



HAL
open science

Croissance hétéroépitaxiale du SiC-3C sur substrats SiC hexagonaux; Analyses par faisceaux d'ions accélérés des impuretés incorporées

Maher Soueidan

► **To cite this version:**

Maher Soueidan. Croissance hétéroépitaxiale du SiC-3C sur substrats SiC hexagonaux; Analyses par faisceaux d'ions accélérés des impuretés incorporées. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. Français. NNT: . tel-00136231

HAL Id: tel-00136231

<https://theses.hal.science/tel-00136231>

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.

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le **22/12/2006**

par

M. Maher SOUEIDAN

TITRE :

Croissance hétéroépitaxiale du SiC-3C sur substrats SiC hexagonaux; Analyses par faisceaux d'ions accélérés des impuretés incorporées

JURY :

M. Christian BRYLINSKI
M. Gabriel FERRO
M. Mouin HAMZE
M. Philippe MIELE
M. Yves MONTEIL
M. Bilal NSOULI
M. Jacques SCHULTZ
M. Jean Paul THOMAS
M. Patrick TROCELLIER

Rapporteur

President

Invité

Invité

Rapporteur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur R. GARRONE

M. le Professeur G. ANNAT

M. J.P. BONHOTAL

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Directeur : M. le Professeur L. COLLET

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

A mes parents

A sifiane

A Samer

A Lama

A Pauline

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Mulimatériaux et Interfaces de l'Université Claude Bernard Lyon 1 et au laboratoire Accélérateur d'Ions de la Commission Libanaise de l'Energie Atomique – CNRS libanais.

Je remercie Monsieur le professeur Philippe Miele de m'avoir accueilli au sein de LMI pour ces trois années de thèse. Je tiens également à remercier mon directeur de thèse, Monsieur le professeur Yves Monteil, de m'avoir accepté dans son équipe.

Je remercie du fond du cœur mon co-directeur de thèse Monsieur le Professeur Bilal Nsouli, Directeur de LAEC-CNRS libanais. Il a été un guide sérieux, aimable, modeste, même plus un frère. De plus, j'éprouve des difficultés à trouver les mots juste pour exprimer mes sentiments.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs Christian Brylinski, ingénieur de recherche et chef de laboratoire à Thalès et Patrick Trocellier ingénieur de recherche au CEA Saclay, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et d'être membres du jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Mouin Hamzé, Secrétaire Générale du CNRS libanais, de m'avoir confié une bourse d'étude pour une durée de trois ans et d'avoir accepté d'être dans mon jury, c'est un grand plaisir pour moi.

Un de mes grands remerciements va à Monsieur le Docteur Gabriel Ferro, chargé de recherche au CNRS, pour sa disponibilité, pour l'enthousiasme et l'entrain qu'il a montrés en encadrant ce travail. Cette étude n'aurait certainement pas été aussi aboutie sans son aide et je tiens à le remercier pour son soutien de tous les instants. Je te remercie de m'avoir supporté durant ces trois années (mon cher ami, bien sûr après la soutenance de ma thèse). Comme a dit

Christophe Jacquier : “ je caresse toujours l'espoir de dépasser un jour le maître au ping-pong”. Personnellement je dépasse déjà le maître au ping-pong, mais il me reste encore du chemin à parcourir pour atteindre son niveau scientifique.

Je voudrai témoigner toute ma gratitude à Monsieur Jean-Paul Thomas, Directeur de recherche au CNRS et à Monsieur Jacques Schultz Professeur à l'université Mulhouse d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je souhaite remercier vivement Véronique Soulière, Jean Claude Viala, Didier Chaussende, Olivier Dezellus, Khaled Zahraman, Mohamad Roumié et Ghassan Younes pour les discussions toujours enrichissantes auxquelles ils ont participé, pour leurs conseils et leur aide précieuse sur de nombreux domaines.

Merci également à mes stagiaires, Olivier Kim-Hak (Poisson Rouge) au LMI et Moussa Khoury (Hakawaté) au LAEC Liban pour la contribution qu'ils ont apporté respectivement à la VLS et à l'accélérateur d'ions au cours de leurs stages de DEA. Je leur souhaite bon courage.

Je voudrai enfin remercier tous les LMIstes ayant contribué à rendre ces années aussi agréables. J'adresse mes plus sincères remerciements à François Cauwet et Laurant Mollet, pour leur soutien (technique et autre) pour leur disponibilité et pour leurs gentillesse. Je tiens également à remercier Nada Habka et Philippe Rodriguez pour m'avoir supporté durant ces années de thèse. Je tiens également à remercier Laurent Auvray et Hervé Dumont.

SOMMAIRE

Introduction	13
Chapitre A : Généralités sur le Carbure de Silicium	15
I- Pourquoi le Carbure de Silicium ?	17
II- Structure du SiC	18
II-1 SiC et polymorphisme	18
II-2 Notations symboliques	20
II-2.1 Notation ABC	20
II-2.2 Notation de Hägg	21
II-2.3 Notation de Ramsdell	21
II-2.4 Notation de Jagodzinski et Zhadanov	21
II-3 Polarité de SiC	22
II-4 Stabilité relative des polytypes	23
III- Propriétés physico-chimiques et électriques	26
IV- Epitaxie de SiC en couche mince	28
IV-1 Epitaxie en phase vapeur (EPV)	28
IV-1.1 Modèle de la couche limite	29
IV-1.2 Régimes de croissance	30
IV-2 Epitaxie en phase liquide	31
IV-2.1 Les techniques de croissance	31
IV-2.2 Phase Liquide et mouillage	33
IV-3 Mécanismes de croissance cristalline du SiC	37
IV-3.1 Les modes de croissance	37
IV-3.2 Effet de l'orientation du cristal	38
V- L'hétéroepitaxie du SiC-3C	44
V-1 L'hétéroepitaxie du SiC-3C sur substrat Si	46
V-2 L'hétéroepitaxie du SiC-3C sur substrat SiC hexagonal	48
VI- Conclusion	51
Chapitre B : Croissance par Epitaxie en Phase Vapeur du SiC-3C sur substrat SiC-α non désorienté	53
I- Rappel bibliographique	55
II- Dispositif expérimental	61
II-1 Le bâti d'épitaxie en phase vapeur	61
II-2 Spectroscopie Raman	63
III- Préparation des surfaces α-SiC non désorientées pour la croissance du 3C-SiC	65

III-1 objectif et méthodologie	65
III-2 Résultats	67
III-2.1 Recuit sous H ₂	67
III-2.2 Recuit sous H ₂ + C ₃ H ₈	73
III-3 Discussion	74
III-3.1 Sur la formation des gouttes de Si	74
III-3.2 Sur la reconstruction de la surface	76
III-4 Conclusion	78
IV- Croissance de 3C-SiC sur 6H-SiC par EPV	79
IV-1 Procédure expérimentale	79
IV-2 Résultats obtenues	80
IV-2.1 Influence du rapport C/Si	81
IV-2.2 Influence de la durée de croissance	83
IV-2.3 Influence de la température de croissance	84
IV-3 Discussion	86
IV-3.1 Sur l'obtention de couches homoépitaxiales	86
IV-3.2 Sur l'origine des macles	87
IV-3.3 Sur la nucléation et la croissance du SiC-3C	89
IV-4 Caractérisation	91
IV-4.1 Photoluminescence à basse température	91
IV-4.2 Micro-Raman	92
IV-4.3 Diffraction des Rayon X	93
IV-5 Conclusion	95
IV- Conclusion	95

Chapitre C : Croissance hétéroépitaxiale de SiC-3C sur substrat SiC- α par mécanisme Vapeur-Liquide-Solide

I- Rappel bibliographique sur la croissance de SiC par VLS	99
I-1 Principe des équilibres VLS	99
I-1.1 Comparaison avec l'EPV	102
I-1.2 Comparaison avec la technique de dipping	103
I-2 Etat de l'art de la croissance épitaxiale de SiC par VLS	104
I-2.1 Homoépitaxie	104
I-2.2 Hétéroépitaxie du SiC-3C sur SiC- α	106
I-3 Caractéristiques du système Ge-Si-C	107
I-3.1 Binaire Ge-Si	107
I-3.2 Binaire Ge-C	108
I-3.3 ternaire Ge-Si-C	109
II- Dispositif expérimental et procédure	111
II-1 Description de l'appareillage	111
II-2 Procédure expérimentale	114
II-2.1 Recuit sous H ₂ et dépôt de Silicium sur le germe	115
II-2.2 Collage du germe et du creuset	116
II-2.3 dépôt de Si sur le creuset	116
II-2.4 Préparation de l'alliage	117
II-2.5 Elimination de l'oxyde en surface de liquide	117
II-2.6 Croissance	118

II-2.7 Elimination du liquide avant refroidissement	119
III- Résultats expérimentaux et discussions	120
III-1 obtention du SiC-3C	121
III-1.1 Des résultats inédits	121
III-1.2 discussion sur l'obtention du SiC-3C	124
III-1.3 Conclusion	137
III-2 Obtention de SiC-3C mono-domaine	138
III-2.1 Sur substrat SiC-6H non désorienté	139
III-2.2 Sur d'autres substrats SiC- α	142
III-2.3 Discussion	146
III-3 Cinétique de croissance	157
III-3.1 Mesure de l'épaisseur	157
III-3.2 Homogénéité en épaisseur du dépôt	158
III-3.3 Effet des différents paramètres de croissance	158
III-3.4 Discussion	162
III-4 Caractérisations des couches mono-domaines	165
III-4.1 Qualité cristalline	165
III-4.2 Pureté	167
III-4.3 Mesure électriques	172
III-4.4 Discussion	173
IV- Conclusion	175

Chapitre D : Développement des techniques d'analyse par faisceaux d'ions accélérés pour la détermination des dopants légers et lourds dans des couches minces de SiC	177
I- Dispositifs expérimentaux	179
II- Méthode d'analyse par faisceaux d'ions	180
III- Préparation des échantillons	181
III-1 Incorporation des éléments Ge et Sn à SiC	182
III-2 Dopage Al	183
III-3 Dopage B	183
IV- Résultats et discussions	184
IV-1 Incorporation des éléments Ge et Sn à SiC	184
IV-1.1 optimisation de la technique RBS pour des échantillons SiC(Sn)/SiC	184
IV-1.2 Optimisation pour des échantillons SiC(Ge)/SiC	189
IV-2 Incorporation de l'aluminium dans SiC	193
IV-2.1 Position du problème et stratégie analytique	193
IV-2.2 Optimisation de l'analyse de l'aluminium par PIXE	194
IV-2.3 Analyse de l'aluminium, par PIXE, dans des couches minces de SiC/SiC préparées par les technique CVD et VLS	202
IV-3 Incorporation du bore dans SiC	205
IV-3.1 choix des rayons gamma caractéristiques pour le dosage du bore	205
IV-3.2 choix de l'énergie incidente	207
IV-3.3 Analyse quantitative	208
IV-3.3 Détermination de la concentration en B dans les couches SiC(B)	210

V- Conclusions	-----	212
-----------------------	-------	-----

Conclusion Générale et perspectives		215
--	--	-----

Annexe		221
---------------	--	-----

Référence		251
------------------	--	-----

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 liaison Si-C, sont également à l'origine des difficultés de cristallogenèse de ce matériau. D'une part, la croissance de substrats monocristallins avec une densité de défauts acceptable reste difficile malgré une nette amélioration ces dernières années. D'autre part, la diversité des polytypes de SiC associée à la proximité de leur domaine de stabilité rend le contrôle de la croissance d'un polytype donné parfois difficile. Parmi les différents polytypes, le 3C-SiC est la seule phase cubique. Le moyen le plus utilisé pour stabiliser ce polytype est l'hétéroépitaxie sur substrat Si. Cette voie présente l'avantage, outre celui économique, de pouvoir intégrer SiC à la technologie silicium. Elle répond également au besoin en matière de capteurs susceptibles de fonctionner à hautes températures et en milieux hostiles. Cependant, la qualité des dépôts est inférieure à celle des couches homoépitaxiales du SiC à cause de la différence de paramètre de maille mais aussi de la différence de coefficient de dilatation thermique entre ces deux matériaux. Une alternative à l'emploi de substrats de Si serait de faire croître le SiC-3C sur substrat SiC- α afin de minimiser ces désaccords physiques. Cependant, ce système simple en apparence présente certaines difficultés non encore résolues comme la formation d'inclusions hexagonales dans le SiC-3C ou l'apparition de défauts spécifiques appelés macles.

Ce manuscrit est découpé en quatre chapitres. Le premier est une rapide exposition des propriétés du carbure de silicium. Après l'énumération des nombreux mérites de ce matériaux 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. Après un rappel bibliographique sur les mécanisme de croissance des couches minces par Epitaxie en Phase Vapeur (EPV) et Epitaxie en Phase Liquide (EPL), je présenterai les problématiques rencontrés durant la croissance du SiC-3C sur substrats Si et SiC- α .

Le deuxième chapitre est consacré à la croissance hétéroépitaxiale par EPV du SiC-3C sur substrats de polytype hexagonal, 4H et 6H. Après avoir optimisé la reconstruction de

surface du substrat avant dépôt, nous étudierons l'effet des divers paramètres de croissance sur la qualité des couches. Les conditions permettant de réduire la densité de macles dans ces couches seront recherchées.

Le troisième chapitre concerne l'hétéroépitaxie du SiC-3C sur différents substrats SiC- α par mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Après un rappel bibliographique sur la croissance par VLS et sur le choix des alliages à base de Si, nous exposerons nos résultats inédits sur l'obtention de couches cubiques par croissance une phase liquide en utilisant Si-Ge comme bain. Après avoir proposé un mécanisme pour expliquer la stabilisation de ce polytype, nous présenterons les conditions d'obtention des couches SiC-3C mono-domaine (sans macle) en fonction de la température, de la composition du liquide et pour différents substrats. La mesure systématique de l'épaisseur des couches par spectrométrie micro-infrarouge nous permettra d'étudier la cinétique de croissance. Finalement nous exposerons les caractérisations de ce matériau mono-domaine en termes de qualité cristalline, pureté et propriétés électriques.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous exposerons de nouvelles techniques de caractérisations par faisceau d'ions accélérés pour la détection et la quantification des impuretés et des dopants dans la matrice SiC. Après un bref rappel bibliographique sur l'interaction ions-matières et sur la mise en œuvre de l'accélérateur d'ions, je présenterai les résultats obtenus dans les cas aussi différents que Ge, Sn, Al et B dans SiC. Les couches ainsi analysées ont toutes été élaborées par VLS à partir de différentes phases liquides.

Le manuscrit se terminera par la présentation des différentes perspectives ouvertes par ce travail.

**Chapitre A : Généralités sur le
Carbure de Silicium**

I- Pourquoi le Carbure de Silicium ?

C'est sans doute la première question qui vient à l'esprit. Et nous avons tous entendu la réponse : "C'est le matériau du futur" qui a déjà été utilisé depuis très longtemps et pour de très nombreux matériaux. Par exemple, il y a plus de 30 ans que les gens utilisent cette expression pour le GaAs et ce n'est que récemment que ce matériau a su s'imposer dans son marché niche. C'est une histoire que la communauté du SiC souhaite à tout prix éviter. La motivation pour travailler sur le SiC concerne les marchés pour lesquels le silicium a atteint les limites imposées par la nature (et non par la technologie). Aucun nouveau type de design ne permettra de dépasser les simples lois de la physique, même si beaucoup ont encore du mal à l'admettre. C'est cette idée rassurante qui encourage à continuer face aux immenses difficultés technologiques que représentent le SiC. De plus, il est également rassurant de constater que, malgré les différences par rapport au silicium, une partie importante des propriétés chimiques du SiC s'apparentent à celles de ses deux constituants bien connus. En s'attaquant au SiC, les scientifiques disposent déjà d'une grande richesse de techniques qui, moyennant quelques raffinements, peuvent être utilisées pour fabriquer des composants. C'est peut-être cela, plus que tout le reste qui a suscité l'intérêt de la communauté des semi-conducteurs.

En fait, le SiC n'est pas un nouveau venu sur la scène scientifique et certains diront qu'il est l'arrière-grand-père de tous les semi-conducteurs. La première mention du SiC remonte à 1824 [Ber24]. Elle est due à un Suédois nommé Jöns Jacob Berzelius. Bien sûr, à cette époque, les propriétés et le potentiel de ce matériau n'étaient pas connus. Ensuite vint le développement des fours électriques et la croissance de SiC par Acheson vers 1885 [Cow85]. C'est lui qui l'identifia comme un siliciure de carbone et lui attribua sa formule chimique : SiC [Ach92]. Le SiC n'existe pas sur terre à l'état naturel, on ne peut l'exploiter dans des mines comme les autres minerais, d'où la nécessité d'utiliser des fours compliqués. La seule existence naturelle du SiC nous vient des météorites. "Un cadeau des étoiles" comme l'a dit

un jour un scientifique enthousiaste. En fait, les minéralogistes appellent ce SiC naturel la moissanite du nom de celui qui en découvrit le premier dans une météorite en 1905 [Moi05].

La première application du SiC fut celle d'abrasif et d'outil de coupe, mais déjà en 1907 [Rou07] fut fabriquée la première diode électro-luminescente. Le développement important suivant eu lieu en 1955 quand Lely proposa un nouveau concept pour la croissance de cristaux de grande qualité. A partir de ce moment, l'intérêt pour le SiC en tant que matériau pour l'électronique commença à croître. La première conférence sur le SiC se tint à Boston en 1958. Pendant les décennies 60 et 70, la cause du SiC fut essentiellement soutenue par les scientifiques de l'ex Union Soviétique. L'année 1978 vit un nouveau pas important dans le développement du SiC : l'utilisation de germes dans le procédé de croissance. Il s'agissait en fait d'une amélioration de la technique proposée par Lely et elle est encore connue sous le nom de "Technique de Lely modifiée". Ce changement permit la fabrication de vrais cristaux massifs. En 1987 fut fondée la société CREE Research qui est aujourd'hui encore leader de la fabrication de substrats commerciaux de SiC. Avec la disponibilité de substrats de grande qualité, les développements du SiC ont explosé. Les LEDs à base de SiC ont été des produits commerciaux pendant de nombreuses années avant l'arrivée des nitrures III-N. Plus récemment, des diodes Schottky ont vu leur apparition sur le marché et on peut s'attendre à ce qu'elles soient rejointes par d'autres types de composants électroniques dans un futur très proche. Le SiC approche très vite de la maturité qui lui permettra de prendre sa place attendue à côté du silicium, sur son propre marché.

II- Structure du SiC

II-1 SiC et polymorphisme

Le carbure de silicium existe sous plusieurs formes cristallines. Dans tous les cas, les structures peuvent être décrites comme un empilement de tétraèdres de Si (respectivement de C) au centre desquels se place un atome de C (respectivement de Si). La distance séparant deux atomes de Si ou de C est de 3,08 Å, tandis que la longueur de la liaison Si-C est de 1,89 Å. Ces tétraèdres sont reliés entre eux par leurs sommets. Le premier plan de tétraèdre est disposé de façon à constituer une symétrie hexagonale. Il existe deux façons de compléter l'empilement de tétraèdres suivant l'axe c. Pour cela, il est primordial de faire une distinction

entre les tétraèdres dits “droits” et les tétraèdres dits “gauches”, l’un étant obtenu par rotation du premier de 60° autour de l’axe c (voir figure A-1)

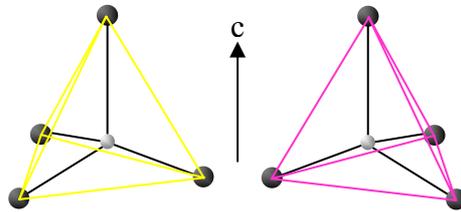


Figure A-1 : Tétraèdres “droit” et “gauche”

Ainsi, à partir de la première couche de tétraèdres, il existe deux possibilités pour la formation de la deuxième couche. Comme illustré sur la figure A-2, si l'hexagone rouge correspond à la position des atomes de Si de la première couche, la formation de tétraèdres "droits" (respectivement "gauches") permettra d'obtenir la couche de Si suivante en position bleue (respectivement verte). Dès lors, à partir d'une deuxième couche en position verte, la formation de tétraèdres "droits" (respectivement "gauches") permettra d'obtenir la couche de Si suivante en position rouge (respectivement bleue). On voit donc qu'il n'existe que trois positions possibles pour les plans successifs de Si, positions que l'on notera A, B ou C.

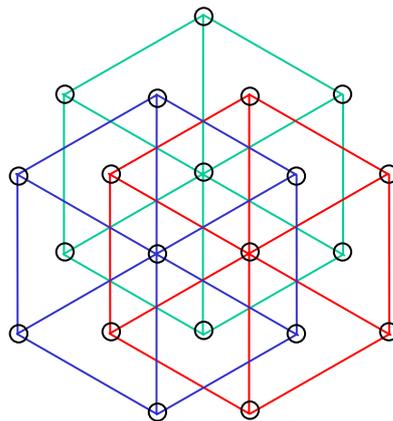


Figure A-2 : Positions des différents empilements possibles de couches suivant l'axe c.

Les différentes formes allotropiques de SiC diffèrent donc entre elles par la séquence d'empilement de ces tétraèdres suivant l'axe c. Ce polymorphisme à une dimension est appelé polytypisme. La grande variété de séquences d'empilement possibles génère un nombre

important de polytypes. Pour SiC, près de 200 polytypes ont été répertoriés. Il est d'usage de considérer que chaque structure de SiC peut être décrite comme un empilement de bicouches Si-C de symétrie hexagonale. On peut suivre alors la périodicité suivant l'axe c dans le plan (11-20) comme c'est le cas de la figure A-3.

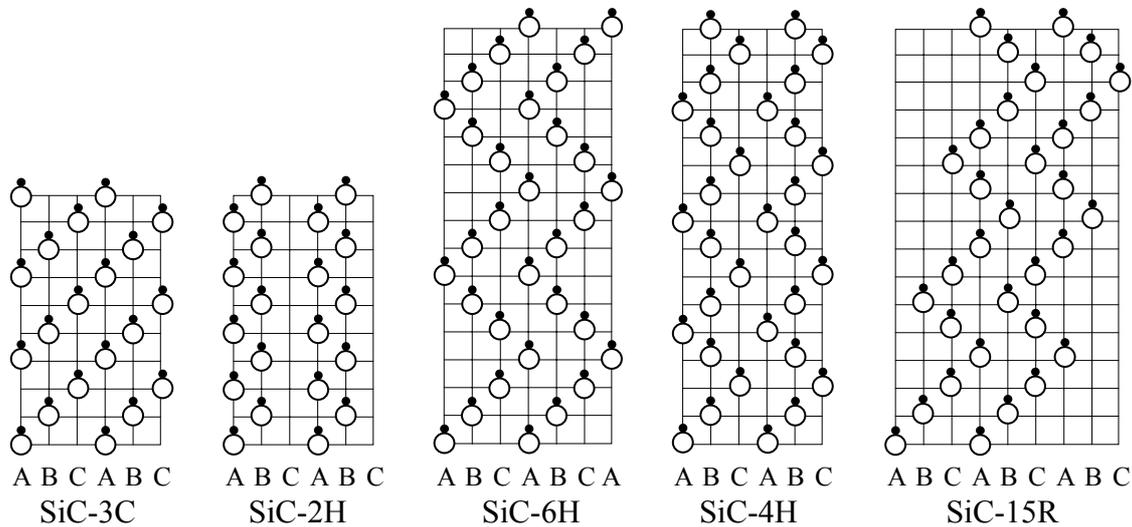


Figure A-3 : Représentation des principaux polytypes de SiC dans le plan (11-20)

II-2 Notations symboliques

Les différents polytypes de SiC peuvent être rassemblés suivant trois familles qui se différencient par la symétrie de la maille élémentaire :

- La structure Cubique ou SiC- β
 - La structure Hexagonale
 - La structure Rhomboédrique
- } SiC- α

C'est la notation la plus simple mais aussi la moins précise. Différentes autres notations existent pour identifier plus précisément le polytype de SiC.

II-2.1 Notation ABC

A partir de la figure A-3, on peut définir la périodicité de l'empilement suivant selon l'axe c en utilisant la notation A, B, C de positionnement des plans définis en figure A-2. Le polytype

cubique suit la séquence ABC. Cette notation est certes plus précise que la précédente mais devient rapidement compliquée pour des polytypes à longue périodicité.

II-2.2 Notation de Hägg

En utilisant cette séquence d'empilement, Hägg [Hag43] définit des polytypes de SiC en fonction du passage d'une bicouche à l'autre : les empilements AB, BC et CA qui correspondent à une translation de vecteur $(1/3, 2/3, 1)$, sont notés (+) et les autres empilements AC, CB et BA qui correspondent à une translation de vecteur $(-1/3, -2/3, 1)$ sont notés (-). Avec la notation de Hägg, SiC- β est défini par (+++).

II-2.3 Notation de Ramsdell

L'accroissement constant du nombre de structures cristallines de SiC nommées α a poussé L.S. Ramsdell à chercher un nouveau moyen de différencier les polytypes. Dans sa notation le nombre de bicouches nécessaires pour définir la cellule unitaire est pris en compte. A ce nombre s'ajoute une lettre faisant référence à la structure cristalline, C pour cubique, H pour hexagonal et R pour Rhomboédrique [Ram47]. Il s'agit là de la notation la plus couramment utilisée. Le SiC- β est ainsi défini par SiC-3C.

II-2.4 Notation de Jagodzinski et Zhadanov

D'autres notations prennent en compte l'orientation relative des liaisons entre les bicouches (figure A-4). Si les liaisons entre les bicouches successives sont éclipsées, le site correspondant est hexagonal (noté h). Si les liaisons sont décalées le site correspondant est alors cubique (noté k pour *kubisch*). Jagodzinski décrit de cette façon le SiC-3C par $(k)_3$ et le SiC-6H par $(hkk)_2$ [Jag49]. Zhadanov a défini les polytypes suivant le nombre de sites de chaque type (cubique ou hexagonal) et leur périodicité. Le SiC-3C est défini par (∞) et le SiC-6H par (42) [Zha45].

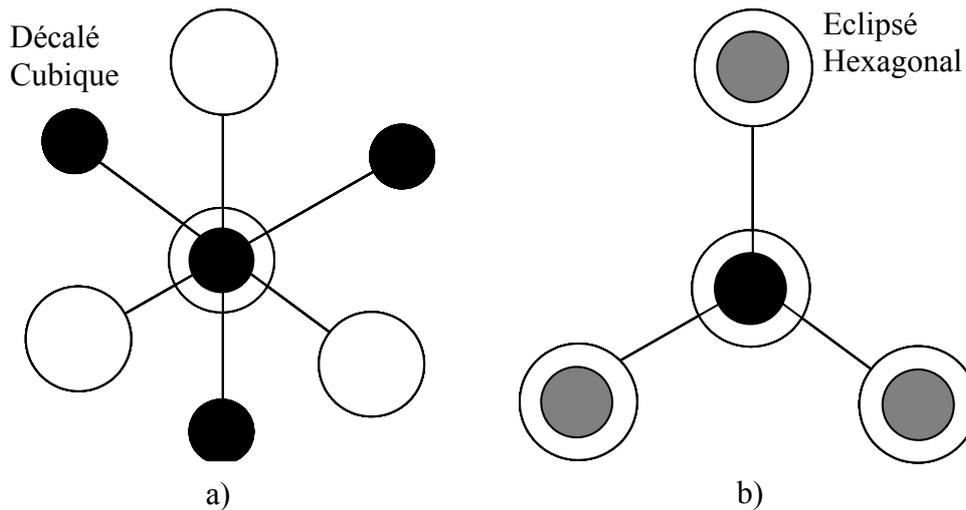


Figure A-4: Représentation de la liaison entre bicouches décalées (a) ou éclipsees (b) correspondant respectivement à un site cubique et hexagonal.

II-3 Polarité de SiC

La distance qui sépare 2 plans d'un même type d'atome est égale à la hauteur du tétraèdre (figure A-5). Si l'on prend comme motif un atome de Si entouré de quatre atomes de C, la distance séparant l'atome de Si et le plan constitué par les 3 atomes de base du tétraèdre est plus faible que celle le séparant du quatrième atome qui se trouve au sommet du tétraèdre. Par conséquent, le SiC se clivera préférentiellement entre les plans de Si et de C les plus éloignés. On obtient alors deux faces de nature chimique différentes. La face Si, terminée par des atomes de Si, sera indexée (0001) pour le SiC- α et (111) pour le SiC- β . La face C, terminée par des atomes de C, sera indexée (000-1) pour le SiC- α et (-1-1-1) pour le β -SiC. Des résultats expérimentaux montrent que les faces Si et C ont des propriétés dynamiques très différentes. Il s'agit principalement de différences sur le mode de croissance [Nis87, Kim94] où encore sur les cinétiques d'oxydation de surface [Har75, Cos86]. L'énergie libre de surface récemment calculée par des chercheurs suédois est de 1767 erg/cm^2 ($1.76 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$) pour la face silicium et de 718 erg/cm^2 ($0.71 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$) pour la face carbone du polytype SiC-6H [Syv99a].

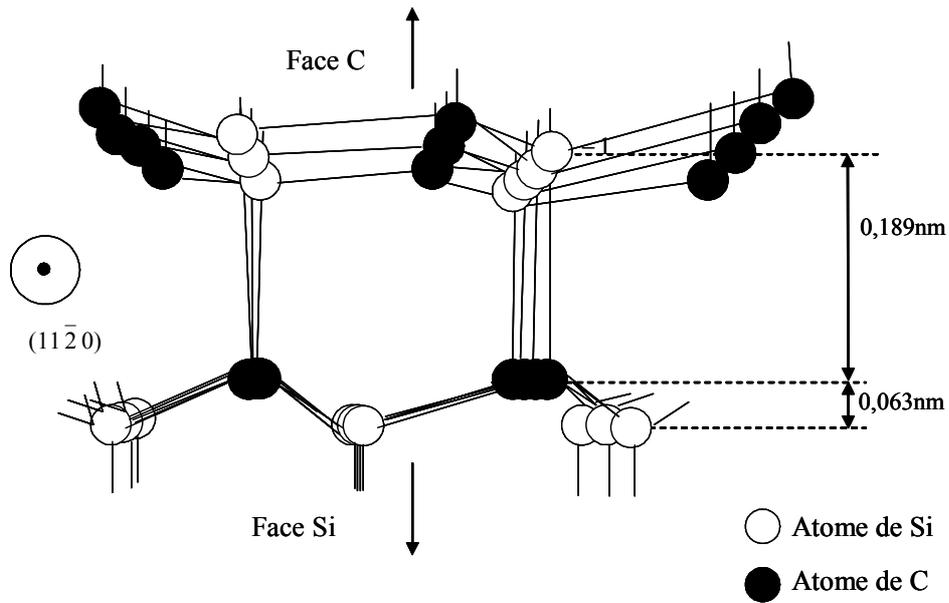


Figure A-5: Face Si (0001) et face C (000-1) de la structure hexagonale de SiC

Des croissances de SiC par CVD (1500 à 1700°C) sur substrat non désorienté ont montré que la vitesse de dépôt est plus rapide sur la face C que sur la face Si [Nis78]. Sur la face C la croissance se fait par des agrégats de cristaux trapézoïdaux, la croissance selon l'axe [000-1] étant plus rapide que selon les directions latérales, ce qui conduit à une morphologie de croissance 3D. La face Si présente une surface de croissance lisse et des motifs en forme de mosaïque : la croissance latérale est plus rapide que la croissance normale et elle se fait selon les directions [12-30]. La différence observée proviendrait d'une probabilité de collage différente sur chaque face.

Kimoto et Matsunami [Kim94] ont montré sur des substrats désorientés que dans le domaine 1200 à 1600°C la densité de germes sur la face C est plus importante, d'un ordre de grandeur, que sur la face Si. Cette différence est attribuée à la différence d'énergie de surface entre les deux faces. La germination 2D se fait préférentiellement sur la face C car elle possède l'énergie de surface la plus faible.

II-4 Stabilité relative des polytypes

Bien que datant de 1963, les résultats obtenus par 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 (A-6), nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Le polytype SiC-3C apparaît sur toute la gamme de température 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 de polytypes 6H et SiC-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).

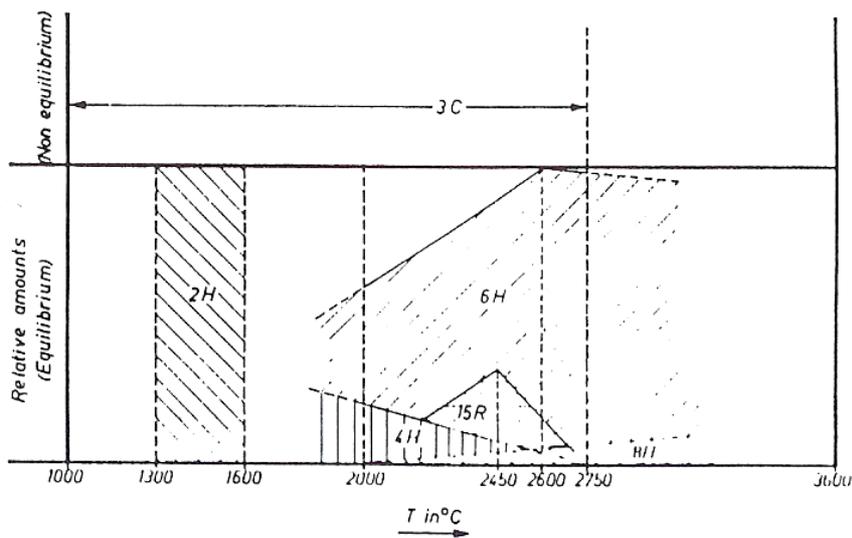


Figure A-6 : Diagramme de Knippenberg montrant la stabilité relative des polytypes de SiC en fonction de la température.

Signalons que ce diagramme a été réalisé en considérant les résultats de germination de SiC, principalement sur le 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 il est assez particulier. En effet, quand il se forme, il est souvent minoritaire par rapport à la phase cubique.

D'autre part, la plupart des résultats expérimentaux obtenus au-delà de 1800°C correspondent à des techniques de sublimation. Si l'on se réfère au diagramme de phase Si-C (figure A-7), 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 A-8). A basse température, l'espèce Si est prépondérante. Cet excès en Si diminue à haute température avec

l'augmentation de la concentration en espèce SiC_2 créant une atmosphère que l'on qualifiera de "riche en C" même si les atomes de Si vaporisés sont en plus grand nombre.

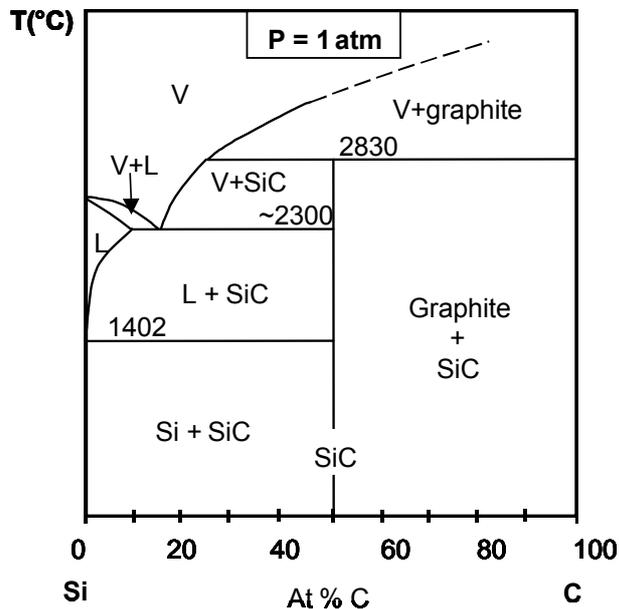


Figure A-7: Diagramme de Phase du système Si-C, d'après Nowotny [Now54]

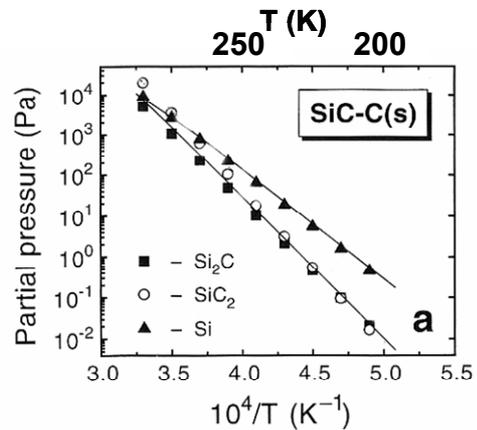


Figure A-8: Evolution des pressions partielles en Si, Si_2C et SiC_2 en fonction de la température dans le système SiC-C [Kar97].

Si on corrèle maintenant les figures (A-6 à A-8), il apparaît que les phases 4H, 6H et SiC-15R se forment dans les conditions "riche en C". Le SiC-3C semble plutôt se former en conditions "riche en 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.

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 [Kin63, Kif69].

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

III- Propriétés physico-chimiques et électriques

Le carbure de silicium possède des propriétés physiques hors du commun (voir tableau A-1). Il appartient au groupe des semi-conducteurs "à grand gap" (à large bande interdite). Cela implique, entre autres, que certaines de ses propriétés électroniques sont moins sensibles à l'élévation de la température (il reste semi-conducteur à des températures où le silicium est largement conducteur). Il n'y a pas de raisons objectives pour qu'un composant en SiC ne puisse opérer à 500°C, voire plus, une température que le silicium est loin de pouvoir approcher. La conductivité thermique du SiC dépasse celle du cuivre [Cam71] et [Dav93]. Toute chaleur produite par un composant est donc très rapidement évacuée. Le SiC est également un matériau chimiquement inerte, ainsi les composants peuvent fonctionner dans des milieux très hostiles (oxydation, rayonnement énergétique). Il est également d'une extrême dureté d'où son utilisation commune en tant qu'abrasif.

Il possède un très grand champ de claquage et une très grande vitesse de dérive des porteurs. Les conséquences de ces propriétés sont que les composants peuvent être rendus plus petits et plus efficaces. Le SiC est un matériau avec lequel on peut dépasser les limites des technologies traditionnelles.

Tableau A-1. Quelques propriétés du SiC comparées à celles de Si, GaN, GaAs et du diamant [Bur99], [Shu98] et [Cam00].

Propriétés	SiC-4H	SiC-6H	SiC-3C	Si	GaAs	GaN	Diamant
Gap à 300K (ev) i= indirect ; d= direct	3.2 (i)	3 (i)	2.2 (i)	1.1 (i)	1.4 (d)	3.4 (d)	5.5 (d)
T(°C) max d'opération (ni=5.10 ¹⁵)	1450	1310	930	350	490	1660	2500
Vitesse limite des électrons (10 ⁷ cm/s)	2	2	2.5	1	0.8	1.5	2.7
Champ de claquage (10 ⁶ V/cm)	4	4	3	0.4	0.4	5	10
Mobilité des électrons à 300K (cm ² /V.s) Nd=10 ¹⁶ at/cm ³	800	370	1000	1100	6000	900	2200
Mobilité des trous à 300K (cm ² /V.s) Na=10 ¹⁶ at/cm ³	115	90	50	450	400	<150	1600
Conductivité thermique (W/cm/K)	4.9	4.9	5	1.5	0.5	1.3	20

La capacité à tenir de hautes puissances et de hautes températures fait du SiC un matériau bien adapté aux composants de type "redresseur". Des diodes de types p-n et Schottky ont été produites. Un record de 4,5 kV pour une diode p-n a été atteint par le Centre Industriel de Microélectronique (de Suède). Les diodes Schottky fonctionnent jusqu'à 1 kV. Des températures de fonctionnement dépassant 350°C ont également été obtenues

Des composants ont été fabriqués avec les principaux polytypes 3C, 6H et 4H. Le travail initial s'est focalisé sur le matériau 3C du fait de ses propriétés de transport supérieures. Mais en raison de la faible qualité des substrats, l'attention s'est tournée vers les polytypes 6H et 4H. Un résultat important de ces premiers travaux fut la fabrication d'un MOSFET fonctionnant à 600°C. Le problème reste la mauvaise qualité de l'oxyde (SiO_2) fabriqué sur le SiC par rapport à celui obtenu sur silicium, en particulier la rugosité de l'interface provoque une dégradation de la mobilité dans le canal et donc une faible transconductance. Des progrès significatifs ont toutefois été réalisés dans cette direction, notamment en utilisant un diélectrique déposé plutôt que l'oxyde généré thermiquement ou encore en effectuant des traitements thermiques sous NO [Vir03].

La fabrication de dispositifs MOSFET à base de SiC-3C est limitée par la mauvaise qualité cristalline de ce matériau. Des études faites sur des substrats de SiC-3C élaborés sur Si (commercialisés par la société HAST), ont montré des performances moyennes de ces composants telles que le blocage à une tension maximale d'environ 100 V [Kri05, Sch05]. La demande industrielle est forte pour des dispositifs de puissance VDMOSFET dont la possibilité de blocage serait de l'ordre de 300 V à 1200 V. la qualité cristalline du matériau SiC-3C doit donc s'améliorer sensiblement pour atteindre ces objectifs.

Récemment, Spry et col [Spr04] ont montré la fabrication des diodes Schottky de SiC-3C (type p) élaborées sur des mesas de SiC-6H et 4H. Les caractéristiques courant-tension montrent des propriétés excellentes de redressement avec un faible courant de fuite en inverse et un claquage inverse relativement abrupt. Quelques nuances doivent cependant être apportées quand à la dimension des zones SiC-3C utilisables et le rendement de fabrication. Nous détaillerons cela dans le chapitre B.

IV- Epitaxie de SiC en couche mince

IV-1 Epitaxie en phase vapeur (EPV)

L'épitaxie en phase vapeur est une technique de croissance où les espèces réactives sont transportées sous forme gazeuse à la surface d'un substrat. Cette technique permet d'obtenir des couches homogènes et de contrôler la croissance ainsi que le dopage de type n et p pour les semi-conducteurs.

Le système de précurseurs le plus utilisé est le mélange classique silane/propane dilué dans le gaz vecteur d'hydrogène. Dans les années 90, Allendorf et ses collaborateurs [All91,93] ont étudié les modèles théoriques du système Si-C-H à partir du mélange classique de précurseurs afin de modéliser le mécanisme de dépôt de SiC. Ces études ont été complétées par la recherche des cinétiques des réactions [Raf99]. En ajoutant à ces données les principes de la mécanique des fluides et des phénomènes électromagnétiques des réacteurs, l'ensemble des réactions homogènes et hétérogènes produites dans le réacteur peut donc être modélisé. En parallèle au système $\text{SiH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$, certains auteurs ont testé des précurseurs plus originaux pour l'EPV de SiC. Par exemple, Hal et ses collaborateurs [Hal98] ont réalisé une étude comparative entre neuf hydrocarbures (précurseurs du carbone) pour la croissance du SiC-4H et 6H, le précurseur du silicium restant le silane. Cette étude montre que tous ces hydrocarbures peuvent être utilisés même si le plus adapté à l'EPV reste le propane. En revanche, il existe peu d'alternative pour le précurseur du silicium si ce n'est le dichlorosilane [Nis98]. Les couches ainsi obtenues sont très faiblement rugueuses car la présence de chlore permet un léger décapage de la surface pendant la croissance [Mat01]. Les plus étudiés sont les précurseurs mono-sources apportant à la fois les atomes de Si et de C. Citons par exemple le triméthylsilane [Seo98], le méthylsilane [Liu97] ou encore l'hexaméthylidisilane (HMDS) [Abo01, Sar03]. Ces précurseurs monosources sont utilisés majoritairement pour la croissance hétéroépitaxial du SiC-3C.

L'EPV de SiC a été mise en oeuvre dans différents types de réacteur, vertical horizontal, fonctionnant à basse pression ou à pression atmosphérique. La majorité est en quartz et contient du graphite notamment pour les suscepteurs. Le problème majeur de la croissance de SiC est la haute température (1450-1650°C) qui entraîne une détérioration

rapide des pièces en graphite provoquant une contamination non intentionnelle des couches [Kar95, Nis02]. Plusieurs études ont montré que cette contamination peut être limitée par l'utilisation d'un suscepteur en graphite recouvert de SiC ou de TaC [Kar95, Lan00].

Les croissances ont longtemps été réalisées dans des réacteurs horizontaux à murs froids [Kar93, Mat93, Bur96]. Les réacteurs à murs chauds sont apparus plus tardivement et ont permis d'obtenir des dopages résiduels plus faibles [Kor97,98, Wag01]. Les réacteurs verticaux peuvent être à murs froids [Rup97], à murs chauds ou chimney [Zha01, Fuj02, Kim01], à murs chauds à gradient thermique [Tsu02] ou encore à multi-wafer à murs froids avec rotation [Bur99a, Kar99]. Dans toutes ces configurations, le dopage résiduel de type n reste faible et inférieur à 10^{16} at.cm⁻³. De plus, tous ces réacteurs permettent de réaliser des couches dopées de type n et p entre 10^{15} à 10^{19} at.cm⁻³.

IV-1.1 Modèle de la couche limite

La croissance par épitaxie en phase vapeur peut être décrite par le modèle de la couche limite. Il s'agit d'une zone proche de la surface de croissance où la vitesse des gaz et la concentration des espèces réactives sont supposées tendre vers zéro (figure A-9). On peut alors séparer le mécanisme de croissance en quatre étapes :

- La diffusion des espèces réactives dans la couche limite (1).
- L'adsorption et la diffusion des espèces à la surface du substrat (2)
- La réaction de surface et la croissance du film mince (3)
- La désorption des produits de réaction (4)

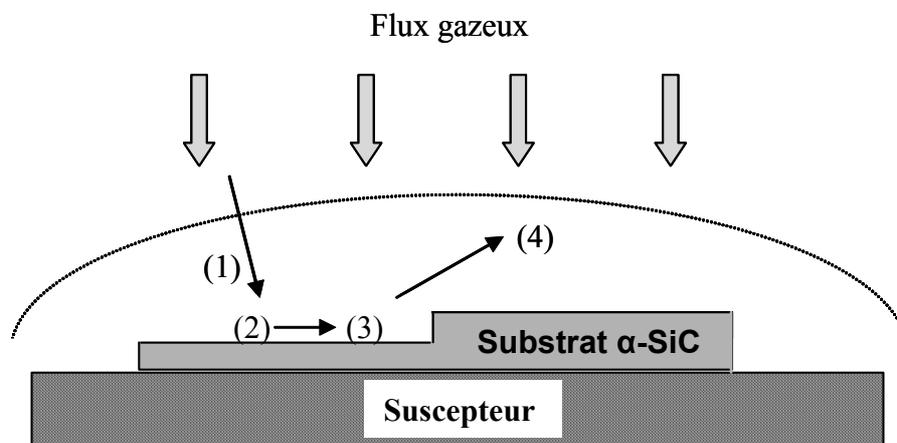


Figure A-9 : Représentation schématique de la couche limite en phase vapeur.

La croissance peut être limitée par une ou plusieurs de ces étapes qui définissent alors des régimes de croissance.

IV-1.2 Régimes de croissance

Toutes ces étapes qui limitent la vitesse de croissance suivent une loi d'Arrhénius et l'on peut donc déterminer leur énergie d'activation. Nous pouvons citer comme exemple les travaux de C. Sartel [Sar03] et P. Aboughé_Nzé [Abo 01] sur les systèmes HMDS/propane et silane/propane dans la gamme de température 900°-1650°C (figure A-10).

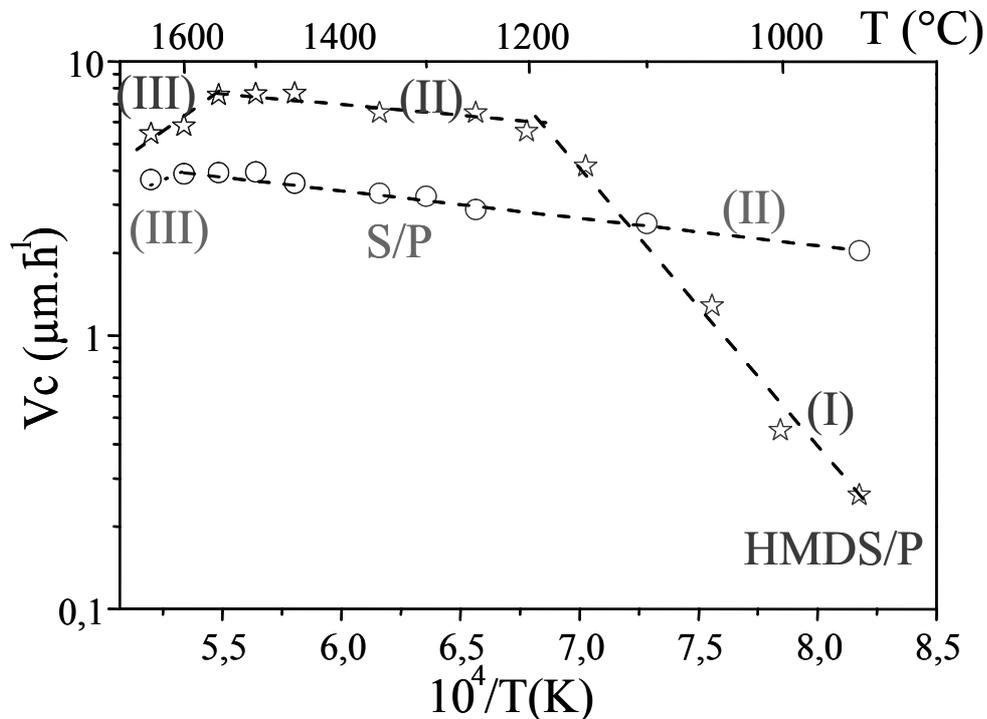


Figure A-10 : Influence de la température de croissance sur la vitesse de croissance à débits de silane et d'HMDS constants respectivement égaux à 0,8 et 1,2 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Le rapport C/Si dans la phase gazeuse est maintenue à 3,5.

Pour le système HMDS/P, trois zones sont observées :

- Entre 950 et 1200°C (zone I), la vitesse de croissance augmente très vite avec la température. L'énergie d'activation calculée est égale à 43 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Entre 1200 et 1550°C (zone II), la vitesse de croissance augmente lentement. L'énergie d'activation calculée est égale à 3,5 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Au dessus de 1550°C (zone III), la vitesse de croissance chute brutalement.

Pour le mélange S/P on peut identifier deux zones : la vitesse de croissance augmente très lentement entre 950 et 1600°C environ (zone II), puis diminue légèrement (zone III). L'énergie d'activation calculée à partir de la loi d'Arrhénius, entre ces deux températures, est égale à 4,8 kcal.mol⁻¹.

Ces résultats sont assez classiques pour l'EPV de SiC mais aussi pour d'autres semi-conducteurs :

- Les basses températures correspondent au domaine où la vitesse de croissance augmente sensiblement avec la température de dépôt. Elle est limitée par la cinétique des réactions de craquage des précurseurs. Dans ce domaine la croissance suit un *régime cinétique* (zone I).
- Le *régime diffusional* correspond au domaine où la vitesse de croissance est presque indépendante de la température. Elle est limitée par la diffusion des espèces réactives à travers la couche limite vers le substrat (zone II).
- Pour les hautes températures, la vitesse de croissance diminue de façon significative en raison de la désorption importante des espèces réactives ou de la décomposition du matériau (zone III). Parfois, c'est la pyrolyse des précurseurs dans une zone éloignée du substrat qui limite la croissance à haute température.

L'exemple des systèmes HMDS/Propane et silane/propane montre bien que la nature des précurseurs joue un rôle important dans les régimes et les mécanismes de croissance.

IV-2 Epitaxie en phase liquide (EPL)

IV-2.1 Les techniques de croissance

D'après le diagramme binaire Si-C (voir figure A-7), on s'aperçoit que l'élaboration de monocristaux de SiC est problématique. D'une part, toute technique de croissance de monocristaux en phase liquide (Czochralski, Bridgeman...) n'est en aucun cas accessible en raison de l'absence de phase liquide pour le carbure de silicium. D'autre part, la grande stabilité de ce composé engendre une décomposition péritectique en C et en une phase gazeuse riche en Si pour des températures aussi élevées que 2700°C. S'il n'existe aucune

phase liquide pour SiC, un domaine biphasé liquide + SiC est tout de même présent dans le diagramme Si-C, domaine à partir duquel la croissance de cristaux de SiC est réalisable. On notera que les températures pour lesquelles SiC est conjugué avec un liquide sont assez élevées (supérieures à la température de fusion du Si). Il est donc nécessaire de développer des techniques de croissance adaptées mettant en jeu des équilibres liquide-solide pour la croissance de ce matériau.

De nombreuses études ont été effectuées sur la croissance de couches épitaxiales épaisses de carbure de silicium dans un bain de Si pur ou dans un alliage Métal-Si. Si plusieurs variantes de cette technique ont été rapportées, toutes sont basées sur le même principe : la croissance en zone dépôt est obtenue par une sursaturation locale en carbone dans le liquide. Cette sursaturation peut être créée de diverses façons :

- par refroidissement lent d'une solution saturée en carbone à haute température.
- par évaporation lente du liquide.
- par création d'un gradient thermique entre une zone source contenant du carbone et zone dépôt.

L'établissement d'un gradient thermique est cependant la seule méthode qui permet un contrôle assez précis de la sursaturation du bain en carbone et donc un contrôle de la croissance. Le principe de cette méthode est illustré sur la figure A-11.

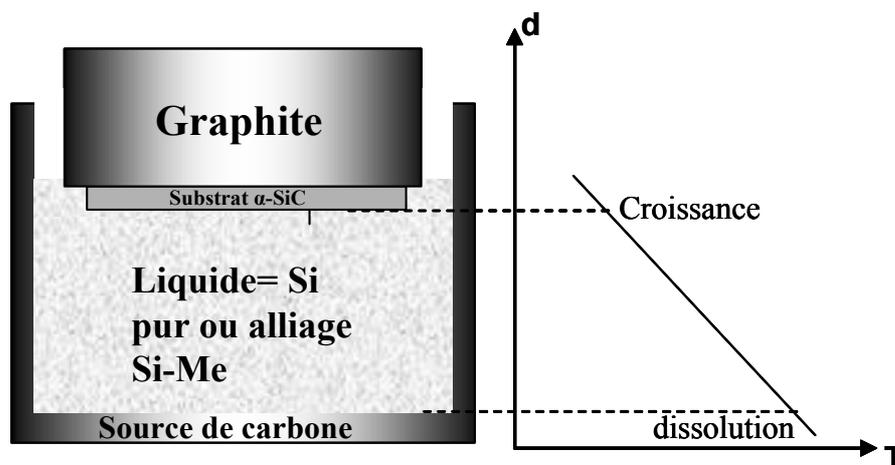


Figure A-11: Schéma de principe de l'épitaxie en phase liquide sous gradient thermique

La nature des liquides dans lesquels la croissance est réalisée peut être très variée. D'une part, la croissance de SiC peut se faire dans le Si pur [Kog91, Mat90]. Dans ce cas, l'obtention de couches de haute pureté est possible étant donné la haute pureté du Si disponible. Le creuset en graphite ou l'atmosphère utilisée sont les principales sources d'incorporation d'impuretés. De ce fait il est assez difficile d'obtenir un résiduel faible en N pour les couches réalisées par EPL (quelques 10^{17} at.cm⁻³) [Suz76]. En outre, la faible solubilité du carbone dans le silicium va fortement limiter les vitesses de croissance. L'obtention de couches épaisses dans ces conditions ne sera possible que par l'utilisation de températures élevées (>1800°C) pour lesquelles se pose le problème de la forte évaporation du Si et de sa grande réactivité vis-à-vis du creuset. L'addition de métaux (principalement le Sc) au Si liquide a été explorée afin d'augmenter la solubilité du carbone dans le bain et donc d'augmenter la vitesse de croissance sans augmenter la température de façon trop importante [Syv99, Syv97, Péc99, Yak95, Yak75]. Quel que soit le liquide utilisé, la croissance de SiC en phase liquide permet de reboucher les micropipes [Yak95, Fil04]. Ce point constitue l'un des intérêts majeurs de ce type de technique. Le mécanisme pour guérir ces défauts semble liée à la faible sursaturation et à la forte croissance latérale inhérentes à l'épitéaxie en phase liquide [Epe01].

IV-2.2 Phase Liquide et mouillage

Si l'on s'intéresse à la croissance de SiC en phase liquide, un paramètre important à prendre en considération est le mouillage du liquide sur le germe SiC et éventuellement sur le graphite du creuset. Ceci pourra conditionner en partie le choix de l'alliage de croissance. Nous allons détailler les grandeurs caractéristiques du mouillage, puis les différentes formes de mouillage que l'on peut rencontrer.

IV-2.2.1 Equations fondamentales du mouillage et de l'adhésion

IV-2.2.1.1 Surfaces solides idéales

L'aptitude d'une goutte de liquide à mouiller un solide plan parfaitement lisse et homogène est caractérisée par l'angle de contact θ formé à la ligne triple du système composé du liquide (L), du solide (S) et de la vapeur (V). Deux configurations peuvent apparaître (figure A-12):

- Un mouillage partiel caractérisé par un angle de contact compris entre 0° et 180° . Le liquide tend à prendre la forme d'une calotte sphérique. Si l'angle de contact est supérieur à 90° le liquide est dit non-mouillant, dans le cas contraire il est dit mouillant.
- Un mouillage parfait, caractérisé par un angle de contact nul, conduit à la formation d'un film liquide recouvrant le solide.

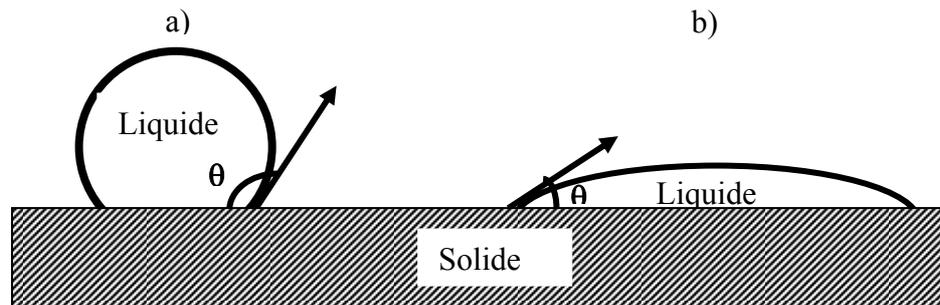


Figure A-12 : Illustration du mouillage d'un liquide sur une surface idéale. a) liquide non-mouillant; b) liquide mouillant

IV-2.2.1.2 Mouillage et énergies superficielles

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact formé par un liquide sur la surface d'un solide plan, horizontal, parfaitement lisse, chimiquement homogène et non réactif avec le liquide, est relié aux énergies superficielles solide-vapeur σ_{SV} , liquide-vapeur σ_{LV} et interfaciale solide-liquide σ_{SL} par l'équation de Young (A-1):

$$\sigma_{LV} \cdot \cos\theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad \text{Eq : A-1 [Bou24, Gen05]}$$

En posant:

$$W_c = 2 \cdot \sigma_{LV} \quad \text{Eq : A-2}$$

$$W_a = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad \text{Eq : A-3}$$

Avec W_c le travail de cohésion du liquide et W_a le travail d'adhésion qui reflète l'intensité des interactions entre les atomes du liquide et du solide à travers l'interface commune, on obtient l'équation de Young-Dupré

$$\cos\theta = \frac{2W_a}{W_c} - 1 \quad \text{Eq : A-4}$$

Les forces d'adhésion entre le liquide et le solide favorisent le mouillage et l'étalement du liquide sur le solide. D'autre part, les forces de cohésions du liquide tendent à réduire la surface occupée par l'interface liquide-vapeur et défavorisent l'étalement du liquide sur le solide. On voit donc que le mouillage résulte d'une compétition entre ces deux forces, l'équation (A-4) rendant parfaitement compte de ceci.

IV-2.2.1.3 Surfaces solides réelles

L'angle de contact de Young θ_Y définit l'angle macroscopique qui serait obtenu dans un système idéal constitué d'une surface solide lisse à l'échelle atomique et chimiquement homogène. En pratique, la ligne triple peut rester bloquée et immobile non seulement pour l'angle de contact θ_Y mais aussi dans un intervalle fini autour de θ_Y .

Le blocage de la ligne triple est souvent dû à la présence de défauts à la surface du solide qui sont principalement de deux types:

- La rugosité du solide, qui se traduit par des obstacles au déplacement de la ligne triple.
- Les hétérogénéités chimiques, pouvant provenir de variations de composition ou d'une contamination, qui conduisent localement à des variations des énergies superficielles et interfaciales σ_{SV} et σ_{SL} .

Wenzel [Wen36] fut le premier à analyser l'effet de la rugosité du substrat sur l'angle de contact. Il suppose que la rugosité n'a d'autre conséquence que l'augmentation de l'aire réelle. Il définit un facteur K (facteur de Wenzel) qui est le rapport entre l'aire de la surface rugueuse et l'aire géométrique. Par une approche de minimisation de l'énergie libre du système, Wenzel a obtenu un angle d'équilibre θ_W relié à l'angle de Young. Cette relation prévoit une augmentation de l'angle de contact pour les systèmes non-mouillants et une diminution pour les systèmes mouillants. Shuttleworth et Bailey [Shu48] ont pris en compte la

géométrie des défauts au niveau de la ligne triple et ils proposent que la ligne sera bloquée dès que l'angle local deviendra égal θ_Y .

IV-2.2.2 Cinétique d'étalement

IV-2.2.2.1 Mouillage non réactif

Dans le cas du mouillage non réactif, le liquide s'étale sur le solide sans réagir avec ce dernier. L'énergie interfaciale est constante au cours du temps. L'angle de mouillage final mesuré est l'angle de mouillage véritable du système Liquide-Solide considéré. La cinétique d'étalement pour ces systèmes est alors très rapide avec un angle d'équilibre atteint en 10^{-2} s environ. Citons comme exemple le cas du plomb, du cuivre, du germanium ou de l'étain sur graphite [Dez00].

IV-2.2.2.2 Mouillage réactif

Dans le cas d'un mouillage réactif, les énergies interfaciales peuvent changer au cours du temps. Deux cas sont alors à dissocier. D'une part, le liquide peut réagir avec le solide avec une simple dissolution de ce dernier. Cette dissolution se fait sans formation de composé entre la phase liquide et le solide (cas Ni ou Co sur le graphite). D'autre part, une réaction entre le liquide et le solide peut intervenir en formant une phase supplémentaire à l'interface entre le liquide et le solide. C'est le cas d'une goutte d'aluminium posée sur un substrat de graphite où l'étalement de la goutte fait suite à la formation d' Al_4C_3 à la surface du graphite (Fig. A-13).

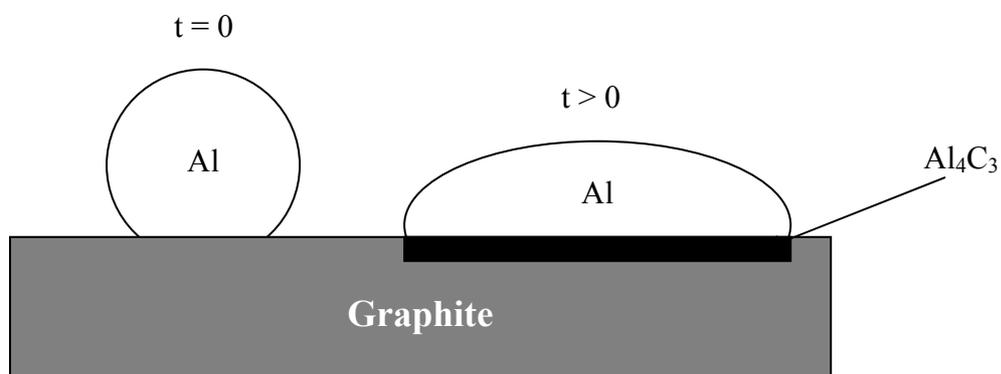


Figure A-13: Mouillage réactif et formation d'une phase à l'interface liquide solide; cas de l'Al sur graphite [Xue94].

Dans la majorité des cas, les interactions entre le liquide et la zone de réaction sont fortes et la formation du composé interfacial se traduira généralement par l'obtention d'un bon mouillage. Si la cinétique de formation de la phase interfaciale est rapide, la cinétique d'étalement du liquide sera rapide. Elle peut éventuellement être ralentie par la diffusion de l'élément réactif du volume de la goutte vers la ligne triple. Cette diffusion est d'autant plus lente que l'angle de mouillage devient petit. La vitesse d'étalement, dans ce cas est donc proportionnelle à l'angle de mouillage instantané.

IV-3 Mécanismes de croissance cristalline du SiC

IV-3.1 Les modes de croissance

Pour la plupart des matériaux, il existe trois modes principaux de croissance cristalline : la croissance par avancée de marches (step-flow), la nucléation 2D et la croissance par recouvrement de marches (step-bunching). Le SiC ne faisant pas exception à cette règle, nous allons détailler chacun de ces modes qui sont illustrés en figure A-14. Nous prendrons uniquement le cas de la croissance de SiC sur substrat SiC et non pas sur Si car dans ce dernier cas la gamme de température est trop limitée ($\leq 1400^\circ\text{C}$).

- Step-flow : La stabilité en croissance de la structure en marches et terrasses des surfaces a été décrite mathématiquement par Burton, Cabrera et Frank (Théorie BCF) [Bur 51]. Les bords de marche constituent des puits de potentiel pour les adatoms. Ainsi, si leur longueur de diffusion le leur permet, les adatoms diffusent vers les marches pour s'y incorporer, favorisant une croissance par step-flow. Ce mode peut être décrit comme un écoulement régulier de marches monoatomiques : la couche épitaxiale tend à reproduire la structure de la surface du substrat, en maintenant des bords des marches équidistants. Le step-flow est le mode de croissance idéal puisqu'il ne génère à priori aucun nouveau défaut et conserve une surface lisse.
- Nucléation 2D : Si l'énergie des adatoms n'est pas suffisante pour diffuser vers les bords de marches, ou s'il y a un blocage des bords de marches durant la croissance, la formation de noyaux 2D au milieu des terrasses devient favorable, et la croissance cesse de s'effectuer par step-flow. Dans le cas de

SiC, la nucléation 2D sur une surface de SiC- α (0001) favorise la formation du polytype 3C. Nous détaillerons cette particularité plus loin

- Step-bunching : Dans certains cas, la croissance par avancée régulière de marches monoatomiques devient instable. Les marches tendent à se mettre en paquet pour former des macromarches, d'une hauteur multiple de celle de la monocouche. Ces macromarches ou facettes sont séparées par des terrasses de largeur supérieure à la valeur nominale correspondant à la désorientation du substrat. Le step-bunching est un processus complexe, qui dépasse le cadre de la croissance cristalline. L'origine physique du step-bunching en croissance est encore très controversée.

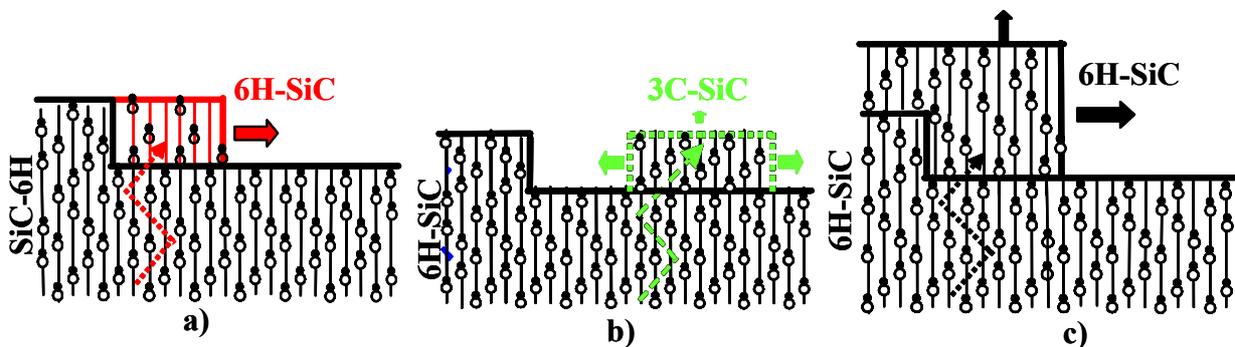


Figure A-14: Modes de croissance ; a) step-flow, b) nucléation 2D, c) step-bunching

IV-3.2 Effet de l'orientation du cristal

Un des paramètres les plus importants sur le mode de croissance est la désorientation du substrat [Kal85]. Si on considère une surface semi sphérique, elle peut être divisée en différentes régions (Figure A-16) selon la désorientation par rapport à l'axe du cristal : croissance sur face idéale, croissance sur face réelle, croissance en marches et terrasses et croissance sans terrasse. Ces nomenclatures sont largement utilisées pour la croissance par EPL.

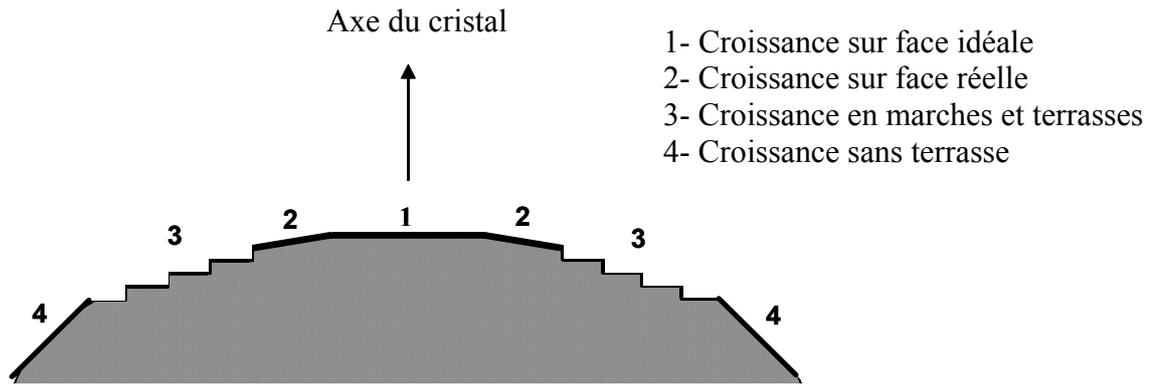


Figure A-15 : Illustrations des différentes désorientations de la surface du substrat avec les modes de croissance correspondants.

- Croissance sur face idéale : un germe monocristallin non intentionnellement désorienté doit idéalement présenter une surface sans marche constituée d'un seul plan atomique. La croissance épitaxiale ne peut donc se produire que par nucléation 2D ce qui nécessite une forte sursaturation. La présence de défauts de surface, tel que l'émergence de dislocations vis, permet de diminuer cette sursaturation en offrant des sites préférentiels de nucléation. En pratique la croissance de SiC sur face idéale (0001) ne peut être réalisée qu'en utilisant des germes Lely car les substrats commerciaux présente toujours une légère désorientation non intentionnelle.
- Croissance sur face réelle : les spécifications commerciales des fournisseurs de substrats SiC- α garantissent une désorientation inférieure ou égale à $0,5^\circ$ par rapport à l'axe [0001] dans le cas des plaques dites "on-axis". Cependant, la direction de désorientation n'est pas connue et est donc aléatoire. La largeur et la direction des marches peuvent varier d'un endroit à l'autre d'une plaque voire d'un endroit à un autre d'un échantillon de plus petite dimension. Les dislocations affleurant en surface peuvent localement modifier la croissance comme dans le cas d'une face idéale. La probabilité de croissance par nucléation 2D reste assez importante en raison de la relativement faible densité de marches.
- Croissance par marches et terrasses : pour une désorientation des germes supérieure à $0,5^\circ$ et allant jusqu'à 8° , la densité de marches devient suffisante pour basculer sur les modes en step-flow et step-bunching. Les standards commerciaux de désorientation sont de $3,5^\circ$ et 8° vers la direction [11-20], respectivement pour les germes SiC-6H et 4H. Ces valeurs résultent d'études expérimentales montrant la disparition des inclusions de SiC-3C pour les forts angles de désorientation [Mat97]. Plus récemment,

le standard sur SiC-4H tend à devenir 4° en raison de l'amélioration de la qualité cristalline des substrats (les défauts cristallins étant des sites privilégiés de nucléation du SiC-3C, la forte désorientation permettait de favoriser l'incorporation en bord de marches et non sur les défauts).

- Croissance sans terrasses : pour des substrats fortement désorientés ($> 8^\circ$), les plans (0001) formant des terrasses ont très peu de chance d'apparaître. Dans le cas de GaAs, il a été montré que de telles surfaces empêchent l'apparition de step-bunching [Hur94]. Très peu d'études ont été réalisées sur ce type de surface dans SiC. On peut cependant citer celles utilisant des germes orientés (11-20) ou (03-38) qui correspondent à des désorientations de 90° et $54,7^\circ$ respectivement par rapport au plan [0001] [Kim02]. Dans ces cas précis, aucun step-bunching n'est observé.

IV-3.2.1 Transition step-flow - nucléation 2D

Kimoto et ses collaborateurs [Kim94] ont largement étudié les mécanismes de croissance du SiC par EPV. Dans ce paragraphe, nous allons présenter le modèle qu'ils ont proposé en insistant sur la transition step-flow – nucléation 2D. Ces auteurs ont considéré un simple modèle de diffusion de surface, où le cristal SiC-6H (0001) désorienté présente des marches de hauteur h , qui sont séparées par une distance λ_0 (figure A-16).

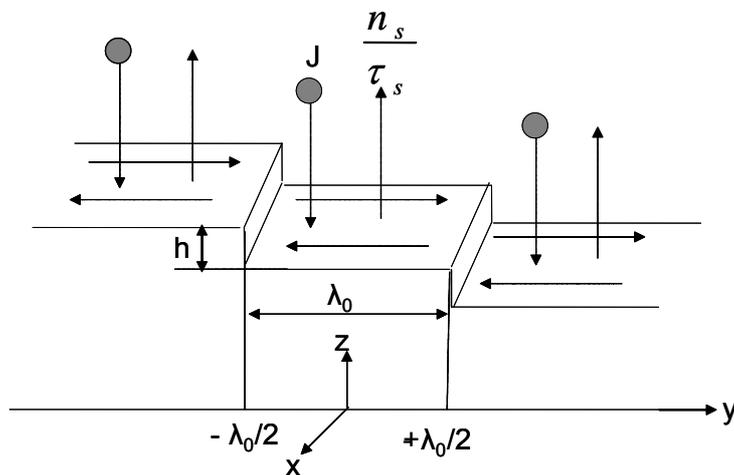


Figure A-16 : Illustration du modèle de diffusion de surface considéré par Kimoto.

Les espèces réactives arrivent sur la surface du cristal, après leur décomposition thermique et leur adsorption. Les adatoms diffusent sur les terrasses vers les bords de marches. Certains de ces adatoms atteignent les bords de marches, et sont incorporés dans le

crystal, les autres s'évaporent. Mais, si la sursaturation est très élevée, les adatoms coalescent et germinent sur les terrasses. En revanche, si la germination se n'effectue pas sur les terrasses, le flux effectif arrivant sur les terrasses doit être égale à celui sortant vers les bords de marches. On peut alors poser la relation :

$$-D_s \frac{d^2 n_s(y)}{dy^2} = J - \frac{n_s(y)}{\tau_s} \quad \text{Eq :A-5}$$

Avec $n_s(y)$ le nombre d'adatoms par unité de surface (c.à.d la concentration des adatoms sur la surface), J le flux d'atomes arrivant sur la surface, τ_s le temps moyen de résidence des adatoms sur la surface avant désorption, et D_s le coefficient de surfaces des adatoms.

Dans cette étude, les hypothèses simplificatrices suivantes ont été retenues :

- les marches sont supposées uniformes. La probabilité d'adsorption des adatoms par les marches est égale à 1, indépendamment de la direction des adatoms arrivant vers les marches. Dans ces conditions, n_s a en bord de marches sa valeur d'équilibre n_{s0} pour $y = \pm\lambda/2$.
- La réflexion des atomes arrivant sur la surface est négligée (le coefficient de collage est supposé égal à 1).

La distribution des concentrations et du rapport de sursaturations ($\alpha = n_s/n_{s0}$) des adatoms est illustrée sur la figure A-17.

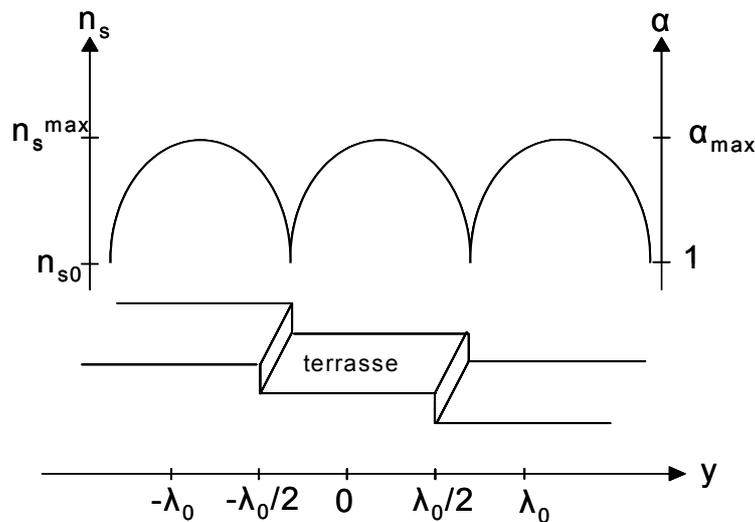


Figure A-17: Distribution des concentrations en adatoms et du rapport de sursaturation sur une surface SiC-6H (0001) désorientée.

Lorsque le rapport de la sursaturation maximale en adatoms α_{\max} dépasse une valeur critique (appelée α_{crit}), la formation de nucléation 2D au milieu des terrasses devient favorable, et la croissance cesse de s'effectuer par step-flow. Quand les îlots 2D coalescent à proximité des bords de marches, le front de marche perd son aspect linéaire au profit d'un aspect irrégulier. D'après l'équation A-6, α_{\max} dépend des conditions d'expérimentales comme la vitesse de croissance, la température de croissance et la largeur des terrasses.

$$\alpha_{\max} = 1 + \frac{\lambda_0 n_0 R}{2\lambda_s h} x \frac{\tau_s}{n_{s0}} \tanh\left(\frac{\lambda_0}{4\lambda_s}\right) \quad \text{Eq : A-6}$$

Avec, λ_0 la largeur de la terrasse, λ_s la longueur de diffusion de surface avant désorption, n_{s0} la concentration des adatoms à l'équilibre, n_0 la densité de sites d'adatoms sur la surface et R la vitesse de la croissance. R et λ_0 sont déterminés par les conditions de croissance, et n_0 et h sont des paramètres inhérents au cristal.

Les modes de croissance peuvent donc être déterminés d'après la relation entre α_{\max} et α_{crit} :

Le mode step-flow sera effectif pour $\alpha_{\max} < \alpha_{\text{crit}}$. La germination 2D correspondra au contraire, à $\alpha_{\max} > \alpha_{\text{crit}}$.

Signalons ici quelques points importants même s'ils peuvent paraître évidents :

- La température joue sur l'énergie des adatoms et donc sur leur longueur de diffusion. A haute température, cette énergie peut provoquer la ré-évaporation donc limiter la longueur de la diffusion.
- La désorientation modifie la largeur des terrasses, c'est-à-dire la distance à parcourir pour les adatoms avant d'atteindre un bord de marche.
- Les forts flux de précurseurs, donnant les fortes vitesses de croissance, augmentent la probabilité de la nucléation 2D par l'augmentation de la probabilité de rencontre de plusieurs adatoms. Ces forts flux peuvent aussi réduire la longueur de la diffusion de ces adatoms par un effet d'encombrement des sites de diffusion.

En déterminant le polytype de la couche épitaxiale, on peut en déduire le mode de croissance. En effet, si la couche est homoépitaxiale (reproduction du polytype du substrat), nous sommes dans un régime step-flow ou step-bunching. Si le polytype SiC-3C croît sur

SiC- α (hétéroépitaxie), nous sommes dans un régime 2D car le SiC-3C se forme naturellement sur une terrasse (0001) dans ces conditions de température. L'apparition de SiC-3C peut dépendre d'autres paramètres comme les imperfections éventuelles du substrat ou des défauts de surface [Hal97, Pow91]. Ces défauts peuvent perturber la croissance par avancée de marches (step-flow) et former de larges terrasses qui favorisent une germination 2D et donc des inclusions de polytype cubique.

En faisant varier la température de croissance Kimoto et ses collaborateurs [Kim94] ont tracé le graphe théorique de la figure A-18. On remarque nettement que la valeur critique de la sursaturation dépend fortement de la température pour des surfaces SiC-6H (0001) c'est-à-dire face Si, alors que n'est pas le cas sur la face C.

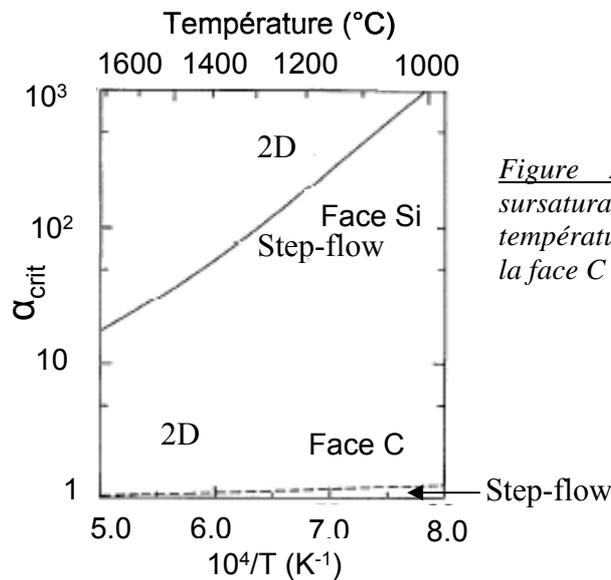


Figure A-18 : Evolution théorique de la sursaturation critique en fonction de la température d'épitaxie du SiC, pour la face Si et la face C [Kim94].

Dans ce dernier cas, α_{crit} prend une valeur faible proche de l'unité. La nucléation 2D s'effectue donc plus facilement sur (000-1) que sur (0001) dans les mêmes conditions de sursaturation. La différence provient essentiellement de la différence d'énergie de surface entre les deux faces.

En revanche, on s'aperçoit dans les deux cas que α_{crit} diminue avec l'augmentation de la température. En d'autres termes, ce graphe semble montrer qu'à plus haute température la nucléation 2D est plus probable ce qui n'est pas le cas expérimentalement. En fait les auteurs précisent bien que ces calculs ne prennent pas en compte la désorption des adatoms qui est un phénomène théoriquement activé et dont l'effet à haute température est prédominant.

La transition entre le mode step-flow et la nucléation 2D, a été également calculée en fonction de la désorientation des substrats (0,2°, 1°, 3°, 6° et 10°) à température et vitesse de croissance variables (figure A-19), en prenant en compte la désorption des adatoms.

Pour une faible désorientation du cristal, des températures élevées favorisent le mode de croissance en step-flow. Par exemple, il faut chauffer à 1800°C, pour que le mode step-flow apparaisse sur une surface désorientée de 0,2° avec une vitesse de croissance égale à 6µm/h, alors que pour une désorientation de 6° le mode step-flow apparaît en dessous de 1300°C

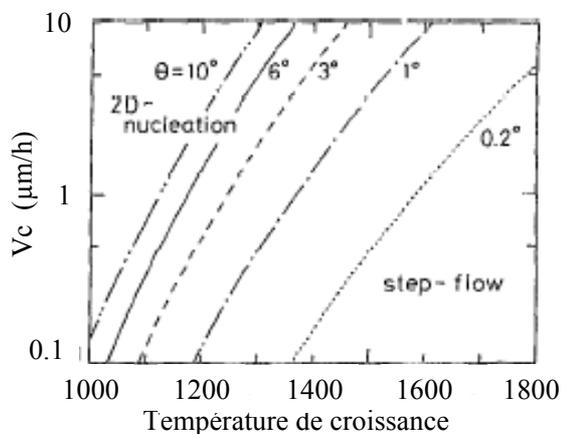


Figure A-19 : Transition entre le mode step-flow et la nucléation 2D, en fonction de la température, de la vitesse de croissance et de la désorientation du substrat [Kim94].

V- L'hétéroépitaxie du SiC-3C

Le polytype de SiC le plus étudié pour des applications en microélectronique est le 4H, avec cependant des essais plus marginaux sur le 6H. Le polytype cubique (SiC-3C) présente pourtant certains avantages par rapport à ses rivaux hexagonaux :

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

Cependant, pour développer une technologie à base de SiC-3C concurrentielle vis-à-vis de celles des autres polytypes, il est nécessaire de disposer des substrats commerciaux massifs de bonne qualité cristalline. Parmi les trois polytypes les plus stables, le SiC-3C est celui dont les substrats commerciaux sont arrivés le plus tardivement. Ainsi, si les premières plaques 6H ont été mises sur le marché à la fin des années 80 et celles de 4H au milieu des années 90 par la société CREE, ce n'est qu'en 2002 que des plaques 3C ont enfin été commercialisées par la société HAST. Ce retard provient de la difficulté (voire l'impossibilité) de stabiliser ce polytype par sublimation comme discuté dans le paragraphe précédent (I-4). Les substrats 3C de chez HAST sont d'ailleurs élaborés par CVD à très forte vitesse de croissance en partant de substrats de Si (100) [Nag03]. L'utilisation de tels substrats ouvre la voie aux nombreux avantages accompagnant l'intégration sur Si : grande qualité cristalline et faible coût des plaques, utilisation de la technologie silicium, compatibilité chimique avec SiC. Malgré cela la société HAST commercialise ces substrats 3C à des prix exorbitants, plus chers encore que ceux des polytypes hexagonaux. De plus, ces cristaux souffrent des conséquences directes de l'emploi de substrats de Si :

- Le désaccord de maille (20%) entre le germe et la couche provoque la formation d'une forte densité de dislocations dans le SiC-3C. Les plaques commerciales présentent des densités de défauts de l'ordre de 10^6 - 10^7 cm⁻² en surface, ce qui est encore trop élevé pour la fabrication de composants de puissance.
- La différence de coefficient de dilatation thermique engendre une forte courbure des plaques même après élimination du substrat hôte par attaque chimique. Cette courbure rend difficilement applicable les étapes classiques de la microélectronique (polissage, planarisation, photolithographie...).

