à 1120°C sous O₂.

III-3 Conclusion

Les deux systèmes hétéroépitaxiaux 3C-SiC/Si et 3C/6H sont assez distincts voire presque opposés. On passe en effet d'un important désaccord de maille et de dilatation thermique dans le

premier cas à un quasi accord paramétrique et thermique dans le deuxième cas. Ces systèmes s'opposent également dans les modes de croissance puisque pour SiC/Si la température inférieure au point de fusion du substrat ne favorise pas le mode de croissance idéal par incorporation en bord de marche et par avancée de ces marches. A l'inverse, le 3C-SiC ne peut apparaître sur substrat 6H que si les atomes ne s'incorporent pas initialement en bord de marche mais plutôt sur les terrasses. Les problématiques étant donc très différentes, il n'est pas étonnant d'avoir recours à des techniques de croissance aussi éloignées que l'EPV et la VLS pour chaque cas.

Contrairement à d'autres systèmes désaccordés (GaN/saphir, GaN/SiC, Ge/Si...) pour lesquels des procédés de croissance adaptés (ELOG, buffer graduel) ont permis de réduire sensiblement la densité de défauts cristallins dans la couche, le système SiC/Si n'a pas encore sa recette miracle. Les améliorations obtenues avec les recuits à lampes flash sont assez marginales et les films sont encore et toujours de qualité cristalline médiocre, ce qui interdit toute application en électronique "haut de gamme". Pour les applications moins exigeantes en qualité de matériau, la courbure résiduelle des plaques après dépôt est encore critique. La possibilité de modifier le signe de la contrainte dans la couche lors de l'étape de carburation du Si offre des opportunités pour réduire cette courbure et obtenir à terme des couches planes.

Le système épitaxial 3C/6H est plus complexe que ne le laissent présager les propriétés physiques intrinsèques (désaccord de maille et de dilatation thermique). L'élimination des parois d'inversion dans les couches élaborées par EPV est très difficile. La découverte quelque peu fortuite de la sélection du 3C-SiC lors de croissance par VLS dans des alliages Ge(Sn)-Si a offert de nouvelles perspectives que nous avons exploitées. Si le modèle de graphitisation des bords de marche peut raisonnablement expliquer l'apparition du 3C aux dépens de la réplique du polytype du substrat, l'obtention de couches mono-domaines est plus délicate à modéliser. La taille maximale obtenue pour de tels échantillons mono-domaines n'est encore que de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Mais, comme cette dimension correspond exactement à celle du plus grand germe utilisé jusqu'ici et que les effets de bord sont minimes, il ne fait aucun doute que ces résultats pourront être transposés sur de plus grandes surfaces. Le principal frein actuel à de tels essais est pour nous simplement d'ordre économique (agrandissement du réacteur, prix des substrats SiC et de la source Ge ou Sn).

Conclusion générale et perspectives

Abaisser la température de la croissance épitaxiale de SiC en dessous de 1400°C tout en conservant une qualité cristalline suffisante est un défi difficile à relever. L'EPV classique à partir de précurseurs appartenant au système chimique Si-C-H (SiH₄, C₃H₈, HMDS...) montre ses limites en proposant une trop faible mobilité de surface des adatoms. Mais comme cette technique est la seule permettant l'intégration de SiC sur substrat de silicium, elle mérite une attention particulière. Le matériau obtenu n'est cependant pas de qualité cristalline suffisante pour des utilisations dans des composants électroniques fonctionnant sous de forts courants ou de fortes tensions. De plus, le substrat est lui aussi semi-conducteur et des pertes en courant via l'interface sont inévitables. Des composants moins exigeants en qualité de matériaux sont cependant envisageables et même déjà réalisés comme des capteurs de gaz, de température ou de pression. Des MEMS (Micro-Electro-Mechanical System) et plus récemment leur contrepartie Nano (NEMS) en SiC sont à l'étude avec des résultats prometteurs. C'est sans doute dans cette voie qu'un tel matériau trouvera des débouchés. Le problème de la courbure des plaques après refroidissement reste encore à solutionner notamment pour le passage aux grandes surfaces qui est une des raisons principales en faveur de l'intégration sur Si. Le procédé "Damier" apporte certaines solutions dans ce sens mais reste assez lourd à mettre en œuvre. L'intercalation d'une étape d'attaque sous H₂ pendant la carburation permet de simplifier la procédure en évitant le masquage du substrat. Une optimisation de cette étape reste encore à faire pour obtenir à terme des plaques planes.

Si le dépôt de SiC est à faire sur substrat SiC, l'utilisation d'une phase liquide est plus propice à l'abaissement de la température de croissance tout en conservant une bonne qualité cristalline de matériau. Ce travail a largement bénéficié des connaissances de l'équipe "matériaux composites et multi-matériaux à matrices métalliques" du LMI sur les systèmes ternaires métal-Si-C et sur les comportements physique et cinétique des alliages utilisés. Cela a notamment permis de mieux sélectionner les métaux candidats et leur teneur dans le liquide ainsi que de faire les bons choix techniques sur les configurations de creuset. Une fois l'Al choisi, l'obtention de résultats satisfaisants et reproductibles a demandé un effort important d'optimisation technique (gradient thermique, accélération du mouillage, élimination de l'oxyde et du liquide). Le choix de l'approche VLS, comme alternative à la méthode DIP plus classique, s'est révélé judicieux

puisqu'elle cumule de nombreux avantages tout en permettant une croissance épitaxiale de bonne qualité. Les couches sont très fortement dopées p avec l'incorporation massive de l'Al du bain. L'utilisation d'alliages à base de Ge ou Sn a certes permis de faire croître des films dopés n, mais l'intérêt principal de ces éléments est surtout de promouvoir la germination et la croissance du polytype 3C-SiC sous forme de couche mince mono-domaine. Les résultats obtenus, aussi bien du point de vue qualité cristalline qu'électrique, sont très encourageants même si la compréhension des mécanismes de formation d'une couche mono-domaine reste encore assez incomplète.

L'utilisation d'une phase liquide contenant un élément étranger au SiC (Al, Ge ou Sn) produit nécessairement un matériau dopé par cet élément. Nous étudions, en partenariat avec le CLEA (Commissariat Libanais à l'Energie Atomique) de Beyrouth, l'emploi de techniques nucléaires (RBS, PIXE, PIGE) pour la caractérisation élémentaire et en profondeur de ces éléments d'addition dans la matrice SiC. D'autres éléments, comme le B, Ga ou In, pourront être également incorporés puis dosés, en les ajoutant dans la phase liquide.

Bien que la VLS n'ait pas vocation à concurrencer l'EPV sur tous les aspects, compte tenu de la grande différence de maturité entre ces deux techniques, la comparaison reste cependant très intéressante. Ainsi, un des points forts de la VLS est bien sûr la baisse très significative de la température (avec l'Al) qui, associée à l'emploi de gaz vecteur Ar, permet une amélioration sensible de la sécurité. Le fort dopage Al résultant est un autre point très positif puisque des concentrations supérieures à 10^{20} at.cm⁻³ sont difficiles à obtenir par EPV. Cela limite naturellement les applications potentielles des couches élaborées par VLS dans l'Al-Si à des aspects très précis tels que la réduction de la résistance de contact sur des zones dopées p. Les mesures dans ce sens sont prometteuses mais nécessitent encore d'être approfondies. L'épitaxie sélective est également un aspect innovant issu de la VLS et que l'EPV peine encore à résoudre. Cette approche encore balbutiante pourrait être améliorée, par exemple en confinant le liquide dans des tranchées.

Enfin, l'aspect le plus prometteur de la VLS est sans conteste l'obtention de couches 3C-SiC entièrement mono-domaine. L'excellent accueil de ces résultats lors de la dernière conférence internationale sur le carbure de silicium tenue en septembre 2005 (communication orale) en est la meilleure preuve. De telles couches pourraient être employées comme germes pour la croissance de cristaux massifs de 3C-SiC et concurrencer le seul matériau cubique commercialisé actuellement. Diverses collaborations nationales ou internationales sont en cours

ou en projet pour atteindre cet objectif. Citons par exemple le programme CarNiCub (dans le cadre de l'ANR jeune chercheur), avec l'InP Grenoble, prévoyant d'épaissir les couches monodomaines par la technique de dipping à haute température et dans des alliages permettant des fortes vitesses de croissance. Le matériau élaboré sera utilisé pour faire croître du GaN cubique au DRFMC (CEA-Grenoble). Au niveau International, une demande de réseau Européen Marie Curie de recherche et formation (RTN) a été déposée avec pour base scientifique de développer une filière 3C-SiC sur substrat α -SiC, de la croissance du matériau à l'élaboration de composants électroniques innovants en passant par les incontournables caractérisations structurales optiques et électriques. La coordination du projet m'a été confiée en raison du rôle central que devrait jouer dans cette étude les couches élaborées au LMI. Le consortium est composé de 11 partenaires dont 5 ont déjà participé au programme Européen FLASIC.