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

de coefficient de dilatation thermique. Cependant cette solution simple en apparence réserve également son lot de difficultés.

Dans les paragraphes suivants les résultats bibliographiques sur l'emploi des substrats Si et SiC- α pour l'hétéroépitaxie du SiC-3C seront présentés. Nous verrons que les problématiques, en termes de conditions de croissance ou de qualité du dépôt, sont différentes.

V-1 L'hétéroépitaxie du SiC-3C sur substrat Si

L'excellente qualité du silicium ainsi que le faible coût de ses substrats ont fait de ce matériaux un bon prétendant pour l'hétéroépitaxie de SiC-3C. Mais c'est surtout la similitude de structure cristallographique entre le silicium et le SiC-3C, tous deux cristallisant dans une structure cubique, qui fait du Si le candidat presque idéal. Ce système hétéroépitaxial présente cependant de nombreux inconvénients qui nuisent à la qualité cristalline du dépôt.

Les couches de SiC-3C sur silicium sont principalement élaborées par épitaxie en phase vapeur (EPV). Les substrats orientés (100) sont généralement préférés à ceux orientés (111) pour des problèmes de clivage, de contrainte, mais aussi de qualité des couches. Les croissances s'effectuent majoritairement en utilisant du silane et du propane comme précurseurs, le tout dilué dans l'hydrogène. Il convient de noter que la température d'épitaxie ne peut excéder celle de fusion du Si (1414°C), température très inférieure à celle utilisée pour la croissance homoépitaxiale du SiC.

La croissance sur substrat de Si n'a guère évolué depuis les travaux pionniers de Nishino et ses collaborateurs [Nis 83]. Le dépôt s'effectue en deux étapes :

- 1- Carburation du substrat sous un flux de propane.
- 2- Epitaxie en ajoutant du silane dans la phase gazeuse.

L'étape de carburation est primordiale pour la qualité cristalline de la couche car le film mince ainsi formé va servir de germe pour la croissance plus épaisse de SiC. Le mécanisme de formation et l'optimisation n'est pas simples [Li95, Fer97, Cim99]. Il est

nécessaire d'introduire le propane dès la montée en température afin de sceller la surface du substrat à basse température par au moins une monocouche de SiC. Après cette étape de carburation, la croissance épitaxiale se déroule dans une gamme de température restreinte allant de 1300° à 1400°C, en ajoutant du silane dans le flux gazeux. Les meilleures couches sont généralement obtenues pour un léger excès en carbone par rapport au silicium dans la phase gazeuse [Cha01].

La forte différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche génère des défauts structuraux en grand nombre. Ce sont principalement des dislocations et des fautes d'empilement dont la densité à l'interface et de l'ordre de 10^{12} cm⁻². Ces défauts se propagent verticalement suivant les plans compacts (111) (figure A-20). La densité de ces défauts diminue avec l'épaisseur pour atteindre 10^8 cm⁻² après quelques microns. Le mécanisme de guérison par annihilation 2 à 2 des défauts est très efficace dans le premier micron mais devient plus rare quand l'épaisseur augmente car en deçà d'une certaine densité la probabilité de rencontre de ces défauts devient faible. Ainsi, la qualité cristalline des couches évolue peu avec l'épaisseur au-delà de quelques microns et il est nécessaire d'élaborer des couches très épaisses (quelques dizaines ou centaines de microns) pour diminuer la densité de défauts d'un ordre de grandeur seulement.

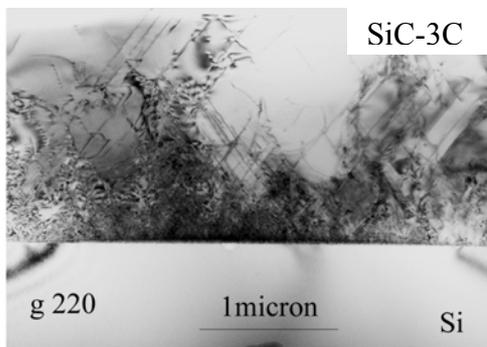


Figure A-20: Microscopie Electronique en Transmission (MET) en coupe transverse d'une couche de SiC-3C sur Si (100).

Les couches élaborées sur Si présentent un autre type de défaut lié non pas au désaccord de maille mais à la nature même du système hétéroépitaxial SiC sur substrat Si, c'est-à-dire un matériau binaire sur un matériau élémentaire. La surface n'est jamais entièrement lisse et comporte toujours des marches atomiques. Lors des dépôts de SiC sur Si, ces marches engendrent un décalage de la séquence d'empilement de SiC de part et d'autre de ces marches. Les défauts résultants, appelés domaine d'anti-phase (DAP), se propagent verticalement sauf dans certains cas précis. Par exemple, Nagazawa et ses collaborateurs

[Nag02] ont montré un moyen d'éliminer les DAP en élaborant le SiC-3C sur un substrat de Si dit "Ondulant" où la surface a été modifiée et vallonnée par un polissage diamant dans une direction précise. L'emploi de basses pressions en cours de croissance permet également d'éliminer les DAP en courbant leur direction de propagation [Ish00].

Les couches de SiC-3C déposées sur Si sont au final de qualité cristalline "médiocre" mais elles 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 SiC-3C (100) représente actuellement le meilleur "pseudo-substrat" pour l'hétéroépitaxie de nitrures III-N cubique 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].

V-2 L'hétéroépitaxie du SiC-3C sur substrat SiC hexagonal

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 SiC-3C, sur les germes Lely ou autres, quand la température de croissance par EPV ne dépassait pas 1700°C environ. Certains chercheurs ont longtemps pensé que ce résultat se corrélait tellement bien avec le diagramme de Knippenberg (figure I-4) que l'explication provenait simplement de la plus grande stabilité du SiC-3C à basse température. Cependant, il est important de rappeler que ce diagramme n'a pas été réalisé à partir de dépôts réalisés 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 d'un germe SiC-6H monocristallin a un effet à courte distance sur le polytype du dépôt, au niveau des bords de marche présents en surface du substrat, comme illustré en figure A-21. Dans des conditions de nucléation 2D, c'est le polytype SiC-3C qui apparaît.

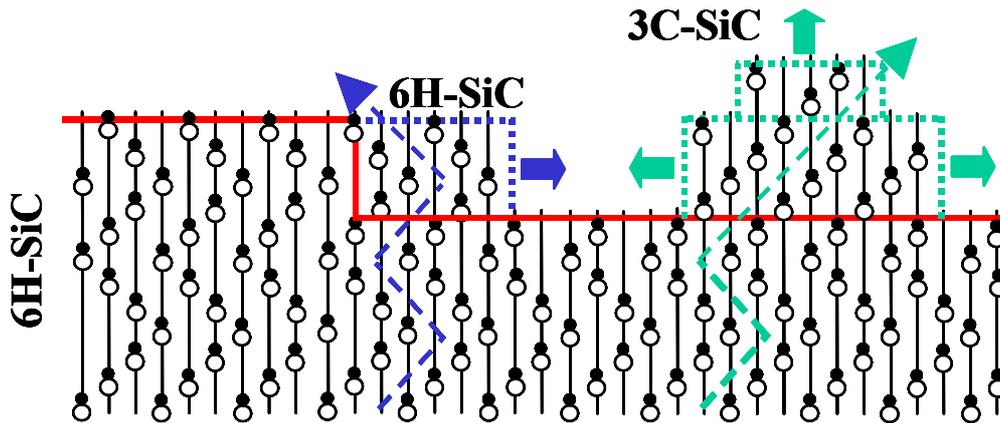


Figure A-21: Représentation dans le plan (11-20) et selon l'axe vertical (0001) des premiers stades de la croissance épitaxiale de SiC sur germe SiC-6H non désorienté. Le polytype du substrat se reproduit en bord de marche alors que du SiC-6H se forme sur la terrasse loin de ce bord de marche. Les flèches en zigzag indiquent la direction de l'empilement qui dépend du polytype (voir figure A-3).

Ainsi, la raison de la formation du polytype cubique sur germe Lely en dessous de 1700°C est la combinaison de deux effets : 1) la stabilité du SiC-3C à basse température et 2) l'éloignement des bords de marche en 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 rejoindre 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 (c'est-à-dire la distance des terrasses). Cette astuce de croissance, encore appelée "step-controlled epitaxy", a permis de réduire notablement la température d'homoépitaxie jusqu'à 1400°C environ [Kur87a, Kur87b, Kim97].

En se plaçant dans des conditions de nucléation 2D, le matériau SiC-3C (111) peut donc être déposé sur un substrat ayant un très faible désaccord de maille et de faible coefficient de dilatation thermique, puisque substrat et couche ont dans ce cas précis 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 SiC-3C ou l'apparition de défauts spécifiques appelés macles [Kon86, Pow90, Chi94]. 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 A-22). Les macles délimitent donc des domaines SiC-3C dont l'axe cubique est tourné de 60° par rapport au plan (111). Ces défauts sont à proscrire si l'on veut fabriquer des composants car ils ont un effet dramatique sur les propriétés électroniques des couches.

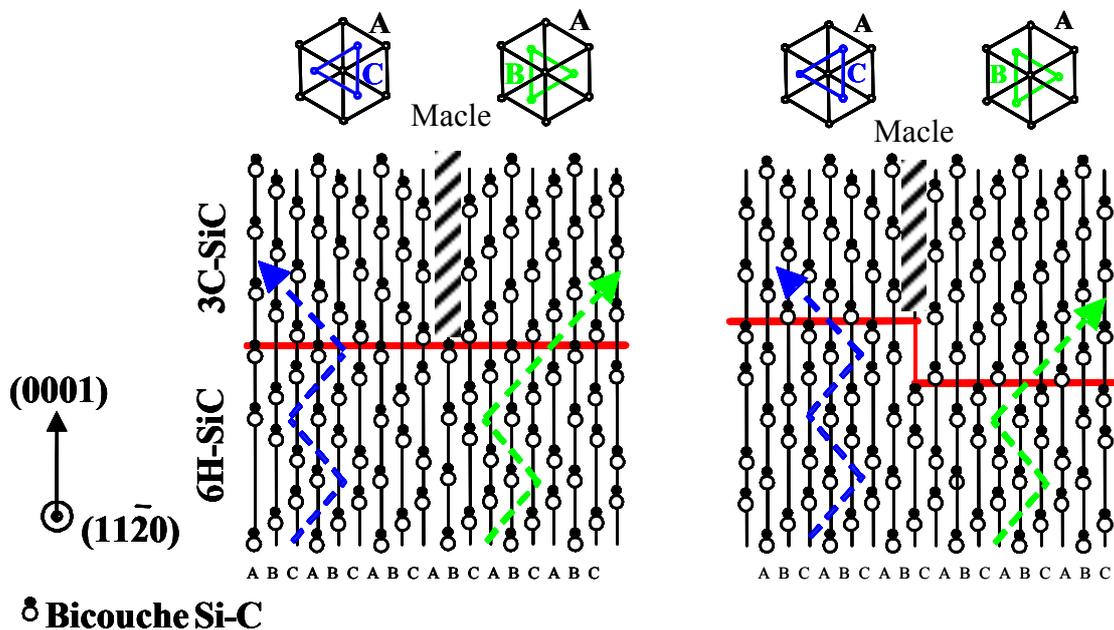


Figure A-22 : Représentation dans le plan (11-20) de la formation de macles dans une couche de SiC-3C épitaxiée sur substrat SiC-6H : a) sur une terrasse et b) au niveau d'une marche.

L'objectif de ce travail de thèse est d'obtenir des couches de SiC-3C mono-domaine, c'est-à-dire sans macle, sur un substrat SiC- α (0001). Ceci est un véritable challenge car les deux orientations (rotation dans le plan (111)) du cristal de SiC-3C sont équiprobables. Nous détaillerons dans le chapitre B la bibliographie sur ce sujet, qui concerne principalement des techniques de croissance en phase vapeur. Si ce n'est les résultats de Neudeck et ses collaborateurs [Neu02] sur des mesas, le reste de la littérature est peu probante.

VI- Conclusion

Le polytype 3C est à l'heure actuelle le parent pauvre du SiC. Tout reste à faire, ou presque, en terme de croissance cristalline pour élaborer du matériau massif ou des couches minces de qualité électronique. L'emploi de substrat de Si pose plus de problèmes qu'il n'en résout et les couches ainsi obtenues ne sont utilisables que pour des applications de deuxième ordre. Seul l'emploi de germes SiC- α (0001) permet d'envisager de réduire notablement la densité de défauts cristallins dans le matériau SiC-3C. Reste pour cela à solutionner le problème des macles. Ce problème n'est certes pas simple mais des solutions existent, comme nous le montrerons dans la suite de ce mémoire.

**Chapitre B : Croissance par Epitaxie en Phase
Vapeur du SiC-3C sur substrat SiC- α non
désorienté.**

Chapitre B : Croissance par Epitaxie en Phase Vapeur du SiC-3C sur substrat SiC- α non désorienté

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le SiC-3C se forme aisément sur des substrats de SiC- α (0001) non désorientés à des températures $<1700^{\circ}\text{C}$. L'expérience montre que le SiC-3C germe sur les terrasses du substrat ou au niveau des défauts présents en surface.

Nous ferons dans un premier temps un rappel bibliographique sur la croissance hétéroépitaxiale du SiC-3C, sur l'effet du recuit des substrats SiC- α ainsi que sur les techniques de caractérisation utilisées en routine au cours de cette étude. Après une description du bâti d'épitaxie en phase vapeur employé, nous présenterons les résultats de recuit des substrats SiC- α sous différentes atmosphères (H_2 et $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$) en fonction de la température et de la durée de recuit. Nous nous intéresserons ensuite au dépôt du SiC-3C sur SiC- α afin de valider les meilleures conditions de recuit. Enfin nous discuterons de l'influence des paramètres de croissance sur la qualité du matériau déposé.

I- Rappel bibliographique

Où en sommes nous dans la croissance du SiC-3C sur SiC- α par EPV ?

L'apparition possible du polytype cubique lors de l'épitaxie de SiC sur substrat Lely (principalement 6H (0001)) est reportée depuis les années 60 [Jen66]. Les premières tentatives intentionnelles pour obtenir du SiC-3C sur substrat SiC- α sont apparues quelques années plus tard soit par réaction de vapeur de Si (obtenu par pulvérisation cathodique) avec du C_2H_2 à basse température ($<1200^{\circ}\text{C}$) [Lea70], soit par recuit de couches polycristallines obtenues par pulvérisation R. F. [Ber73]. Mais ce système hétéroépitaxial n'a pas rencontré de réel succès pendant les trois décennies suivantes en raison de la mauvaise qualité cristalline des dépôts obtenus quelles que soient les techniques de croissance utilisées : EPV [Kon86, Chi93], Sublimation [And97, Tom03], MBE [Dia02], VLS [Tan04]. Les principaux défauts cristallins se formant sont les macles (voir le chapitre précédent) dont la première

identification remonte aux travaux de Kong et ses collaborateurs [Kon87]. Les couches contiennent également de nombreuses fautes d'empilement (FE), la plupart étant générées par les macles [Kon87]. Il en ressort que l'amélioration substantielle de la qualité cristalline des couches de SiC-3C sur substrat SiC- α passe nécessairement par l'élimination de ces macles. Différentes approches ont été tentées pour réduire la densité de ces défauts voire les éliminer. Nous pouvons les séparer en 3 catégories :

- Utilisation de substrat de polytype différent du SiC-6H
- Optimisation de la préparation de surface
- Croissance sur méso

Nous allons détailler chacune de ces approches en essayant d'estimer les bénéfices réels obtenus.

Effet du polytype du substrat

Très peu d'études ont été réalisées en utilisant des substrats autres que SiC-6H. Il a cependant été montré qu'en utilisant des germes SiC-15R (0001), les couches de SiC-3C élaborées par EPV contenaient moins de macles que sur SiC-6H [Chi94, Nis97]. Un tel résultat pourrait être expliqué par la prépondérance d'une séquence d'empilement (ABC ou ACB) en surface de cristal 15R alors que dans le cas du SiC-6H les deux séquences sont équiprobables à hauteur de marche identique (figure B-1).

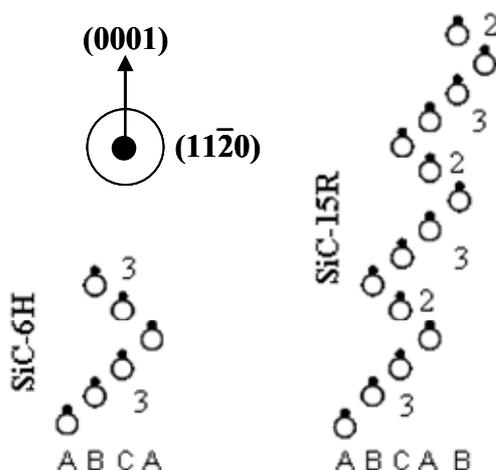


Figure B-1 : Représentation dans le plan (11-20) et selon l'axe verticale (0001) pour une seule maille et pour les substrats SiC-6H et SiC-15R. On remarque d'après les empilements de chaque polytype que la probabilité des empilements ABC ou ACB est de 1/2 pour des substrats SiC-6H alors qu'elle est de 2/3 pour des substrats SiC-15R.

Les substrats SiC-15R sont cependant assez rares car ce polytype est difficile à stabiliser, cher et de qualité cristalline médiocre par rapport aux germe commerciaux 6H et 4H. De plus, la littérature ne mentionne pas l'élimination totale des macles avec les substrats 15R mais seulement leur réduction.

Effet de la préparation de surface

Afin de limiter la formation des macles, l'idéal pour des germes SiC-4H ou 6H serait de présenter un réseaux de marches d'une hauteur égale à la maille du polytype suivant l'axe (0001) de manière à présenter la même séquence d'empilement de part et d'autre de la marche (voir figure B-2).

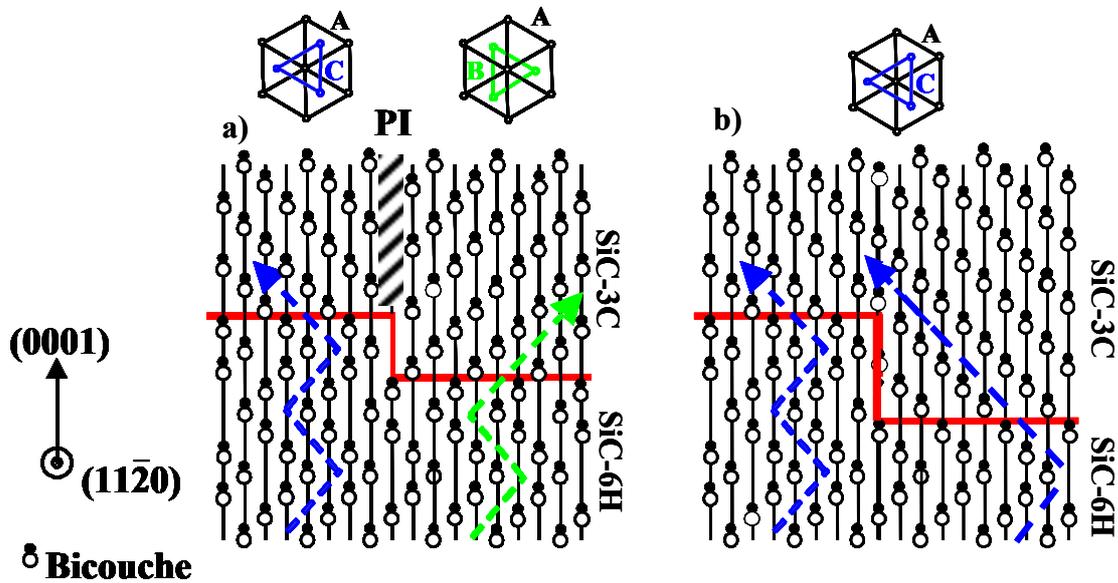


Figure B-2. : Représentation dans le plan (11-20) et selon la direction (0001), a) de la formation d'une macle, dans une couche de SiC-3C, en surface de germe SiC-6H, pour une hauteur de marche égale à la mi hauteur d'une maille et b) l'élimination de la macle pour une hauteur de marche égale à la hauteur d'une maille de substrat SiC-6H.

Les substrats commerciaux présentent au mieux une surface lisse exempte de marches, mais le plus souvent avec des rayures de polissage. Il est alors nécessaire de réaliser un traitement de surface in-situ avant croissance afin d'éliminer ces rayures et d'essayer de former un réseau régulier de marches.

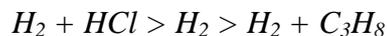
Les résultats bibliographiques sur l'attaque in-situ du SiC sous atmosphère hydrogénée concernent majoritairement les substrats désorientés de $3,5^\circ$ et 8° respectivement pour les polytypes SiC-6H et 4H. Les mélanges gazeux utilisés sont H_2 seul, $H_2 + C_3H_8$ et $H_2 + HCl$.

- *Sous hydrogène* : les températures de recuit sous H_2 varient de 1300 à $1650^\circ C$ [Kar98, Zha02]. La vitesse d'attaque augmente quand on augmente la température [Xie00, Hal97] et quand on diminue la pression dans le réacteur [Zha02]. Elle varie également avec la désorientation du cristal, en diminuant légèrement quand la désorientation diminue, quel que soit le polytype [Hal97, Xie00]. En revanche, la nature du polytype affecte plus cette vitesse d'attaque qui est plus faible pour les substrats 6H que 4H respectivement de l'ordre de $1,4$ et $1,7 \mu m/h$ à $1550^\circ C$ pour une désorientation de $3,5^\circ$. Pour des conditions de recuit identiques (température $1550^\circ C$ pendant 30 minutes) les morphologies obtenues sont plus régulières et lisses sur des substrats non désorientés que sur des substrats désorientés pour les deux polytypes (6H et 4H) [Hal97]. Sur germes non désorientés, la nature du polytype affecte sensiblement la reconstruction de surface, le SiC-6H donne des marches régulières et parallèles alors que le front de marches est plus irrégulier sur 4H [Win04, Sou05]. En revanche, sur germes désorientés ($3,5^\circ$ et 8° respectivement pour le 6H et 4H) la différence entre ces deux polytypes est très faible voire inexistante [Kar98]. Des études réalisées sur substrats de SiC-6H dopés de type N et P, montrent des résultats similaires en terme de morphologie, indiquant que le dopage du matériau n'affecte pas la reconstruction de surface [Kar98]. Enfin des essais réalisés par les mêmes auteurs sur face carbone de substrats 4H désorientés de 8° donnent lieu à des surfaces bien moins régulières et plus rugueuses que sur face silicium. Le recuit sous H_2 est un processus très lent [Kor94, Har69], mais très efficace vis-à-vis des rayures. Pour des températures de recuits de 1500 ou $1550^\circ C$, les rayures sont plus aisément éliminées sur des substrats non désorientés que sur des substrats désorientés. De plus, pour des substrats non désorientés (6H), les rayures perpendiculaires aux marches disparaissent plus facilement tandis que les rayures parallèles aux marches sont toujours présentes [Hal97]. Si le recuit sous H_2 améliore sensiblement la morphologie de surface du substrat, il apporte également avec lui d'autres défauts. A titre d'exemple, les micropipes ont tendance à être attaquées préférentiellement et à s'élargir en se facetant, prenant en surface une forme hexagonale. Il est bien connu depuis plusieurs années que le recuit de SiC sous H_2 à des températures élevées (1450 à $1550^\circ C$) engendre des gouttelettes de Si à la surface [Chu65]. Ces gouttelettes peuvent être

éliminées en utilisant un suscepteur en graphite non recouvert de SiC [Bur96], ou un réacteur à mur chaud [Hal96, Owm96] ou encore en travaillant en dessous de la pression atmosphérique [Bur96].

- *Sous $H_2 + C_3H_8$* : l'addition du propane dans la phase gazeuse diminue significativement la vitesse d'attaque [Xie00, Hal97]. A titre d'exemple, cette vitesse diminue de 1,7 $\mu\text{m/h}$ sous H_2 pur à 1,15 $\mu\text{m/h}$ sous $H_2 + C_3H_8$ à 1550°C sur germes 6H et 4H [Hal97]. L'effet d'ajouter du propane (35 ppm) à l'hydrogène dans le réacteur aide à éliminer complètement les rayures qui sont perpendiculaires aux marches alors que celles parallèles aux marches persistent encore faiblement [Hal97, Kar98]. L'ajout du propane à l'hydrogène a également pour effet d'éviter la formation des gouttes de Si [Bur96, Pow97].
- *Sous $H_2 + HCl$* : l'ajout de HCl à H_2 augmente la vitesse d'attaque vis-à-vis du SiC. A titre d'exemple l'addition de 1% de HCl provoque une augmentation de cette vitesse de 5 à 6 fois par rapport à H_2 seul [Xie00], tout comme les hautes températures et/ou les fortes concentrations en HCl [Xie00]. L'état de surface dépend fortement du gaz utilisé, plus le gaz est agressif, meilleure est la rugosité de surface du substrat [Kar98, Xie00]. Notons également que l'addition de HCl a un effet bénéfique sur l'élimination des gouttelettes de Si [Kar98].

Nous pouvons conclure que tous ces mélanges de recuit sont efficaces et peuvent être utilisés pour préparer la surface des échantillons avant croissance, en remarquant que leur vitesse d'attaque suit le classement suivant :



En faisant varier, soit la température d'attaque, soit le temps de recuit, soit le débit ou les concentrations des mélanges utilisés, on peut améliorer notablement la morphologie de surface. Il faut aussi prendre en compte l'agressivité du mélange d'attaque vis-à-vis de l'environnement du substrat, c'est-à-dire le suscepteur et les parois du réacteur notamment s'il est à murs chauds.

Il est important de souligner que peu d'études ont été entreprises sur la préparation de surface de SiC- α (0001) non désorientés avant la croissance de SiC-3C. Une diminution

notable des macles a cependant a été mise en évidence pour des recuits in-situ de substrats SiC-6H sous $H_2 + HCl$ [Xie00, Pow91, Pow92].

L'approche "Mesa"

Une surface SiC- α idéalement orientée (0001), c'est-à-dire ne présentant aucune marche atomique, devrait permettre de limiter la formation des macles dans les couches hétéroépitaxiales de SiC-3C en proposant le même empilement (ACB ou ABC) en surface. Partant de ce constat, Powell et ses collaborateurs ont proposé de fabriquer localement de telles surfaces idéales à partir de mésas de 0,2x0,2 mm obtenues par gravure plasma de germes non désorientés [Pow99]. En se plaçant dans des conditions de forte croissance latérale (haute température 1600-1650°C), la surface des mésas se reconstruit pour former un plateau sans marche (voir figure B-3).

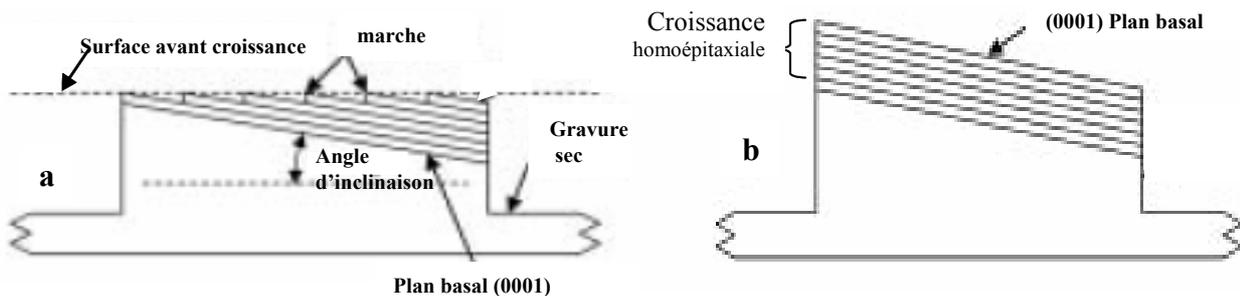


Figure B-3 : Coupe transversale d'une mesa, a) avant croissance et b) une croissance homoépitaxiale par step-flow sans marche.

En abaissant la température de 120 à 150°C avec une rampe assez lente, des couches de SiC-3C sans macle ont été obtenues, mais sur certaines de ces mesas uniquement. En effet, le procédé est limité par la densité de dislocations vis présentes dans le substrat car ces défauts génèrent continuellement des marches à leur proximité [Pow00, Neu02]. Une densité de 10^4 cm^{-2} pour ces dislocations vis, correspondant à un substrat SiC standard, doit provoquer l'émergence en moyenne d'une dislocation par mesa de 0,1x0,1 mm. On s'aperçoit donc que l'application d'un tel procédé pour la fabrication de composants va être grandement limitée non seulement par la qualité du substrat mais aussi par le fait que le matériau SiC-3C sans macle n'est pas obtenu sur toute la surface de l'échantillon mais seulement sur les mesas.

II- Dispositif expérimental

II-1 Le bâti d'épithaxie en phase vapeur

Ce procédé de dépôt est très largement utilisé dans la microélectronique puisqu'il permet de réaliser des films minces ou épais ($> 50 \mu\text{m}$), homogènes, de composition et dopage voulu. Cette technique consiste à pyrolyser des précurseurs gazeux sur un substrat chauffé afin d'obtenir le dépôt désiré. Kendall et ses collaborateurs [Ken 53] furent les premiers à faire croître du SiC en craquant thermiquement des composants volatils contenant du silicium et du carbone. Depuis, des améliorations ont été apportées et on utilise très fréquemment le silane et le propane dilués dans le gaz vecteur hydrogène car ce système gazeux conduit aux meilleurs résultats en terme de qualité cristalline, de rugosité de surface et de pureté. La réaction globale de craquage de ces précurseurs est la suivante:



Cette technique a passé le stade du développement industriel et l'on peut acheter des machines commerciales permettant l'EPV de SiC. Cependant, les coûts de fonctionnement et de sécurité sont importants en raison des risques que comporte l'emploi de tels systèmes de précurseurs portés à haute température.

Le dispositif utilisé pour cette étude est un bâti d'épithaxie en phase vapeur (figure B-4) conçu et réalisé au laboratoire. Il est composé d'un réacteur vertical à murs froids en quartz, de 70 mm de diamètre fonctionnant à pression atmosphérique. Le chauffage est assuré par des spires d'induction. Un générateur moyenne fréquence est relié à un programmateur de température connecté à un pyromètre bichromatique afin de mesurer et contrôler les étapes en température. Les parois du réacteur sont refroidies par des ventilateurs et son embase par une circulation d'eau froide. Le gaz vecteur est de l'hydrogène purifié à travers une zéolithe activée thermiquement pour éliminer l'azote.

Les précurseurs gazeux sont le silane (SiH_4) et le propane (C_3H_8) dilués dans l'hydrogène (H_2) respectivement à 1% et 5%. Leur flux est régulé par des débitmètres massiques. Les valeurs des débits de précurseurs cités dans ce mémoire feront toujours

référence aux débits de gaz pur passant effectivement dans le réacteur. Ces gaz sont introduits dans le réacteur grâce à un système manifold qui possède huit arrivées possibles de gaz disposées en étoiles. Cinq d'entre elles sont utilisées par les précurseurs du silane et du carbone (silane, propane et HMDS) et une par le Triméthylaluminium utilisé pour le dopage de type P.

Le réacteur possède à son extrémité supérieure une grille qui permet d'homogénéiser le flux gazeux. Les échantillons sont déposés sur un suscepteur en graphite recouvert de SiC. Le suscepteur est ensuite posé sur la canne de transfert dans le sas d'introduction balayé par de l'argon. Le sas est pompé sous vide pendant 10 minutes puis rempli avec de l'argon avant d'effectuer le transfert dans le réacteur, afin d'éviter une éventuelle entrée d'oxygène. Le suscepteur est alors introduit dans le pied du réacteur et déposé sur un porte-suscepteur en graphite. Enfin, l'ensemble suscepteur/porte-suscepteur est positionné dans le réacteur au niveau des spires d'induction.

Il est important de signaler qu'aux températures de recuit et de croissance étudiées ici, l'hydrogène n'est pas inerte vis à vis du suscepteur en graphite. Il forme des espèces carbonées volatiles C_xH_y en quantité d'autant plus importante que la température augmente. En utilisant un suscepteur en graphite pour les recuits sous H_2 , on risque de ne pas voir de différence avec les recuits sous $H_2+C_3H_8$ par l'apport d'espèces carbonées en provenance du suscepteur. Afin de limiter ce problème au mieux, nous avons utilisé un suscepteur en graphite recouvert de SiC car ce matériau résiste mieux à l'attaque par H_2 et forme donc moins d'espèces volatiles indésirables.

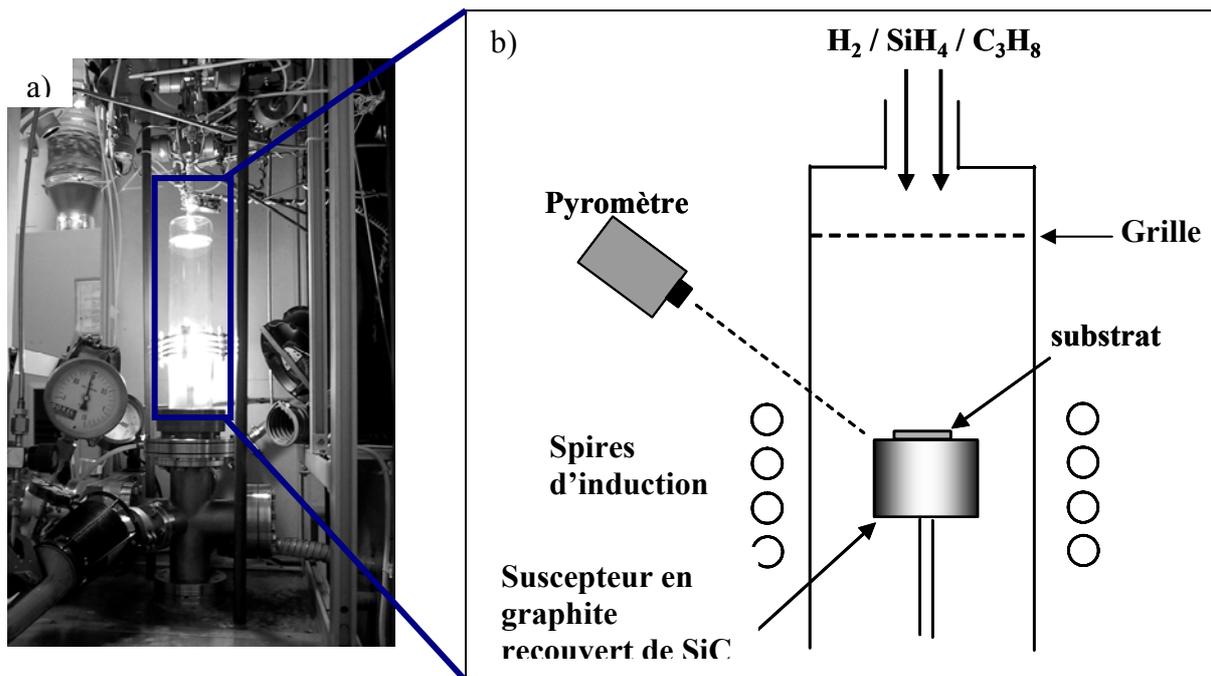


Figure B-4: a) Photographie du dispositif expérimental et b) représentation schématique du réacteur.

II-2 Spectroscopie Raman

Nous détaillerons ici la technique de caractérisation par spectroscopie Raman en raison des nombreuses informations utiles et essentielles obtenues avec cette technique au cours de ce travail. Cette caractérisation est non destructive et ne nécessite pas de préparation d'échantillon. Elle est très utilisée pour étudier les trois caractéristiques suivantes [Nak97] :

- Identification du polytype de SiC
- Evaluation de la qualité du film épitaxial
- Evaluation de la densité de porteur de type n ou p

L'identification du polytype, est facilitée par l'existence de modes normaux de vibration spécifiques à chaque polytype. Ces modes phonon et leurs positions en fréquence sont listés dans le tableau B-1.

Signalons également que l'intensité de certains des pics Raman varie non seulement avec l'orientation du cristal mais aussi avec le polytype lui-même. Ceci permet notamment de différencier le SiC-3C des ses homologues hexagonaux car le mode TO (transversale optique)

à 796 cm^{-1} est très intense pour le polytype cubique et quasiment éteint pour les autres polytypes pour un cristal orienté (0001) [Nak86].

Tableau B-1 : Fréquence Raman des principaux polytypes de SiC

Polytype	X (Symétrie des modes Phonon)	Modes Phonon - Fréquence (cm^{-1})			
		TA (Transversal acoustique)	TO (Transversal optique)	LA (Longitudinal acoustique)	LO (Longitudinal optique)
3C	0	-	796	-	972
4H	0	-	796	-	964
	2/4	193, 204	776	-	-
	4/4	266	-	610	838
6H	0	-	797	-	965
	2/6	145, 150	789	-	-
	4/6	236, 241	-	504, 514	889
	6/6	266	767	-	-

La qualité du matériau peut être estimée en s'intéressant à la finesse des pics Raman. Les désordres structuraux se manifestent généralement par un élargissement de ceux-ci, et notamment le mode TO.

L'évaluation de la densité de porteurs de type n et p peut également être évaluée par Micro-Raman. Pour le type n, on s'intéressera au mode phonon LO qui interagit avec les porteurs libres excités. Cette interaction plasmon provoque la formation du mode LO couplé phonon-plasmon (LOPC). Ce pic Raman résultant est donc sensible à la densité de porteurs libres. Si la densité de ces porteurs augmente, le mode LOPC s'élargit et se décale vers les hautes fréquences. Cette observation est valable pour chacun des polytypes de SiC [Har95, Nak97]. D'après l'intensité, la largeur à mi-hauteur et la position du pic LOPC, il est possible de remonter à la densité de porteurs libres dans le SiC. La gamme de détection pour les matériaux de type n est de l'ordre de $5.10^{16}\text{ at.cm}^{-3}$ à $1.10^{19}\text{ at.cm}^{-3}$. Dans le cas du type P, plusieurs effets sur les spectres Raman ont été observés :

- Le spectre se déforme vers les basses fréquences. Cette déformation est de plus en plus importante lorsque le dopage augmente [Har00].

- Le mode LO devient un mode LO couplé Phonon-trou-plasmon. Le pic Raman devient alors asymétrique, son intensité diminue mais il n'y a pas de décalage de sa position en fréquence [Har00].
- Les pics TA s'élargissent, deviennent asymétriques et se déplacent vers les basses fréquences quand la densité des porteurs de type P augmente. Cela n'est visible qu'au-delà de 1.10^{18} at/cm³. Cet effet, qui est le résultat de l'interférence Fano, s'accompagne également de l'apparition de deux nouveaux pics assez larges entourant les pics TO, et se situant vers 736 et 821 cm⁻¹.

III- Préparation des surfaces α -SiC non désorientées pour la croissance du SiC-3C

III-1 Objectifs et méthodologie

Nous avons vu dans le premier chapitre que les macles apparaissent à la frontière entre deux zones de SiC-3C tournées de 60° l'une par rapport à l'autre dans le plan (0001). Nous avons également vu que la présence de marches en surface du germe SiC- α pouvait être à l'origine de cette rotation en proposant de part et d'autre de la marche une séquence d'empilement différente. Ceci est illustré en figure A-22. Il est virtuellement possible d'éviter ce décalage en bord de marche en proposant une surface dont les marches ont une hauteur équivalente à n fois la hauteur de la maille du substrat selon l'axe c (1,5 nm pour le 6H et 1 nm pour le 4H). Ainsi, la séquence d'empilement sur les terrasses serait la même de chaque côté de la marche. Ceci est envisageable avec un traitement thermique adapté. La figure A-22 montre également que la rotation dans le plan (0001) peut se faire sur la même terrasse. Ce point est plus préoccupant car il ne dépend pas d'un facteur directement mesurable comme la hauteur des marches.

Nous allons essayer dans ce chapitre de déterminer s'il est possible d'identifier laquelle de ces deux sources de formation des macles est prépondérante et partant de cela d'essayer d'éliminer ces défauts.

Dans cette partie, nous allons présenter une étude de la préparation de surface de substrats de SiC-6H et 4H dans le but de maîtriser la structure en marche et terrasse avant la croissance du SiC-3C. Nous avons utilisé de manière systématique la microscopie à force atomique (AFM) pour une caractérisation nanométrique de la morphologie de surface des échantillons. De cette manière, nous pouvons en déduire des informations qualitatives (régularité de la morphologie) et quantitatives (rugosité RMS et hauteur de marche). Pour les échantillons trop rugueux en surface, nous avons utilisé la microscopie optique à contraste de phase.

Les recuits des substrats ont été réalisés à différentes températures, allant de 1300°C à 1650°C, sous différentes atmosphères, H₂ et H₂+C₃H₈, et en faisant varier le temps de recuit (de 10 min à 30 min). N'ayant pas de source de HCl connectée au réacteur d'EPV et voulant éviter les contraintes liées à l'emploi de dérivés chlorés, nous avons choisi de nous focaliser uniquement sur les deux autres atmosphères.

Par simple analogie morphologique, nous utiliserons la même terminologie employée avec les mode de croissance (step flow et step bunching, voir chapitre A) pour décrire des surfaces après traitement in-situ. Cette comparaison ne s'appuie en aucun cas sur les mécanismes de formation qui sont évidemment différents.

Nous avons utilisé des substrats de SiC monocristallins de polytype 6H et 4H et provenant de la société CREE. Ils sont polis en face Si et orientés (0001) "exact" c'est à dire sans désorientation intentionnelle. Cependant, une telle exactitude étant très exceptionnelle, ces substrats présentent chacun une légère désorientation connue, pouvant aller de 0,05° à 0,5° suivant la plaque. Par contre, la direction de désorientation est inconnue. Les substrats ont subi un polissage mécano-chimique auprès de la société NOVASIC pour éliminer les rayures de polissages (figures B-5a). Après ce polissage de finition les substrats sont découpés aux dimensions 7x7 mm².

Après découpe et juste avant introduction dans le réacteur, les échantillons subissent un nettoyage chimique afin d'éliminer toute pollution de la surface issus de la découpe ou de la mise à l'air. Ce nettoyage comprend :

- Un dégraissage aux ultrasons dans du méthanol pur pendant 10 minutes.

- Un séchage sous un flux argon.

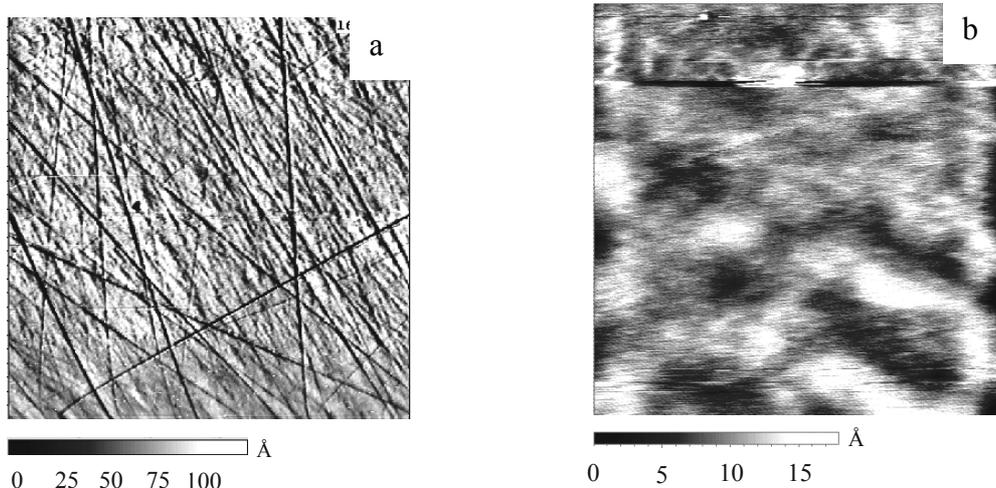


Figure B-5 : Images AFM de la surface d'un substrat SiC-4H a) après achat auprès de CREE et b) après repolissage NOVASIC. Les dimensions de scan sont de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ et $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ respectivement pour les images a) et b).

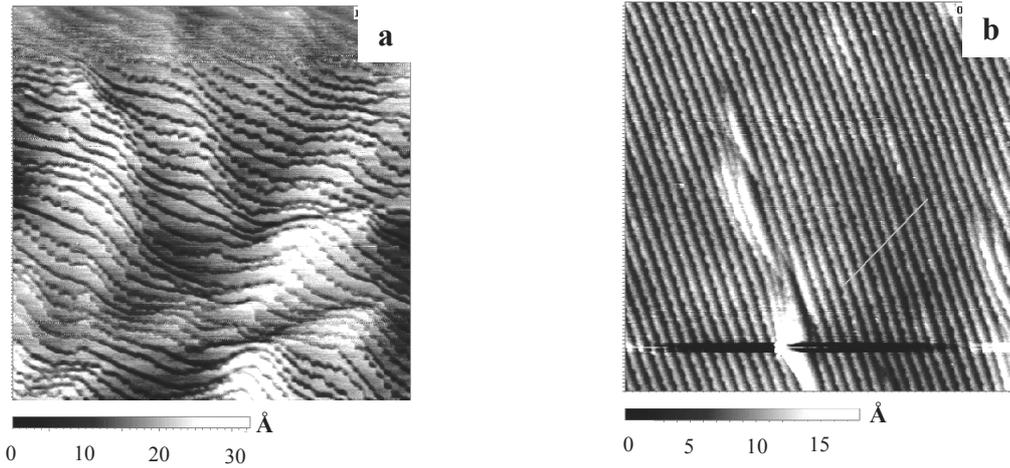
III-2 Résultats

Nous commencerons par l'étude réalisée avec H_2 seul pour ensuite aborder celle avec $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$.

III-2.1 Recuit sous H_2

III-2.1.1 Effet du polytype du substrat

Des essais préliminaires réalisés sur substrat SiC-6H et 4H ont montré que, dans les mêmes conditions de recuit, la surface des germes 4H était systématiquement plus rugueuse et moins régulière que celle des germes 6H (figure B-6). D'autres chercheurs ont également reporté la difficulté d'obtenir une surface reconstruite de manière régulière et homogène sur SiC-4H non désorienté alors que cela est plus aisé sur SiC-6H [Win04, Hal97]. Très tôt dans notre étude, nous avons éliminé le polytype 4H en raison de ces résultats peu encourageants. Les paragraphes qui suivent concernent donc uniquement le cas de SiC-6H.



*Figure B-6 : Images AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) après un recuit sous H_2 à 1400°C pendant 10 min
a) Substrat SiC-4H b) Substrat SiC-6H*

III-2.1.2 Influence de la température de recuit

Dans un premier temps, nous avons utilisé H_2 seul comme atmosphère gazeuse et fixé le temps de recuit à 10 minutes. Nous avons fait varier la température de 1300°C à 1650°C . Avant recuit, les germes SiC-6H sont lisses et sans aucune marche (figure B-5b). Après 10 minutes de recuit sous hydrogène la surface reste lisse avec formation de marches assez régulières, sur une gamme de température allant de 1300 à 1450°C (Figure B-7).

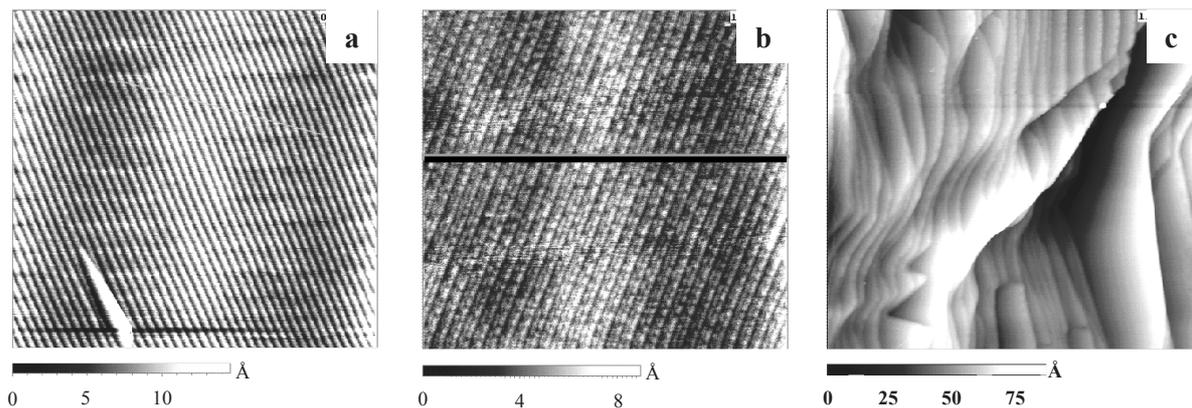


Figure B-7 : Images AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de la morphologie des surfaces après 10 minutes de recuit à a) 1350°C , b) 1450°C et c) 1500°C .

La figure B-8 correspond au profil de la surface le long de la ligne horizontale tracée sur la figure B-7b. On peut s'apercevoir que la hauteur des marches est assez régulière avec une valeur moyenne d'environ $\sim 0,7 \text{ nm}$ soit la mi-hauteur de la maille du SiC-6H.

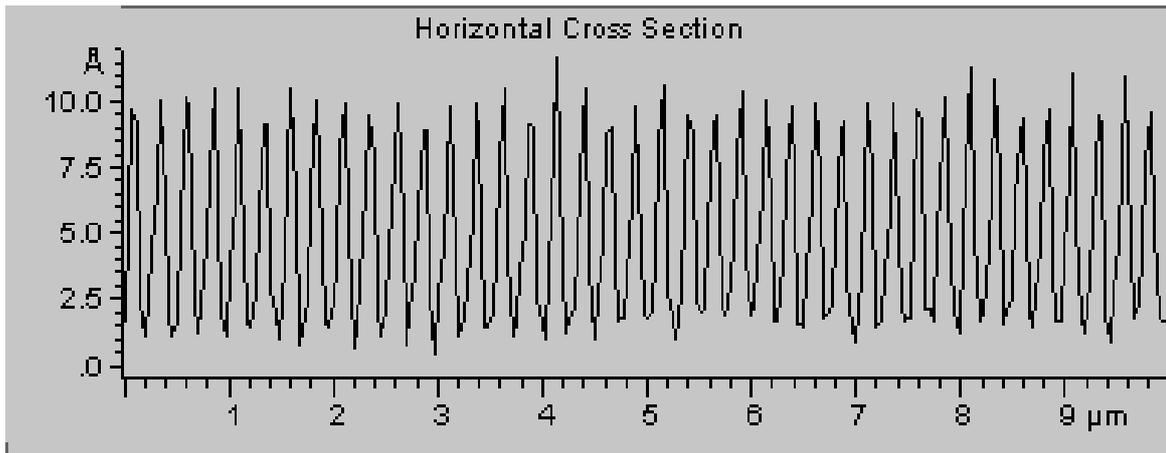


Figure B-8 : Profil des marches le long la ligne verte tracée sur la figure B-7b.

Quand la température de recuit est fixée à 1500°C, la morphologie de surface se dégrade sensiblement (figure B-7c). Les images AFM montrent une reconstruction en collines et vallées superposée à des marches ondulées. Par endroit, ces marches sont de hauteur très importante assimilable à du step bunching.

Pour une gamme de température allant de 1550 à 1600°C, des monticules circulaires de quelques μm de diamètre se forment sur toute la surface (figure B-9). Une attaque chimique dans un mélange HF-HNO₃ a permis d'éliminer tous ces monticules ce qui suggère que ce sont des gouttelettes de Si. Cette hypothèse a été confirmée par une analyse micro-Raman comme le montre la figure B-9c. En focalisant le laser sur un monticule, on obtient un seul pic situé à 521 cm⁻¹, caractéristique du Si.

Au dessus de 1600°C, on ne retrouve plus ces gouttelettes de silicium en surface (figure B-10). La structure de marches semble assez régulière et parallèle sur un scan AFM de 10x10 μm² (figure B-10a) mais un zoom sur un scan plus petit montre que le front de marche est assez dentelé (figure B-10b).

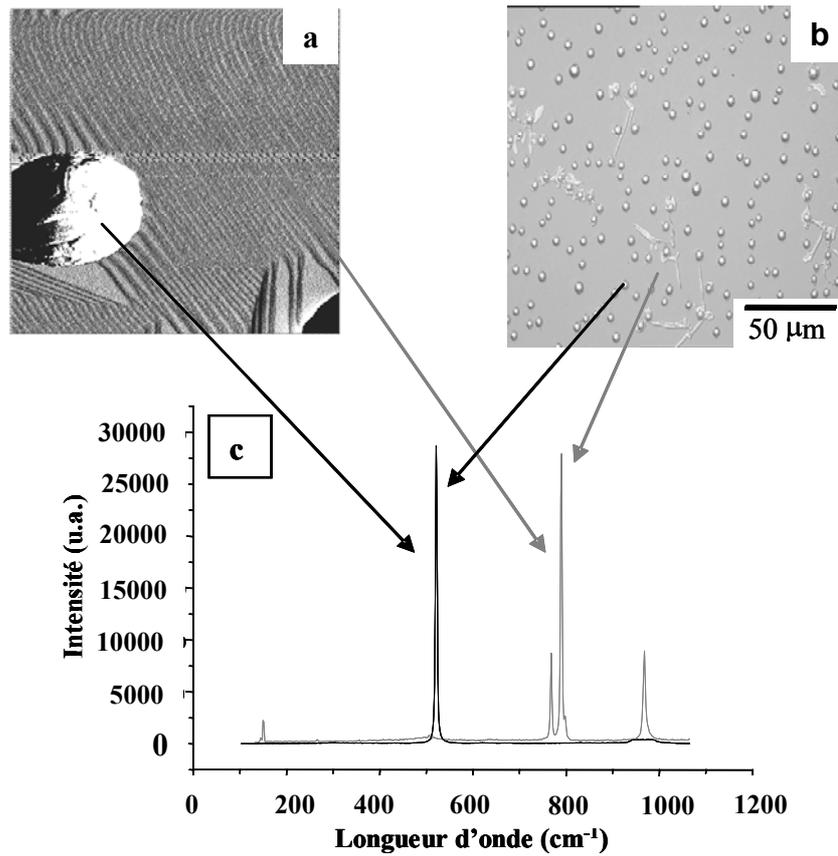


Figure B-9 : Caractérisation d'un échantillon SiC-6H recuit sous hydrogène à 1600°C pendant 10 min : a) Image AFM dérivée 10x10 μm^2 , b) microscopie optique, c) spectres micro-Raman obtenus sur et entre les monticules.

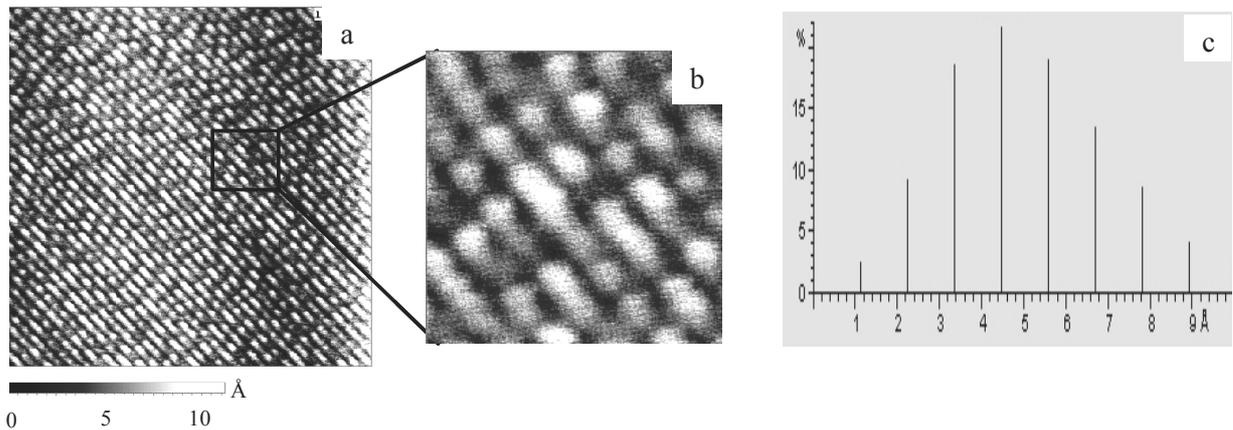


Figure B-10: a) Images AFM (10x10 μm^2) de la surface d'un échantillon recuit à 1650°C pendant 10 min. b) zoom de 2x2 μm^2 de la même image et c) distribution de la hauteur des marches (en %), statistique prise sur la figure montrée en a).

On observe des îlots plus au moins allongés et parfois des facettes triangulaires formant un angle de 60°. La répartition en hauteur de ces “marches” irrégulières est bien plus large qu’à basse température (<1550°C, figure B-10c).

La figure B-11 synthétise les rugosités obtenues en fonction de la température pour 10 minutes de recuit sous H_2 sur des substrats SiC-4H et 6H. Comme observé précédemment la tendance est très nette entre les deux polytypes : quelle que soit la température, la surface du SiC-4H est plus rugueuse que celle du SiC-6H. Pour ce dernier polytype on constate que la rugosité diminue sensiblement lorsque la température varie de 1300°C à 1450°C, bien que dans cette gamme de température les marches soient lisses, parallèles et très ordonnées. Ce point sera discuté plus loin. En revanche, dans la gamme 1450-1500°C la rugosité augmente très significativement avec la température. A très haute température (1650°C), la rugosité décroît à nouveau fortement.

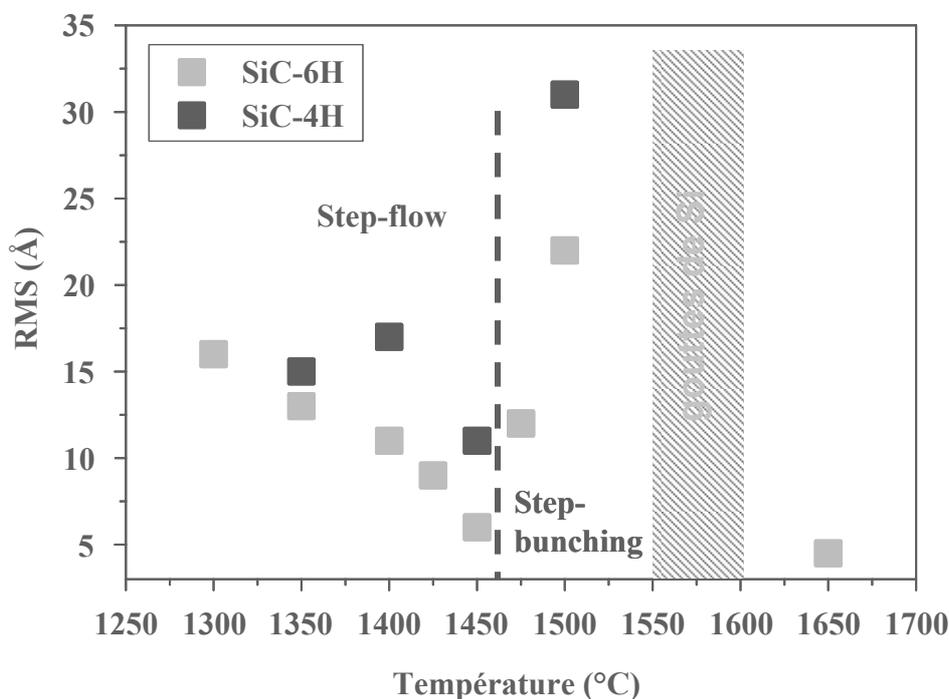


Figure B-11 : Evaluation de la rugosité en fonction de la température pour un temps de recuit de 10 minutes.

Entre les deux, la présence de gouttes de Si modifie considérablement la rugosité de surface, même après élimination chimique dans un bain acide. Ceci est montré en figure B-12 où l'on observe la formation de très grandes terrasses à l'emplacement de ces gouttelettes de Si. La reconstruction de surface du SiC diffère donc entre une interface liquide-solide et gaz-solide. Ceci a déjà été reporté dans d'autres travaux [Cha02].

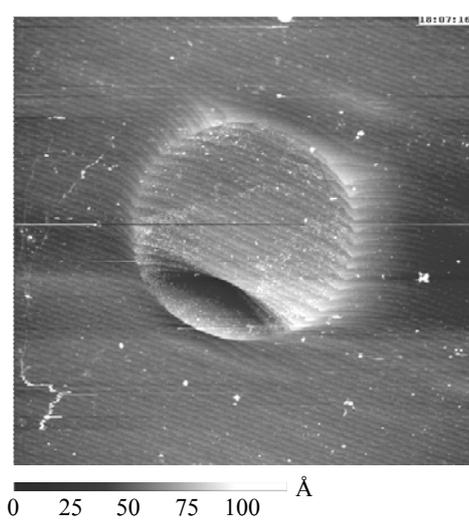


Figure B-12 : Image AFM 10x10 μm^2 après attaque chimique de la surface d'un échantillon recuit à 1600°C pendant 10 minutes. On observe des grandes terrasses à l'emplacement des gouttes de Si et des terrasses régulières à côté de la goutte.

III-2.1.3 Influence de la durée de recuit

En se basant sur les résultats du paragraphe précédent, nous avons étudié l'évolution de la morphologie de surface, et donc de la rugosité, en fonction du temps et à différentes températures. Ceci est résumé par la figure B-13. Nous n'avons pas étudié la gamme 1550-1600°C en raison de la formation des gouttes de Si à ces températures. La tendance obtenue est très nette dans les deux cas : la rugosité augmente quasi linéairement avec l'augmentation de la durée de recuit pour une température de 1450°C et avec l'augmentation de la température de recuit pour une durée de 30 minutes.

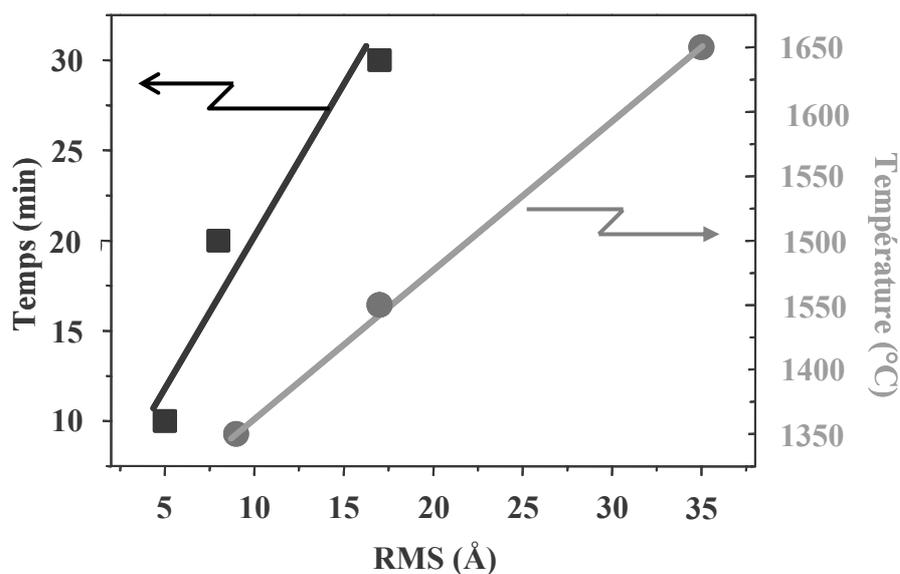


Figure B-13: Evolution de la rugosité en fonction de la durée du recuit à 1450°C (en noir) et en fonction de la température pour 30 min de recuit (en rouge).

Les morphologies correspondantes sont illustrées par la figure B-14. On remarque que, quelle que soit la température, l'augmentation du temps de recuit provoque la formation d'ondulations qui se superposent à la structure régulière en marches et terrasses. Ces ondulations sont bien sûr à l'origine de l'augmentation de la rugosité.

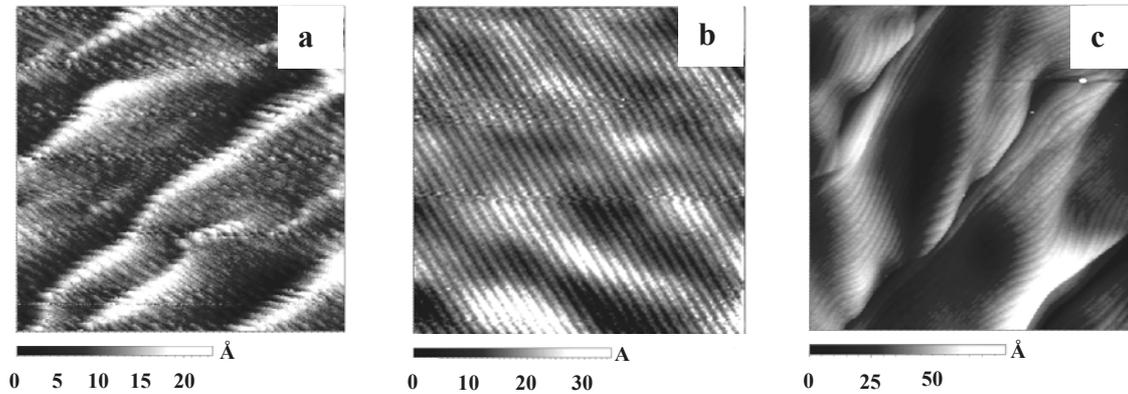


Figure B-14: Images AFM $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de la morphologie de surface d'échantillons recuits 30 min a) 1350°C , b) 1450°C et c) 1650°C .

III-2.2 Recuit sous $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$

Ajouter du propane à l'hydrogène lors du recuit a deux effets directs :

- Réduire la vitesse d'attaque de SiC [Xie00, Hal97].
- Eviter l'accumulation de Si en surface [Bur96, Pow97].

Nous nous sommes principalement focalisés sur la gamme haute température ($>1500^\circ\text{C}$), zone où le Si liquide se forme et/ou la structure des marches est moins régulière.

En fixant le débit de propane à 1 sccm (standard centimètre cube par minute) soit 250 ppm de carbone dans l'hydrogène et le temps de recuit à 10 minutes, nous avons éliminé la formation du Si liquide en surface. La morphologie obtenue à 1600°C est très lisse et formée d'un réseau très serré de marches dont la hauteur moyenne est $< 0,5 \text{ nm}$ (figure B-15a). De plus, les marches présentent de nombreuses discontinuités et sont moins régulières que sous H_2 seul.

A plus haute température (1650°C), la structure des marches devient de plus en plus discontinue (figure B-15b) et ressemble plus à des îlots allongés comme dans le cas sous H₂ seul à température identique (figure B-10).

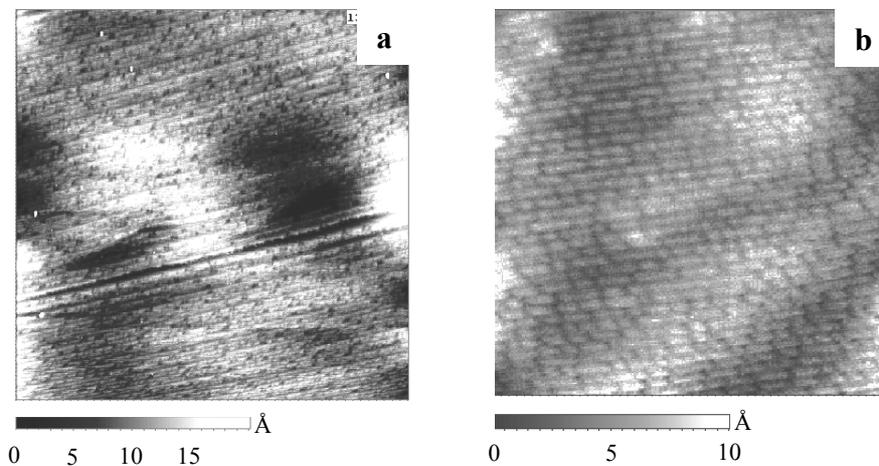


Figure B-14: Images AFM 10x10 μm² de la morphologie de surface d'échantillons recuits sous H₂ + C₃H₈ pendant 10 min a) 1600°C et b) 1650°C.

III-3 Discussion

III-3.1 Sur la formation des gouttes de Si

Nous avons vu qu'à des températures allant de 1550 à 1600°C des gouttes de Si ont été détectées en surface du germe SiC. La formation de ces gouttelettes est sans doute à attribuer due à une différence de vitesse d'attaque par H₂ entre le carbone et le silicium du SiC. En effet, à ces températures de recuit, H₂ attaque préférentiellement le C pour former des hydrocarbures et du Si élémentaire. Le taux d'évaporation du Si pour cette gamme de température n'est pas suffisant donc le Si liquide s'accumule en surface. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par E. Neyret [Ney 00] mais avec des substrats SiC-4H désorientés de 8° et par Burk et col avec des substrats SiC-4H et 6H non désorientés et sur germe Lely. Des résultats suggèrent que l'orientation du germe et son polytype n'ont pas beaucoup d'effet sur les vitesses d'attaque respectives du Si et du C [Hal 96, Owm 96]. Mentionnons enfin que les gouttes de Si ont été observées par les auteurs Burk, Neyret et Powell à des températures plus basses que nos résultats. Dans tous les cas, un suscepteur en graphite recouvert par du SiC et un réacteur à murs froids ont été utilisés. Sur le tableau B-2 est présenté un récapitulatif des conditions amenant l'apparition de gouttes de Si. Les réacteurs utilisés par les autres auteurs sont horizontaux alors que le notre est vertical. On remarque que pour les réacteurs

horizontaux la température d'apparition des gouttes de Si augmente quand la vitesse des gaz augmente. Par contre, la température d'apparition des gouttes de Si dans notre étude est plus élevée que celle obtenue dans la littérature. Cette différence est sans doute à attribuer plutôt à la géométrie du réacteur qu'à la plus grande vitesse des gaz dans notre cas. Par exemple, en géométrie verticale, le gradient thermique est plus important et la couche limite plus fine au-dessus de l'échantillon.

Tableau B-2 : Température d'apparition des gouttes de Si en fonction de la vitesse de gaz et de la géométrie du réacteur.

Auteurs	Géométrie du réacteur	Vitesse des gaz (cm/s)	Température d'apparition des gouttes de Si (°C)
[Pow97]	Horizontal	2,5	1410
[Ney00]	Horizontal	3,2	1430
[Bur96]	Horizontal	4	1450 – 1520
Notre étude	Vertical	5	1550 - 1600

Il y a plusieurs moyens pour éviter l'accumulation du Si en surface :

- L'addition de HCl dans la phase gazeuse [Kar98], afin de former des espèces SiCl_x volatiles.
- L'utilisation d'un suscepteur en graphite [Bur96] ou d'un réacteur à murs chauds [Hal96, Own96], l'atmosphère carbonée générée par la réaction d' H_2 avec le graphite limite la formation de Si élémentaire.
- La diminution de la pression dans le réacteur [Bur96], afin d'augmenter l'évaporation du silicium liquide.
- L'utilisation de hautes températures afin d'augmenter le taux d'évaporation du Si liquide.
- L'addition de propane dans la phase gazeuse [Bur96, Pow97], pour composer l'attaque préférentielle du C par H_2 .

Nous allons discuter de ce dernier point plus en détail puisque nous avons étudié l'effet de l'ajout du propane à H_2 . Le propane permet de saturer l'atmosphère en hydrocarbures et donc ralentit la réaction d'attaque du SiC par H_2 [Kar98]. Dans la littérature, de nombreuses publications traitent de l'ajout de propane pour éviter la formation de gouttes de silicium. Burk et ses collaborateurs [Bur96] qui ont travaillé dans des conditions identiques

aux nôtres (température, pression atmosphérique) ont déterminé la gamme de propane donnant les meilleurs résultats. D'après leurs travaux, le taux de carbone (sous forme propane) dans la phase gazeuse doit être compris entre 140 et 700 ppm, en dessous de 140 ppm il y a formation de gouttes de Si et au dessus de 700 ppm il y a dépôt de carbone pyrolytique. Powell et Larkin [Pow97] préconisent l'ajout de 100 ppm de carbone à l'hydrogène à 1575°C pour éviter la formation des gouttelettes de silicium. Dans notre étude l'addition de 83,3 ppm de propane (250 ppm de carbone) dans la phase gazeuse à 1550 et 1600°C est suffisante pour éliminer la formation des gouttes en surface. Ces conditions sont au final assez proches de celles utilisées dans les autres travaux.

III-3.2 Sur la reconstruction de la surface

Les analyses AFM ont montré que la reconstruction de la surface, en termes d'homogénéité, régularité, et rugosité, dépend fortement de la température et de la durée de recuit. D'après les morphologies des surfaces analysées, on remarque que ces trois critères varient dans le même sens. Ceci est illustré en figures B-7 et B-11 pour une durée de recuit de 10 minutes sous H₂. D'après ces deux figures, on observe que la rugosité diminue et que la reconstruction des marches s'améliore pour une augmentation de la température de 1300 à 1450°C, où la reconstruction des marches est la meilleure. En revanche, la morphologie se dégrade (donc la rugosité augmente) quand la température atteint 1500°C.

Pour expliquer cette tendance, il est important d'identifier les phénomènes qui rentrent en jeu lors de l'attaque du SiC. i) la vitesse d'attaque par l'hydrogène et ii) les énergies de surface. Premièrement, la vitesse d'attaque de l'hydrogène est très faible à basse température vis-à-vis du SiC [Chu65, Har69], cette vitesse d'attaque augmente quasi linéairement en fonction de la température [Xie00]. A titre d'exemple, à 1400°C la vitesse d'attaque est de 0,18 µm/heure et 1,3 µm/heure à 1500°C. Des calculs thermodynamiques montrent que pour une température de 1500°C les espèces volatiles sont principalement CH₄, C₂H₂ et Si, les espèces carbonées et siliciées étant équivalentes en concentration [Tai81, Kon96]. Deuxièmement, le système se réorganise toujours pour minimiser l'énergie de surface, que ce soit lors d'une attaque ou d'une croissance (processus d'équilibre de surface). Heine et col ont montré que les énergies de surface sont différentes d'une bicouche à une autre dans le cas de SiC [Hei91]. Cependant les valeurs exactes de ces énergies de surface et leur évolution avec des paramètres clefs, que sont la température ou l'atmosphère gazeuse, ne sont pas bien

répertoriées. Par conséquent, il apparaît difficile de modéliser les résultats obtenus ici. On remarquera simplement que ce sont des conditions d'attaque modérée (en température et en durée) de la surface du SiC qui donnent les meilleurs résultats.

Au dessus de 1600°C et pour une durée de 10 minutes, les gouttes de Si ne se forment pas en surface. Cela signifie qu'à haute température, la quantité d'espèces siliciées créées (Si_{gaz} , Si_xH_y et Si_2C notamment) égalise la quantité d'espèces carbonées (C_xH_y) et empêche ainsi l'accumulation de Si en surface. On peut donc conclure que, tout comme les basses températures, l'augmentation de la température de recuit sous H_2 permet d'éviter la formation de gouttes de silicium. On peut cependant voir que, contrairement aux échantillons recuits à plus basse température, la structure en marches et terrasses est plus irrégulière à 1600°C. Le développement de triangles facettés au niveau des marches a déjà été observé par Ramachandran et ses collaborateurs [Ram 97] dans une gamme de température similaire. Ce chercheur définit deux gammes de conditions : attaque rapide ou "fast-etch" et attaque lente ou "slow-etch". La différence entre ces deux nomenclatures correspond à une différence de hauteur des marches (nombre de bicouches). Pour l'attaque rapide, cette hauteur est supérieure à la moitié de la maille élémentaire selon l'axe c (soit > 3 bicouches pour le SiC-6H). Le régime d'attaque lente correspond à un nombre de bicouches < 3 . Pour le SiC-6H nos mesures donnent des hauteurs de marche $< 0,5$ nm, c'est-à-dire < 2 bicouches, ce qui nous place dans le régime "slow-etch". Soulignons toutefois que la terminologie d'attaque "lente" ou "rapide" utilisée par Ramachandran ne s'accorde pas avec celle utilisée dans ce mémoire car l'attaque dite lente qualifierait plus justement nos expériences à basse température ($\leq 1450^\circ\text{C}$).

Concernant les échantillons donnant lieu à des gouttes de Si, nous avons attaqué chimiquement le Si afin de mieux observer la morphologie du germe. On remarque alors que les gouttes ont laissé des empreintes en surface. Dans ces empreintes, les marches sont plus larges et plus hautes qu'autour des empreintes (la hauteur des marches est de 0,8 nm dans les empreintes par contre, elle est de l'ordre de 0,4 nm autour des empreintes). Une telle surface, issue d'un step-bunching prononcé, est typique d'une interface liquide-solide. Lorsqu'une phase liquide est en contact avec le germe de SiC, il se produit une réorganisation de la surface par dissolution-recristallisation tendant à diminuer l'énergie libre du système. Une telle reconstruction peut être presque instantanée car dans certains cas la vitesse de transport atomique à l'interface (diffusion de surface) est extrêmement rapide [Tom00]. Chatain et ses

collaborateurs ont montré dans l'étude du mouillage par la technique de la goutte posée, que si l'équilibre vectoriel des trois énergies d'interface sur la ligne triple n'est pas atteint, et si la diffusion des espèces est suffisamment rapide dans le liquide, la réponse du substrat est de changer de forme [Cha00]. Entre ces empreintes de gouttes, la surface présente des marches régulières et homogènes qui correspondent à des morphologies à basse température. Il est raisonnable de penser qu'entre les gouttes, la reconstruction de surface s'effectue via une interaction Vapeur-Solide.

III-4 Conclusion

La préparation de surface des substrats SiC-6H (0001) a été étudiée dans l'optique de la croissance hétéroépitaxiale du SiC-3C sur une telle surface. L'un des objectifs était d'obtenir des marches de hauteur égale à un multiple de la maille du substrat selon l'axe c afin de limiter la formation de macles au niveau des marches.

Expérimentalement, nous n'avons jamais observé de surface ayant des marches régulières d'une hauteur voulue (multiple de 1,5 nm et 1 nm pour les polytypes SiC-6H et 4H respectivement). Par contre les meilleures surfaces en terme de régularité des marches et de faible rugosité ont été obtenues à 1450°C sous H₂ pendant 10 minutes.

Toujours sous hydrogène, pour un temps plus long (30 min) et/ou une température plus élevée, la morphologie de surface n'est ni régulière ni lisse donc inadéquate pour la croissance hétéroépitaxiale du SiC-3C. L'apparition de gouttes de silicium à 1550°C et 1600°C peut être évitée par l'ajout de propane mais cela ne résout pas le problème de la hauteur des marches ni même de leur régularité.

Bien que les résultats de recuit ne soient pas ceux escomptés, nous avons tenté d'évaluer l'effet que peut avoir le recuit du substrat α -SiC (0001) sur la nucléation et la croissance du SiC-3C par CVD.

IV- Croissance de SiC-3C sur SiC-6H par EPV

Si l'objectif de former en surface des marches de hauteur adéquate n'est pas tout à fait atteint, certaines conditions de recuit donnent lieu à des surfaces très lisses et régulières, propices pour une croissance cristalline reproductible. Dans cette partie, nous nous intéresserons au dépôt du SiC-3C lui-même. Après un bref rappel des conditions expérimentales, nous étudierons l'effet du rapport C/Si en phase gazeuse et de la température sur la qualité de la couche obtenue.

IV-1 Procédure expérimentale

Sauf indication contraire, tous les substrats de SiC-6H ont subi un recuit de 10 min à 1450°C avant la croissance épitaxiale. Celle-ci commence lorsque l'on introduit le silane et le propane simultanément dans le réacteur. Les temps de croissance sont de 1h (sauf mention spéciale). Un paramètre important de la croissance de SiC par EPV est le rapport C/Si dans la phase gazeuse. Il est calculé de la manière suivante :

$$C/Si = 3 \times D(C_3H_8) / D(SiH_4) \quad \text{Eq : B-2}$$

Avec $D(X)$ le débit de l'espèce gazeuse X.

En EPV la vitesse de croissance est toujours dépendante de l'espèce minoritaire dans la phase gazeuse (à volatilité identique). Souvent, la volatilité des éléments composant le matériau à déposer est très différente et nécessite d'introduire un excès de l'un par rapport à l'autre ou aux autres. Par exemple, dans le cas des semi-conducteurs III-V, il n'est pas rare d'utiliser des rapports éléments V / éléments III > 20 [Auv01], voire > 1000 pour les nitrures [Che01]. Dans le cas du SiC, l'élément le plus volatil est le carbone qui forme aisément des espèces gazeuses C_xH_y en présence du gaz vecteur H_2 . Il est donc nécessaire d'introduire un rapport $C/Si > 1$ pour compenser ces réactions. Les valeurs des rapports C/Si reportées dans la littérature varient de 2 à 10 [Kar93, Mat97] pour des réacteurs à murs froids et de 0,5 à 2 [Ell02] pour des réacteurs à murs chauds. Dans ce dernier cas, les parois chaudes en graphite (ou graphite recouvert de SiC) sont une source interne d'espèces gazeuses carbonées sous l'effet d'attaque de l'hydrogène.

Les études précédentes réalisées dans notre réacteur ont montré que pour un rapport $C/Si > 2$, la vitesse de croissance dépend essentiellement du débit de Silane [Sar03]. Quand celui-ci est fixé à 1 sccm, la vitesse de dépôt est de l'ordre de $3 \mu\text{m/h}$. Pour un rapport $C/Si < 2$ la vitesse de croissance devient dépendante du débit de propane car le carbone devient alors l'espèce minoritaire.

IV-2 Résultats obtenus

La figure B-15 montre deux couches de SiC-3C obtenues sur des germes ayant subi ou pas un recuit pré-croissance. On distingue assez facilement les macles qui forment un réseau aléatoire de lignes en surface. La microscopie optique semble donc parfaitement adaptée pour estimer la densité de macles dans les couches et donc pour évaluer la qualité des couches : nous reviendrons plus loin sur l'origine de cette observation aisée des macles.

Nous utiliserons le terme "domaine" pour identifier les zones, délimitées par les macles, qui présentent la même orientation du cristalline. Plus les domaines seront grands, plus la densité de macles diminuera. On cherche donc à obtenir des domaines les plus grands possible. Sur la figure B-15, ceux-ci varient de quelques μm^2 à une dizaine de μm^2 . On remarque que la densité moyenne de macles ne semble pas être affectée par le recuit pré-croissance sous H_2 . Nous discuterons plus loin de ce résultat, après avoir étudié plus en détail l'effet des paramètres de croissance (température, rapport C/Si) sur la taille des domaines. Par souci de reproductibilité, toutes les croissances ont été réalisées après recuit des germes sous H_2 à 1450°C pendant 10 min.

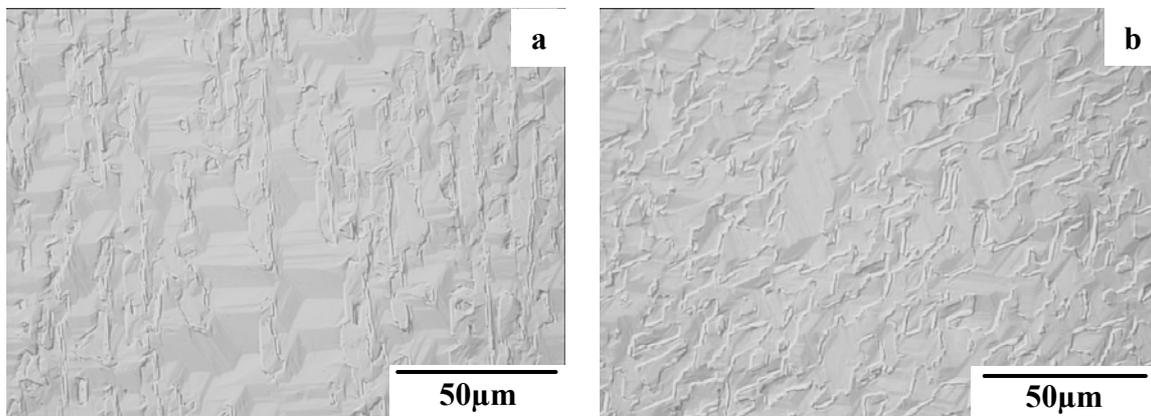


Figure B-15: Morphologie de surface, observée par microscopie optique, de couches de SiC-3C sur SiC-6H, déposées à 1450°C et pour un rapport $C/Si = 3$, a) sans recuit du germe, b) avec recuit du germe sous H_2 pendant 10 min à la même température.

IV-2.1 Influence du rapport C/Si

Nous avons tout d'abord fixé la température à 1450°C et le débit de silane à 1 sccm et nous avons fait varier le rapport C/Si de 1 à 10. Lorsque le rapport C/Si est égal à 1, il y a formation de monticules sombres et circulaires sur toute la surface du substrat (figure B-16a). Comme dans le cas des recuits, ces monticules sont des gouttes du silicium (confirmé par analyse micro-Raman et par attaque chimique). Donc pour cette valeur de rapport C/Si, nous sommes dans des conditions gazeuses “dites” riches en silicium”. Cet élément s'accumule en surface lors de la croissance pour former un réseau de gouttelettes dont les diamètres varient de quelques μm à quelques dizaines de microns. Leur densité à la surface est de 2.10^7 cm^{-2} . Après attaque chimique pour enlever l'excès de Si, on remarque que les gouttelettes ont laissé des empreintes circulaires (figure B-16b). Probablement, ces empreintes proviennent à la fois d'une différence de reconstruction de surface à l'interface liquide-solide ou d'une différence vitesse de croissance entre, et sous, les gouttes [Cha02]. Même après élimination des gouttelettes, la morphologie de surface ne montre pas de manière évidente des macles.

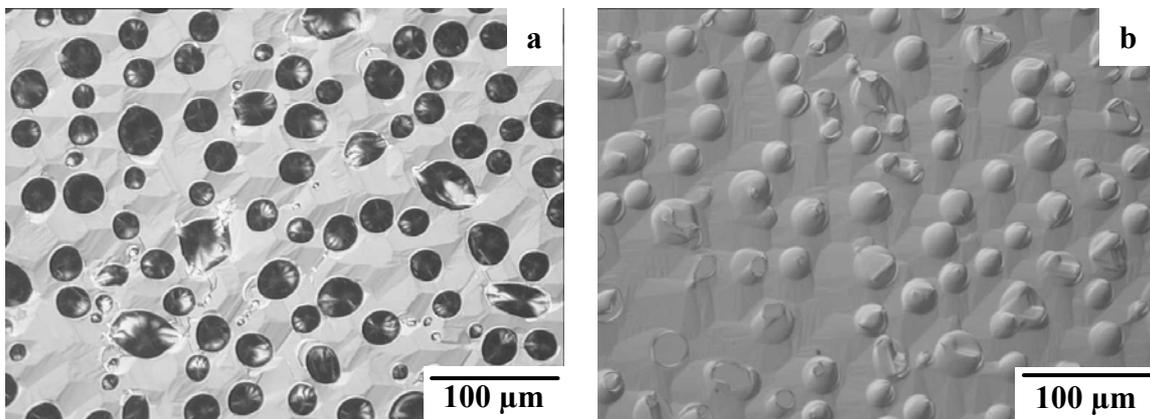


Figure B-16: Morphologie d'une couche de SiC épitaxiée à 1450°C avec un rapport C/Si = 1, a) brut de croissance, b) après attaque chimique.

Quand le rapport C/Si est compris entre 2 et 10, les gouttelettes de Si disparaissent (figure B-17). On observe à nouveau des lignes aléatoires typiques de la présence de macles, donc du polytype SiC-3C. Cela a été confirmé par l'analyse micro-Raman (figure B-18).

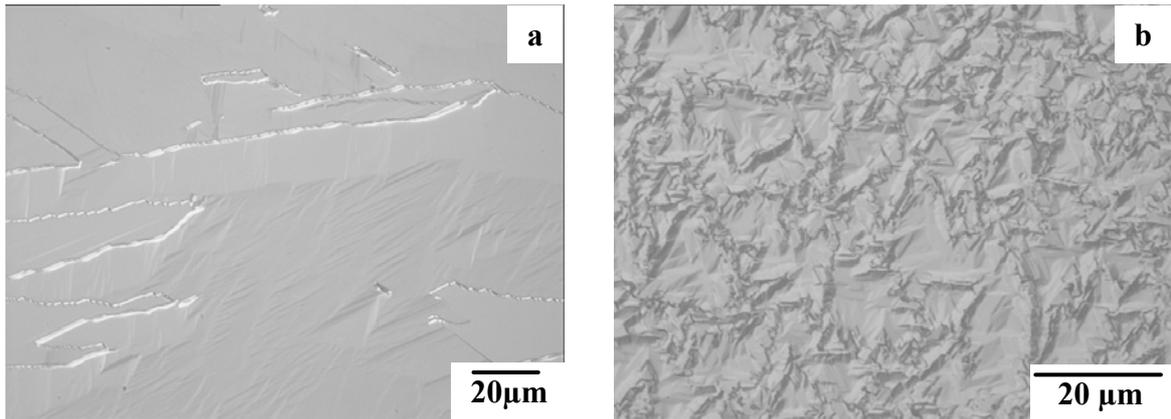


Figure B-17: Morphologie de surface de couches de SiC-3C épitaxiées à 1450°C, a) pour un rapport C/Si = 2, b) pour un rapport C/Si = 10.

Les spectres obtenus sur les couches élaborées avec un rapport C/Si > 2 présentent un pic TO à 796 cm⁻¹ intense, signe du polytype SiC-3C. Pour un C/Si = 1, le spectre Raman reste identique à celui du substrat. Cela signifie que nous avons réalisé l'homoépitaxie en dupliquant le polytype du substrat, bien que l'on soit à basse température et sur substrat non désorienté. Ce résultat peut être utile car de nombreux laboratoires travaillent sur l'homoépitaxie des polytypes hexagonaux sur substrat non désorienté [Nak03, Hal04].

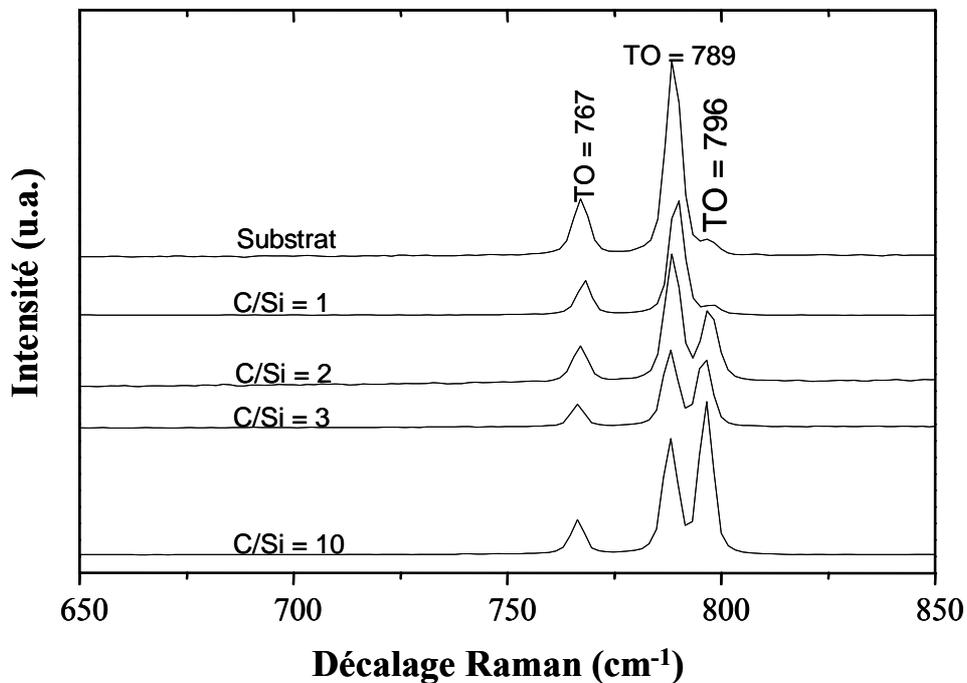


Figure B-18: Spectres micro-Raman du substrat SiC-6H et des couches épitaxiées avec différents rapports C/Si.

Bien que toutes les couches obtenues avec un rapport $C/Si \geq 2$ soient cubiques, les morphologies de surfaces dépendent significativement de ce paramètre. Ainsi, on peut remarquer que la taille des domaines est plus importante pour un rapport C/Si de 2 que pour des rapports C/Si de 3 ou 10, ce qui est un résultat prometteur ou encourageant (figure B-19). Avec un rapport C/Si de 2 ou 3, le creux formé le long des macles est étroit et fin, alors que pour un rapport C/Si de 10 le creux est plus accidenté et boursoufflé sur ses contours. On notera cependant dans les deux cas l'apparition de formes triangulaires à l'intérieur des domaines.

Nous avons calculé la densité de macles en fonction du rapport C/Si par un simple comptage selon une ligne tracée diagonalement sur les photographies obtenues par microscopies optiques. Le résultat est illustré en figure B-19, où l'on observe que la densité de macles est constante pour des rapports C/Si allant de 3 à 10 et diminue pour des rapports < 3 .

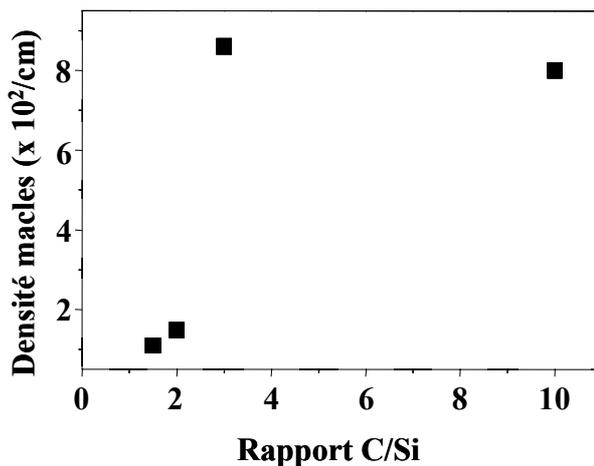


Figure B-19: Evolution de la densité de macles en fonction du rapport C/Si pour 1 heure de croissance à $1450^\circ C$.

IV-2.2 Influence de la durée de croissance

D'après la littérature, les macles semblent se propager perpendiculairement par rapport au plan de croissance. Pour vérifier ce point, nous avons épitaxié une épaisseur supplémentaire de couches sur l'échantillon présenté en figure B-17a en conservant les mêmes conditions de température et de rapport C/Si . La comparaison des morphologies de surface ne montre pas d'évolution notable de la dimension moyenne des domaines (figure B-20). La seule différence provient de la morphologie plus marquée quand la couche est très épaisse, notamment par le creusement plus prononcé au niveau des macles. En conclusion, il

n'y a pas d'élargissement des domaines avec l'épaisseur, ce qui confirme que la propagation des macles est bien perpendiculaire au plan de croissance.

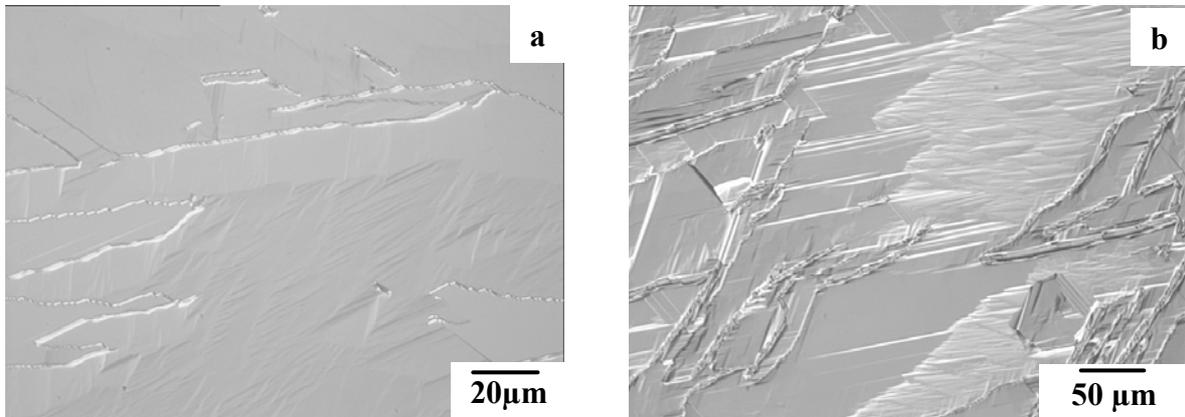


Figure B-20 : Morphologie de surface de couches de SiC-3C épitaxiées à 1450°C pour un rapport C/Si = 2, a) 1 heure et b) 4 heures

IV-2.3 Influence de la température de croissance

D'après la figure B-21, on peut remarquer que la densité de macles diminue en fonction de la température pour un rapport C/Si égal à 3.

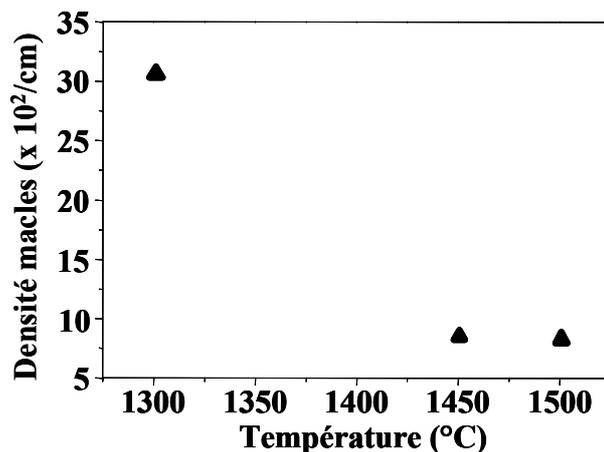


Figure B-21 : Evolution de la densité de macles en fonction de la température pour un rapport C/Si de 3.

Il semble donc intéressant d'augmenter la température de croissance au-delà de 1500°C. L'objectif est de modifier significativement, les mécanismes de croissance par rapport aux résultats précédents en espérant que cela puisse avoir un effet positif sur la nucléation et la croissance du SiC-3C. On peut espérer soit agrandir la dimension des

domaines lors de la nucléation, soit élargir ces domaines initiaux par croissance latérale. Nous avons choisi de travailler à très haute température (1700°C) afin d'observer éventuellement un effet notable sur le mode de croissance.

Nous avons conservé le recuit sous H₂ à 1450°C et ajouté du propane dans le réacteur lors de la transition jusqu'à 1700°C de manière à ne pas modifier sensiblement la surface avant dépôt. Le flux de propane utilisé était identique à celui de la croissance épitaxiale, pour une durée de montée en température de 30 s. Après 1 heure de dépôt, les caractérisations par microscopie optique et par Raman nous indiquent qu'à cette température il y a absence du polytype SiC-3C. Encore une fois, nous avons réalisé l'homoépitaxie mais cette fois pour un rapport C/Si = 3.

Pour être sûr que la nucléation initiale soit opérante avec le polytype SiC-3C, nous avons effectué le dépôt en 2 étapes : un premier dépôt de 5 min à 1450°C avec un rapport C/Si de 3 (~ 250 nm de SiC-3C) puis poursuite de l'épitaxie à 1700°C avec le même rapport C/Si. Le débit de silane a été enlevé du réacteur pendant la transition en température. La morphologie résultante est montrée en figure B-22. On observe une légère augmentation de la dimension moyenne des domaines par rapport à la figure B-15b. Ce résultat est encourageant mais reste encore insuffisant.

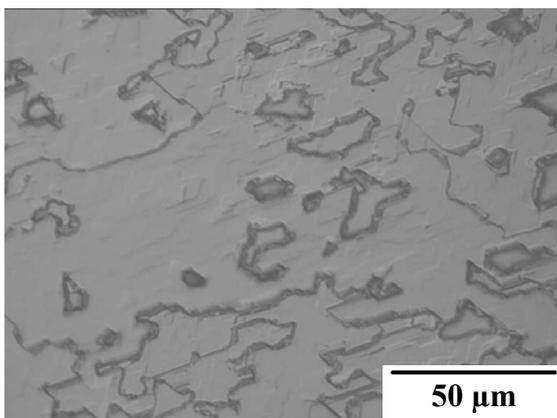


Figure B-22 : Microphotographie optique d'une couche épitaxiée avec un rapport C/Si = 3 à deux températures de croissance : nucléation à 1450°C pendant 5 min et poursuite de l'épitaxie pendant 55 min à 1700°C.

IV-3 Discussion

IV-3.1 Sur l'obtention de couches homoépitaxiales

Nous avons vu que pour reproduire le polytype du substrat, la nucléation doit s'opérer sur les bords de marches. Sur des surfaces (0001) non désorientées présentant des terrasses assez larges, il faut une longueur de diffusion de surface des atomes assez importante pour qu'ils puissent s'incorporer en bord de marches. Nous avons justement observer la répliation du polytype du substrat dans des conditions de forte mobilité de surface : à faible rapport C/Si ou à très haute température de croissance. En augmentant la température de croissance on donne plus d'énergie aux atomes pour diffuser en surface. D'après nos résultats, 1700°C est une température suffisante pour que les adatoms puissent s'incorporer en bord des marches sur un germe non désorienté.

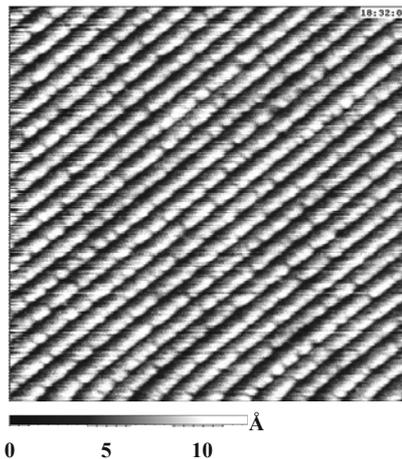


Figure B-23 : Image AFM 5x5 μm^2 de la morphologie de surface de la couche élaborée en CVD à 1700°C pour un rapport C/Si = 3.

La figure B-23 montre la morphologie de surface d'une telle couche homoépitaxiale élaborée à 1700°C pour un rapport C/Si de 3. La hauteur des marches est égale à la mi-hauteur de la maille du SiC-6H et les terrasses sont équidistantes. Cela signifie que la croissance a eu lieu par le mécanisme step-flow.

S'il est aisé de comprendre l'effet de la température sur la mobilité des atomes de surface, l'effet du rapport C/Si est moins évident. En fait, diminuer le rapport C/Si c'est diminuer l'excès en carbone dans la phase gazeuse et donc la sursaturation en réactifs. De plus, dans des conditions où des gouttelettes de Si se forment, la présence d'une forte

concentration d'un élément à l'état liquide en surface doit accentuer notablement cette mobilité. Enfin, la présence de cet excès en Si prouve que nous sommes en régime limité par l'apport de C et donc que la vitesse de croissance est plus faible que pour des rapports $C/Si \geq 2$ (à débit de Si constant). Tous ces éléments vont dans le sens de l'augmentation de la longueur de diffusion des atomes de surface à faible rapport C/Si . Les quelques études sur la croissance homoépitaxiale à basse température ($1500 \leq T \leq 1600^\circ\text{C}$) préconisent également de diminuer ce rapport C/Si , sans pour autant former des gouttelettes de Si [Nak03, Hal04]. Des conditions expérimentales rapportées dans ces travaux, il ressort que l'obtention de couches homépitaxiales dépend essentiellement du couple ($T, C/Si$). Il faut diminuer le second quand on diminue le premier. Les conditions opératoires dépendent fortement des types de réacteurs utilisés (murs chauds ou froids) car l'apport en C des parois du réacteur à murs chauds affecte sensiblement le rapport C/Si effectif en surface de germe.

IV-3.2 Sur l'origine des macles

D'après la littérature, pour réduire, ou même pour éliminer les macles, il est important d'avoir des germes présentant des marches de hauteur d'une maille de SiC-6H (équivalant 1,5 nm). Ceci peut donner des terrasses avec la même séquence d'empilement (figure B-24a). Idéalement, ce mécanisme doit donner une surface SiC-3C monodomaine sur tout l'échantillon, ceci n'a jamais été montré expérimentalement. Tyc a montré qu'une surface de SiC-6H peut avoir de grandes régions très ordonnées avec des hauteurs de marches équivalent à la hauteur d'une maille [Tyc94]. Mais à la limite entre ces régions, il y a un décalage de ces marches de telle sorte que la séquence d'empilement est différente. Cette rupture locale de la périodicité pourrait expliquer notre tendance sur l'origine des macles si la hauteur de marches était égale à la hauteur d'une maille. Mais ce n'est pas le cas dans notre étude, où la hauteur des marches est égale à la mi-hauteur d'une maille ($\sim 0,7$ nm). De plus nous n'avons pas vu de rupture de la périodicité à longue distance sur des grands scans ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$). Dans notre cas, il existe une alternance de rotation de 60° de la séquence d'empilement entre les marches (figure B-24b).

Rappelons également que les images montrées en figures B-15 suggèrent que la reconstruction de surface du substrat n'a que peu d'influence sur la densité des macles

puisque le germe n'ayant pas subi de recuit pré-croissance présente la même dimension moyenne des domaines.

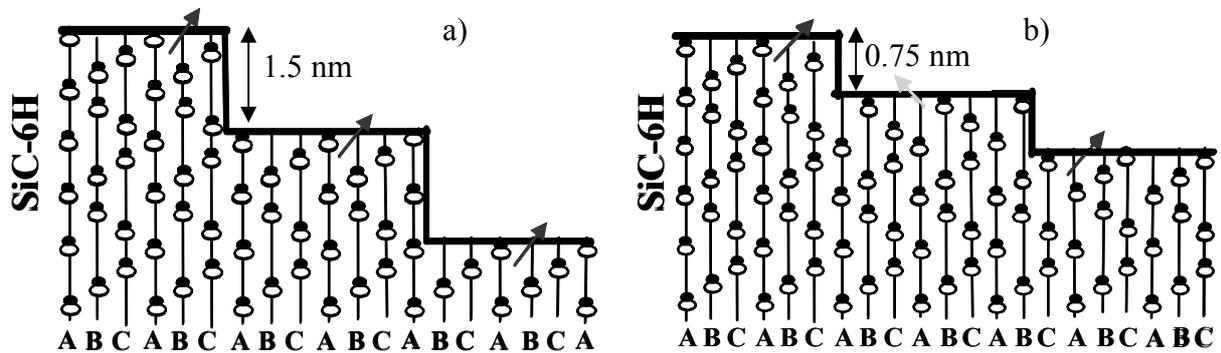


Figure B-24 : Représentation de substrat SiC-6H dans le plan (11-20) et selon l'axe vertical (0001) pour une hauteur de marches égale, a) une hauteur d'une maille et b) à la mi-hauteur d'une maille.

Il faut cependant vérifier que la reconstruction de surface régulière, obtenue après recuit de 10 minutes à 1450°C, n'apparaît pas pendant la seule montée en température. L'image AFM obtenue après une simple montée en température à 1450°C puis un refroidissement du germe SiC-6H montre une morphologie très lisse où la structure en marches et terrasses commence à peine à apparaître (figure B-25). La hauteur des marches que l'on distingue est inférieure à 7 Å. En conséquence, la reconstruction de la surface du germe avant croissance des deux couches montrées en figure B-15 est bien différente.

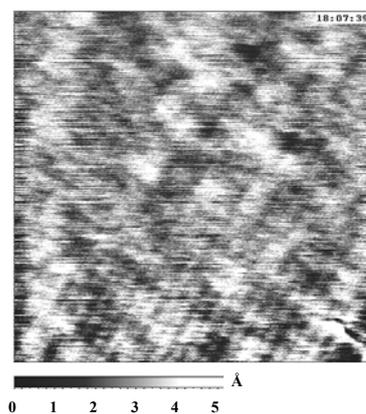


Figure B-25: Images de la morphologie des surfaces 5x5 μm² par AFM après la montée en température jusqu'à 1450°C sous hydrogène.

Si on ajoute à cela l'absence de direction privilégiée des macles (par exemple le long des bords de marches) ou encore la grande différence de dimension entre les domaines et les largeurs des terrasses, force est de constater que les macles n'ont sûrement pas pour simple

origine le décalage d'empilement le long de l'axe c induit par des marches de hauteur inadéquate. L'autre possibilité évoquée en paragraphe III-1 pour expliquer la formation des macles, c'est-à-dire la rotation de 60° des îlots de nucléation sur une même terrasse, semble donc la plus probable.

IV-3.3 Sur la nucléation et la croissance du SiC-3C

A 1450°C, le SiC-3C se forme d'une manière stable sur tout l'échantillon pour un rapport C/Si ≥ 2 . La diminution du rapport C/Si à 2, a permis d'augmenter sensiblement la dimension moyenne des domaines. Ceci peut être dû à un changement de la densité de nucléation initial et/ou au faible rapport C/Si qui favorise la croissance latérale. Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus par Xie et col. [Xie01], on remarque qu'ils ont travaillé dans des conditions de faible sursaturation (faible concentration en SiH₄) alors que nous avons travaillé dans des conditions de plus forte sursaturation. Mais la tendance générale est la même dans les deux cas une forte croissance latérale est exigée pour élargir les domaines.

D'après cette tendance et afin d'agrandir la taille des domaines (les uns au dépend des autres), c'est-à-dire diminuer la densité de macles, nous avons essayé de nous placer dans des conditions de forte croissance latérale (1700°C) après une croissance de SiC-3C à basse température pour un même rapport C/Si (figure B-22). On observe une augmentation des dimensions moyennes des domaines par rapport à celles obtenues à 1450°C (figure B-15) mais ceux-ci restent plus petits qu'avec un rapport C/Si de 2. De plus, on observe que la frontière entre les deux domaines est sombre et plus flagrante que sur des couches obtenues à 1450°C. Nous reviendrons plus loin sur l'interprétation de ce phénomène.

Pour être sûrs que la forte croissance latérale a un effet sur l'augmentation des dimensions moyennes des domaines, nous avons effectué une croissance dans les conditions présentées en figure B-22 mais avec un rapport C/Si = 1 et 6 heures de dépôt à 1700°C. A une telle température, il n'y a pas de formation des gouttes de Si en surface de germe en raison de la désorption importante de cet élément. La morphologie résultante est montrée en figure B-

26. On observe une légère augmentation de la taille des domaines, par exemple la densité des macles est diminuée de $2.1 \times 10^2/cm$ pour une heure de croissance et $C/Si = 3$ à $0,9 \times 10^2/cm$ pour 6 heures et $C/Si = 1$. On notera que les creux apparaissant au-dessus des macles sont plus profonds, l'augmentation de l'épaisseur devant accentuer l'écart d'altitude avec la surface de la couche.

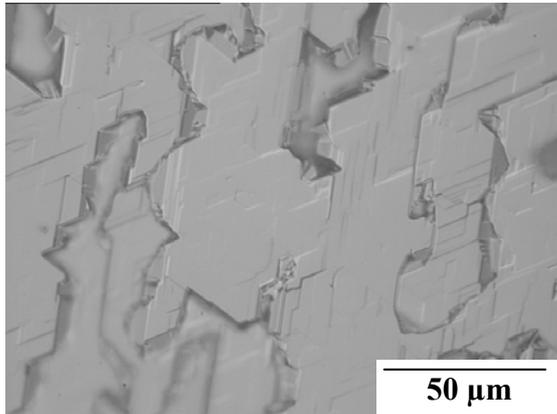


Figure B-26 : Image de microscopie optique d'une couche épitaxiée à deux températures de croissance : nucléation à 1450°C pendant 5 min avec un rapport C/Si = 3 et continuation de l'épitaxie pendant 6h à 1700°C avec un rapport C/Si = 1.

De plus, on observe que les domaines d'une taille moyenne $< 25 \mu m$ ont disparu. En fait, ces petits domaines sont à plus basse altitude que les plus grands domaines. Une coupe transversale sur l'échantillon (figure B-27b), montre que ces petits domaines ont été recouverts par l'autre domaine après environ $2 \mu m$ d'épaisseur. La cause de ce phénomène est probablement une forte croissance latérale et/ou une différence de vitesse de croissance d'un domaine par rapport à l'autre.

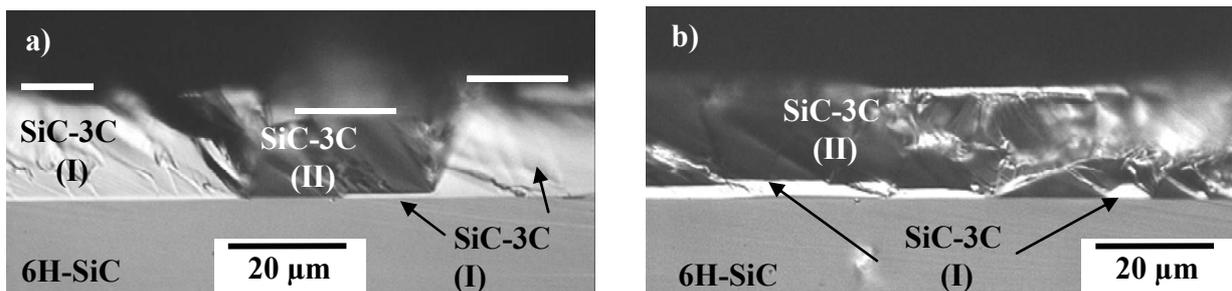


Figure B-27 : Photographie par microscopie optique en coupe transversale de l'échantillon montré en figure B-26. Dans cette géométrie, on obtient un contraste entre les deux orientations du SiC-3C en jouant sur la polarisation du faisceau incident ; a) Frontières entre les deux domaines, et b) zone mono-domaine en surface montrant un recouvrement de l'autre orientation dans les premiers microns.

La figure B-27 confirme la différence de vitesse de croissance qu'il peut exister d'un domaine à l'autre, comme déjà observé en vue plane sur la figure B-26. Cette vitesse de

croissance chute considérablement à l'interface entre ces domaines, c'est-à-dire au niveau des macles. Ceci donne lieu aux contours sombres délimitant chaque domaine (figure B-26 et B-22). On remarque, en figure B-27a, que la surface au niveau des macles forme un V. Le même phénomène a été observé par Chien et ses collaborateurs [Chi94] par microscopie électronique à transmission sur des couches de SiC-3C sur SiC-6H élaborées par EPV. Cette baisse de la vitesse de croissance au voisinage des macles pourrait être due au champ de contrainte créé par ce défaut et l'entourant. Ceci aurait pour effet de réduire localement la probabilité d'incorporation des atomes de Si et de C.

IV-4 Caractérisation

Nous allons présenter ici diverses caractérisations des couches de SiC-3C élaborées par EPV afin de mieux estimer leurs qualités structurale et optique ainsi que leur pureté

IV-4.1 Photoluminescence à basse température (LTPL)

Nous avons réalisé les caractérisations par Photoluminescence sur un appareillage du laboratoire de physique de la matière (LPM) Insa-Lyon. Cette technique nous donne des informations sur la qualité du cristal ainsi que sur la présence d'impuretés dans les couches. La figure B-28 montre le spectre obtenu à 10 K sur l'échantillon montré en figure B-26. Une raie de 244 nm d'un laser d'argon doublé avec une puissance de 5 W.cm^{-2} a été utilisée pour caractériser nos échantillons. Le polytype SiC-6H du substrat devrait présenter une signature au dessous de 500 nm, ce qui n'est pas le cas ici. Le signal provient donc uniquement de la couche en raison de sa forte épaisseur ($\sim 20 \mu\text{m}$).

On observe une bande intense donneur-accepteur dans la gamme basse énergie attribuable à la paire Al-N. A haute énergie, le spectre présente des pics correspondants aux recombinaisons d'excitons liés à l'azote (N-Bound Excitons, N-BE) dans le SiC-3C [Fre86]. La présence de ces pics N-BE témoigne d'une bonne qualité cristalline de la couche SiC-3C malgré les nombreuses macles. La couche contient l'impureté donneuse azote, élément très difficile à éliminer car pouvant provenir du propane (qui en contient quelques dizaines de ppm) ou de la mise à l'air du suscepteur. Des rapports $C/Si > 3$ sont nécessaires pour réduire le taux d'azote incorporé [Lar97]. L'origine de l'impureté Al est plus difficile à cerner. Cet

élément, présent à l'état de traces dans le graphite du suscepteur peut être relargué à haute température et s'incorporer dans les couches [Sar03].

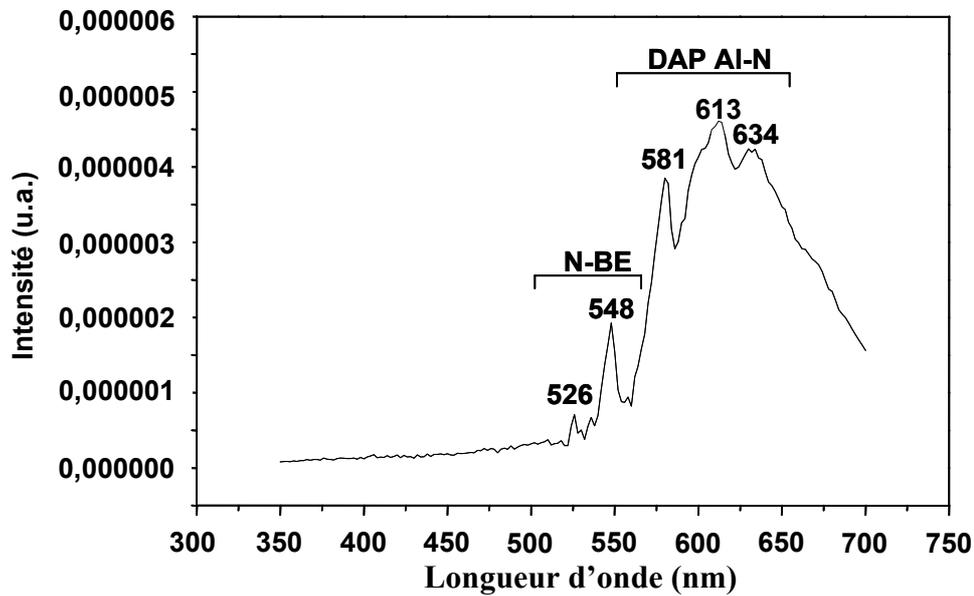


Figure B-28: Spectre de LTPL obtenu à 10 K de la couche présentée en figures B-26 et B-27.

IV-4.2 Micro-Raman

Le spectromètre micro-Raman utilisé pour cette étude fait partie du centre commun de microscopie optique (CECOMO) de l'UCBL. Cette technique, facile à mettre en œuvre, a été utilisée en routine sur toutes les couches épitaxiales. La figure B-29 montre le spectre obtenu sur la même couche caractérisée précédemment par LTPL.

Les modes TO (767 et 789 cm^{-1}) caractéristiques du substrat sont de faible intensité car la couche est très épaisse. La raie TO située à 796 cm^{-1} et caractéristique du 3C est très intense et fine. La largeur à mi-hauteur (LMH) est de $3,89\text{ cm}^{-1}$ à comparer à $3,16\text{ cm}^{-1}$ pour un germe commercial SiC-6H. Ceci signifie que malgré la densité de macles la qualité de la couche est proche que celle du substrat.

Concernant le pic LO, qui dépend fortement du type et du taux de dopage du matériau, on observe un décalage de 1 cm^{-1} vers les fortes énergies. Ceci nous permet d'estimer le dopage de la couche entre 1 et $3 \cdot 10^{17}\text{ at.cm}^{-3}$ de type n [Nak97]. Ce niveau de dopage est

raisonnable compte tenu du rapport $C/Si = 1$ utilisé pour la croissance qui favorise l'incorporation d'atomes d'azote en site carbone [Lar97].

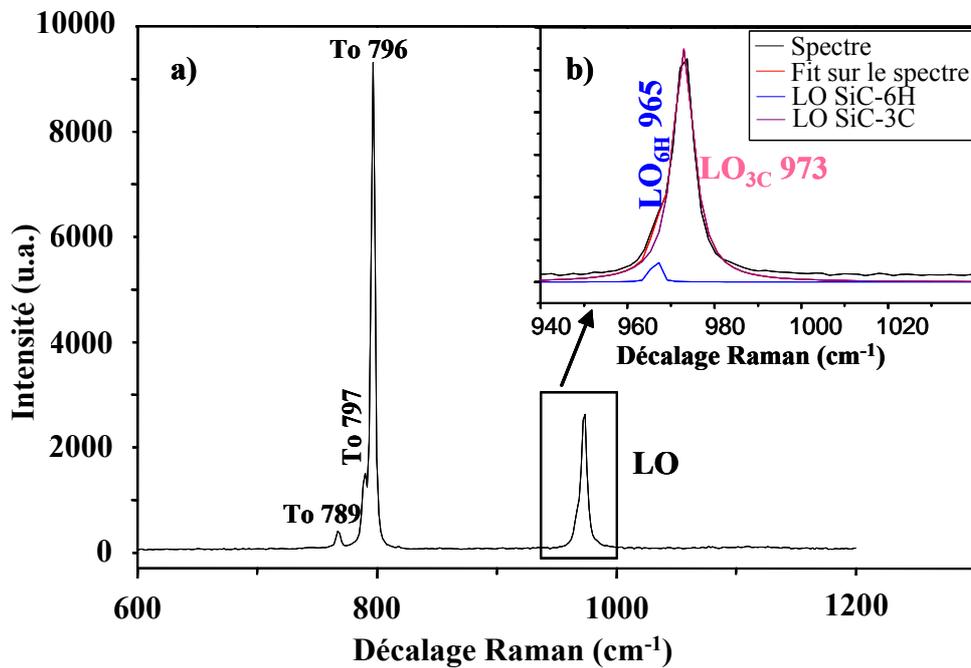


Figure B-29 : a) Spectre Raman obtenu sur la couche montrée en figure B-26 couche et b) zoom sur le pic LO pour différencier les contributions de la couche et du substrat.

L'estimation du dopage de type n a été déterminée d'après les références des polytypes SiC-4H et 6H car il n'existe pas dans la littérature d'étalonnage sur le polytype SiC-3C. De plus on a considéré que la couche est totalement relaxée ce qui permet d'attribuer le décalage du pic LO uniquement au dopage. Au final, cette simplification nous permet d'estimer de manière raisonnable l'ordre de grandeur du dopage n de la couche.

IV-4.3 Diffraction des Rayons X

L'analyse des échantillons par DRX peut donner des informations sur la qualité cristalline de la couche et notamment sur l'effet des macles. La figure B-30 présente le diagramme obtenu sur une couche de 3 μm d'épaisseur épitaxiée à 1450°C avec un rapport $C/Si = 10$, c'est-à-dire dans des conditions donnant la morphologie de la couche la plus rugueuse.

Le faible désaccord de maille existant entre la couche et le substrat est suffisant pour décaler les raies de diffraction. Ceci est plus visible pour les grands angles. La déconvolution des pics nous indique une LMH de 133,2 et 90 arcsec respectivement pour la couche et le substrat. Notons également que le signal obtenu par DRX en mode θ - 2θ est sensible uniquement à l'orientation et à la qualité de la couche selon l'axe perpendiculaire et ne prend pas en compte la mosaïcité éventuelle du dépôt.

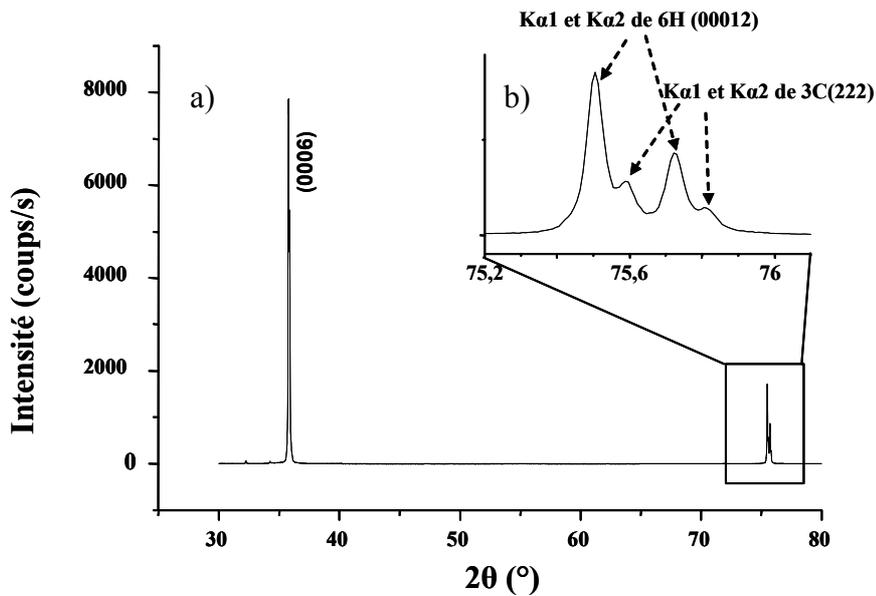


Figure B-30 : a) Diagramme DRX obtenu sur d'une couche épitaxiée à 1450°C pendant 60 min avec un rapport C/Si = 10, b) Zoom sur le cadre montré en a).

La figure B-31 montre le diagramme obtenu sur la même couche qu'en figure B-26, épaisse de 20 μm . Cette fois l'intensité des pics de la couche est plus importante que celle des pics du substrat. La déconvolution des pics nous indique une LMH de 111,6 et 90 arcsec respectivement pour la couche et pour le substrat. La réduction sensible de la LMH de la couche sur cet échantillon est à relier à l'élargissement des domaines et donc à la diminution de la densité de macles.

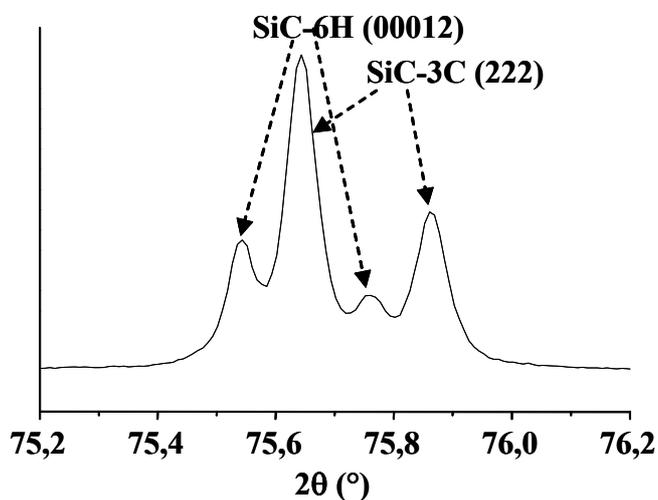


Figure B-31 : Diagramme DRX obtenu sur la couche présentée en figure B-26

Ces diagrammes permettent également de déterminer raisonnablement le désaccord de maille entre la couche et le substrat grâce à la relation classique de diffraction :

$$2d_{hkl} \sin\theta = K\lambda \quad \text{Eq B-3}$$

Avec d_{hkl} la distance interplanare dans la direction (hkl), θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement X.

Nous obtenons un désaccord de maille de l'ordre -0,09%, valeur très proche de celle trouvée par d'autres auteurs [Hua04, Chi95].

IV-5 Conclusion

En partant des meilleures conditions de préparation de la surface des germes SiC-6H (0001) non désorientés, nous avons étudié la croissance hétéroépitaxiale du SiC-3C par EPV. Nous avons démontré que la génération des macles dans les couches ne provenait pas de la hauteur des marches présentes sur le substrat mais plutôt de la possibilité du SiC-3C de nucléer suivant deux empilements décalés de 60° dans le plan (0001). En jouant sur les paramètres de croissance (température, rapport C/Si et durée), nous avons pu dégager des conditions permettant un léger élargissement des domaines mono-orientés. Ces conditions sont celles favorisant fortement la croissance latérale. Cependant, les meilleures couches présentent encore une densité de macles trop importante pour espérer une application en électronique. Hormis ces défauts, les diverses caractérisations montrent que les couches sont de bonne qualité cristalline. Elles sont de type n par l'incorporation majoritaire d'azote en cours de croissance (quelques 10^{17} at.cm⁻³). De l'aluminium est également présent dans les couches.

IV- Conclusion

Cette étude n'a pas permis d'attendre l'objectif ambitieux d'élaborer des couches de SiC-3C sans macle sur substrat SiC- α . Une des raisons principales est que la germination de ce polytype nécessite de faibles longueurs de diffusion des adatoms alors que ce sont les

conditions de forte croissance latérale (ou forte diffusion des adatoms) qui favorisent l'élimination des macles. Malgré le contrôle précis des paramètres de croissance qu'offre l'EPV, il apparaît très difficile de conjuguer ces deux conditions avec cette technique. Nous allons voir dans le chapitre suivant qu'un changement radical de technique de croissance peut apporter la solution.

**Chapitre C : Croissance hétéroépitaxiale de SiC-3C sur
substrat SiC- α par mécanisme Vapeur-Liquide-Solide**

Chapitre C : Croissance hétéroépitaxiale de SiC-3C sur substrat SiC- α par mécanisme Vapeur-Liquide-Solide

En raison des difficultés rencontrées lors de la nucléation et de la croissance épitaxiale par EPV du SiC-3C sur des substrats SiC- α , nous avons orienté notre travail vers l'Épitaxie en Phase Liquide. Dans cette optique, la croissance par mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS), présente de nombreux intérêts (vitesses de croissance latérale importantes pour des températures relativement basses, facilité à contrôler la sursaturation en carbone du liquide). Dans un premier temps, nous présenterons un rappel bibliographique sur la croissance de SiC par VLS. Dans un second temps nous exposerons nos résultats sur l'application de la VLS à l'hétéroépitaxie du SiC-3C sur SiC- α .

I- Rappel bibliographique sur la croissance de SiC par VLS

I-1 Principe des équilibres VLS

Le principe de la VLS consiste à intercaler une phase liquide entre la phase gazeuse nourricière et le solide à faire croître, le liquide servant de catalyseur pour la croissance à l'interface solide-liquide. Ce concept de croissance a été introduit il y a plus de 40 ans par Wagner [Wag65]. Cette technique est donc assimilable à une croissance en phase liquide et non pas à un dépôt en phase gazeuse. De la sorte, on bénéficie de tous les avantages de la croissance en solution (conditions proches de l'équilibre, fortes vitesses de croissance, basses températures), en plus de ceux amenés par EPV (maîtrise de la croissance via un débit de gaz).

La technique VLS est principalement connue pour la croissance de whiskers notamment dans la filière SiC pour des applications mécaniques [Pet84, Tie90, Dou95] et plus récemment pour des applications en électronique [Eng00, Kim04]. Le processus de la croissance de whiskers de SiC par VLS a été étudiée et reportée dans la littérature depuis environ 30 ans. Les mécanismes de croissances ont été identifiés par Bootsma et ses collaborateurs [Boo71]. Le liquide est constitué de petites gouttes posées à la surface d'un

substrat. L'apport de Si et de C par la phase gazeuse provoque une sursaturation en silicium et en carbone de la phase liquide et donc la croissance de SiC à l'interface liquide-solide. Cette croissance étant locale, on obtient des bâtonnets ou monofilaments de diamètre variable (figure C-1).

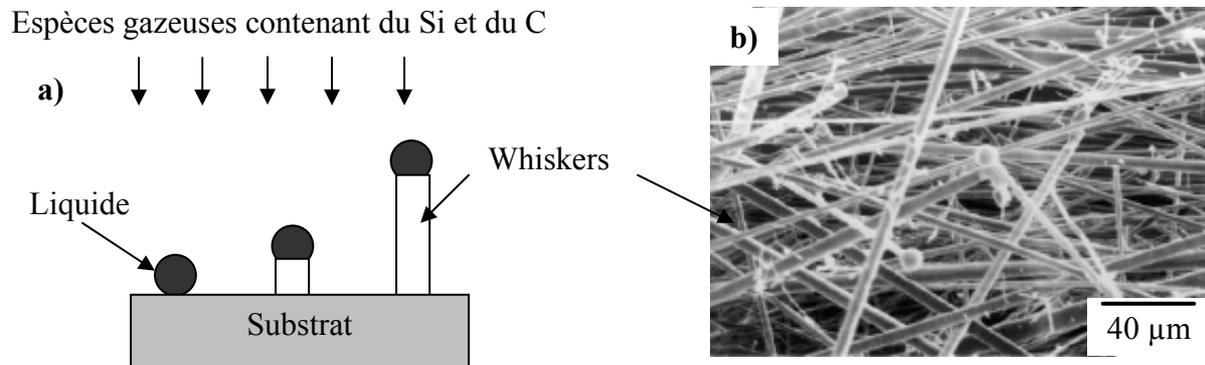


Figure C-1 : a) Schéma de principe de la croissance de whiskers de SiC par VLS et b) Image de Microscopie Electronique à Balayage montrant des whiskers de SiC- β obtenu par VLS en utilisant Fe comme catalyseur liquide. Les diamètres vont de 2 à 8 μm [Cho00].

Le mécanisme VLS peut être décomposé en quatre étapes principales :

- Transport des espèces gazeux contenant Si et C jusqu'à l'interface Vapeur-Liquide (VL)
- Dissolution du Si et C dans le liquide
- Diffusion du Si et C à travers le liquide jusqu'à l'interface Liquide-Solide (LS)
- Précipitation de SiC à l'interface LS

Un tel mécanisme est facilement identifiable puisque les whiskers se terminent souvent par une goutte solidifiée. Plusieurs auteurs ont confirmé par diverses expériences que les espèces dissoutes dans la goutte de liquide diffusent depuis l'interface vapeur-liquide vers l'interface liquide-solide. Ce déplacement est dû à un gradient isotherme de concentrations des espèces à l'intérieur du liquide. A l'interface VL, les potentiels chimiques des espèces dissoutes dans l'agent catalytique sont conditionnés par les potentiels chimiques des éléments gazeux. L'activité des espèces dissoutes à l'interface LS doit être inférieure à celle qui règne à l'interface VL de façon à ce qu'il y ait diffusion. L'équilibre local étant réalisé à l'interface LS, on peut considérer que l'activité en élément dans le liquide au voisinage de l'interface est l'unité. Ainsi, il est nécessaire d'appliquer une activité en élément supérieure à l'unité dans la

phase gazeuse. Le gaz à utiliser pour saturer le liquide doit être plus riche en élément à dissoudre que celui qui serait en équilibre avec l'élément pur.

L'interphase liquide entre le solide cristallin et la phase gazeuse doit donc être un solvant de SiC. Ce liquide doit avoir une tension de vapeur suffisamment basse pour que, dans le cas de balayage par exemple, il ne s'évapore pas ou peu. Le choix du catalyseur est très large (Al, Co, Ni, Mn, Fe, ...). Cependant les quelques études sur ce sujet concernent principalement la croissance de whiskers, et non pas de couches minces. Si l'on veut élargir l'utilisation de la VLS à la croissance de couche minces monocristallines de SiC, il est important d'avoir à l'esprit les modifications que cela entraîne :

- Passer de quelques μm^2 de diamètre pour les whiskers à quelques cm^2 pour les couches minces implique une plus grande quantité de liquide et donc une hauteur de liquide plus importante. L'étape de diffusion à travers le liquide risque donc de devenir limitante lors de la croissance.
- Le mouillage du liquide sur SiC devient un paramètre très important que ce soit pour la cinétique d'étalement du liquide que pour l'homogénéité du dépôt [Jac03].
- Comme le montre la figure C-2, l'angle de mouillage spécifique au système liquide-SiC entraîne la formation d'une goutte dont la hauteur varie du centre au bord. Cette différence de hauteur va être néfaste à l'homogénéité du dépôt en considérant uniquement la variation de longueur de diffusion dans le liquide.

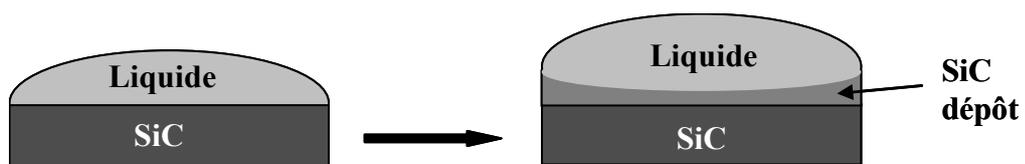


Figure C-2 : Effet de la hauteur de liquide sur la vitesse de croissance.

- Une autre différence avec la croissance de whiskers est la composition du liquide et de la phase gazeuse. Pour les whiskers, le liquide initial est le métal pur sur lequel on envoie des précurseurs siliciés et carbonés. Au contact du Si gazeux, le catalyseur forme un alliage Métal-Si liquide permettant l'activation du mécanisme VLS. En revanche, dans le cas des couches minces, la grande quantité de liquide nécessaire empêche la formation de ce liquide Métal-Si uniquement en envoyant un flux de

précurseur silicié. De plus, SiC et le métal doivent impérativement être peu réactifs entre eux sous peine d'attaquer le germe de SiC immergé. Or dans la plupart des cas, les métaux purs sous forme liquide sont rarement inertes vis-à-vis de SiC. En revanche, les alliages Métal-Si sont souvent moins réactifs. *Par conséquence, l'adaptation de la VLS pour la croissance de couches minces doit se faire en ajoutant le Si dans la charge initiale et non pas en voie gazeuse. Ceci aura pour avantage de simplifier le procédé en n'ayant que le flux de gaz carboné à réguler.*

I-1.1 Comparaison avec l'EPV

Les avantages potentiels du mécanisme VLS sur son pendant VS sont :

- Augmentation de la vitesse de croissance
- Diminution de la température de croissance
- Diminution de la densité de défauts cristallins

La nucléation du solide est plus aisée à partir d'une phase liquide qu'à partir d'une phase gazeuse, ceci, en raison d'une énergie libre de formation d'un nulei plus faible en phase liquide [Boo84]. Ainsi la sursaturation à appliquer pour une température donnée est moins importante pour une croissance en solution. En d'autres termes, à température et sursaturation identiques, la vitesse de croissance doit être plus importante dans le cas de la phase liquide. Expérimentalement, ceci a été confirmé avec les whiskers qui donnent lieu à des vitesses de croissance de quelque mm/h pour une température aussi basse que 1140°C en VLS [Mot88]. La vitesse de croissance totale du processus est imposée par l'étape la plus lente qui ne dépend pas ici de la diffusion dans la goutte (en raison de sa taille micrométrique), ni de la cristallisation à l'interface. L'apport des espèces gazeuses et leur dissolution semblent donc être les étapes limitantes de la cinétique totale du processus [Boo71].

Pour les couches minces, C. Jacquier [Jac03] a montré que, même pour des hauteurs de liquide de l'ordre de 4 mm, la vitesse de croissance dépendait linéairement du débit de précurseur carboné suggérant donc que l'apport des réactifs gazeux est également le facteur limitant. Des vitesses aussi élevées que 11 $\mu\text{m/h}$ à 1100°C ont été démontrées avec une qualité cristalline excellente. Cette température est plus de 300°C en dessous de celles utilisées en EPV. Ces résultats démontrent la capacité d'abaisser la température de croissance

à partir d'une phase liquide. Dernier avantage de la VLS, les micropipes du substrat sont rebouchés systématiquement après croissance tout comme avec les autres techniques en solution [Fil04].

I-1.2 Comparaison avec la technique de dipping

Comparons maintenant la VLS avec les autres techniques en solution, en prenant pour exemple la technique d'épitaxie en phase liquide sous gradient thermique encore appelée "dipping" dans le cas de SiC (voir figure C-3).

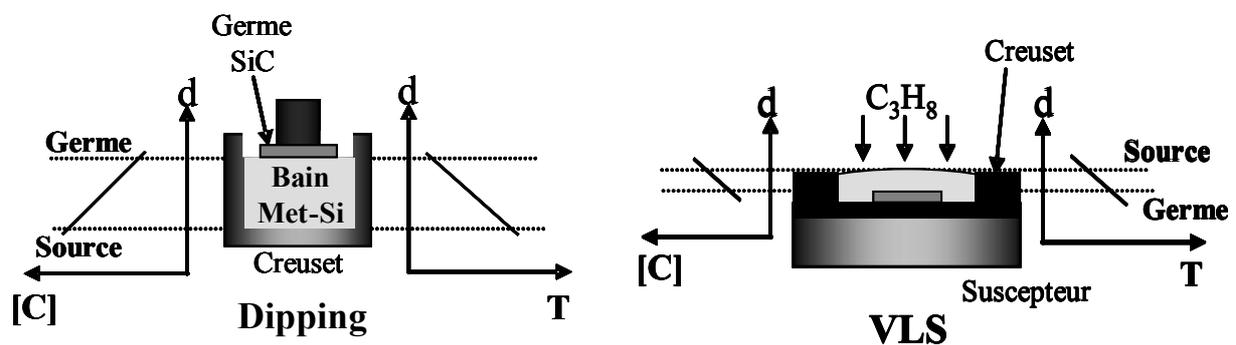


Figure C-3 : Comparaison entre la technique de dipping et la VLS pour faire croître SiC.

En dipping, le gradient thermique provoque la dissolution du graphite (source solide de carbone) dans le bain puis sa migration vers le point froid situé en surface du germe, en raison du gradient d'activité en C aussi créée dans le bain. Le gradient thermique est donc un paramètre fondamental pour cette technique car il représente le moteur de la croissance. Cependant son estimation précise et sa maîtrise est très difficile ce qui affecte nécessairement la reproductibilité des croissances. En revanche, en VLS, la sursaturation en C au niveau du germe est régulée par un débit de gaz ce qui simplifie considérablement la maîtrise du procédé. Cet apport de réactif carboné en surface de liquide provoque dans ce liquide un gradient d'activité en carbone qui s'oppose au sens du gradient thermique (figure C-3).

Il a été montré qu'un gradient thermique trop élevé entre le germe et la surface du liquide pouvait provoquer une croissance colonnaire [Cha00, Ley00]. Cependant, la réduction de ce gradient, soit en diminuant la température de croissance, soit en utilisant un gaz vecteur moins caloporteur (argon à la place d'hydrogène) permet de retrouver une croissance à deux dimension [Jac03].

Un autre inconvénient du dipping est la difficulté d'éliminer le liquide en contact du germe avant refroidissement ce qui provoque souvent la formation de micro-cristaux en surface lors de ce refroidissement [Jac03]. Nous verrons plus loin que ce point particulier peut être solutionné avec la VLS.

I-2 Etat de l'art de la croissance épitaxiale de SiC par VLS

I-2.1 Homoépitaxie

L'un des premiers chercheurs à explorer la "voie" VLS pour la croissance homoépitaxiale de SiC est A. Leycuras du CRHEA à Valbonne [Ley00]. Il a proposé un procédé en phase liquide, assez proche de la technique VLS détaillée précédemment, pour la croissance de SiC cubique. A partir d'une couche mince de SiC-3C hétéroépitaxié sur Si, il eut l'idée d'utiliser le Si du substrat comme bain (en retournant la plaque et en plaçant donc la couche de SiC-3C sous le Si), puis d'alimenter le tout avec du propane à une température supérieure à celle de fusion du Si. La particularité de ce travail réside dans le contrôle du gradient thermique dans la phase liquide. La maîtrise de ce gradient thermique permet de favoriser soit une croissance verticale par pointe s'étendant dans le sens de gradient de température, (liquide plus chaud que le germe), soit une croissance latérale bidimensionnelle quand ce gradient est inversé. La croissance initiale se fait par pointe puis l'inversion du gradient thermique provoque une croissance latérale à partir du sommet de ces pointes. Les dislocations qui étaient alors nombreuses dans le germe sont moins nombreuses au sommet de pointes et rares dans les cristaux qui ont poussé latéralement. Ces cristaux, parfaitement orientés, coalescent quand l'épaisseur devient suffisamment grande, pour former un monocristal de meilleure qualité cristalline à celle d'une couche de SiC-3C élaborée par EPV sur silicium. Cette approche est inspirée des techniques ELO (Epitaxy Lateral Overgrowth) développées en phase vapeur pour abaisser la forte densité de dislocations dans le nitrure de gallium. Un des gros avantages de cette technique développée au CRHEA est que le diamètre maximum du monocristal de SiC-3C est lié au diamètre du substrat de départ. Comme il s'agit de silicium, l'extrapolation à des diamètres importants n'est pas limitée. Des croissances massives sur des germes de 50 mm ont été réalisées par la suite en convertissant le substrat de Si en SiC [Ley02] avec une vitesse de croissance de 50 $\mu\text{m/h}$. l'auteur annonce des densités

de fautes d'empilements et de dislocations très faible dans la couche élaborée, de l'ordre de $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ et 10^5 cm^{-2} respectivement. Cette technique et le réacteur développé spécifiquement ont fait l'objet de dépôts de brevet qui sont actuellement exploités par la société NOVASIC.

Le mécanisme VLS pour la croissance de SiC a également été utilisé par Tanaka et col. à partir d'alliages ternaires Al-Si-Ga et Al-Si-Sn [Tan02] ou binaire Al-Si [Tan04]. Le dispositif expérimental employé est radicalement différent de celui de Leycuras. En effet, le germe est collé sur un creuset en graphite et immergé dans le liquide (figure C-4). Le réacteur est en quartz et fait un angle de 30° avec l'horizontal. L'ensemble du dispositif est chauffé pour une lampe halogène. On notera que la partie inférieure est refroidie par un courant d' H_2 , le germe étant donc dans la partie la plus froide du système. Dans ce cas, le sens du gradient thermique est donc propice à la croissance latérale ce qui présente un intérêt non négligeable. L'utilisation de métaux à bas points de fusion comme Al, Sn ou Ga permet de travailler à des températures assez basses que ($950\text{--}1000^\circ\text{C}$).

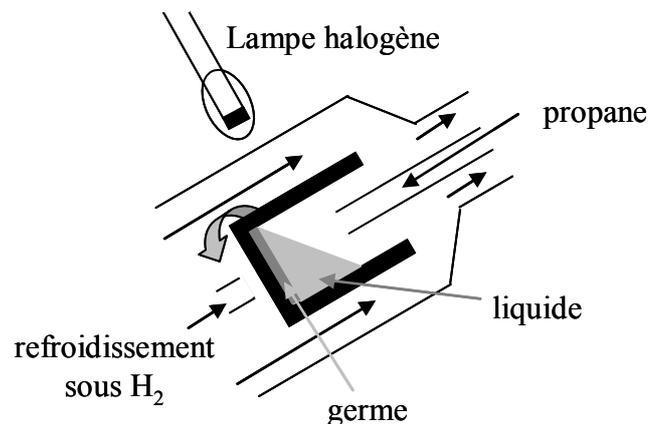


Figure C-4 : Schéma du dispositif expérimental utilisé par Tanaka et col. [Tan02,04].

En fonction des conditions de croissance (température et/ou composition du bain), des couches homoépitaxiales SiC- α ou hétéroépitaxiales SiC-3C/SiC- α ont été obtenues. Le polytype 3C a toujours été observé lors de l'utilisation de substrats SiC- α non désorientés. À l'inverse, ces mêmes substrats permettent également la croissance de couches homoépitaxiales quand les bains sont saturés en Si (c'est-à-dire au maximum de solubilité en Si à la température étudiée). Bien que ces travaux se rapprochent le plus de notre étude, ils sont en fait difficiles à exploiter. De nombreuses imprécisions résident dans la détermination exacte du polytype déposé, sur les mécanismes de croissance (hypothèses discutables

formulées sur la nucléation transitoire d' Al_4C_3 ou de SiC au sein du liquide) ou encore sur l'effet de la variation de hauteur du liquide le long de l'échantillon. On regrettera également l'absence d'information relative à l'influence du débit de propane sur la vitesse de croissance.

Au LMI, les premiers essais de croissance par VLS remontent aux travaux de thèse de D. Chaussende [Cha00a]. Ils concernaient l'utilisation de substrats SiC-4H désorienté de 8° , le liquide étant du Si pur [Cha00]. Il a été observé que l'excellent mouillage du SiC par le Si [Li92, Nik92] provoque l'élimination du liquide de la surface du germe et rend difficile la réalisation de croissance par VLS sur des surfaces importantes. Ces travaux ont notamment confirmé l'effet du gradient thermique sur le mode de croissance, comme observé par A. leycures. Après ce démarrage encourageant, C. Jacquier a pris le relais pour continuer l'étude au LMI sur la croissance de couche mince par VLS [Jac03]. Il a ainsi démontré la possibilité de réaliser des couches homoépitaxiales de SiC-4H sur substrat désorienté de 8° , dans des bains Al-Si. Les températures de dépôt sont de l'ordre de 1100°C , ce qui est comparable à celles répertoriées pour le dipping [ren98, Syr02] et nettement plus basse que celles utilisées en EPV [Lin03] avec des vitesses de croissance du même ordre de grandeur (quelques $\mu\text{m/h}$). Ce furent les premiers travaux à montrer, que la vitesse de croissance augmentait linéairement avec la pression partielle de propane. Elle varie également avec la teneur en Si, la température de croissance et la hauteur de liquide. Un autre, intérêt de cette technique est l'obtention de couches fortement dopées de type p à l'Al dont l'incorporation maximale a été mesurée à 10^{21} at/cm^3 , niveau jamais été atteint en EPV.

I-2.2 Hétéroépitaxie du SiC-3C sur SiC- α

La littérature concernant la croissance en solution de couche épitaxiales du polytype cubique de SiC sur substrats SiC- α est assez pauvre. Ceci est sans doute lié à la difficulté de nucléer le SiC-3C sur les terrasses des germes en raison de la forte mobilité des adatoms caractérisant la croissance en solution. La reproduction du polytype du substrat par step-flow est donc très favorable même pour des températures aussi basses que 1100°C et pour des germes non désorientés [Sou06].

On notera cependant les travaux de Dimitriev et ses collaborateurs [Dim93] et de Sentailler et ses collaborateurs [San05] mais les techniques utilisées ne font pas intervenir de mécanisme VLS. Il reste bien sûr les travaux de Tanaka et ses collaborateurs cités

précédemment appliquant la VLS à la croissance du SiC-3C. Dans tous les cas de figure, les couches minces obtenues contiennent toujours une forte densité de macles (figure C-5). Au final, l'étude bibliographique sur la croissance du SiC-3C sur substrat SiC- α par VLS ne permet pas, à priori, d'être très optimiste. Nous verrons cependant que ce type particulier de croissance réserve son lot de surprise.

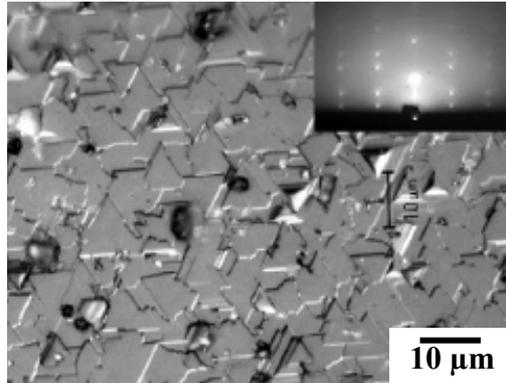


Figure C-5 : Couche de SiC-3C sur SiC-6H à 950°C dans un bain Al-Si-Sn obtenue par Tanaka et ses collaborateurs [Tan02].

I-3 Caractéristiques du système Ge-Si-C

En préambule de l'étude expérimentale, nous allons détailler le système chimique Ge-Si-C car nous avons quasi-exclusivement utilisé des solutions à base de Ge-Si pour la croissance hétéroépitaxiale par VLS du SiC-3C sur germes SiC- α .

I-3.1 Binaire Ge-Si

Le diagramme de phase Ge-Si est bien connu (voir figure C-6). Les deux éléments sont miscibles en toute proportion à l'état solide. La transition solide-liquide prend la forme d'un fuseau régulier. En d'autres termes, plus la phase solide est riche en Si, plus son point de fusion est élevé. L'utilisation d'alliage Ge-Si pour la croissance de SiC peut donc permettre de travailler à plus basse température qu'avec le Si liquide seul.

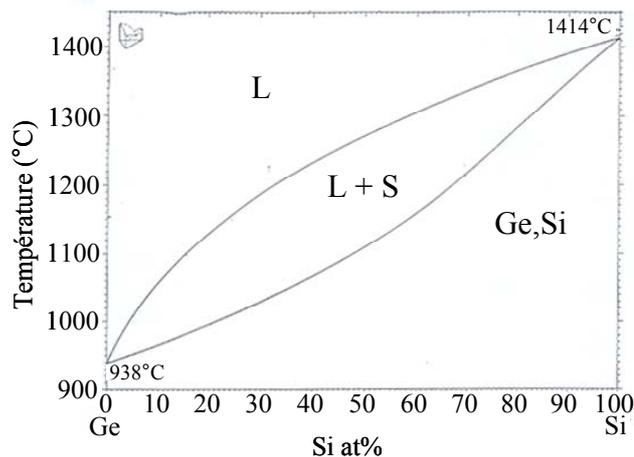


Figure C-6 : Diagramme binaire Ge-Si.

I-3.2 Binaire Ge-C

Le diagramme binaire Ge-C est moins bien répertorié que celui Ge-Si (figure C-7a). Il apparaît à première vue assez simple puisqu'il n'existe aucun composé stable à base de Ge et de C. La solubilité du C dans Ge solide est infinitésimale. Dans le Ge liquide, elle est plus importante mais reste tout de même assez faible comparée au Si pur par exemple, même en chauffant au-delà de 2000°C (figure C-7b).

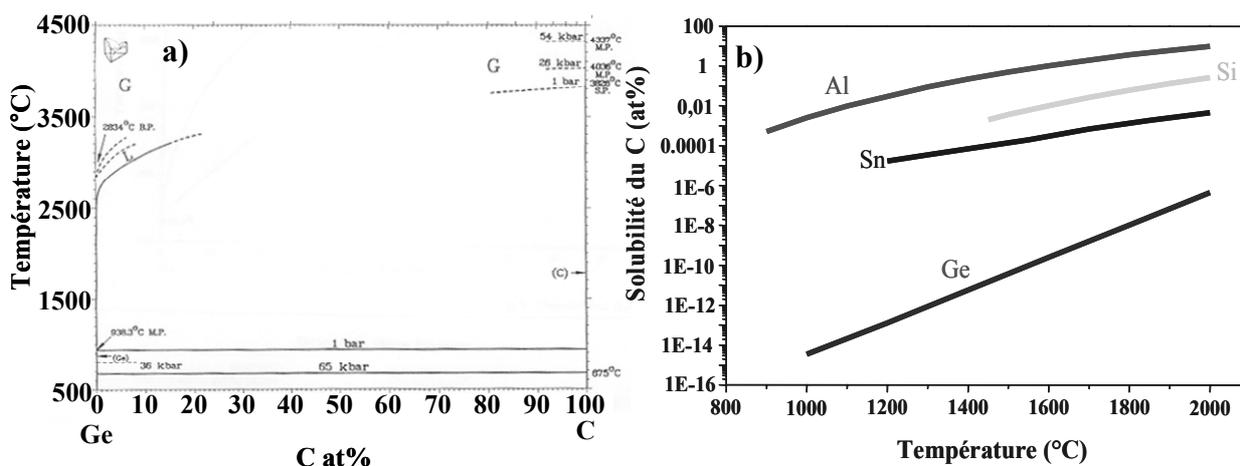


Figure C-7 : a) Diagramme binaire Ge-C et b) évolution de la solubilité du C en fonction de la température dans différents éléments fondus : Al, Si [Ode87], Sn [Ode93] et Ge [Sca59].

I-3.3 ternaire Ge-Si-C

I-3.3.1 Croissance de couches ternaires $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$

Le diagramme de phase ternaire Ge-Si-C n'est pas connu en détail. Toutefois, des études sur les croissances de couches $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ pour la micro-électronique peuvent nous donner certaines indications. Malgré une solubilité du C dans des alliages Si-Ge assez faibles, des teneurs de 1-2 at% peuvent être obtenus en utilisant des conditions basses températures pour éviter la précipitation de SiC-3C [Mam96]. A l'opposé, l'incorporation de Ge dans SiC est également difficile en raison de la faible solubilité de cet élément dans SiC [Vod92]. Des tentatives par CVD [Sar00, Sar02], MBE [Wei04] ou encore par implantation ionique [Wei05] n'ont pas été concluantes et on ne peut pas parler d'alliages ternaires proprement dits.

I-3.3.2 Croissance de SiC dans du Ge-Si liquide

Des alliages fondus de Si-Ge ont été utilisés pour la croissance de SiC par Dipping [Fil04, Dmi92]. Le germanium ne semble pas non plus s'incorporer massivement dans les couches ainsi obtenues. Remarquons que dans le cas de la croissance en solution, les alliages à base de Ge font partie des rares candidats permettent l'obtention de SiC non intentionnellement dopé à basse température puisque le Ge est isoélectronique du Si et du C. Etant donné la faible solubilité du C dans le Ge et le Si purs, cette solubilité doit évoluer avec la composition du bain. Il n'existe aucune étude expérimentale sur le sujet. Nous pouvons cependant effectuer des calculs en utilisant certaines valeurs thermodynamiques issues de la littérature [Sca59]. L'évolution théorique simplifiée de cette solubilité est tracée en figure C-8.

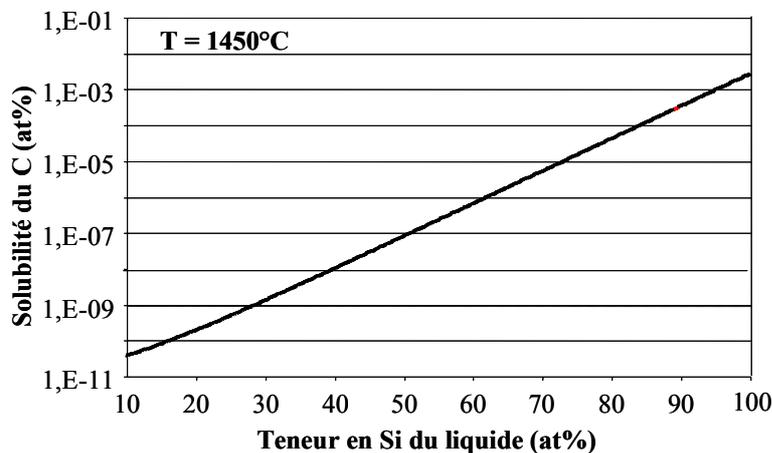


Figure C-8 : Evolution théorique de la solubilité du C en fonction de la teneur en Si d'alliages liquides Ge-Si à 1450°C. (calculs effectués à partir des valeurs prises en ref. [Sca59])

Ce graphe nous renseigne surtout sur l'évolution de cette solubilité avec la composition du liquide plus que sur les valeurs exactes des solubilités en C dans le Ge-Si. Plus la teneur en Si augmente, plus la solubilité du C augmente. En corrélant ce graphe avec celui montré en figure C-7b, on peut raisonnablement penser que cette solubilité augmente également avec la température.

I-3.3.3 Mouillage

Un paramètre important de la croissance en solution est le mouillage du germe et/ou du creuset par le liquide. Le tableau suivant regroupe les angles de mouillage de différents liquide sur graphite ou SiC. Quelques éléments autres que le Ge et le Si ont été ajoutés à titre de comparaison.

Tableau C-1 : Angle de mouillage de divers métal et Si-métal sur SiC et C

Liquide	Substrat	Composition Si at%	Température (°C)	Angle de mouillage (°)	Reference
Si	SiC	100	1430 - 1640	30 - 41	[Wha75],[Li91],[Li92] [Nik92], [Syv07]
	C	100	1426	45 - 10	[Rad99]
Ge	SiC	-	1200	115 - 135	[Li91]
	C	-	1100	148	[Rad00]
Ge-Si	SiC	6,5	1090	70	[Crö02]
	C	3,1	1090	120	[Crö02]
Al	SiC	-	770 - 1200	50 - 58	[Fer98], [Lau87] [Nog88]
	C	-	975	50 - 165	[Lan98]
Al-Si	SiC	18 - 45	770 - 1100	25 - 35	[Fer95], [Lau87]
	C	20	917	38	[Lan98b]
Sn	SiC	-	800 - 1200	125 - 134	[Nog88], [Nik92]
	C	-	900	156	[Rad00]
Sn-Si	SiC	17,9	1400	35	[Tso97]

De manière systématique, les alliages Métal-Si mouillent mieux les deux types de substrat que les métaux purs. Ceci est d'autant plus flagrant pour les éléments Ge et Sn car l'on passe alors d'un état non mouillant ($\theta > 90^\circ$) pour l'élément pur à un état mouillant ($\theta <$

90°) après l'addition de Si. On pourra aussi remarquer que l'angle de mouillage est toujours inférieur sur substrat de SiC que sur graphite.

Les alliages à base de Ge sont ceux qui mouillent le moins bien le SiC. Mais les valeurs données dans le tableau C-1 correspondent à des températures et des teneurs en Si assez basses par rapport à celles étudiées dans ce travail. Nous pouvons donc espérer améliorer ce mouillage en augmentant la température et/ou la teneur en Si.

II- Dispositif expérimental et procédure

II-1 Description de l'appareillage

Le bâti expérimental a été conçu et monté au laboratoire pour la croissance de SiC en phase liquide (voir figure C-9). Il peut être utilisé à la fois pour le dipping ou la VLS. Il est constitué d'un réacteur vertical à double parois de silice permettant le refroidissement de l'ensemble par circulation d'eau. La chambre réactionnelle a un diamètre de 70 mm.

Afin de répondre aux exigences de sécurité et de pureté des couches élaborées, critères indispensables dans l'industrie du semiconducteur, le dispositif expérimental a été conçu de façon à bénéficier d'une étanchéité maximale vis-à-vis de l'atmosphère extérieure (utilisation de joints ultravide). De la sorte, l'incorporation d'azote dans les couches est limitée. Après chaque démontage et remontage, cette étanchéité est systématiquement vérifiée à l'aide d'un détecteur de fuite à l'hélium

Distribution des gaz - Pompage

Le dégazage du réacteur se fait via une pompe à palettes Alcatel de 33 m³/h. Un manomètre à lame d'acier permettant des lectures de 10 à 1500 mbar permet de connaître la pression dans le réacteur. Le dispositif a été conçu pour travailler sous pression atmosphérique. La distribution des gaz est assurée par un ensemble de vannes pneumatiques et manuelles et de débit-mètres massiques calibrés pour chacun des gaz (voir figure C-9). Les précurseurs gazeux sont le silane (SiH₄) et le propane (C₃H₈) dilués dans l'hydrogène (H₂) respectivement à 1% et 5%, l'ammoniac (NH₃) dilué dans l'Ar à 10% et l'Ar comme gaz

vecteur. Le débit maximum de chacun de ces gaz hors dilution est de 10 sccm pour le silane et le propane, et 10 slm (standard litre par minute) pour l'Ar. L'ammoniac ne sera pas utilisé dans cette étude.

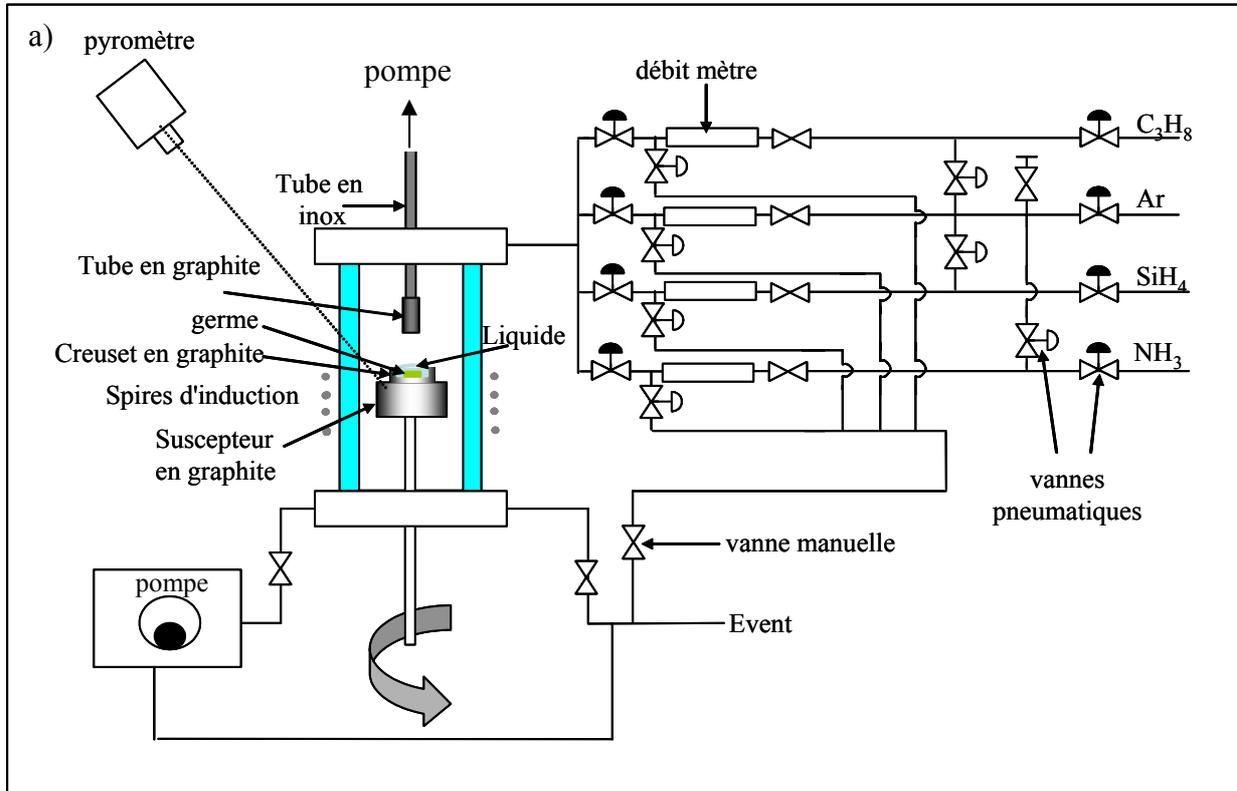


Figure C-9 : a) Schéma et b) photographie du dispositif expérimental

Creuset, suscepteur et tube d'aspiration

Le creuset, le suscepteur et le tube d'aspiration utilisés sont usinés au LMI dans un graphite haute pureté (CX2123; Carbone Lorraine). Les dimensions du creuset (profondeur et

diamètre interne) vont fixer non seulement la quantité de liquide pour la croissance mais aussi et surtout la hauteur de ce liquide au-dessus du germe (figure C-10). Typiquement la profondeur de ce creuset est de 2 mm, mais des essais ont été réalisés jusqu'à 4 mm. Les diamètres interne et externe du creuset sont dans la gamme 10–20 mm et 20-30 mm respectivement. Le suscepteur a un diamètre de 40 mm.

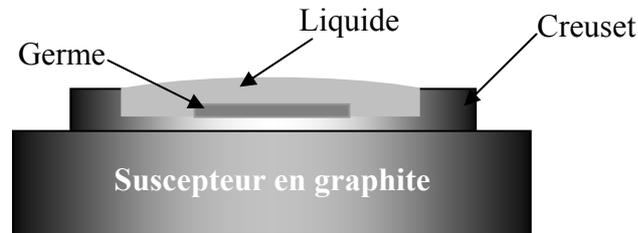


Figure C-10 : Configuration du creuset pour l'obtention d'un liquide plat avec une hauteur de liquide quasi constante au-dessus du germe.

Le germe est collé, à l'aide de colle graphite, au fond du creuset en graphite. L'ensemble germe-creuset est collé sur le suscepteur. Ce dernier est fixé sur une canne en silice pouvant coulisser verticalement afin de positionner l'ensemble au niveau des spires. La mise en rotation de la canne par un passage tournant permet d'homogénéiser la croissance. Le tube servant à l'aspiration peut coulisser verticalement afin d'enlever soit l'oxyde à la surface du liquide avant croissance soit le liquide à la fin de croissance (voir en détaille § II-2.7).

Chauffage et mesure de température

Le suscepteur en graphite est chauffé par induction à moyenne fréquence à l'aide d'un générateur Celes de 6 kW. Il transmet alors sa chaleur au creuset par conduction. Ce type de chauffage permet de travailler sous des atmosphères variées sans risque, les spires d'induction étant situées en dehors du réacteur. La puissance du générateur n'était pas suffisante pour atteindre les températures voulues, nous avons dû utiliser un enroulement de feutre de graphite (Carbone Lorraine, référence RVG 2000) autour du suscepteur afin de confiner le rayonnement et d'étendre la plage de température accessible. Par exemple, sans ce feutre de graphite, des températures maximales de l'ordre de 1000°C ont été obtenues, alors que le feutre permet aisément de dépasser les 1600°C. La mesure de la température se fait par pyrométrie optique à l'aide d'un pyromètre bichromatique travaillant dans la gamme 800-2400°C. Un étalonnage de cette température est réalisé par fusion d'éléments purs. Ceci

permet de déterminer l'écart éventuel entre la température réelle et la température pyrométrée à travers la chemise d'eau.

II-2 Procédure expérimentale

Nous avons testé dans cette étude différents types de substrats SiC- α qui sont listés dans le tableau C-2.

Tableau C-2 : Liste des substrats utilisés lors de cette étude. La désorientation intentionnelle est toujours vers la direction [11-20].

Polytype	Désorientation (°)	Face
6H	< 0,5	C
	< 0,5	Si
	3,5	Si
4H	< 0,5	Si
	4	Si
	8	Si

Parmi eux, nous avons principalement utilisés des germes SiC-6H face Si non intentionnellement désorienté ($<0,5^\circ$). La taille des échantillons est généralement de $0,8 \times 0,8$ cm² avec quelques essais réalisés sur 1×1 cm². La source de Si pour l'alliage est de pureté électronique ($> 6N$), dopé n(P) issue de plaques monocristallines de 1 mm d'épaisseur. Le Ge provient de barreaux de pureté 5N vendus par la société Smart Elements. Pour les quelques essais réalisés avec d'autres éléments que le Ge, la source d'Al est un barreau de pureté 4N (Alfa Aesar) et la source de Sn est composée de granules de 0,3 à 0,5 cm de pureté $> 2N$ (Rhône Poulenc).

Une croissance VLS dans les conditions optimisées, se déroule en 7 étapes listées ci-dessous :

- Recuit et dépôt de Si sur le germe
- Collage du germe et du creuset
- Dépôt de Si sur le creuset
- Préparation de l'alliage
- Élimination de l'oxyde en surface de liquide
- Croissance

- Elimination du liquide avant refroidissement

Nous allons décrire chacune de ces étapes dans les paragraphes qui suivent.

II-2.1 Recuit sous H_2 et dépôt de Silicium sur le germe

Les germes $SiC-\alpha$ utilisés pour cette étude ont systématiquement subi un recuit sous H_2 à $1450^\circ C$ pendant 10 minutes dans le réacteur EPV, conditions optimales définies dans le chapitre B. Ceci a pour but de reconstruire la surface en marches et terrasses. Le dépôt de Si se déroule directement à la suite du recuit, toujours dans le réacteur EPV, en ajoutant du silane dans la phase gazeuse à $1000^\circ C$ pendant 30 minutes. L'effet positif de ce dépôt de Si a déjà été démontré et discuté lors des travaux de C. Jaquier. Brièvement, le Si permet d'accélérer et d'améliorer le mouillage du liquide lors des premiers stades de la fusion. Un résultat évident est la diminution significative du nombre de zones de non mouillage (cercles à l'intérieurs desquels la croissance ne se fait pas). Pour tester les bénéfices apportés par le recuit sous hydrogène, nous avons réalisé une croissance VLS sur un germe non recuit et comparé le résultat obtenu avec une croissance faite dans les mêmes conditions (température, débit de propane, et composition du liquide) sur un germe recuit. Ceci est illustré en figure C-11. Sur un germe recuit sous H_2 , la couche de $SiC-3C$ obtenue présente une morphologie régulière et step bunched alors que sans ce recuit la surface est couverte de triangles isocèles, morphologie caractéristique d'une grande densité de macles. L'étape de préparation de la surface sous H_2 est donc primordiale.