Je conclurai en soulignant l'intérêt, voire la nécessité pour un chercheur de sortir des sentiers battus et d'explorer de nouvelles voies. Les résultats inattendus obtenus avec le 3C-SiC élaboré par VLS en est une excellente illustration. Cette même curiosité qui pousse à l'originalité me pousse également à envisager l'étude de la croissance épitaxiale d'autres semiconducteurs à grand gap, voire à très grand gap comme AlN et BN, encore au stade du balbutiement. L'expérience acquise sur un matériau aussi difficile que SiC sera très utile pour aborder les problématiques tout aussi délicates liées à ces nitrures. BN est déjà bien connu et étudié au LMI pour des applications autres qu'électroniques et la diversification vers AlN est déjà en cours. Enfin, il me semble intéressant et important de diversifier l'activité couche mince de l'équipe en s'essayant au dépôt d'autres matériaux non semi-conducteur, pour des applications magnétiques ou optiques, en utilisant les molécules originales synthétisées au LMI dans d'autres équipes.

Références

- [Anm86] S. An Mey, *Zeitschrift für Metallkunde* 77 (1986) p.805
- [Alb99] J.D. Albrecht, P.P. Ruden, S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, K.F. Brennan, *J. Applied Physics* 86 (12) (1999) p.6864
- [Bah96] W. Bahng, H.J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 69(26) (1996) p.4053
- [Bra69] R.W. Brander, R.P. Sutton, *British Journal of Applied Physics Journal of Physics D* 2(3) (1969) p.309.
- [Bur97] A.A. Burk Jr, L.B. Rowland, *Phys. Stat. Sol. (b)* (1997) p.263.
- [Cam98] J. Camassel, *J. Vac. Science and Technol.* 16 (1998) p.1648.
- [Cha85] M.W. Chase, *JANAF Thermochemical Tables, 3rd Ed.*, édité par Lide D.R. (1985)
- [Cha02] T. Chassagne, G. Ferro, D. Chaussende, F. Cauwet, Y. Monteil, J. Bouix, *Thin Solid Films* 402 (2002) p.83.
- [Che99] Y. Chen, K. Matsumoto, Y. Nishio, T. Shirafuji, S. Nishino, *Mat. Sci. & Eng.* 61-62 (1999) p.579.
- [Chu04] G.Y. Chung, J.R. Williams, K. McDonald and L.C. Feldman, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) S1857–S1871
- [Col93] C. Colin, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (1993).
- [Cre] <http://www.cree.com>
- [Crö02] A. Cröll, N. Salk, F. R. Szofran, S.D. Cobb and M.P. Volz, *J. Cryst. Growth* 242 (2002) p.45
- [Dan04] K. Danno, K. Hashimoto, H. Saitoh, T. Kimoto, H. Matsunami, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters)* 43(7B) (2004) p.969.
- [Dez95] C. Dezaudier, N. Becourt, G. Amaud, S. Contreras, J.L. Ponthenier, J. Camassel, J.L. Robert, J. Pascual, C. Jaussaud, *Sensors and Actuators vol. A46*, no.1-3 (1995) p.71
- [Dez00] O. Dezellus, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble (2000)
- [Din91] A.T. Dinsdale, *Calphad* 15 (4) (1991) p.317
- [Dmi92] V.A. Dmitriev, L.B. Elfimov, N.D. Il'inskaya, S.V. Rendakova, *Springer proceedings in physics*, V 56, *Amorphous and crystalline silicon carbide III*, Ed G.L. Harris, M.G. Spencer, C.Y. Yang, (1992)
- [Dur86] P. Durupt, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (1986).
- [Elw75] D. Elwell and H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions* (Academic press, New York, N.Y., 1975).
- [Eus99] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet, *Wettability at high temperatures*, Pergamon Materials Series, Editeur R.W. Cahn (1999).
- [Fer95] A.C. Ferro, B. Derby, *Acta Metall. Mat.* Vol 43 (8) (1995) p.3061
- [Fer05] G. Ferro, Y. Monteil, "Procédé in situ pour obtenir des couches minces de carbure de silicium sur substrat de silicium avec une courbure très faible des plaques" *Brevet Français n° 04 11 249* (2005)
- [Fil04] O. Filip, B. Epelbaum, M. Bickerman, A. Winnacker, *J. Cryst. Growth* 271 (2004) p.142.
- [For03] U. Forsberg, O. Danielsson, A. Henry, M.K. Linnarsson, E. Janzén, *J. Crystal Growth* 253 (2003) p.340
- [Fuk03] K. Fukuda, J. Senzaki, K. Kojima, T. Suzuki, *Mater. Sci. Forum* 433-436 (2003) p.567.

- [Gab87] A. Gabriel, P. Gustafson, L. Ansara, *Calphad*, 11 (2) (1987) p.203
- [Gam99] H. Gamez-Cuatzin, J. Tardy, P. Rojo-Romeo, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, A. Souifi, G. Guillot, E. Martinez-Guerrero, G. Feuillet, B. Daudin, P. Aboughé-Nzé, Y. Monteil, *Phys. Stat. Sol. A* 176 (1) (1999) p.131
- [Gou93] M.R. Goulding, *Mater. Sci. Eng. B*17 (1993) p.47
- [Hal60] F.A. Halden, Pergamon press, New York, O'Connor and Smittens Editors (1960).
- [Hal03] C. Hallin, Q. Wahab, I. Ivanov, P. Bergman and E. Janzén, *Mater. Sci. Forum*, 457-460 (2003) p.193.
- [Ham94] A.V. Hamza, M. Balooch, M. Moalem, *Surface Science* 317 (1994) L1129.
- [Har00] H. Harima, T. Hosoda, S. Nakashima, *Mater. Sci. Forum* 338-342, (2000) p.607
- [Hee00] V. Heera, H. Reuther, J. Stoemenos, B. Pécz, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) p.78
- [Hon79] J.D. Hong, M.H. Hon, R.F. Davis, *Ceramurgia International* 5(n°4) (1979)
- [Hon80] M.H Hon, R.F. Davis, D.E. Newbury, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) p.2073
- [Hu96] R. Hu, C.C. Tin, Z.C. Feng, J. Liu, Y. Vohra, *Inst. Phys. Conf. Ser.* N° 142 (1996) p.345
- [Iko92] K. Ikoma, M. Yamanaka, Y. Yamaguchi, Y. Shichi, *Springer Proc. In Phys.* 71, *Amorphous and Crystalline Silicon carbide and Related Materials IV* (1992) p.60
- [Jac03] C. Jacquier, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2003).
- [Jeo02] J.K. Jeong, C.S. Hwang, H.J. Kim, *J. Electrochem. Soc.* 149(9) (2002) 526.
- [Kai01] N. Kaiser, A.Cröll, F.R. Szofran, S.D. Cobb, K.W. Benz, *J. Cryst. Growth* 231 (2001) p.448.
- [Kal95] S. Kalogeropoulou, L. Baud, N. Eustathopoulos, *Acta Metallurgica et Materialia* 43(3) (1995) p.907.
- [Kar97] S.Y. Karpov, Y.N. Makarov, S. Ramm, *Phys. Stat. Sol. (b)* 202 (1997) p.201.
- [Ken53] J.T.Kendall, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) p.831.
- [Kif69] A.R. Kieffer, P. Ettmayer, E. Gugel, A. Schmidt, *Mat. Res. Bul.*4 (1969) p.153.
- [Kim97] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, *Phys. Stat. Sol. (b)* 202 (1997) p.247.
- [Kni63] W.F. Knippenberg, *Philips Res. Reports* 18 (1963) p.161-274.
- [Kon96] A.O. Konstantinov, C. Hallin, O. Kordina, E. Janzèn, *J. Appl. Phys.* 80 (10) (1996) p.5704
- [Kro99] G. Kroetz, H. Moller, M. Eickoff, S. Zappe, R. Ziermann, E. Obermeier and J. Stoemenos, *Mater. Sci. Eng. B Vols.* 61-62 (1999), p.516.
- [Kun95] T. Kunsmann, S. Veprek, *Appl. Phys. Lett.* 67(21) (1995) p.3126
- [Kus93] I. Kusunobi, *Jpn J. Appl. Phys. Lett.* 32, part 1, n°5A (1993) p.2074
- [Lan97] K. Landry, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, Y. Naidich, V. Krasovsky, *Scripta Mater.* 34 (6) (1996) p.841
- [Lan98] K. Landry, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, *Mat. Sci. Engin.* 1254 (1998) p.99
- [Lar94] D.J. Larkin, P.G. Neudeck, J. Powell, L.G. Matus, *Appl. Phys. Lett.* 65(13) (1994), p.1659.
- [Lee96] K.W. Lee, K.S. Yu, Y. Kim, *J. Crystal Growth* 179 (1997) p.153
- [Lel55] J.A. Lely, *Ber. Deut. Heram. Ges.* 32 (1955) p.229.
- [Ley02] A. Leycuras, O. Tottereau, P. Vicente, L. Falkovsky, P. Girard, J. Camassel, *Mater. Sci. Forum* 389-393 (2002) p.147
- [Li92] J.G. Li, H. Hausner, *Mat. Lett.* 14 (1992) p.329