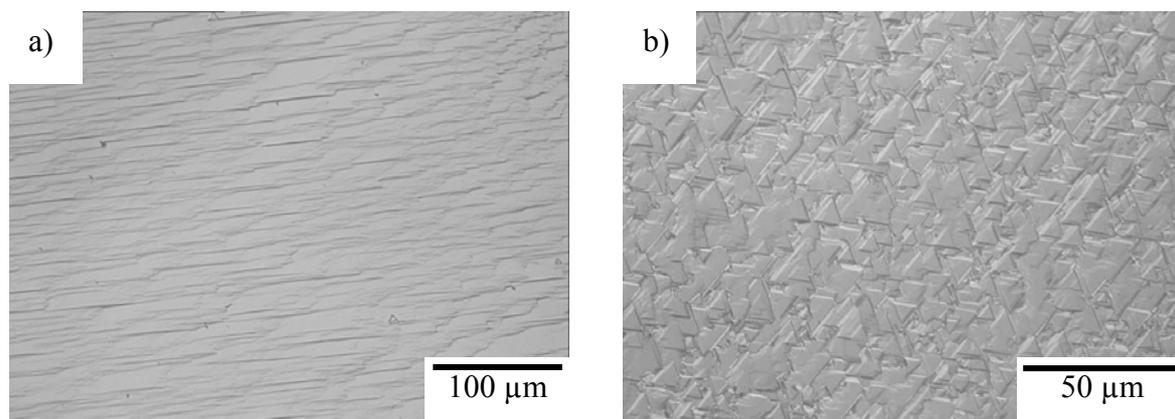


Figure C-11 : Morphologie de surface de couches de $SiC-3C$ sur $SiC-6H$ après croissance par VLS dans un alliage $Si_{25}Ge_{75}$ à $1450^\circ C$ sous 3 sccm de propane a) après recuit sous H_2 et b) sans recuit sous H_2 .

II-2.2 Collage du germe et du creuset

Deux collages à la colle graphite sont réalisés avant croissance. Dans l'ordre chronologique, le premier concerne celui du germe au fond du creuset et le second celui du creuset sur le suscepteur. L'objectif est non seulement le maintien mécanique apporté par la colle, mais aussi un bon transfert thermique suscepteur → creuset et creuset → germe. L'étape de collage du germe est la plus délicate car si elle est mal réalisée, le germe a de grandes chances de se détacher en cours de croissance par infiltration du liquide sous le germe. Une fois la colle graphite appliquée et les parties collées, l'ensemble est chauffé modérément sur une plaque (120°C, 1 heure) afin d'évaporer une partie du solvant. Le reste du solvant est éliminé après introduction dans le réacteur VLS et chauffage à 1000°C sous Ar pendant 5 minutes. 3 cycles de pompage et remplissage à l'Ar du réacteur sont effectués après introduction du creuset et avant le chauffage.

II-2.3 dépôt de Si sur le creuset

Après l'étape de recuit du collage à 1000°C, cette température est conservée pour réaliser un dépôt de Si dans le creuset en ajoutant du silane dans la phase gazeuse. Cela améliore le mouillage du liquide dans le creuset. Afin de limiter les débordements de l'alliage sur la partie supérieure de ce creuset, un cache annulaire en graphite est placé sur cette partie (présente aussi lors du recuit à 1000°C). De la sorte, on obtient un dépôt de Si uniquement sur la partie interne du creuset (voir figure C-12a).

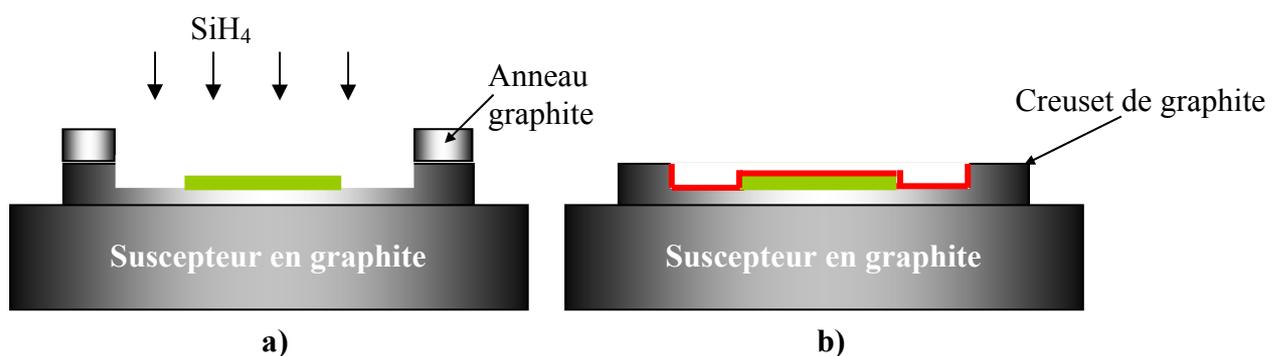


Figure C-12 : schéma de la configuration avec creuset. a) avant dépôt de Si et b) Après dépôt de Si (en rouge) sur l'intérieur de la cavité et sur le germe de SiC-α (en vert).

Faisons remarquer que la dégradation des propriétés d'isolation thermique du feutre est assez importante lors de ce dépôt de Si. C'est pour cette raison que le feutre utilisé pour cette

étape est réservé au dépôt de Si, un autre feutre étant utilisé lors de la croissance. Après dépôt de Si, le suscepteur est refroidi et sorti du réacteur pour remplir le creuset avec les éléments d'alliage. En raison d'un dépôt important de Si sur les parois du réacteur, un nettoyage de ces parois est effectué une fois le creuset sorti du réacteur, ceci afin de ne pas perturber la pyrométrie lors de la croissance.

II-2.4 Préparation de l'alliage

La quantité totale d'alliage et sa composition sont fixées par pesée, variant de 1 à 3 grammes et de 10 à 60 at% Si respectivement au cours de cette étude. La quantité d'alliage est adaptée aux dimensions du creuset afin de le remplir complètement sans pour autant présenter une surface de liquide trop bombée. Les éléments d'alliage sont nettoyés au méthanol dans un bain ultrason puis désoxydés dans une solution HF à 5% et enfin rincés à l'eau désionisée. Dans le cas particulier de l'Al, l'étape de désoxydation et de rinçage n'est pas effectuée en raison de la très grande vitesse de réoxydation de cet élément à l'air. Une fois nettoyés, les éléments d'alliage sont placés dans le creuset en graphite, et au dessus du germe. Les morceaux de Si sont placés entre le germe et les morceaux des autres éléments afin que le premier liquide en contact avec le germe lors de la fusion soit déjà un alliage métal-Si. Cela limite la réactivité du liquide vis-à-vis de SiC et évite donc une dissolution trop forte du germe ou même une réaction parasite (comme la formation d' Al_4C_3 à basse température dans le cas de bains à base d'Al).

II-2.5 Elimination de l'oxyde en surface de liquide

Après introduction dans le réacteur du creuset rempli d'alliage, la chambre est de nouveau évacuée et remplie 3 fois à l'Ar. L'ensemble est ensuite chauffé pour faire fondre l'alliage. Une fois l'alliage fondu, des particules d'oxyde deviennent visibles et se regroupent à la surface du liquide (figure C-13). Si, en principe, ces particules ne risquent pas de gêner le contact entre le germe et le liquide, elles peuvent par contre agir comme site de nucléation préférentielle de SiC car la surface du liquide est la zone la plus froide du système. Ceci peut entraîner une diminution du rendement de croissance sur le germe. Donc, une fois que la totalité de l'alliage est liquide, le tube en graphite servant à l'aspiration finale de ce liquide est mis en contact du bain, ce qui provoque une agglomération des particules d'oxydes autour du tube. Ce dernier est alors retiré en veillant à ne pas enlever trop de liquide. Quelques

particules d'oxydes peuvent éventuellement rester en surface de goutte et se regrouper en bord de creuset, la gêne occasionnée par celle-ci étant moins importante pour l'alimentation du liquide en propane. Notons ici que pour des alliages riches en Si peu ou pas d'oxyde se forme à la surface du liquide. Dans ce cas, le tube en graphite n'est pas utilisé et l'on peut démarrer directement la croissance.

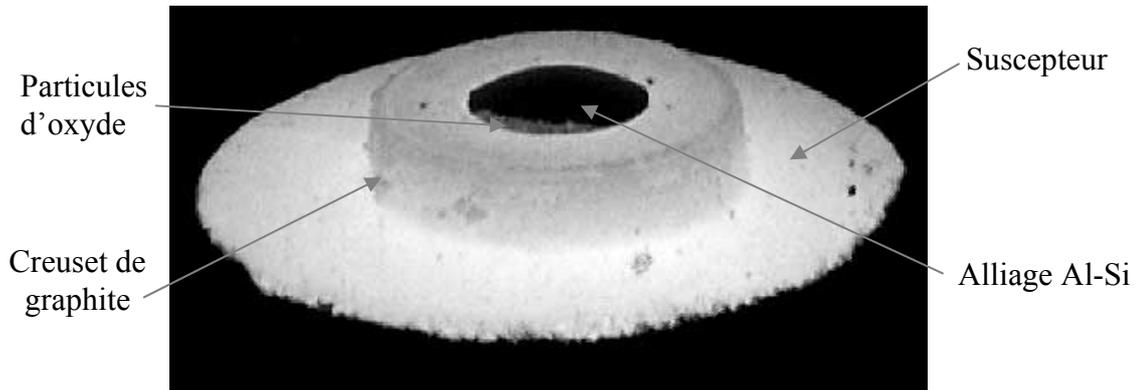


Figure C-13 : Photographie prise lors d'une croissance de SiC par VLS dans un alliage $Al_{70}Si_{30}$ à $1100^{\circ}C$. Les particules d'alumine s'agglomèrent sur les bords du liquide.

II-2.6 Croissance

La croissance proprement dite débute par l'ajout de propane dans la phase gazeuse et s'arrête quand ce gaz est retiré du réacteur. Pendant toute la durée de la croissance le creuset est observé régulièrement afin notamment de surveiller l'évolution de l'étalement du liquide sur la partie supérieure du creuset. Suivant les conditions de croissance, cet étalement peut être accéléré notamment avec l'augmentation de la température ou de la teneur en Si. Si le liquide commence à déborder du creuset, la croissance est alors arrêtée et ceci pour deux raisons.

- La perte de liquide devient importante au risque de ne plus couvrir le germe.
- Le même suscepteur étant utilisé pour toutes les expériences, on évite ainsi de le polluer avec l'alliage précédent car il n'est pas attaqué chimiquement entre deux expériences.

Un autre facteur dont il faut tenir compte durant la croissance par VLS est l'évaporation du liquide aux températures élevées. Pour ces hautes températures les éléments

é vaporés vont gêner la lecture exacte de la température par le pyromètre. Nous avons donc utilisé deux procédures différentes adaptées à la température (voir figure C-14). La première concerne les températures $< 1450^{\circ}\text{C}$, une seule étape est alors utilisée durant toute la croissance. La deuxième est réservée pour des températures $\geq 1450^{\circ}\text{C}$ avec deux étapes pour limiter l'évaporation. Pour ce dernier cas, la croissance débute à haute température pendant 5 minutes, puis le propane est ôté du réacteur et la température est diminuée jusqu'à 1200°C . Le propane est alors remis dans la phase gazeuse pour continuer la croissance. Notons que cette procédure à deux étapes n'a aucun effet sur la qualité du dépôt puisque, comme nous le verrons plus loin, c'est l'étape de nucléation initiale qui est déterminante.

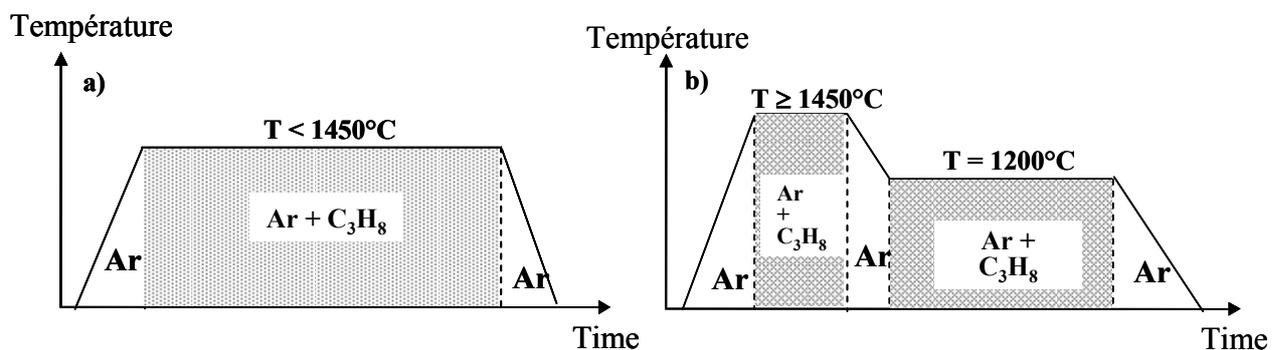


Figure C-14 : Procédures expérimentales utilisées pour la croissance de SiC par VLS pour des températures a) $< 1450^{\circ}\text{C}$ et b) $\geq 1450^{\circ}\text{C}$

II-2.7 Elimination du liquide avant refroidissement

Une fois le propane ôté du réacteur, le chauffage n'est pas arrêté immédiatement. Entre les deux, une étape d'élimination du liquide est intercalée. La nécessité et la mise en œuvre de cette étape ont été discutées par C. Jacquier [Jac03]. Cela évite non seulement la formation de micro-cristaux en surface au refroidissement par sursaturation du carbone dans le liquide mais aussi la cassure de l'échantillon lors de la solidification de l'alliage. Expérimentalement, le tube également utilisé pour ôter l'oxyde est connecté à une pompe péristaltique. En fin de croissance on trempe le tube dans le liquide et l'on actionne la pompe pour aspirer le bain (figure C-15).

Après aspiration le chauffage est arrêté et l'ensemble est refroidi sous 10 slm d'Ar pendant 30 minutes. Le suscepteur est sorti du réacteur, et le creuset est décollé. On attaque ensuite le peu d'alliage restant dans le creuset et sur le tube en graphite dans une solution

HF/HNO₃ concentrée. Le tout est rincé dans de l'eau désionisée à ébullition. Le creuset est ensuite séché puis aminci par la face arrière à l'aide de disques abrasifs à base de SiC. Ceci a pour but de décoller l'échantillon du creuset. La colle graphite résiduelle en face arrière du substrat est éliminée par polissage à l'aide de ce même disque.

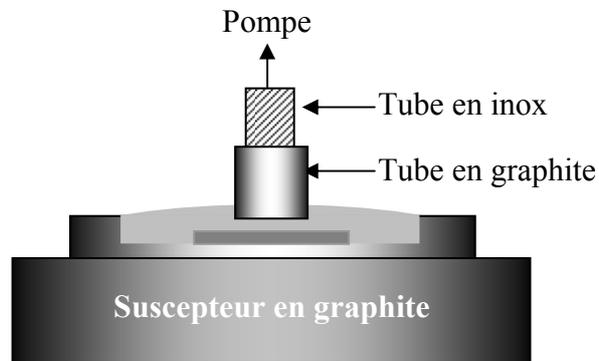


Figure C-15 : Schéma de principe de l'aspiration du liquide

III- Résultats expérimentaux et discussions

Nous allons dans un premier temps montrer que l'utilisation de la VLS dans des bains à base de Ge peut permettre d'obtenir le polytype SiC-3C sur germes SiC- α . Après discussion de ces résultats inattendus, nous étendrons l'étude à l'élimination des macles dans les couches hétéroépitaxiées pour aboutir à l'objectif de cette thèse, c'est-à-dire l'obtention de SiC-3C mono-domaine sur tout l'échantillon. Nous passerons en revue l'effet des divers paramètres de croissance (température, composition de l'alliage, débit de propane et dimensions du creuset) sur la qualité et l'épaisseur du dépôt. Les couches ont été caractérisées en routine par μ -Raman et microscopie optique. Des analyses plus ponctuelles compléteront nos observations par diffraction des rayons X, photoluminescence (PL), spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), microscopie électronique en transmission (MET), spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), émission de rayon X induite par particules chargées (PIXE pour Particle Induced X-ray Emission), μ -Infrarouge, diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) et mesures de conductance. Ces caractérisations ont été possible grâce à la collaboration de nombreux laboratoires : INP-Grenoble, GES de Montpellier, LPM, Insa Lyon, Cecom, Université de Thessalonique (Grèce), Commission Libanaise de l'Énergie Atomique-CNRS Libanais, Université d'Erlangen, (Allemagne).

Nous allons détailler ici la technique EBSD car son emploi est assez inhabituelle dans le domaine des semiconducteurs mais très utile pour nos travaux. Cet appareillage, disponible à l'INP-Grenoble, permet de déterminer les orientations cristallographiques en surface de matériaux mono- ou polycristallins [Sch00]. Elle peut être mise en œuvre en équipant un microscope électronique à balayage d'un détecteur spécifique adapté. On utilise la diffraction des électrons rétrodiffusés élastiquement pour obtenir sur un écran de phosphore un diagramme de diffraction constitué de pseudo-bandes de Kikuchi caractéristiques de l'orientation du cristal et de la nature du polytype analysé [Cha04]. Une cartographie d'orientation des grains peut être obtenue en balayant avec le faisceau d'électrons la surface de l'échantillon. Cette technique permet de sonder des profondeurs de l'ordre de quelques dizaines de nm sous la surface libre de l'échantillon. Par cartographie EBSD, nous avons non seulement identifié le SiC-3C mais aussi déterminé l'orientation de ce polytype suivant les zones et donc visualisé les macles présents dans le dépôt.

III-1 Obtention du SiC-3C

III-1.1 Des résultats inédits

Comme énoncé précédemment l'utilisation d'une technique faisant intervenir une phase liquide ne semble a priori pas une idée opportune pour faire croître du SiC-3C sur SiC- α car l'argument principal en faveur de la phase liquide est de promouvoir la croissance latérale même à basse température. En marge des croissances homoépitaxiales par VLS dans des alliages Al-Si (sur substrat 4H-SiC 8° off [Jac03]) donnant lieu à des couches dopées de type p, d'autres alliages à base de Si ont été testés au LMI (à titre d'exemple Si-Ge, Si-Ni, Si-Fe et Si-Co) dans le but initial d'obtenir des couches non intentionnellement dopées. En effet, le Ge est isoélectronique de Si et C et les autres éléments ne sont pas connus pour être des dopants actifs dans SiC. Nous avons profité de ces résultats pour notre étude, en particulier ceux relatifs au germanium, car ils concernent la formation de SiC-3C. Ces croissances ont été réalisées dans un bain de Si₂₅Ge₇₅ à 1300°C, avec un creuset de 20 mm et de 30 mm des diamètres interne et externe respectivement, et sous 3 sccm de propane. Les couches élaborées sur substrats de SiC-4H désorientés de 8° présentent une morphologie peu classique (figure C-16a) composée d'une forêt de triangles.

La surprise est venue de l'analyse Raman montrant que la couche était essentiellement constituée de SiC-3C (figure C-16b). On remarque nettement d'après la figure une augmentation du rapport d'intensité I_{776}/I_{796} ce qui est la signature du polytype cubique.

La morphologie montrée en figure C-16a est assez perturbée et suggère la présence de macles. Il apparaît par EBSD que le dépôt est composé d'un mélange de 4H (en vert) et de SiC-3C présentant aléatoirement les deux types d'orientation tournées de 60° (en bleu et rouge). La proportion de chaque polytype dans la couche est de 27.8 % pour le SiC-4H et de 72.2% pour le SiC-3C. Les zones blanches correspondent à des endroits que le logiciel n'a pu indexer.

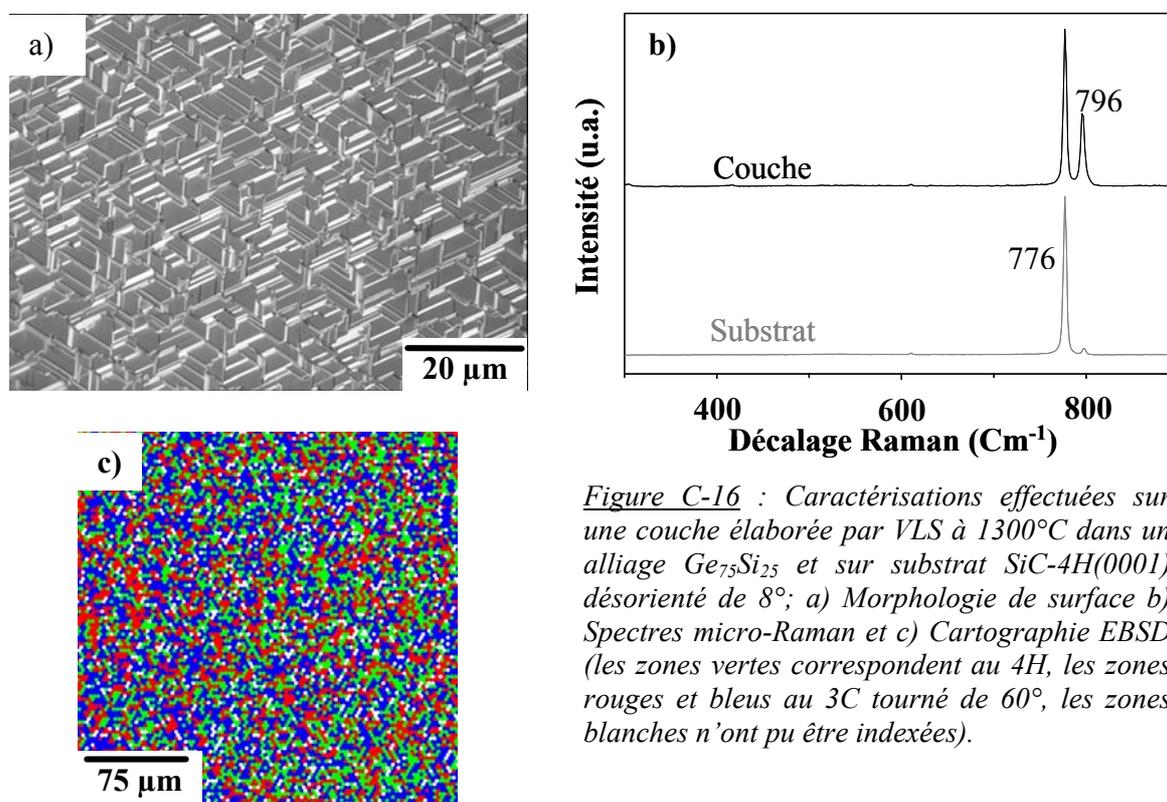


Figure C-16 : Caractérisations effectuées sur une couche élaborée par VLS à 1300°C dans un alliage $\text{Ge}_{75}\text{Si}_{25}$ et sur substrat SiC-4H(0001) désorienté de 8° ; a) Morphologie de surface b) Spectres micro-Raman et c) Cartographie EBSD (les zones vertes correspondent au 4H, les zones rouges et bleus au 3C tourné de 60° , les zones blanches n'ont pu être indexées).

Suite à ce résultat inattendu, nous avons exploré de manière un peu plus approfondie le système Ge-Si pour la croissance de SiC-3C mais cette fois sur substrat SiC- α non désorienté ($<0.5^\circ$). Nous avons choisi dans un premier temps de travailler sur des substrats SiC-6H en raisons de la régularité morphologique de telles surfaces par rapport à celles issues du polytype 4H (voir chapitre B). En utilisant les mêmes conditions que pour le dépôt montré en figure C-16 mais sur substrat non désorienté, nous avons obtenu des grandes zones step-

bunchées (spécifiques de la croissance en phase liquide) dont les marches forment des pointes allant dans les mêmes directions (zone I), les zones adjacentes ayant des pointes tournées de 60° (Zone II) (figure C-17a).

L'analyse Raman a confirmé la présence du SiC-3C sur l'ensemble de la couche (figure C-17b). Pour confirmer que chaque grande zone correspondait à un domaine mono-orienté de SiC-3C, nous avons eu recours à une analyse par EBSD. Comme montré en figure C-17c, nous avons pu effectivement corrélérer 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 SiC-3C par simple observation de la morphologie de surface. La spectrométrie Raman a été également utilisée en routine pour confirmer la présence du SiC-3C.

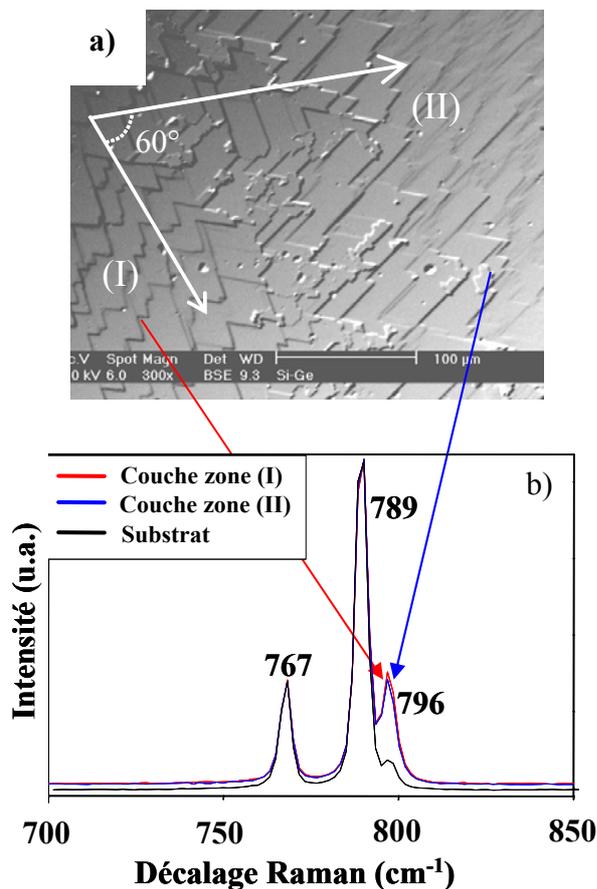


Figure C-17: a) Image MEB d'une couche de SiC-3C élaborée par VLS dans des conditions identiques à celle de la figure C-16 mais sur substrat SiC-6H non désorienté; b) Spectre μ -Raman sur les deux zones (I et II) notées en a), et c) Cartographie EBSD de la même zone montrant deux grands domaines indexés SiC-3C 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.

Avant d'aborder la discussion permettant d'expliquer ces résultats, il est intéressant d'avoir en tête les conditions de température et de composition du liquide permettant la stabilisation du polytype cubique dans cette étude (figure C-18). L'hétéroépitaxie est obtenue

sur une large gamme de conditions qui se limite toutefois à basse température, c'est-à-dire en dessous d'une ligne passant par les points 1600°C/25 at% Si et 1550°C/50 at% Si. Au-delà de cette ligne, les couches sont homépitaxiales.

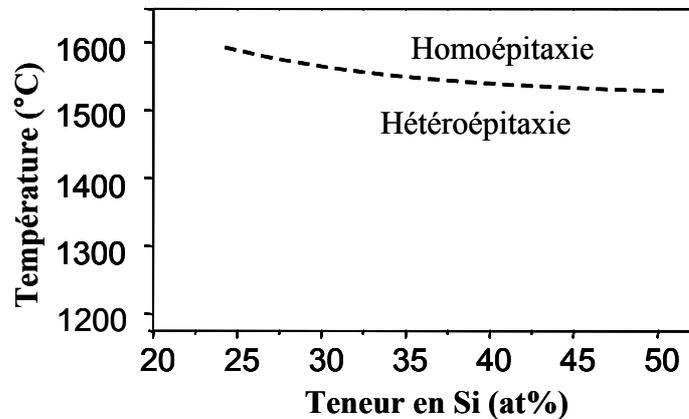


Figure C-18 : Condition d'obtention du polytype cubique en fonction de la température et de la teneur en Si.

III-1.2 discussion sur l'obtention du SiC-3C

Les résultats obtenus par VLS dans les alliages Ge-Si pourraient relever à première vue de la "magie" pour plusieurs raisons. Premièrement, l'utilisation d'une phase liquide est connue pour favoriser la croissance latérale même à basse température. La réplique 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. Deuxièmement, si nous comparons avec l'homoépitaxie obtenue par VLS dans des alliages Al-Si sur des substrats de SiC-4H désorientés de 8° et à des températures aussi basses que 1100°C, l'obtention du SiC-3C avec Ge-Si n'est pas le fait de la trop basse température puisque ce polytype est observé avec ces alliages jusqu'à ~1500°C pour des substrats désorientés et jusqu'à ~1600°C pour des substrats non désorientés. Troisièmement, nous n'avons jamais observé de croissance par spirale sur les échantillons. En conséquence, la nucléation du SiC-3C 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 au niveau de ces défauts [Neu03].

La comparaison avec les résultats obtenus par EPV, dans le chapitre B ou dans la littérature, peut permettre d'éclairer certains points. En EPV, la formation de SiC-3C sur substrats hexagonaux peut être 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 SiC-3C dans une couche majoritairement hexagonale ce qui n'est pas observée en VLS. La seconde hypothèse impliquant la germination préférentielle sur les terrasses semble donc être la plus probable car amenant à la formation d'une couche de SiC-3C continue. La mobilité de surface des adatoms n'étant à priori 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 et/ou favoriser la nucléation en terrasse dans le cas de la VLS? Nous allons essayer de répondre à cette question en formulant plusieurs hypothèses que nous testerons avec des expériences particulières.

Hypothèse 1 : basculement homo/hétéroépitaxie

La croissance en phase liquide est connue pour favoriser grandement la croissance latérale et donner lieu à des morphologies très rugueuses avec un step bunching très prononcé. On pourrait ainsi penser que le premier stade de nucléation est homoépitaxial (incorporation se faisant en bord de marches). Après une certaine épaisseur, les largeurs des terrasses deviennent importantes et le SiC-3C pourrait alors plus facilement nucléer sur ces terrasses [Syv01,Fur03] (figure C-19).

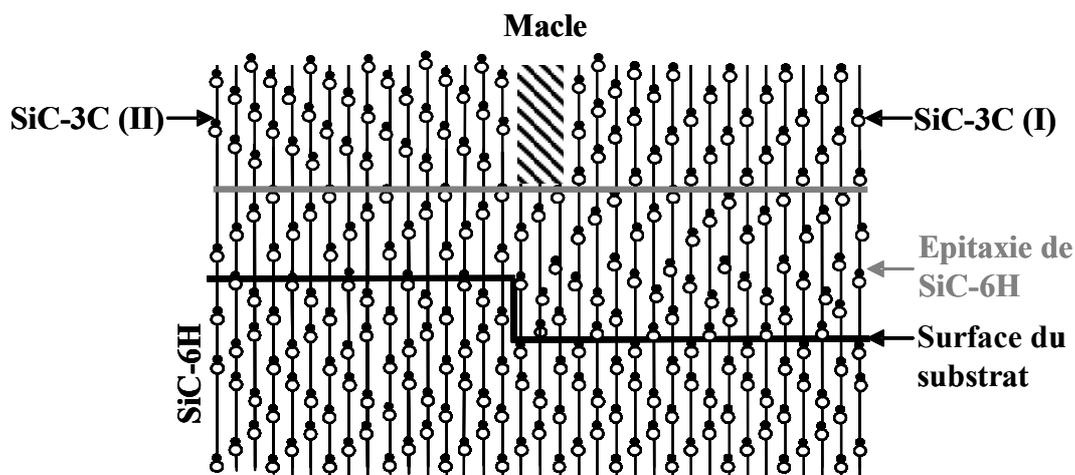


Figure C-19 : Représentation schématique du modèle proposé pour la formation de SiC-3C ; 1) croissance homoépitaxiale très step bunché formant des grandes terrasses et 2) nucléation du SiC-3C sur ces terrasses.

En d'autres termes, le SiC-3C n'apparaîtrait pas immédiatement mais au bout d'une certaine épaisseur dont la valeur pourrait varier d'une zone à l'autre des échantillons. Des caractérisations MET ont été effectuées pour essayer de confirmer cette hypothèse. S'il est aisé de détecter l'interface 3C/6H par cette technique, il est plus difficile de positionner l'interface couche substrat dans le cas de l'homoépitaxie. Ceci n'est possible que si cette interface est "décorée" par la présence soit d'impuretés qui créeront un contraste soit de défauts particuliers générés par la croissance. Ceci était le cas pour la croissance homoépitaxiale par VLS dans les alliages Al-Si qui provoquaient systématiquement un réseau de dislocations basales à l'interface couche-substrat [Jac03]. Comme le SiC-3C se forme presque toujours dans les alliages à bases de Ge, nous avons décidé de réaliser une croissance homoépitaxiale de SiC-3C à partir d'un germe de ce même polytype commercialisé par la société HAST. Le résultat MET est donné en figure C-20.

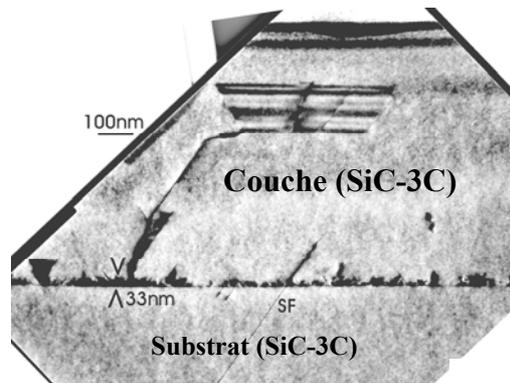


Figure C-20: Image MET en coupe transversale d'une couche de SiC-3C sur substrat SiC-3C (HAST) épitaxiée par VLS dans un bain $Si_{30}Ge_{70}$ à 1300°C. On remarque une densité de défaut élevée à l'interface couche/substrat.

On observe un réseau de dislocations confinées à l'interface couche/substrat, tout comme dans le cas des alliages Al-Si. En d'autres termes, cette décoration de l'interface devrait aussi se retrouver dans le cas de l'utilisation de substrat SiC-6H si la croissance par VLS débute par homoépitaxie. Or l'observation par MET d'un échantillon similaire à celui montré en figure C-17 ne montre aucune interface particulière en dessous de celle 3C/6H (figure C-21).

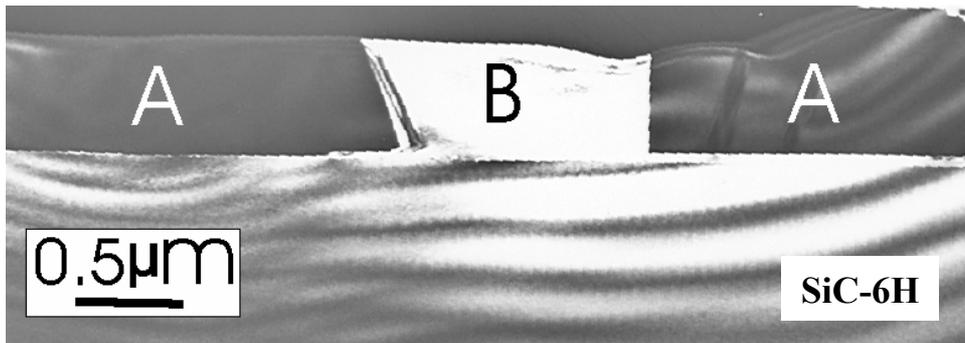


Figure C-21 : Image MET en coupe transverse d'une couche SiC-3C sur substrat SiC-6H réalisée par VLS dans un bain $Si_{30}Ge_{70}$ à $1300^{\circ}C$. On remarque que l'interface 3C/6H est abrupte et plane. Les notations A et B correspondent aux deux possibilités d'orientations du SiC-3C.

Certaines observations expérimentales vont également à l'encontre de l'hypothèse du basculement homo-hétéroépitaxie en cours de croissance. Par exemple, en attendant 2h à $1300^{\circ}C$ avant d'ajouter le propane dans la phase gazeuse (figure C-22a), les couches épitaxiées dans ces conditions sont homoépitaxiale (figure C-23). Si la croissance est initiée à $1600^{\circ}C$ (conditions donnant l'homoépitaxie) puis la température réduite à $1300^{\circ}C$ (conditions donnant du SiC-3C) pour continuer la croissance (figure C-22b), la couche obtenue est une nouvelle fois homoépitaxiale. Ces résultats, dont le changement principal est de modifier le début de la croissance, vont à l'encontre d'un basculement de polytype en cours de croissance. En conclusion, nous pouvons rejeter cette hypothèse.

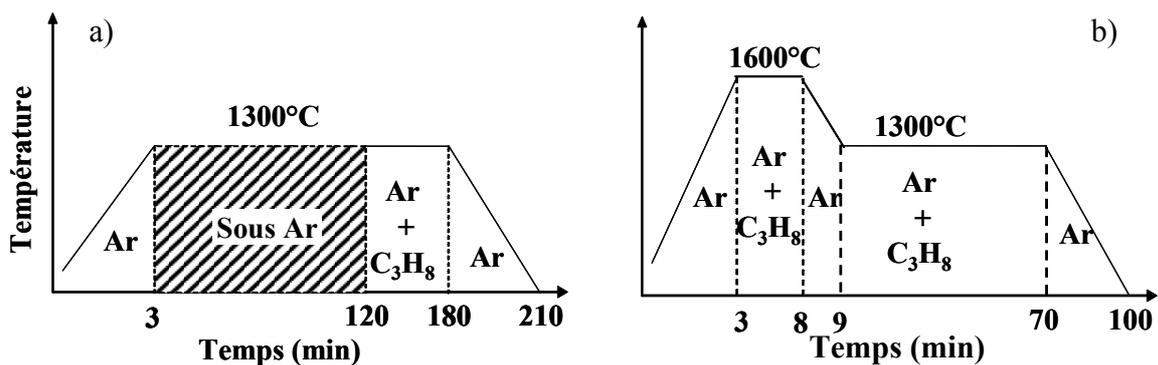


Figure C-22 : Procédure expérimentales donnant lieu à la croissance d'une couche homoépitaxiale de SiC-6H après a) une attente de 2 heures à basse température et b) après une croissance de 5 minutes à haute température et abaissement de celle-ci pour le reste du dépôt.

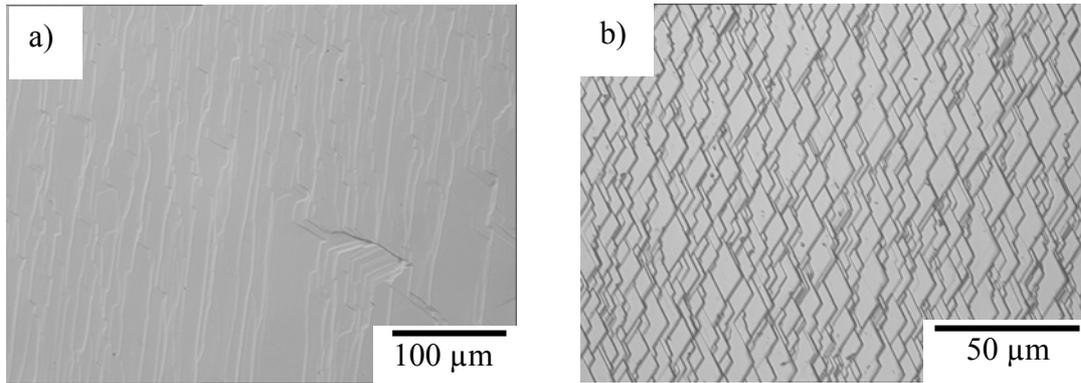


Figure C-23: morphologie de surface de couches élaborées par VLS dans un bain $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$ à 1300°C d'après la procédure présentée en figure C-22a sur des germes a) SiC-6H non désorienté et b) SiC-4H désorienté de 8° . L'analyse Raman confirme l'absence de la phase cubique

Hypothèse 2 : Effet de la solubilité du carbone dans le bain

La configuration VLS est très spécifique puisque le germe est non seulement dans la partie la plus chaude du liquide 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 réaction possible entre un liquide Ge-Si et une surface de SiC est la dissolution de ce dernier. Cette dissolution doit être assez lente, voire négligeable au vu de la faible affinité du liquide pour l'élément C. Cette attaque est donc limitée par la faible solubilité du C dans de tels alliages alors que la solubilité du Si est bien supérieure.

Un moyen de tester l'effet éventuel de la différence de solubilité entre les éléments Si et C serait de pouvoir effectuer des croissances par VLS dans des alliages métal-Si qui ont les mêmes caractéristiques que le Si-Ge. En étudiant les diagrammes de phases, on peut remarquer que les éléments étain, gallium, plomb et zinc peuvent satisfaire aux critères de grande différence de solubilité pour le Si et le C sans pour autant former de carbure. Nous avons cependant mis de côté les éléments Pb et Zn à cause de la forte tension de vapeur de ces métaux à haute température. Par contre, nous avons testé l'utilisation de Sn et de Ga comme remplacement au Ge dans le bain, respectivement à 1300 et 1200°C et sous 3 sccm de propane. Ces alliages donnent effectivement lieu à une croissance par VLS (figure C-24). De plus, les morphologies ressemblent grandement à celles observées sur les couches de SiC-3C

élaborées dans les bains Ge-Si. Enfin, les analyses micro-Raman confirment la présence de la phase cubique sur l'ensemble de la couche.

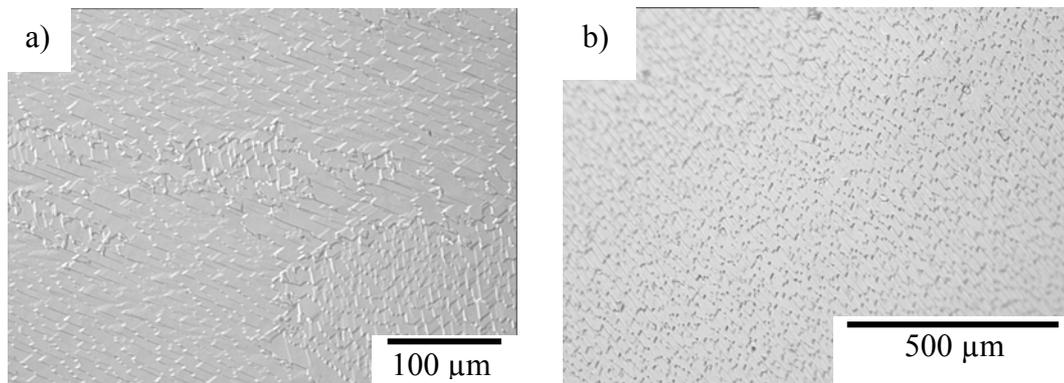


Figure C-24 : Illustration de la morphologie de surface obtenue sous 3 sccm du propane dans les alliages a) $Si_{25}Sn_{75}$ à $1300^{\circ}C$ et b) $Si_{25}Ga_{75}$ à $1200^{\circ}C$.

Si on s'intéresse maintenant à des éléments dissolvant plus le carbone que le Ge, nous pouvons faire référence aux croissances par VLS réalisées au LMI avec Al, Ni, Co ou Fe allié au Si, pour $T \leq 1300^{\circ}C$ et sur substrat SiC-4H désorienté de 8° [Abd04]. Aucun de ces éléments n'a entraîné la formation préférentielle de la phase cubique.

Pour s'assurer que cela n'est pas un effet de la désorientation du substrat, des croissances sur substrat non désorienté ont été effectués mais uniquement avec l'Al. Dans ce cas, la morphologie de surface (figure C-25a) présente de larges spirales formant des monticules tout comme celles obtenues 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 réplique du substrat et à l'augmentation de la vitesse de croissance. L'analyse micro-Raman sur et entre les monticules confirme que les couches élaborées avec l'Al-Si et sur substrat non désorienté sont homoépitaxiales, avec un fort dopage de type p de ces couches (figure C-25b). Ces résultats semblent confirmer l'importance d'une faible solubilité en C par rapport au Si dans l'alliage afin de stabiliser la phase cubique.

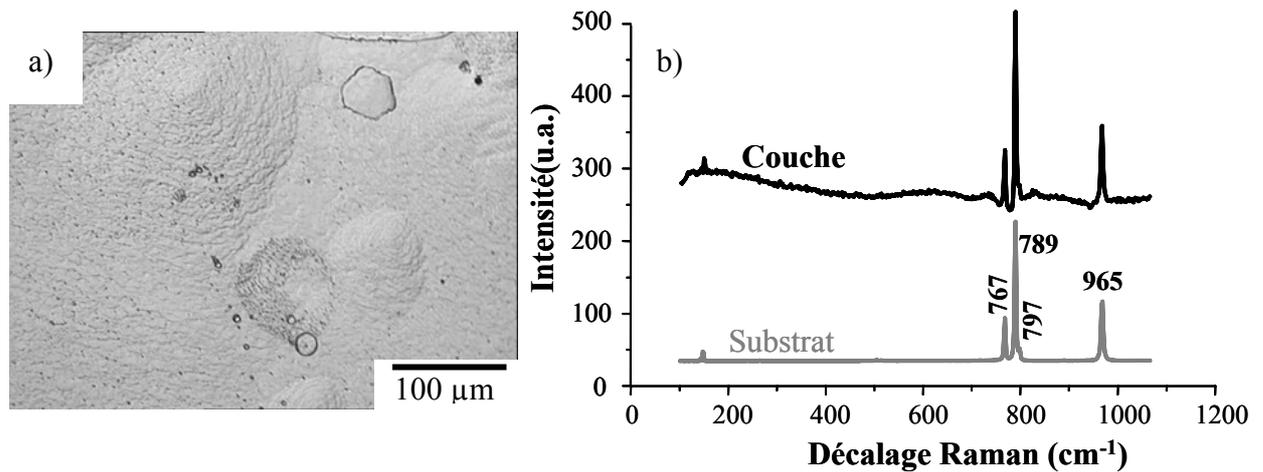


Figure C-25 : a) Morphologie de surface d'une couche élaborée par VLS dans un alliage $Al_{70}Si_{30}$ à $1100^{\circ}C$ et sur substrat SiC-6H (0001) non désorienté, b) L'analyse micro-Raman confirme la réplique du polytype du substrat dans la couche avec un fort dopage de type p .

Hypothèse 3 : Encombrement du bord de marche

Cette grande différence de solubilité entre les deux éléments peut entraîner que la dissolution de SiC par un liquide Si-Ge n'est pas congruente. Le résultat pourrait être une graphitisation partielle de la surface. Nous pensons que s'il y a enrichissement 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 (figure C-26).

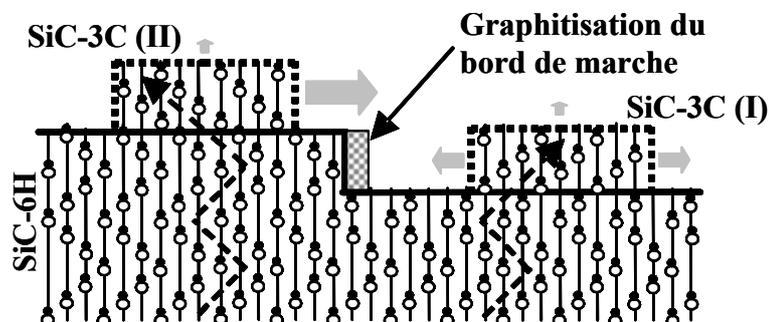


Figure C-26: schématisation de l'effet de la graphitisation en bord de marche sur la nucléation du polytype 3C.

La forte croissance latérale, typique de la croissance en solution, doit permettre d'élargir ces noyaux SiC-3C et de recouvrir les bords de marche graphitisés. Quand le liquide dissout plus de carbone (par l'utilisation d'alliages à base d'Al par exemple ou par augmentation de la température), cette plus forte solubilité doit empêcher l'accumulation de carbone en surface du germe (notamment en bord de marche) et conduire à une dissolution "congruente" de SiC d'où l'obtention d'une croissance homoépitaxiale.

Des essais complémentaires ont été réalisés par dipping en utilisant des alliages $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$ et pour une température au fond du creuset de 1300°C . Dans cette configuration, le germe est positionné dans la zone froide du liquide et les deux n'entrent en contact qu'après stabilisation de la température. La croissance commence dès le trempage du germe dans le liquide. En d'autres termes, la croissance devrait s'initier avant que la graphitisation éventuelle des bords de marches ne se fasse, ceci devant favoriser l'homoépitaxie.

La morphologie résultante est montrée dans la figure C-27a. La surface de la couche ressemble à celle obtenue par VLS, c'est-à-dire des grandes zones step-bunchées dont les marches forment des pointes allant dans les mêmes directions (zone I), les zones adjacentes ayant des pointes tournées de 60° (Zone II). L'analyse micro-Raman confirme que cette couche est cubique bien que fine (figure C-27b). On peut déduire que le polytype SiC-3C a été obtenu même par dipping. Par conséquent, l'hypothèse de la graphitisation des bords de marche ne semble pas satisfaisante.

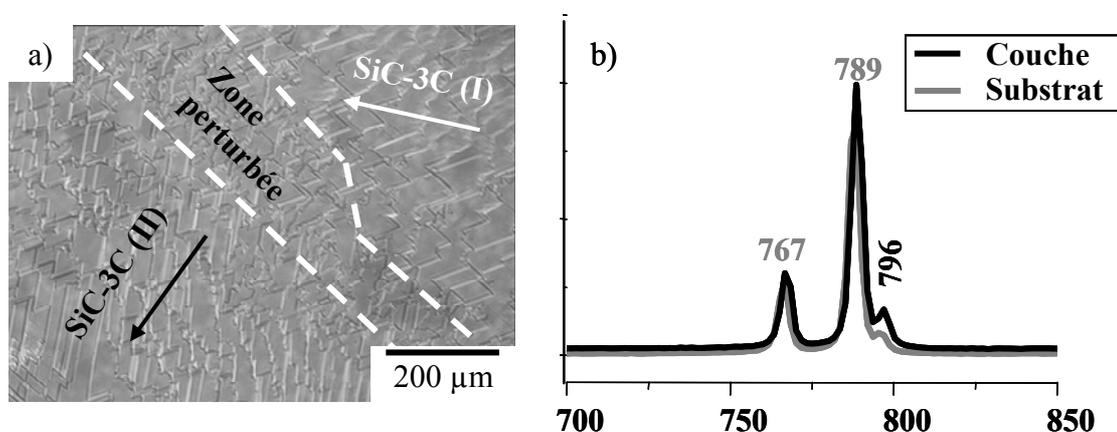


Figure C-27 : a) Morphologie de surface d'une couche élaborée par dipping à 1300°C dans un alliage $\text{Ge}_{75}\text{Si}_{25}$ et sur substrat $\text{SiC-6H}(0001)$ exacte; b) Spectres micro-Raman sur le même échantillon qu'en a)

On peut également supposer que le bord de marche est encombré non pas par du carbone mais par l'élément d'addition de l'alliage (Ge, Sn ou Ga) puisque dans la plupart des cas, le Si est minoritaire dans la phase liquide. Cependant cette hypothèse ne tient pas en considérant une nouvelle fois l'expérience décrite en figure C-22a pour laquelle un contact prolongé de 2h du germe avec le liquide avant la croissance donne lieu à l'homoépitaxie. Il est également possible de penser que cet encombrement éventuel n'est pas stable et ne joue son rôle que si la croissance s'initie rapidement après la fusion. Cette hypothèse est difficilement vérifiable mais on peut émettre des doutes sur sa validité car elle suppose que des éléments aussi différents en taille, réactivité ou encore viscosité que le Ge, Sn et Ga ont le même comportement.

Hypothèse 4 : Nucléation préférentielle sur les terrasses

En faisant référence à une phrase célèbre de Sherlock Holmes "*Lorsque vous avez éliminé l'impossible, ce qui reste, aussi improbable que cela paraisse, doit être la vérité*", nous pouvons l'adapter ici de la sorte "*Lorsque vous avez éliminé les probables, ce qui reste, aussi impossible que cela paraisse, doit être la vérité*". En effet, ayant démontré que les différentes hypothèses sur l'encombrement des bords de marche ne tiennent pas, il ne reste plus que solution de la nucléation sur les terrasses, soit par une mobilité trop faible des adatoms soit par un mécanisme énergétiquement favorable.

Au vu de la morphologie très step bunchée observée sur les couches, il est évident que la mobilité de surface en cours de croissance est largement supérieure à la largeur des terrasses. Toutefois, l'interférence avec un mécanisme hors équilibre pourrait modifier cela lors de la nucléation initiale. Pour étudier cet aspect, nous avons cherché à comprendre ce qu'il se passait en surface de l'échantillon juste avant d'envoyer le propane pour s'assurer que la surface n'a pas été modifiée de manière sensible par le simple contact avec le liquide. Nous avons donc réalisé l'expérience décrite en figure C-28 avec un alliage $\text{Si}_{125}\text{Ge}_{75}$. Elle consiste à suivre la procédure classique jusqu'à l'élimination de l'oxyde puis à aspirer le liquide, au lieu d'envoyer de propane et à refroidir immédiatement l'échantillon.

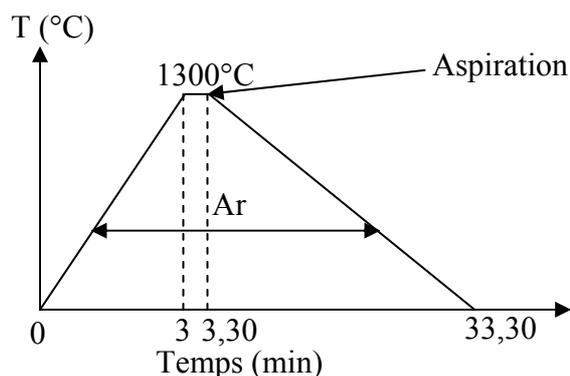


Figure C-28 : Profil thermique employé pour étudier l'état de la surface du germe juste avant la croissance. Le liquide est aspiré à haute température sans avoir envoyé de propane dans la phase gazeuse.

La morphologie de surface résultante après nettoyage de l'échantillon en solution acide est présentée en figure C-29. On observe par microscopie optique des formes allongées et parallèles réparties uniformément sur toute la surface de l'échantillon. Par AFM, on remarque que ces formes allongées sont des monticules orientés parallèlement aux marches du substrat et situés soit sur les terrasses soit sur plusieurs marches. Notons que ces marches n'ont évolué ni en largeur ni en hauteur par rapport à la reconstruction initiale après recuit sous H_2 . Les dimensions des monticules varient de 1 à 10 μm en longueur, de 0.3 à 2 μm en largeur et de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres en hauteur.

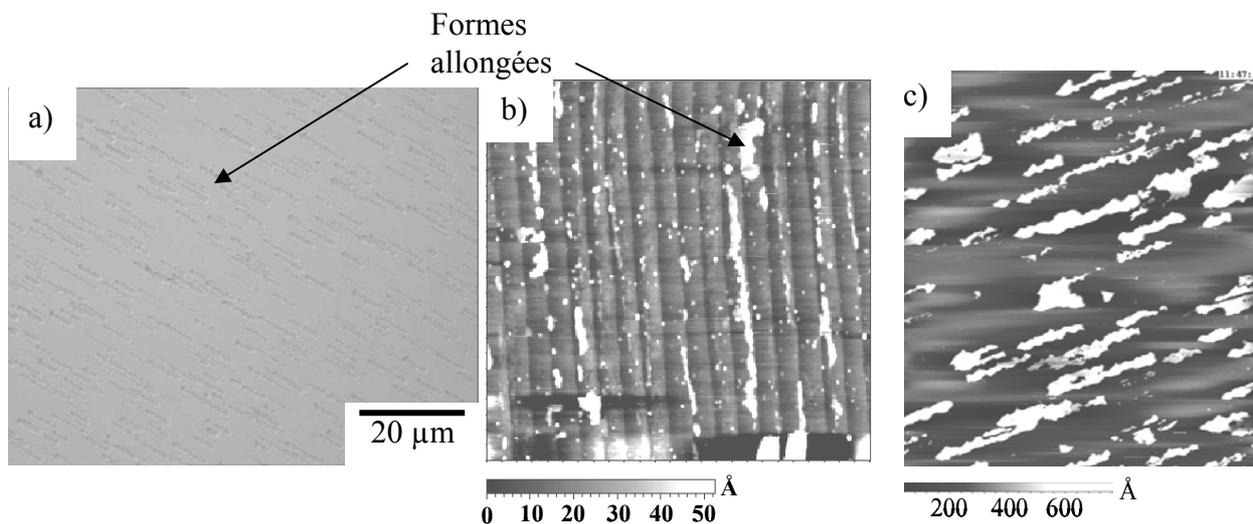


Figure C-29 : Morphologie de surface après la procédure présentée en figure C-28 sur un germe SiC-6H(0001) exact a) microscopie optique, b) et c) AFM, scan de $5 \times 5 \mu m^2$ et de $20 \times 20 \mu m^2$ respectivement.

L'analyse par micro-Raman sur ces monticules n'a pas permis d'identifier une autre phase que celle du substrat mais cela n'est pas étonnant quand on considère leur très faible

épaisseur. Leur résistance aux acides suggère que ces îlots sont fait de SiC. Ceci a été confirmé par cartographie EBSD qui a permis d'identifier non seulement la nature du matériau constitutif de ces monticules, SiC, mais aussi le polytype 3C et son orientation (figure C-30). On remarque que les deux orientations du cristal 3C sont présentes et que le substrat 6H n'est pas complètement recouvert. Nous reviendrons plus tard sur la proportion de chacune de ces orientations du 3C.

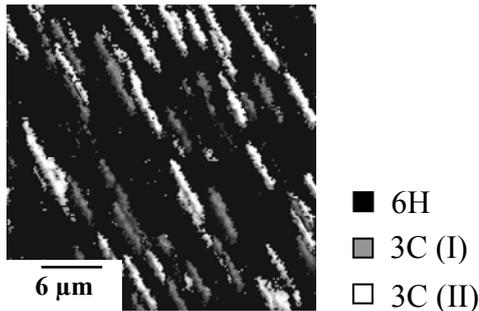


Figure C-30 : Cartographie EBSD de l'échantillon montré en figure C-29. Les îlots sont constitués de SiC-3C avec les deux orientations possibles.

Par conséquent, le simple contact du germe avec le liquide à haute température génère la formation d'îlots de SiC-3C en surface. L'obtention de couches complètes de SiC-3C après croissance "standard" suggère que l'ajout de propane a pour effet principal d'élargir préférentiellement ces îlots au détriment de la reproduction du polytype du substrat par avancée de marche.

Nous venons donc de situer quand le polytype SiC-3C se forme lors de la croissance par VLS mais cela ne nous éclaire pas encore sur les mécanismes mis en jeu. Dans ce but, il paraît important d'identifier la source de carbone à l'origine des îlots de SiC-3C. Cette source peut être double : 1) le graphite du creuset et/ou 2) le germe lui-même. Nous avons donc effectué une croissance en configuration dite de "goutte posée" [Jac03] où le liquide ne touche que le germe qui est lui-même simplement posé sur le suscepteur (figure C-31a). Dans ce cas précis, la seule source de carbone possible est le germe. Après croissance VLS dans cette configuration et attaque chimique pour ôter l'alliage, nous obtenons la morphologie de surface montrée en figure C-31b. Celle-ci étant caractéristique du polytype SiC-3C, cela signifie que nous avons formé à nouveau les îlots de SiC-3C avant la croissance et donc que la source de C à l'origine de ces îlots n'est pas le creuset mais bien le germe lui-même.

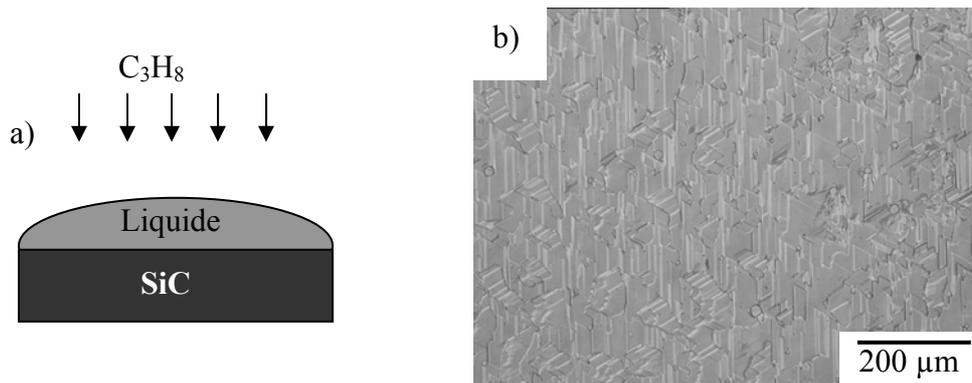


Figure C-31 : a) Configuration de croissance en goutte posée et b) Morphologie de surface d'une couche SiC-3C épitaxiée avec cette configuration.

Le processus mis en jeu lors de la formation des îlots initiaux doit donc nécessairement impliquer une dissolution du germe, même très légère, de manière à fournir le carbone. Si l'on complète cette observation avec la conclusion émise précédemment concernant l'importance d'une faible solubilité de cet élément dans le liquide, nous pouvons proposer le mécanisme suivant. Lors de la fusion des éléments du liquide, le germe réagit légèrement avec celui-ci en se dissolvant. Si la vitesse de diffusion du carbone dans le liquide est très inférieure à celle de dissolution, il est probable que l'on atteigne très rapidement et localement (au contact du germe) la limite de solubilité de cet élément. Il suffit alors d'un très léger écart local à l'équilibre (fluctuation locale de composition, température, vitesse de diffusion du C, activité en C...) pour re-précipiter une partie du C dissous en SiC. Ce mécanisme s'apparente à celui de dissolution-précipitation souvent rencontré dans lors d'interactions liquide-solide [Jac02, Kol05]. Très souvent, ce type de mécanisme entraîne une croissance très rapide à partir de la phase liquide. Dans notre cas, une croissance excessivement rapide pourrait expliquer pourquoi le SiC précipité ne germe pas en bord de marche mais sur les terrasses, même dans le cas de substrats fortement désorientés. Ce mécanisme doit maintenant être confronté aux diverses expériences réalisées et aux résultats obtenus.

Alliages à base d'Al

Si l'on considère les alliages à base d'Al, qui dissolvent largement plus de C que ceux à base de Ge et qui donnent des couches homoépitaxiales, ce mécanisme de dissolution-précipitation ne semble pas s'appliquer. On peut supposer que dans le cas d'alliages à forte

solubilité en C, la limite de solubilité est plus longue à atteindre, même très localement, laissant ainsi le temps au C dissout de migrer de la surface du germe vers le reste du liquide. On atteint donc un état stationnaire de dissolution sans précipitation. Ceci est confirmé par l'observation de la surface d'un germe SiC- α après contact avec un alliage Al-Si à 1100°C et aspiration du liquide (Figure C-32). Aucune forme allongée n'est observable et le substrat présente plutôt des figures de dissolution.

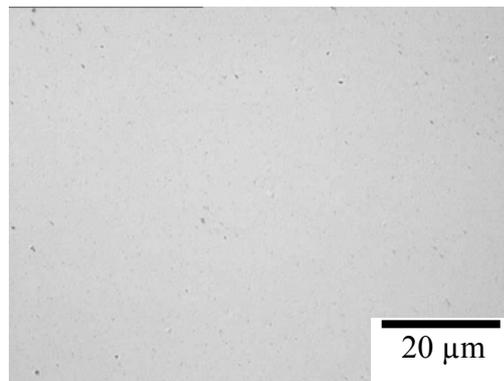


Figure C-32: Morphologie de surface après simple fusion d'alliage $Al_{70}Si_{30}$ sur un substrat SiC-4H (0001) sans envoi de propane.

Homoépitaxie avec les alliages Ge-Si

Dans le cas des alliages à base de Ge, certaines conditions de croissance donnent lieu à l'homoépitaxie, notamment à haute température ($\geq 1600^\circ\text{C}$). L'augmentation de la température a notamment pour effets d'augmenter la vitesse de dissolution de SiC, la solubilité du C et la vitesse de diffusion dans le liquide. En d'autres termes, si les îlots de SiC-3C se forment à basse température lors des premiers stades de la fusion de l'alliage, l'augmentation de la température peut entraîner leur disparition par l'accélération de la dissolution et de la diffusion. Dans le cas de la procédure de croissance décrite en figure C-22a où un recuit de 2 heures dans le liquide avant d'ajouter le propane donne lieu à l'homoépitaxie, on peut encore expliquer ce résultat par la dissolution de ces îlots pendant ce contact prolongé avec le liquide.

Remarquons que dans le cas des alliages à base d'Al, la solubilité du C lors de la formation du premier liquide ($T_f = 577^\circ\text{C}$) doit également être assez faible. Il n'est pas exclu que des îlots se forment aussi dans de tels alliages mais qu'ils soient dissous avant le début de la croissance à 1100°C. Quelques expériences complémentaires seraient à prévoir pour éclaircir ce point.

Le résultat d'hétéroépitaxie obtenu après croissance par dipping dans un alliage Ge-Si est plus délicat à expliquer par ce mécanisme de dissolution-précipitation. En effet, le germe est positionné dans la partie froide du liquide et ne devrait donc pas se dissoudre sauf si le liquide n'est pas saturé en C. Cela doit être le cas car lors de cette expérience, la croissance a démarré seulement quelques minutes après la fusion de l'alliage sans laisser le temps au liquide de se saturer en C en dissolvant le creuset. Donc, s'il y a dissolution du germe, le même phénomène de précipitation d'îlot peut se produire. Ceci reste à clarifier en réalisant par exemple une croissance après saturation du bain pendant quelques heures.

Pour être complet, remarquons que la formation d'îlots en dipping pourrait également provenir d'une sursaturation en C du liquide par refroidissement lors du trempage initial du germe car le germe est nettement plus froid avant d'être en contact avec le liquide. Cependant, ce point est difficile à vérifier. Dans la même lignée, on peut imaginer que le trempage du tube en graphite dans le bain lors de l'étape d'élimination de l'oxyde en surface de liquide avant croissance par VLS (figure C-13) doit aussi refroidir le liquide et provoquer une éventuelle sursaturation en carbone et donc formation des îlots. Or, dans ce cas, il est possible de réfuter l'argument puisque, dans certaines croissances VLS avec un bain riche en Si ($\text{Ge}_{50}\text{Si}_{50}$), cette étape d'élimination de l'oxyde n'a pas été utilisée car celui-ci était quasiment inexistant. Des couches de SiC-3C ont été obtenues malgré cela. De plus, les expériences réalisées en goutte posée n'ont pas subi l'étape d'élimination du liquide on obtient malgré cela une couche cubique.

III-1.3 Conclusion

L'obtention de la phase cubique sur des germes SiC- α à partir d'une phase liquide n'est pas évidente à expliquer. Tout semble se passer lors des premiers stades de l'expérience, avant même le début de la croissance proprement dite par ajout de propane. Le recoupement des différentes informations recueillies au cours des diverses manipulations effectuées, que ce soit en VLS ou en dipping, nous a permis d'écarter certaines hypothèses et de proposer un mécanisme de dissolution-précipitation lié à la faible solubilité du carbone dans le liquide. Cette dernière hypothèse, bien que globalement satisfaisante, demande encore quelques

expériences de confirmation, notamment en configuration dipping mais aussi en VLS avec les alliages à base de Ga ou Sn qui donnent aussi la phase cubique après croissance.

III-2 Obtention de SiC-3C mono-domaine

Après avoir discuté des mécanismes de formation du SiC cubique sur substrat SiC- α par VLS, nous allons aborder la possibilité d'obtenir une couche mono-domaine sur toute la surface de l'échantillon. Jusqu'à présent, nous avons agrandi de manière évidente la dimension des domaines mono-orientés par l'utilisation d'une nouvelle technique de croissance (comparaison entre l'EPV et la VLS) et par l'emploi de substrats non désorientés (comparaison entre substrats (0001) exact et désorienté de 8°). Ce résultat prometteur suggère qu'en optimisant les conditions de dépôt par VLS il serait possible d'élargir la dimension des domaines jusqu'à n'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 tâonné (en jouant sur la composition et la hauteur du liquide, le diamètre du creuset, la température, le polytype du germe, le débit du propane...) avant d'obtenir des couches complètement mono-domaine.

Le déclic s'est produit avec l'utilisation d'un creuset de grande dimension par rapport à l'échantillon. Par souci d'économie, nous avons commencé l'étude avec des creusets de 10 mm de diamètre interne pour des dimensions d'échantillon de $6 \times 6 \text{ mm}^2$. Les couches obtenues sur substrat 6H non désorienté présentaient une forte densité de macles avec des dimensions de domaines assez faibles, similaires à celle des couches élaborées par EPV (figure C-32). En passant à des creusets de 20 mm de diamètre interne (en conservant tous les autres paramètres identiques), les dimensions des domaines mono-orientés se sont considérablement accrues, au-delà du mm^2 (un exemple est donné en figure C-17). Dans la suite de ce chapitre, toutes les croissances feront référence à l'utilisation de creuset de 20 mm de diamètre interne, sauf si précisé différemment. Les autres paramètres fixés sont la profondeur du creuset (donc la hauteur du liquide) à 2 mm et le débit de propane à 3 sccm. Nous commencerons par détailler les résultats obtenus sur substrat SiC-6H non désorientés face Si avant de passer aux autres types de substrat.

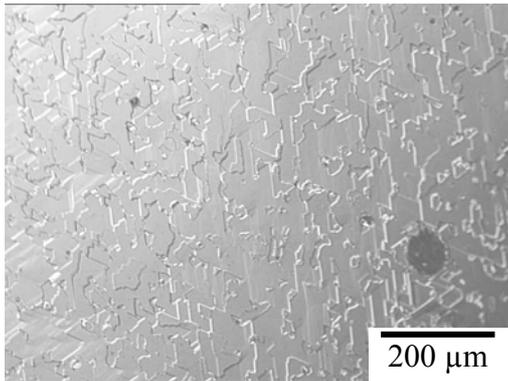


Figure C-32 : Morphologie de surface d'une couche de 3C-SiC élaborée dans un creuset de 10 mm de diamètre interne. $T = 1300^{\circ}\text{C}$, alliage $\text{Si}_{20}\text{Ge}_{75}$, $D_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1 \text{ sccm}$, hauteur du liquide 2 mm.

III-2.1 Sur substrat SiC-6H non désorienté

La figure C-33 regroupe les résultats obtenus en fonction de la température et de la composition de l'alliage, tous les autres paramètres étant fixés. Nous avons particulièrement étudié deux compositions d'alliage, 25 et 50 at% Si.

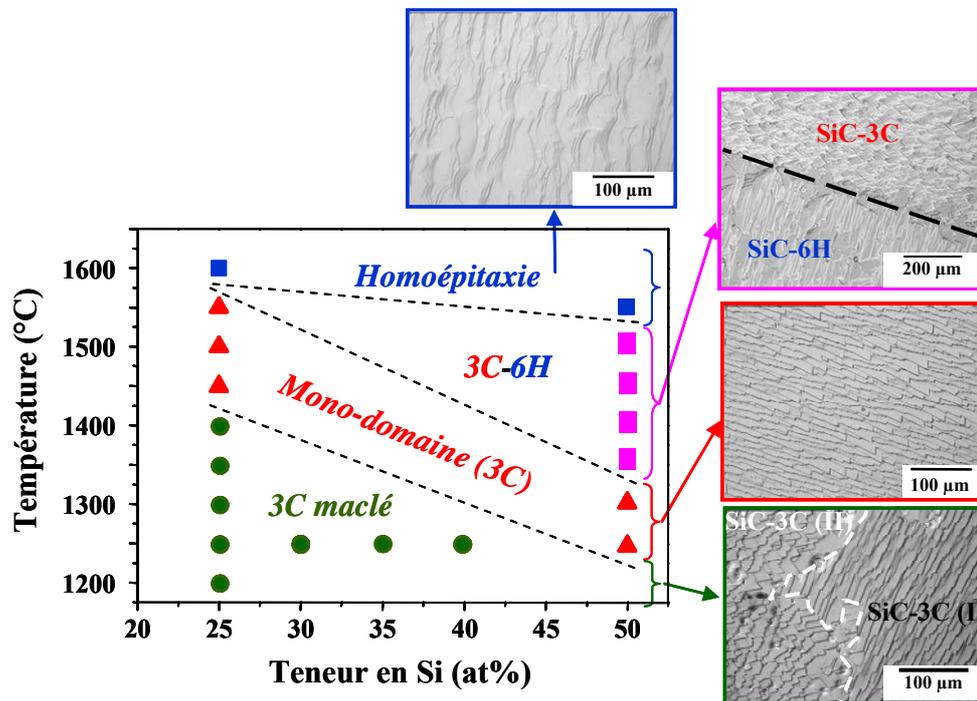


Figure C-33 : Graphe définissant les conditions expérimentales permettant l'obtention de couches SiC-3C par VLS dans un bain Ge-Si et sur germe SiC-6H non désorienté, face Si. Les paramètres fixés sont le débit de propane à 3 sccm et les dimensions du creuset à 20 mm et 2 mm respectivement pour le diamètre interne et la profondeur.

Le principal enseignement de cette figure est qu'*il est possible d'obtenir des couches mono-domaines par VLS dans des alliages Ge-Si*. La zone de conditions de croissance correspondante est entourée de zones où les couches sont soit 3C maclées, soit homoépitaxiales, soit un mélange 3C-6H. Cette figure C-34 est très importante du point de vue expérimental puisqu'elle permet de définir les conditions de croissance à employer pour éliminer les macles. Nous allons maintenant détailler les résultats résumés par cette figure.

Zone mono-domaine

C'est bien sûr la zone qui nous intéresse le plus. L'augmentation de la teneur en Si de 25 à 50 at% nécessite de diminuer sensiblement la température de croissance (de 1450 à 1300°C) afin de conserver le caractère mono-orienté du dépôt. Pour chacune de ces compositions, la gamme en température oscille de 50 à 100°C. La morphologie correspondante présente des marches très step bunchées dont les pointes sont orientées dans la même direction sur toute la surface de l'échantillon. Une cartographie EBSD d'un tel échantillon ne donne aucun contraste de couleur, signe de la mono-orientation du dépôt (figure C-34).

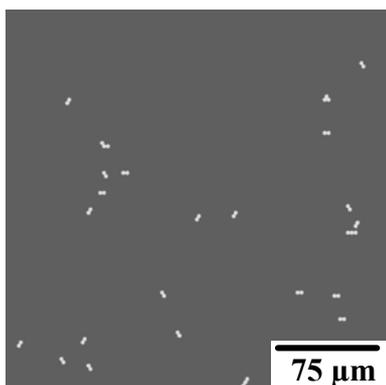
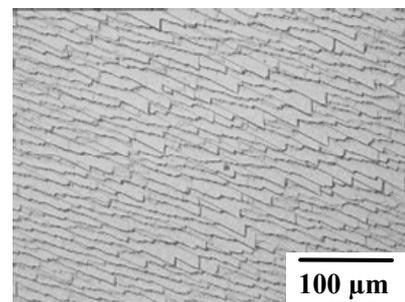


Figure C-34: Cartographie EBSD d'une couche de SiC-3C présentant une orientation identique des pointes des marches sur tout l'échantillon. L'observation d'une seule couleur confirme que la couche est bien mono-orientée. Les points blancs correspondent à des zones qui n'ont pas pu être indexées.

La figure C-35 montre un exemple d'homogénéité de la morphologie d'une couche de SiC-3C sur toute la surface d'un échantillon carré de 1 cm x 1 cm. On s'aperçoit que, même s'il existe une différence d'épaisseur du centre au bord (observable avec la marque centrale), l'orientation des pointes en bord de marche est identique partout, même à l'extrême bord de l'échantillon. Cela représente la plus grande taille d'échantillon mono-domaine obtenu dans

cette étude, mais cette limitation est uniquement due au coût élevé des substrat qui nous empêche de travailler plus systématiquement sur des plus grandes surface. Par exemple, nous avons déjà montré avec les alliages Al-Si qu'il est possible d'agrandir encore le creuset et de déposer sur une surface de 1,5 cm x 1,5 cm.

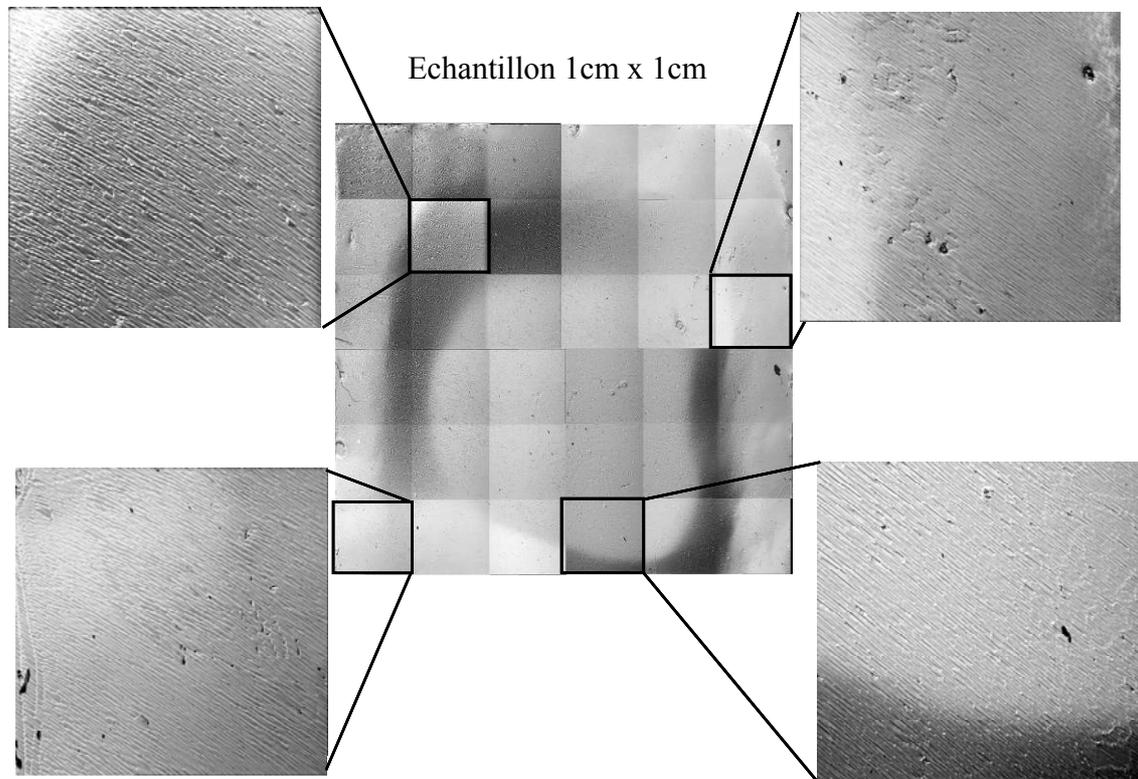
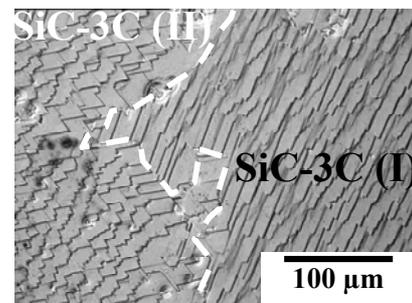


Figure C-35 : morphologie de surface d'une échantillon de 1 cm x 1 cm épitaxié dans des conditions mono-domaines ($Ge_{50}Si_{50}$, $T=1250^{\circ}C$). L'image centrale a été reconstituée en associant 36 image prises à plus for grossissements. Des agrandissements ponctuels sont montrés avec les quatre images périphériques.

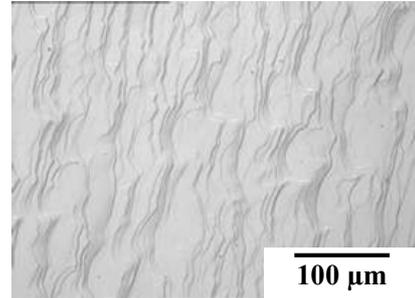
Zone 3C maclé

Cette zone s'étend sur la partie en bas à gauche de la figure C-33, c'est-à-dire dans le domaine basse température et faible teneur en Si du bain. Les couches obtenues dans ces conditions sont bien du polytype cubique mais elles contiennent toujours des macles. La dimension moyenne des domaines mono-orientés est cependant assez importante, allant de quelques centaines de μm^2 à quelques mm^2 .



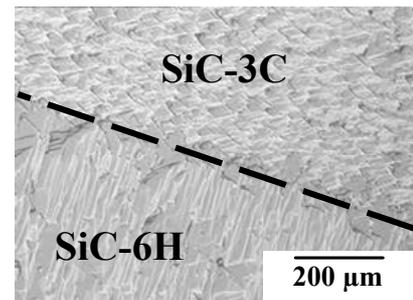
Zone homoépitaxie

Cette zone se situe à l'extrémité supérieure du graphe de la figure C-33, dans la partie haute température. Les couches obtenues dans ces conditions sont homoépitaxiales, c'est-à-dire du même polytype que le substrat. La morphologie correspondante est toujours step-bunchée mais les marches ne présentent plus de pointes orientées dans une direction définie. Les bords de marches sont plus arrondis. Il n'y a pas d'inclusion de SiC-3C ni même de croissance en spirale.



Zone 3C-6H

Cette zone fait la frontière entre celles de mono-domaine et d'homoépitaxie. Mais, contrairement aux autres zones de la figure C-33, celle-ci s'élargit sensiblement quand on augmente la teneur en Si du bain de 25 à 50 at% (en fait, à 25 at% Si, nous n'avons pas réussi à identifier cette zone de transition). La morphologie de surface des couches est composée de larges régions aux bords de marches dentelées (zones SiC-3C) et aux bords de marches plus parallèles et arrondis (zones SiC-6H). C'est la seule gamme de conditions de croissance qui provoque un mélange de polytype dans la couche épitaxiée.



III-2.2 Sur d'autres substrats SiC- α

Afin de compléter cette étude, nous avons testé également d'autres substrats que SiC-6H non désorientés. Nous détaillerons dans un premier temps les résultats obtenus sur germes SiC-6H désorienté de 3.5° et SiC-4H non désorienté (les deux étant face Si) car plus intéressants (figure C-35). Nous mentionnerons ensuite les autres substrats testés.

Le premier point remarquable est qu'il est également possible d'obtenir des couches de SiC-3C mono-domaine sur ces deux nouveaux types de substrat. On peut également voir que, même si les tendances sont assez similaires que sur substrat SiC-6H non désorienté (zones inclinées vers les basses températures quand on augmente la teneur en Si du bain), il y a quelques différences notables par exemple sur le nombre de zones et/ou sur la température de transition entre les zones apparaissent, suivant la nature du germe. Nous allons détailler séparément les deux graphes de la figure C-36.

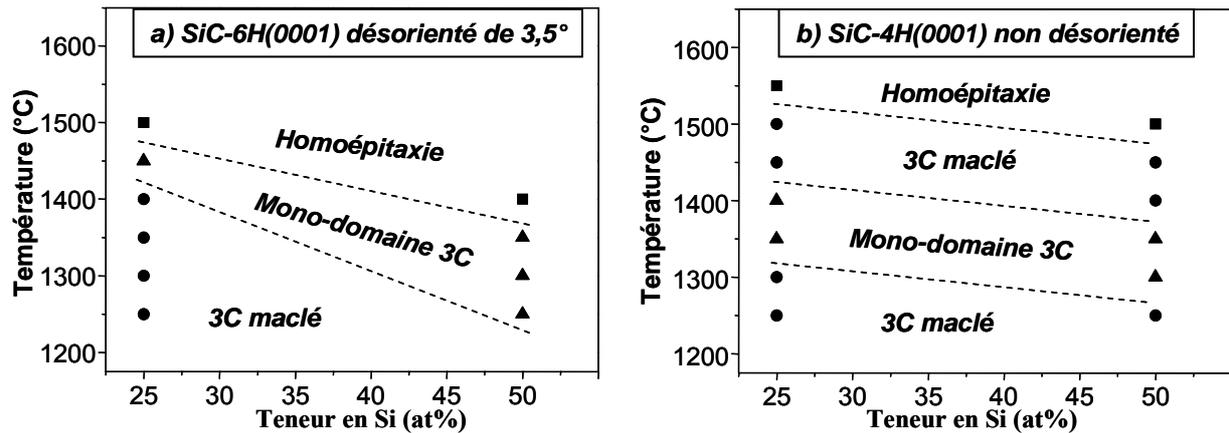


Figure C-36 : Graphe définissant les conditions expérimentales permettant l'obtention de couches SiC-3C par VLS dans un bain Ge-Si et sur germes a) SiC-6H désorienté de 3,5° et b) SiC-4H non désorienté. Les paramètres fixés sont les mêmes qu'en figure C33.

Sur substrats SiC-6H désorientés de 3.5°

La différence principale avec l'utilisation de substrats SiC-6H non désorientés provient de l'absence de zone de transition entre SiC-3C mono-domaine et homoépitaxie. Cette dernière zone a remplacé complètement celle de mélange des deux polytypes. La région mono-domaine se situe sensiblement dans la même gamme de températures et s'élargit sensiblement à 50 at% Si au détriment de la région 3C maclé. La morphologie de surface d'une couche mono-orientée de SiC-3C obtenue sur de tels germes est montrée en figure C-37a. Comme précédemment, les bords de marches sont très dentelés avec les pointes des marches orientées de la même manière sur toute la surface de l'échantillon. Le step bunching est encore plus prononcé que sur germe non désorienté. Les analyses par micro-Raman et EBSD (figure C-37b) confirment la présence de la phase 3C et l'absence de macles.

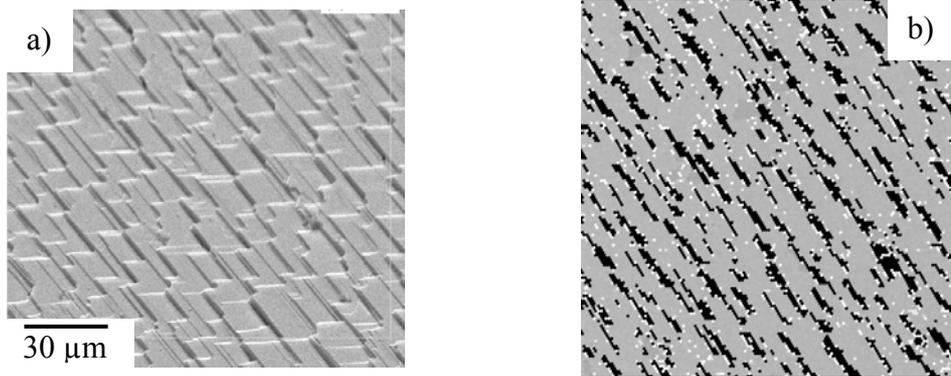


Figure C-37 : a) Morphologie observée par MEB d'une couche SiC-3C mono-domaine élaborée par VLS dans un bain $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ à 1300°C et sur germe SiC-6H désorienté de $3,5^\circ$; b) Cartographie EBSD de la même zone. Les points blancs correspondent à des zones qui n'ont pas pu être indexées. Les zones noires allongées ne sont pas dues à la présence d'une autre phase ou d'une autre orientation du 3C, mais résultent d'un effet d'écrantage de la diffraction des électrons par les bords de marche (zones sombres sur l'image MEB).

Sur substrats SiC-4H non désorienté

L'utilisation de germes 4H non désorientés donne encore un graphe composition-température différent des deux précédents cas. La zone de transition mono-domaine/homoépitaxie est bien présente mais sous la forme d'une zone 3C maclé. La région d'obtention du 3C mono-orienté est décalée vers les basses températures, surtout aux faibles teneurs en Si. Une autre différence flagrante, mais qui ne se voit pas sur la figure C-36, est d'ordre morphologique. En effet, sur les couches mono-domaines, on ne retrouve pas les bords de marches très dentelés composés de pointes (figure C-38a). La surface est moins nettement structurée et plus lisse. Si l'analyse Raman nous confirmait la présence de 3C, la morphologie ne suffisait plus pour détecter la présence ou l'absence de macle. La réponse est venue de la cartographie EBSD montrant une seule orientation du SiC-3C. Autre différence morphologique, les couches de 3C maclé, de part et d'autre de la zone mono-domaine, ne présentent pas de grandes zones mono-orientées mais sont plutôt constituées d'une mosaïque de petites zones.

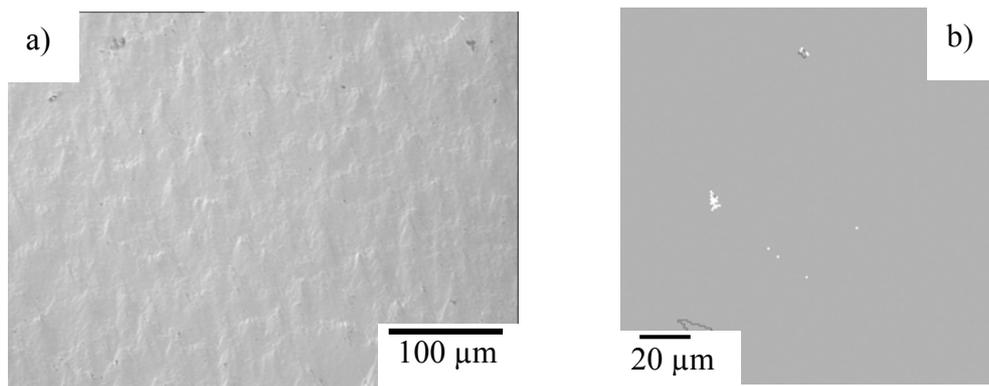


Figure 38 : a) Morphologie de surface par microscopie optique d'une couche élaborée par VLS dans un bain $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$ sur substrat SiC-4H non désorienté à 1400°C et b) Cartographie EBSD du même échantillon montrant aucun contraste de couleur.

Sur substrats SiC-4H désorientés et sur SiC-6H face C

Divers essais de croissance par VLS ont été réalisés sur des germes de 4H-SiC(0001) (face Si) désorientés de 8° et 4° et 6H-SiC(000-1) (face C) non désorientés. Aucun n'a été concluant pour l'obtention d'une couche de SiC-3C mono-domaine. Les morphologies résultantes sont présentées dans la figure C-39. Les couches élaborées sur les deux désorientations des substrats 4H sont assez similaires avec des domaines allongés et des frontières dentelées. En revanche, les couches élaborées sur substrat 6H face C ressemblent plutôt à celles obtenues par EPV (voir chapitre B). Dans les deux cas, les tailles des domaines ne dépassent pas $50 \mu\text{m}^2$. Les analyses micro-Raman confirment que ces couches sont cubiques.

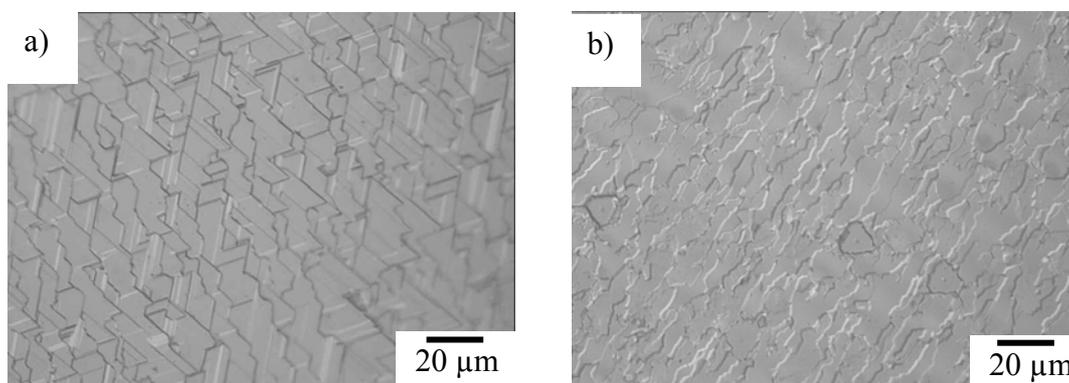


Figure C-39 : Morphologies par microscopie optique de couches élaborées par VLS dans un bain $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ à 1300°C , sur des substrats a) SiC-4H face Si désorientés de 4° et b) SiC-6H face C non désorientés.

III-2.3 Discussion

III-2.3.1 Sur l'obtention de couches SiC-3C mono-domaine

Nous avons vu dans la partie précédente que des îlots de SiC-3C se forment sur la surface du germe lors du contact avec le liquide pendant la montée en température. Il est logique de penser que la croissance d'une couche complète de ce polytype doit s'effectuer par élargissement de ces îlots lors de l'ajout de propane. Donc, s'il y a sélection d'une seule orientation du cristal 3C, cette sélection doit sans doute intervenir dès la formation des îlots. Afin d'étudier ce point, nous avons effectué des caractérisations par EBSD (figure C-40) sur des germes SiC-6H non désorientés traités comme en figure C-28, c'est-à-dire sans ajout de propane et avec aspiration du liquide après avoir atteint la température palier. Différentes conditions de température et de composition du liquide ont été testées, parmi elles certaines seulement donnent lieu à des couches mono-domaines (figure C-40a et c). Chacun des trois résultats est différent des autres voire surprenant.

En premier lieu, les îlots obtenus en conditions 3C maclé (figure C-40b) sont tous de la même orientation alors que l'on pouvait au moins s'attendre à un mélange d'orientations. Ce mélange est d'ailleurs observé dans les conditions mono-domaine à basse température (figure C-40a) avec cependant une prépondérance de l'une sur l'autre (rapport 60/40). Dernière surprise, dans les conditions mono-domaine à haute température (figure C-40c), il n'y a plus d'îlots mais seulement une couche SiC-3C mono-orientée recouvrant complètement la surface. L'observation par microscopie optique de cet échantillon montre une morphologie homogène sur toute la couche et sans évidence d'îlots.

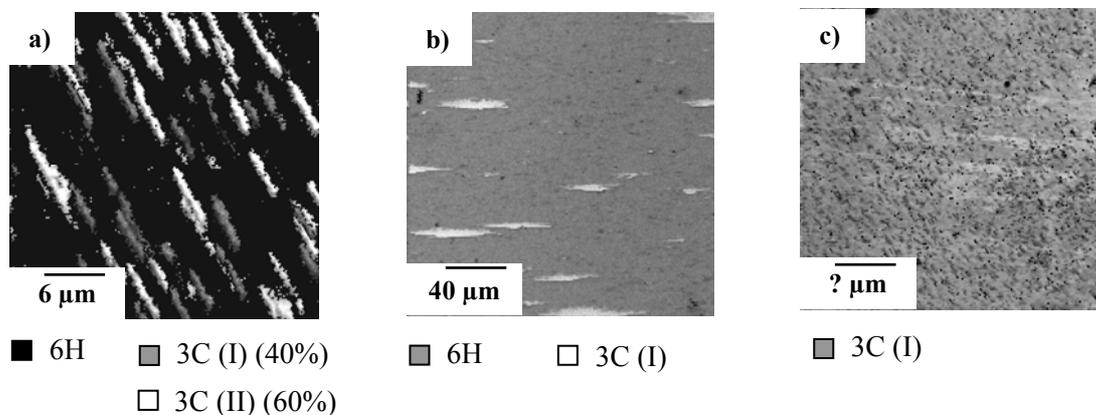


Figure C-40 : Cartographie EBSD d'échantillons SiC-6H non désorientés ayant juste subis le contact avec le liquide à haute température : a) 1250°C, $Ge_{50}Si_{50}$ (conditions mono-domaine); b) 1300°C, $Ge_{75}Si_{25}$ (conditions 3C-maclé); c) 1450°C, $Ge_{75}Si_{25}$ (conditions mono-domaine).

Même s'il apparaît nécessaire de doubler certaines expériences et d'élargir l'étude par EBSD à une plus grande gamme de conditions, nous pouvons essayer de tirer certaines conclusions de ces résultats. Tout d'abord, le point commun entre ces trois échantillons est la prépondérance systématique d'une orientation du 3C, de 60% à 100%. En d'autres termes, la sélection d'une orientation par rapport à l'autre s'effectue dès la nucléation des îlots. Cette sélection a été caractérisée très localement et peut varier d'une zone à l'autre. Par exemple, dans le cas de l'échantillon montré en figure C-40a, des cartographies à trois endroits différents ont bien donné une prépondérance de la même orientation, mais la proportion varie de 55 à 70%. On peut aussi penser qu'il peut y avoir sur un même échantillon des zones assez grandes avec des prépondérances inversées. Cela peut être le cas de la figure C-40b car les conditions de température et de composition du bain correspondent à l'obtention de 3C maclé. D'ailleurs, dans la plupart des cas, ces couches maclées contiennent de très grandes zones mono-orientées et donc une faible densité de macles.

Enfin, le cas de la figure C-40c est plus délicat à expliquer car l'apparition d'une couche complète de 3C semble signifier que, sans envoyer de propane, il y a eu d'abord formation des îlots puis leur élargissement. On peut imaginer que l'étape d'élimination de l'oxyde avec le manchon en graphite peut provoquer une croissance de SiC par refroidissement du bain et donc sursaturation en carbone. Cet effet semble se produire quand la température du plateau est élevée.

Remarque 1 : Même si cette hypothèse suggère une croissance de SiC lors de l'étape d'élimination de l'oxyde, cette croissance doit être homoépitaxiale, c'est-à-dire reproduire le polytype du SiC présent en surface de germe et donc élargir les îlots de SiC-3C s'ils sont présent. En aucun cas nous ne suggérons que cette sursaturation du bain par refroidissement génère les îlots puisque nous avons écarté cette hypothèse précédemment.

Si l'on essaye maintenant de corrélérer la disposition des îlots et l'orientation du cristal 3C en fonction des marches, il serait nécessaire de pouvoir visualiser ces marches sur l'image MEB correspondante à la cartographie EBSD. Ceci est assez délicat et nécessite une étude plus poussée. Bien que la figure C-40a montre certains îlots de SiC-3C présentant les deux orientations et quasiment alignés, suggérant qu'ils ont germés sur la même terrasse, il est important de préciser que la largeur des îlots est bien supérieure à celle des terrasses. A ce stade, on ne peut pas s'avancer sur l'effet de l'empilement des bicouches Si-C en surface de chaque terrasse sur l'orientation des îlots de SiC-3C.

Afin d'identifier comment se déroule la sélection définitive et complète de l'orientation de la couche de SiC-3C, nous avons effectué des caractérisations par MET de l'interface 3C/6H pour des échantillons mono-domaines. On observe très souvent la présence d'inclusions de 3C confinées à l'interface, de faible hauteur (10-30 nm) et présentant l'autre orientation par rapport à la couche complète (figure C-41a). En d'autres termes, la seconde étape du mécanisme de sélection de l'orientation, l'élargissement des îlots et le recouvrement de certains par d'autres, se fait dès les premiers stades de la croissance épitaxiale. C'est uniquement dans le cas de l'utilisation de germes désorientés de 3.5° que des inclusions de plusieurs centaines de nm ont été observées (figure C-41b).

Remarque 2 : L'interface entre les deux rotations du SiC-3C selon l'axe [111] est cristallographiquement appelée macle. Dans ce cas, si le plan de macle coïncide avec le plan (111), on parle alors de macle cohérente qui ne génère aucune contrainte ou aucun autre défaut dans le cristal. Par contre, si le plan de macle est différent (macle se propageant dans la couche), on parle alors de macle incohérente. Ce dernier type de défaut crée localement des contraintes et génère très souvent d'autres défauts. Cela veut dire que les couches mono-domaines ne sont pas à strictement parler exemptes de macles mais celles-ci sont cohérentes et ne traversent donc pas la couche. Nous précisons donc que le terme mono-domaine utilisé dans ce travail concerne uniquement les couches exemptes de macles incohérentes.

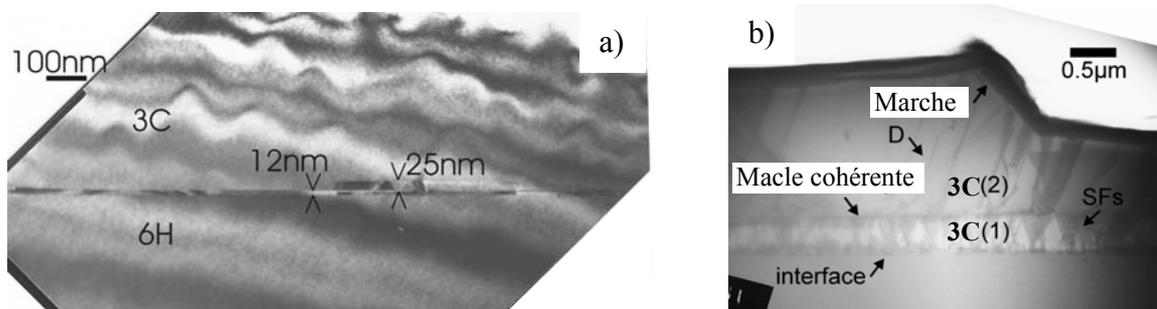


Figure C-41 : Images MET en coupe transverse de couches de SiC-3C mono-domaines sur substrat SiC-6H a) non désorienté et b) désorienté de 3.5° .

Certains auteurs évoquent la possibilité que la sélection d'orientation par l'élargissement préférentiel de certains îlots de SiC-3C, ayant germés sur une surface SiC- α , pourrait être due au blocage de certaines directions de croissance latérale par des obstacles tels les bords de marche du substrat [Lat06]. L'application de ce mécanisme à nos résultats est sujette à caution pour deux raisons :

- Les îlots de SiC-3C qui se forment par VLS ont souvent des hauteurs bien supérieures à celle des marches du substrat. Ces hauteurs varient de quelques nm à quelques dizaines de nm (figure C-42). En d'autres termes, les marches ne constituent pas de réel obstacle à la croissance latérale de ces îlots.

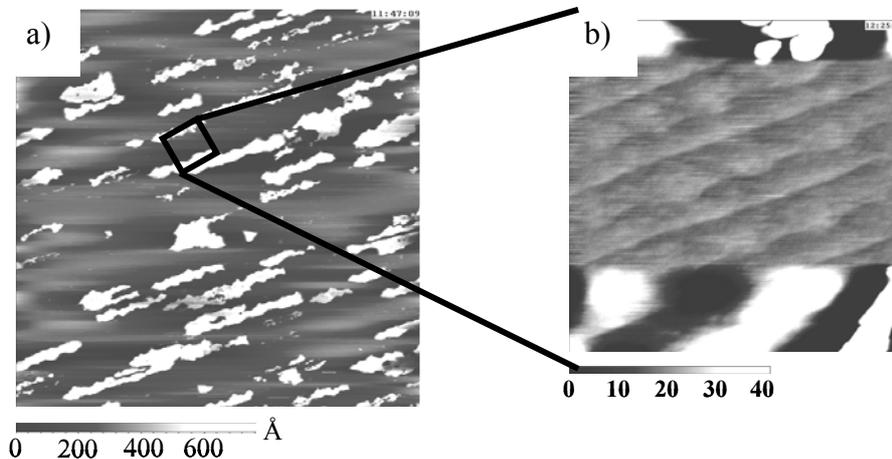


Figure C-42: Observation par AFM des îlots de 3C formés après contact du germe SiC-6H dans un bain $Ge_{50}Si_{50}$ à $1500^{\circ}C$ a) scan de $20 \times 20 \mu m^2$ et b) scan de $2 \times 2 \mu m^2$.

- Il est parfois arrivé d'observer sur un échantillon mono-domaine (ou sur une grande zone mono-orientée d'un échantillon) des fronts de marches dont la direction générale varie d'une zone à l'autre du même domaine. La morphologie du bord de marche évolue de manière continue en fonction de cette direction générale des marches (figure C-43). La zone étant mono-orientée (le triangle isocèle formant toutes les pointes est orienté de la même manière), cela signifie que la croissance latérale du 3C n'a été bloquée dans aucune direction par les marches du substrat.

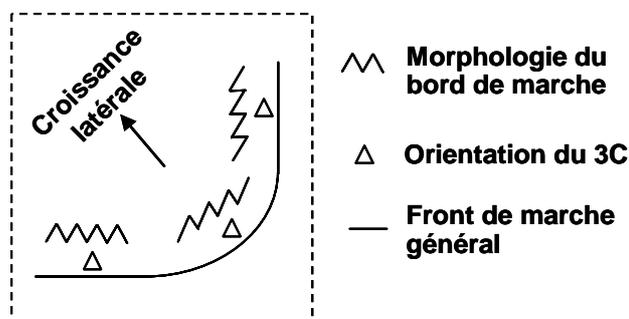


Figure C-43 : Représentation schématique de la morphologie du bord de marche d'une couche de SiC-3C mono-domaine en fonction de l'orientation générale du front de marche. Bien que les pointes soient dirigées différemment d'une zone à l'autre, le triangle isocèle formant ces pointes est orienté dans le même sens.

Par conséquent, le modèle du blocage de la croissance par les bords de marche du substrat ne s'applique pas à nos résultats expérimentaux sans doute en raison de la différence

de technique de croissance utilisée (sublimation pour Latu-Romain et ses collaborateurs et VLS pour nous).

Nous venons de voir avec la figure C-43 que la morphologie du bord de marche dépend de la direction générale des marches, donc de la direction de désorientation du cristal. En utilisant des substrats non intentionnellement désorientés, la direction de désorientation effective est donc aléatoire d'un substrat à l'autre et parfois aussi d'une zone à l'autre en raison de sa mosaïcité éventuelle. Expérimentalement, les morphologies des couches monodomaines pouvaient varier d'un morceau à l'autre d'un même germe et bien sûr d'un substrat à l'autre. Nous avons cependant répertorié 4 cas que nous avons essayé de corréler aux orientations relatives de l'empilement 3C par rapport au bord de marche en utilisant le même raisonnement qu'en figure C-43. Ceci est résumé en figure C-44. Ce modèle permet d'expliquer la différenciation de chaque domaine grâce à l'observation de la morphologie de surface des couches.

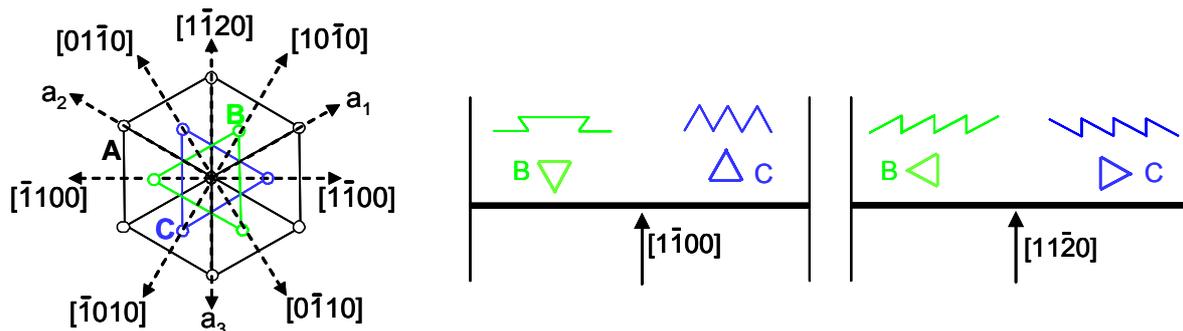


Figure C-44 : Représentation schématique de l'orientation relative la couche de SiC-3C par rapport aux bords de marche en prenant le cas de deux directions de désorientation différentes. Les zigzags sont des extrapolations des fronts de marche pouvant se former dans chaque cas. (B et C correspondent 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).

L'emploi de substrats désorientés intentionnellement permet de fixer l'orientation des marches et d'étudier l'orientation du SiC-3C résultant. Avec des substrats SiC-6H désorientés de 3.5° vers la direction $[11-20]$, nous avons obtenu les morphologies montrées en figure C-45. Les couches présentent des pointes de marche orientées uniformément dans le même sens sur toute la surface de l'échantillon. Nous pouvons remarquer que la forme du front de marche correspond bien à celle prévue en figure C-44 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 telle désorientation du germe, sans doute en raison de la symétrie quasi-équivalente d'alignement des deux types de triangle selon cette direction. Il serait intéressant de déposer une couche de SiC-3C mono-domaine sur un germe désorienté vers $[1-100]$ (car les triangles ont cette fois un positionnement opposé par rapport à cette direction de désorientation) et d'observer s'il y a prépondérance d'une morphologie de surface donc d'une orientation du 3C.

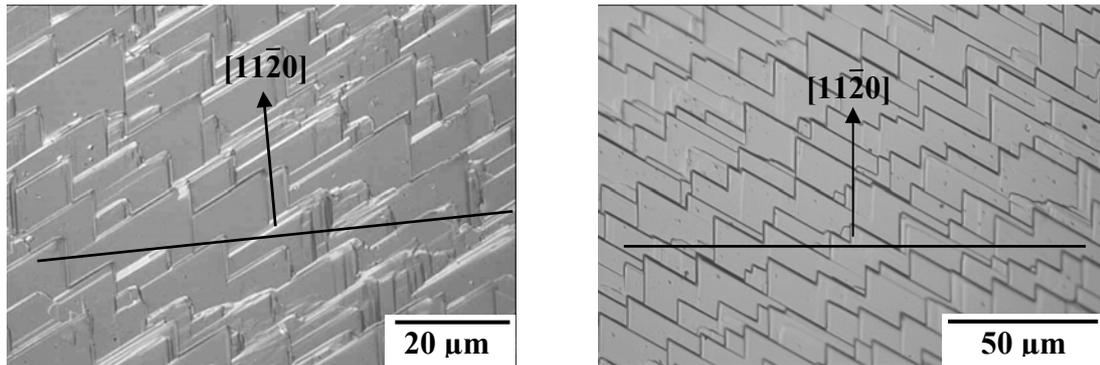


Figure C-45 : Morphologies de surface de deux couches différentes de SiC-3C mono-domaine déposées dans les mêmes conditions expérimentales sur substrat SiC-6H(0001) désorienté de 3.5° vers la direction $[11-20]$.

Même si le mécanisme de sélection d'une orientation du 3C par croissance latérale et recouvrement peut être très efficace, son explication est délicate. Cependant, il n'est sans doute pas le seul processus mis en jeu lors de la sélection puisque nous avons vu que celle-ci s'opérait également dès la formation des îlots. A ce stade, il peut être intéressant de formuler certaines considérations :

Solubilité du carbone

Le SiC-3C mono-domaine ne se forme que dans des conditions bien précises de température et de composition en Si du bain. Même si ces conditions dépendent aussi de la nature du substrat, la tendance générale est à la diminution de la température quand la teneur en Si augmente. Le Si dissolvant mieux le C que ne le fait Ge, il est raisonnable de penser que les alliages riches en Si dissolvent plus de C. Comme l'augmentation de la température augmente également cette solubilité, une tendance semble émerger entre matériau mono-domaine et solubilité en C dans le liquide. Sur les graphes température-composition du liquide, on peut imaginer que la zone mono-domaine suit des conditions d'iso-solubilité du C

propice à l'installation d'un écart à l'équilibre optimal pour la favorisation d'orientation des îlots lors de la sursaturation du liquide (accélération ou ralentissement de la germination). La gamme de solubilité "utile" est cependant assez restreinte.

Si la sélection dépendait uniquement du paramètre solubilité du C dans le liquide, l'utilisation de différents germes SiC- α ne devrait pas affecter la position de la zone mono-domaine. Or ce n'est pas le cas puisque nous avons observé un décalage notable vers les basses températures avec l'emploi de substrats SiC-4H non désorientés au lieu de SiC-6H. Un autre paramètre vient donc s'ajouter à celui de solubilité du C dans le bain.

Energie interfaciale liquide/solide

La différence pouvant exister entre les différents germes est leur énergie libre de surface σ_{SiC} . Ce paramètre va alors influencer sur l'énergie interfaciale entre le liquide et le substrat suivant la relation :

$$\sigma_{\text{int}} = \sigma_{\text{SiC}} - \sigma_{\text{SiGe}} \cdot \cos\theta \quad \text{C-1}$$

Avec σ_{SiGe} la tension de surface de l'alliage $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ et θ l'angle de mouillage pour une température et une composition de l'alliage fixée. La littérature est assez pauvre en valeurs expérimentales [Syv99a] ou théoriques [Sca59] de σ_{SiC} (voir tableau C-3) et complètement muette concernant σ_{SiGe} dans les conditions qui nous intéressent. Sachant que θ varie non seulement avec le polytype du substrat mais aussi avec sa désorientation, il est difficile d'en tirer des tendances sur σ_{int} et d'interpréter en conséquence nos résultats. On peut toutefois supposer que l'impossibilité à obtenir une couche mono-domaine sur une face C peut provenir d'une trop faible énergie libre de surface puisque la tendance semble être à l'augmentation substantielle de la température quand σ_{SiC} diminue faiblement de 1800 (4H, face Si) à 1767 erg/cm^2 (6H, face Si).

Tableau C-3 : Valeurs d'énergie libre de surface (σ_{SiC}) des différents substrats SiC- α .

Substrat	Energie libre de surface σ_{SiC} [erg/cm ²]
6H (0001)	1767 [Sca59]
4H (0001)	1800 [Syv99a]
6H (000-1)	718 [Sca59]
4H (000-1)	750 [Syv99a]

En conclusion, les conditions pour obtenir une couche mono-domaine semblent dépendre à la fois de la solubilité du C dans le bain et de l'énergie libre de surface du germe. Les deux paramètres vont surtout affecter la sursaturation à atteindre pour former les îlots et dans une moindre mesure leur élargissement.

III-2.3.2 Sur l'obtention de couches homoépitaxiales

Nous avons vu précédemment que l'obtention de couches homoépitaxiales à haute température doit provenir de la dissolution des îlots formés à plus basse température pendant le chauffage initial. Il est donc logique d'observer, pour les bains riches en Si, une diminution de la température d'apparition de l'homoépitaxie puisque de tels bains dissolvent plus de C.

La morphologie des couches homoépitaxiales diffère sensiblement de celles de SiC-3C et sont donc facilement reconnaissables. Trois exemples sont donnés en figure C-46. Dans la plupart des cas, on observe un facettage très marqué avec la formation de pointes dont l'angle n'est plus de 60° comme pour le 3C mais de 120°. Le facettage d'un bord de marche est généralement dû à une anisotropie de vitesse de croissance suivant certaines directions du cristal [Syv02]. Dans le cas du polytype 6H non désorienté montré en figure C-46b, les bords de marche sont arrondis sans aucune facette. Cela peut provenir soit d'une désorientation très faible du cristal soit d'une direction de désorientation particulière ne conduisant pas à de l'anisotropie de croissance latérale.

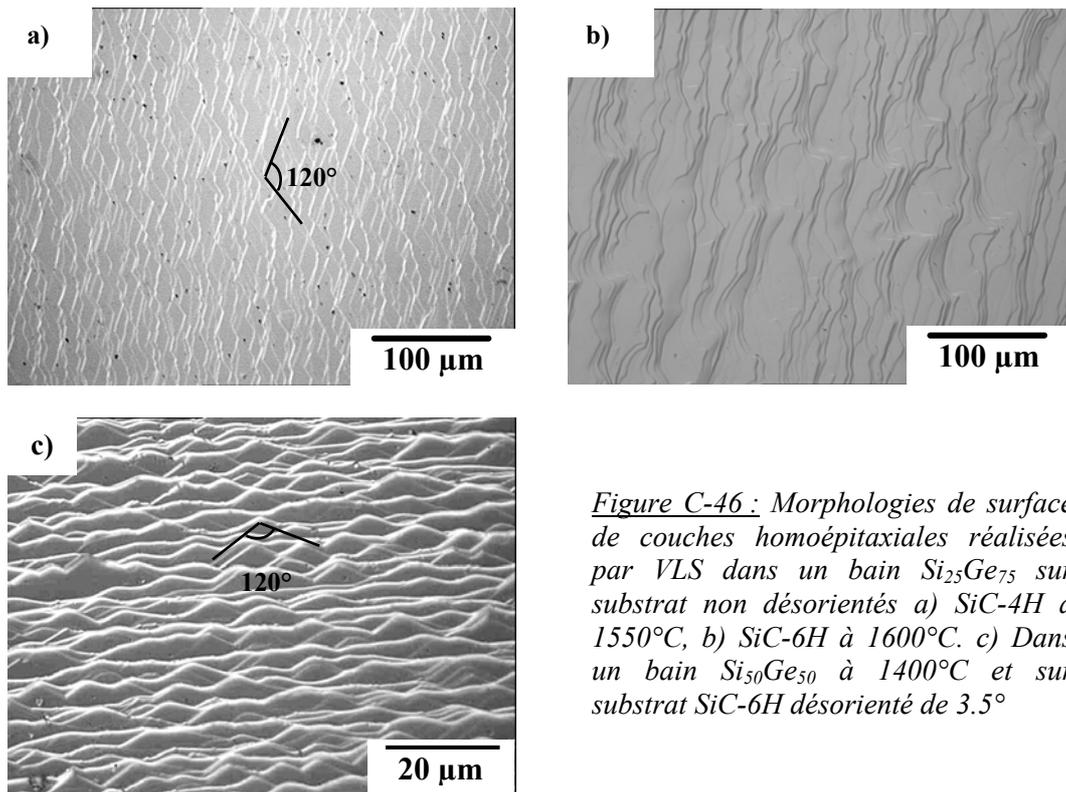


Figure C-46 : Morphologies de surface de couches homoépitaxiales réalisées par VLS dans un bain $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$ sur substrat non désorientés a) SiC-4H à 1550°C, b) SiC-6H à 1600°C. c) Dans un bain $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ à 1400°C et sur substrat SiC-6H désorienté de 3.5°

III-2.3.3 Transition entre mono-domaine et homoépitaxie

La principale différence entre les divers substrats utilisés réside dans la transition entre les zones mono-domaine et homoépitaxie. Seul l'emploi de germes SiC-6H désorientés de 3,5° conduit à une transition directe alors que, dans les deux autres, cas du SiC-3C est formé (recouvrant totalement ou partiellement la surface). Deux paramètres importants sont à prendre en compte pour essayer de modéliser ces résultats :

- L'aspect purement géométrique lié à l'augmentation de la désorientation (densité de marches en surface, inclinaison du plan basal).
- L'aspect thermodynamique lié à la température (la transition est positionnée à plus haute température que la zone mono-domaine).

Nous avons vu que les îlots de SiC-3C se forment pendant la montée en température et probablement dès les très basses températures (les couches sont cubiques même à 1200°C). En prenant l'hypothèse que la nucléation des îlots n'est favorisée que dans des conditions spécifiques et que celles-ci ne sont réunies qu'une seule fois pendant le chauffage initial, ce

sont alors les mêmes îlots qui donnent lieu aux couches de SiC-3C maclées, mono-domaines ou homoépitaxiales. L'augmentation de la température ne joue alors plus qu'un seul rôle, celui de dissoudre plus ou moins vite le matériau (3C) formé à basse température. La conséquence logique de cette hypothèse est que la taille des îlots devrait diminuer avec l'augmentation de la température de plateau à atteindre, jusqu'à leur disparition complète à très haute température.

Si l'on considère maintenant l'aspect purement géométrique lié à la désorientation, l'augmentation de l'angle de désorientation entraîne un accroissement non seulement de la densité de marche en surface mais aussi de la composante verticale de la croissance (latérale) des plans basaux. En prenant en compte ces différents paramètres, nous pouvons proposer un modèle, illustré par la figure C-47, permettant d'expliquer de nombreux résultats expérimentaux. Il est principalement basé sur la compétition entre homoépitaxie et élargissement des îlots de 3C. A basse température, les îlots de SiC-3C sont de hauteur suffisamment importante, au moment de l'ajout de propane dans le réacteur, pour permettre leur élargissement dans les trois directions. La forte vitesse de croissance latérale va permettre de recouvrir de SiC-3C toute la surface à partir de ces îlots en prenant le pas sur l'homoépitaxie, et cela même dans le cas d'une désorientation de $3,5^\circ$ (cas (a) de la figure C-47). Si l'on conserve cette désorientation tout en augmentant la température d'introduction du propane, la hauteur îlots diminuera jusqu'à devenir insuffisante pour l'élargissement dans la direction opposée à celle de désorientation (cas (b) de la figure C-47). La croissance homoépitaxiale peut alors prendre le pas sur celle du 3C jusqu'à recouvrir complètement les îlots. Enfin, si l'on utilise un substrat non désorienté tout en conservant des conditions haute température (cas (c) de la figure C-47), la croissance latérale des îlots dans la direction opposée à celle de désorientation (non intentionnelle) est moins limitée ce qui permet de revenir au cas (a) (basse température).

Ce modèle permet d'expliquer l'obtention de SiC-3C sur substrat non désorientées alors que dans les mêmes conditions de température, l'homoépitaxie est réalisée sur substrat désorienté. Contrairement à l'EPV, l'abaissement en VLS de la température d'homoépitaxie avec la désorientation n'est donc pas lié à la diminution de la largeur des terrasses pour compenser la chute de la mobilité des adatoms mais plutôt lié à une augmentation de la composante verticale de la croissance des plans basaux.

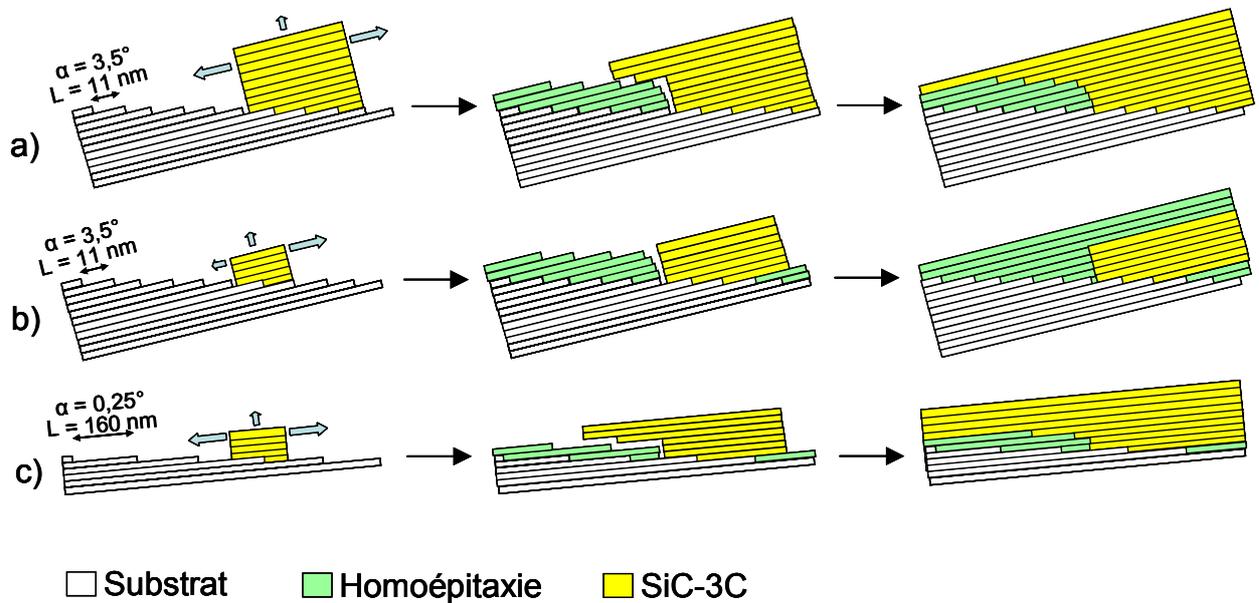


Figure C-47 : Mécanisme de compétition entre la croissance homoépitaxiale et celle de SiC-3C : a) et b) substrat désorienté de 3.5° et c) Substrat non intentionnellement désorienté. Les cas b) et c) schématisent des conditions dans la zone de transition mono-domaine/homoépitaxie où les îlots de SiC-3C serait plus petits (partiellement dissout) alors que le cas a) schématise des conditions plus basse température où les îlots seraient plus gros (non dissous).

En revanche, cela ne permet pas d'expliquer pourquoi la transition mono-domaine/homoépitaxie s'opère de manière différente entre l'emploi de germes non désorienté 6H et 4H, donnant lieu respectivement à un mélange de polytypes 3C/6H et à une couche complète du polytype 3C mais maclée. La comparaison de la morphologie de surface entre ces deux cas montre que le SiC-3C qui se forme dans chacun des cas n'a pas les mêmes caractéristiques. Il présente de très grandes zones mono-domaines (jusqu'à quelques mm^2) sur substrat 6H alors que sur substrat 4H les zones mono-domaines sont si réduites (quelques dizaines de μm^2) qu'elles pourraient être confondues avec des inclusions homoépitaxiales. De telles micro-inclusions de polytype ont déjà été observées après croissance par VLS sur substrat 4H désorienté de 8° (figure C-16). L'analyse μ -Raman ne permet pas de vérifier ce point car elle est très ponctuelle. Une analyse EBSD, qui reste à faire, pourrait par contre nous renseigner sur cette hypothèse. Si celle-ci est vérifiée, cela signifie que les diagrammes composition-température des deux polytypes 6H et 4H non désorientés sont en fait quasiment identiques, avec pour seule différence la taille moyenne des inclusions de polytype.

Le dernier point à éclaircir est l'apparition des deux phases dans le dépôt au cours de la même croissance. Cela peut provenir d'inhomogénéités locales, en composition ou en température, qui soit créent des îlots de hauteurs différentes suivant les zones lors du chauffage, soit accélèrent ou ralentissent leur dissolution à plus haute température.

III-3 Cinétique de croissance

Nous allons aborder ici l'aspect purement cinétique de la croissance, sans tenir compte dans un premier temps de la qualité du dépôt. Après avoir expliqué la procédure employée pour la mesure d'épaisseur, nous présenterons les résultats obtenus en faisant varier divers paramètres de croissance. Nous discuterons ensuite de ces résultats afin de les interpréter.

III-3.1 Mesure de l'épaisseur

Afin de déterminer les vitesses de croissances, nous avons mesuré les épaisseurs des couches par spectroscopie μ -Infrarouge en réflexion. Ceci est possible si la différence d'indice optique entre la couche et le substrat est suffisante [Mac92]. Cette différence d'indice va générer un régime d'interférences et créer des oscillations dans le spectre de réflectivité infrarouge. Ces interférences sont dues aux multiples réflexions dans la couche. A partir de la fréquence des oscillations, nous pouvons retrouver l'épaisseur de la couche d'après la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{2.T.n} \quad \text{C-2}$$

Avec ε l'épaisseur de la couche en cm, T la période des oscillations en cm^{-1} et n l'indice de réfraction de la couche. Dans notre cas, l'indice de réfraction de la couche cubique est de l'ordre de 2.59. La figure C-48 montre un spectre IR typique d'une couche de SiC-3C sur substrat SiC-6H(0001) non désorienté. L'épaisseur de la couche a été estimée à 1,9 μm .

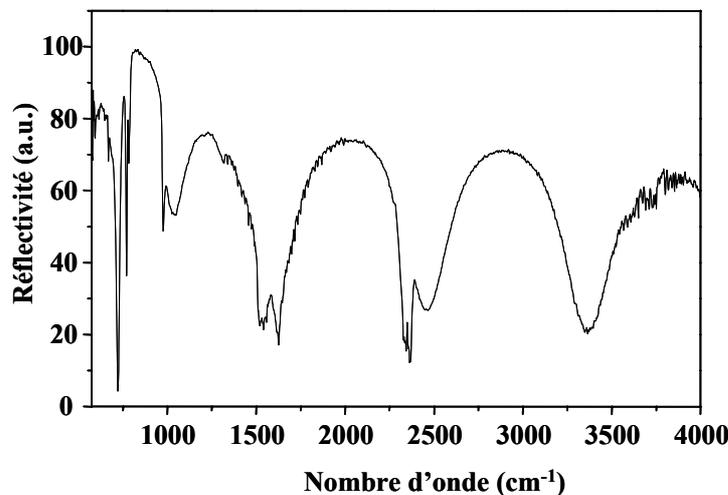


Figure C-48 : Spectre typique de réflectivité Infrarouge obtenu sur une couche SiC-3C élaborée par VLS dans un alliage $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$ à $T = 1300^\circ\text{C}$ et sous 3 sccm de propane.

III-3.2 Homogénéité en épaisseur du dépôt

Pour la plupart des croissances, il a été observé que l'épaisseur du dépôt varie de manière non négligeable suivant l'endroit de la mesure. En général, le dépôt est toujours plus important sur les bords qu'au centre. Une illustration de ce phénomène est donnée en figure C-49. L'épaisseur de la couche décroît régulièrement du bord vers le centre malgré une hauteur de liquide assez homogène sur tout le diamètre du creuset. On notera en outre que la morphologie step bunchée est la même au bord qu'au centre. La variation d'épaisseur du centre au bord est généralement d'un facteur 1,5 à 2 mais peut atteindre dans certains cas des facteurs plus importants. Cet écart a déjà été observé dans les bains Al-Si par C. Jacquier qui l'a attribué à des effets de bords combinés aux cycles de convection dans le liquide. En conséquence, pour l'interprétation de nos résultats (épaisseur de la couche), nous utiliserons les valeurs mesurées au centre de l'échantillon (donc les plus faibles) car elles nous paraissent plus justes.

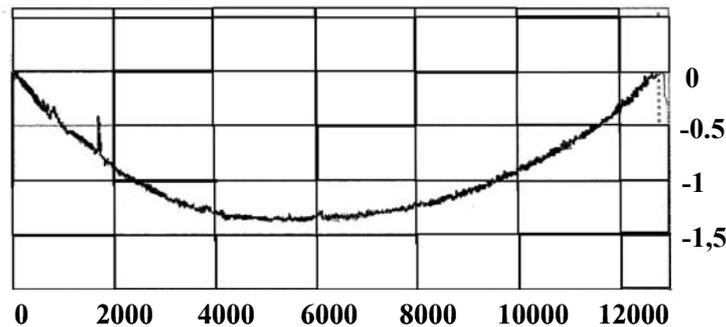


Figure C-49 : Evolution de l'épaisseur du dépôt, sur un substrat SiC-6H désorienté de 3,5°, en fonction de la position sur le germe (unités en µm). Les conditions de croissance sont : creuset de 2 mm de hauteur et de 20 mm de diamètre interne bain $Si_{25}Ge_{75}$, $T = 1350^{\circ}C$ et 3 sccm de propane. L'épaisseur de la couche au centre est de 0,9 µm.

III-3.3 Effet des différents paramètres de croissance

III-3.3.1 La composition de l'alliage

Pour cette série de croissance, nous avons fixé les paramètres suivants : substrats SiC-6H (0001), face Si non désorientée, débits d'Ar et de propane à 5 slm et 3 sccm respectivement, température à 1300°C, diamètre interne et profondeur du creuset de 20 mm et 2 mm respectivement. Ces conditions seront considérées comme standard sauf précision contraire. Le graphe de la figure C-50 représente l'évolution de la vitesse de croissance obtenue dans ces conditions en fonction de la composition du bain. Excepté le point à 40 at% Si, on voit que la vitesse de croissance augmente linéairement avec la teneur en Si.

Concernant le point à 40 at%, un pic de vitesse de croissance nous semble peu probable et nous considérerons la seule évolution linéaire.

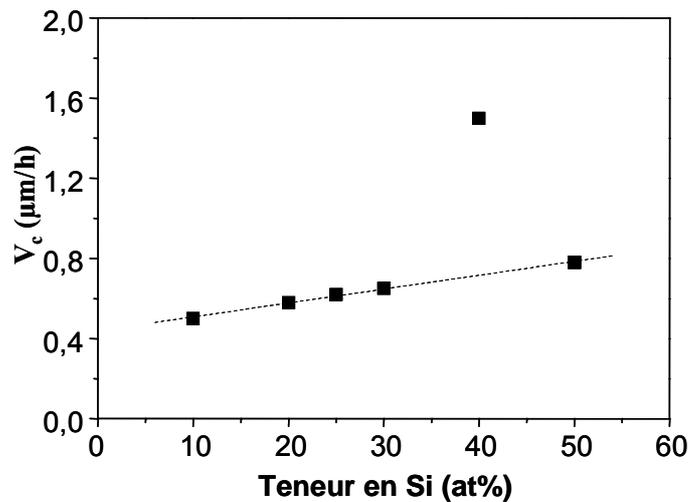


Figure C-50 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la teneur en Si du liquide.

III-3.3.2 Le diamètre interne du creuset

Pour cette série d'échantillons, nous avons étudié deux diamètres internes différents, de creuset 12 et 20 mm, en conservant la profondeur à 2 mm. En figure C-51 est reportée l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la composition du liquide pour les deux diamètres internes. Nous observons la même augmentation linéaire de V_c en augmentant la teneur en Si du bain. Par contre, un accroissement du diamètre interne du creuset entraîne une légère diminution de la vitesse de croissance à composition identique. Cette diminution est du même ordre de grandeur sur toute la gamme de composition du liquide étudiée.

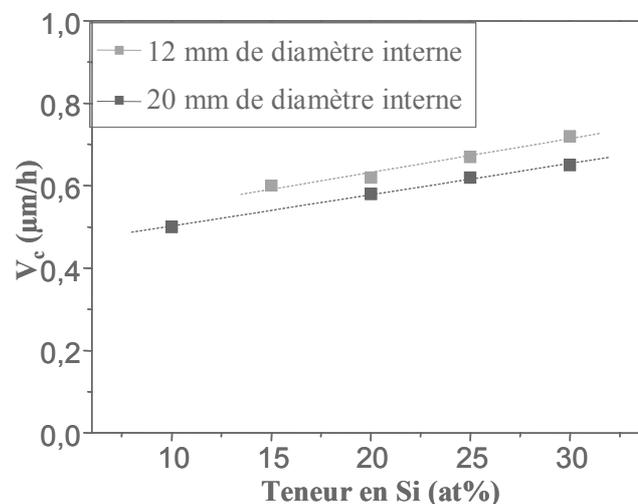


Figure C-51 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la teneur en Si du liquide et pour deux diamètres internes de creuset.

III-3.3.3 Le débit de propane

Pour cette série d'échantillons, les dimensions du creuset étaient de 12 mm et 2 mm respectivement pour le diamètre interne et la profondeur. Les résultats obtenus sont représentés en figure C-52. On voit que, la vitesse de croissance augmente linéairement avec le débit de propane dans la gamme 0 - 4 sccm. En faisant un essai à très fort débit de propane (10 sccm) nous avons observé une couche blanchâtre se formant à la surface du liquide en cours de croissance. Pour les forts débits, il y a formation d'une croûte de SiC à la surface du liquide. Cette croûte se forme assez rapidement et empêche donc la croissance au niveau du germe.

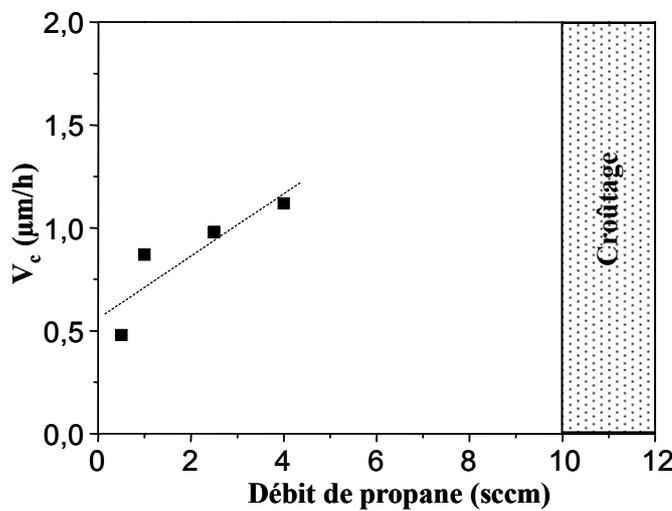


Figure C-52 : Evolution de V_c en fonction du débit de propane.

III-3.3.4 La température

Nous avons fait varier la température de croissance de 1250 à 1400°C, en testant tous les différents substrats de cette étude. La teneur en Si du bain a été fixée à 25 at% pour tous les germes sauf dans le cas des germes 6H-SiC désorienté de 3,5° pour lesquels une teneur de 50 at% a été utilisée. Les résultats obtenus sont regroupés en figure 53. La vitesse de croissance augmente sensiblement avec la température pour tous les substrats. En simulant cette évolution par une loi d'Arrhénius, on obtient les énergies d'activation listées dans le tableau C-3. Hormis le cas des substrat 4H désorientés de 8° dont l'énergie d'activation est très faible, les autres types de substrat donnent lieu à des valeurs assez proches. Par contre, il est remarquable de voir que les valeurs absolues de vitesse de croissance varient sensiblement d'un substrat à l'autre.

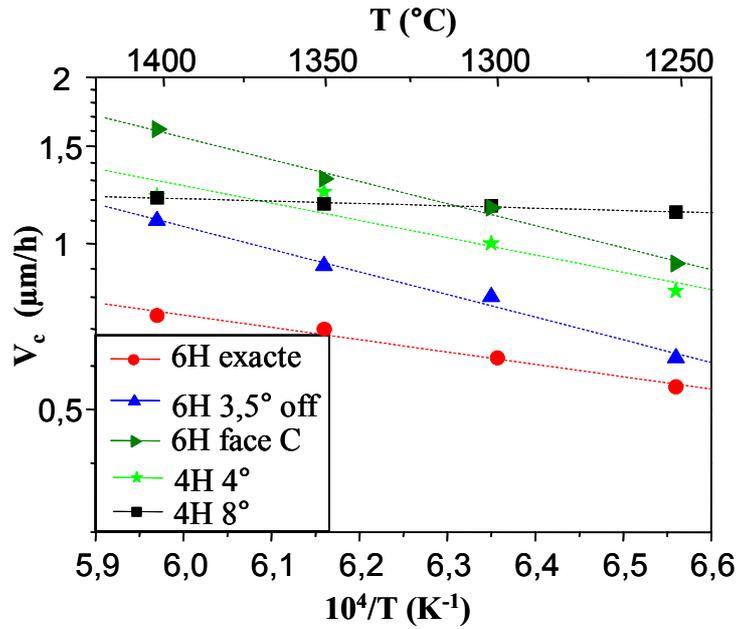


Figure C-53 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la température du bain, pour différents polytypes et différentes désorientations.

Tableau C-3 : Energies d'activation calculées pour la croissance sur les différents types de substrats

Substrat	6H, exact	6H, 3,5°	6H, face C	4H, 4°	4H, 8°
E _A (Kcal/mol)	6,1	6,61	6,5	4,7	0,71

III-3.3.5 La désorientation du germe

En fixant la température à 1300°C et la teneur en Si à 25 at%, nous pouvons cette fois étudier l'effet de la désorientation du substrat sur la vitesse de croissance. Les résultats sont reportés en figure C-54. On s'aperçoit que la vitesse de croissance augmente quand la désorientations du germe augmente, pour le deux polytypes. De plus, à désorientation identique, la vitesse de croissance est toujours plus importante sur le polytype 4H que sur le polytype 6H.

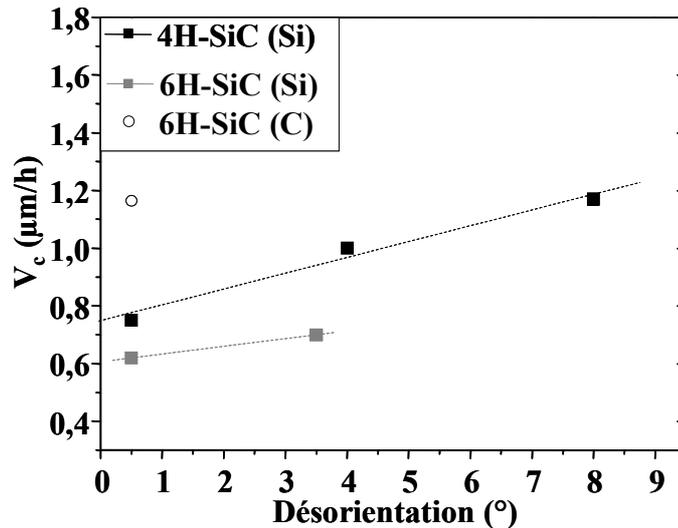


Figure C-54 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la désorientation du germe pour les deux polytypes 6H-SiC (rouge) et 4H-SiC (noire). $T = 1300^{\circ}\text{C}$, teneur en Si = 25 at% et débit de propane = 3 sccm.

III-3.4 Discussion

L'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température semble suivre une loi d'Arrhénius. Les énergies d'activation calculées sont assez faibles, ce qui situe la croissance dans le régime diffusionnel, c'est-à-dire limité par la diffusion des espèces réactives (ici le carbone dissous) dans la phase liquide [Wri65]. Le transport du carbone doit également se faire par convection, au vu notamment de la grande inhomogénéité de vitesse de croissance du bord au centre des échantillons. Les expériences réalisées à différents diamètres internes de creuset montre que la vitesse de croissance diminue légèrement avec l'augmentation du diamètre. Cette évolution est similaire à celle observée dans les alliages Al-Si mais moins marquée [Jac03]. Il est difficile de modéliser la forme et l'intensité de la convection dans le liquide car elle doit varier sensiblement avec le diamètre interne du creuset. Cependant, par analogie avec les résultats obtenus précédemment dans les alliages Al-Si, on peut proposer le régime de convection montré en figure C-55. Il permet notamment d'expliquer les plus fortes vitesses de croissance en bord d'échantillon. Ayant mesuré l'épaisseur des couches au centre des échantillons, nous supposons pour nos interprétations que l'apport en C se fait localement par diffusion avec une contribution minoritaire de la convection.

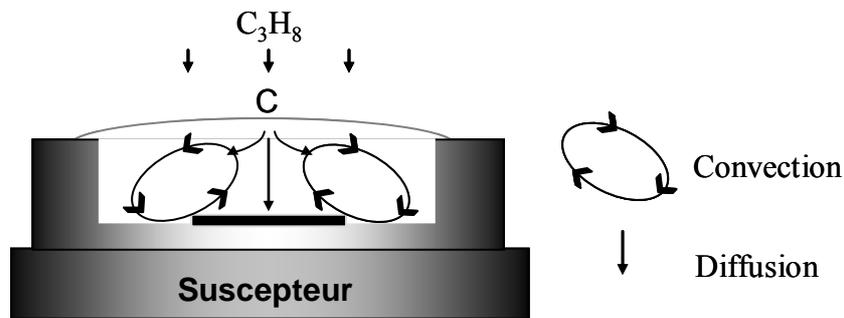


Figure C-55 : Régime de convection supposé dans le liquide.

La vitesse de croissance augmentant linéairement avec le débit de propane, nous ne sommes donc pas limités par la cinétique de craquage du propane en surface de liquide ou par la dissolution du carbone dans le bain. Par contre, la formation d'une croûte en surface de liquide pour les très forts débits de propane montre que, dans ces conditions, le liquide ne peut plus dissoudre tout le flux de C arrivant à sa surface. La croissance devient donc limitée par la cinétique de dissolution du C dans le liquide qui dépend notamment de la solubilité de cet élément dans le bain. A titre d'exemple, avec les alliages Al-Si qui dissolvent plus de C que les alliages Ge-Si, des débits de 10 sccm de propane n'ont jamais entraîné la formation d'une croûte en surface de liquide [Jac03].

En revanche, les vitesses de croissance entre ces deux familles d'alliage sont du même ordre de grandeur alors que les solubilités en C dans ces liquides sont très différentes. Ceci suggère deux choses : 1) à débit identique de propane, la vitesse de croissance est peu affectée par la solubilité du C dans liquide; 2) les vitesses de diffusion du C dissous doivent être similaires pour les deux types d'alliage. La différence entre l'Al et le Ge apparaît principalement pour les forts débits de propane où la solubilité du C limitera le débit maximum avant formation d'une croûte.

A la lumière de ces conclusions, nous ne pouvons pas attribuer l'augmentation linéaire de la vitesse de croissance en fonction de la teneur en Si du bain (figure C-49) à une augmentation de la solubilité du C dans le liquide. Il est possible que l'ajout de Si dans le liquide diminue la viscosité de celui-ci et favorise donc la diffusion du C.

Si le principal enseignement de l'étude en température est que le régime de croissance est diffusionnel, les résultats obtenus sur les différents substrats sont plus difficiles à

interpréter. Considérons tout d'abord l'effet de la désorientation du germe. Au niveau purement physique, l'augmentation de la désorientation à non seulement pour effet d'accroître la composante verticale de l'avancée des marches (comme discuté dans le modèle de la figure C-47) mais aussi d'augmenter la densité de marches à la surface (donc de site de nucléation à faible barrière de potentiel). Ces deux aspects peuvent expliquer nos résultats qui montrent une augmentation significative de la vitesse de croissance avec la désorientation. Dans le cas de l'EPV sur face Si, l'augmentation de l'angle de désorientation jusqu'à environ 3° accélère la croissance [Mat97]. Au-delà de cette désorientation, la vitesse reste la même. La différence constatée entre EPV et VLS provient sûrement de la différence de vitesse de croissance latérale.

Par contre, l'obtention systématique de vitesses plus faibles sur substrat 6H par rapport aux substrats 4H est plus compliquée à appréhender. En effet, même si l'énergie de surface varie légèrement d'un polytype à un autre (à orientation identique), le dépôt obtenu est toujours de polytype 3C dès les premiers instants de la croissance et il le reste jusqu'à la fin. Donc, si l'énergie interfaciale était prépondérante, la vitesse de croissance ne devrait pas varier en partant de germes différents mais orientés identiquement. Les seules différences entre ces dépôts sont d'ordre morphologique et structural. Dans les conditions de croissance étudiées ($T=1300^\circ\text{C}$, 25 at% Si), les couches élaborées sur substrat 4H sont sensiblement plus maclées que sur substrat 6H, c'est-à-dire que les zones mono-orientées sont de plus petite dimension. Or dans le chapitre II, nous avons vu qu'en CVD la vitesse de croissance au dessus des macles était plus faible que sur le reste de la couche. Il apparaît difficile de proposer et de justifier un mécanisme inverse en VLS.

La différence avec l'utilisation des deux substrats 6H et 4H existe aussi sur les couches mono-domaines puisque la morphologie est très step-bunchée et facettée sur 6H alors que sur 4H le step bunching est bien moins prononcé et le facettage quasi inexistant (figure C-38). Il semble exister une sorte d'effet mémoire du polytype du substrat. Dernière incongruité des germes 4H, quand la désorientation est de 8° l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température est quasi nulle (énergie d'activation très faible). C'est le seul type de substrat donnant ce résultat et il nous semble difficile à interpréter en prenant en compte des paramètres thermodynamiques ou cinétiques.

Par contre, le cas de l'utilisation de la face C est plus simple à expliquer. La vitesse de croissance sur cette face a été trouvée plus rapide que sur la face Si en raison d'une énergie de surface plus faible ce qui abaisse la barrière de potentiel pour la croissance. Ces mêmes observations ont déjà été faites en EPV [Mat97].

III-4 Caractérisations des couches mono-domaines

III-4.1 Qualité cristalline

Les couches SiC-3C mono-domaines élaborée par VLS sur les différents types de substrat ont été observés par MET afin d'estimer la qualité cristalline et les types de défauts présents. Les premiers résultats ont confirmé le caractère hétéroépitaxial et mono-domaine du dépôt obtenu par VLS dans des alliages Si-Ge sur les différents substrats. La figure C-56 donne des exemples de clichés MET en coupe transverse et en vue plane d'une couche SiC-3C sur substrat SiC-6H non désorienté. On observe à l'interface substrat/couche un réseau de dislocations confinées à l'interface mais non uniformément répartis. Des fautes empilement se forment sur ces zones riches en défauts et traversent toute la couche. Leur densité est de l'ordre de 10^7 cm^{-2} ($4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) et légèrement inférieure à celle mesurée sur le matériau SiC-3C massif élaboré par la société HAST ($6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) [Pol04]. D'après la vue plane, on remarque que ces défauts forment en surface des triangles équilatéraux en raison de la symétrie d'ordre 3 du SiC-3C suivant la direction (111).

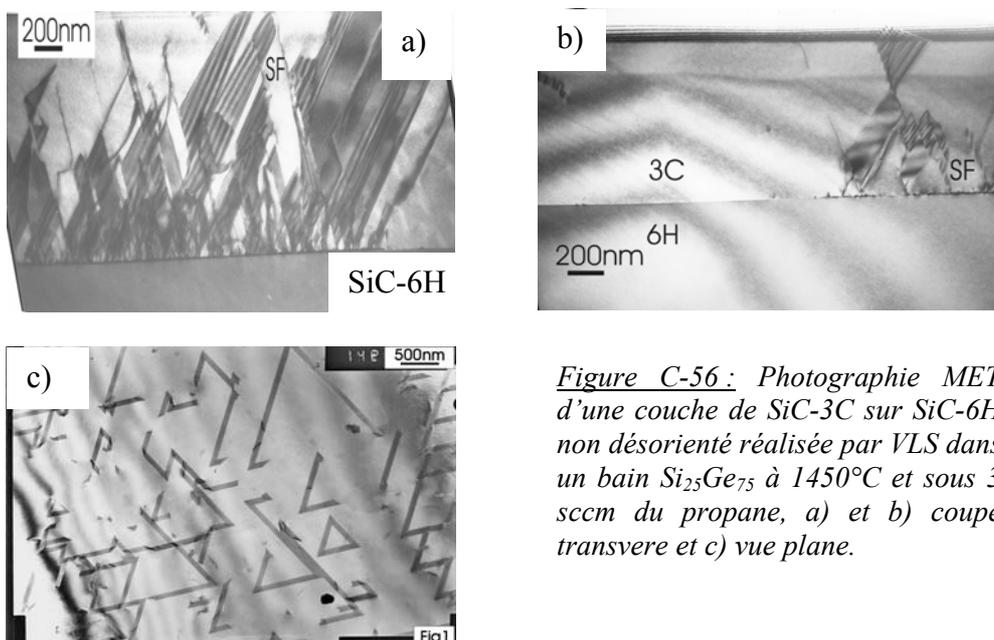


Figure C-56 : Photographie MET d'une couche de SiC-3C sur SiC-6H non désorienté réalisée par VLS dans un bain $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$ à 1450°C et sous 3 sccm du propane, a) et b) coupe transverse et c) vue plane.

Des caractérisations micro-Raman réalisées sur le même échantillon confirment que la couche est de bonne qualité cristalline. Comme le montre la figure C-57, le fit des pics TO pour le substrat et pour la couche donne des valeurs de largeur à mi hauteur égales respectivement à 3 et 3,3 cm^{-1} . Ceci montre que la qualité cristalline de la couche est très proche de celle du substrat. Remarquons également qu'il n'y a aucun décalage du pic TO de la couche par rapport au substrat (789 cm^{-1} pour le polytype SiC-6H et 797 cm^{-1} pour le polytype SiC-3C) [Nak97].

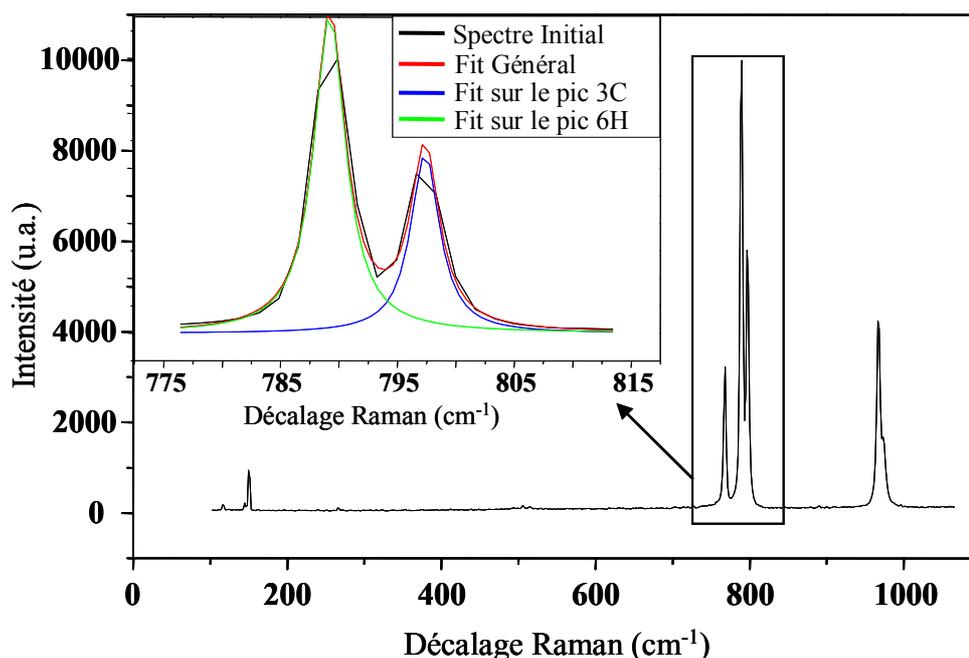


Figure C-57 : Spectre Raman effectué sur une couche de SiC-3C mono-domaine élaborée par VLS dans un bain $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$ à 1450°C et sous 3 sccm de propane. Un fit a été réalisé sur les pics LO des polytypes SiC-6H (en vert) et SiC-3C (en bleu).

Pour être complet sur la qualité cristalline, des analyses par diffraction des Rayons-X (DRX) en mode Rocking Curve ont été effectuées sur cet échantillon. Le faible désaccord de maille existant entre la couche SiC-3C (111) et le substrat SiC-6H (0001) est cependant suffisant pour décaler les raies de diffraction (figure C-58). La déconvolution des pics nous indique une LMH de 138,40 et 126,37 arcsec respectivement de la couche et du substrat. La différence en LMH est assez faible ce qui indique que la qualité cristalline de la couche est proche de celle du substrat. Remarquons que le signal obtenu par DRX en mode Rocking Curve peut être sensible à la qualité de la couche selon les axes perpendiculaires et parallèles à celui de croissance, c'est-à-dire à la mosaïcité, si l'on fait varier l'angle φ de mesure. Mais

dans notre cas, nous n'avons pas fait varier cet angle φ signifiant que ce diagramme est sensible uniquement à la qualité de la couche selon l'axe perpendiculaire.

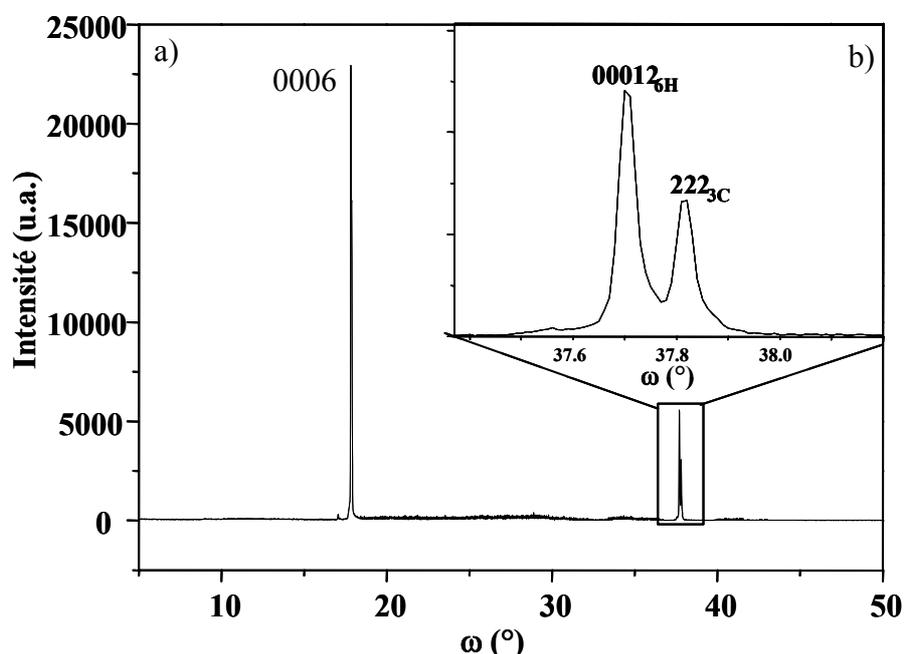


Figure C-58 : a) Diagramme DRX obtenu sur d'une couche épitaxiée à 1450°C pendant 60 min avec un alliage $Si_{25}Ge_{75}$ b) un zoom sur le cadre montré en a). La séparation des pics est plus facile aux plus forts angles.

III-4.2 Pureté

Nous séparerons les impuretés incorporées dans les couches épitaxiales en deux familles : les éléments isoélectroniques (Ge) et les dopants n ou p (N, Al).

III-4.2.1 Incorporation d'éléments iso-électroniques à SiC

La croissance dans une phase liquide à base de Ge implique forcément une incorporation de cet élément dans les couches de SiC. Nous avons utilisé différentes techniques pour caractériser cet élément. Tout d'abord, l'analyse micro-Raman en routine peut permettre de détecter la nature chimique des liaisons formées par le Ge dans le cristal SiC si cet élément est en concentration suffisante. La figure C-59 montre un spectre micro-Raman typique obtenu sur l'un des couches élaborées par VLS dans ce travail (alliage $Si_{25}Ge_{75}$ à 1300°C). Un zoom du spectre vers les basses fréquences de 200 à 680 cm^{-1} est également montré (figure C-59b), car les raies relatives au Ge apparaissent dans cette zone.

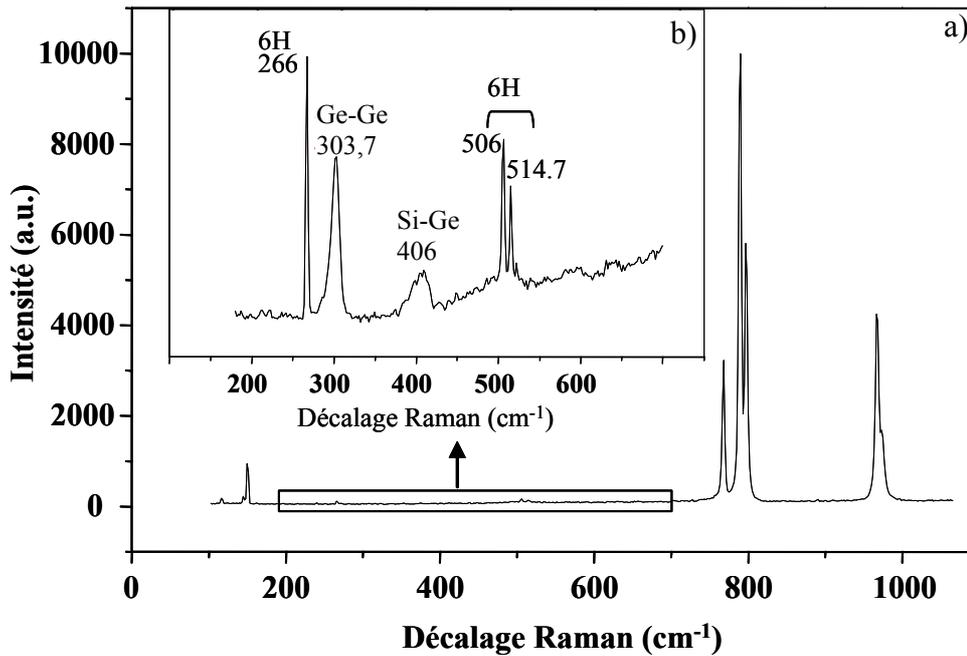


Figure C-59 : a) Spectre Raman obtenu sur une couche de SiC-3C mono-domaine élaborée par VLS dans un bain $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$ à 1300°C et sous 3 sccm de propane, b) zoom réalisé sur les basses fréquences montrant les vibration des liaisons Ge-Ge et Si-Ge et les vibrations TA du polytype SiC-6H (en noir).

Les pics situés à 303 et 406 cm^{-1} peuvent être attribués respectivement aux liaisons Ge-Ge et Si-Ge [Rat03, Fink96]. Cela signifie que le Ge est incorporé de manière non négligeable dans la matrice SiC-3C. En revanche, on observe que la bande Si-Ge est large car sans doute constituée de trois pics [Fin97]. Il est important de mentionner que les liaisons Si-Ge et Ge-Ge ont été détectées sur toutes les couches de SiC cubique élaborées dans des bains Ge-Si. Des pics attribuables à des liaisons Ge-C sont parfois observés dans la région $540\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ mais de très faible intensité. C'est également le cas dans les couches $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ [Oki03]

Suite à ces analyses qualitatives, nous avons décidé d'étudier de plus près le profil et la concentration du Ge dans les couches de SiC-3C. Un exemple de profil obtenu par SIMS sur une couche SiC-3C élaborée par VLS est donné en figure C-60. Outre l'estimation d'incorporation de l'ordre de $4.10^{19}\text{ at.cm}^{-3}$, ces analyses montrent que le Ge est reparti uniformément dans la couche, sans pic à l'interface ou à la surface. Les dopants classiques de SiC que sont l'azote ou l'aluminium n'ont pas été mesuré car nécessitant des conditions d'abrasion différentes.

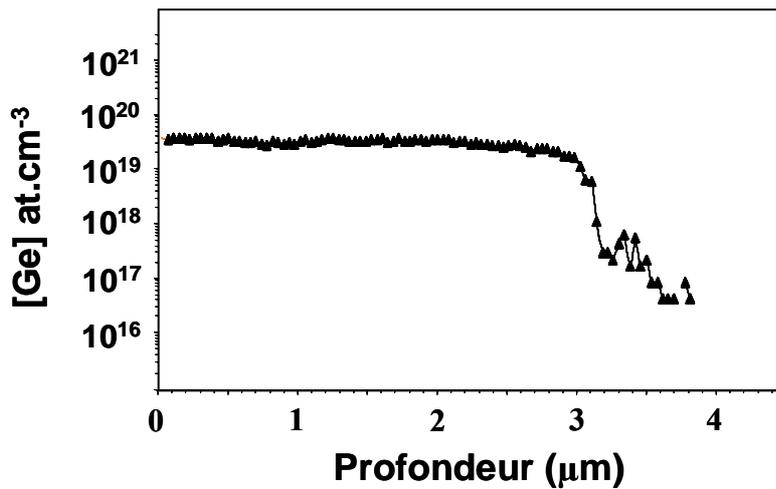


Figure C-60 : profil SIMS d'une couche SiC-3C réalisée par VLS dans un bain Si₂₅Ge₇₅ à 1300°C et sous 3 sccm de propane.

Nous avons effectué des analyses complémentaires du Ge incorporé en utilisant les techniques par faisceaux d'ions, notamment RBS et PIXE, que nous détaillerons dans le chapitre D. Nous présenterons ici uniquement l'évolution de la concentration en Ge incorporé en fonction de la température et de la composition du bain. La figure C-61 présente l'influence de la teneur en Si sur l'incorporation du Ge dans les couches SiC-3C.

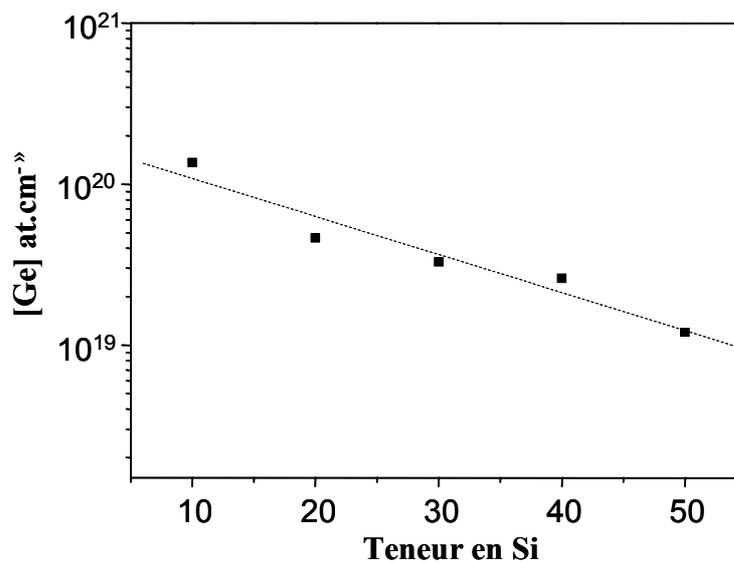


Figure C-61 : Evolution de la concentration en Ge dans les couches de SiC-3C sur substrat SiC-6H non désorienté en fonction de la teneur en Si de l'alliage SiGe (T = 1300°C et D_{C₃H₈} = 3 sccm)

On observe que la concentration de Ge incorporé dans la matrice SiC diminue quand on diminue la teneur en Ge du liquide. En fixant la composition d'alliage à $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ et le débit de propane à 3 sccm la variation de la concentration en Ge en fonction de la température est donnée en figure C-62. On observe que cette concentration diminue de manière régulière quand la température de croissance augmente.

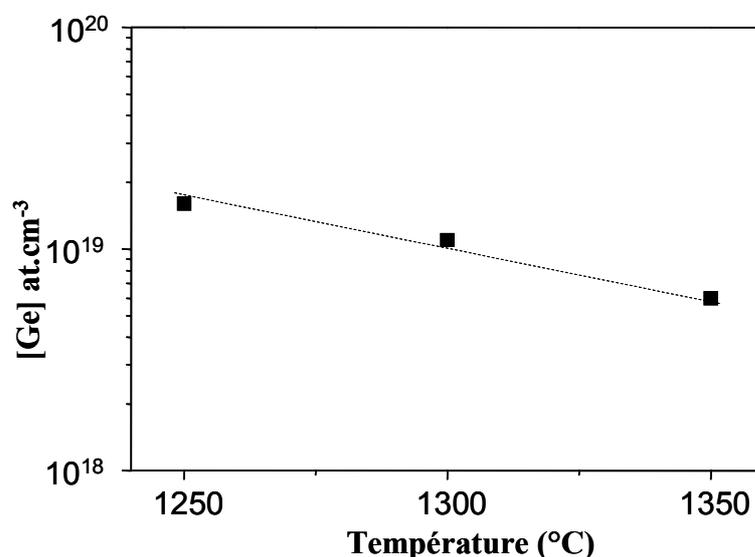


Figure C-62 : Evolution de l'incorporation de Ge dans les couches de SiC-3C en fonction de la température dans un bain $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ et sous 3 sccm de propane.

III-4.2.2 Incorporation d'éléments dopants dans SiC

Par photoluminescence à basse température (LTPL), nous pouvons avoir des informations concernant la qualité du matériau ainsi que sur la présence d'impureté ou d'éléments dopant comme l'azote, l'aluminium et le bore dans les couches. Un exemple de spectre obtenu à 4 K sur une couche SiC-3C mono-domaine est donné en figure C-63a. On observe une bande intense donneur-accepteur dans la gamme basse énergie attribuable au couple Al-N. Cela signifie que nos couches contiennent à la fois des dopants de type p comme l'aluminium et dopant type n comme l'azote. Aux faible longueur d'onde (a haute énergie), le spectre présente des pics correspondants aux recombinaisons d'excitons liés a l'azote (N-Bound Excitons, N-BE) dans le SiC-3C. La signature du polytype SiC-6H du substrat se situe au dessus de 500 nm. La contamination à l'azote est probablement due au gaz vecteur Ar qui peut contenir de quelques ppm à quelques dizaines de ppm de N_2 . Or le système de purification de l'Ar ne permet pas d'éliminer le di-azote. L'emploi de feutre graphite peut également entraîner un dégazage de N_2 en cours de croissance. Concernant la source d'Al,

elle peut provenir, soit des éléments d'alliages (et plus probablement le Ge), soit du creuset en graphite ou encore de la colle graphite. Parmi ces trois possibilités, le matériau le moins pur est de loin la colle graphite. Il ne serait pas surprenant que la contamination en Al des couches provienne de là.

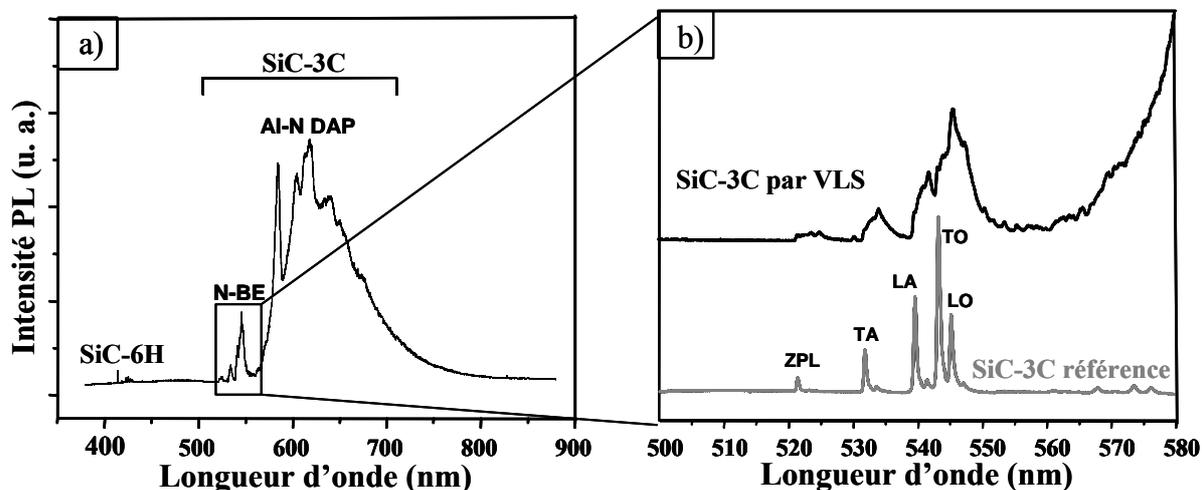


Figure C-62 : a) Spectre de LTPL obtenu à 4K sur une couche SiC-3C mono-domaine élaborée par VLS dans un bain $Si_{25}Ge_{75}$ à 1450°C et sous 3 sccm de propane et b) zoom de la zone N-BE comparé à un spectre de SiC-3C massif de référence.

La présence de ces pics N-BE témoigne d'une certaine qualité cristalline de la couche SiC-3C mono-domaine. La figure C-63b montre un zoom sur cette zone en comparaison avec une référence de SiC-3C massif mono-domaine élaboré sur substrat SiC-6H par CF-PVT [Cha05]. On observe que les Pics N-BE de la couche SiC-3C élaborée par VLS sont décalés vers les hautes longueurs d'ondes (vers les basses énergies). Ce décalage est constant pour tous les pics, et il est de l'ordre de 14 meV. En revanche, aucun pic lié au germanium et/ou à d'autre impureté n'a été détecté.

Les analyses effectuées par micro-Raman donnent aussi des indications sur le dopage de type n (à l'azote dans notre cas). Un exemple de spectre obtenu sur le même échantillon que celui analysé en photoluminescence est donné en figure C-64. Un fit effectué sur les pic LO du substrat et de la couche a permis de déterminer la LMH et le décalage de ces pics (figure C-64b). On observe un décalage de 2 cm^{-1} et une LMH de 10 cm^{-1} pour la couche 3C. Cela nous permet d'estimer le dopage de la couche entre 5 et $7 \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ et de type n [Nak97]. Les valeurs obtenues sur toutes les couches oscillent dans une gamme $1 \cdot 10^{17}$ - $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

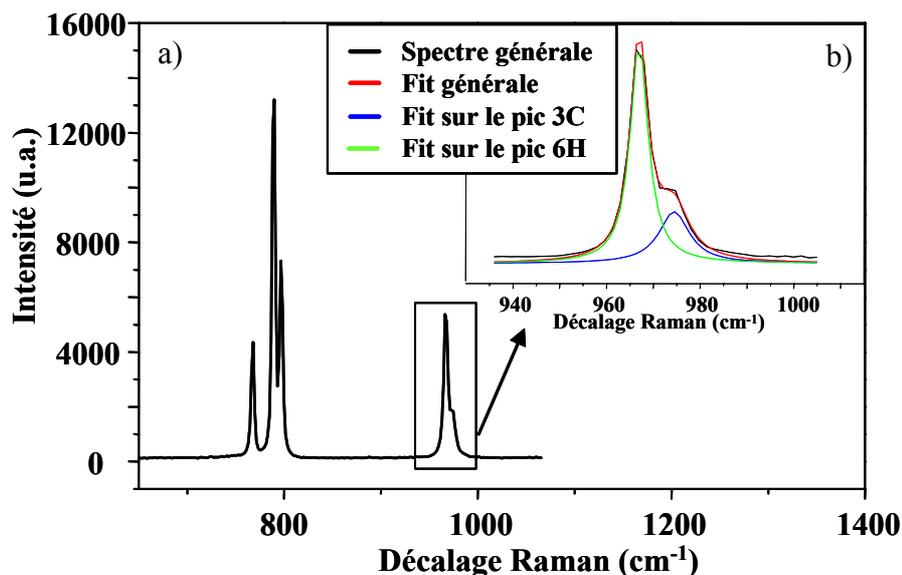


Figure C-64 : a) spectre Raman obtenu sur la même couche de SiC-3C mono-domaine que sur la figure C-62 et b) Fit sur le pic LO pour différencier les contributions de la couche et du substrat.

III-4.3 Mesure électriques

Des mesures de capacitance et de conductance ont été réalisées sur une couche de SiC-3C mono-domaine élaborée par VLS dans un bain $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$, à 1550°C et sous 3 sccm de propane sur un substrat SiC-6H non désorienté. Le résultat principal est donné en figure C-65.