- [Li04] C. Li, J. Seiler, I. Bhat, T.P. Chow, *Mater. Sci. Forum* 457-460 (2004) p.185
- [Lind02] U. Lindefelt, H. Iwata, S. Oberg, P.R. Briddon, *Physical Review B* 67 (2003) p.155204
- [Linn03] M.K. Linnarson, U. Zimmermann, J. Wong-Leung, A. Schöner, M.S. Janson, C. Jagadish, B.G. Svensson, *Appl. Surf. Sci.* 203-204 (2003) p.427.
- [Mad99] S. Madapura, A.J. Steckl, M. Loboda, *J. Electrochem. Soc.* 146(3) (1999) p.1197
- [Mar98] H. Marchand, X. Wu, J. Ibbetson, P. Fini, P. Kozodoy, S. Keller, J. Speck, S. Denbaars, U. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) p.747
- [Mas86] T.B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, (1986)
- [Mat89] Matsunami
- [Mau01] M.G. Mauk, B.W. Feyock, A. Sharma, R.G. Hunsperger, *J. Cryst. Growth*, 225 (2001) p.322
- [Meh04] M. Mehregany, C.A. Zorman, *Proceedings of the SPIE, The International Society for Optical Engineering*, 5342(1) (2004) p.1.
- [Mün76] W. V. Münch, W. Kürzinger, I. Pfaffeneder, *Solid State Electronics* 19 (1976) p.871.
- [Nag03] H. Nagasawa, K. Yagi, T. Kawahara, N. Hatta, *Mater. Sci. Forum* 433-436 (2003) p.3
- [Neu03] P.G. Neudeck, J.A. Powell, *Recent Major advances in SiC*, Editeurs W. J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensel (2003), springer-Verlag: Heidelberg, Allemagne. p.179.
- [Nik92] P. Nikolopoulos, S. Agathopoulos, G.N. Angelopoulos, A. Naoumidis, H. Grübmeier, *J. Mat. Sci.* 27 (1992) p.139
- [Nis03] J. Nishio, M. Hasegawa, K. Kojima, T. Ohno, Y. Ishida, T. Takahashi, T. Suzuki, T. Tanaka, K. Arai, *Journal of Crystal Growth* 258 (2003) p.113.
- [Nis83] S. Nishino, J.A. Powell, H.A. Will, *Appl. Phys. Lett.* 45 (1983) 460
- [Now54] N. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 85 (1954) p.225.
- [Oka02] M. Okamoto, R. Kosugi, Y. Tanaka, D. Takeuchi, S. Nakashima, S. Nishizawa, K. Fukuda, H. Okushi, K. Arai, *Mater. Sci. Forum*, 389-393 (part1) (2002) p.299.
- [Pan97] Y. Pan, J. L. Baptista, *J. of the European Ceramic Society* 18 (1998) p.201
- [Pan01] D. Panknin, J. Stoemenos, M. Eickhoff, V. Heera, A. Nielsen, N. Vouroutzis, G. Krötz, W. Skorupa, *Mater. Sci. Forum Vols* 353-356 (2001) p.151.
- [Par87] J.D. Parsons, *Novel Refractory Semiconductors Symposium. Mater. Res. Soc, Pittsburgh, SA* xix+418 (1987) p.271
- [Pas96] S. Pastor, *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1* (1996)
- [Paz91] J.C. Pazik, G. Kelner, N. Bottka, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 58, n°13 (1991) p.1419
- [Pea205] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo and T. Steiner, *Progress in Materials Science* Vol. 50 (3) (2005) p.293-340
- [Pen93] G. Pensl, W.J. Choyke, *Physica B* 185 (1993) p.264.
- [Pir89] P. Pirouz, T.T. Cheng, J.A. Powell, *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related Materials. Proceedings of the First International Conference*, Springer-Verlag, Berlin, West Germany ix+199 (1989) p.56.
- [Pol04] E.K. Polychroniadis, C. Balloud, S. Juillaguet, G. Ferro, Y. Monteil, J. Camassel, J. Stoemenos, *Mater. Sci. Forum Vols.* 483-485 (2005) pp. 229-232
- [Pow91] J.A. Powell, J.B. Petit, J.H. Edgar, I.G. Jenkins, L.G. Matus, J.W. Yang, P. Pirouz, W.J. Choyke, L. Clemen and M. Yoganathan, *Appl. Phys. Lett.* 59(3) (1991) p.333.

- [Ode87] L. L. Oden and R. A. McCune, *Meta. Trans. A*, 18A, (1987) p.742
- [Ren98] S. Rendakova, V. Ivantsov, V. Dmitriev, *Mat. Sci. Forum* 264-268 (1998) p.163
- [Rad99] C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, *Acta Mat.*, Vol 47 (2) (1999) p.461
- [Sca59] R.I. Scace and G.A. Slack, *J. chem. Phys.* 30(6) (1959) p.1551
- [Sch05] A. Schöner, M. Bakowski, P. Ericsson, H. Strömberg, H. Nagasawa, M. Abe, *Mater. Sci. Forum* 483-485 (2005) p.801
- [Sko05] W. Skorupa, D. Panknin, G. Ferro, T. Gebel, R. Yankov, "Method for treating heteroepitaxially grown semiconductor layers on semiconductor substrates, semiconductor substrate comprising a treated semiconductor layer and semiconductor component made of said type of semiconductor substrate". *PCT Int. Appl.* (2005) 18 pp. CODEN: PIXXD2 WO 2005031825
- [Sou05] S. Soubatch, S.E. Sadow, S.P. Rao, W.Y. Lee, M. Konuma, U. Starke, *Mat. Sci. Forum* 483-485 (2005) p.761
- [Ste92] A.J. Steckl, J.P. Li, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 242 (1992) p.537
- [Ste93] A.J. Steckl, C. Yuan, J.P. Li, M.J. Loboda, *Appl. Phys. Lett.* 63(24) (1993) p.3347
- [Sti89] C.D. Stinespring, J.C. Wormhoudt, *J. Appl. Phys.* 65, n°4 (1989) p. 1733
- [Sun02] G.S. Sun, M.C. Luo, L. Wang, S.R. Zhu, J.M. Li, Y.P. Zeng, L.Y. Lin, *Mat. Sci. Forum* Vols 389-393 (2002) p.339.
- [Suz76] A. Suzuki, M. Ikeda, N. Nagao, H. Matsunami, T. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) p.4546.
- [Syr02] A. Syркин, V. Dmitriev, O. Kovalenkov, D. Bauman, J. Crofton, *Mat. Sci. Forum*, Vols 389-393, (2002) p.291
- [Syv99] M. Syvajarvi, R. Yakimova, H. H. Radamson, N. T. Son, Q. Wahab, I. G. Ivanov, and E. Janzen, *J. Crystal Growth* 197 (1999) p.147-154
- [Sze] S.M. Sze, *Semiconductor devices: Physics and Technology*, Wiley and Sons (N.Y., 2nd edit.) p.352.
- [Tai83] Y.M. Tairov, V.F. Tsetkov, *Progress in Crystal Growth and Characterization*, vol.7 (1-4) (1983) p.111
- [Tan02] A. Tanaka, N. Shiozaki, H. Katsuno, *J. Crystal Growth* 237-239 (2002) p 1202
- [Tan04] A. Tanaka; T. Ataka, E. Ohkura, H. Katsuno *J. Cryst. Growth* 269 (2-4) (2004) p.413
- [Tak92] K. Takahashi, S. Nishino, J. Saraie, K. Harada, "Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV", Editors C.Y. Yang, M.M. Rahman and G.L. Harris, *Springer Proceedings in Physics* 71 (1992) p.78.
- [Tak92b] K. takahashi, S. Nishino, J. Saraie, *Appl. Phys. Lett.* 61 (17) (1992) p.2081.
- [Tso97] A. Tsoga, S. Ladas, P. Nikolopoulos, *Acta Mat.* Vol 45 (9) (1997) p.3515
- [Vep97] S. Veprek, T. Kunsmann, D. Volm, B.K. Meyer, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15(1) (1997) p.10
- [Via86] J.C.Viala, P.Fortier, J.Bouix, *Ann. Chim. Fr.* 11 (1986) p.235.
- [Via90] J.C.Viala, P.Fortier, J.Bouix, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) p.1842.
- [Vin86] H. Vincent, M. Boubehira, J. Bouix, *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.* 23 (1986) p.37
- [Vod92] Y.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.D. Roenkov, *Amorphous and Crystalline silicon carbide III*, Springer Proc. Phys. Vol. 56, edited by G.L. Harris, M.G. Spencer, and C.Y. Yang, (springer, Berlin, 1992) p.329.

- [Wag03] G. Wagner, D. Schulz, D. Siche, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 47 (2003) p.139.
- [Wah94] Q. Wahab, M.R. Sradela Jr, L. Hultmann, A. Henry, M. Willander, E. Janzén, J.E. Sundgren, Appl. Phys. Lett. 65(6) (1994) p.725
- [Wah95] Q. Wahab, , L. Hultmann, I.P. Ivanov, M. Willander, J.E. Sundgren, Thin Solid Films 261 (1995) p.317
- [Wu96] C.H. Wu, C. Jacob, X.J. Ning, S. Nishino, P. Pirouz, J. Crystal Growth 158 (1996) p.480.
- [Wha75] T. J. Whalen, A.T. Anderson, J. Am. Cer. Soc. 58 (1975) p 396
- [Win04] A. Winkelmann, B. Schröter, W. Richter, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S1555.
- [Xie01] Z.Y. Xie, J.H. Edgar, B.K. Burkland, J.T. George and J. Chaudhuri, J. Crystal Growth 224 (2001) p.235-243
- [Yam96] Y.I. Yamaguchi, H. Nagasawa, T. Shoki, N. Annaka, H. Mitsui, Sensors and Actuators A 54 (1996) p.695.
- [Yon04] H.C. Yong, B.J. Kown, J. Barjon, J. Brault, B. Daudin, H. Mariette, L.S. Dang, Proceedings of the SPIE, The International Society for Optical Engineering, 5352(1) (2004) p.8
- [Zha02] J. Zhang,, A. Ellison, O. Danielsson, M.K. Linnarsson, A. Henry, E. Janzén, Journal of Crystal Growth 241 (2002) p.421

Liste exhaustive des publications scientifiques

Articles dans des revues avec comité de lecture

- 1 G. FERRO, Y. MONTEIL, H. VINCENT, F. CAUWET, J. BOUIX, P. DURUPT, J. OLIVIER, R. BISARO, "Infrared kinetic study of ultrathin SiC buffer layers grown on Si (100) by RCVD" **Thin Solid Films** 278 (1996) 22-27
- 2 G. FERRO, Y. MONTEIL, V. THEVENOT, H. VINCENT, F. CAUWET, TRAN MINH DUC and J. BOUIX, "AFM Growth modeling of SiC buffer layers on Si (100) and quality optimization" **J. Appl. Phys.** 80(8) (1996) 4691-4702
- 3 R. SOMATRI, J. F. CHAILAN, A. CHEVARIER, N. CHEVARIER, G. FERRO, Y. MONTEIL, H. VINCENT, J. BOUIX, "Alfa backscattering used in stoichiometry determination of thin SiC coatings on Si(100) wafers" **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B** 113 (1996) 284-287
- 4 G. FERRO, N. PLANES, V. PAPAIOANNOU, D. CHAUSSENDE, Y. MONTEIL, Y. STOEMENOS and J. CAMASSEL, "Role of SIMOX defects on the structural properties of β -SiC/SIMOX" **Material Science and Engineering B61-62** (1999) 586-592
- 5 E. NEYRET, G. FERRO, S. JUILLAGUET, J.M. BLUET, C. JAUSSAUD and J. CAMASSEL "Optical investigation of residual doping in 6H and 4H-SiC layers grown by CVD" **Materials Science and Engineering B61** (1999) 253-257
- 6 G. FERRO, H. OKUMURA and S. YOSHIDA, "Comparison of thin GaN and AlN layers deposited by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy" **Jpn. J. of Appl. Phys. vol. 38, part I, N° 6A** (1999) 3634-3641
- 7 G. FERRO, H. OKUMURA, S. YOSHIDA, "Growth mode of AlN layers grown on 6H-SiC by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy" **Journal of Crystal Growth** 209 (2-3) (2000) 415-418
- 8 G. FERRO, H. OKUMURA, T. IDE, S. YOSHIDA, "RHEED monitoring of AlN epitaxial growth by plasma assisted Molecular Beam Epitaxy" **Journal of Crystal Growth**, 210 (4) (2000) 429-434
- 9 G. FERRO et Y. MONTEIL "Croissance cristalline en couche mince du carbure de silicium cubique" **Vide science, technique et applications n° 298, vol. 4/4** (2000) 406-428.
- 10 D. CHAUSSENDE, G. FERRO, C. BRYLINSKI, Y. MONTEIL and J. BOUIX, "Thermochemistry of silicon carbide growth by chemical transport reactions" **Journal of materials science** 36 (2001) 1-8
- 11 E. MARTINEZ-GUERRERO, F. ENJALBERT, J. BARJON, E. BELLET-ALMARIC, B. DAUDIN, G. FERRO, D. JALABERT, LE SI DANG, H. MARIETTE, Y. MONTEIL, G. MULA, "Optical Characterization of MBE Grown Zinc-Blende AlGaIn" **Phys. Stat. Sol. (a)** 188, No.2 (2001) 695-698.
- 12 G. FERRO, D. CHAUSSENDE, C. JACQUIER, F. CAUWET, Y. MONTEIL, F. BOSSELET ET J.C. VIALA, "Croissance de cristaux de SiC à partir d'un alliage liquide Al-Si saturé en carbone", **J. Phys. IV France** 11 (2001) 133-136
- 13 T. CHASSAGNE, G. FERRO, D. CHAUSSENDE, F. CAUWET, Y. MONTEIL and J. BOUIX, "A comprehensive study of SiC growth processes in a VPE reactor", **Thin Solid Films** 402 (2002) 83-89
- 14 D. CHAUSSENDE*, G.FERRO and Y.MONTEIL, "Vapour-Liquid-Solid mechanism for the growth of SiC homoepitaxial layers by VPE" **Journal of Crystal Growth** 234 (2002) 63-69
- 15 E. MARTINEZ-GUERRERO, E. BELLET-ALMARIC, L. MARTINET, G. FEUILLET, B. DAUDIN, H. MARIETTE, P. HOLINGER, C. DUBOIS, C. BRU-CHEVALLIER, T. CHASSAGNE, G. FERRO and Y. MONTEIL, "Structural properties of undoped and doped cubic GaN grown on SiC(001)" **Journal of Applied Physics** 91(8) (2002) 4983-4987

- 16 C. JACQUIER, D. CHAUSSSENDE, G. FERRO, J.C. VIALA, F. CAUWET and Y. MONTEIL, "Study of the interaction between graphite and Al-Si melts for the growth of crystalline silicon carbide" **Journal of Materials Science** 37(15) (2002) 3299-3306
- 17 C. GOURBEYRE, T. CHASSAGNE, M. LE BERRE, G. FERRO, E. GAUTHIER, Y. MONTEIL, D. BARBIER, "Correlation between epitaxial growth conditions of 3C-SiC thin films on Si and mechanical behavior of 3C-SiC self-suspended membranes", **Sensors and Actuators, A: Physical** 99(1-2) (2002) 31-34.
- 18 K. SAULIG-WENGER, D. CORNU, F. CHASSAGNEUX, G. FERRO, T. EPICIER, P. MIELE, "Direct synthesis of beta-SiC and h-BN coated beta-SiC nanowires" **Solid State Communications** vol 124/4 (2002) 157-161
- 19 E. BUSTARRET, D. VOBORNIK, A. ROULOT, T. CHASSAGNE, G. FERRO, Y. MONTEIL, E. MARTINEZ-GUERRERRO, H. MARIETTE, B. DAUDIN, LE SI DANG, "Interfacial strain in 3C-SiC/Si(100) pseudo-substrates for cubic nitride epitaxy", **Phys. Stat. Solid. a** 195, N°1 (2003) 18-25
- 20 G. YOUNES, G. FERRO, C. JACQUIER, J. DAZORD, Y. MONTEIL, "Nature effect of the gas during high temperature treatments of 4H-SiC substrates", **Applied Surface Science** Vol. 207, 1-4 (2003) 200-207
- 21 C. JACQUIER; G. FERRO, F. CAUWET, D. CHAUSSSENDE, Y. MONTEIL, "SiC Homoepitaxial Growth at Low Temperature by Vapor-Liquid-Solid Mechanism in Al-Si Melt" **Crystal Growth & Design** 3(3) (2003) 285-287
- 22 C. JACQUIER, G. FERRO, F. CAUWET, J.C. VIALA, G. YOUNES, Y. MONTEIL, "On the growth of 4H-SiC by low-temperature liquid phase epitaxy in Al rich Al-Si melts" **Journal of Crystal Growth** 254(1-2) (2003) 123-130
- 23 M.J. HERNANDEZ, G. FERRO, T. CHASSAGNE, J. DAZORD, Y. MONTEIL, "Study of surface defects on 3C-SiC films grown on Si(111) by CVD", **Journal of Crystal Growth** 253(1-4) (2003) 95-101.
- 24 K. SAULIG-WENGER, D. CORNU, F. CHASSAGNEUX, G. FERRO, P. MIELE, T. EPICIER, "Synthesis and characterization of β -SiC nanowires and h-BN sheathed β -SiC nanocables" **Ceramic Transactions** 137 (2003) 93-99.
- 25 G. FERRO, J. CAMASSEL, S. JUILLAGUET, C. BALLOUD, E.K. POLYCHRONIADIS, Y. STOEMENOS, J. DAZORD, H. PEYRE, Y. MONTEIL, S.A. RUSHWORTH L.M. SMITH, "Hexamethyldisilane/propane versus silane/propane precursors: Application to the growth of high quality 3C-SiC on Si" **Semiconductor Science and Technology** 18(12) (2003) 1015-1023
- 26 G. FERRO, C. JACQUIER, "Growth by Vapour-Liquid-Solid mechanism : a new approach for silicon carbide epitaxy" **New Journal of Chemistry** 28(8) (2004) 889-896.
- 27 C. JACQUIER, G. FERRO, M. ZIELINSKI, E.K. POLYCHRONIADIS, A. ANDREADOU, J. CAMASSEL and Y. MONTEIL, "Probing the effect of temperature on the incorporation of Al species in a SiC matrix", **Phys. Stat. Sol. (c)** 2, N°4 (2005) 1265-1268
- 28 T. CHASSAGNE, G. FERRO, H. HAAS, H. MANK, A. LEYCURAS, Y. MONTEIL, C. BLANC, Ph. ARCADE, F. SOARES, C. BALLOUD and H. PEYRE, "Control of 3C-SiC/Si wafer bending by the "Checker-board carbonization" method" **Phys. Stat. Sol. (a)** 202, N°4 (2005) 524-530
- 29 D. MÉNDEZ, A. AOUNI, F.M. MORALES, F.J. PACHECO, D. ARAÚJO, E. BUSTARRET, G. FERRO and Y. MONTEIL, "Defect morphology and microscopic strain of CVD grown 3C-SiC layers: effect of carbonization process" **Phys. Stat. Sol. (a)** 202, N°4 (2005) 551-565
- 30 M. SOUEIDAN, G. FERRO, J. DAZORD, Y. MONTEIL and G. YOUNES, "Surface preparation of α -SiC for the epitaxial growth of 3C-SiC" **Journal of Crystal Growth** 275,1-2, (2005) e1011-e1016
- 31 C. JACQUIER, G. FERRO, F. CAUWET, Y. MONTEIL, "Growing SiC epitaxial layers from the melt at low temperature" **Recent Res. Devel. Crystal Growth**, 4 (2005) p.83-103