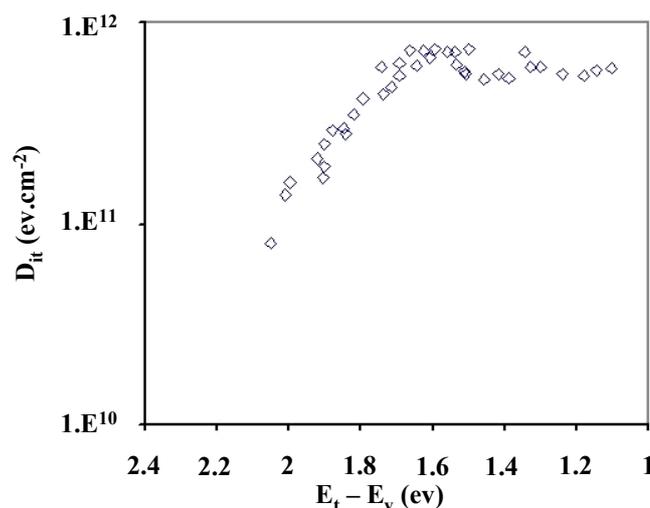


Figure C-65 : Evolution de la densité d'état à l'interface SiC-3C/SiO₂ en fonction de l'énergie. Valeurs extraites de mesures capacitance-tension (C-V) et conductance-tension (G/ω-V) à différentes fréquences et sur une gamme en température de 80 à 600 K. La couche SiC-3C mono-domaine a été élaborée par VLS dans un alliage $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$. L'oxyde thermique de 21 nm a été obtenu par simple oxydation à 1120°C sous O_2 .

Le graphe montre la densité d'états d'interface entre la couche de SiC-3C et l'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 SiC-4H, il est extrêmement rare de descendre en dessous de 10¹² cm⁻².eV⁻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 faits en 4H ou 6H-SiC [Chu04], l'utilisation du matériau SiC-3C élaboré par VLS laisse envisager une nette amélioration de la mobilité dans ce type de composants électroniques. Les résultats obtenus sur la D_{it} sont similaires à ceux sur substrat HOYA [Nag06].

III-4.4 Discussion

Les clichés MET ont révélé que l'interface 3C/6H était localement décoré par un réseau dense de dislocations. De là partent des fautes d'empilement qui traversent toute la couche. En reliant cette observation au mécanisme de nucléation du 3C par VLS, nous pensons que les zones à forte densité de défauts à l'interface correspondent aux îlots 3C qui se forment lors de montée en température. En effet, si le phénomène de dissolution-recristallisation est suffisamment rapide pour empêcher l'incorporation en bord de marche des adatoms, cette mobilité réduite doit aussi entraîner une faible qualité cristalline de ces îlots. Au final, ce qui était la source inattendue de la formation du 3C par VLS semble également être sa limitation en terme de qualité cristalline.

Dans le cas de la croissance homoépitaxiale par VLS dans des alliages Al-Si, C. Jacquier a également observé un réseau de dislocations à l'interface mais qui est cette fois uniforme [Jac03]. De plus, très peu de défauts se propagent ensuite dans la couche. L'origine de ces défauts a été attribuée à une incorporation accrue d'Al à l'interface, ce qui n'est pas le cas ici avec le Ge (les niveaux d'incorporation sont assez différents : 10²⁰-10²¹ at.cm⁻³ pour l'Al et 10¹⁸-10²⁰ at.cm⁻³ pour le Ge). La densité de fautes d'empilements dans les couches de SiC-3C mono-domaines est toutefois assez encourageante car rivalisant avec celle du matériau commercialisé par HAST.

Nous venons de relier la génération de défauts à l'interface et dans la couche à la germination des îlots. Ce modèle exclut donc l'incorporation de Ge comme source possible de ces défauts. La seule valeur expérimentale de la limite de solubilité du Ge dans SiC provient des travaux de Vodakov et ses collaborateurs qui l'estime à 3.10²⁰ at.cm⁻³ mais à très haute

température (2227 °C) [Vod92]. Nos résultats montrent une incorporation toujours plus faible que cette valeur mais la limite de solubilité du Ge dans SiC aux températures de croissance par VLS n'est pas connue. De plus, comme discuté par C. Jacquier dans le cas d'Al dans SiC, la limite de solubilité peut être plus difficile à atteindre à haute température en raison de facteurs cinétiques (notamment la désorption de la surface). Nous supposons ici que l'incorporation de Ge dans les couches de SiC-3C ne génère pas de défauts supplémentaires (les fautes d'empilement proviennent de l'interface et ne sont pas générées au milieu de la couche).

Une autre interrogation liée à l'incorporation du Ge est la position de cet élément dans la maille SiC. La détection de liaisons Si-Ge et Ge-Ge par Raman suggère deux possibilités : 1) le Ge s'incorpore en site substitutionnel auquel cas il se positionne indifféremment en Si ou C ou 2) il se forme des clusters de SiGe dans la couche. Nous mettrons volontairement de côté l'hypothèse d'une incorporation en interstitiel assez difficile à justifier en raison de la taille de l'atome de Ge.

Dans l'hypothèse d'une incorporation en site substitutionnel, on s'attendrait à un positionnement préférentiel en site Si en raison de rayons covalents plus proches ($R_{Si} = 1,11 \text{ \AA}$, $R_C = 0,77 \text{ \AA}$ et $R_{Ge} = 1,22 \text{ \AA}$). Cette hypothèse est également suggérée par les résultats de Parfenova et ses collaborateurs [Par02]. Cependant, lors de la croissance en phase liquide dans les bains riches en Ge, l'élément C est en très forte minorité (de plusieurs ordres de grandeurs) par rapport au Ge. Dans ce cas, il n'est pas improbable que le Ge se positionne en site C, soit en remplacement d'un atome de C soit pour combler une lacune en cet élément. En revanche, il n'est pas sûr que la formation de liaisons Si-Ge et Ge-Ge dans la matrice SiC donne lieu aux mêmes fréquences de vibration et donc aux mêmes pics en Raman que dans le cas d'un matériau Si-Ge pur. L'absence fréquente de pic Raman attribuable aux liaisons Ge-C ne va pas forcément à l'encontre de l'hypothèse de l'incorporation en site substitutionnel car ces pics, quand ils sont observés, sont généralement de très faible intensité.

En prenant maintenant l'hypothèse de la formation d'inclusions d'alliage Ge-Si, il est plus facile d'expliquer la détection de liaisons Ge-Si et Ge-Ge par Raman et la quasi absence de liaisons Ge-C. Cependant, aucune des caractérisations par MET n'a permis de mettre en évidence de telles inclusions, que ce soit dans la couche ou à l'interface couche/substrat. Si ces clusters existent, il doivent être de taille nanométrique et homogènement repartis dans la

couche de manière à donner un profil SIMS plat pour l'élément Ge. Il serait étonnant que ces clusters ne génèrent aucun défaut dans la couche. Pour répondre à cette question, il serait nécessaire de réaliser des observations MET en haute résolution. Il est également possible que ces inclusions d'alliage se forment uniquement à l'interface couche/substrat par piégeage lors des premiers stades de l'élargissement des îlots (figure C-66). Cependant les analyses SIMS ne mettent pas en évidence un pic de Ge à l'interface (la vitesse d'abrasion utilisée était peut être trop importante).

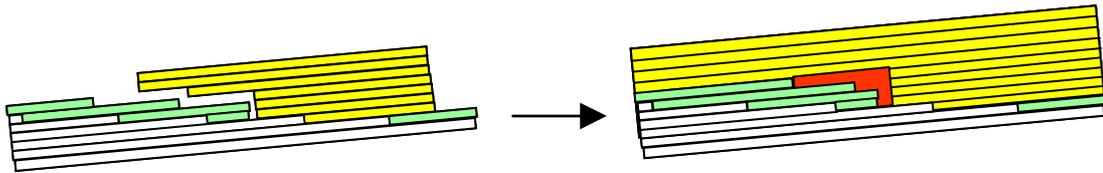


Figure C-66 : Modèle proposé pour le piégeage du SiGe à l'interface couche/substrat.

Concernant l'évolution de la concentration en Ge dans les couches en fonction des paramètres de croissances, il est assez logique d'observer une augmentation de cette concentration quand la teneur en Ge du bain augmente, quel que soit son mécanisme d'incorporation. En revanche, la diminution de la concentration en Ge avec l'augmentation de la température est plus difficile à appréhender. On pourrait imaginer une augmentation de la désorption des atomes de Ge en surface quand la température augmente, comme en EPV [For02, Sch02 et Yam98]. Mais la comparaison est délicate car, dans notre cas, la phase en contact avec cette surface est majoritairement constituée de Ge. On peut également évoquer l'écart à l'équilibre thermodynamique. L'incorporation accrue à basse température pourrait résulter de conditions plus éloignées de l'équilibre qu'à haute température.

IV- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué avec succès les mécanismes de la croissance hétéroépitaxiale du SiC-3C sur substrat SiC- α . Après avoir élucidé le mécanisme permettant la nucléation du polytype cubique, c'est-à-dire la formation d'îlots par dissolution-reprécipitation, nous avons déterminé les conditions permettant l'obtention de couches mono-domaines sur l'ensemble de la surface des échantillons. Ces conditions dépendent à la fois de

la température, de la composition du liquide Ge-Si et de la nature du substrat. Si le mécanisme à l'origine de la sélection d'orientation reste encore à élucider, nous avons cependant proposé un modèle permettant d'expliquer la nature du dépôt obtenu. Ce modèle est basé sur la compétition entre l'homoépitaxie et l'élargissement des îlots 3C formés lors de la montée en température. La caractérisation des couches mono-domaines montre que le matériau déposé est d'excellente qualité cristalline. Les impuretés électriquement actives incorporées sont l'azote et l'aluminium, mais leur taux reste bien en deçà de la concentration en Ge qui provient du liquide.

Chapitre D : Développement des techniques d'analyse par faisceaux d'ions accélérés pour la détermination des dopants légers et lourds dans des couches minces de SiC.

Chapitre D : Développement des techniques d'analyse par faisceaux d'ions accélérés pour la détermination des dopants légers et lourds dans des couches minces de SiC.

De manière générale, la caractérisation et la quantification précise de dopants et/ou des impuretés dans des matériaux semi-conducteurs sont difficiles par des techniques d'analyse conventionnelles. Il apparaît de plus en plus qu'un accélérateur électrostatique de 1-3 MV de tension est un outil nécessaire pour l'étude et l'analyse des matériaux. Notre but est de tirer partie de l'originalité des méthodes d'analyse par faisceaux d'ions accélérés afin de valider de nouvelles stratégies analytiques en vue de la caractérisation et de la quantification des dopants Al, B et/ou des impuretés Ge et Sn (concentration et profil, éventuel le ségrégation, épaisseur et homogénéité des couches dopées, etc..) dans SiC.

Nous ferons dans un premier temps, un rappel sur les dispositifs expérimentaux permettant la mise en œuvre des techniques utilisées et sur les méthodes d'analyse des matériaux par faisceaux d'ions accélérés (PIXE, PIGE et RBS). Dans un second temps nous exposerons nos résultats sur l'incorporation de Ge et Sn dans les couches SiC-3C sur des substrats SiC- α , sur l'incorporation de l'aluminium dans des couches homoépitaxiales de SiC et finalement sur l'incorporation du bore dans des couches SiC-4H (0001) dopé bore.

I- Dispositifs expérimentaux

La présentation des dispositifs expérimentaux permettant la mise en œuvre des techniques utilisées par faisceaux d'ions accélérés du laboratoire "Bombardement Ionique et Analyse de Solide" de la Commission Libanaise de l'Energie Atomique-CNRSL se décomposera en trois parties :

- 1) La première couvre la production, l'accélération et le guidage des ions accélérés vers l'échantillon à analyser.
- 2) La deuxième est consacrée à la préparation des échantillons et aux conditions de l'analyse sous vide,

- 3) La dernière partie est dédiée à la détection et à l'électronique associée.

Ces trois parties seront détaillées dans l'annexe 2.

II- Méthode d'analyse par faisceaux d'ions

Le principe des méthodes d'analyse utilisant les faisceaux d'ions accélérés repose sur l'exploitation du rayonnement secondaire due à la relaxation de l'énergie déposée dans le matériau bombardé. Les émissions secondaires sont assez diverses, on peut entre autres citer :

- 1) L'émission de fragments neutres, ionisés, excités ou non (ions, agrégats, molécules, etc....) en provenance du matériau bombardé
- 2) L'émission de produits de réactions nucléaires (photons γ , particules diffusées ou émises) et atomiques (X, UV ,électrons)
- 3) La dissipation thermique.
- 4) La relaxation par phonons.

La figure D-1 représente les plus utilisées d'entre elles pour les analyses des solides et des surfaces.

La technique HSF-SIMS (High velocity-Solid sample-Fast extraction – Secondary Ion Mass Spectrometry) qui repose sur la détection des fragments secondaires ionisés est surtout utilisée pour la caractérisation structurale, chimique et moléculaire des surfaces [Nso97].

Les techniques RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) et NBS (Nuclear Backscattering Spectrometry) sont surtout utilisées dans la mesure d'épaisseur de couches minces ($< 20 \mu\text{m}$) et dans la détermination de la stoechiométrie des couches concernées. Ces deux techniques offrent la possibilité de détermination de profils de concentration sur des épaisseurs allant jusqu'à 10-20 μm [Chu78].

La technique PIXE (Proton Induced X-ray Emission) exploite l'émission des raies X caractéristiques des éléments présents dans la cible analysée. Cette technique permet la caractérisation et le dosage multiélémentaire des éléments de $Z > 10$ [Joh88].

La technique PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission) exploite l'émission des gammas prompt produits par des réactions nucléaires, par exemple de type $(p,p'\gamma)$, $(p,\alpha\gamma)$, (p,γ) et $(p,n\gamma)$. Cette technique permet la caractérisation et la quantification des éléments légers $Z < 20$ [Dec83]. Le principe de ces techniques RBS, PIXE et PIGE sera détaillé dans l'annexe 3.

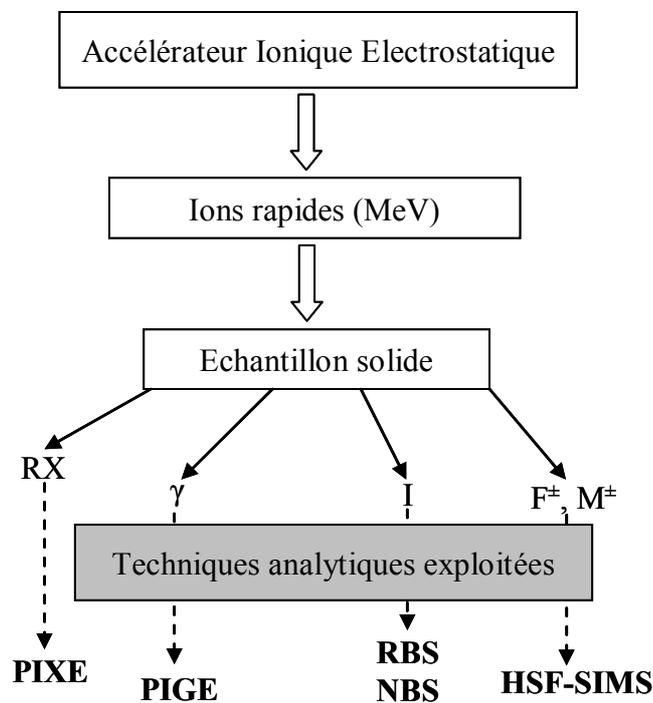


Figure D-1 : Exploitation des émissions secondaires pour des fins analytiques

III- Préparation des échantillons

De manière générale, les techniques permettant l'obtention d'un matériau SiC dopé peuvent être séparées de celles dites "in situ" (durant la croissance de la couche mince) et "ex-situ" (après la croissance). L'implantation ionique est la principale technique ex-situ adaptée au SiC alors que la diffusion thermique (très utilisée dans la technologie silicium) ne peut

convenir au SiC en raison de la très faible diffusivité des dopants dans ce matériau. L'implantation ionique permet le dopage n ou p mais pose des problèmes d'amorphisation du SiC quand la dose implantée est trop élevée. La guérison partielle des défauts créés nécessite des températures élevées, supérieures à 1600°C, auxquelles le SiC commence à se dégrader. Il est donc quasiment impossible de viser les très forts dopages avec cette technique.

Le dopage in-situ de SiC est le plus souvent effectué lors de la croissance par CVD (Chemical Vapor Deposition) à partir de silane et de propane (voir chapitre B). Cela permet l'incorporation contrôlée de dopant sur des épaisseurs variées en ajoutant simplement des précurseurs gazeux contenant ces derniers les éléments dopants Al, B, ou N. Même si la technique CVD est aujourd'hui bien maîtrisée, certains points restent encore à résoudre comme l'obtention de très forts dopages ($>10^{20}$ at.cm³), l'emploi et la maîtrise des hautes températures d'élaboration ($>1450^\circ\text{C}$) ou les problèmes de sécurité liés à l'emploi de précurseurs dangereux (pyrophorique, explosif).

Les conditions d'une sensibilité suffisante avec les caractérisations par faisceaux d'ions imposent un dopage d'autant plus élevé que la couche est mince. Afin d'optimiser la méthode nous avons utilisé des couches ultra minces (de l'ordre de nm) de ces dopants déposées par évaporation thermique (effet joule) sur des substrats de Si et de SiC.

Pour chacun des dopants étudiés ici (Al, B, Ge et Sn), nous avons choisi une stratégie spécifique pour faire croître des couches contenant une concentration suffisante en cet élément. Nous avons utilisé indifféremment des substrats de polytype 4H ou 6H-SiC car la nature du polytype n'affecte pas la quantité de dopants incorporée.

III-1 Incorporation des éléments Ge et Sn à SiC

Nous avons mentionné l'emploi de bains contenant Ge et Sn pour l'élaboration par VLS des couches SiC-3C dans le chapitre précédent (voir chapitre C). Les atomes de Ge et Sn ne sont pas des dopants de SiC puisqu'ils appartiennent à la colonne IVA du tableau périodique tout comme le Si et le C. Il n'existe pas de solutions solides thermodynamiquement stables entre SiC et les autres éléments de cette colonne. Il est cependant évident que les éléments en forte proportion dans la phase liquide vont s'incorporer dans la couche en train de

croître, et cela à des concentrations dépendant de la solubilité de chaque élément dans la matrice SiC. L'intérêt du dosage de ces éléments dans les couches élaborées par VLS tient au fait que suivant leur concentration, ils peuvent modifier les propriétés physiques (paramètre de maille, défauts cristallins) et électroniques (gap, défauts ponctuels) de la couche. De plus, ces éléments représentent d'excellents traceurs pour déterminer les épaisseurs obtenues puisque le substrat ne contient pas ces éléments.

III-2 Dopage Al

L'épitaxie de SiC par CVD et son dopage par Al à partir du précurseur triméthylaluminium (TMA) [Sar03] ou par VLS à partir des alliages Si-Al [Jac03] est bien maîtrisée au laboratoire.. Dans les deux cas, les croissances ont été effectuées sur des substrats SiC-4H (0001) désorienté de 8°. De telles couches ont aussi été élaborées par la technique VLS dans l'alliage Al-Si mais sur des substrats SiC-4H et -6H (0001) non désorientés [Sou06].

III-3 Dopage B

L'absence de disponibilité de source gazeuse contenant du bore sur le bâti CVD nous a conduit à l'emploi de la technique VLS pour faire croître des couches dopées avec cet élément puisque le dopant peut être simplement introduit dans la phase liquide. La difficulté réside dans le choix de la phase liquide à utiliser sachant que celle-ci doit contenir à la fois du silicium et du bore. Le binaire Si-B n'est pas très favorable à la croissance à basse température puisque des températures supérieures à 1400°C sont requises pour obtenir une phase complètement liquide. De plus, la teneur en B du bain doit rester faible afin de ne pas trop augmenter la température de croissance. Nous avons choisi de travailler avec 10 at% en B et à une température de 1500°C.

Les deux essais de croissance dans ces conditions ont montré que le liquide Si-B mouille très bien le creuset graphite de sorte qu'il ne reste pas confiné à l'intérieur et s'étale très rapidement vers l'extérieur. Dans ces conditions, il n'a pas été possible de faire durer les expériences plus de 10 min tout en conservant du liquide sur le germe. Cela a donné lieu à des couches assez minces. Pour remédier au problème de courte durée des croissances, nous avons ajouté une forte proportion de Ge au liquide ($\text{Si}_{25}\text{Ge}_{65}\text{B}_{10}$) car cet élément est connu pour

mouiller moins bien le graphite ou SiC. De plus le système Ge-B est plus favorable que sont homologue Si-B en terme de basse température. Le temps de croissance a ainsi pu être allongé à 40 min toujours à la même température de 1500°C.

Nous avons également essayé de valider une autre stratégie de dopage par le B en ajoutant cet élément en phase gazeuse (sous forme de diborane, B₂H₆) dans le réacteur au cours de la croissance par VLS. Nous avons sélectionné un alliage Si₂₅Ge₇₅ comme bain pour les mêmes raisons que précédemment et aussi pour sa plus faible température de fusion permettant de travailler à plus basse température. Des croissances à 1440°C de durée aussi longues que 60 min ont pu être réalisées sous des flux de diborane de 1 et 5 cm³/min. L'annexe 6 présente en détail la croissance du SiC dopé B, décrit sa morphologie ainsi que les caractérisations optiques entreprises.

IV- Résultats et discussions

IV-1 Incorporation des éléments Ge et Sn à SiC

Nous commencerons par l'étude réalisée avec Sn avant d'aborder le cas de Ge.

IV-1.1 Optimisation de la technique RBS pour des échantillons SiC(Sn)/SiC

La technique de SIMS en mode dynamique utilise des ions de quelques keV avec un flux $> 10^{14}$ - 10^{15} ions/s/cm². Dans cette technique la quantification nécessite des standards appropriés car, même si les mécanismes d'ionisation mis en jeu sont assez connus, la composition et l'état physique de la surface analysée influent sur le taux de pulvérisation ionique d'où la difficulté d'une quantification absolue. Enfin la technique SIMS dynamique étant par essence destructive, l'échantillon analysé n'est plus réutilisable.

Comme mentionné précédemment, la RBS est une méthode unique pour donner des renseignements sur la stœchiométrie et la structure chimique de la couche analysée, les concentrations en impuretés avec une grande sensibilité ($< 0,1$ monocouche) ainsi que le profil de concentration de ces impuretés, dans des cas favorables. Dans cette étude, la

détermination des épaisseurs de couches de SiC dopées Sn déposées sur SiC sera possible en utilisant l'étain comme traceur à condition qu'il soit réparti de la surface à l'interface SiC(Sn)/SiC, ou qu'il donne profil exploitable. Pour un tel élément lourd dans une matrice plus légère on peut espérer une bonne sensibilité.

Sur la figure D-2 on montre un spectre RBS conventionnel obtenu en bombardant une cible SiC(Sn)/SiC par des particules He^{2+} avec une énergie de 1 MeV. Le temps d'acquisition nécessaire pour avoir un spectre avec une statistique exploitable est de l'ordre de quatre heures.

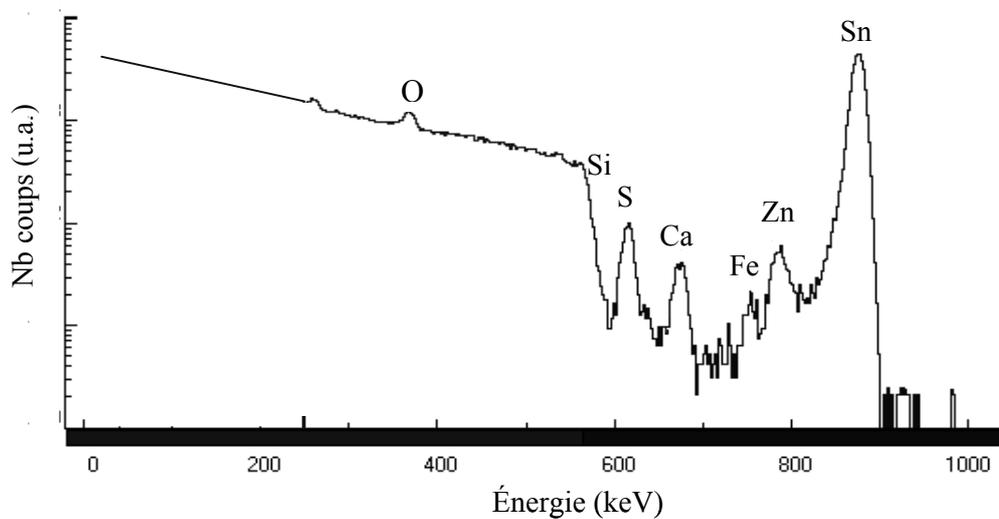


Figure D-2 : Spectre RBS de l'échantillon SiC(Sn)/SiC à une énergie 1 MeV He^{2+} (tacq = 4h).

Ce spectre permet de déterminer que Sn peut être analysé sur une profondeur de ~ 40 nm. L'analyse montre la présence d'autres éléments qui se répartissent sur une profondeur de $\sim 25-30$ nm avec une signature de l'oxygène en surface qui peut être due à l'oxydation partielle de la couche. Le profil de Sn dans une telle couche de SiC élaborée par VLS subit l'interférence de la présence d'éléments plus légers en surface qui sont détectés entre le signal du Sn et celui du substrat Si.

Pour espérer déterminer l'épaisseur de la couche de SiC via le profil de Sn, il faudrait que la contribution de Sn au spectre s'arrête avant la contribution de Si. A cette incertitude s'ajoute un temps d'acquisition très long pour obtenir un spectre exploitable, ce qui constitue une limitation analytique certaine. On peut cependant améliorer sensiblement ce dernier

paramètre sans beaucoup modifier la résolution en énergie en augmentant l'intensité du faisceau et en diminuant le nombre des canaux du système d'acquisition.

- Pour le premier paramètre on ne peut guère dépasser 12 nA sous peine d'avoir des temps morts prohibitifs pour la spectrométrie à cause de l'empilement des signaux dus au Si contribuant à une augmentation du fond sous le signal du Sn. On peut toutefois augmenter cette intensité du faisceau sans affecter le temps mort du détecteur en coupant la partie du spectre à basse énergie qui n'est pas intéressante pour notre étude par une simple augmentation du seuil bas de l'ADC utilisé. Dans ces conditions on peut augmenter l'intensité d'un facteur quatre ($I \sim 40$ nA)
- Réduire le nombre de canaux de 2048 à 512 canaux permet de réduire le temps d'acquisition de 4h à 2h en ayant toujours une très bonne statistique.

La figure D-3 montre le spectre RBS du même échantillon en utilisant le même faisceau mais avec une intensité de ~ 40 nA et une spectroscopie en énergie sur 512 canaux en coupant une partie du spectre via le seuil de l'ADC. Le temps d'acquisition a pu ainsi être réduit jusqu'à 45 minutes.

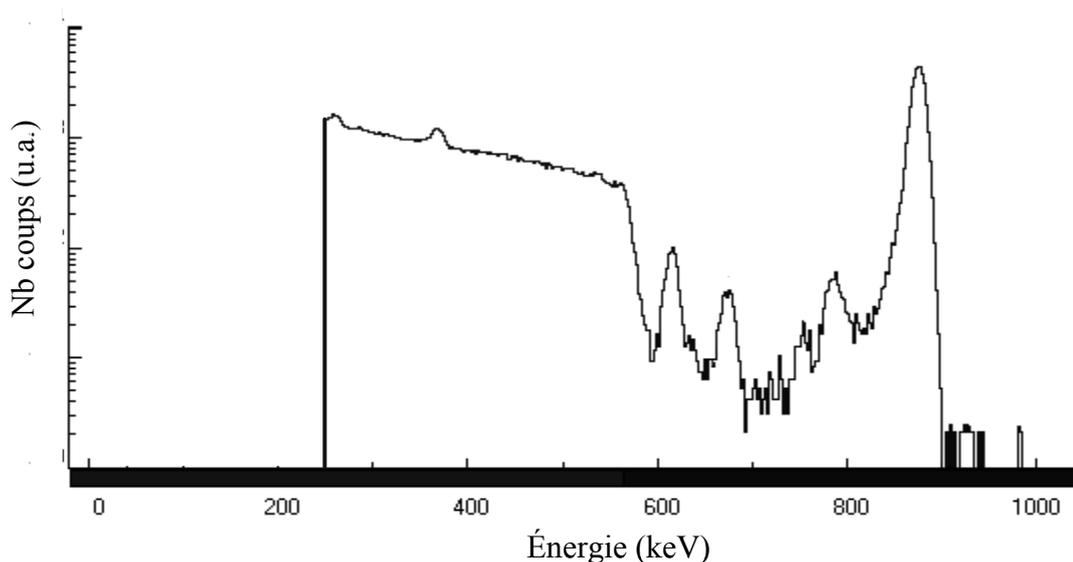


Figure D-3 : spectre RBS sur le même échantillon de la figure III-3 à une énergie 1 MeV He^{2+} pendant 45 minutes pour 512 canaux.

Les contaminants de surface observés sur le spectre RBS peuvent venir soit de l'étain de l'alliage utilisé pour la croissance soit du graphite utilisé comme creuset durant la

croissance épitaxiale. L'origine possible des ces impuretés sera discutée dans le paragraphe suivant et leur redistribution (surfactive et/où dans la matrice) plus loin dans le texte.

Une analyse PIXE du graphite a été effectuée sur un morceau du matériau utilisé comme creuset pour la croissance VLS. La figure D-4 montre le spectre obtenu en utilisant des particule H^+ 3 MeV avec un filtre de $\sim 260 \mu m$ Kapton devant le détecteur pour diminuer le nombre des rayon-X des éléments légers arrivant au détecteur. On remarque que le spectre contient jusqu'à 20 éléments contaminants du graphite qui est censé être pur. La concentration globale de ces contaminants ne dépasse pas 1%. Cette teneur excessive en impuretés est sans doute apportée par l'outil de coupe (scie) lors de la découpe du morceau de graphite.

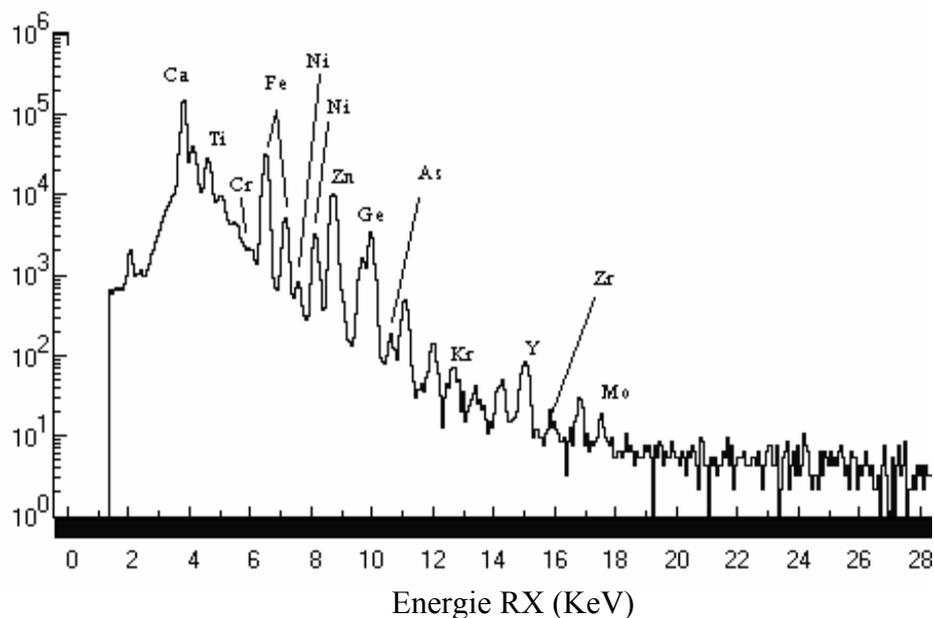


Figure D-4 : Spectre PIXE d'un morceau du graphite utilisé pour la croissance par VLS, pour des énergies de 3 MeV du proton avec un filtre de 250 μm kapton devant le détecteur.

De même, une analyse PIXE ($H^+ = 3 \text{ MeV}$, filtre Kapton de $\sim 200 \mu m$ devant le détecteur) a été effectuée sur un morceau d'étain (figure D-5). Les impuretés trouvées dans l'étain sont Si, Fe, Zn, As et Br. D'après la simulation du logiciel SIMNRA, les pics trouvés dans le spectre RBS (figure D-2) sont : Ca, S, Zn et Fe en tant qu'éléments présents à la surface de l'échantillon.

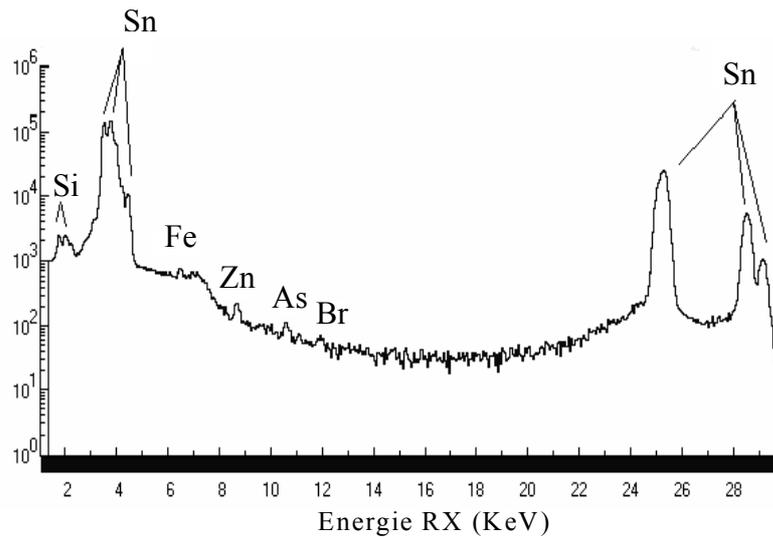


Figure D-5 : Spectre PIXE sur un morceau d'étain utilisé pour la croissance par VLS, pour des énergies de 3 MeV du proton avec un filtre de 200 μm kapton devant le détecteur.

Pour connaître le profil de concentration et l'épaisseur de la couche, le profil de distribution de Sn doit être sans ambiguïtés. L'augmentation de l'énergie du faisceau d'analyse augmente l'épaisseur maximale analysable par la technique et permet d'éviter le chevauchement spectral entre Sn et Si. A titre d'exemple, pour une énergie de 1 MeV l'épaisseur maximale analysable est de l'ordre de 0.65 μm alors que cette épaisseur passe à $\sim 5 \mu\text{m}$ si on utilise un faisceau d'hélium de 4 MeV. La figure D-6 montre le spectre RBS correspondant. La distribution de Sn correspond en fait à une épaisseur de 4 μm mais le profil reste toujours sujet à discussion à cause de la présence éventuelle d'impuretés.

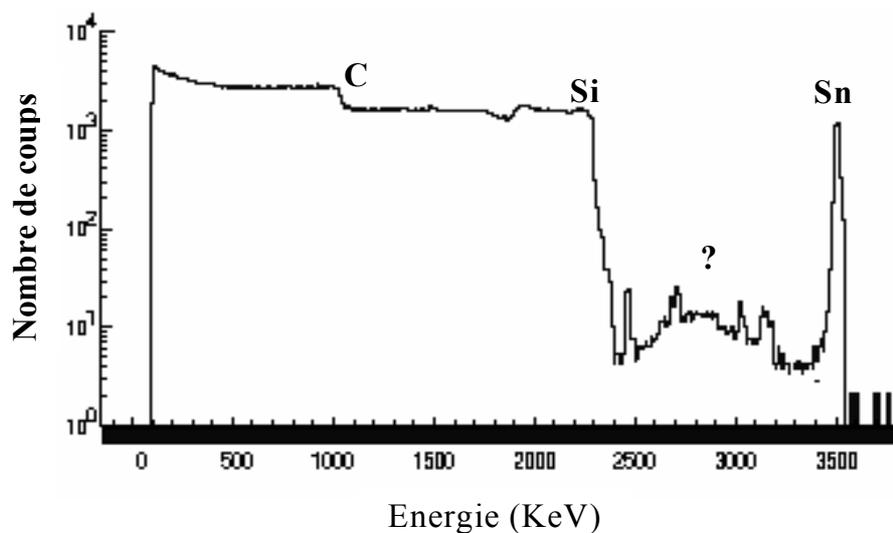


Figure D-6 : Spectre RBS de même échantillon présenté en figure D-2 mais avec un faisceau He^{++} de 4 MeV.

Si l'on considère les résultats de mesures d'épaisseur par réflectivité micro IR la couche fait 1 μm d'épaisseur. Si le Sn est uniformément distribué dans cette couche et détectable par RBS, le signal de cet élément devrait diminuer à une énergie de ~ 3200 keV sur le spectre de la figure D-6. Le maxima de la distribution centrée à 2800 keV ne correspond pas à cette épaisseur et ne proviendrait donc pas de Sn mais plus vraisemblablement de l'accumulation d'autres impuretés en surface ou dans la couche.

Dans ce cas concret la détermination du profil de concentration de Sn par la technique RBS est rendue imprécise par une contamination d'impuretés à la surface ou dans la profondeur de la couche. Il se peut également que la solubilité du Sn dans SiC soit trop faible et donc en dessous de la limite de détection par RBS. Cela sera discuté plus loin.

IV-1.2 Optimisation pour des échantillons SiC(Ge)/SiC

Dans le cas de couches de SiC dopées au Ge, les mêmes conditions optimisées utilisées pour caractériser les couches dopées Sn par RBS ont été employées. Ces couches sont peu contaminées en particulier en calcium repéré précédemment en surface et résultant ainsi probablement d'une contamination accidentelle après la croissance. La figure D-7 montre un spectre RBS typique de ces couches. On remarque que la concentration du germanium est quasi constante dans l'épaisseur. Ceci a été confirmé par la technique SIMS dynamique (figure C-60 du chapitre précédent).

L'épaisseur de la couche SiC (Ge) ainsi déterminée est > 4 microns. Toutefois, les analyses micro IR indiquant une épaisseur de $0,9 \mu\text{m}$ au même endroit que la zone de l'échantillon analysé par faisceau d'ion. Il est donc nécessaire de trouver une explication à cette différence en formulant trois hypothèses.

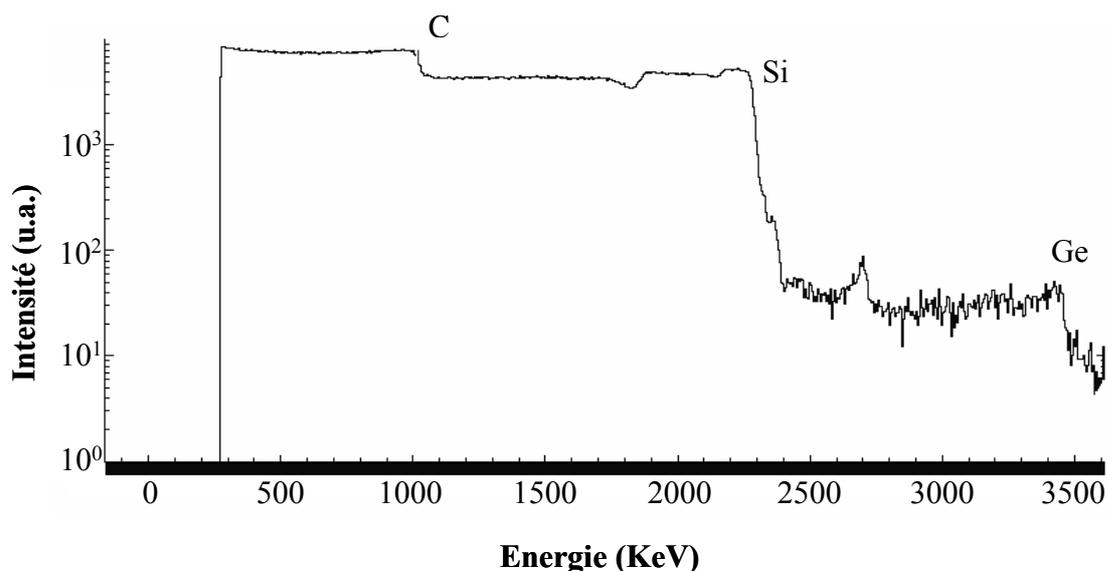


Figure D-7 : Spectre RBS de l'échantillon SiC(Ge)/SiC (4 MeV, He⁺⁺) élaboré par VLS dans bain Si₂₅Ge₇₅ à 1300°C sous 3 sccm de propane pendant une heure.

Hypothèse 1 : Inhomogénéité en épaisseur

L'analyse par profilomètre mécanique sur tout l'échantillon indique une inhomogénéité en épaisseur ainsi que mentionné au chapitre C (voir figure C-49). L'épaisseur de telles couches varie de façon marquante d'un endroit à un autre sur l'échantillon. De même les analyses micro-IR confirment ces écarts en épaisseur pouvant atteindre 8 μm sur un bord pour 0,9 μm au centre. Toutefois, la dimension du spot IR étant de 50 μm alors que le diamètre du faisceau d'ions est de $\sim 2,5$ mm, l'épaisseur calculée par RBS va correspondre à une moyenne en comparaison avec le micro-IR. Pour de tels échantillons la concentration du Ge trouvée par RBS était de $8 \cdot 10^{18}$ at/cm³.

Des couches très minces ont été élaborées par VLS dans un bain Si₂₅Ge₇₅ à 1300°C. Le débit de propane était de 1 sccm pendant une durée de 30 minutes. Un balayage par micro IR a été réalisé sur tout l'échantillon. Aucune frange n'a été observée et cela signifie que l'épaisseur de la couche est plus petite que 0,5 μm sur tout l'ensemble de l'échantillon. L'inhomogénéité en épaisseur peut exister mais l'écart entre le bord et le centre n'est pas décelable.

La figure D-8 présente le spectre RBS obtenu à partir de l'échantillon décrit précédemment. L'échantillon est bombardé par des ions He²⁺ à une énergie de 4 MeV. On

observe un pic de Ge correspondant à une épaisseur de 0,1 μm et un bruit de fond s'étendant jusqu'à la contribution du Si de la couche. Le pic de Ge observé dans le spectre correspond au Ge incorporé dans la couche. Le fond entre Ge et Si ne peut être attribué à un profil de Ge : l'inhomogénéité en épaisseur n'est pas responsable de cette continuité du profil.

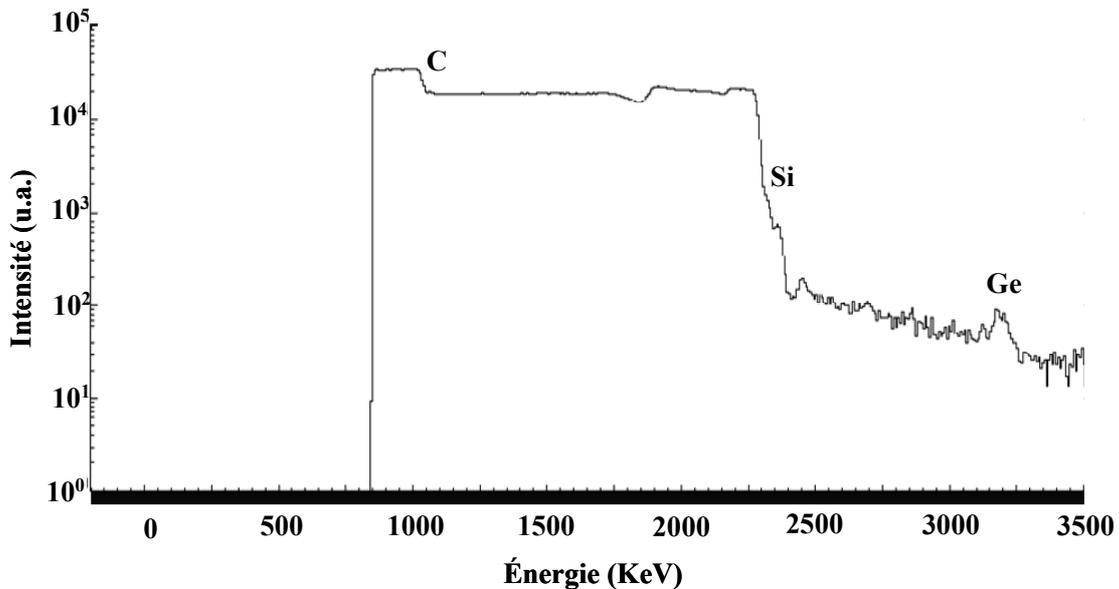


Figure D-8 : Spectre RBS de l'échantillon SiC(Ge)/SiC (4 MeV, He⁺⁺) élaboré par VLS dans bain Si₂₅Ge₇₅ à 1300°C sous 1 sccm de propane pendant 30 minutes.

Hypothèse 2 : effet des impuretés

Dans cette hypothèse, on considère que les éléments trouvés à la surface (Zn, Fe, Ca et S) sur les échantillons SiC(Sn)/SiC (voire figure D-2) sont incorporés dans la matrice durant la croissance. La technique RBS n'est pas adaptée à la séparation de ces éléments comme le montrent les figures D-2 et D-7. On peut tout au plus simuler la distribution de ces éléments à l'aide d'un logiciel spécifique. Sur la figure D-9, un tel spectre simulé est présenté pour un échantillon SiC(Ge, Zn, Fe, Ca et S)/SiC d'épaisseur 0,9 μm . Les concentrations des éléments sont identiques à la concentration obtenue pour le Ge ($8,10^{18}$ at/cm³). Les paramètres analytiques de ce code correspondent aux conditions expérimentales de la figure D-7 (énergie incidente de 4 MeV et He²⁺ comme faisceau d'ions).

Pour de telles conditions les profils des impuretés dans la couche se chevauchent sans possibilité de séparer les éléments les uns des autres. On ne peut alors décider s'il y a ou non un profil continu du Ge vers le pic Si. En revanche, une autre simulation effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon obtenu sur le spectre D-8 (c'est-à-dire pour une épaisseur de 0,1 μm avec une concentration en Ge dans la couche est de l'ordre de 8.10^{18} at/cm^3) conduit à une bonne séparation des éléments Ge, Zn, Fe, Ca et S. Cela nous permet de conclure que l'existence d'un fond continu est incompatible avec cette deuxième hypothèse.

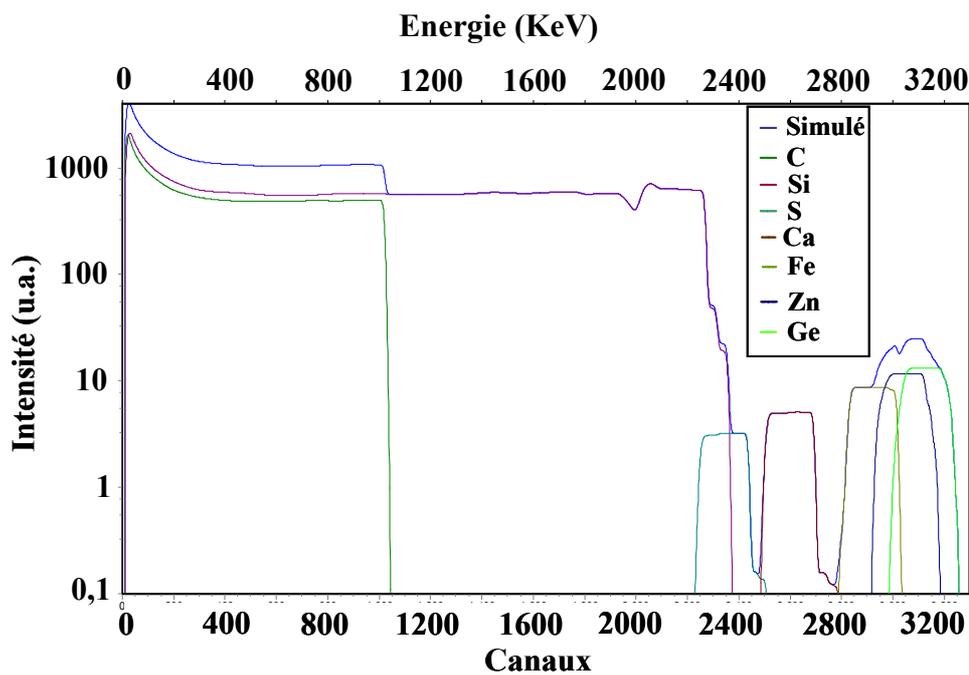


Figure D-9 : Spectre RBS simulé en utilisant le code SIMNRA sur un échantillon SiC(Ge,Zn, Fe, Ca, S)/SiC présenté en figure D-7, bombardé avec des alpha de 4 MeV sous incidence normale et un angle de rétrodiffusion de 165°.

Nous venons de voir que les éléments Ge et Sn ne s'incorporent pas beaucoup dans la matrice SiC ($< 0,05\%$). On peut donc considérer que le taux incorporations de ces éléments dans la matrice SiC est très faible et au dessous de la limite de détection de la technique RBS. Un bruit de fond élevé peut perturber la zone analysée, ce qui rend difficile de déterminer exactement le profil de concentration des Ge et Sn. Si la technique RBS n'est alors pas la mieux adaptée, la technique PIXE qui est plus sensible peut donner plus d'informations. Ainsi la figure D-10 montre un tel spectre pour un échantillon SiC(Ge). L'échantillon a été bombardé par des proton de 1 MeV. L'analyse quantitative préliminaire estime la teneur en Ge à $5.10^{18} \pm 0.2$ at/cm^3 ce qui est très proche de la valeur obtenue par RBS.

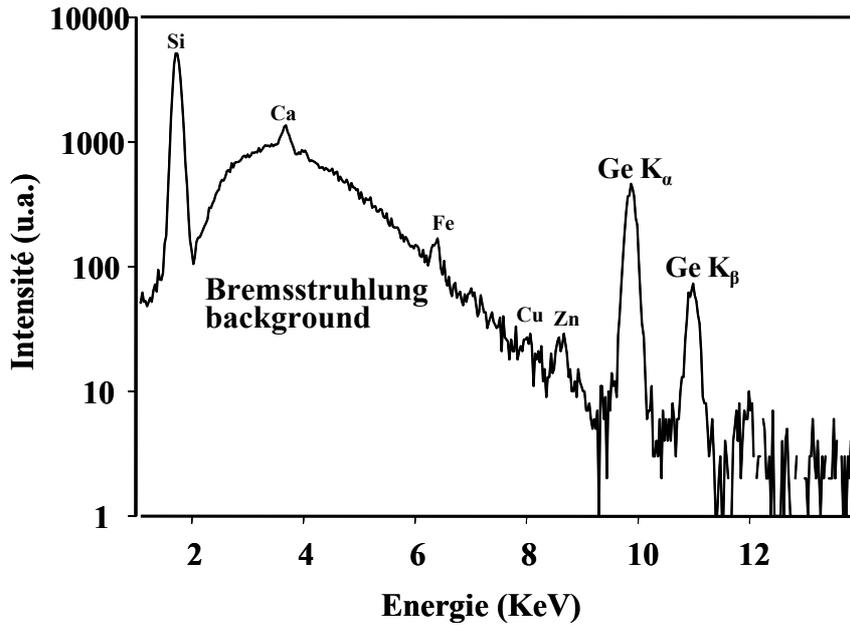


Figure D-10 : Spectre PIXE sur l'échantillon SiC(Ge)/SiC avec une énergie de 1 MeV de proton et un filtre Kapton de 260 μm devant le détecteur pour diminuer le nombre des photon X détectés émis par les constituants légers de la cible..

Il faut insister sur le fait que pour déterminer la concentration de cet élément on doit impérativement connaître l'épaisseur de la couche. Comme le faisceau d'analyse laisse une trace sombre sur la surface de l'échantillon, des mesures d'épaisseur par micro-IR ont été effectuées à plusieurs endroits de cette trace afin de déterminer l'épaisseur moyenne de la couche analysée. Enfin les impuretés détectées dans cette couche ont été attribuées à Zn avec une concentration égale 76 ± 3 ppm, à Cu = 17 ± 2 ppm et à Fe = 23 ± 2 ppm. Ces concentrations sont calculées en considérant leur incorporation dans la couche. Par contre ces valeurs sont plus importantes si cette contamination est simplement surfacique.

En conclusion, la détermination de la concentration du Ge dans les couches SiC-3C décrites dans le chapitre précédent a été essentiellement obtenue par la technique PIXE.

IV-2 Incorporation de l'aluminium dans SiC

IV-2.1 Position du problème et stratégie analytique

La sensibilité de la technique RBS étant en faveur des éléments lourds dans une matrice légère, dans le cas des couches ultra minces d'aluminium déposées ou incorporées

dans un substrat de silicium ou de carbure de silicium, la technique RBS est très mal adaptée. En effet, les numéros atomiques du système dopant – couche (notamment le Si) sont très proches ($\Delta Z = 1$) et ceci pose un problème majeur de résolution en masse.

Par contre, parmi les techniques élémentaires d'analyse utilisant les faisceaux d'ions accélérés, les techniques PIXE et PIGE sont de bonnes candidates pour l'analyse de l'aluminium dans une matrice à base de silicium. Dans ce contexte nous sommes intéressés seulement à la technique PIXE, Nsouli et ses collaborateurs [Nso02a] ayant montré la potentialité de cette technique dans le cas d'éléments proches (phosphore) en surface d'un matériau de composition proche (carbone). Les mêmes auteurs [Nso02b] ont aussi montré la possibilité de la technique PIXE pour l'analyse des traces de phosphore dans des couches minces de silice préparées par CVD sur un substrat de silicium. L'analyse d'aluminium dans une matrice à base de silicium par la technique PIXE pour originale qu'elle soit est rendue difficile à cause de la très faible épaisseur de la couche contenant l'aluminium sur le substrat silicium. Dans ce cas, la filtration des X ne peut en aucun cas améliorer la détection de l'aluminium.

Nous nous sommes donc intéressé aux performances analytiques (sensibilité, limite de détection, sélectivité, durée et précision de l'analyse) de la technique PIXE dans la caractérisation et la quantification de l'aluminium dans des matrices de silicium et de carbure de silicium. Pour ceci, on a effectué une étude systématique en utilisant des couches minces d'aluminium déposées sur Si et sur SiC en variant les paramètres d'analyse, notamment la nature et l'énergie de l'ion incident et l'angle de détection. Cette étude va nous permettre de déterminer les possibilités et les limitations analytiques de ces deux techniques et de conclure sur leur utilisation pour la caractérisation de l'aluminium dans une matrice à base de silicium.

IV-2.2 Optimisation de l'analyse de l'aluminium par PIXE

Dans le cas de l'analyse par la technique PIXE conventionnelle utilisant un faisceau de proton de 1-4 MeV sous incidence normale, le spectre X obtenu est fortement dominé par un fond continu (Bremsstrahlung) dû au processus d'ionisation secondaire par les électrons sigma (électrons éjectés par le faisceau d'ions primaires). Ce fond continu, très important à basse énergie, limite la sensibilité de la technique PIXE pour la détection des éléments légers

notamment l'aluminium. Par contre, pour ces éléments, la diminution du Bremsstrahlung avec l'énergie des ions incidents est beaucoup plus importante que la diminution de la section efficace d'ionisation [Fol74] ce qui laisse entrevoir une fenêtre de détection.

IV-2.2.1 Utilisation d'un faisceau de proton (H^+) sous incidence normale

Comme l'aluminium se trouve en très faible quantité par rapport au silicium et comme le premier se trouve en surface de l'échantillon analysé (dans les différents cas étudiés ici) sa caractérisation, par la technique PIXE conventionnelle est très difficile voire impossible. L'optimisation des conditions expérimentales doit se traduire par un rapport maximum entre le signal de l'aluminium et celui de silicium. Sur la figure D-11, on montre les spectres PIXE, sous incidence normale, obtenus à partir d'un échantillon contenant une couche de 40 nm d'Al déposée sur Si en faisant varier l'énergie des ions incidents.

En diminuant l'énergie de l'ion incident de 3000 keV à 300 keV on remarque que la sensibilité de détection de l'aluminium s'améliore continuellement. Pour une énergie de 3000 KeV l'aluminium n'est pas détectable tandis que pour une énergie de 1000 KeV la précision sur la quantification de l'aluminium est médiocre. A partir de 600 KeV l'aluminium devient facilement quantifiable.

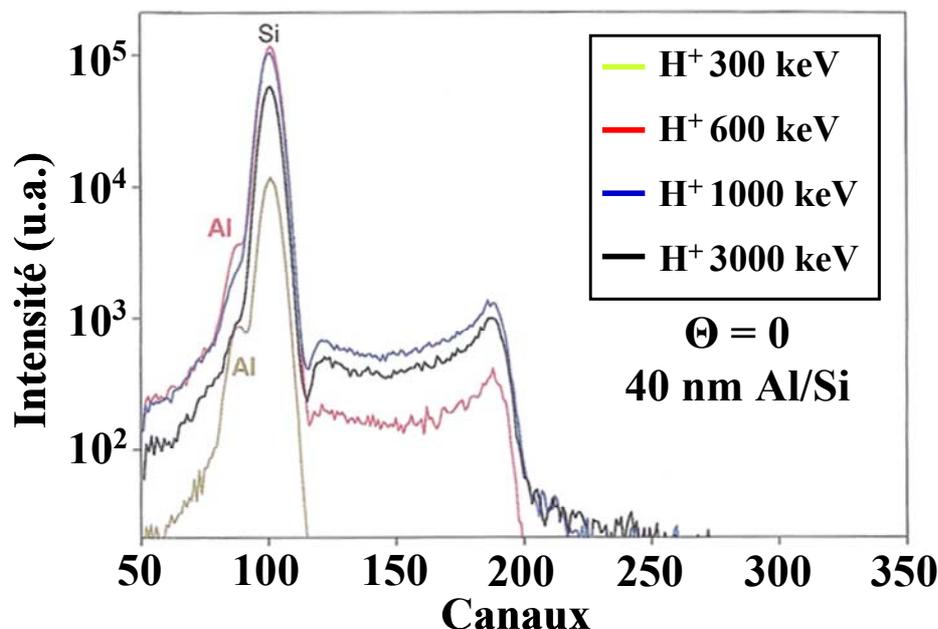


Figure D-11 : Spectres PIXE, sous incidence normale, obtenus sur un échantillon de 40 nm d'Al déposé sur substrat de Si et en utilisant des protons de 300, 600, 1000 et 3000 keV.

La sensibilité de l'analyse de l'aluminium surfacique est directement liée à l'épaisseur analysée. En effet, quand l'énergie diminue, la pénétration des ions primaires dans la matrice de silicium diminue en même temps que la contribution du silicium au spectre PIXE. En plus, quand l'énergie diminue, la perte d'énergie dans la couche surfacique d'aluminium devient de plus en plus importante. Ceci va naturellement augmenter l'émission des raies X caractéristiques de l'aluminium. De même, la diminution de l'énergie fait augmenter la sensibilité de la détection vis-à-vis de l'aluminium via la diminution de la contribution du Bremsstrahlung à basse énergie. Comme à 600 keV, la plus basse énergie à laquelle nous ayons eu accès, la quantification d'une couche de Al de 40 nm sur Si est assez précise, il serait très intéressant de voir la possibilité de la technique PIXE- basse énergie pour des couches d'aluminium nettement plus minces.

Sur la (figure D-12) on montre les spectres PIXE, sous incidence normale, obtenus à partir d'un échantillon de 4 nm d'Al déposé sur Si en variant l'énergie des ions incidents de 3000 à 300 keV. Pour une telle couche, la détection qualitative de l'aluminium est possible à partir de 600 keV (un faible épaulement vers les basses énergies du pic du silicium). Par contre, même à 300 KeV, la quantification de l'aluminium est très difficile. La déconvolution des pics par le programme GUPIX, dans ce cas, entraîne des imprécisions conséquentes sur la concentration de cet élément. En conclusion, la quantification des couches ultra minces d'aluminium sous incidence normale est pratiquement impossible. La vallée du pic du silicium (forme du pic à basse énergie) détériore sérieusement la sensibilité de la détection des éléments de $Z < 14$ et tout spécialement l'aluminium.

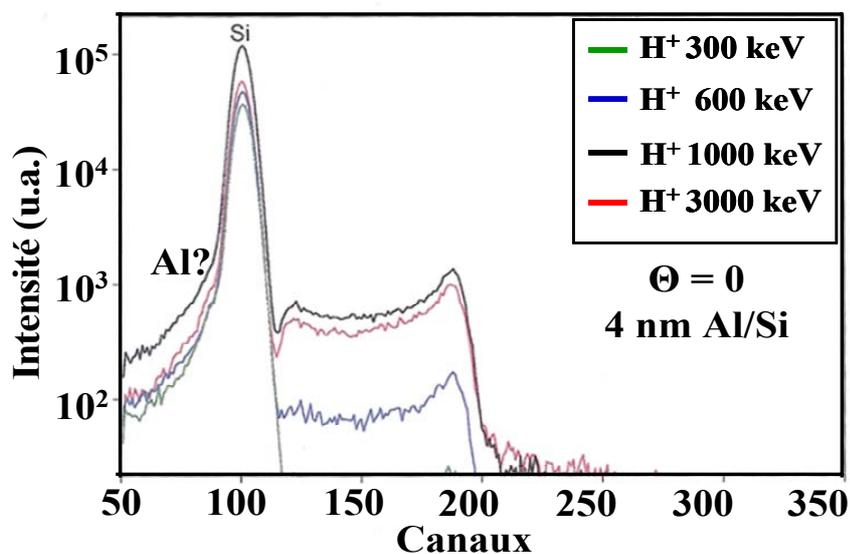


Figure D-12 : Spectres PIXE, sous incidence normale, obtenus à partir d'un échantillon de 4 nm d'Al déposé sur substrat de Si et en utilisant des protons de 300, 600, 1000 et 3000 keV.

IV-2.2.2 Utilisation d'un faisceau de proton (H^+) : Variation de l'angle d'incidence

L'augmentation de l'angle d'incidence nous permet d'effectuer une analyse de plus en plus surfacique du fait de la diminution de l'épaisseur relative analysée par le faisceau incident avec une énergie donnée [Fer98]. Le rendement d'émission X étant inversement proportionnel à $\cos\theta$ (θ est l'angle d'incidence) L'augmentation de l'angle d'incidence entraîne une augmentation du nombre des X émis, de la cible, par unité de charge. Par conséquent, l'utilisation d'une incidence oblique permet l'acquisition des spectres, pour des critères statistiques bien déterminés, avec un temps plus court et une amélioration de la limite de détection.

Sur la figure D-13 on montre les spectres PIXE, obtenus à partir d'un échantillon de 4 nm d'Al déposé sur Si en bombardant la cible avec des protons de 200 keV sous incidence de 80° et avec des protons de 300 keV en bombardant la cible sous divers angles d'incidences (0° , 60° et 80°).

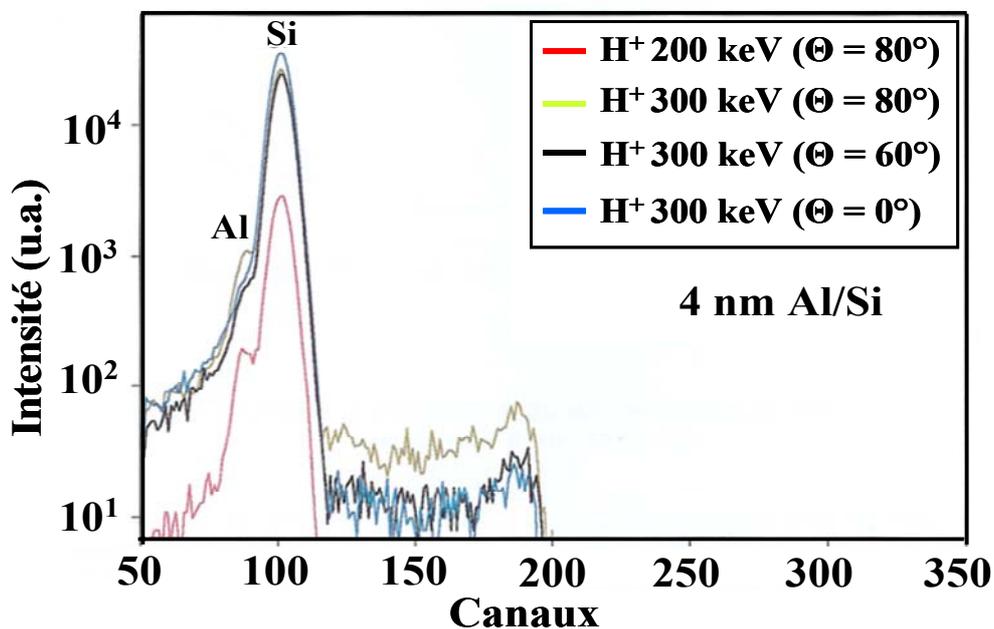


Figure D-13 : Spectres PIXE, obtenus à partir d'un échantillon de 4 nm d'Al déposé sur Si en utilisant divers angles d'incidence.

La quantification de l'aluminium devient possible sous une incidence de 80° pour une énergie de 300 keV mais pas à 60° . De plus, on peut voir nettement l'amélioration de la sensibilité de détection de l'aluminium, toujours sous incidence de 80° , pour une énergie de

200 keV. Cette amélioration de la sensibilité vient, bien entendu, de l'augmentation du rapport du signal de l'aluminium sur celui du silicium. Ceci est bien montré par la (figure D-14). On remarque que si l'énergie du faisceau incident diminue (pour θ fixe), le rapport entre l'intensité de l'aluminium et celle du silicium augmente ($Y(\text{Al})/Y(\text{Si})$). Cette augmentation traduit une meilleure sensibilité vis-à-vis de la surface et ne reflète en aucun cas un effet de variation de section efficace (σ) en fonction de l'énergie. De même quand θ augmente (pour une énergie fixe) la sensibilité de la détection de l'aluminium augmente et la sensibilité de l'aluminium est significativement améliorée quand on opère à des angles proches de l'incidence rasante.

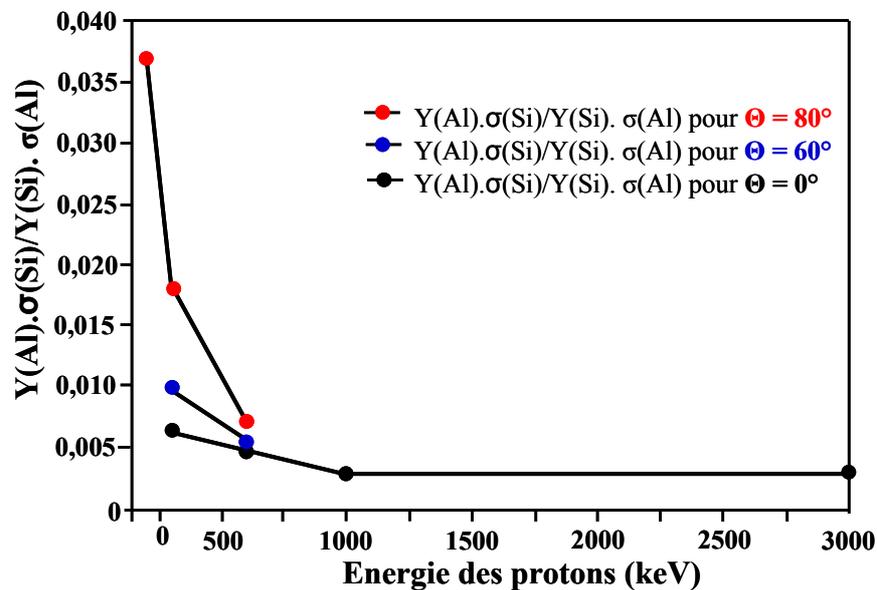


Figure D-14 : Variation de $Y(\text{Al}) \cdot \sigma(\text{Si}) / Y(\text{Si}) \cdot \sigma(\text{Al})$ en fonction de l'énergie des ions incidents pour $\theta = 0, 60$ et 80° .

Sur la (figure D-15) sont montrées les variations de la limite de détection de l'aluminium en fonction de l'énergie, pour différents angle d'incidence (0° , 60° et 80°). La limite de détection dépend, entre autres, du nombre d'ions incidents frappant la cible pendant la durée de l'analyse. D'autre part, la limite de détection diminue, généralement, avec l'énergie et quand θ augmente. A titre d'exemple une limite de détection de l'aluminium sur silicium de 0.2 nm a été obtenue pour un angle d'incidence de 80° avec des protons de 300 keV.

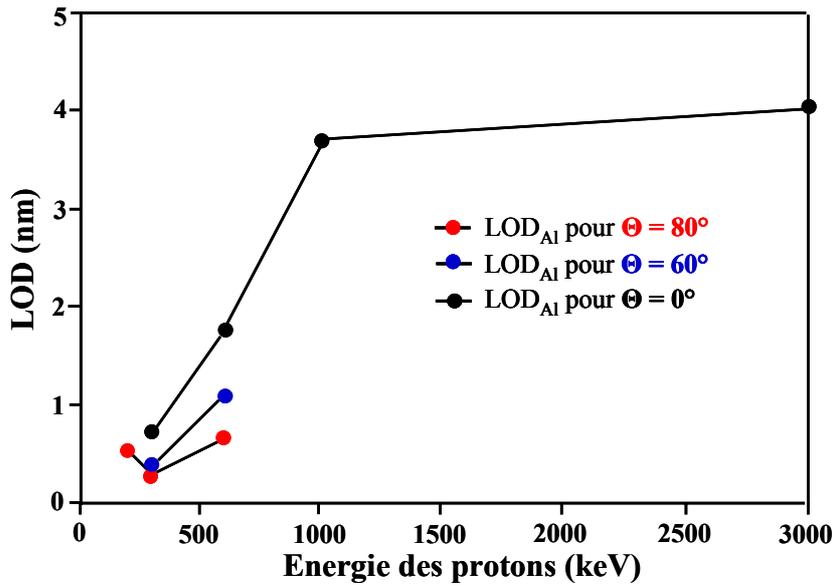


Figure D-15 : Variation de la limite de détection (LOD) de l'aluminium en fonction de l'énergie des ions incidents pour Θ égale à 0, 60 et 80°.

De plus, on observe que la limite de détection pour les angles rasants ($\theta = 80^\circ$) commence à se détériorer pour les énergies < 300 keV. Ceci signifie que, pour les faibles énergies (< 300 keV) la section efficace d'émission X devient très faible. Pour améliorer la limite de détection à ces énergies il faut faire des acquisitions très longues, ce qui est pratiquement impossible et sans grand intérêt.

L'analyse d'un échantillon de 4 nm d'aluminium déposée sur carbure de silicium (4 nm Al/SiC) par PIXE en bombardant avec des protons de différentes énergies et sous différents angles d'incidence présente une différence nette en comparaison avec l'échantillon de 4 nm Al/Si. En effet, le substrat de SiC contient, évidemment, un nombre d'atomes de silicium plus faible que celui du silicium pur ce qui diminue la contribution du silicium dans le spectre PIXE. Ceci améliore la sensibilité de l'aluminium car dans ce cas de figure, pour θ donné et pour une énergie donnée, le rapport du signal aluminium sur silicium est meilleur dans le cas d'un substrat de SiC. Par conséquent, la sensibilité et la limite de détection de l'aluminium sur SiC sont meilleures que celles obtenues dans le cas d'un substrat de silicium (pour la même épaisseur d'aluminium, même énergie et même angle d'incidence). D'autre part, le carbone contribue moins que le silicium au fond continu du spectre PIXE. Cela signifie que dans le cas de SiC le Bremsstrahlung est moins intense que celui créé, dans un substrat de silicium pur, avec un faisceau d'énergie bien déterminé et bombardant la cible avec un angle d'incidence bien définie.

A titre d'exemple est montrée sur la figure D-16 une synthèse des résultats PIXE obtenue dans le système Al/SiC. Comme dans le cas Al/Si, on remarque que la sensibilité de l'aluminium vis-à-vis du Si augmente quand l'énergie du faisceau d'ions diminue sous un même angle incident et elle augmente quand les angles incidents augmentent pour la même énergie du faisceau d'ions. Ainsi, on observe que le rapport du signal de l'aluminium sur celui du silicium est deux fois plus élevé sur l'échantillon Al/SiC que Al/Si. A titre d'exemple, $Y(\text{Al}) \cdot \sigma(\text{Si}) / Y(\text{Si}) \cdot \sigma(\text{Al})$ est trouvé égal à 0,37 sur l'échantillon Al/Si sous 80° pour une énergie de 300 keV alors qu'il est égal à 0,78 sur l'échantillon Al/SiC pour les mêmes conditions expérimentales. On observe également que cette limite de détection est plus faible d'un facteur de 10 dans le cas Al/SiC que sur l'échantillon Al/Si. Par exemple, la limite de détection est égale à 0,02 nm (équivalent à $3,12 \cdot 10^{20}$ at/cm³) sur l'échantillon Al/SiC pour l'énergie de 300 keV et sous 80° . En revanche, elle est de l'ordre de 0,2 nm (équivalent à $3,12 \cdot 10^{21}$ at/cm³) sur l'échantillon de Al/Si pour les mêmes conditions expérimentales.

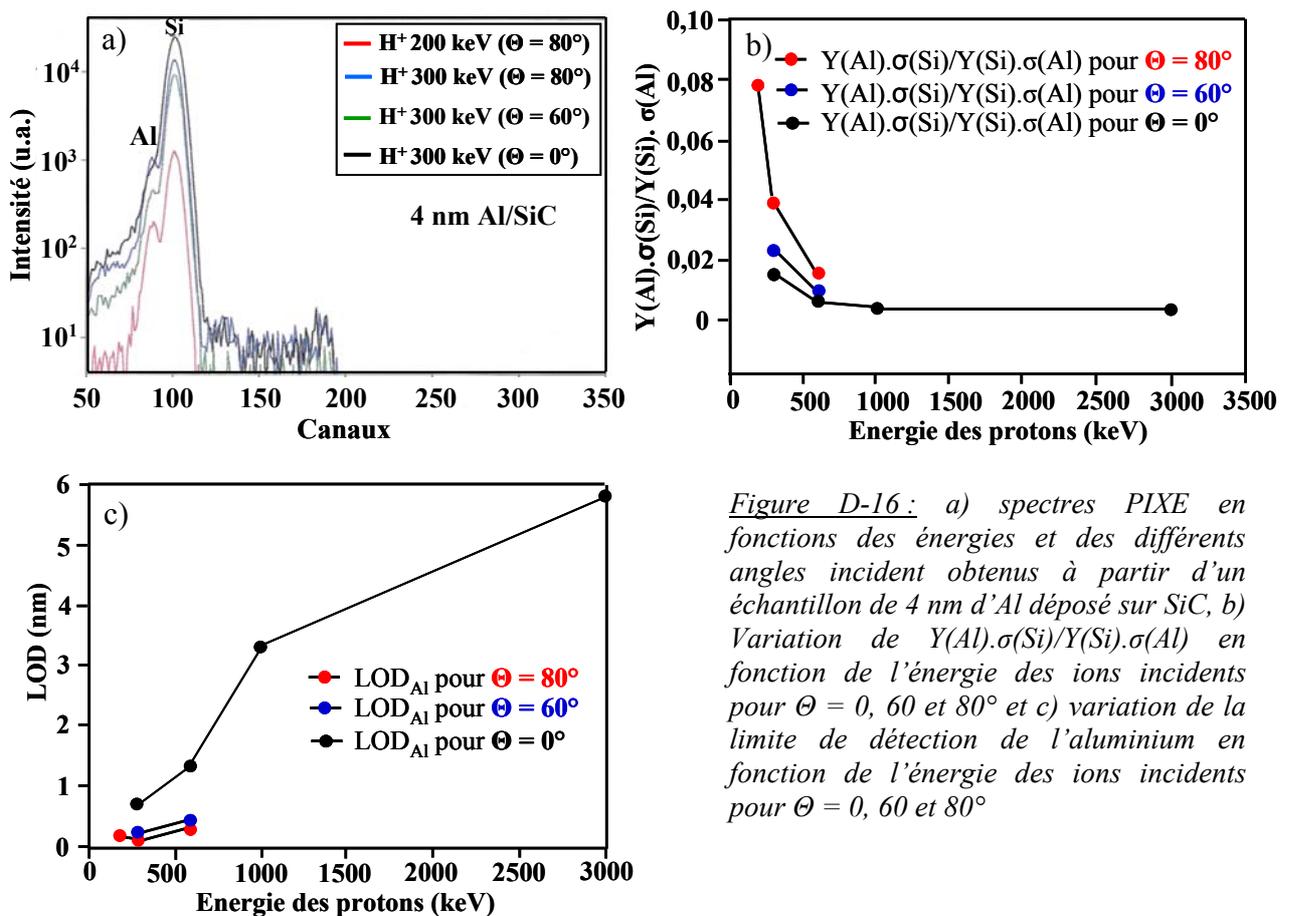


Figure D-16: a) spectres PIXE en fonctions des énergies et des différents angles incident obtenus à partir d'un échantillon de 4 nm d'Al déposé sur SiC, b) Variation de $Y(\text{Al}) \cdot \sigma(\text{Si}) / Y(\text{Si}) \cdot \sigma(\text{Al})$ en fonction de l'énergie des ions incidents pour $\Theta = 0, 60$ et 80° et c) variation de la limite de détection de l'aluminium en fonction de l'énergie des ions incidents pour $\Theta = 0, 60$ et 80°

IV-2.2.3 Utilisation d'un faisceau d'hélium (He^{2+}) : effet de l'angle d'incidence - Effet de l'énergie

L'utilisation de l'hélium comme particule incidente, pour détecter l'aluminium, doit présenter un avantage par rapport à l'hydrogène car l'hélium génère beaucoup moins de Bremsstrahlung que l'hydrogène [Mit81]. Ceci peut nettement améliorer la sensibilité de l'analyse de l'aluminium. Le rapport de l'intensité du signal de l'aluminium sur celui de silicium doit alors être meilleur que celui obtenu, en général, par un faisceau d'hydrogène [Bec02]. Ceci est bien montré par la figure D-17. Les énergies ont été choisies de manière à ce que les parcours soient les mêmes (protons de 600 keV et 2200 keV hélium et protons de 300 keV pour 850 keV Hélium). Ce choix va éliminer le paramètre de pénétration dans le matériau ce qui facilite la comparaison des résultats obtenus par ces deux types de projectile.

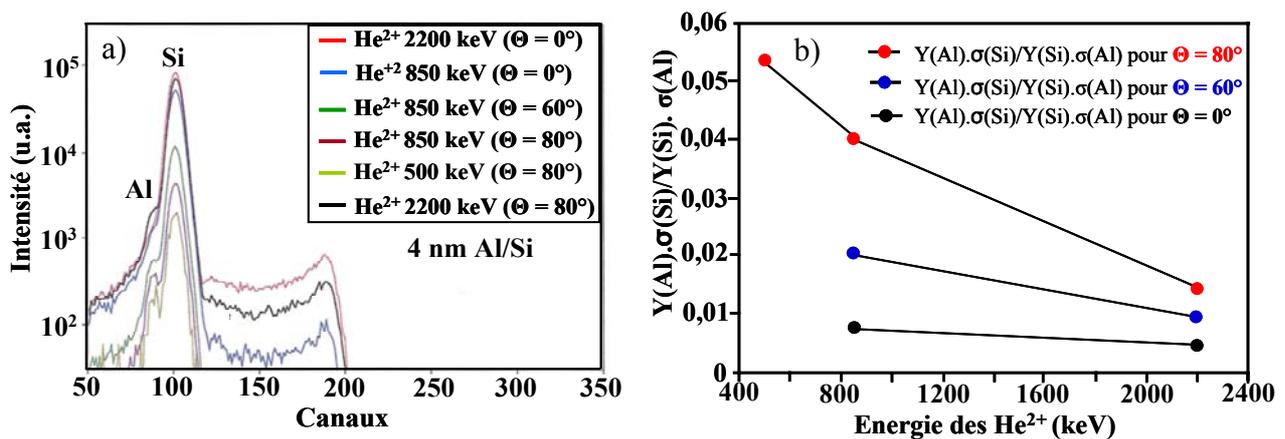


Figure D-17 : a) Spectres PIXE, obtenus à partir d'un échantillon de 4 nm d'Al déposé sur Si en utilisant divers angles d'incidence et diverses énergies et b) variation de $Y(\text{Al}).\sigma(\text{Si})/Y(\text{Si}).\sigma(\text{Al})$ en fonction de l'énergie des ions incidents pour $\Theta = 0, 60$ et 80° pour la même échantillon.

Les limites de détection obtenues pour un faisceau d'hélium sont deux à quatre fois meilleures que celles obtenues pour des projectiles équivalents d'hydrogène (pour un échantillon de 4 nm Al/Si la LOD utilisant un faisceau d'hélium de 850 KeV avec une incidence de 80° est $< 0,1$ nm). Ceci vient essentiellement des faibles sections efficaces vis-à-vis des projectiles hydrogène par rapport aux projectiles équivalents d'hélium. Dans le cas de l'hydrogène de 300 et 600 keV les taux de comptage étaient relativement faibles ce qui est négatif pour la LOD.

Cette limite de détection de l'aluminium sur un substrat de SiC atteint des valeurs records ($< 0,04$ nm) dans le cas d'un projectile d'hélium de 850 KeV bombardant la cible sous un angle de 80° . En définitive, les meilleures conditions analytiques sont celles qui peuvent donner la meilleure limite de détection tout en maintenant un compromis entre la sensibilité et le temps d'acquisition d'un spectre avec des statistiques acceptables.

IV-2.3 Analyse de l'aluminium, par PIXE, dans des couches minces de SiC/SiC préparées par les technique CVD et VLS

Nous avons analysé par la technique PIXE différentes couches de SiC dopées Al par différentes techniques sur des substrats SiC désorientés et non désorientés. Le tableau D-1 regroupe tous les échantillons analysés avec leurs conditions de croissances.

Tableau D-1 : Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches SiC(Al)/SiC

N° Echantillon	Technique	Température (°C)	Alliage	D _{C₃H₈} (sccm)	C/Si	TMA (sccm)	Substrat
E 452	CVD	1500	-	3,2	7	7,82	4H (8°)
VLS 23	VLS	1100	Al ₇₀ Si ₃₀	1,8	-	-	4H (8°)
VLS 32	VLS	1100	Al ₇₀ Si ₃₀	3,6	-	-	4H ($0,5^\circ$)
S 4	VLS	1100	Al ₇₀ Si ₃₀	5	-	-	6H ($3,5^\circ$)
S 10	VLS	1200	Al ₇₀ Si ₃₀	5	-	-	6H ($0,5^\circ$)

Tous les échantillons cités dans le tableau ci-dessus ont été bombardés par des protons de 1000 et 500 keV sous incidence normale et à 1000 keV sous angle rasant (80°). Les spectres PIXE de l'échantillon VLS 32 bombardé par des protons de 1000 et 500 keV sont présentés dans la figure D-18. On remarque que l'identification de l'aluminium est impossible pour une énergie égale à 1000 keV mais possible pour une énergie de 500 keV. La concentration de l'aluminium trouvée est de l'ordre de $4,44 \cdot 10^{20}$ at/cm³ pour une limite de détection de l'ordre de $1,19 \cdot 10^{19}$ at/cm³.

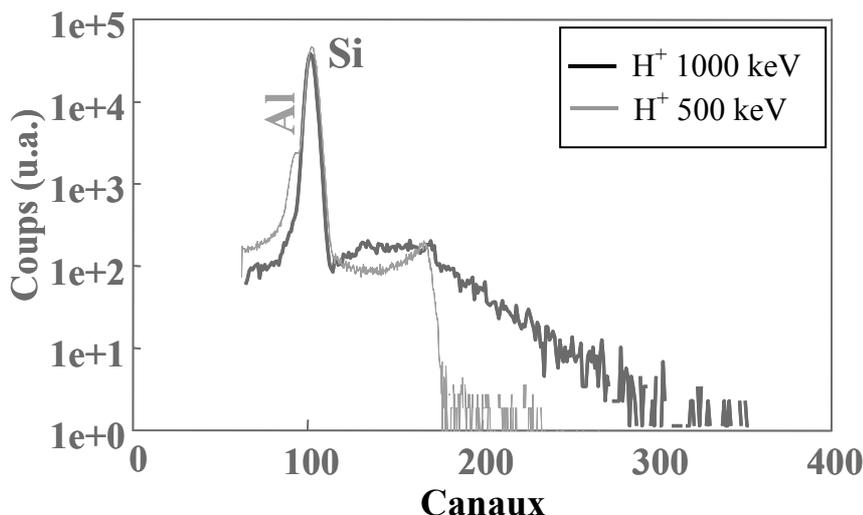


Figure D-18 : Spectres PIXE de l'échantillon VLS 32 bombardé par des protons de 1000 et 500 keV.

Le même échantillon a été bombardé par des protons de 1000 keV mais sous angle rasant (80°) (voir la figure D-19). On remarque que dans ce dernier cas la sensibilité de l'aluminium est meilleure que celle trouvée sous incidence normale à 500 KeV. En effet, la concentration de l'aluminium déterminée est presque la même que celle trouvée à 500 keV. La concentration de l'aluminium dans cette couche et dans cette configuration est égale à $3,9 \cdot 10^{20}$ at/cm³. La limite de détection est meilleure et elle est de l'ordre de $6 \cdot 10^{18}$ at/cm³.

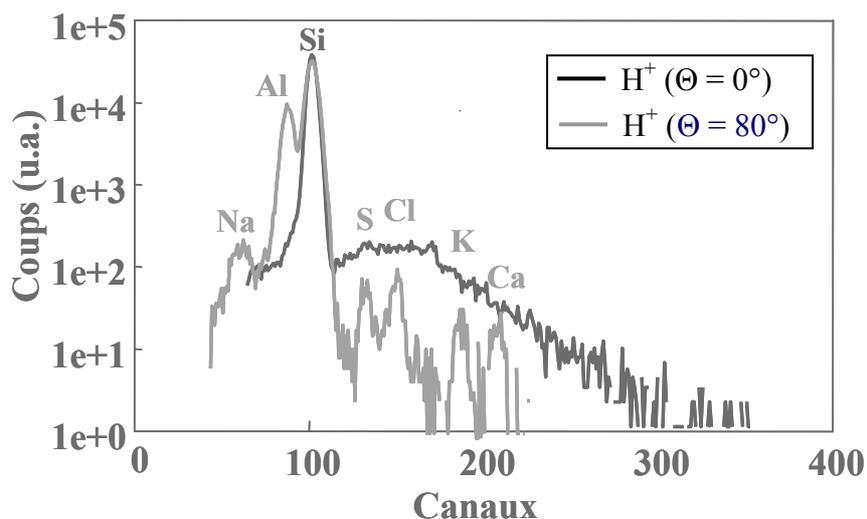


Figure D-19 : Spectre PIXE, de l'échantillon VLS 32 bombardé par des protons de 1000 keV, sous incidence normale et sous angle rasant (80°).

De plus, comme cette configuration favorise la sensibilité de l'émission de surface, on observe des pics qui sont sûrement dus à des impuretés. Leur concentration est de quelques dizaines du ppm.

Pour la suite de notre étude, on a choisi de caractériser tous nos échantillons par la technique PIXE à une énergie de 500 keV et sous incidence normale. Les concentrations de l'aluminium pour tous les échantillons sont données dans le tableau suivant :

Tableau D-2 : Concentration de l'aluminium et la limite de détection de l'Al pour chaque échantillon

N° Echantillon	[Al] (ppm)	[Al] (at/cm ³)	LOD (ppm)	LOD (at/cm ³)
E 452	2265	$1,43 \cdot 10^{20}$	154	$1,1 \cdot 10^{19}$
VLS 23	13561	$9,71 \cdot 10^{20}$	239	$1,7 \cdot 10^{19}$
VLS 32	6206	$4,44 \cdot 10^{20}$	166	$1,19 \cdot 10^{19}$
S 4	3961	$2,83 \cdot 10^{20}$	168	$1,2 \cdot 10^{19}$
S 10	1941	$1,4 \cdot 10^{20}$	423	$3 \cdot 10^{19}$

On remarque que la limite de détection pour tous les échantillons est de l'ordre de $2 \cdot 10^{19}$ at/cm³. L'utilisation d'un faisceau d'hélium de 850 keV avec un angle d'incidence de 80° sera nécessaire pour améliorer la limite de détection de l'aluminium qu'on espère atteindre à $< 10^{18}$ atomes/cm³.

Des analyses SIMS effectuées sur les échantillons E 452 et VLS 23 sont en parfait accord avec les concentrations trouvées par la technique PIXE. On observe ainsi que la nature et la désorientation du substrat joue un rôle important sur l'incorporation de l'aluminium dans les couches SiC. A titre d'exemple, pour les mêmes conditions expérimentales (VLS 23 et VLS 32) l'incorporation de l'aluminium dans SiC-4H désorienté de 8° est deux fois plus importante que dans la configuration non désorienté. Yamamoto et L'augmentation de l'angle d'incidence [Yam98] a mis en évidence une concentration en porteurs plus importante pour des désorientations plus élevées, l'incorporation de N et d'Al étant plus favorable en bord de marches que sur les terrasses [Yam98]. Il faut mentionner que dans le cas de la VLS, le débit du carbone ne joue aucun rôle sur l'incorporation de l'aluminium [Jac03], mais il influe seulement sur la vitesse de croissance.

IV-3 Incorporation du bore dans SiC

L'identification et la quantification du bore (élément léger) par les techniques d'analyse par faisceau d'ions sont un véritable challenge, encore plus difficile que Al. En effet dans la technique RBS pour une matrice lourde comme le SiC la section efficace de rétrodiffusion est trop faible pour la concentration de ce dopant dans le SiC (< 1%). L'élément bore n'est pas non plus détectable par la technique PIXE, insensible à $Z < 11$. Par contre, la technique PIGE (Proton Induced Gamma-ray Emmission) est performante pour l'identification et la quantification des éléments légers pour $Z < 20$. A notre connaissance, dans la littérature la détermination du bore dans un semi-conducteur n'a jamais été reportée par PIGE d'où l'originalité de cette étude

IV-3.1 choix des rayons gamma caractéristiques pour le dosage du bore

Les diagrammes énergétiques nucléaires de l'élément bore sont illustrés sur la figure D-20. On peut voir que B est excité soit par différentes réactions nucléaires soit par différents γ caractéristiques. Pour optimiser les différents paramètres d'analyse tout en cherchant un compromis on peut se baser sur les travaux de A. Savidou et ses collaborateurs et A. Z. Kiss et ses collaborateurs [Sav99, Kis98], en limitant notre choix à trois énergies incidentes de protons de 1,7, 2,4 et 3 MeV.

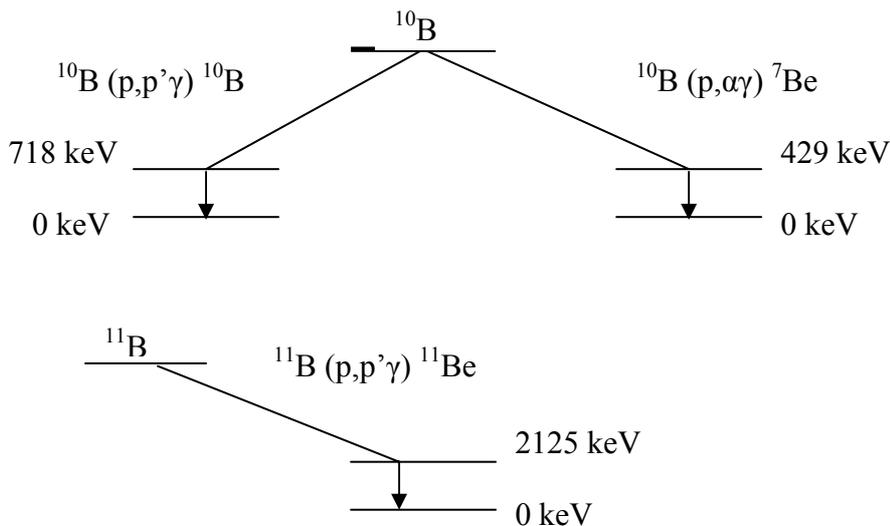


Figure D-20 : Diagramme énergétique nucléaire du Bore

Sur la figure D-21, est montré un spectre PIGE d'une couche mince du BN déposée sur SiC par CVD. Les conditions d'acquisition sont : bombardement à incidence normale de la cible en utilisant un faisceau de protons de 2,4 MeV. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 1,9 μm , déterminée par microscopie infrarouge. On retrouve les photons gamma caractéristiques du B à des énergies de 429, 718 et 2125 keV. Pour l'identification du bore dans nos échantillons nous avons choisi la raie à 429 keV à partir des critères suivants:

- Meilleure section efficace.
- Absence d'interférences avec d'autres éléments notamment l'aluminium et l'azote car ces deux éléments existent dans les couches caractérisées et dans le substrat.

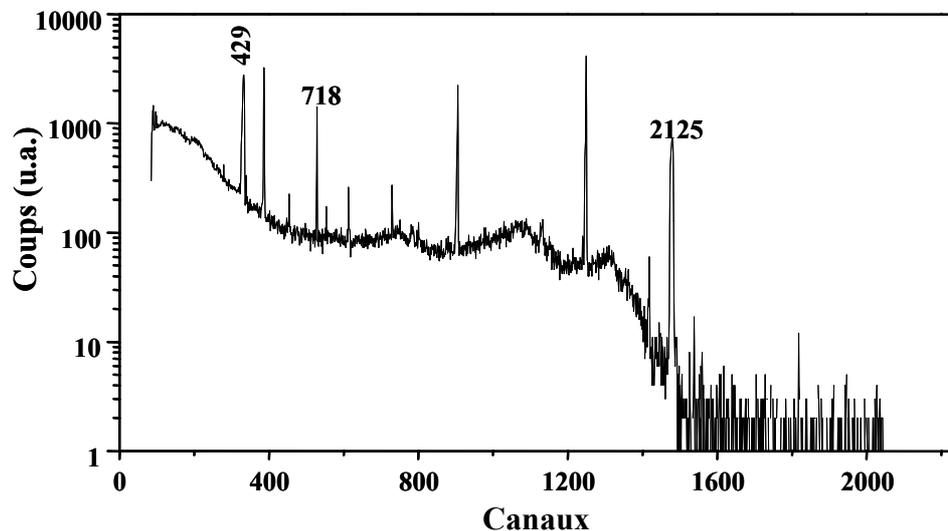


Figure D-21 : Spectre PIGE bombardé par des protons de 2,4 MeV l'échantillon BN/SiC.

Kiss et ses collaborateurs ont montré que la section efficace liée au pic à 429 keV est meilleure que celle des deux autres. A titre d'exemple, pour l'énergie du faisceau d'ion incident à 2,4 MeV le nombre de photons gamma/ $\mu\text{C}/\text{sr}$ est égal à $3,5 \cdot 10^6$ contre $1,2 \cdot 10^5$ pour le 718 keV et négligeable pour le 2125 keV. De même, Savidou et ses collaborateurs ont montré que la section efficace γ_{429} est meilleure que celle du γ_{718} keV pour une énergie incidente égale à 1,7 MeV. Pour vérifier ces résultats nous avons bombardé un échantillon du SiC dopé B sur substrat SiC avec une concentration du bore dans la couche de SiC et dans le substrat $< 1\%$. Sur la figure D-22 on montre un spectre PIGE utilisant des protons de 2,4 MeV. On remarque que le pic situé à 2125 keV n'est pas détectable mais qu'en revanche, le

pic à 429 est plus intense que celui à 718 keV. Ces résultats confirment ceux de la littérature et nous incitent donc à analyser le bore via le pic situé à 429 keV.

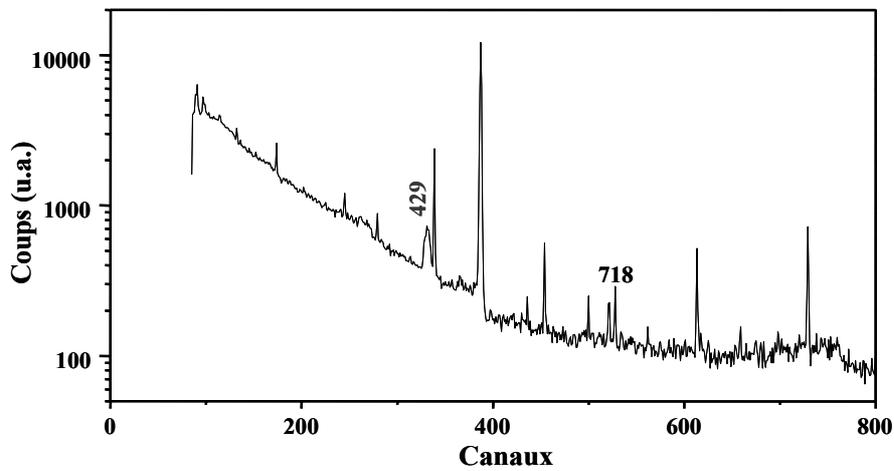


Figure D-22 : Spectre PIGE d'un échantillon SiC(B)/SiC, bombardé par des protons à 2,4 MeV.

IV-3.2 Choix de l'énergie incidente

Le rapport signal/bruit a été suivi à différentes énergies (3, 2,4 et 1,7 MeV) ce qui est présenté en figure D-23.

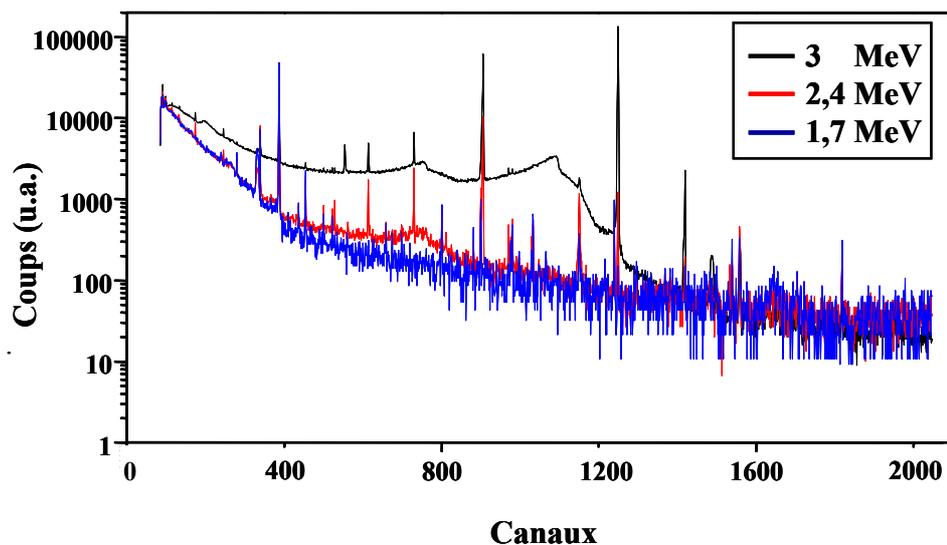


Figure D-23 : Spectres PIGE sur un échantillon SiC(B)/SiC pour trois énergies incidentes 1,7, 2,4 et 3 MeV. Les trois spectres ont été normalisés sur un seul point situé au début du spectre.

Le rapport signal/bruit a été calculé en intégrant le pic à l'énergie de 429 keV à l'aide de SPECTR (logiciel spécifique pour les analyses PIGE). On s'aperçoit que le fond continue à diminué avec l'énergie incidente et qu'en revanche, le rapport signal/bruit est presque le même pour les deux énergies 1,7 et 2,4 MeV. Rappelons que la section efficace de production des gamma diminue avec l'énergie incidente [Kis84]. De ce fait, nous avons choisi l'énergie égale à 2,4 MeV pour la suite de notre étude.

En conclusion, l'identification et la quantification du bore dans nos échantillons a été faite à partir de la raie gamma du bore de 429 KeV et pour une énergie incidente des protons de 2.4 MeV en raison des critères suivants:

- Les échantillons analysés sont minces (~ 1 µm).
- Meilleure section efficace.
- Absence d'interférences avec d'autres éléments.
- Diminution du fond continu du spectre.

IV-3.3 Analyse quantitative

D'après la littérature, la quantification des éléments par la technique PIGE est déterminée d'après la relation suivante :

$$\frac{Y_{i(\text{éch})}}{Y_{i(\text{ref})}} = \frac{C_{i(\text{éch})}}{C_{i(\text{ref})}} \chi \frac{S_{(\text{ref})}(E_m)}{S_{(\text{éch})}(E_m)} \quad \text{Eq : D-1} \quad [\text{Sav99, Car01}]$$

Avec (i) l'élément à doser.

$Y_{\text{éch}(i)}$ le nombre de coup détecté dans l'échantillon.

$Y_{\text{ref}(i)}$ le nombre de coup détecté dans une référence.

$C_{\text{éch}(i)}$ la concentration de (i) dans l'échantillon.

$C_{\text{ref}(i)}$ la concentration de (i) dans la référence.

$S_{\text{éch}(E)}$ le pouvoir d'arrêt dans l'échantillon à l'énergie E

$S_{\text{ref}(E)}$ le pouvoir d'arrêt dans le standard à l'énergie E.

Cette équation est utilisée pour la détermination de la concentration des éléments par dans une matrice épaisse ou pour un substrat épais (« bulk »). Afin de rendre la perte d'énergie dans la couche analysée négligeable et en gardant toujours un bon rapport signal/bruit et une bonne sensibilité, nous avons décidé de travailler à 2,4 MeV. A titre d'exemple, la perte d'énergie pour énergie une énergie incidente de 2,4 MeV et pour une épaisseur de 5 μm est de l'ordre de 2% (figure D-24). La section efficace du bore sur cette épaisseur est constante donc le pouvoir d'arrêt $S(E_m)$ est négligeable.

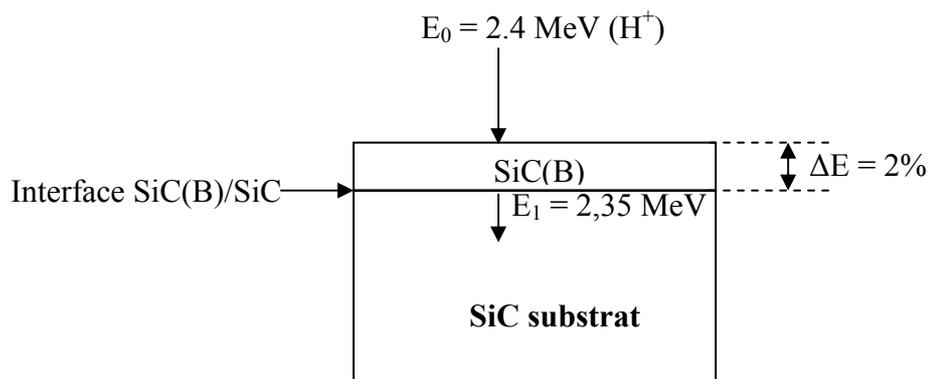


Figure D-24 : Schématisation de la perte d'énergie dans une couche mince de 5 μm d'épaisseur.

Donc la concentration du bore peut être déterminé par la relation simplifiée :

$$C_{éch,B} = C_{ref,B} \times \frac{Y_{éch}(E_0)}{Y_{ref}(E_0)} \quad \text{Eq : D-2}$$

On remarque ainsi que la quantification des éléments par la technique PIGE est basée sur des standards, dans notre cas une couche mince de BN. Le meilleur standard aurait été une couche du SiC dopée bore, mais comme la densité de la couche BN est très proche de celle du SiC, le BN peut être également un standard fiable pour la technique PIGE. L'épaisseur de la couche référence est égal à 1,9 μm , c'est qui est du même ordre de grandeur que celle des couches SiC(B). Cependant l'utilisation de l'équation D-2 induirait une erreur si on ne prenait pas en compte l'épaisseur exacte de ces couches. Il faut donc modifier cette équation de la manière suivante :

$$C_{éch,B} = C_{ref,B} x \frac{Y_{éch}(E_0)}{Y_{ref}(E_0)} \chi \frac{e_{ref,B}}{e_{éch,B}} \quad \text{Eq : D-3}$$

Avec e l'épaisseur de la couche analysée.

IV-3.3 Détermination de la concentration en B dans les couches SiC(B)

Nous avons analysé les couches minces SiC(B)/SiC et la couche BN/SiC en bombardant les échantillons avec des protons de 2,4 MeV. Comme les couches minces sont déposées sur des substrats de SiC, il faut impérativement s'assurer qu'un substrat vierge de SiC ne contient pas de bore. La mesure PIGE fait sur un substrat issu de la même plaquette que ceux utilisés pour effectuer les couches SiC dopées bore et BN est montrée en figure D-25. On observe que le pic du bore situé à 429 keV est intense, donc cet élément est présent dans le substrat.

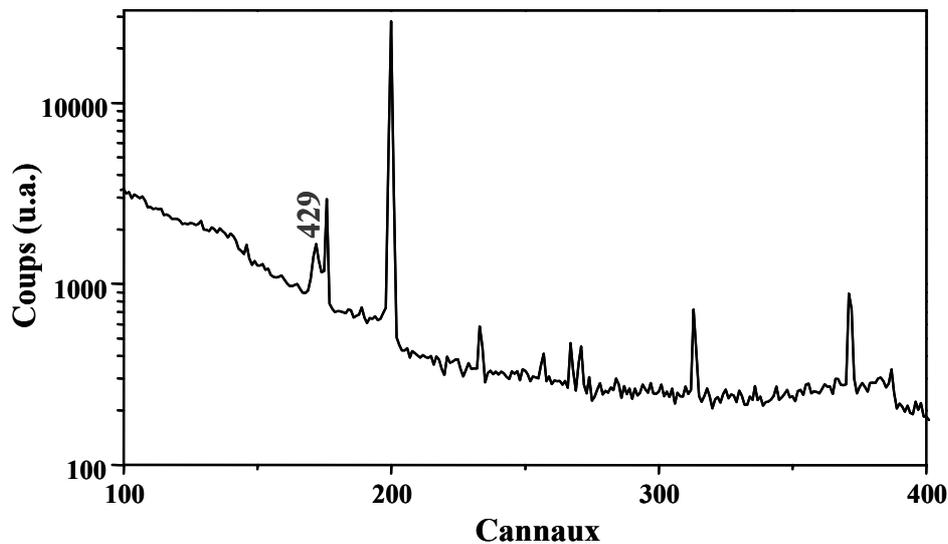


Figure D-25 : Spectre PIGE d'un substrat SiC vierge bombardés par des protons de 2,4 MeV.

Le nombre de coups/ μc obtenu sur les échantillons dopés B et sur la couche BN, est attribuable tout autant à la couche qu'au substrat. Donc, le nombre de coups attribué au dépôt est égal au nombre de coups total moins ceux attribués au substrat. Les valeurs obtenues pour nos échantillons sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau D-3 : Nombre de coups/ μC mesuré par PIGE sur le pic à 429 keV et pour divers échantillons.

N° échantillon	alliage	Débit (B_2H_6) Sccm	Nombre de coups total (Cp/ μC)	Nombre de coups de la couche (Cp/ μC)
Substrat	-	-	4,09	-
BN	-	-	1398,16	1394,07
SG 109	$\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$	1	5,83	1,74
SG 116	$\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$	5	6,02	1,93
SG 121	$\text{Si}_{90}\text{B}_{10}$	-	6,94	2,85
SG 122	$\text{Si}_{90}\text{B}_{10}$	-	5,93	1,84

D'après l'équation D-3, il est nécessaire de connaître l'épaisseur des couches analysées. La détermination de ces épaisseurs a été effectuée par micro infrarouge. Dans le tableau D-4, sont rassemblés les résultats obtenus sur les divers échantillons.

Tableau D-4 : Valeurs des épaisseurs et des concentrations du bore dans des couches SiC(B)

N° échantillon	Épaisseur (μm)	[B] %	[B] at/cm^3
BN	1,9	50	$3,01 \cdot 10^{23} \pm 0,02 \cdot 10^{23}$
SG 109	0,9	0,13	$2,35 \cdot 10^{18} \pm 0,2 \cdot 10^{18}$
SG 116	0,9	0,14	$2,61 \cdot 10^{18} \pm 0,2 \cdot 10^{18}$
SG 121	1,3	0,71	$1,33 \cdot 10^{19} \pm 0,2 \cdot 10^{19}$
SG 122	1,3	0,71	$1,33 \cdot 10^{19} \pm 0,2 \cdot 10^{19}$

On remarque que les concentrations de bore dans les couches varient de $2 \cdot 10^{18}$ à $2 \cdot 10^{19}$ at/cm^3 . Ces valeurs sont plus faibles que la limite de solubilité du B dans SiC ($2,5 \cdot 10^{20}$ at/cm^3) [Vod92]. On observe que le dopage au B des couches est peu sensible au débit de diborane. Par contre l'ajout de cet élément dans la phase liquide entraîne une incorporation plus forte que par alimentation du liquide par voie gazeuse. Enfin, des mesures de SIMS dynamique effectuées sur deux échantillons (SG 109 et SG 121) sont en très bon accord avec les mesures par PIGE comme le montre la figure D-26.

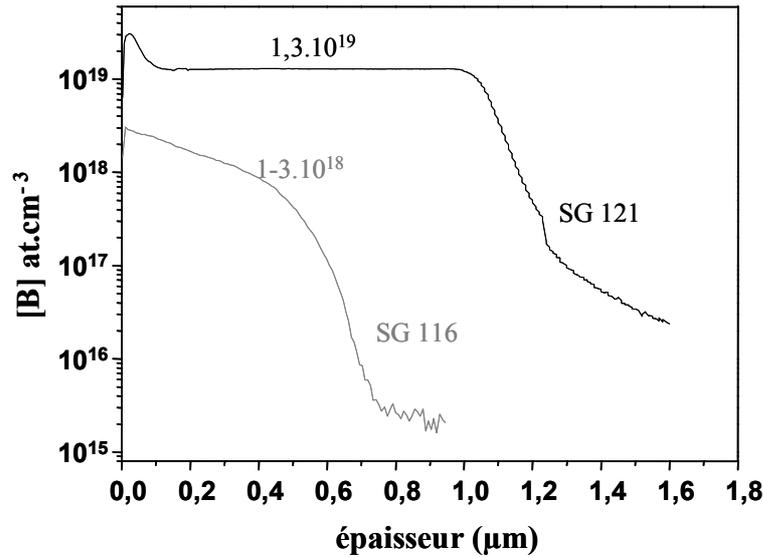


Figure D-26 : Profil SIMS de couches dopées bore.

La technique PIGE est donc bien adaptée à la quantification du bore dans des couches minces SiC/SiC élaborées par VLS à condition de bien connaître l'épaisseur. La limite de détection du bore est assez basse ce qui permet de viser de faibles valeurs de concentration. C'est le cas par exemple de la concentration en bore dans le substrat, où les techniques habituelles sont limitées.

V- Conclusions

Le thème principal de ce chapitre était l'optimisation des techniques d'analyses utilisant les faisceaux d'ions accélérés notamment les techniques RBS, PIXE et PIGE pour la caractérisation et la quantification des dopants et des impuretés incorporées dans des couches minces de SiC.

L'analyse de Sn et de Ge par RBS a été optimisée pour avoir un temps d'acquisition acceptable et une épaisseur maximale analysable de $\sim 5 \mu\text{m}$. Dans ces conditions, le profil de concentration de Ge par RBS apparaît constant sur l'épaisseur analysable ce qui est en parfait accord avec les résultats du SIMS dynamique. La concentration en Ge dans la couche de SiC, mesurée par RBS, est de $\sim 8.10^{18} \text{ at/cm}^3$, valeur très proche de celle obtenue par PIXE,

$\sim 5.10^{18}$ at/cm³. Pour les couches dopées par l'élément Sn, une couche surfacique de Sn de 40nm persiste à la surface des couches et l'interférence de contaminants de surface tels Fe, Zn, Ca, et S a rendu très difficile l'exploitation du profil de Sn obtenu. L'analyse PIXE de la source métallique Sn et du graphite utilisés dans le réacteur VLS et la corrélation entre le profil de Sn et celui des contaminants nous a amené à conclure que la contamination vient plutôt de la source de Sn que du graphite.

L'analyse des couches ultra minces d'aluminium (4 nm) déposées sur des substrats de silicium et de carbure de silicium par la technique PIXE appelle les remarques suivantes :

- La quantification de l'aluminium par l'utilisation d'un faisceau d'hydrogène sous incidence normale est quasi impossible quelle que soit l'énergie des projectiles incidents. Pour des épaisseurs élevées (40 nm), la quantification de l'aluminium est possible avec une bonne précision en utilisant dans la même géométrie, des protons d'énergies ≤ 600 keV.
- La quantification de l'aluminium avec une haute sensibilité et une limite de détection $< 0,2$ nm est possible en utilisant un faisceau de proton de basse énergie (≤ 300 keV) sous une incidence quasi rasante (80°).
- L'utilisation de projectiles plus lourds (comme l'hélium) avec une énergie de 850 keV, et un angle d'incidence de 80°, permet la quantification de l'aluminium avec une bonne sensibilité. Une limite de détection $< 0,1$ nm est ainsi obtenue.
- La quantification de Al sur SiC est plus favorable que celle de Al sur Si. Cela est dû à un fond continu plus faible dans le cas du substrat de SiC. Dans cet exemple, l'utilisation de l'hélium à 850 keV avec une incidence de 80° donne une limite de détection $< 0,04$ nm.

En ce qui concerne l'analyse de l'aluminium dans des couches minces de SiC dopées Al par CVD et VLS, l'identification de l'Al est impossible à 1 MeV sous incidence normale. En revanche l'identification et la quantification de Al dans les couches sont possible pour des énergies de 500 keV et 1000 keV respectivement pour les angles de 0 et 80°. Les concentrations en Al varient de 1.10^{20} à 10^{21} at/cm³. Ces valeurs de concentration sont en parfait accord avec celles obtenues par la technique SIMS.

L'identification et la quantification du bore ont été réalisées par la technique PIGE. Le choix de l'énergie de 2,4 MeV s'est fait en fonction de nombreux critères. La raie gamma à 429 keV a été choisie car cette énergie présente une meilleure section efficace de réaction nucléaire tout en étant éloignées de toute interférence avec d'autres éléments pouvant être présent dans la matrice SiC.

A condition de bien connaître l'épaisseur des couches analysées, la quantification du bore dans les couches SiC dopée bore est possible avec une grande précision. Les concentrations trouvées sont de l'ordre de 10^{19} at/cm³. Ces valeurs sont en bon accord avec les caractérisations SIMS.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons appliqué deux procédés de croissance très différents, l'épitanie en phase vapeur (EPV) et les mécanismes vapeur-liquide-solide (VLS), pour faire croître le polytype cubique de SiC sur substrats hexagonaux. L'objectif était de réduire au maximum la densité de macles dans les couches et si possible d'obtenir un matériau mono-domaine en surface.

La première partie de cette étude a porté sur la croissance hétéroépitaniale du SiC-3C par EPV à partir du système chimique $\text{SiH}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$. Il paraissait important d'optimiser la reconstruction de surface du substrat avant dépôt en intercalant une étape d'attaque in-situ des germes. Dans le meilleur des cas (10 min sous H_2 à 1450°C), les marches obtenues sur SiC-6H(0001) non désorienté n'étaient pas de hauteur souhaitée, c'est-à-dire un multiple de la maille du substrat selon l'axe c, mais présentaient une hauteur régulière de 0,7 nm. En réalisant la croissance par EPV sur de telles surface, nous avons montré que la génération des macles dans les couches de 3C-SiC ne provenait pas de la hauteur des marches mais plutôt de la possibilité de nucléer le SiC-3C suivant deux empilements tournés de 60° dans le plan (0001). En utilisant des conditions favorisant fortement la croissance latérale (haute température, faible rapport C/Si dans la phase gazeuse), nous avons diminué la densité de macles. Cependant, les meilleures couches présentent encore une densité trop importante pour espérer une quelconque application en électronique. La difficulté essentielle réside dans l'antagonisme entre la nucléation du 3C qui nécessite de faibles longueurs de diffusion des adatoms et l'élimination des macles qui est favorisée par des fortes longueurs de diffusion. Malgré le contrôle précis des paramètres de croissance qu'offre l'EPV, il est apparu très difficile de conjuguer ces deux conditions avec cette technique d'où la nécessité de modifier l'approche.

Tirant profit des travaux antérieurs effectués au LMI sur la croissance homoépitaniale de SiC par VLS, nous avons appliqué cette technique à la problématique de l'hétéroépitanie du polytype cubique. En alimentant avec du propane des alliages fondus à base de Ge et de Si, le SiC-3C se forme spontanément sur germe hexagonal, même fortement désorienté. Ce résultat, qui est contraire à toute prédiction car la croissance à partir d'une phase liquide entraîne toujours une forte croissance latérale, nous a servi de point de départ pour le reste de

l'étude. Nous avons principalement étudié les alliages Ge-Si en effectuant quelques comparaisons avec d'autres alliages à base d'Al, Ga ou Sn.

Dans un premier temps, nous avons cherché à identifier le mécanisme favorisant la germination et/ou la stabilisation du polytype cubique sur substrat hexagonal en VLS. Après avoir écarté de nombreuses hypothèses, nous avons mis en évidence que des îlots de 3C, allongés parallèlement aux marches, se formaient par simple contact du germe avec le liquide, sans ajouter de propane à la phase gazeuse. Les résultats expérimentaux montrent que ce phénomène est étroitement lié à la faible solubilité du carbone dans le liquide. Nous avons alors proposé un mécanisme se déroulant uniquement pendant la montée initiale en température et impliquant une légère dissolution du germe suivie d'une précipitation très rapide du carbone dissous sous forme d'îlots de SiC-3C. L'ajout de propane, quand le palier de température est atteint, entraîne l'élargissement de ces îlots pour former une couche complète du polytype cubique.

Dans un second temps, nous avons exploré systématiquement les conditions de croissance en faisant varier la température et la composition du bain, en utilisant uniquement des substrats de SiC-6H(0001) face Si et non désorienté. La corrélation entre les caractérisations par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) et la morphologie de surface nous a permis de détecter aisément la présence de macles en observant simplement la surface du dépôt. Il est apparu que, dans certaines conditions de température et de composition du bain, les couches sont mono-domaines sur l'ensemble de l'échantillon (1 cm x 1 cm au maximum). L'objectif de cette thèse a donc été atteint. Notons que le travail préliminaire sur la structuration de la surface des germes par des recuits sous H₂ a été très utile pour obtenir ce résultat.

La comparaison avec d'autres types de substrats hexagonaux (polytype, désorientation, polarité) a permis de montrer que des couches mono-domaines pouvaient aussi être obtenues sur substrats SiC-6H désorienté de 3,5° et SiC-4H non désorienté. La différence de comportement observée suivant les substrats et en fonction des conditions de croissance a pu être expliquée en proposant un mécanisme de compétition entre homoépitaxie et élargissement des îlots 3C. La dissolution des îlots de 3C à haute température est également prise en compte dans ce modèle pour expliquer l'obtention de couches homoépitaxiales. Cependant le mécanisme de sélection préférentielle d'une orientation, processus clé de cette

étude, est encore flou. Cette sélection semble s'opérer dès la germination des îlots et probablement lors des premiers instants de la croissance (élargissement de ces îlots).

L'étude cinétique a été conduite en mesurant systématiquement les épaisseurs des couches par spectrométrie micro-infrarouge. Les résultats ont permis de situer la croissance dans le régime diffusionnel, avec un apport non négligeable de la convection en périphérie d'échantillon. La vitesse de croissance dépend également de facteurs géométriques (désorientation, diamètre interne du creuset, hauteur du liquide) et thermodynamiques (énergie de surface). La solubilité du carbone dans le bain n'est pas un facteur limitant sauf pour les forts débits de propane qui entraînent la formation d'une croûte en surface de liquide.

La caractérisation des couches mono-domaines a permis de montrer que le matériau déposé est de très bonne qualité cristalline. Il se forme systématiquement une forte densité de défauts à l'interface 3C/substrat sans doute en raison du caractère hors équilibre de la nucléation des îlots. Cependant seuls des fautes d'empilement traversent la couche pour atteindre une densité de quelques 10^3 cm^{-1} en surface. Outre l'incorporation à des niveaux raisonnables d'impuretés électriquement actives dans le dépôt (Al et N), le Ge du bain s'incorpore également mais de manière plus importante avec un maximum de l'ordre de $10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$. La mise en évidence de liaisons Si-Ge et Ge-Ge lors des analyses Raman pose la question de la nature de cette incorporation : en site ou sous forme d'inclusion d'alliage?

La détection de cet élément a également été mise en œuvre en utilisant des techniques d'analyse par faisceaux d'ions accélérés (RBS, PIXE), peu usitées dans le domaine des semi-conducteurs en général et de SiC en particulier. La RBS ne s'est pas avérée suffisamment sensible contrairement au PIXE qui a permis une estimation assez proche des valeurs obtenues par SIMS. Ces techniques ont également été appliquées avec succès à d'autres éléments incorporés dans SiC : Al et Sn analysés en PIXE et RBS, B analysé en PIGE. Là encore, les quantifications sont très proches des résultats SIMS ce qui justifie amplement l'utilisation de ces techniques de caractérisation.

Ce dernier travail a été effectué en utilisant l'accélérateur ionique de la Commission Libanaise de l'Energie Atomique – CNRS libanais en collaboration avec le laboratoire Multimatériaux et Interfaces, dans le cadre d'un programme CEDRE s'étalant sur la période 2004-2006. Cette collaboration fructueuse va continuer avec une prolongation de ce

programme en 2007. Les objectifs seront d'abaisser les limites de détections (Al), de peaufiner les modèles utilisés (B), de s'affranchir de la contamination de surface (Sn) et d'étendre l'application de ces techniques à la détection d'autres éléments, tels l'azote ou le phosphore, dans SiC.

Les perspectives en terme de croissance sont elles aussi très nombreuses. Il reste encore quelques points à éclaircir ou à confirmer sur les mécanismes proposés, notamment concernant la sélection de l'orientation du 3C ou sur l'effet du polytype du substrat. Une étude plus systématique des conditions de germination des îlots et des premiers instants de leur élargissement devrait permettre de répondre à ces questions. Les alliages à base de Ge n'étant pas les seuls permettant l'obtention de couches mono-domaines, il serait intéressant de comparer ces résultats avec les alliages à base de Ga ou Sn, soit en mélange binaire avec le Si soit dans les différentes possibilités d'alliages ternaires. Les objectifs sont d'améliorer la qualité cristalline des couches et l'homogénéité du dépôt, d'accélérer la vitesse de croissance ou encore de travailler à plus basse température pour limiter l'étalement du liquide ou son évaporation.

L'écho de ces travaux auprès de la communauté SiC a été très favorable en raison de l'originalité et de la qualité des résultats obtenus. Le matériau élaboré par VLS est sans conteste très prometteur pour la fabrication de composants électroniques à partir du polytype 3C. Les diverses collaborations, nationales et internationales, qui ont principalement permis de mieux caractériser nos échantillons, vont se poursuivre de manière officielle dans le cadre de programmes financés. Au niveau national, le programme ANR jeune chercheur, intitulé CARNICUB et qui a débuté en décembre 2005, a pour objectif de fabriquer des cristaux massifs de SiC-3C en épaississant les couches mono-domaines par une technique en phase liquide mais à haute température, technique disponible au LMGP de Grenoble. Le matériau ainsi élaboré sera testé pour la croissance de GaN cubique en lien avec le DRFMC (CEA-Grenoble).

Au niveau International, un réseau Européen Marie Curie de recherche et formation (RTN), intitulé MANSiC, a été accepté et débutera en janvier 2007. Le cadre scientifique pluridisciplinaire, sur lequel sera basé la formation des jeunes chercheurs, est de développer une filière SiC-3C sur substrat SiC- α , de la croissance du matériau (couches minces et cristaux massifs) à l'élaboration de composants électroniques innovants, en passant par les

incontournables caractérisations structurales optiques et électriques. La coordination du projet est confiée au LMI en raison du rôle central qui devrait jouer dans cette étude les couches de SiC-3C mono-domaines élaborées par VLS.

Annexe

Improvement of 4H–SiC selective epitaxial growth by VLS mechanism using Al and Ge-based melts

M. Soueidan^{a,b,*}, G. Ferro^a, C. Jacquier^a, P. Godignon^c, J. Pezoldt^d,
M. Lazar^e, B. Nsouli^b, Y. Monteil^a

^a Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR-CNRS 5615, Bât. Berthollet, UCB Lyon 1, 43 Bd du 11 Nov. 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

^b Lebanese Atomic Energy Commission, CNRS, P.O. Box 11-8281, Riad El Solh 1107 2260 Beirut, Lebanon

^c Centro Nacional de Microelectrónica, Campus Universitat de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

^d Institut für Festkörperelektronik, Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien, TU Ilmenau, Postfach 100 565, 98684 Ilmenau, Germany

^e CEGELY (UMR CNRS 5005), Bât. L. de Vinci, INSA de Lyon, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Received 13 January 2006; received in revised form 16 March 2006; accepted 29 March 2006

Available online 19 May 2006

Abstract

Al–Si and Ge–Si systems were studied for selective epitaxial growth (SEG) of 4H–SiC by Vapour–Liquid–Solid mechanism. Al–Si and Ge–Si stacking bilayers were deposited on 8° off, Si face, 4H–SiC substrates. After layer patterning, the samples were heated up to 1000 and 1220 °C respectively for Al–Si and Ge–Si stackings in order to melt the layers. Propane diluted in Ar was introduced either during the initial heating ramp, before melting of the alloy, or after reaching the temperature plateau. In both cases, SEG of SiC was achieved. However, it was found that the introduction of propane before melting was a key parameter in order to improve the homogeneity of the deposit. This improvement was noticeable with Al–Si and spectacular with Ge–Si. This latter case gave the best results in terms of smoothness and uniformity of the epitaxial deposit on all the pattern sizes and shapes. Some 3C–SiC polycrystalline material appears on the pattern edges and also on the layer itself for long time growth. When H₂ was used instead of Ar as the vector gas, this polycrystal was eliminated at the edges. The thickness of the deposits was determined by mechanical profiling and compared to SIMS measurements.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Characterization; Homoepitaxy; Silicon-carbide (SiC); Vapour–liquid–solid

1. Introduction

It is well known that SiC possesses properties which make it an attractive semiconductor material to fabricate high-temperature [1] and high-power [2] devices and systems. Its wide band gap and its high thermal conductivity allow for device operation at very high temperatures (up to 700 °C) before intrinsic conduction predominates. Compared to silicon it has a ten times higher electric breakdown field and the saturation electron

velocity is three times higher which make also SiC a suitable material for high-frequency devices.

Selective epitaxial growth (SEG) during Chemical Vapor Deposition (CVD) is a well established and successful technique for semiconductor materials such as Si [3], GaAs [4] or GaN [5]. Application of SEG to SiC is more difficult because of the higher growth temperatures (1300 °C and above) under H₂. In these conditions, the classic materials used as mask (SiO₂, Si₃N₄) are not stable. If the growth temperature is too low, for example in the case of 3C–SiC heteroepitaxy on Si substrate, parasitic nucleation may occur on the SiO₂ mask in addition to the degradation of the crystalline quality because of the low temperature [6,7]. To solve this problem, the team of Nishino et al. is developing a different approach for SEG of 3C–SiC on Si, by a simple local dry etching without using any mask

* Corresponding author. Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR-CNRS 5615, Bât. Berthollet, UCB Lyon 1, 43 Bd du 11 Nov. 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France. Tel.: +33 4 72 43 82 31; fax: +33 4 72 44 06 18.

E-mail address: maher.soueidan@univ-lyon1.fr (M. Soueidan).

layer [8]. On the other hand, this approach is not possible when high quality local homoepitaxial 4H–SiC layer by CVD is targeted.

The key point then is to find the appropriate masking technique. Several groups reported successful SEG of 4H–SiC at temperatures below 1500 °C using a graphite mask [9,10]. However, graphite is not inert toward H₂ at this temperature and forms hydrocarbons which contribute to the change of the growth environment and therefore affect the reproducibility of the SEG. Moreover, undesired 3C–SiC deposit can be formed on the masked areas leading to a more complicated process for the mask removal. Interesting results were also obtained with carbon mask but with sublimation growth where carbon is totally inert to the ambient atmosphere [11]. TaC seems to be the best candidate for SEG masking even during CVD of SiC at high temperature (1500 °C) since it allows high selectivity without nucleation of polycrystalline SiC deposition on it [12].

For many electronic devices, local doping of semiconductors is very useful, for example in order to reduce the contact resistance between the metallic contact and the active semiconductor layer. This is usually performed by masking followed by diffusion or ion implantation of the desired dopant. In the case of SiC, standard diffusion techniques cannot be used because of the small diffusion coefficients of dopants in this material. Consequently, ion implantation is generally used even if some problems remain still unsolved, especially concerning Al doping. For instance, the material strongly degrades due to the high implantation dose required for ohmic contact formation. Furthermore, the activation rate of the p-type dopants is low even after a high-temperature subsequent annealing (>1600 °C). Doping during SEG would help solving these problems but this was only reported by Li et al. for n-type doping with the same TaC mask [13]. However, to the best of our knowledge nothing is reported for p-type doping during SEG by CVD.

On the other hand, liquid-based growth techniques were also successfully applied to SEG of SiC at low temperatures (1000–1100 °C) using Al-based melts. The first attempt was performed by using the traveling solvent (or dipping) method with a carbon mask [14] while a more recent work used Vapour–Liquid–Solid (VLS) mechanism without any mask [15]. In both cases, the layers should incorporate Al from the melt resulting in p-type doping. However, this doping was only measured on VLS grown material [16].

To the best of our knowledge, SEG of n-type SiC material using liquid-based techniques was never reported yet. This is done in this work which compares results obtained by VLS mechanism using Al- and Ge-based melts for the fabrication of p- and n-type materials respectively.

2. Experimental set-up

The SiC substrates were cut from 8° off oriented (0001) Si face wafer. In the case of the Al–Si samples, a 1 μm thick Si layer was first deposited at 1000 °C under SiH₄ using home made cold wall vertical CVD reactor. The samples were then loaded into a sputtering chamber for a 2 μm thick Al layer

deposition. A HF wet etching was performed before Al deposition in order to avoid any oxide presence at the Al–Si interface. The overall stacking should lead to an Al–Si melt with ~29 at.% Si. In the case of Ge–Si samples, both layers were deposited in a MBE machine using electron beam evaporators as Si and Ge sources. The initial 1 μm thick Si layer was grown at 600 °C followed by the deposition of a 2.7 μm thick Ge layer at the same temperature. The overall stacking should lead to a Ge–Si melt with ~30 at.% Si.

Subsequently, on both stacking systems a photolithographic step was performed to define test patterns with various geometries and sizes prior to Al and Ge wet etching. Then, the 1 μm Si layer was dry etched by Reactive Ion Etching (RIE) using the Al and Ge patterned lines as a masking layer. The duration of the last etching step was chosen so that the SiC substrate was also slightly etched, approximately 60 nm deep, between the areas covered with Si–Al or Si–Ge patterns. An example of the pattern used for the SEG on SiC substrate is displayed in Fig. 1. Heating these stackings over their melting point and feeding these localized melts with propane will result in SEG of SiC at the liquid–solid interface by VLS mechanism. No SiC deposit should form outside the localized melts since only the carbon source is supplied by the gas phase.

After the samples degreasing, they were introduced in a CVD reactor and heated up to 1000 °C for the Al/Si system and up to 1220 °C for the Ge/Si system under 5 to 10 slm Ar. At these temperatures, the different layers react to form localized melts. Propane was introduced in the reactor at different steps of the growth procedure, i.e. before or after reaching the temperature plateau. The propane flux varied in the range of 1–10 sccm. The temperature plateau at which SEG was carried out had a duration from 2 to 5 and from 5 to 15 min respectively for Ge–Si and Al–Si systems, after which propane was switched off the reactor and the sample was cooled down. The remaining alloy on the surface was wet etched in acid solutions.

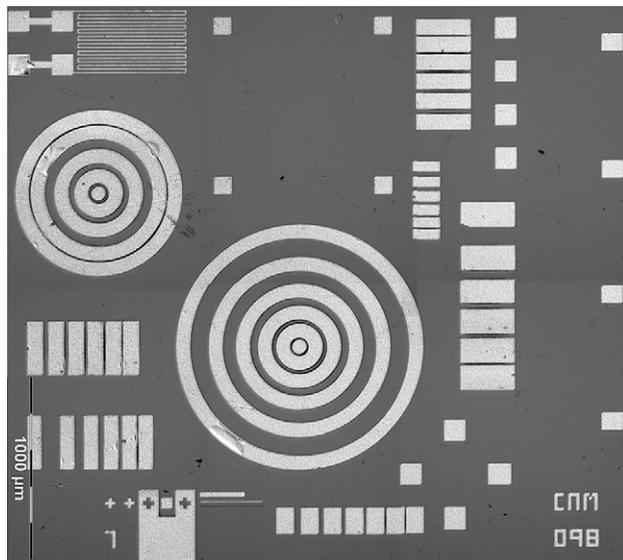


Fig. 1. General overview of the patterns size and shape formed with the Al–Si and Ge–Si stacking.

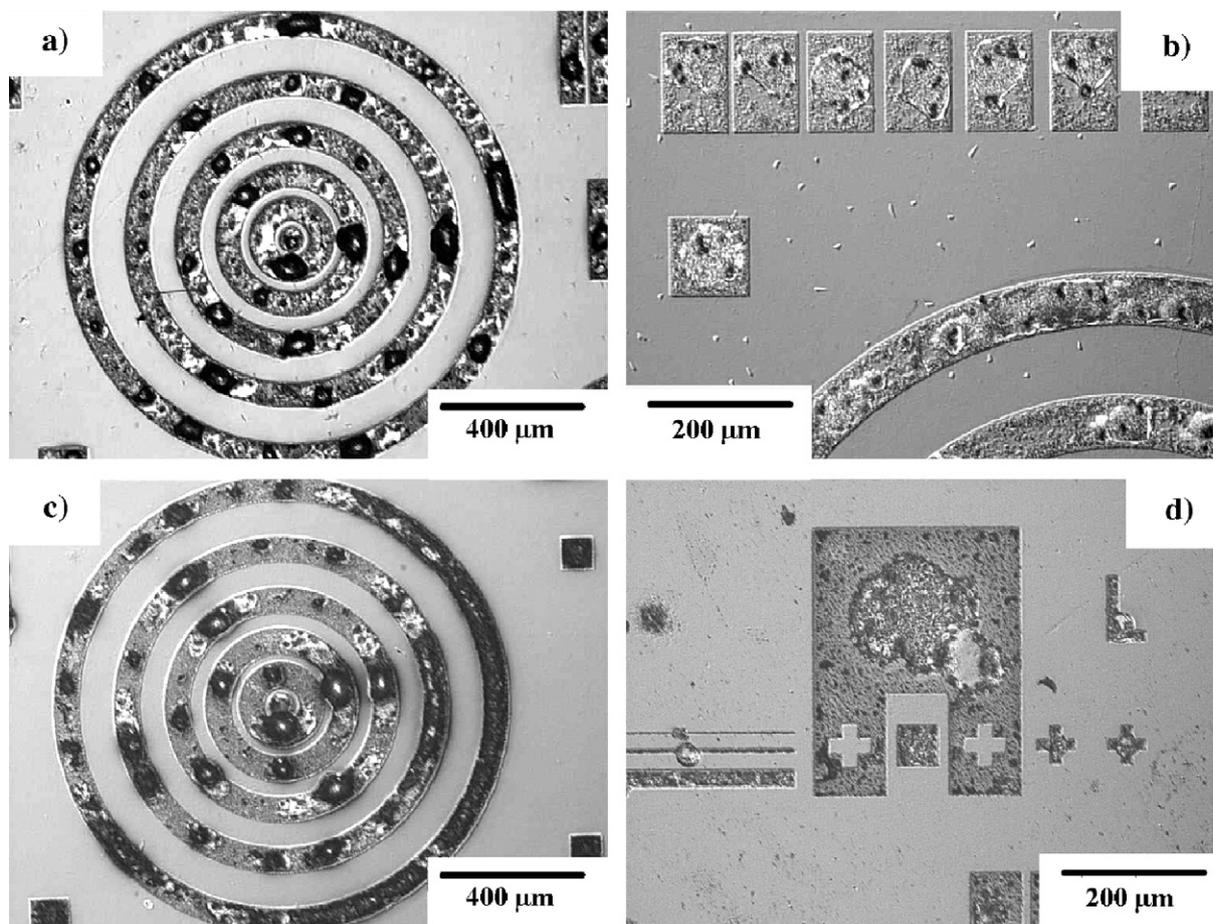


Fig. 2. SEG of SiC by VLS using Al–Si melt with 1.25 sccm propane introduction after reaching 1000 °C. After 5 min growth: before (a) and after (b) wet etching; after 15 min of growth: before (c) and after (d) wet etching.

The samples were characterized by Normaski optical microscopy for surface morphology. Raman spectroscopy, was performed with Ar laser (488 nm) which could be focused on the surface to obtain a spot of few μm^2 . A confocal configuration was used to reduce the contribution of the substrate to the measured signal. In this case, the presence of high Al incorporation in the layers could easily be discriminated when present [17]. Ge and N incorporation were profiled by secondary ion mass spectroscopy (SIMS) technique (CAMECA IMS4F) by focusing a Cs primary ion beam inside patterns with larger area than the ion probe ($150 \times 150 \mu\text{m}^2$). The Ge absolute concentration could not be determined because of lack of a reference SiC sample doped with a known Ge concentration. The thickness of local SiC deposit was determined with a mechanical profiler and compared to the one estimated by SIMS measurements.

3. Al–Si–C and Ge–Si–C ternary systems

Al–Si is a simple binary eutectic system which melts at 577 °C. The solubility of Si in Al is 12.2 at.% at the eutectic temperature and reaches 42 at.% at 1000 °C [18]. At this temperature, when Al–Si melt is in contact with carbon (in the

form of graphite or SiC) the only stable carbide is SiC as long as the Si content is higher than 12–15 at.% [15]. The wetting angle of molten Al–Si on SiC depends on the temperature and time [19,20]. At 1000 °C, its equilibrium value is reported to be $\sim 30^\circ$ for 12.3 at.% Si melt.

The Ge–Si binary diagram shows that an alloy with 30 at.% of Si starts to melt at 1025 °C and melts completely at 1200 °C [21]. At all temperatures, the only carbide forming in the Ge–Si–C system is SiC. Data on the equilibrium contact angle of Ge–Si melts on SiC are very few. One can find a value of 70° for a Ge-rich (6.6 at.% Si) Ge–Si melt at a temperature below 1100 °C [22]. This is significantly higher compared to the Al–Si system but still reasonably below the wetting limit of 90° . Furthermore, in the present study, the melts contained a higher Si amount so that one can expect a lower wetting angle, by analogy with the Al–Si system where this angle decreases significantly with increasing Si content [19]. A similar trend was also reported By Filip et al. when studying the homoepitaxial growth of SiC by the dipping technique in Si–Ge melts but at a higher temperature [23].

Concerning the solubility of carbon in the two Al–Si and Ge–Si binary melts, there are no experimental data available. However, the C solubility in each separate Al, Ge and Si molten

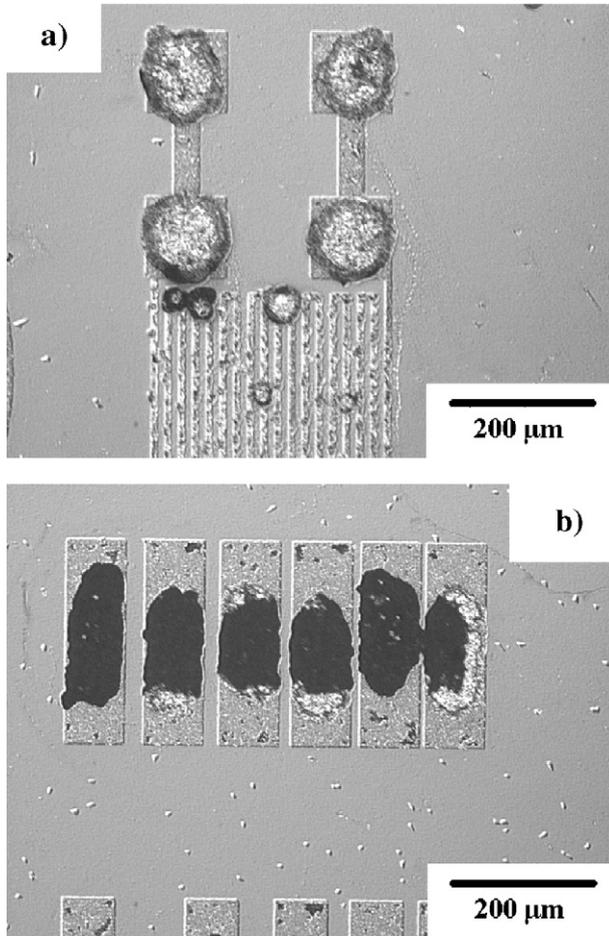


Fig. 3. SEG of SiC by VLS using Al–Si melt with propane introduction after reaching 1000 °C: a) 4.6 and b) 10 sccm propane.

element can be found. At an identical temperature (for instance Si melting point), the C solubility decreases significantly from Al to Si (two orders of magnitude) and from Si to Ge (ten orders of magnitude) [24,25].

4. Results and discussion

4.1. Al–Si stacking

In all the growths performed with Al–Si melt the temperature was fixed at 1000 °C to limit Al loss evaporation. In a first set of experiments, 1.25 sccm of propane was introduced in the reactor when the temperature plateau of 1000 °C was reached. Fig. 2 shows optical microscopy photographs of the surfaces after the VLS growth in these conditions. For all these samples, the Al–Si melt acted in a similar way forming round shaped droplets inside the patterns. This dewetting is caused by the non-adequate ratio between the pattern width and the initial bilayer stacking thickness as discussed in a previous work [26]. When the droplets were wet etched, the SiC deposit under them was found to be thick and highly step bunched. Micro-Raman spectroscopy performed on these areas gave the typical spectrum of a highly p-type doped 4H–SiC material as already reported elsewhere [26]. Note that SiC deposition also occurred around the droplets but in a thinner and more scattered way. A graphite deposit was detected between the patterns by Raman spectroscopy. After wet etching of the remaining Al–Si alloy, this graphite layer was easily removed by a simple oxidization in air at 600 °C for 10 min.

Fig. 3 presents photographs after 5 min of SEG when the propane flux was increased to 4.6 and 10 sccm. No major difference could be found between 1.25 and 4.6 sccm of propane flux. The droplet density and size are similar. When the propane flux equals 10 sccm, all the droplets appear black and blistered. Raman spectroscopy collected on such area was performed in order to identify the materials locally formed (Fig. 4). Several information can be obtained from the resulting Raman spectrum : i) the 4H–SiC deposit under the droplet is highly p-type doped (see the Fano interference around the 777 cm^{-1} TO peak), ii) some elemental silicon still remains inside the droplet (peak at 520 cm^{-1}) and iii) elemental carbon in graphite state is also present (peaks at 1350 and 1600 cm^{-1}). We can thus

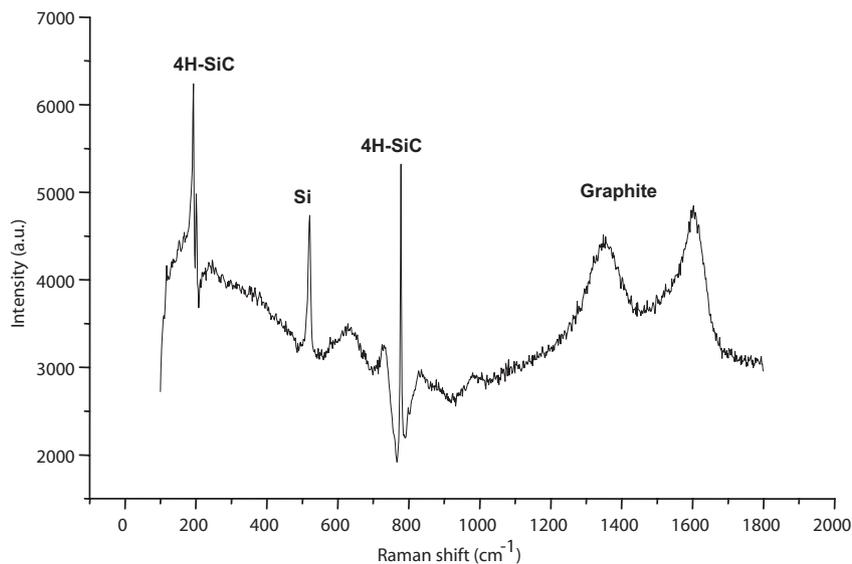


Fig. 4. Raman spectrum collected on a black droplet shown in Fig. 3b.

propose the following explanation : at 10 sccm of propane, the carbon impinging flux becomes higher than the carbon dissolution rate in the Al–Si melt. The carbon excess forms a graphite crust on top of the droplets. This crust stops the growth keeping some elemental (unreacted) Si in the liquid.

It is obvious that the formation of the droplets is detrimental to the homogeneity of the deposit. This may come from liquid dewetting at the early stage of Al–Si stacking melting. As a result, propane was tentatively introduced in the reactor before melting in order to modify the initial wetting behaviour of the liquid on the 4H–SiC surface. The results were surprisingly positive as shown in Fig. 5. The droplets are more elongated and more homogeneously distributed over the pattern with various sizes and shapes. After wet etching, one can see that the average SiC deposit is also more homogeneous even if disparities can still be seen inside some patterns. Therefore, introducing propane before melting of the Al–Si stacking improves the homogeneity of SiC deposit during SEG by VLS.

4.2. Ge–Si stacking

In this part of the study, the temperature plateau, propane and Ar flow rates were fixed at 1220 °C, 3 sccm and 10 slm respectively. When propane was introduced after reaching the temperature plateau, the as grown surface morphology shows a

similar trend as in the case of the Al–Si system (Fig. 6a): round shaped droplets are formed on all the patterns. However, some significant differences between the Al–Si and Ge–Si systems were observed. For instance, the average diameter of the droplets is higher in the case of Ge–Si so that they often run over the limit of the patterns. Furthermore, no deposit at all can be seen close to these Ge–Si droplets, whereas some scattered deposit was detected around the droplets in the case of Al–Si. These differences may come from difference in surface tension and also from the higher equilibrium wetting angle of liquid Ge–Si on SiC compared to liquid Al–Si. As a consequence, the initial dewetting is so strong in the case of Ge–Si that the liquid phase quickly retracts and gathers the surrounding molten phase. At the places where no droplet has formed, the patterns are not homogeneously covered by the melt.

In the case of Al–Si, it was shown that adding propane in the gas phase before melting is beneficial to liquid wetting and as a consequence positively affects the deposition homogeneity. This recipe was transposed to the Ge–Si case with some small modifications in order to take into account the differences in the melting property. Indeed, according to the binary phase diagram, a Ge₇₀Si₃₀ alloy should start melting at 1030 °C and should completely melt at 1200 °C. It means that if we introduce propane in the reactor before melting, there is a high probability of cracking propane molecules and thus depositing a graphite

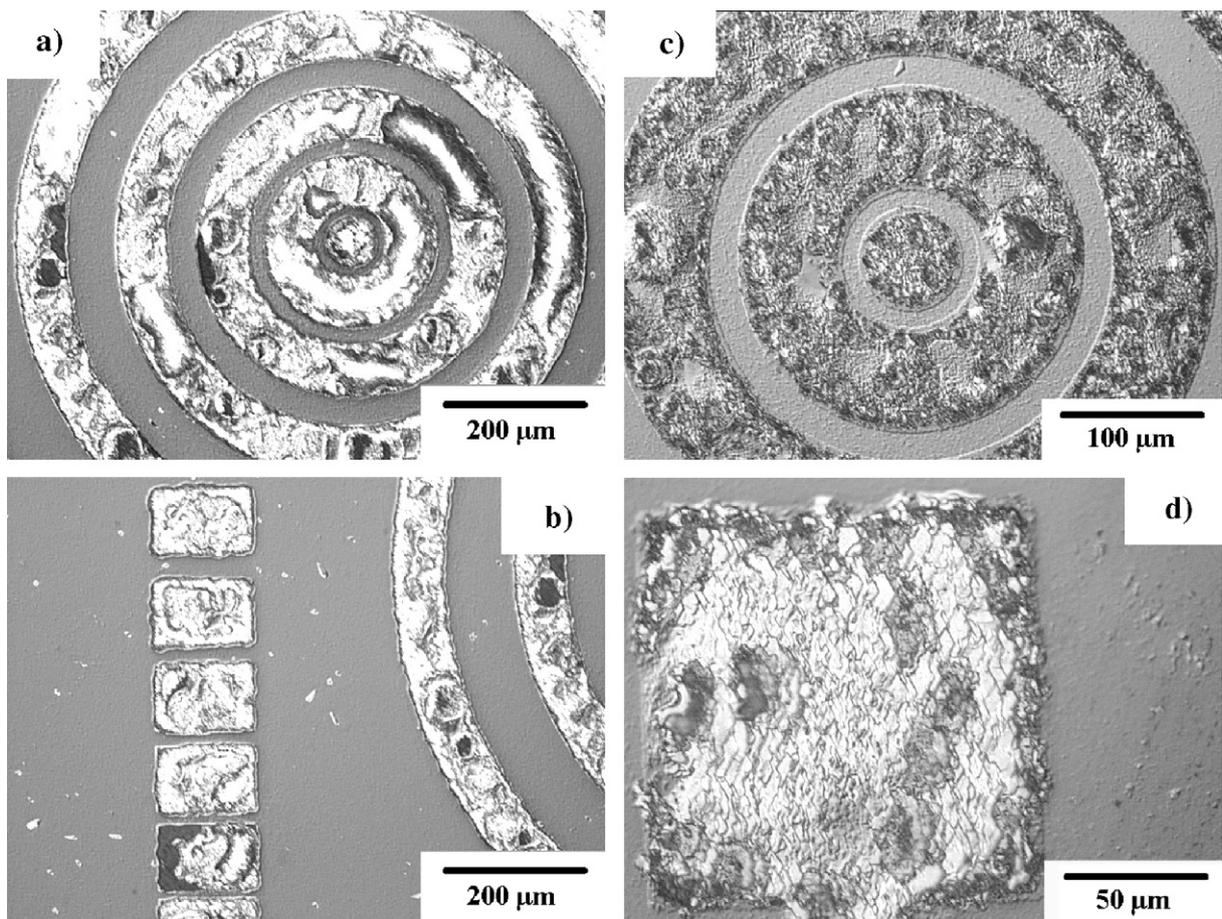


Fig. 5. SEG of SiC by VLS using Al–Si melt with 4.6 sccm propane introduction before melting. a) and b) as grown; c) and d) after wet etching.

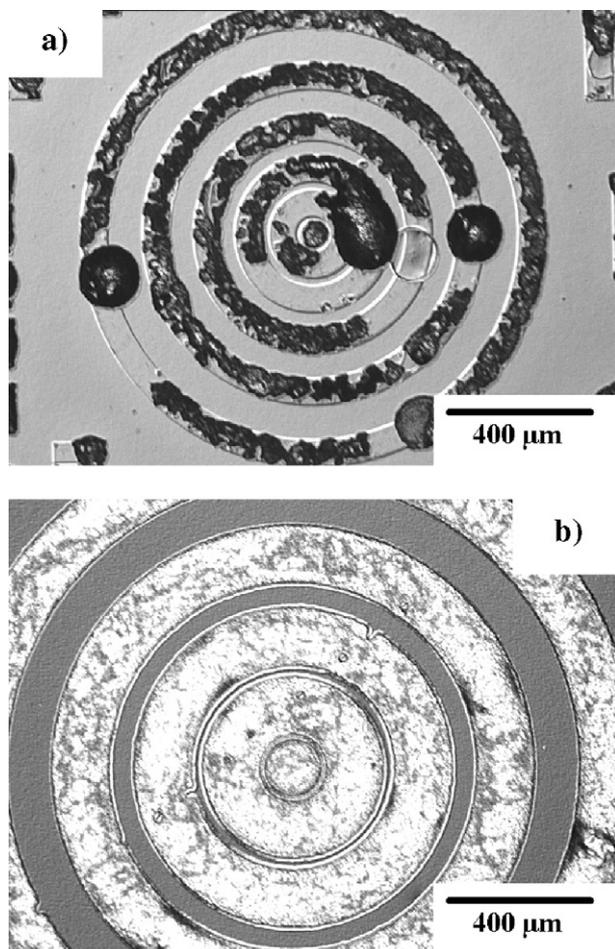


Fig. 6. SEG of SiC by VLS using Ge–Si melt with propane introduction a) after reaching 1220 and b) at 1030 °C during the heating ramp up.

layer on top of the solid Ge–Si stacking before it melts. This should be avoided in order to leave the liquid surface free for the VLS process to occur. As a consequence, propane was introduced in the reactor at 1030 °C during the heating ramp up to 1220 °C at 95 °C/min. For the first attempt, the temperature plateau was fixed to 2 min.

Fig. 6b shows the spectacular improvement in wetting with this modified process. The liquid does not form droplets anymore. It covers regularly and homogeneously the patterns in an even better way than in Al–Si case. After wet etching of the alloy, this improvement was confirmed by finding a very homogeneous morphology on the patterns (Fig. 7). When comparing to the results of Al–Si melt where the improvement was noticeable but not tremendous, it is difficult to explain the even better results obtained with Ge–Si since in that particular case the equilibrium wetting angle should be much higher than for Al–Si (if we refer to the only available value of 70° for a 6.6 at. % Si Ge–Si melt [22]). If the observed wetting improvement compared to literature was only coming from the higher Si content in the melt, there should be no such difference between experiments with propane addition before or after melting. All seems to happen as if adding carbon to the gas phase drastically reduces the wetting angle of Ge–Si melt. The only expla-

nation should be that hydrocarbons reduce surface tension of this liquid in the same way as nitrogen acts in the case of Al-based melts [27]. In the literature no report on the effect of hydrocarbons on the surface tension of Ge-based melt can be found. On the other hand, for the Al–Si–C system which has been more widely studied, no such surface tension effect has been ever reported which is confirmed here by the less spectacular improvement obtained with the modified process. With Al–Si, it is believed that the improvement rather comes from some SiC growth at low temperature (during the heating ramp) which improves or accelerates the wetting kinetics.

By increasing the plateau duration at 1220 °C, one can see that the morphology remains homogeneous but getting rougher with increasing time. A closer inspection shows that for long growth duration the roughening does not come only from more pronounced step bunching but also by the formation of aggregates of μm-size particles on the surface (Fig. 7 f). Raman spectroscopy performed on these aggregates reveals that they consist of 3C–SiC. As these aggregates were not detected on the sample with 2 min growth duration, their formation should not come from carbon precipitation upon cooling or upon SiGe solidification. We believe that their appearance is related to the Si content of the melt. Indeed, the constant Si consumption with time to form SiC by VLS mechanism should lead to a progressive Si impoverishment of the liquid. If we assume that the higher the Si amount, the higher the carbon solubility in SiGe melt, this solubility should also decrease with time.

If we compare this now with the case of the Al–Si melt, the Si impoverishment should rather increase C solubility in the melt since C is more soluble in Al than in Si. In that case, no SiC aggregate is formed. So, we propose that the micro-crystals appearance is directly related to the reduced C solubility in the liquid which may provoke homogeneous nucleation or three-dimensional growth.

Together with the surface morphology, the edges of the patterns evolve also significantly with time. For example, one can see by comparing Fig. 7a, c and e that the space between the circles decreases when growth duration increases. This is not due to the lateral expansion of the growing material but due to the formation of polycrystalline 3C–SiC material at the edges, as detected by Raman spectroscopy. Fig. 8a shows a mechanical profile, performed on the same pattern as in Fig. 7a, which clearly displays the polycrystal at the pattern edges. This is evident by the increased scale of the height distribution. After 2 min of growth, their average height and width are already 400 nm and 5 μm respectively and they increase with time.

If the polycrystal formation is caused by Si evaporation, it should also form far from the patterns. This is not the case. Furthermore, when looking to the solidified melt width just after growth, it generally covers the patterns plus the edge polycrystal (not shown). So, this polycrystal should grow by VLS mechanism. It indicates that the liquid has spread during growth. To explain the formation of the 3C–SiC polycrystals the following mechanism can be proposed. At the early stage of growth some graphite deposit forms outside of the liquid up to the pattern edges. When the liquid spreads with increasing time, it covers this graphite layer so that the VLS growth occurs on the graphite

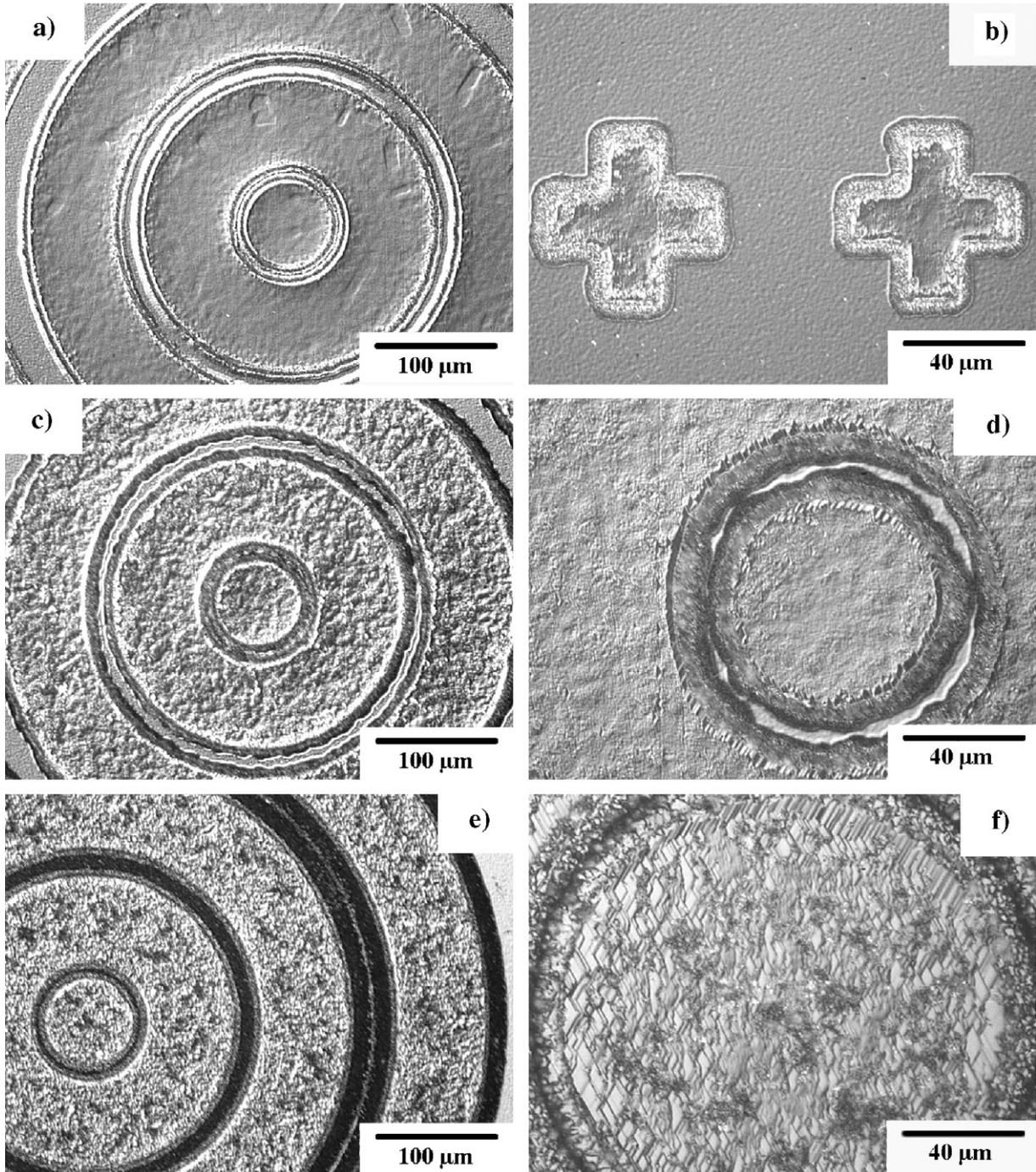


Fig. 7. SEG of SiC by VLS using Ge–Si melt with propane introduction at 1030 °C during the heating ramp up. Duration plateau at 1220 °C: a) and b) 2 min, c) and d) 5 min, e) and f) 10 min. Photographs taken after wet etching of the remaining alloy.

at the liquid periphery. It is well known that nucleation of SiC on graphite usually forms polycrystalline 3C–SiC.

So, in order to avoid this edge deposit, it should be essential to avoid graphite formation outside of the liquid. It could be done by using H₂ instead of Ar since the former gas is known to etch carbon atoms easily by forming CH_x radicals. These experiments were carried out using 10 slm, and 3 scfm respectively for H₂ and C₃H₈. This carbon partial pressure in H₂ is far below the limit for graphite deposition [28]. After 2 min of

growth at 1220 °C, the liquid is very homogeneously distributed on the patterns as in the case of Ar. After wet etching, one can see that the deposit was homogeneously distributed even though it is apparently rougher than in the case of Ar vector gas (Fig. 9). Mechanical surface profiling performed on the same pattern confirmed the higher roughness of the grown layers and showed also some peaks at the edges of the pattern. However, a careful examination of these edges did not reveal any polycrystalline deposit of such width and height. These peaks seem to be rather

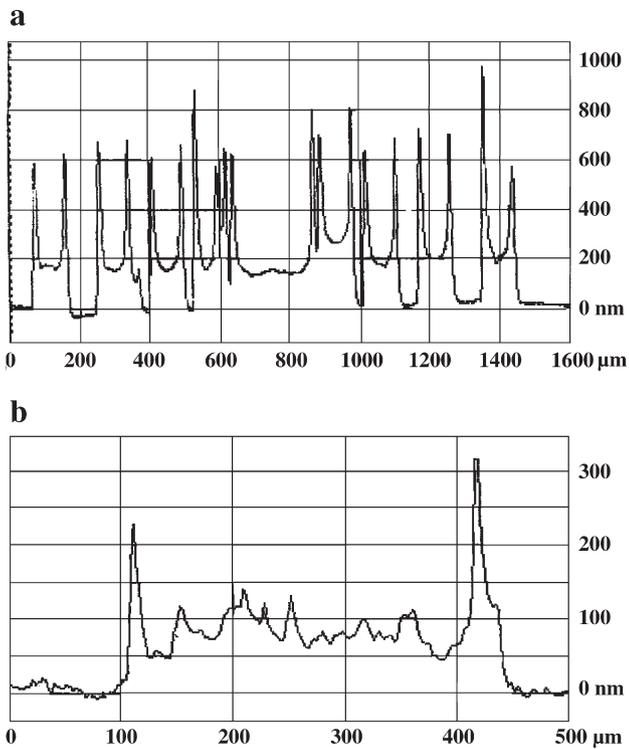


Fig. 8. Line mechanical profiling measured after wet etching a) on pattern shown in Fig. 7a and b) on pattern shown in Fig. 9. Note the difference in vertical scale.

due to higher growth rate at the periphery of the patterns since these places are located at the triple phase Vapour–Liquid–Solid contact.

As expected, Raman spectroscopy performed outside of the patterns did not show evidence of graphite deposition. From the mechanical profiles, one can determine the deposit thickness in these experiments. After subtraction of the slight RIE over-etching of SiC (~ 60 nm) during pattern formation, values of 140 and 40 nm were found after 2 min of growth under Ar and H_2 respectively. The growth rate under H_2 is clearly lower than in the case under Ar. This can be due to the change in the mass transport inside the reactor (Ar supports a more turbulent flow condition due to the lower thermal conductivity compared to hydrogen) or to change in the gas phase composition due to the changing thermodynamic conditions (lower cracking efficiency of propane in H_2 because of its reducing effect).

SIMS measurements were performed on sample grown with Ge–Si melt under Ar gas for 2 min with the modified propane introduction process. For this reason, patterns with large surfaces, such as the one shown in Fig. 9, were chosen in order to collect information related only to the selectively grown epitaxial material. Figs. 10 and 11 show the resulting N and Ge concentration profiles respectively. Both elements gave profiles suggesting a layer thickness of ~ 100 nm, which correlates well with the one estimated by mechanical profiling. The N concentration in the layer is lower than in the substrate with an average value in the mid- 10^{18} cm^{-3} . The absolute value for Ge concentration could not be determined due to the lack of reference sample. However, it is estimated to be at least few orders of magnitude lower than the N one. Its concentration

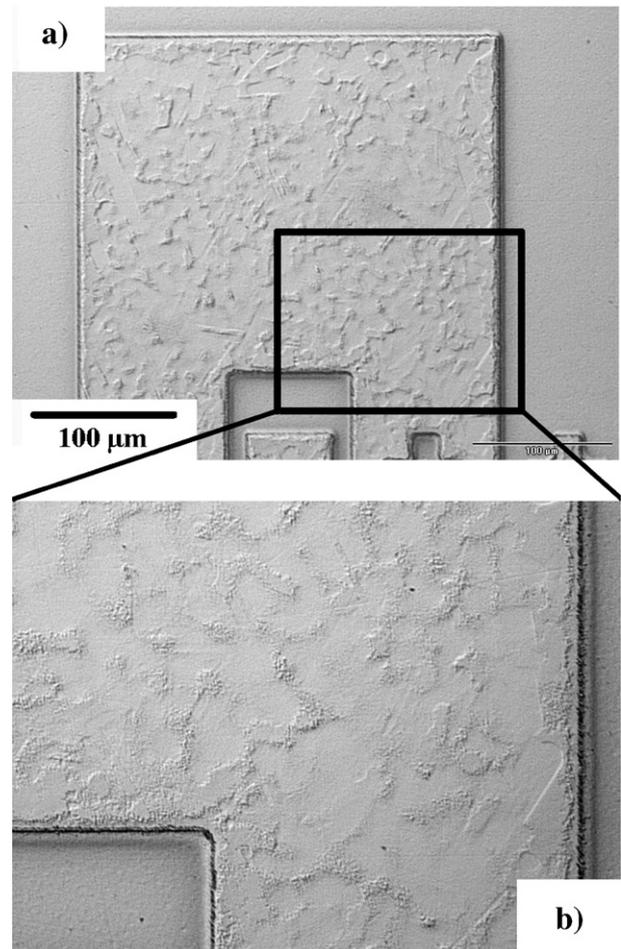


Fig. 9. a) SEG of SiC by VLS using Ge–Si melt with propane introduction at 1030 °C during the heating ramp up and with H_2 as vector gas. b) Zoom on the same pattern. Growth duration was 2 min.

profile is more constant with the thickness than the one of nitrogen. In this latter case, we believe that the increase at the uppermost surface (25 nm) may rather come from surface

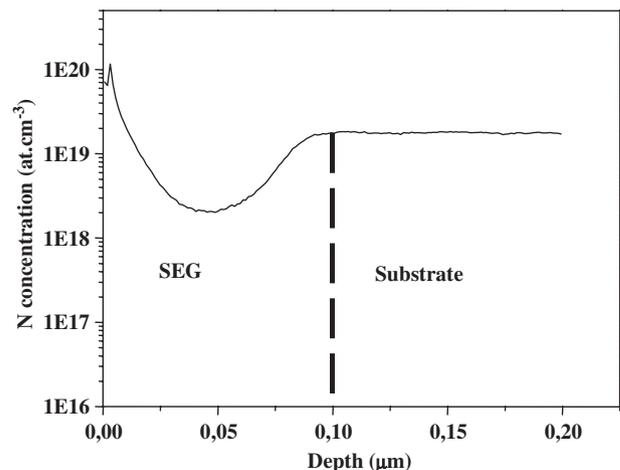


Fig. 10. SIMS concentration profile of the residual nitrogen in the SiC material grown by SEG in Ge–Si melt with the modified propane introduction process and under Ar as vector. Growth duration was 2 min.

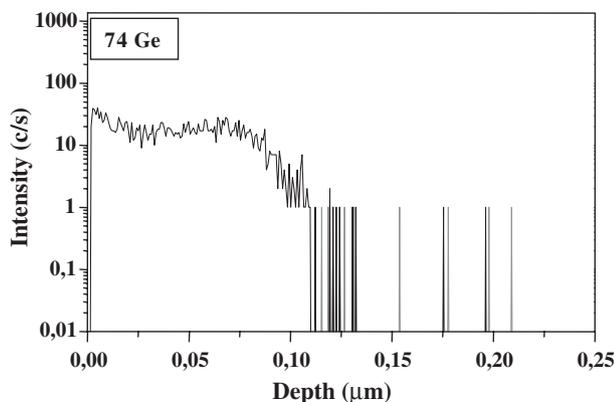


Fig. 11. Ge depth profile measured by SIMS for identical sample as in Fig. 10.

contamination after air exposure than from a growth related phenomenon.

Further work is under progress to grow a thicker layer with H_2 and to check its effect on the impurity incorporation inside the SiC matrix. Layers thicknesses in the range of 200–500 nm are needed for ohmic contact formation. Thicker layers (around 1 μm) can be also used for diodes and bipolar devices fabrication.

5. Conclusion

Selective epitaxial growth of SiC at low temperature was successfully demonstrated using VLS mechanism in Al–Si and Ge–Si melts. In both systems, the key parameter for obtaining homogeneous deposition is the introduction of propane during the initial ramp up before the melting of the bilayer stacking. This is particularly true in the case of Ge–Si where the improvement is spectacular. The negative point in this system is the easy formation of 3C–SiC polycrystal at the pattern edges and on the growing surface in the case of long growth time. A preliminary study shows that this peripheral polycrystal can be avoided by using H_2 instead of Ar as the carrier gas. This in turn led to a reduction of the growth rates. The resulting SiC doped layers can be used for devices fabrication such as power devices and sensors.

Acknowledgements

M. Soueidan gratefully acknowledges the financial support by the Lebanese National Council for Scientific Research (CNRSL). The authors thank the CECOMO of Lyon for the

micro-Raman measurements and Mr F. Jomard from LPSC-CNRS Meudon Bellevue for SIMS analysis and fruitful discussions.

References

- [1] D.K. Ferry, Phys. Rev., B 12 (1975) 2361.
- [2] D.M. Brown, E. Downey, M. Ghezzi, J. Kretchmer, V. Krishnamurthy, W. Hennessy, G. Michon, Solid-State Electron. 39 (1996) 1531.
- [3] M.R. Goulding, Mater. Sci. Eng., B, Solid-State Mater. Adv. Technol. 17 (1993) 47.
- [4] A. Azoulay, N. Bouadma, J.C. Bouley, L. Dugrand, J. Cryst. Growth 55 (1981) 229.
- [5] H. Marchand, X. Wu, J. Ibbetson, P. Fini, P. Kozodoy, S. Keller, J. Speck, S. Denbaars, U. Mishra, Appl. Phys. Lett. 13 (1998) 747.
- [6] C. Jacob, M.H. Hong, J. Chung, P. Pirouz, S. Nichino, Mat. Sci. Forum 338–342 (2000) 249.
- [7] K. Teker, J. Cryst. Growth 257 (2003) 245.
- [8] A. Shoji, N. Nakamura, M. Mitikami, T. Ishiki, S. Ohshima, S. Nishino, Mat. Sci. Forum 483–485 (2005) 221.
- [9] E. Eshun, C. Taylor, M.G. Spencer, K. Kornegay, I. Ferguson, A. Gurray, R. Stall, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 572 (1999) 1723.
- [10] Yi. Chen, Tsunenobu Kimoto, Yuichi Takeuchi, Hiroyuki Matsunami, J. Cryst. Growth 254 (2003) 115.
- [11] Y. Khlebnikov, I. Khlebnikov, M. Parker, T.S. Sudarshan, J. Cryst. Growth 233 (2001) 112.
- [12] C. Li, J. Seiler, I. Bhat, T.P. Chow, Mat. Sci. Forum 457–460 (2004) 185.
- [13] C. Li, P. Losee, J. Seiler, I. Bhat, T.P. Chow, Mat. Sci. Forum 483–485 (2005) 159.
- [14] V.A. Dmitiev, L.B. Elfimov, N.D. Il'inskaya, S.V. Rendkova, in: G.L. Harris, M.G. Spencer, C.Y. Yang (Eds.), Springer Proceedings in Physics V. 56, Amorphous and Crystalline Silicon Carbide III, 1992.
- [15] G. Ferro, C. Jacquier, New J. Chem. 28 (2004) 889.
- [16] M. Lazar, C. Jacquier, C.H. Dubois, C. Raynaud, G. Ferro, D. Panson, P. Brosselard, Y. Monteil, J.P. Chante, Mat. Sci. Forum 483–485 (2005) 633.
- [17] H. Harima, T. Hosoda, S. Nakashima, Mat. Sci. Forum 338–342 (2000) 607.
- [18] J.L. Murry, A.J. McAlister, Bull. Alloy Phase Diagr. 5 (1) (1984) 165.
- [19] A.C. Ferro, B. Derby, Acta Metall. Mater. 43 (8) (1995) 3061.
- [20] V. Laurent, D. Chatain, N. Eustathopoulos, J. Mater. Sci. 22 (1987) 24.
- [21] R.W. Olesinky, G.J. Abbaschian, Bull. Alloy Phase Diagr. 5 (1) (1984) 1248.
- [22] A. Cröll, N. Salk, F.R. Szofran, S.D. Cobb, M.P. Volz, J. Cryst. Growth 242 (2002) 45.
- [23] O. Filip, B.M. Epelbaum, M. Bickermann, A. Winnacker, Mat. Sci. Forum 483–485 (2005) 133.
- [24] L.L. Oden, R.A. McCune, Metall. Trans. 18A (1987) 2005.
- [25] R.I. Scafe, G.A. Slack, J. Chem. Phys. 30 (6) (1959) 1551.
- [26] C. Jacquier, G. Ferro, P. Godignon, J. Monserrat, O. Dezellus, Y. Monteil, Mat. Sci. Forum 457–460 (2004) 241.
- [27] R.A. Saravanan, J.M. Molina, J. Narciso, C. Garcia-Cordovilla, E. Louis, Scr. Mater. 44 (2001) 965.
- [28] G. Ferro, Y. Monteil, V. Thevenot, H. Vincent, F. Cauwet, Tran Minh Duc, J. Bouix, J. Appl. Phys. 80 (8) (1996) 4691.