- 32 M. SOUEIDAN, G. FERRO, B. NSOULI, F. CAUWET, J. DAZORD, G. YOUNES, Y. MONTEIL, "Effect of growth parameters on the heteroepitaxy of 3C-SiC on 6H-SiC substrate by chemical vapor deposition" à paraître dans **Materials Science and Engineering B (2006)**
- 33 Maher SOUEIDAN, Gabriel FERRO, "Vapor-Liquid-Solid mechanism for growing 3C-SiC single-domain layers on 6H-SiC(0001)" à paraître dans **Advanced Functional Materials (2006)**

Brevets

- 1 W. SKORUPA, D. PANKNIN, G. FERRO, T. GEBEL, R. YANKOV, "Method for treating heteroepitaxially grown semiconductor layers on semiconductor substrates, semiconductor substrate comprising a treated semiconductor layer and semiconductor component made of said type of semiconductor substrate". **PCT Int. Appl. (2005) 18 pp. CODEN: PIXXD2 WO 2005031825**
- 2 G. Ferro, Y. Monteil, "Procédé in situ pour obtenir des couches minces de carbure de silicium sur substrat de silicium avec une courbure très faible des plaques" **Brevet Français n° 04 11 249 (2005)**

Actes de congrès avec comité de lecture

- 1 G. FERRO, V. THEVENOT, H. VINCENT, Y. MONTEIL and J. BOUIX, "Initial stages of \square -SiC growth by CVD on an ultrathin SiC buffer layer on Si(100)" **Proc. of XIV Intern. Conf. EUROCVI 11, (1997) 1409-16**
- 2 G. FERRO, H. VINCENT, Y. MONTEIL, D. CHAUSSENDE and J. BOUIX, "Growth mode and kinetics of atmospheric pressure chemical vapour deposition of \square -SiC on Si (100) substrate" **Materials Science Forum Vols 264-268, part I (1998) 227-230**
- 3 T. HENKEL, G. FERRO, S. NISHIZAWA, H. PRESSLER, Y. TANAKA, H. TANOUE and N. KOBAYASHI, "Structural characterization of silicon carbide etched by using a combination of ion implantation and wet chemical etching" **Materials Science Forum Vols. 338-342 (2000) 481-484**
- 4 T. CHASSAGNE, G. FERRO, C. GOURBEYRE, M. LE BERRE, D. BARBIER and Y. MONTEIL "How to grow unstrained 3C-SiC heteroepitaxial layers on Si(100) substrates" **Materials Science Forum, vols. 353-356 (2001) 155-158**
- 5 D. CHAUSSENDE, C. JACQUIER, G. FERRO, J.C. VIALA, F. CAUWET, Y. MONTEIL and J. BOUIX, "Aluminium-Silicon as a melt for the low temperature growth of SiC crystals" **Materials Science Forum, vols. 353-356 (2001) 85-88**
- 6 D. CHAUSSENDE, C. JACQUIER, G. FERRO, F. CAUWET, Y. MONTEIL, F. Bosselet and J.C. VIALA, "Croissance de cristaux de SiC à partir d'un alliage liquide Al-Si saturé en carbone", Proceedings du congrès **Journée d'Etude des Equilibres entre phases (2001)**
- 7 C. GOURBEYRE, T. CHASSAGNE, M. LE BERRE, G. FERRO, C. MALHAIRE, Y. MONTEIL, D. BARBIER, "Control of Stress with growth conditions and mechanical parameters determination of 3C-SiC heteroepitaxial thin films" **Materials Research Society Symposium Proceedings (2001), 657 (Materials Science of Microelectromechanical Systems (MEMS) Devices III), EE5.20/1-EE5.20/6.**
- 8 C. JACQUIER, G. FERRO, F. CAUWET, Y. MONTEIL, "SiO₂ as oxygen source for the chemical vapour transport of SiC" **Materials Science Forum Vols 389-393 (2002) 307-310.**
- 9 T. CHASSAGNE, G. FERRO, HUIYAO WANG, Y. STOEMENOS, H. PEYRE, S. CONTRERAS, J. CAMASSEL, Y. MONTEIL and B. GHYSELEN, "Improved SiCOI structures elaborated by heteroepitaxy of 3C-SiC on SOI" **Materials Science Forum Vols 389-393 (2002) 343-346.**
- 10 G. FERRO, D. CHAUSSENDE, F. CAUWET, Y. MONTEIL, "Effect of the Si droplet size on the VLS growth mechanism of SiC homoepitaxial layers" **Materials Science Forum Vols 389-393 (2002) 287-290.**

- 11 S. FANGET, C. BRU-CHEVALLIER, G. GUILLOT, E. MARTINEZ-GUERRERO, D. JALABERT, B. DAUDIN, H. MARIETTE, L.S. DANG, G. FERRO, Y. MONTEIL, "*Optical properties of cubic AlGaN*" **Materials Research Society Symposium Proceedings 693 (2002), 431-436.**
- 12 C. JACQUIER, G. FERRO, F. CAUWET, J.C. VIALA, Y. MONTEIL, "*Is Al-Si a good melt for the low temperature LPE of 4H-SiC?*" **Materials Science Forum Vols 433-436 (2003) 181-184**
- 13 G. YOUNES, G. FERRO, C. JACQUIER, J. DAZORD and Y. MONTEIL, "*Comparison between Ar and N₂ for high temperature treatment of 4H-SiC substrates*" **Materials Science Forum Vols 433-436 (2003) 119-122.**
- 14 G. FERRO, C. BALLOU, S. JUILLAGUET, P. VICENTE, J. CAMASSEL and Y. Monteil, "*Growth at high rate and characterization of bulk 3C-SiC material*" **Materials Science Forum Vols 433-436 (2003) p. 115-118.**
- 15 C. JACQUIER, G. FERRO, P. GODIGNON, J. MONTSERRAT, O. DEZELLUS and Y. MONTEIL, "*Vapour-Liquid-Solid induced localised growth of heavily Al doped 4H-SiC on patterned substrate*" **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p. 241-244**
- 16 T. CHASSAGNE, G. FERRO, H. HAAS, A. LEYCURAS, H. MANK, Y. MONTEIL, "*Checkerboard carbonization for control and reduction of the mean curvature of 3C-SiC layers grown on Si(100) substrates*" **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p. 265-268**
- 17 C. JACQUIER, G. FERRO, C. BALLOU, M. ZIELINSKI, J. CAMASSEL, E.K. POLYCHRONIADIS; J. STOEMENOS, F. CAUWET and Y. MONTEIL, "*Growth and characterisation of heavily Al-doped 4H-SiC layers grown by VLS in an Al-Si melt*", **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p. 735-738**
- 18 F. ABDOU, C. JACQUIER, G. FERRO, F. CAUWET and Y. MONTEIL, "*Comparison of different metal additives to Si for the homoepitaxial growth of 4H-SiC layers by Vapour-Liquid-Solid mechanism*", **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p.245-248**
- 19 G. FERRO, J. CAMASSEL, S. JUILLAGUET, C. BALLOU, E.K. POLYCHRONIADIS, Y. STOIMENOS, P. SEIGLE-FERRAND, J. DAZORD, Y. MONTEIL, S.A. RUSHWORTH and L.M. SMITH, "*Potential of HMDS/C₃H₈ precursor system for the growth of state of the art heteroepitaxial 3C-SiC layers on Si(100)*" **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p. 281-284**
- 20 G. FERRO, D. PANKNIN, J. STOEMENOS**, C. BALLOU***, J. CAMASSEL***, E.K. POLYCHRONIADIS**, Y. MONTEIL and W. SKORUPA*, "*Investigation of thick 3C-SiC films regrown on thin 35 nm "Flash Lamp Annealed" 3C-SiC layers*" **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p. 313-316**
- 21 E. BUSTARRET, D. ARAUJO, F. M. MORALES SANCHEZ, N. ROCHAT, G. Ferro, Y. MONTEIL, "*Interfacial strain and defects in Si (100) carbonisation layers for 3C-SiC hetero-epitaxy*" **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p. 277-280**
- 22 S. FOUNTA, N. GOGNEAU, E. MARTINEZ-GUERRERO, G. FERRO, Y. MONTEIL, B. DAUDIN and H. MARIETTE, "*Control of the 2D/3D Transition of Cubic GaN/AlN Nanostructures on 3C-SiC Epilayers*" **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p. 1561-1564**
- 23 E. POLYCHRONIADIS, J. STOEMENOS, G. FERRO, Y. MONTEIL, D. PANKNIN, W. SKORUPA, "*Structural characterization of thin 3C-SiC films annealed by the flash lamp process*", **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p. 351-354**
- 24 A. GALECKAS, A.Yu. KUZNETSOV, T. CHASSAGNE, G. FERRO, J. LINNROS and V. GRIVICKAS, "*Optical Investigation of the Built-in Strain in 3C-SiC Epitaxial Layers*", **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p. 657-660**
- 25 D. PANKNIN, P. GODIGNON, N. MESTRES, E. POLYCHRONIADIS, J. STOEMENOS, G. FERRO, J. PEZOLDT, W. SKORUPA, "*Formation of 3C-SiC films embedded in SiO₂ by sacrificial oxidation*", **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p. 1515-1518**

- 26 W. SKORUPA, D. PANKNIN, W. ANWAND, V. VOELSKOW, G. FERRO, Y. MONTEIL, A. LEYCURAS, J. PEZOLDT, R. McMAHON, M. SMITH, J. CAMASSEL, J. STOEMENOS, E. POLYCHRONIADIS, P. GODIGNON, N. MESTRES, D. TUROVER, S. RUSHWORTH and A. FRIEDBERGE^j, "*Flash lamp supported deposition of 3C-SiC (FLASIC) – a promising technique to produce high quality cubic SiC layers*", **Materials Science Forum Vols 457-460 (2004) p. 175-180**
- 27 W. SKORUPA, D. PANKNIN, M. VOELSKOW, W. ANWAND, T. GEBEL, R.A. YANKOV, P. SILKE; W. LERCH, G. FERRO, Y. MONTEIL, A. LEYCURAS, J. PEZOLDT, R. McMAHON, M. SMITH, J. CAMASSEL, J. STOEMENOS, E.K. POLYCHRONIADIS, P. GODIGNON, N. MESTRES, D. TUROVER, S. RUSHWORTH, A. FRIEDBERGER, "*Advanced thermal processing of semiconductor materials by flash lamp annealing*" **Materials Research Society Symposium Proceedings (2004) p. 195-200.**
- 28 M. VOELSKOW, D. PANKNIN, E.K. POLYCHRONIADIS, G. FERRO, P. GODIGNON, N. MESTRES, W. SKORUPA, Y. MONTEIL, J. STOEMENOS, "*Epitaxial SiC formation at the SiO₂/Si interface by C⁺ Implantation into SiO₂ and subsequent annealing*" **Materials Science Forum Vols 483-485 (2005) p. 233-236**
- 29 C. JACQUIER, G. FERRO, M. ZIELINSKI, E.K. POLYCHRONIADIS, A. ANDREADOU, J. CAMASSEL and Y. MONTEIL, "*Is the Al solubility limit in SiC temperature dependent or not?*" **Materials Science Forum Vols 483-485 (2005) p. 125-128**
- 30 D. MÉNDEZ, A. AOUNI, D. ARAÚJO, G. FERRO, Y. MONTEIL and E. BUSTARRET, "*Planar defects, voids and their relationship in 3C-SiC layers*", **Materials Science Forum Vols 483-485 (2005) p. 189-192**
- 31 E.K. POLYCHRONIADIS, C. BALLOUD, S. JUILLAGUET, J. CAMASSEL, G. FERRO, Y. MONTEIL, J. STOEMENOS, "*Comparative evaluation of free-standing 3C-SiC crystals*", **Materials Science Forum Vols 483-485 (2005) p. 229-232**
- 32 G. FERRO, D. PANKNIN, E. POLYCHRONIADIS, Y. MONTEIL, W. SKORUPA, J. STOEMENOS, "*Microstructural characterization of 3C-SiC thin films epitaxially formed by the flash lamp process*" **Materials Science Forum Vols 483-485 (2005) p. 295-298**
- 33 D. MÉNDEZ, A. AOUNI, D. ARAÚJO, E. BUSTARRET, G. FERRO and Y. MONTEIL, "*Analysis of SiC islands formation during first steps of Si carbonization process*" **Materials Science Forum Vols 483-485 (2005) p. 555-558**
- 34 M. LAZAR, C. JACQUIER, C.H. DUBOIS, C. RAYNAUD, G. FERRO, D. PLANSON, P. BROSSELDARD, Y. MONTEIL, J.P. CHANTE, "*P-type SiC layers formed by VLS induced selective epitaxial growth*" **Materials Science Forum Vols 483-485 (2005) p. 633-636**
- 35 P. GODIGNON, C. JACQUIER, S. BLANQUE, J. MONTSERRAT, G. FERRO, S. CONTRERAS, M.ZIELINSKI, Y. MONTEIL, "*Electrical characterisation of heavily Al doped 4H-SiC layer grown by Vapour-Liquid-Solid epitaxy in Al-Si melt*" **Materials Science Forum Vols 483-485 (2005) p.421-424**
- 36 K. SAULIG-WENGER, M. BECHELANY, D. CORNU, T. EPICIER, F. CHASSAGNEUX, G. FERRO, Y. MONTEIL and P. MIELE, "*Preparation of β -SiC nanowires and SiC@BN nanocables*, **Journal de Physique IV, 124 (2005) p.99-102**
- 37 M. SOUEIDAN, G. FERRO, J. STOEMENOS, E.K. POLYCHRONIADIS, D. CHAUSSSENDE, F. SOARES, S. JUILLAGUET, J. CAMASSEL, Y. MONTEIL, "*Single-domain 3C-SiC epitaxially grown on 6H-SiC by the VLS mechanism*" A paraître dans **Materials Science Forum (2006)**
- 38 G. FERRO, M. SOUEIDAN, C. JACQUIER, P. GODIGNON, TH. STAUDEN, J. PEZOLDT, M. LAZAR, J. MONTSERRAT, Y. MONTEIL "*Improvement of 4H-SiC selective epitaxial growth by VLS mechanism using Al and Ge based melts*" A paraître dans **Materials Science Forum (2006)**

- 39 G. FERRO, E.K. POLYCHRONIADIS, D. PANKNIN, W. SKORUPA, J. STOEMENOS, Y. MONTEIL, "*Effect of the crystallization conditions on the epitaxial relationship of Si deposited on 3C-SiC(100)*" A paraître dans **Materials Science Forum (2006)**
- 40 M. SOUEIDAN¹, G. FERRO, F. CAUWET, L. MOLLET, C. JACQUIER, G. YOUNES, Y. MONTEIL, "*Using Vapour-Liquid-Solid mechanism for SiC homoepitaxial growth on on-axis α -SiC (0001) at low temperature*" A paraître dans **Materials Science Forum (2006)**

Chapitre d'ouvrage

G. FERRO, D. CHAUSSENDE, C. JACQUIER, "*VLS growth of SiC epilayers*", A paraître dans **Wide bandgap materials and new developments, Research Signpost (2006)**

Communications orales

- 1 G. FERRO, V. THEVENOT, Y. MONTEIL, H. VINCENT and J. BOUIX, "*Mécanisme de croissance de β -SiC sur silicium (100) par CVD réactive*" **Journées centre-est de la société Française de Chimie**, Lyon, septembre 1996
- 2 G. FERRO, P. ABOUGHE-NZE, J. DAZORD, Y. MONTEIL, J. CAMASSEL, Y. STOEMENOS and L. SMITH, "*How to grow high quality cubic SiC by APCVD using HMDS as precursor source*" **European Conference of the Material Research Society, Spring meeting**, Strasbourg, Juin 2001
- 3 G. FERRO, D. CHAUSSENDE, F. CAUWET, Y. MONTEIL, "*Effect of the Si droplet size on the VLS growth mechanism of SiC homoepitaxial layers*" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Tsukuba (Japon) octobre-novembre 2001
- 4 T. CHASSAGNE G. FERRO, H. HAAS, A. LEYCURAS, H. MANK, Y. MONTEIL, "*Checker-board carbonization for control and reduction of the mean curvature of 3C-SiC layers grown on Si(100) substrates*" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon octobre 2003
- 5 C. JACQUIER, G. FERRO, P. GODIGNON, J. MONTSERRAT, Olivier DEZELLUS and Y. MONTEIL, "*Vapour-Liquid-Solid induced localised growth of heavily Al doped 4H-SiC on patterned substrate*" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon octobre 2003
- 6 M. SOUEIDAN, G. FERRO, Y. MONTEIL, "*Préparation de surface de substrats 6H-SiC pour la croissance hétéroépitaxiale du 3C-SiC*", **Conférence internationale sur la science des matériaux (CSM4)** Beyrouth (Liban) 26-28 mai 2004
- 7 M. BECHELANY, K. SAULIG-WENGER, D. CORNU, G. FERRO, F. CHASSAGNEUX, T. EPICIER, Y. MONTEIL, P. MIELE, "*Preparation and characterization of silicon based nanowires and nanocables*" **Conférence internationale sur la science des matériaux (CSM4)** Beyrouth (Liban) 26-28 mai 2004
- 8 T. CHASSAGNE, G. FERRO, H. HAAS, H. MANK, A. LEYCURAS, Y. MONTEIL, C. BLANC, Ph. ARCADE, F. SOARES, C. BALLOUD and H. PEYRE, "*Control of 3C-SiC/Si wafer bending by the "Checker-board carbonization" method*", **7th International Workshop on Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies**, Montpellier Juin 2004
- 9 M. SOUEIDAN, G. FERRO, J. DAZORD, Y. MONTEIL, G. YOUNES, "*Surface preparation of α -SiC for the epitaxial growth of 3C-SiC*", **International Conference on Crystal Growth**, Grenoble Août 2004
- 10 M. VOELSKOW, D. PANKNIN, E.K. POLYCHRONIADIS, G. FERRO, P. GODIGNON, N. MESTRES, W. SKORUPA, Y. MONTEIL, J. STOEMENOS, "*Epitaxial SiC formation at the SiO₂/Si interface by C⁺ Implantation into SiO₂ and subsequent annealing*" **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Bologna (Italie) Septembre 2004

- 11 M. SOUEIDAN, G. FERRO, F. CAUWET, J. DAZORD, Y. MONTEIL, "*Heteroepitaxial growth of 3C-SiC on α -SiC substrate, Towards single-domain layers*", **International Workshop on Heteroepitaxial Growth of Silicon carbide**, Krippen (Allemagne), avril 2005
- 12 M. SOUEIDAN, G. FERRO, J. STOEMENOS, E.K. POLYCHRONIADIS, D. CHAUSSENDE, F. SOARES, S. JUILLAGUET, J. CAMASSEL and Y. MONTEIL, "*Single-domain 3C-SiC epitaxially grown on 6H-SiC by the VLS mechanism*" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Pittsburgh (USA), Septembre 2005

Séminaire

- 1 G. FERRO, "*Croissance cristalline de SiC en phase liquide*", Séminaire au **Laboratoire des Matériaux et Génie des Procédés (LMGP)** de Grenoble, Octobre 2004
- 2 G. FERRO, "*Liquid phase crystalline growth of SiC at low temperature*", Séminaire au **Department of Physics, American University of Beirut**, Liban, Janvier 2005

Posters

- 1 G. FERRO, Y. MONTEIL, H. VINCENT, F. CAUWET, R. SOMATRI and J. BOUIX, "*Elaboration et caractérisation de couches tampons de SiC- \square sur Si(100) par CVD réactive*" **Congrès National de la société Française de Chimie**, Lyon, septembre 1994
- 2 G. FERRO, Y. MONTEIL, H. VINCENT, F. CAUWET, J. BOUIX " *β -SiC epitaxy on Si(100) from Si₂H₆ and C₃H₈*" **Vth European Conference on solid State Chemistry**, Montpellier, septembre 1995
- 3 G. FERRO, H. VINCENT, Y. MONTEIL, D. CHAUSSENDE and J. BOUIX, "*Growth mode and kinetics of atmospheric pressure chemical vapour deposition of β -SiC on Si (100) substrate*" **International Conference on Silicon Carbide, III-nitrides and Related Materials-1997**, Stockholm (Suède) Septembre 1997
- 4 Y. MONTEIL, G. FERRO, D. CHAUSSENDE, H. VINCENT, J. BOUIX, "*Croissance épitaxiale de β -SiC par épitaxie en phase vapeur sur substrats de Si et SOI orientés (100)*" **Congrès National de la société Française de Chimie**, Bordeaux Talence, septembre 1997
- 5 G. FERRO, H. OKUMURA, S. YOSHIDA, "*Evaluation of GaN and AlN as a buffer layer for GaN growth on 6H-SiC by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy*" **Japanese conference on SiC and related wide band gap semiconductors**, Kyoto (Japon), Novembre 1998
- 6 G. FERRO, H. OKUMURA, S. YOSHIDA, "*AlN layers grown on 6H-SiC by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy*" **Japanese Applied Physics conference, Spring meeting**, Tokyo (Japon), Mars 1999
- 7 G. FERRO, H. OKUMURA, S. YOSHIDA, "*Growth mode of AlN layers grown on 6H-SiC by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy*" **International Conference on Chemical Beam Epitaxy and related growth techniques**, Tsukuba (Japon), Juillet 1999
- 8 T. HENKEL, G. FERRO, S. NISHIZAWA, H. PRESSLER, Y. TANAKA, H. TANOUE and N. KOBAYASHI, "*Structural characterization of silicon carbide etched by using a combination of ion implantation and wet chemical etching*" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Rayleigh (USA), Octobre 1999
- 9 T. CHASSAGNE, G. FERRO, C. GOURBEYRE, M. LE BERRE, D. BARBIER and Y. MONTEIL, "*How to grow unstrained 3C-SiC heteroepitaxial layers on Si(100) substrates*" **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Kloster Banz (Germany), septembre 2000
- 10 D. CHAUSSENDE, C. JACQUIER, G. FERRO, J.C. VIALA, F. CAUWET, Y. MONTEIL and J. BOUIX, "*Aluminium-Silicon as a melt for the low temperature growth of SiC crystals*" **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Kloster Banz (Germany), septembre 2000

- 11 C. GOURBEYRE, T. CHASSAGNE, M. LE BERRE, G. FERRO, C. MALHAIRE, Y. MONTEIL, D. BARBIER, "Control of Stress with growth conditions and mechanical parameters determination of 3C-SiC heteroepitaxial thin films" **International Conference of the Materials Research Society**, Boston (USA), Décembre 2000
- 12 D. CHAUSSENDE, C. JACQUIER, G. FERRO, F. CAUWET, Y. MONTEIL, F. BOSSELET and J.C. VIALA, "Croissance de cristaux de SiC à partir d'un alliage liquide Al-Si saturé en carbone" **Journée d'Etude des Equilibres entre phases**, Montpellier, Mars 2001
- 13 C. JACQUIER, G. FERRO, F. CAUWET, Y. MONTEIL, "SiO₂ as oxygen source for the chemical vapour transport of SiC" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Tsukuba (Japan) october-november 2001
- 14 T. CHASSAGNE, G. FERRO, HUIYAO WANG, Y. STOEMENOS, H. PEYRE, S. CONTRERAS, J. CAMASSEL, Y. MONTEIL and B. GHYSELEN, "Improved SiCOI structures elaborated by heteroepitaxy of 3C-SiC on SOI" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Tsukuba (Japan) october-november 2001
- 15 C. GOURBEYRE, T. CHASSAGNE, M. LE BERRE, G. FERRO, E. GAUTHIER, Y. MONTEIL, D. BARBIER, "Correlation between epitaxial growth conditions of 3C-SiC thin films on Si and mechanical behavior of 3C-SiC self-suspended membranes", **European Conference of the Materials Research Society, Strasbourg, juin 2001.**
- 16 G. FERRO, C. BALLOUD, S. JUILLAGUET, P. VICENTE, J. CAMASSEL and Y. Monteil, "Growth at high rate and characterization of bulk 3C-SiC material" **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Linköping (Sweden), septembre 2002
- 17 G. YOUNES, G. FERRO, C. JACQUIER, J. DAZORD and Y. MONTEIL, "Comparison between Ar and N₂ for high temperature treatment of 4H-SiC substrates" **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Linköping (Sweden), septembre 2002**
- 18 C. JACQUIER, G. FERRO, F. CAUWET, J.C. VIALA, Y. MONTEIL, "Is Al-Si a good melt for the low temperature LPE of 4H-SiC?" **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Linköping (Sweden), septembre 2002**
- 19 C. JACQUIER, G. FERRO, C. BALLOUD, M. ZIELINSKI, J. CAMASSEL, E.K. POLYCHRONIADIS; J. STOEMENOS, F. CAUWET and Y. MONTEIL, "Growth and characterisation of heavily Al-doped 4H-SiC layers grown by VLS in an Al-Si melt" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon octobre 2003
- 20 F. ABDOU, C. JACQUIER, G. FERRO, F. CAUWET and Y. MONTEIL, "Comparison of different metal additives to Si for the homoepitaxial growth of 4H-SiC layers by Vapour-Liquid-Solid mechanism" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon, octobre 2003
- 21 G. FERRO, J. CAMASSEL, S. JUILLAGUET, C. BALLOUD, E.K. POLYCHRONIADIS, Y. STOIMENOS, P. SEIGLE-FERRAND, J. DAZORD, Y. MONTEIL, S.A. RUSHWORTH and L.M. SMITH, "Potential of HMDS/C₃H₈ precursor system for the growth of state of the art heteroepitaxial 3C-SiC layers on Si(100)" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon, octobre 2003
- 22 G. FERRO, D. PANKNIN, J. STOEMENOS, C. BALLOUD*, J. CAMASSEL, E.K. POLYCHRONIADIS, Y. MONTEIL and W. SKORUPA, "Investigation of thick 3C-SiC films re-grown on thin 35 nm "Flash Lamp Annealed" 3C-SiC layers" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon, octobre 2003
- 23 E. BUSTARRET, D. ARAUJO, F.M. MORALES SANCHEZ, N. ROCHAT, G. FERRO, Y. MONTEIL, "Interfacial strain and defects in Si (100) carbonisation layers for 3C-SiC hetero-epitaxy" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon, octobre 2003
- 24 D. PANKNIN, P. GODIGNON, N. MESTRES, E. POLYCHRONIADIS, J. STOEMENOS, G. FERRO, J. PEZOLDT, W. SKORUPA, "Formation of 3C-SiC films embedded in SiO₂ by sacrificial oxidation", **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon, octobre 2003

- 25 S. FOUNTA, N. GOGNEAU, E. MARTINEZ-GUERRERO, G. FERRO, Y. MONTEIL, B. DAUDIN, H. MARIETTE, "*Control of the 2D/3D Transition of Cubic GaN/AlN Nanostructures on 3C-SiC Epilayers*" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon, octobre 2003
- 26 E. POLYCHRONIADIS, J. STOEMENOS, G. FERRO, Y. MONTEIL, D. PANKNIN, W. SKORUPA, "*Structural characterization of thin 3C-SiC films annealed by the flash lamp process*", **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon octobre 2003
- 27 A. GALECKAS, A.Yu. KUZNETSOV, T. CHASSAGNE, G. FERRO, J. LINNROS and V. GRIVICKAS, "*Optical Investigation of the Built-in Strain in 3C-SiC Epitaxial Layers*", **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon, octobre 2003
- 28 W. SKORUPA, D. PANKNIN, W. ANWAND, V. VOELSKOW, G. FERRO, Y. MONTEIL, A. LEYCURAS, J. PEZOLDT, R. McMAHON, M. SMITH, J. CAMASSEL, J. STOEMENOS, E. POLYCHRONIADIS, P. GODIGNON, N. MESTRES, D. TUROVER, S. RUSHWORTH and A. FRIEDBERGER, "*Flash lamp supported deposition of 3C-SiC (FLASIC) – a promising technique to produce high quality cubic SiC layers*", **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Lyon, octobre 2003
- 29 C. JACQUIER, G. FERRO, M. ZIELINSKI, E.K. POLYCHRONIADIS, A. ANDREADOU, J. CAMASSEL and Y. MONTEIL, "*Probing the effect of temperature on the incorporation of Al species in a SiC matrix*", **7th International Workshop on Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies**, Montpellier, Juin 2004
- 30 D. MÉNDEZ, A. AOUNI, F.M. MORALES, F.J. PACHECO, D. ARAÚJO, E. BUSTARRET, G. FERRO and Y. MONTEIL, "*Defect morphology and microscopic strain of CVD grown 3C-SiC layers: effect of carbonization process*", **7th International Workshop on Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies**, Montpellier, Juin 2004
- 31 C. JACQUIER, G. FERRO, P. GODIGNON, M. LAZAR, J. MONTSERRAT, O. DEZELLUS and Y. MONTEIL, "*Selective epitaxial growth of Al doped 4H-SiC by Vapour-Liquid-Solid mechanism : effect of pattern size*" **7th International Workshop on Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies**, Montpellier, Juin 2004
- 32 C. JACQUIER, G. FERRO, M. ZIELINSKY, J. CAMASSEL, E.K. POLYCHRONIADIS, A. ANDREADOU, P. GODIGNON, F. ABDU, F. CAUWET, Y. MONTEIL, "*Potential of Vapour-Liquid-Solid mechanism for silicon carbide homoepitaxy at low temperature*", **International Conference on Crystal Growth**, Grenoble, Août 2004
- 33 C. JACQUIER, G. FERRO, M. ZIELINSKI, E.K. POLYCHRONIADIS, A. ANDREADOU, J. CAMASSEL and Y. MONTEIL, "*Is the Al solubility limit in SiC temperature dependent or not?*" **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Bologna (Italy), septembre 2004
- 34 D. MÉNDEZ, A. AOUNI, D. ARAÚJO, G. FERRO, Y. MONTEIL and E. BUSTARRET, "*Planar defects, voids and their relationship in 3C-SiC layers*", **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Bologna (Italy), septembre 2004
- 35 G. FERRO, D. PANKNIN, E. POLYCHRONIADIS, Y. MONTEIL, W. SKORUPA, J. STOEMENOS, "*Microstructural characterization of 3C-SiC thin films epitaxially formed by the flash lamp process*" **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Bologna (Italy), septembre 2004
- 36 D. MÉNDEZ, A. AOUNI, D. ARAÚJO, E. BUSTARRET, G. FERRO and Y. MONTEIL, "*Analysis of SiC islands formation during first steps of Si carbonization process*", **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Bologna (Italy), septembre 2004
- 37 E.K. POLYCHRONIADIS, C. BALLOU, S. JUILLAGUET, J. CAMASSEL, G. FERRO and Y. MONTEIL, J. STOEMENOS, "*Comparative evaluation of free-standing 3C-SiC crystals*" **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Bologna (Italy), septembre 2004
- 38 P. GODIGNON, C. JACQUIER, S. BLANQUE, J. MONTSERRAT, G. FERRO, S.

CONTRERAS, M.ZIELINSKI, Y. MONTEIL, "*Electrical characterisation of heavily Al doped 4H-SiC layer grown by Vapour-Liquid-Solid epitaxy in Al-Si melt*" **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Bologna (Italy), septembre 2004

39 M. LAZAR, C. JACQUIER, CH. DUBOIS, C. RAYNAUD, G. FERRO, D. PLANSON, P. BROSSELDARD, Y. MONTEIL, J.P. CHANTE, "*P-type SiC layers formed by VLS induced selective epitaxial growth*" **European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Bologna (Italy), septembre 2004

40 G. FERRO, M. SOUEIDAN, C. JACQUIER, P. GODIGNON, Th. STAUDEN, J. PEZOLDT, M. LAZAR, J. MONTSERRAT and Y. MONTEIL, "*Improvement of 4H-SiC selective epitaxial growth by VLS mechanism using Al and Ge based melts*" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Pittsburgh (USA), septembre 2005

41 G. FERRO, E.K. POLYCHRONIADIS, D. PANKNIN, W. SKORUPA, J. STOEMENOS and Y. MONTEIL, "*Effect of the crystallization conditions on the epitaxial relationship of Si deposited on 3C-SiC(100)*", **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Pittsburgh (USA), septembre 2005

42 M. SOUEIDAN, G. FERRO, F. CAUWET, L. MOLLET, C. JACQUIER, G. YOUNES, Y. MONTEIL, "*Using Vapour-Liquid-Solid mechanism for SiC homoepitaxial growth on on-axis α -SiC (0001) at low temperature*" **International Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Pittsburgh (USA), septembre 2005

Résumé

Le carbure de silicium est en théorie un des meilleurs candidats pour les applications aussi stratégiques que sont l'électronique forte puissance, haute température, haute fréquence ou encore fonctionnant en environnement hostile. Cependant, les difficultés de cristallogénèse de ce matériau ralentissent le développement de cette filière. Par exemple, l'épitaxie en phase vapeur (EPV) de couches minces de SiC nécessite des températures élevées, supérieures à 1400°C, ce qui compliquent la mise en œuvre et le contrôle du procédé de croissance. Faire croître SiC en dessous de cette température tout en gardant une qualité de matériau (cristallinité et dopage) satisfaisante est un véritable défi dont les intérêts industriels sont évidents.

Cet objectif peut être atteint en utilisant des techniques en solution, sous gradient thermique ou par mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS). Différents bains et différentes configurations de croissance ont été envisagés. Cette étude a permis de mieux cerner les difficultés de mise en œuvre, de justifier les solutions techniques proposées et de sélectionner les alliages Al-Si comme meilleurs candidats. A partir de ces bains, l'homoépitaxie des polytypes hexagonaux (4H et 6H-SiC) a été démontrée pour des températures aussi basses que 1100°C. Les couches sont très fortement dopées p, par l'incorporation massive d'Al, de bonne qualité cristalline et assez rugueuses. Ce fort dopage p confère des propriétés électriques très intéressantes notamment en terme d'abaissement de la résistivité de contact.

Le polytype cubique (ou 3C-SiC) ne disposant pas de substrats commerciaux de qualité suffisante, sa croissance a été réalisée par hétéroépitaxie sur substrat de Si(100) et α -SiC(0001) non désorientés, respectivement par EPV et VLS. L'EPV sur substrat de Si produit des couches de qualité cristalline médiocre en raison du fort désaccord de maille. La courbure importante des plaques, résultant des contraintes thermiques, peut être diminuée en modifiant l'étape de carburation. Un tel matériau pourra trouver des débouchés avec des composants peu exigeants en qualité cristalline. Enfin, les alliages à base de Ge et Sn se sont montrés adaptés à la germination du polytype 3C-SiC sur substrats hexagonaux. Des conditions de croissances permettant d'éliminer les parois d'inversions dans les couches, ont été déterminées. Le matériau 3C ainsi épitaxié n'a pas d'équivalent ailleurs et est très prometteur pour développer un filière basée sur ce polytype.