I- Production et guidage des ions accélérés.

I-1 Source d'ions négatifs type radiofréquence (Alphatross)

Il s'agit d'injecter un gaz de haute pureté dans une ampoule de quartz soumise à un champ radiofréquence (voir figure A2-1). Ceci assure la création d'un plasma, contenant surtout des espèces monoatomiques ionisées. Les espèces positives seront ensuite accélérées par une différence de potentiel de quelques kilovolts puis focalisées par un champ magnétique et une lentille approprié avant d'entrer dans la cellule d'échange de charge.

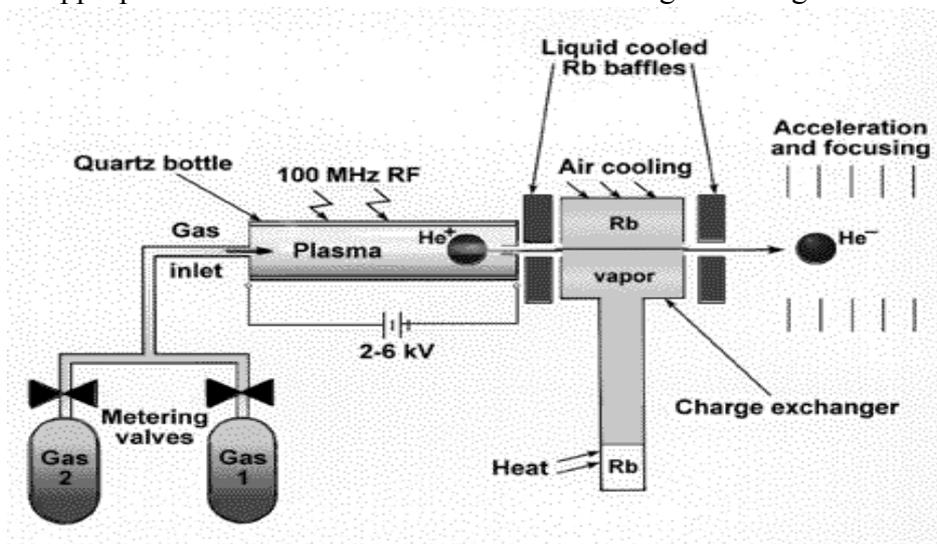


Figure A2-1 : vue schématique de la source d'ions

Comme nous le verrons l'accélérateur est de type tandem, ce qui implique l'injection d'ions négatifs. La cellule d'échange de charges transforme les ions positifs déjà créés par le plasma en ions négatifs, par l'intermédiaire d'un alcalin très électropositif sous forme vapeur (ici on utilise le Rb). Ceci est montré en figure A2-2.

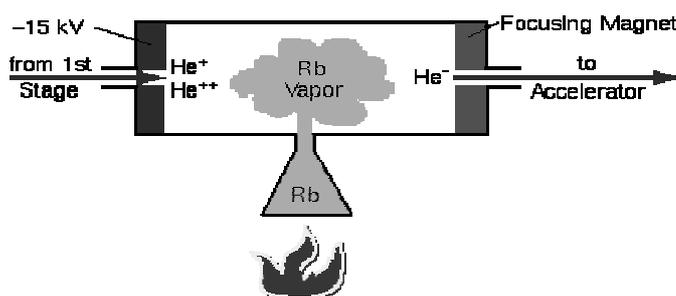


Figure A2-2 : Echange de charge par le vapeur de rubidium

La probabilité d'échange est en général faible, reliée directement à l'affinité électronique de l'ion considéré. A titre d'exemple pour l'hydrogène, la fraction maximale négative qu'on peut obtenir pourra atteindre 10%. Les neutres continuent leurs chemins et une déviation de 3 degrés entre l'axe de sortie et celui de l'injection de l'accélérateur fait de sorte de minimiser le nombre de neutres entrant dans la partie accélératrice. Les espèces négatives, ensuite, seront préaccélérées par un système de lentilles électrostatiques à quelques dizaines de kilovolts.

A la sortie du système de préaccélération existe un système de tri en masse et en énergie utilisant un champ magnétique fixe et deux plaques métalliques parallèles. Les ions sélectionnés sont ensuite focalisés par une lentille électrostatique type Einzel avant d'être directement injectés dans le tube d'accélérateur (voir figure A2-3).

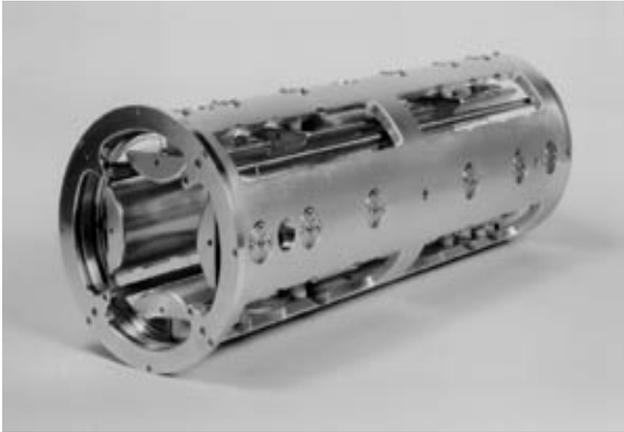


Figure A2-3 : Lentille de type Einzel à grande focalisation, formée complètement de métal et de céramique. Le rendement de cette lentille est totalement proportionnel à l'énergie des ions divisée par leur charge et il est indépendant de leur masse.

La source d'ions, comme tout le reste du système, est sous vide poussé. La pression est de l'ordre de 1 à 2×10^{-8} torr obtenu par un système de pompage utilisant des pompes turbomoléculaires. La pression de travail (pour la source d'ions) est de 4 à 5×10^{-6} Torr après injection continue du gaz dans l'ampoule en quartz.

I-2 Accélérateur Tandem 1.7MV 5SDH-NEC Pelletron du CLEA

Le tube accélérateur est composé par des plaques métalliques circulaires séparées par des isolants. Ces plaques, qui jouent le rôle de lentilles électrostatiques, sont reliées par des résistances de quelques Mégohms de façon qu'on puisse assurer une accélération différentielle entre l'entrée du tube et le terminal d'une part et de ce dernier et la sortie de l'accélérateur d'autre part. Ceci est présenté en figure A2-4.

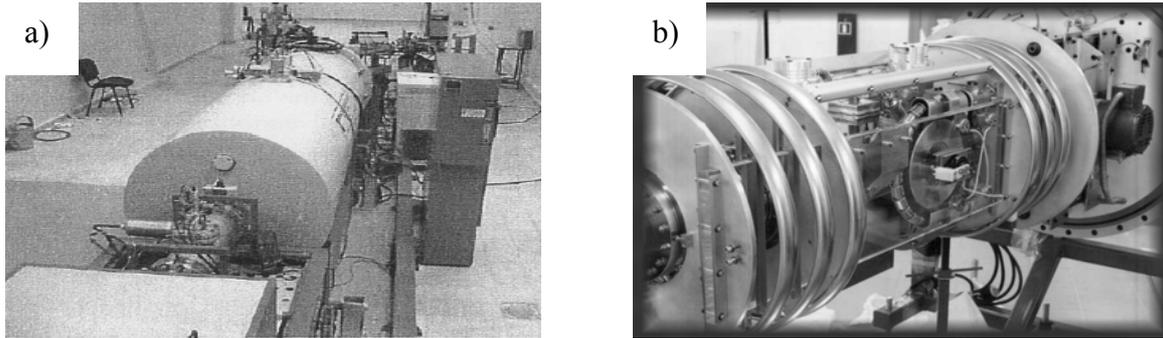


Figure A2-4 : Photo du tube de l'accélérateur a) extérieur et b) intérieur.

Le terminal sépare le tube accélérateur en deux parties. La partie ‘‘basse énergie’’ est définie par l'entrée du tube et le terminal tandis que l'autre partie est définie par le terminal et la sortie du tube. Le principe d'accélération, dans notre cas, est purement électrostatique. Il s'agit de créer et de transporter des charges électriques vers le terminal ou la suppression des charges donnera des tensions proportionnelles à la quantité des charges transportées par unité de temps. La tension au terminal sera distribuée sur les plaques accélératrices par le biais des résistances. La création des charges se fait par un générateur de haute tension de quelques kilovolts. Ces charges sont transportées vers le terminal à travers un 'Pelletron' qui est formé par des bandes plastiques isolantes de grande pureté entourées par un métal (figure A2-5).

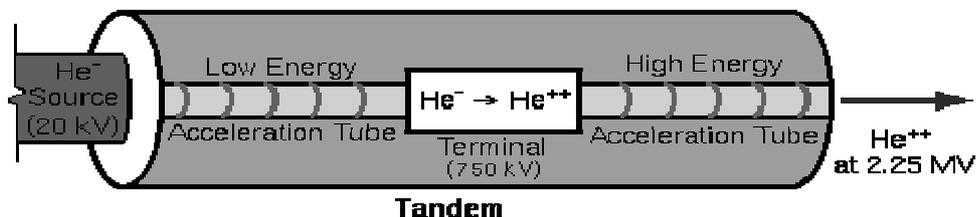


Figure A2-5 : Représentation schématique de l'accélérateur pelletron Tandem 1,7 MV de la commission Libanaise de l'Energie Atomique-CNRS.

Le Pelletron se déplace avec une vitesse très élevée dans le sens de création de la charge - terminal. Une fois les charges arrivant vers le terminal elles s'accumulent sur un condensateur (suppresseur de charge) qui se décharge au terminal donnant naissance a des tensions de l'ordre du MV.

La répartition des tensions est assuré par des résistances bien définies pour pouvoir assurer une accélération différentielle d'une manière décroissante en allant du terminal vers l'entrée du tube. Les ions à accélérer entrent dans le tube sous forme négative. Au terminal

une cellule contenant de l'azote de pureté 7N permettant l'épluchage des charges et donc la création des ions positifs à partir des négatifs déjà accélérés entre le tube et le terminal.

La répartition des tensions entre le terminal et la sortie du tube se fait de la même manière que sa répartition entre l'entrée et le terminal. De ce fait les ions positifs vont être accélérés une fois de plus entre le terminal et la sortie du tube. L'énergie d'un ion accéléré à la sortie du tube est donnée par la formule $E = (q + 1)V$ avec V est la tension du terminal, E est l'énergie de l'ion à la sortie et q est la charge de l'ion accéléré.

Finalement, on peut mentionner que la partie externe du tube est sous pression d'un gaz isolant, dans notre cas le gaz utilisé est l'hexafluorure de soufre ou SF₆, sous une pression de 20 bars. Ce gaz a été choisi pour ses excellentes qualités thermiques et électriques. Le SF₆, refroidi à 10⁰C, permet le refroidissement du mini moteur utilisé pour le pelletron d'une part et d'entraîner l'humidité résiduelle vers un filtre en alumine (situé dans le 'tank' de l'accélérateur pour sécher l'atmosphère qui est en contact avec les électrodes du tube). Le "tank" de l'accélérateur contient un écran en plomb avec un maximum d'épaisseur (15 cm) au niveau du terminal pour minimiser l'effet des rayonnements X et gamma éventuellement créés lors des diverses collisions entre le faisceau et les électrodes du tube. A la sortie de l'accélérateur on distingue un système quadripolaire de focalisation suivi par un aimant à champ variable qui permet le filtrage en énergie et la déviation du faisceau dans un angle donné vers la chambre d'analyse. Avant l'entrée du faisceau dans la chambre d'analyse, une caméra permettant la visualisation du faisceau sur un quartz aide à contrôler la focalisation et le centrage du faisceau.

I-3 Chambre d'analyse

C'est une chambre à vide munie de plusieurs connections d'entrées et de sorties. Elle abrite les détecteurs, un port multi-échantillon (16 échantillons montés sur une roue tournant autour de l'axe de faisceau), un porte filtres X, le suppresseur d'électrons et la cage de Faraday situé dans l'axe du faisceau derrière le porte échantillons (figure A2-6). Le vide de 10⁻⁶ Torr est assuré par une pompe turbomoléculaire de 152 l/s.

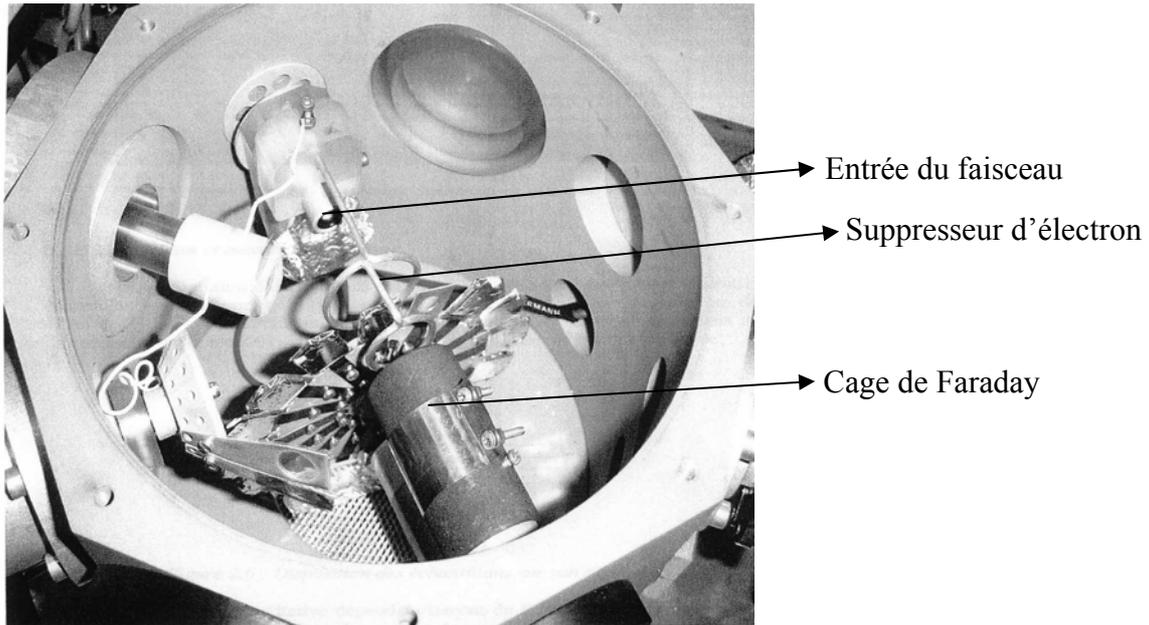


Figure A2-6 : La chambre d'analyse sous vide.

I-4 Mesure de la charge

La précision de l'analyse quantitative dépend fortement de l'exactitude de la charge totale arrivant sur la cible durant l'analyse. La mesure du courant se fait directement sur la cible par la cage de Faraday. Cette dernière est reliée à un intégrateur de charge approprié qui donnera par l'intermédiaire d'un compteur digital la charge totale des ions incidents arrivants sur la cible pendant l'analyse. Pour pouvoir intégrer la charge correctement, la surface de l'échantillon à analyser doit avoir un minimum de conductivité, nécessaire pour la transmission des charges de la surface de la cible vers le bord de l'échantillon. Si la surface est isolante (cas des échantillons biologiques, géologiques, quartz, etc) il suffit de déposer sur cette surface une couche ultra mince (quelques nm) de carbone ultra pure. La suppression des électrons secondaires, émis sous faisceau par la cible, sera assurée par un système métallique circulaire situé de part et d'autre négativement à l'échantillon, polarisé de quelques centaines de volts (potentiel négatif).

II- Détection et électroniques associées

II-1 Détecteurs à semi-conducteur

II-1.1 Détecteurs X et gamma

Quand une diode (pn) est formée, des électrons libres et des trous se recombinent près de l'interface p-n et forment une zone dépletée de charges qui est la zone sensible du détecteur et qui est similaire à une chambre d'ionisation. Quand une radiation entre dans la région sensible du détecteur, une création de paire électrons – trous prendra place. Sous l'effet d'un champ électrique, les électrons diffusent dans une direction et les trous dans une autre et une impulsion électrique pourra ainsi être détectée ayant une amplitude directement proportionnelle au nombre d'électrons et de trous créés.

Généralement le silicium dopé lithium Si(Li) est utilisé comme détecteur de rayons X, et le HPGe (germanium de haute pureté) comme détecteur de rayonnement γ . Dans ce paragraphe, nous allons décrire l'électronique associée au détecteur γ en mettant brièvement l'accent sur chaque module électronique utilisé.

Le détecteur γ permet la détection des rayonnements d'énergie > 30 keV. La résolution typique en énergie est de 1.75 KeV à 1333.5 keV ($E\gamma$ du césium). Dans notre configuration expérimentale le HPGe est monté sur un système permettant de varier la distance cible-détecteur. De plus, le détecteur est muni d'un cap de protection (cylindre en Pb). Ce dernier permet la diminution voire l'arrêt des γ provenant de la radioactivité naturelle comme (^{208}Ti , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{228}Ac , ^{40}K ,...). D'autre part, cette protection permet d'arrêter les éventuels γ émis lors de l'interaction du faisceau avec les lentilles électrostatiques placées sur le chemin du faisceau. Le détecteur est refroidi à la température de l'azote liquide ($- 192$ °C). Il est polarisé par une tension de 3500 V.

Le détecteur X de type Si(Li) a une surface utile de 30 mm^2 et est muni d'une fenêtre en béryllium de $12.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ce détecteur permet la détection des X d'énergie plus grande que 0.85 keV (à partir de la raie K_{α} du sodium). La LMH typique en énergie d'un pic est de 170 eV à 5.9 KeV (K_{α} du Mn). Ce détecteur est refroidi à la température de l'azote liquide en cours de fonctionnement.

II-1.2 Pour la technique RBS

La spectroscopie ionique est utilisée pour la détection en énergie des particules rétrodiffusées. Cette énergie peut être calculée en suivant l'ionisation que produit l'ion rétrodiffusé dans une matière semi-conductrice. On aura une génération de paires (électron - trou) et le taux de cette génération est proportionnel à l'énergie déposée par la particule rétrodiffusé dans le volume sensible du détecteur. Le silicium est le semi-conducteur le plus utilisés dans la fabrication de tels détecteurs.

II-2 Electronique associée à la détection

Le préamplificateur placé après le détecteur a pour rôle de mettre en forme le signal électrique de sortie du détecteur et d'amplifier sans déformation l'amplitude de ce signal pour ensuite être considéré par l'amplificateur. Le convertisseur en amplitude digital (ADC) transforme les signaux analogiques délivrés par l'amplificateur en signaux logiques lisibles, par la suite, par le codeur digital. Après le convertisseur, des interfaces relient l'ADC avec le système multiparamétrique qui est muni de plusieurs entrées pour faire l'acquisition simultanée utilisant différents détecteurs. Finalement, un analyseur standard multicanal traite les signaux de différentes amplitudes et tient en compte la fréquence d'arrivée de ces amplitudes. Ceci donnera naissance à un spectre multicanal qui sera transformé par la suite par une calibration appropriée en spectre en énergie.

Annexe 3

Nous présenterons dans cette annexe les principes des techniques par faisceaux d'ions accélérés. Les trois techniques sont RBS, PIXE et PIGE.

I- Spectroscopies d'ions rétrodiffusés (RBS)

La rétrodiffusion élastique des ions légers énergétiques a été observée par la première fois par Rutherford en 1911. Plus tard, après son atterrissage en douceur sur la lune le 9 septembre 1967, la sonde Surveyor V. transmet des signaux qui permettaient la première analyse chimique du sol lunaire. Ces signaux résultaient d'une expérience de diffusion élastique de particules chargées, en l'occurrence des particules α d'une source radioactive. Ces α étaient reçus après diffusion sur le sol lunaire par un petit détecteur solide. La mesure de leurs énergies résiduelles permettait la mesure de la masse de l'atome diffuseur, donc son identification.

En fait, les premières publications sur ce sujet remontent à une quinzaine d'années auparavant. L'apparition des détecteurs solides provoque un développement rapide. Turkevich, en 1961, analyse des cibles métalliques à l'aide des particules α de source ^{244}Cm et ^{238}Pu . Enfin, en prélude à l'analyse du sol lunaire, Turkevich et ses collaborateurs, soumettent à l'examen des échantillons minéraux en utilisant encore les α d'une source radioactive. Depuis cette époque, le développement de cette méthode de diffusion élastique, dite aussi diffusion Rutherford, souvent référencée RBS pour Rutherford Backscattering Spectrometry, a été intense et étendu, surtout en utilisant un accélérateur ionique.

I-1 Principe physique

La figure A3-1 permet de résumer principe physique de la technique RBS. Un ion énergétique incident (1-5 MeV) appelé projectile, de masse M_1 , d'énergie E_0 , et de vitesse V_0 , interagit avec un atome cible au repos de masse M_2 ($M_2 > M_1$). Le résultat de cette interaction peut être décrit par une simple collision élastique de deux particules isolées. L'atome incident est alors rétrodiffusé et son énergie est détectée à l'aide d'un détecteur à barrière de surface en silicium.

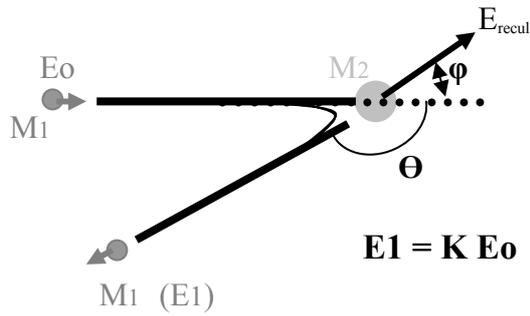


Figure A3-1 : Principe de la technique RBS

I-2 Résolution en masse

La collision élastique entre M_1 et M_2 peut être résolue simplement d'après les lois de conservation des énergies et des moments cinétiques. Le rapport E_1/E_0 , appelé le facteur cinématique K , peut être calculé selon l'équation :

$$K = E_1/E_0 = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

Le facteur cinématique dépend de M_1 et M_2 et également du rapport $\mu = M_1/M_2$. On peut ainsi étudier la masse M_2 de l'atome cible. La dépendance de K sur la masse de la cible montre que les petites valeurs de K donnent une large différence entre l'énergie incidente et l'énergie diffusée

$$\Delta M_2 = \Delta E_d / (E_0 dk/dM_2)$$

ΔM_2 est la différence minimale détectable entre deux masses, ou résolution en masse, et ΔE_d est la résolution en énergie du détecteur. Pour détecter des lourds atomes en impureté, il vaut mieux utiliser des faisceaux de projectiles plus lourds que He puisque la pente dk/dM_2 dépend fortement du rapport de masse μ .

Cependant la résolution en énergie des détecteurs solides les plus utilisés sera détériorée plus rapidement en augmentant le nombre de charge Z_1 du faisceau. Ceci conduit à neutraliser l'avantage d'augmenter μ . D'autre part, comme ΔE_d augmente lentement avec l'énergie du faisceau, une augmentation de E_0 est un moyen excellent pour réaliser une

meilleure résolution en masse. Une augmentation correspondante de Z_1 est généralement nécessaire afin de rester dans le régime de rétrodiffusion de Rutherford. L'expérience montre qu'un faisceau d'He d'énergie allant de 1 à 2 MeV est un excellent choix.

I-3 Compromis entre sélectivité et sensibilité

La résolution en masse, c'est-à-dire la sélectivité est d'autant meilleure que l'énergie de la particule incidente et l'angle θ sont plus élevés et aussi, de façon plus restreinte, que la masse M_1 de la particule incidente est plus grande. Elle est aussi d'autant meilleure que les masses à séparer M_2 sont plus faibles. En revanche, la sensibilité de détection d'un atome de masse M_2 sera d'autant plus grande que l'énergie de la particule incidente et l'angle θ sont plus faibles et que le numéro atomique Z_2 de cet atome est plus grand (c'est-à-dire aussi M_2). On voit donc la nécessité d'un compromis dans le choix des conditions expérimentales optimales, choix qui sera dicté avant tout par la nature du problème à résoudre. D'autant qu'une autre caractéristique de la méthode, le pouvoir de résolution en profondeur, va introduire des critères de choix supplémentaires.

I-4 Détection en profondeur

Les ions incidents en traversant la cible perdent leur énergie et la cèdent aux atomes de l'élément cible par des collisions inélastiques à travers deux processus principaux :

1. le processus nucléaire **n**.
2. les excitations électroniques **e**.

Éventuellement, ils restent dans la cible à une certaine épaisseur, et seulement une petite fraction est rétrodiffusée. De tels procédés donnent naissance au concept de perte d'énergie ou de section efficace d'arrêt (\mathcal{E}), qui exprime à son tour la perception en profondeur. En général les procédés cités ci-dessus forment deux contributions indépendantes additives d'après la loi de Bragg :

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \mathcal{E}_n + \mathcal{E}_e \\ &= 1/N [(dE/dx)_n + (dE/dx)_e]\end{aligned}$$

Où N est la densité atomique de la cible. Les deux contributions des processus de la perte d'énergie peuvent être évaluées en utilisant un ordinateur à partir du calcul du transport des ions dans la matière (TRIM) qui est basé sur une approche semi empirique.

Pour une cible composée, la section efficace d'arrêt totale est la somme des sections efficaces d'arrêt de chaque constituant d'après la formule :

$$\varepsilon A_m B_n = m \varepsilon_A + n \varepsilon_B$$

Les processus de perte d'énergie sont cependant soumis à des fluctuations statistiques; des particules énergétiques identiques ayant la même vitesse initiale n'ont pas exactement la même énergie après le passage à travers une épaisseur Δx d'un milieu homogène. L'épaisseur accessible et la résolution en profondeur, qui sont deux termes importants et étroitement reliés dans la rétrodiffusion, dérivent des processus des collisions inélastiques. L'épaisseur accessible (x_{acc}), est définie comme la profondeur maximale mesurable déterminée par la plus petite valeur de l'énergie enregistrée par le système de détection, typiquement 1 à 10 μm ; mais actuellement dépend de l'énergie d'incidence du projectile et de sa masse ainsi que des caractéristiques de la cible.

D'autre part, la résolution en épaisseur est définie par la plus petite largeur d'énergie détectable et elle peut être aussi améliorée en utilisant un faisceau rasant. On indique clairement qu'un faisceau normal est incapable de distinguer par exemple le signal du Pb implante dans l'or sur un substrat de Si, cette résolution est largement améliorée avec un angle d'incidence entre 70° et 85° .

II- Particle Induced X-ray Emission (PIXE)

On peut attribuer à Chadwick, les premières observations et identifications du rayonnement X caractéristique de divers éléments exposés au bombardement de particules alpha issues de sources radioactives. Ce n'est cependant qu'en 1970 que Johanson et ses collaborateurs ont montré l'intérêt de ces mesures avec la démonstration qu'une analyse multiélémentaire était possible pour des quantités aussi faibles que 10^{-2} g.

Dans son principe, la méthode est fondée sur la production de raies X caractéristiques de l'atome étudié, consécutive à l'excitation et à l'ionisation de ses couches profondes au cours de l'interaction avec un ion accéléré. La maîtrise des paramètres physiques gouvernant

ce phénomène pourra donner accès à l'analyse qualitative et surtout quantitative. En général, les atomes de $Z > 10$ peuvent être caractérisés avec de très bonnes précisions par PIXE sans grande difficulté instrumentale.

Le développement de ce type d'analyse est surtout associé à celui des détecteurs à semi-conducteur (silicium et germanium dopés ou non). Ce type de détecteur, malgré un rendement inférieur à ceux des détecteurs à scintillation, a un avantage énorme en terme de résolution en énergie qui peut être atteinte (< 140 keV pour une énergie de 5,9 keV). Une bonne résolution en énergie est très importante dans le cadre de l'analyse multiélémentaire pour pouvoir avoir une séparation spectrale assez nette (facile à déconvoluer) surtout dans le cas d'échantillons contenant plusieurs éléments avec des Z proches et qui donnent des spectres PIXE assez complexes.

La mise en œuvre de la technique est simple en présence d'un accélérateur permettant l'obtention de faisceaux de proton de quelques MeV. Il s'agit de bombarder un échantillon solide et de détecter les X émis par un détecteur approprié et traiter les spectres avec un logiciel spécialisé dans l'analyse qualitative et quantitative de la technique PIXE.

II-1 Interaction Ion - Atome lors de la production de rayons X

Lors du bombardement par des ions accélérés d'un échantillon à analyser, trois phénomènes doivent être pris en compte :

1. le ralentissement des particules incidentes dans la cible.
2. la production des rayons X en plus des émissions secondaires (électrons).
3. l'émission du fond continu dû au rayonnement de freinage de la particule incidente et des électrons éjectés.

II-1.1 Ralentissement des particules incidentes

Un ion accéléré dépose son énergie dans l'échantillon analysé. La relaxation de cette énergie déposée se fait par divers phénomènes secondaires à savoir l'émission de rayonnement X, d'électrons, de rayonnement gamma due à une excitation nucléaire, ou encore d'ions rétrodiffusés. La détection d'une ou de plusieurs émissions secondaires est à la base de toutes les techniques d'analyse par faisceaux d'ions.

II-1.2 Production des rayons X et section efficace d'émission

En pénétrant dans la cible, l'ion incident (énergie de quelques MeV) a la possibilité d'ioniser les couches profondes des atomes constituant la cible. Il y a deux types d'ionisation possibles :

- a) **Ionisation directe**: Dans ce cas l'ion incident transfère une partie de son énergie à un électron par choc direct. L'électron en question est éjecté du cortège avec une énergie cinétique bien déterminée.
- b) **Ionisation indirecte**: Ces sont des ionisations secondaires par des électrons déjà générés par le processus d'ionisation directe.

Les atomes ionisés seront donc l'objet d'une réorganisation électronique. Ceci engendre des transitions d'électrons des couches supérieures pour combler les vacances créées. Cette réorganisation sera effectuée soit par des transitions radiatives en émettant des photons X, soit par des transitions non radiatives en éjectant des électrons appelés électrons Auger. Le réarrangement des couches électroniques est soumis à des règles de sélection bien déterminées :

- a) $\Delta L = \pm 1$. L est le nombre quantique secondaire qui caractérise la sous couche électronique. L est entier et prend des valeurs entre 0 et n-1 ou n est le nombre quantique principal caractérisant la couche électronique.
- b) $\Delta J = \pm 1$ ou 0. J est un nombre quantique qui définit le moment cinétique total. J prend les valeurs suivantes : L+S, L+S-1, ..., nombre >0. S est le nombre du spin ($\pm 1/2$).

Une nomenclature spécifique est attribuée à ces transitions électroniques. Par convention la lettre qui représente la couche électronique vers laquelle l'électron transite sera désignée pour la transition. Par exemple les transitions vers la couche K sont désignées par K. Un indice grec est associé à chaque transition pour identifier la couche d'origine de l'électron en question. A titre d'exemple, la transition provenant de la couche L ou M vers la couche K est désignée par K_α ou K_β respectivement. Ajoutons que la transition d'une sous-couche est notée par un nombre (1,2,...). Ceci est présenté en figure A3-2.

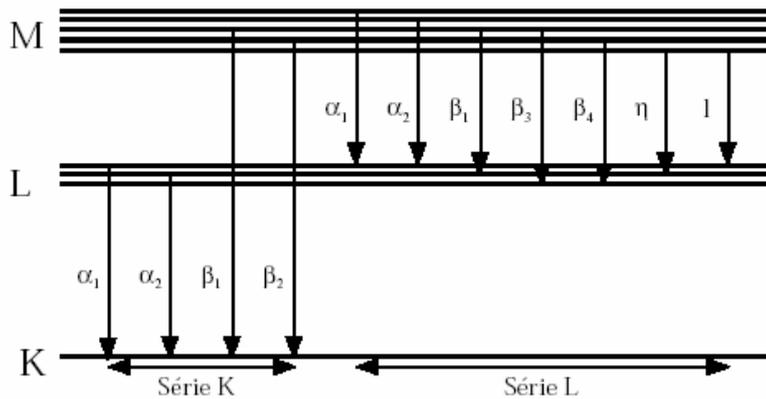


Figure A3-2 : Diagramme d'énergie de transition des rayons X.

II-1.3 Fond continu

Lorsqu'une particule chargée change de vitesse ou de direction, des radiations électromagnétiques appelées bremsstrahlung sont émises. Le fond continu dans un spectre PIXE est composé de : (a) d'un bremsstrahlung dû aux électrons secondaires (b) d'un bremsstrahlung dû aux ions projectiles et (c) d'un rayonnement gamma provenant des réactions nucléaires.

- a) Le bremsstrahlung dû aux électrons secondaires se situe dans la région des basses énergies dans un spectre PIXE. Ces radiations proviennent de la décélération des électrons de la cible bombardée avec des ions.
- b) Bremsstrahlung dû à la décélération des ions du projectile. La probabilité de ce phénomène diminue avec l'énergie de la particule incidente et avec l'augmentation du Z du projectile. Cet effet dépend fortement de la densité et de la nature du matériau bombardé.
- c) Rayonnement gamma : Les protons incidents dont l'énergie est entre 2 et 3 MeV peuvent induire des réactions nucléaires et une production des rayonnements gamma. L'intensité de ces photons gamma dépend de la présence de certains éléments tel que Na, Al et Fe.

Du point de vue analytique, la diminution du bremsstrahlung avec l'énergie est beaucoup plus importante que celle de la section efficace d'ionisation. Ceci rend intéressant la

diminution de l'énergie du faisceau pour la caractérisation des éléments légers ($Z \leq 20$) dans la région de la surface d'un échantillon solide.

II-2 Analyse qualitative

L'énergie des rayons X provenant de la désexcitation atomique est spécifique. En effet, d'après la théorie quantique, les électrons se trouvent sur des orbites bien quantifiées. Le passage des électrons d'un niveau énergétique à un autre engendre une émission de RX dont l'énergie est une signature spectrale de l'élément.

Dans un spectre typique de PIXE où l'abscisse représente l'énergie des RX détectés, l'identification des éléments de la cible est possible en se référant aux tables des énergies des RX. En pratique, une seule acquisition pourra engendrer la détection simultanée des éléments, du sodium jusqu'à l'uranium, ce qui fait de la technique PIXE une méthode d'analyse multiélémentaire.

II-3 Section efficace d'ionisation

La section efficace est définie comme la probabilité ou le nombre d'événements divisé par le nombre des particules incidentes et par unité de surface. La section efficace d'ionisation est proportionnelle à l'énergie de l'ion incident, inversement proportionnelle à son nombre de masse et au numéro atomique (Z) de l'élément cible. La section efficace d'ionisation d'une $i^{\text{ème}}$ couche d'un élément cible Z croît avec l'énergie du projectile, atteignant un maximum lorsque la vitesse du projectile correspond à celle de l'électron de cette $i^{\text{ème}}$ couche.

II-4 Analyse quantitative

Les intensités des rayons X caractéristiques sont proportionnelles aux concentrations des éléments correspondants. L'analyse quantitative est donc basée sur la relation reliant l'intensité d'un pic, dans le spectre PIXE, avec la concentration de l'élément dans l'échantillon analysé. La connaissance quasi absolue des différents paramètres physiques reliant la surface d'un pic à la concentration de l'élément fait du PIXE une technique de haute précision. Parmi ces paramètres physiques, les sections efficaces d'ionisation, les coefficients de fluorescence, la perte d'énergie ainsi que les coefficients d'absorption des rayons X. La technique PIXE est donc une technique d'analyse absolue où la détermination des

concentrations peut se faire sans recours aux standards sauf dans le cas de contrôle qualité des paramètres géométriques de détection (angle solide, efficacité de détection, efficacité de suppression d'électrons secondaires, angle d'incidence et angle de détection).

La connaissance de la matrice de l'échantillon à analyser ainsi que la charge totale d'ions frappant la cible pendant l'analyse est nécessaire dans le calcul de la concentration. Ce calcul assez élaboré, impliquant plusieurs paramètres, est effectué avec des programmes informatiques de simulation, spécifiquement conçus pour le traitement des spectres PIXE (Gupix est l'un de ces programmes utilisé fréquemment).

La perte d'énergie lors de la pénétration de l'ion incident dans la cible est prise en considération ainsi que la variation de la section efficace d'ionisation engendrée par cette variation d'énergie. D'autre part l'auto absorption X (cas des cibles épaisses) dans l'échantillon analysé est prise en considération en tenant compte de l'angle d'incidence et de celui de détection.

III- Particle Induced γ -ray Emission (PIGE)

Une particule chargée qui passe au voisinage d'un atome peut interagir en lui conférant une partie de son énergie cinétique. Cette énergie va se relaxer par des émissions secondaires assez diverses. Nous nous limitons, dans notre étude, à l'émission des photons gamma (γ) qui portent un intérêt particulier dans le cas de la technique PIGE (Particle Induced Gamma ray Emission) comme leurs énergies sont caractéristiques des éléments à étudier. La section efficace de ces émissions est significative dans le domaine d'énergies modérées (1-5 MeV) de l'accélérateur disponible au CLEA (Commission Libanaise d'Etude Atomique). Cela permet l'analyse multiélémentaire surtout de solides pour les éléments légers dont $Z < 20$ comme le bore.

III-1 Dépôt d'énergie

Un faisceau de protons ou d'ions plus lourds, lancé à grande vitesse dans la matière interagit majoritairement avec le cortège électronique, par leur champ électromagnétique, en y créant de nombreuses excitations atomiques et des ionisations. L'ion incident perd

progressivement son énergie (énergie initiale de l'ordre du MeV) lors de sa pénétration dans une cible “épaisse”, alors que dans une cible “mince” de quelque microns cette perte sera négligeable. Dans ce régime (interaction électronique) la perte d'énergie est donnée par:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ionisation}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{excitation}}$$

Avec dE/dx la perte d'énergie par unité d'épaisseur massique.

Lorsque la vitesse de l'ion diminue, l'interaction restera encore purement électronique pendant longtemps. Mais, à très faible vitesse, des interactions ion-noyau vont se produire (cascade de collision). C'est le régime nucléaire. Finalement la perte d'énergie totale, qui dépend de l'ion incident, de son énergie initiale et de la composition de la cible bombardée, est donnée par :

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

III-2 Principe

Il s'agit d'induire une réaction nucléaire par bombardement ionique (surtout des protons) et de détecter les photons émis par la désexcitation nucléaire du noyau à l'aide d'une spectroscopie gamma appropriée. Les énergies γ enregistrées sont la signature des éléments de la cible. De plus, l'intensité des pics γ permet une estimation de la concentration de l'élément dans l'échantillon.

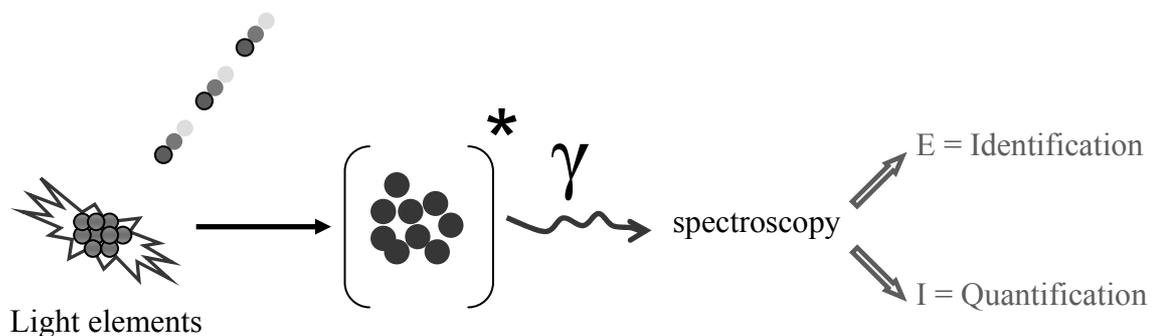


Figure A3-3 : Principe de la technique PIGE

III-3 Emission γ

Un ion léger pénétrant dans un écran matériel interagit essentiellement avec les électrons périphériques des atomes. Les interactions faisant appel aux forces nucléaires, pouvant conduire à des modifications de la structure du noyau (émission gamma), sont peu probables. Il faudrait que l'ion incident ait une énergie suffisante pour passer au travers du cortège électronique et du champ électrique vers le noyau. Dans la gamme d'énergies accessible avec l'accélérateur du LAEC (quelques MeV), de telles réactions ne se produisent qu'avec des noyaux cibles légers dont $Z < 20$. Les réactions nucléaires les plus probables, entre ces éléments et des protons incidents d'énergie de 1 à 5 MeV, sont : $(p, p'\gamma)$, $(p, \alpha\gamma)$, $(p, n\gamma)$ et (p, γ) . Ces réactions nucléaires sont notées par $A(x, y)B$, tels que A est le noyau réactif, x l'ion incident, y le type d'émission dans le produit de cette réaction et B représente le noyau produit. Dans ces conditions d'analyses, le produit de la réaction (B) pourra être :

- a) Le même noyau réactif mais excité. C'est le cas, par exemple, de la réaction $(p, p'\gamma)$ comme $^{10}\text{B}(p, p'\gamma)^{10}\text{B}$, $^{19}\text{F}(p, p'\gamma)^{19}\text{F}$, etc...
- b) Un autre noyau que celui du réactif et bien entendu excité. C'est le cas des réactions $(p, \alpha\gamma)$, $(p, n\gamma)$ et (p, γ) . Par exemple : $^7\text{Li}(p, n\gamma)^7\text{Be}$, $^{23}\text{Na}(p, \gamma)^{24}\text{Mg}$, etc..

Notons que les noyaux produits dans ces conditions ne sont pas réactifs. Ils sont stables mais excités avec des durées de vie très faible. Par conséquent, on a une émission γ prompt (c'est-à-dire tout le temps que dure l'irradiation).

III-4 Analyse qualitative

L'énergie des rayons γ provenant de la désexcitation atomique est spécifique. En effet les niveaux d'excitations d'un noyau, produits de la réaction nucléaire, sont caractéristiques de ce noyau. Par conséquent, la désexcitation nucléaire correspondante engendre une émission γ , de différentes énergies, dont leur présence est une signature spectrale de l'élément. Dans un spectre typique PIGE où l'abscisse représente l'énergie des rayons γ détectés, l'identification des éléments de la cible est possible en se référant aux tables des énergies des rayons γ et en tenant compte toujours des phénomènes d'interférence (2 noyaux différents ayant la même énergie de désexcitation nucléaire).

Du point de vue principe, une seule acquisition pourra engendrer la détection simultanée de plusieurs éléments allant du lithium jusqu'au soufre. Ce qui fait de cette technique une méthode d'analyse multiélémentaire.

III-5 Analyse quantitative

Les intensités des rayons γ caractéristiques sont proportionnelles aux concentrations des éléments correspondants. L'analyse quantitative est donc basée sur la relation reliant l'intensité d'un pic, dans le spectre PIGE, avec la concentration de l'élément dans l'échantillon analysé. Toute quantification absolue est assez lourde car elle nécessite la connaissance des paramètres suivants :

- L'angle solide (Ω) de détection : Il est défini par la relation $\Omega = S/d^2$ avec S la surface utile du détecteur et d la distance cible-détecteur. Son calcul demeure difficile pour des raisons géométriques.
- L'efficacité intrinsèque du détecteur : Elle est difficile à trouver avec précision à cause de la variation d'humidité ambiante et du vieillissement du détecteur.
- Efficacité de suppression d'électrons secondaires.
- La charge : Elle reflète le nombre d'ions arrivant à la cible pendant l'analyse. Elle doit être connue avec une très grande précision.
- La section efficace de réactions nucléaires et leur variation avec la matrice.
- Un facteur χ . Il dépend de l'énergie du rayon γ choisi.
- Le type de l'ion, son énergie incidente et la variation de cette énergie dans la cible.
- La composition en éléments majeurs de la cible analysée.

Ce calcul assez élaboré, impliquant plusieurs paramètres, nécessite d'être effectué avec des programmes informatiques de simulation, spécifiquement conçu pour le traitement des spectres PIGE. Malheureusement ce type de logiciel n'est toujours pas disponible sur le marché. Ainsi l'utilisation des standards s'avère indispensable pour palier les difficultés rencontrées. On peut distinguer deux types de standards : interne et externe. Le standard interne est préparé en ajoutant un ou plusieurs éléments avec des concentrations bien précises à l'échantillon à analyser. Cette préparation demande des précautions particulières au niveau de l'homogénéité et du mixage, ce qui rend l'analyse très critique et très longue. Dans notre cas, le standard externe a été choisi pour éviter les problèmes analytiques cités ci-dessus.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [Abd04] F. Abdou, C. Jacquier, G. Ferro, F. Cauwet, and Y. Monteil, *Mat. Sci. Forum* Vols 457-460, (2004), 245.
- [Abo01] P. Aboughe-Nze, Thèse Université Claude Bernard - Lyon1, (2001).
- [Ach92] A.G. Acheson, *Engl. Pat.* 17911, (1892).
- [All91] M. D. Allendorf, and J. K. Robert, *J. Electroch. Soc.*, 138(3), (1991), 841.
- [All93] M. D. Allendorf, *J. Electroch. Soc.*, 140(3), (1993), 747.
- [And97] A. N. Andreev, A. S. Tregubova, M. P. Scheglov, A. L. Syrkin, and V. E. Chelnokov, *Mater. Sci. and Eng. B*, 46, (1997), 141.
- [Anm86] S. An Mey, *Zeitschrift für Metallkunde* 77, (1986), 805.
- [Auv01] L. Auvray, Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1 (2001).
- [Bec02] L. Beck, F. Bassinot, M. Gehlen, Ph. Trouslard, S. Pellegrino and C. Levi, *Nucl. Inst. and Meth. In Phys., Res. B*, 190, (2002), 482.
- [Ber73] I. Berman, and R. C. Marshall, *International Conference on Silicon Carbide*, (1973), 1.
- [Ber72] I. Berman, C. E. Ryan, R. C. Marshall, and J. R. Littler, "The influence of annealing on thin films of Beta SiC" AFCRL-72-0737, 1972.
- [Bur96] A.A. Burk Jr., L.B. Rowland, *J. Crystal growth* 167 (1996) 586.
- [Ber24] J.J. Berzelius, *Ann. Phys., Lpz.*, 1, (1824), 169.
- [Bod94] S. Bodnar, and J.L. Regolini, *J. Vac. Sci. Technol. A*13 (1995) 2336.
- [Boo71] G. A. Bootsma, W. F. Knippenberg, and G. Verspui, *J. Cryst. Growth*, 11, (1971), 297.
- [Bou24] H. Bouasse, *Capillarité*, 1924, Delagrave, Paris.
- [Bur51] W. K Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, *Philos., Trans. R. Sot. London Ser. A* 243, 299 (1951).
- [Bur96] A. A. Burk, L. B. Rowland, A. K. Agarwal, S. Sriram, R. C. Glass, and C. D. Brandt, *Inst. Phys. Conf. Serv.*, (1996), Chap. 1, N°12, P. 201-204.
- [Bur99] A. A. Burk, M.J. O'Loughlin, R.R. Siergiej and al.
SiC and GaN wide bandgap semiconductor materials and devices *Solid-State Electronics* 43 (1999), 1459-1464.
- [Bur99a] A. A. Burk, M. J. O'Loughlin, and H. D. Nordby, *J. Crystal Growth*, 200, (1999), 458.

- [Cam71] R.B. Campbelle, H.C. Chang, Semiconductors and Semimetals, Vol. 7, Academic press, New York, (1971), p.625.
- [Cam00] J. Camassel, S. Contreras et Robert J.L. SiC materials : a semiconductor, family for the next century C.R. Acad. sci. Paris, t.1, série IV, (2000), 5-21.
- [Car01] M. Carvahlo, A.Karydas, C.Zarkadas, T. Paradellis, B. Nsouli, M.Kokkoris And A.cunha, Nuclear Instr and Meth, in phys. research B 179 (2001) 561.
- [Cas48] A. B. D. Cassie, Disc. Farad. Soc. 3, (1948), 11.
- [Cha85] M.W. Chase, JANAF Thermochemical Tables, 3rd Ed., édité par Lide D.R. (1985).
- [Cha00] D. Chatain, V. Ghetta, J. Bernardini, E. Rabkin, DIMAT 2000, Fifth international Conference on diffusion in Materials, Paris, July 17-21 (2000).
- [Cha00a] D. Chassende thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2000).
- [Cha01] T. Chassagne, Thèse Université Claude Bernard - Lyon1, (2001).
- [Cha02] D. Chaussende, G. Ferro, and Y. Monteil, J. Crystal Growth, 234, (2002), 63.
- [Cha04] D. Chaussende, P. Chaudouet, L. Auvray, M. Pons and R. Madar, Mater. Sci. Forum 457-460 (2004) 387.
- [Cha05] D. Chaussende, L. Latu-Romain, L. Auvray, M. Ucar, M. Pons, and R. Madar, Mater. Sci. Forum 483-485 (2005) 225.
- [Che01] P. Chena, R. Zhanga, Z.M. Zhaoa, D.J. Xia, B. Shena, Z.Z. Chena, Y.G. Zhoua, S.Y. Xiea, W.F. Lub, Y.D. Zheng, J. Crystal Growth, 225, (2001), 150.
- [Chi94] F. R. Chien, S. R. Nutt, and W. S. Yoo, T. Kimoto, and H. Matsunami, J. Crystal Growth, 173, (1994), 175.
- [Chi95] F. R. Chien, S. R. Nutt, and W. S. Yoo, J. Appl. Phys., 77(7), (1995), 3138.
- [Cho69] P. Rai. Choudhury and N. P. Formigpni, J. Electrochem. Soc. 116, (1969), 1440.
- [Cho00] H. J. Choi , J. G. Lee, Ceramics International, 26, (2000), 7.
- [Chu65] T.L. Chu, R.B. Campbell, J. Electrochem. Sot. 112 (1965) 955.
- [Chu78] W. Chu, J. Mayer and M. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic press New York 1978.
- [Cim99] V. Cimalla, Th. Stauden, G. Eichhorn and J. Pezold, Mater. Sci. Eng. B 61-62, (1999), 553.
- [Cos86] J. A. Costello, and R. E. Tressler, J. Am. Ceram. Soc., 69(9), (1986), 674.
- [Cow85] A.H. Cowles and E.H. Cowles, U.S. Pat. 319945, (1885).

- [Crö02] A. Cröll, N. Salk, F. R. Szofran, S. D. Cobb and M. P. Volz, *J. Crys. Growth*, 242, (2002), 45.
- [Dav93] R.F. Davis, *Physica B*185, (1993), 1.
- [Dec83] G. Deconinck and B. L. Ostaeyon, *Nucl. Inst and Meth. In phys. Res.B* 218, (1983), 165.
- [Dez95] C. Dezaudier, N. Becourt, G. Amaud, S. Contreras, J.L. Ponthenier, J. Camassel, J.L. Robert, J. Pascual, C. Jaussaud, *Sensors and Actuators*, A46, 1-3 (1995), 71.
- [Dez00] O. Dezellus Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (2000).
- [Dia02] M. Diani, L. Simon, L. Kubler, D. Aubel, I. Matko, B. Chenevier, R. Madar, and M. Audier, *J. Crystal Growth*, 235, (2002), 95.
- [Din91] A.T. Dinsdale, *Calphad* 15 (4), (1991), 317.
- [Dmi92] V. A. Dmitriev, L. B. Elfimov, N. D. Il'inskaya, and 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).
- [Dmi93] V. A. Dmitriev, and A. Cherenkov *J. Crys. Growth*, 128, (1993), 343.
- [Dou95] S. E. Dougherty, T. G. Nieh, J. Wadsworth, Y. Akimune, *Journal of Materials Research*, 10(1), (1995), 113.
- [Dre93] B. Drevet, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, *Acta metall mater*, 41, N°11, (1993), 3119.
- [Dut95] P. S. Ditta, K. S. R. Koteswara-Rao, H. L. Bhat, K. Gopalakrishna-Naik, and V. Kumar, *J. Cryst. Growth*, 152, (1995), 14.
- [Ell02] A. Ellison, J. Zhang, A. Henry, and E. Janzén, *J. Crystal Growth*, 236, (2002), 225.
- [Eng00] H. Enguang, W. Zhuo, C. Shoutian, *Jingangshi Yu Moliao Moju Gongcheng*, (6), (2000), 38.
- [Epe01] B. M. Epelbaum, and D. Hoffman, *J. Crystal Growth*, 255, (2001), 1.
- [Fer95] A. C. Ferro, B. Derby *Acta metal. Mater.* 43, N° 8, (1995), 3061.
- [Fer97] G. Ferro, Thèse, Université Claude Bernard – Lyon1, (1997).
- [Fer98] L. Rodriguez_Fernandez, W. N. Lenard, G. R. Massoumi, H. Xia, L. J. Huang, Y. Huang, and S. Chang, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res B.* 136-138, (1998), 1191.

- [Fre87] J. A. Freitas, S. G. Bishop, J. A. Edmond, J. Ryu, and R. F. Davis, J. Appl. Phys. 61(5), (1987), 2011.
- [Fil04] O. Filip, B. Epelbaum, M. Bickermann, and A. Winnacker, J. Crystal Growth, 271, (2004), 142.
- [Fin96] E. Finkman, J. Boulmer, P. Boucaud, C. Guedj, D. Bouchier, K. Nugent, and S. Praver, Appl. Surf. Sci., 106, (1996), 171.
- [Fin97] E. Finkman, H. Rücker, F. Meyer, S. Praver, D. Bouchier, J. Boulmer, S. Bodnar, and J. L. Regolini, Thin Solid Films, 294, (1997), 118.
- [Fol74] F. Folkman, C. Gaarde, T. Huus, and K. Kemps, Nucl. Inst and Meth. In phys. Res.B 116, (1974), 467.
- [For02] U. Forsberg, Ö. Danielsson, A. Henry, M. K. Linnarsson, E. Janzén Mat. Sc. Forum, 389-393, (2002), 203
- [Fuj02] K. Fujihira, T. Kimoto, and H. Matsunami, Appl. Phys. Lett., 80(9), (2002), 1586.
- [Fuk03] K. Fukuda, J. Senzaki, K. Kojima, T. Suzuki, Mater. Sci. Forum 433-436 (2003) .567.
- [Fur03] T. Furusho, M. Sasaki, S. Oshima, S. Nishino, J. Crystal Growth, 249, (2003), 216.
- [Gab87] A. Gabriel, P. Gustafson, L. Ansara, Calphad, 11 (2), (1987), 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), 131.
- [Gen05] P. G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, Gouttes, bulles, perles et ondes, 2005, Belin, Paris.
- [Gri75] V. N. Gribkov, A. A. Mukaseev, and E. L. Umantsev, Sov. Phys. Crystallogr., 21, (1975), 619.
- [Hag43] G. Hagg, Arkiv. Fur Kemi. Mineralogi och Geologi 16B, (1943), 1.
- [Hal96] C. Hallin, A. S. Bakin, F. Owman, P. Martensson, O. Kordina, and E. Janzen, Silicon Carbide and Related Materials, 1995 vo. 142, Eds S. Nakashima, H. Matsunami, S. Yoshida, and H. Harima, Inst. Phys. Publ., Bristol (UK) 1996, P.613.
- [Hal97] C. Hallin, F. Owman, P. Martensson, A. Ellison, A.O. Konstantinov, O. Kordina, and E. Janzen, J. Cryst. Growth, 181, (1997), 241.

- [Hal98] C. Hallin, I. G. Ivanov, T. Eglisson, A. Henry, O. Kordina, and E. Jansén, *J. Cryst. Growth*, 183, (1998), 163.
- [Hal04] C. Hallin, Q. Wahab, I. Ivanov, P. Bergman, and E. Jansén, *Mat. Sci. Forum* 457-460 (2004) 193.
- [Har69] J.M. Harris, H.C. Gatos, A.F. Witt, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 380.
- [Har75] R. C. A. Harris, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(1-2), (1975), 7.
- [Har95] H. Harima, S. Nakashima, and T. Uemura, *J. Appl. Phys.*, 78(3), (1995), 1996.
- [Har00] H. Harima, T. Hosoda, and S. Nakashima, *Mat. Sci. Forum*, 338-342, (2000), 607.
- [Hei 91] V. Heine, C. Cheng, and R. J. Needs, *J. Am. Ceram. Soc.* 74, (1991), 2630.
- [Hes65] G. G. Hess, F. W. Lampe, and L. H. Sommer, *J. Am. Soc.*, 87(23), (1965), 5327.
- [Hof99] H. Hofmann, and M. H. Müller, *Mater. Sci. Eng., B*, 61-62, (1999), 29.
- [Hua04] X. R. Huang, M. Dudley, W. Cho, R. S. Okojie, and P. G. Neudeck, *Mat. Sci. Forum* 457-460 (2004) 157.
- [Ish00] Y. Ishida, T. Takahashi, H. Okumura, T. Sekigawa, *Mater. Sci. Forum*, 338-342, (2000), 253.
- [Jac02] C. Jacquier, D. Chaussande, G. Ferro, J. C. Viala, F. Cauwet, and Y. Monteil, *Journal of Materials Science* 37, (2002), 1.
- [Jac03] C. Jacquier thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2003).
- [Jag 49] H. V. Jagodzinski, *Acta Cryst.* 2, (1949), 208.
- [Jai94] S. C. Jain, *Advances in Electronics and Electron Physics*, Supplement 24, edited by P. W. Hawkes Academic, San Diego, CA, 1994.
- [Jen66] V. J. Jennings, A. Sommer, and H. C. Chang, *J. Electrochemical Society*, 113(7), (1966), 728.
- [Joh88] S. A. E. Johansson and J. L. Campbell Eds, *PIXE A. Novel. Technique par Elemental Analysis* (1988), John Wiley and Sons. Eds-New York.
- [Kal85] E. Kaldis, LPE-growth surfaces and growth mechanism, E. Bausser in *Crystal growth of electronic materials*, Ch 4, North Holland, Amsterdam (1985).
- [Kar93] S. Karman, C. Haberstroh, F. Engelbrecht, W. Suttrop, A. Schöner, M. Schadt, R. Heibig, G. Pensel, R. A. Stein, and S. Leibenzeder, *Physica B*, 185, (1993), 75.

- [Kar95] S. Karman, C. Haberstroch, F. Engelbrecht, W. Suttrop, A. Schöner, M. Schadt, R. Heibig, G. Pensl, R. A. Stein, and S. Leibmzeder. *Mat. Sci. Eng. B*, 29, (1995), 134.
- [Kar97] S. Y. Karpov, Y. N. Markarov, S. Ramm, *Phys. Stat. Sol(b)* 202, (1997), 201.
- [Kar 98] S. Karlsson, N. Nordel, *Mater. Sci. Forum*, 264 – 268, (1998), 363.
- [Kar99] S. Karlsson, N. Nordell, F. Spadafora, and M. Linnarsson, *Mat. Sc. Engin B*, 61-62, (1999), 143.
- [Ken 53] J.T.Kendall, *J. Chem. Phys.* 21, (1953), 187.
- [Kif69] A.R. Kieffer, P. Ettmayer. E. Gugel, A. Schmidt, *Mat. Res. Bul.*4, (1969), 153.
- [Kim93] T. Kimoto, H. Nishino, W. S. Yoo, and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* 73(2), (1993), 726.
- [Kim93a] T. Kimoto and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.*, 75(2), (1993), 850.
- [Kim94] T. Kimoto and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* 76(11), (1994), 7322.
- [Kim95] T. Kimoto, A. Itoh, and H. Matsunami, *Appl. Phys. Lett*, 66(26), (1995), 3645.
- [Kim97] T. Kimoto, A. Ttoh, and H. Matsunami, *Phys. Stat. sol. (b)* 202, (1997), 247.
- [Kim01] T. Kimoto, S. Tamura, Y. Chen, K. Fujihira, and H. Matsunami, *Japanese J. Appl. Phys.* 40, (2001), L.374.
- [Kim02] T. Kimoto, S. Nakazawa, K. Fijihira, T. Hirao, S. Nakamura, Y. Chen, K. Hashimoto, and H. Matsunami, *Mater. Sci. Forum* 389-393, (2003), 165.
- [Kim04] B. G. Kim, S. L. Dong, S. D. Park, H. W. Lee, *Han'guk Chaelyo Hakhoechi* , 14(7), (2004), 489.
- [Kin63] W. F. Kinppenberg, *Philips Res. Reports*, 18, (1963), 161-274.
- [Kis83] A.Z.Kiss, E.Koltay, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 89A (1983) 123-141.
- [Kob97] N. Kobayashi , D.H. Zhu , H. Katsumata, H. Kakemoto, M. Hasegawa, N. Hayashi , H. Shibata, Y. Makita, S. Uekusa, and T. Tsukamoto, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* I21 (1997) 199-202.
- [Kol05] A. Koltsov, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), (2005).
- [Kon86] H. S. Kong, J. T. Glass and R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* 49(17), (1986), 1074.
- [Kon87] H. S. Kong, B. L. Jiang, J. T. Glass, and G. A. Rozgonyi, *J. Appl. Phys.* 63(8), (1988), 2645.
- [Kon88] H. S. Kong, J. T. Glass and R. F. Davis, *J. Appl. Phys.* 64, (1988), 2672.

- [Kon89] H. S. Kong, J. T. Glass, and R. F. Davis, *J. Mater. Res.*, 4, (1989), 204.
- [Kon96] A.O. Konstantinov, C. Hallin, O. Kordina, E. Janzen, *IOP Conf. Ser.* 142, IOP, Bristol, 1996, p. 249.
- [Kon96a] A.O. Konstantinov, C. Hallin, O. Kordina, E. Janzen, *J. Appl. Phys.* 73, (1996), 5704.
- [Kog 91] K. Koga, T. Yamaguchi *Prog. Crystal Growth Charact.* 23, (1991), p 127
- [Kor97] O. Kordina, C. Hallin, A. Henry, J. P. Bergman, I. Ivanov, A. Ellison, N. T. Son, and E. Jansén, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2002, (1997), 321.
- [Kor98] O. Kordina, K. Irvine, J. Sumakeris, H. S. Kong, M. J. Plaisley, and H. J. Carter, *Mater. Sci. Forum*, 264-268, (1998), 107.
- [Kri05] M. Krieger, G. Pensl, M. Bakowski, A. Schöner, H. Nagasawa, M. Abe, *Mater. Sci. Forum*, vols 483-485, (2005), 441.
- [Kro99] G. Kroetz, H. Moller, M. Eickhoff, S. Zappe, R. Ziermann, E. Obermeier and J. Stoemenos, *Mater. Sci. Eng. B*, 61-62, (1999), 516.
- [Kur87a] N. Kuroda, K. Shibahara, W. S. Yoo, S. Nishino, and H. Matsunami, 34th Spring Meeting of the Japon Society of Applied Physics and Related Societies, (1987), 135.
- [Kur87b] N. Kuroda, K. Shibahara, W. S. Yoo, S. Nishino, and H. Matsunami, 19th conf. Solid State devices and Materials, Tokyo (1987), 227.
- [Lan98] K. Landry, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, *Mat. Sc. Engin.* A254, (1998), 99.
- [Lan98a] B. E. Landini, and G. R. Brandes, *Mater. Sci. Forum*, 338-342, (2000), 185.
- [Lan00] B. E. Landini, *Journal of Electronic Materials*, 29(3), (2000), 384.
- [Lan00a] B. E. Landini, and G. R. Brandes, *Mat. Sci. Forum* 338-342 (2000) 185.
- [Lar97] D. J. Larkin, *Phys. Stat. Sol b*, 202, (1997), 305.
- [Lat06] L. Latu-Romain, D. Chaussende, C. Balloud, J. Camassel, L. Rapenne, E. Pernot, M. Pons, and R. Madar, (ICSCRM 2006).
- [Lat06b] L. Latu-Romain thèse de doctorat, INP Grenoble (2006).
- [Lau87] V. Laurent, D. Chatain, N. Eustathopoulos, *J. Mater. Sc.* 22, (1987), 244.
- [Lea70] A. J. Learn, and K. E. Haq, *Appl. Phys. Lett.*, 17(11), (1970), 26.
- [Lee73] S. A. Lee, C. F. Cardy, and K. G. Sampson, US Patent 3709981 (1973).
- [Lee00] S. Y. Lee, K. W. Lee, and Y. Kim, *Mat. Sci. Forum*, 338-342, (2000), 177.
- [Li91] J. G. Li, H. Hausner, *J. Mater. Sc. Lett.* 10, (1991), 1275.
- [Li92] J. G. Li, and H. Hausner, *Mater. Lett.* 14, (1992), 329.

- [Li95] J. P. Li, and A. J. Steckl, *J. Electrochem. Soc.* 142(2), (1995), 634.
- [Lin03] 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.
- [Liu97] C. W. Liu, and J. C. Strum, *J. Appl. Phys.*, 82(9), (1997), 4558.
- [Mam96] M. Mamor, F. Meyer, D. Bouchier, G. Vialaret, E. Finkman, S. Bodnar, J. L. Regolini, *Appl. Surf. Sci.* 102, (1996), 134.
- [Mat90] Y. Matsunami, T. Nakata, T. Uetani, T. Yamaguchi, and T. Niina, *Jap. J. Appl. Phys.* 29(2), (1990), 343.
- [Mat93] H. Matsunami, *Physica B*, 185, (1993), 65.
- [Mat97] H. Matsunami and T. Kimoto, *Mat Sci and Eng R*, 20(3), (1997) 125.
- [Mit81] I. V. Mitchell, K. M. Barfoot, *Nuclear Sciences Applications*, 1, (1981), 99.
- [Moi05] H. Moissan, and C.R. *Acad. Sci. Paris*, 140, (1905), 405.
- [Mue76] W. V. Meunch and I. Phaffeneder, *Thin solid Films* 31, (1976), 39.
- [Nag02] H. Nagasawa, T. Kawahara and K. Yagi, *Mater. Sci. Forum* 389-393, (2002), 319.
- [Nag03] H. Nagasawa, K. Yagi, T. Kawahara and N. Hatta, *Mater. Sci. Forum* 433-436, (2003) p.3.
- [Nag06] H. Nagasawa, K. Yagi, T. Kawahara, N. Hatta, and M. Abe, *Microelectronic Engineering* 83 (2006) 185–188
- [Nak86] S. Nakashima, H. Katahama, Y. Nakakura, and A. Mitsuishi, *Phys. Rev B*, 33, (1986), 5721.
- [Nak97] S. Nakashima, H. Harima, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 162, (1997), 39.
- [Nak03] S. Nakamura, T. Kimoto, and H. Matsunami, *J. Crystal Growth*, 256, (2003), 341.
- [Neu02] P. G. Neudeck, J. A. Powell, A. J. Trunek, X. R. Huang, and M. Duldley, *Mat. Sci. Forum*, 386-393, (2002), 311.
- [Neu03] P. G. Neudeck and J. A. Powell, in W. J. Choyke, H. Matsunami and G. Pensel (Eds.), *Recent Major advances in SiC*. Springer-Verlag: Heidelberg, Germany (2003) 179.
- [Ney00] E. Neyret, *Thèse, Univeristé Montpellier II* (2000).
- [Nik92] P. Nikolopoulos, S. Agathopoulos, G. N. Angelopoulos, A. Naoumidis, and H. Grübmeier, *J. Mater. Sc.*, 27, (1992), 139.
- [Nis78] S. Nishino, H. Matsunami, and T. Tanaka, *J. Cryst. Growth*, 45, (1978), 144.
- [Nis83] S. Nishino, J. A. Powell and H. a. Will, *Appl. Phys. Lett.* 45, (1983), 460.

- [Nis98] S. Nishino, T. Miyanagi, and Y. Nishio, *Mat. Sci. Forum*, 264-268, (1998), 139.
- [Nis97] K. Nishino, T. Kimoto, and H. Matsunami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, (1997), 5202.
- [Nog88] K. Nogi, K. Ogino *Trans. Jap. Inst. Metals*, 29, N°9, (1988) 742.
- [Now54] N. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 85, (1954), 225.
- [Nso97] B. Nsouli, P. Dole, H. Allali, O. Débré and J. P. Thomas, *Int. J. Mass Spect. and Ion Process*, 164, (1997), L7-L15.
- [Nso02a] B. Nsouli, M. Roumié, K. Zahraman, J.P. Thomas, M. Jaksié, Z. Pastuovic, P. Dole, M. Nasreddine, *Nucl. Inst. and Meth. In Phys., Res. B*, 198, (2002), 201.
- [Nso02b] B. Nsouli, M. Roumié, K. Zahraman, J.P. Thomas, M. Nasreddine, *Nucl. Inst. and Meth. In Phys., Res. B*, 192, (2002), 311.
- [Ode87] L. L. Oden, and R. A. McCune, *Metallurgical Transactions A*, 18A, (1987), 2007.
- [Ode93] L. L. Oden, and N. A. Gokcen, *Metallurgical Transactions B*, 24B, (1993), 53.
- [Oki03] M. Okinaka, Y. Hamana, T. Tokuda, J. Ohta, M. Nunoshita, *J. Crystal Growth*, 249, (2003), 78.
- [Ost94] H.J. Osten, E. Bugiel, and P. Zaumseil, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 3440.
- [Owm96] F. Owman, C. Hallin, P. Martensson, E. Janzén, *J. Crystal growth* 167 (1996) 391.
- [Par02] I. I. Parfenova, S. A. Reshanov, and V. P. Rastegaev, *Inorganic Materials*, Vol. 38, No. 5, 2002, 476–481.
- [Péc99] B. Pécz, R. Yakimova, M. Syväjärvi, C. Lockowandt, H. Radamson, G. Radnoczi, and E. Janzén, *Thin solid films*, 357, (1999), 137.
- [Pet84] J. J. Petrovic, and R. B. Roof, *Fracture toughness of a β -SiC whisker*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(10), (1985), C219.
- [Pol04] E. Polychroniadis, M. Syväjärvi, R. Yakimova, J. Stoemenos, *J. Crystal Growth*, 263 (2004) 68–75
- [Pos84] V. S. Postnikov, S. A. Ammer, K. S. Kutatov, V. N. Petrov, A. F. Tatarenkov, and A. A. Shchetinin, *Growth of Crystal*, 12, (ed. A. A. Chernov) consultants bureau, New York, (1984), 51.
- [Pow73] J. A. Powell and H. A. Will, *J. Appl. Phys.* 44, (1973), 177.

- [Pow90] J. A. Powell, D. J. Larkin, L. G. Matus, W. J. Choyke, J. L. Bradshaw, L. Henderson, M. Yoganathan, J. W. Yang, and P. Pirouz, , Appl. Phys. Lett. 56(14), (1991), 1353.
- [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) 333.
- [Pow92] J.A. Powell, D. J. Larkin, J.B. Petit, J.H. Edgar, in C. Y. Yang, M. M. Rahman, G. L. Harris (Eds), Amorphous and crystalline silicon carbide IV, Springer proceeding in Physics, Vol. 71Springer, Berlin, Heidelberg, 1992, 23.
- [Pow97] J. A. Powell, and D. J. Larkin, Phys. Stat. Sol. (b) 202, (1997), 529.
- [Pow99] J. A. Powell, D. J. Larkin, P. G. Neudeck, and L. G. Matus: US. Patent No. 5.915.194, (1999).
- [Pow00] J. A. Powell, P. G. Neudeck, A. J. Trunek, G. M. Beheim, L. G. Matus, R. W. Hoffman, and L. L. Keys, App. Phys. Lett., 77(10), (2000), 1449.
- [Rad99] C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, Acta Mater, 47 N° 2, (1999), 461.
- [Rad00] C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, Mat. Sc. Engin. A 276, (2000), 195.
- [Rad03] J. K. Radhakrishnan, S. Sitharaman, and S. C. Gupta, Science, 207, (2003), 33.
- [Raf99] C. Raffi, E. Blanquet, M. Pons, C. Bernard, C. F. Melius, and M. D. Allendorf, Journal de Physique IV, (1999), 8-205-212.
- [Ram47] L. S. Ramsdell, Amer. Miner. 32, (1947), 64.
- [Ram97] V. Ramachandran, M. F. Brady, A. R. Smith, R.M. Feenstra, and D.W. Greve, J. of Electronic Materials, 27(4), (1997), 308.
- [Rat03] S. Rath, M. L. Hsieh, P. Etchegoin and R. A. Stradling, Semicond. Sci. Technol., 18, (2003), 566.
- [Ren98] S. Rendakova, V. Ivantsov, V. Dmitriev, Mat. Sci. Forum Vols 264-268, (1998), 163.
- [Rou07] H.J. Round, Electrical World, 19, (1907), 309.
- [Rup97] R. Rupp, Y. N. Makarov, H. Behner, and A. Wiendenfofer, Phys. Stat. Sol. (b), 202, (1997), 281.
- [Sar03] C. Sartel, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon1, (2003).
- [San05] J. L. Santaller, J. Eid, J. Camassel, E. Polychronadis, C. Balloud, F. Soares, and A. Mantzari, (ICSCRM 2006).

- [Sar00] W. L. Sarney, L. Salamanca-Riba, P. Zhou, C. Taylor, M. G. Spencer, R. D. Vispute, and K. A. Jones, *Mater. Sci. Forum* 338-342, (2000), 277.
- [Sar02] W. L. Sarney, M. C. Wood, L. Salamanca-Riba, P. Zhou, and M. G. Spencer, *Appl. Phys. Lett.* 91(2), (2002), 668.
- [Sav99] A.Savidou, X. Aslanoglou, T. Paradellis and M.Pilakouta, *Nuclear Instr and Meth in Phys in phys. research B* 152 (1999) 12.
- [Sca59] R.I. Scace and G.A. Slack, *J. chem. Phys.* 30(6) (1959), 1551.
- [Sch00] A. J. Schwartz, M. Kumar and B. L. Adams, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000).
- [Sch02] A. Schöner, A. Konstantinov, S. Karlsson, and R. Berge, *Mat. Sc. Forum*, 389-393, (2002), 187
- [Sch05] A. Schöner, M. Bakowski, P. Ericsson, H. Strömberg, H. Nagasawa, and M. Abe, *Mater. Sci. Forum*, 483-485, (2005), 801.
- [Seo98] W. S. Seo, K. Koumoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, (1998), 1255.
- [Seo98] Y. H. Seo, C. K. Kim, W. H. Shim, S. K. Nahm, E. K. Suh, and H. J. Lee, *Journal of Electrochemical Society*, 145(1), (1998), 292.
- [Shu48] R. Shuttleworth and G. L. J. Bailey, *Disc. Farad. Soc.* 3, (1948), 16.
- [Shu98] M.S. Shur, *SiC materials and devices*, Academic Press. San diego, London, Boston new York Sydney, Tokyo, Toronto: Willardon and weber, (1998), 161-193.
- [Sil00] J. F. Silvain, D. Coupard, Y. LE Petitcorps, M. Lahaye, M. Onillon, X. Goni, *J. Mater. Chem*, 10 (2000), 2213.
- [Sou05] S. Soubatch, S.E. Sadow, S.P. Rao, W.Y. Lee, M. konuma, U. Starke, *Mat. Sci. Forum* 483-485 (2005) p.761.
- [Sou06] M. Soueidan, G. Ferro, B. Nsouli, F. Cauwet, L. Mollet, C. Jacquier, G. Younes, and Y. Monteil, *J. Crystal Growth*, 293 (2006) 433.
- [Spr04] D. J. Spry, A. J. Trunek, and P. G. Neudeck, *Mat. Sci. Forum*, 457-460, (2004), 1061.
- [Suz76] A. Suzuki, M. Ikeda, N. Nagao, H. Matsunami, T. Tanaka *J. Appl. Phys.* 47(10), (1976), 4546.
- [Syr02] A. Syrkin, V. Dmitriev, O. Kovalenkov, D. Bauman, J. Crofton, *Mat. Sci. Forum*, Vols 389-393, (2002), 291.
- [Syv97] M. Syväjärvi, R. Yakimova, I. G. Ivanov, E. Janzén *Mat. Sc. Eng B*46, (1997), 329.

- [Syv99] M. Syväjärvi, R. Yakimova, H. H. Radamson, N. T. Son, Q. Wahab, I. G. Ivanov, E. Janzén. *J. Cryst. Growth*, 197, (1999), 147
- [Syv99a] M. Syväjärvi, R. Yakimova, and E. Janzén, *J. Electrochemical Soc.* 146, (1999), 1565.
- [Syv01] M. Syväjärvi, R. Yakimova, H. Jacobsson, and E. Janzén, *Mater. Sci. Forum*, 353-356, (2001), 143.
- [Syv02] M. Syväjärvi, R. Yakimova, and E. Janzén, *J. Crystal Growth*, 236, (2002), 297.
- [Tai81] Y.M. Tairov, V.F. Tsvetkov, *J. Crystal Growth* 52 (1981) 146.
- [Tai83] Y. M. Tairov and V. F. Tsetkov, *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 7(1-4), (1983), 111.
- [Tan02] A. Tanaka, N. Shiozaki, and H. Katsuno, *J. Crystal Growth*, 237-239, (2002), 1202.
- [Tan04] A. Tanaka, T. Ataka, E. Ohkura, and H. Katsuno, *J. Crystal Growth*, 235, (2004), 413.
- [Tie90] T. N. Tiegs, L. F. Allard, P. F. Becher, and M. K. Ferber, (1990), Identification and development of optimum silicon carbide whiskers for silicon nitride, in proceedings of the Twenty-Seventh Automotive Technology Development Contractors Coordination Meeting P-230, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, pp. 167.
- [Tom00] A. P. Tomsia, DIMAT 2000, Fifth international Conference on diffusion in Materials, Paris, July 17-21 (2000).
- [Tso97] A. Tsoga, S. Ladas and P. Nikolopoulos, *Acta, Mater*, 45, N° 9, (1997), 3515.
- [Tsu02] H. Tsuchida, T. Kamata, T. Jikimoto, and K. Izumi, *Electrical Engineering in Japan*, 138(4), (2002), 149.
- [Tyc94] S. Tyc, *J. Phys. I*, 4 (1994) 617-622.
- [Ued90] Y. Ueda, T. Nakata, K. Koga, Y. Matsushita, Y. Fujikawa, T. Uetani, T. Yamaguchi, and T. Niina, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 162, (1990), 427.
- [Vir03] C. Virojanadara and L. I. Johansson, *Surface Science*, 530 (1-2), (2003), 17-25.
- [Vod77] Y. A. Vadakov, N. Zhumaev, B. P. Zverev, G. A. Lomakina, E. N. Mokhov, V. G. Oding, V. V. Semenov, and Y. F. Simakhin, *Fiz. Tekn. Poluprov.* 11, (1977), 373.

- [Vod92] Vodakov, Yu.A., Mokhov, E.N., Ramm, M.G., and Roenkov, A.D., Doping Peculiarities of SiC Epitaxial Layers Grown by Sublimation Sandwich-Method, Springer Proc. Phys., 1992, vol. 56, pp. 329–334.
- [Wag65] R. S. Wagner, and W. C. Ellis, Trans. Met. Soc. AIME, 233, (1965), 1053.
- [Wag66] R. S. Wagner, and C. J. Daherty, J. Electrochem. Soc., 133, (1966), 1300.
- [Wag01] G. Wagner, and K. Irmscher, Mater. Sci. Forum, 353-356, (2001), 95.
- [Wen36] R. N. Wenzel, Industrial and Engineering Chemistry 28 (8), (1936), 988.
- [Wes74] B. Wessls, H. C. Gatos, and A. F. Witt, in Silicon Carbide-1973, edited by R. C. Marshall, J. W. Faust, Jr., and C. E. Ryan (University of south Carolina, Columbia, 1974), 25.
- [Wei04] P. Weih, V. cimilla, Th. Stauden, R. Kosiba, L. Spie, H. Romanus, M. Cubicsh, W. Bock, Th. Freitag, P. Fricke, O. Ambacher and J. Pezoldt, Mater. Sci. Forum, 475-460, (2004), 293.
- [Wei05] P. Weih, Th. Stauden, G. Ecke, S. Shokhovets, Ch. Zgheib, M. Voelskow, W. Skorpa, O. Ambacher and J. Pezoldt, Phys. Stat. Solid (a), N° (4), (2005), 545.
- [Wha75] T. J. Whalen, A. T. Anderson, J. Am. Ceram. Soc. 58, (1975), 396.
- [Win04] A. Winkelmann, B. Schröter, W. Richter, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S1555.
- [Wri65] M. A. Wright, J. Electrochemical Soc, 112, (1965), 1114.
- [Xie00] Z. Y. Xie, C. H. Wei, L. Y. Li, Q. M. Yu, and J. H. Edgar, J. of Crystal Growth, 217 (2000), 115.
- [Xie01] Z.Y. Xie, J.H. Edgar, B.K. Burkland, J.T. George and J. Chaudhuri, J. Crystal Growth 224 (2001) 235.
- [Xue94] J. Xue, H. A. Oeye, Light Metals, Warrendale, (1994), 211.
- [Yak75] R. Yakimova, A. Kalnin Phys. Stat. Sol. A32, (1975), p 297
- [Yak95] R. Yakimova, M. Tuominen, A. S. Bakin, J. O. Fornell, A. Vehanen, E. Janzén Inst. Phys. Conf. Ser. N° 142, Chap 1, Silicon Carbide and Related Materials 1995.
- [Yam98] T. Yamamoto, T. Kimoto, and H. Matsunami, Mat. Sc. Forum, V 264-268, (1998), 111.
- [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), 8.
- [Zha45] G. R. Zhadanov, Comptes Rendes Acad. Sci. URSS 48, (1945), 39.

- [Zha01] J. Zhang, A. Ellison, A.Z. Henry, M. K. Linnarsson, and E. Jansén, *J. Crystal Growth*, 226, (2001), 267.
- [Zha02] J. Zhang, O. Kordina, A. Ellison, and E. Janzen, *Mat. Sci. Forum* 389-393 (2002) 239.

Titre en Français :

Croissance hétéroépitaxiale du SiC-3C sur substrats SiC hexagonaux; Analyses par faisceaux d'ions accélérés des impuretés incorporées.

Résumé en français :

L'utilisation de germes Si pour l'épitaxie du SiC-3C génère de nombreux défauts dans les couches en raison du désaccord de maille et de la dilatation thermique. Le SiC-3C peut aussi être déposé sur substrats SiC- α (0001) en s'affranchissant des problèmes rencontrés sur substrat Si. La difficulté de contrôler la germination initiale génère cependant des macles qui sont difficiles à éviter ou éliminer ensuite.

L'utilisation de l'épitaxie en phase vapeur comme technique de croissance n'a pas permis de s'affranchir de ces macles malgré l'optimisation de la préparation de surface des germes SiC- α . En revanche, des couches de SiC-3C exemptes de macle ont été obtenues en utilisant une technique de croissance originale, les mécanismes vapeur-liquid-solide, qui consiste à alimenter un bain Si-Ge avec du propane.

La caractérisation des couches ainsi élaborées a montré une excellente qualité cristalline avec toutefois une incorporation non négligeable d'impuretés. Les éléments Al, Ge, B et Sn ont été dosés avec succès en utilisant des analyses par faisceaux d'ions accélérés, techniques peu conventionnelles pour SiC et présentant un challenge analytique.

Titre en anglais :

Heteroepitaxial growth of 3C-SiC on hexagonal SiC substrates; Analysis by accelerated ion beam techniques of the incorporated impurities.

Résumé en anglais :

Using silicon as substrate for growing 3C-SiC monocrystalline material generates too many defects in the layers due to lattice and thermal expansion mismatch. Though these difficulties are avoided by using hexagonal SiC substrates, the random formation of 60° rotated domains in the 3C layers generate a high density of twins.

The use of vapour phase epitaxy for the growth did not allow reducing significantly the twin density despite the optimization of the in situ surface preparation of the seeds. On the other hand, these defects were eliminated by using Vapor-Liquid-Solid mechanism which consists in feeding a Si-Ge melt with propane.

The characterization of these twin-free layers showed excellent crystalline quality. Some of the impurities incorporated during growth (Ge, Al, B, Sn) were successfully analysed using accelerated ion beam techniques though the detection and quantification of these elements inside SiC thin films are challenging.

Discipline:

Science des matériaux

Mots Cles :

Epitaxie, SiC, Semiconducteur, Epitaxie en Phase Vapeur,
Mécanisme Vapeur-Liquide-Solid, Dopage P, faisceaux d'ions accéléré, PIXE, PIGE, RBS

Intitulé et adresse de l'UFR ou du laboratoire

Laboratoire des multimatériaux et Interfaces, UMR CNRS 5615, Université Claude Bernard Lyon 1,
Bâtiment Berthollet, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne