



HAL
open science

Cristallogenèse de carbure de silicium cubique en solution à haute température

Frédéric Mercier

► **To cite this version:**

Frédéric Mercier. Cristallogenèse de carbure de silicium cubique en solution à haute température. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT: . tel-00443882

HAL Id: tel-00443882

<https://theses.hal.science/tel-00443882>

Submitted on 4 Jan 2010

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.

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut Polytechnique de Grenoble

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

préparée au **Laboratoire des matériaux et du génie physique**

dans le cadre de l'école doctorale I-MEP²

« Ingénierie, Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production »

présentée et soutenue publiquement

par

Frédéric MERCIER

le 21 octobre 2009

Cristallogenèse de carbure de silicium cubique en solution à haute température

Directeur de thèse : Michel PONS - Co-directeur : Didier CHAUSSENDE

JURY

Thierry DUFFAR
Alix GICQUEL
Denis ABLITZER
Gabriel FERRO
Michel PONS
Didier CHAUSSENDE
Roland MADAR

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité

Remerciements

Les dernières corrections sont faites, les figures sont au bon endroit, ce manuscrit arrive enfin dans sa version définitive. Il ne me reste qu'une dernière chose, et non des moindres : remercier toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribué à faire de ces trois années une expérience inoubliable. Un petit Herbie Hancock « 30 ans d'âge » dans les oreilles et c'est parti, je vais essayer de n'oublier personne.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de Grenoble. Je tiens à remercier **François Weiss** et **Bernard Chenevier**, successivement directeurs et directeurs adjoints, pour m'avoir accueilli au laboratoire.

Je remercie également **Michel Pons** et **Didier Chaussende** pour avoir assuré la direction et la co-direction de ce travail de thèse. Merci Michel, tu as été d'une aide très précieuse durant ces 3 ans, que ce soit par tes conseils avisés lors de la rédaction de publiés ou par ton implication dans la suite des événements (à l'autre bout de Grenoble dans un premier temps, à l'autre bout du monde dans un second temps). Je te remercie également pour avoir su et pu réunir un tel jury de qualité. Ce jury, je le remercie dans son ensemble, pour la lecture attentive et minutieuse du manuscrit ainsi que pour les remarques pertinentes et les discussions qui ont suivies. Merci à **Alix Gicquel** et à **Denis Ablitzer** d'avoir accepté la charge de rapporteur, et ce, malgré vos nombreuses responsabilités. Merci également aux examinateurs, **Thierry Duffar** et **Gabriel Ferro**. Il se trouve que ces deux personnes sont parmi celles qui m'ont transmis leur passion pour la croissance cristalline. Merci tout d'abord Thierry Duffar pour avoir accepté la présidence du jury mais aussi pour le dynamisme dans tes cours donnés à l'EEG. Merci aussi Gabriel Ferro, un autre passionné, que j'ai la chance de connaître depuis mon stage de maîtrise au LMI, je te dois mes premiers essais de croissance de grand gap. Merci également pour toutes les discussions que l'on a pu avoir durant cette thèse, j'espère sincèrement que l'on aura l'occasion de travailler ensemble après mon escapade japonaise.

J'en viens maintenant à l'équipe SiC/Cristaux/Grand Gap du LMGP. Peu importe le nom d'ailleurs, on la reconnaît surtout à la couleur de la blouse portée ainsi qu'à

la fameuse odeur de fin de manip... J'adresse mes plus sincères remerciements à cette bande d'artistes pluridisciplinaires : **Didier Chaussende**, tout d'abord. Aucun thésard n'aurait espéré meilleur maître. La liste est longue pour donner toutes tes qualités. Je citerai ta rigueur scientifique, ta disponibilité, ta bonne humeur, ta capacité à m' (nous) laisser faire autant de manip farfelues, d'ailleurs certaines ont payé! Et désolé d'avoir plombé tes vacances d'été 2009. J'espère aussi que l'aventure continuera par la suite. **Jean-Marc Dedulle**, « mister modélisation ». Tu as réussi le tour de force de me convertir à ton art. Je te dois l'existence du chapitre 3, sans toi, ce travail n'aurait pas été aussi abouti. Je te remercie également pour ta bonne humeur et pour toutes les tartes au citron à la Frise. **Roland Madar**, pour ton expérience, tes questions dont on a jamais les réponses ainsi que tes nombreuses idées (pas toujours faciles à mettre en œuvre d'ailleurs). **Thierry Ouisse**, El Professor, tantôt archéologue en épiant les pyramides par AFM, tantôt zoologue : l'un des rares qui chasse le papillon à coup de microscope. Merci de faire partager ton immense savoir avec autant de simplicité et de facilité. **Yann Chowanek**, une personne qui apprécie aussi bien les calculs thermo que le St Jo, les diots et Jaco. Un sacré expérimentateur aussi, capable de déverser 12m^3 d'eau sur du graphite à 2500°C pour faire un sauna en salle de manip. Merci pour ces 2 années de délires scientifiques et gastronomiques. **Julien Lefebure**, le plus jeune de la bande que je n'ai pas souvent entendu ronchonner sauf quand il n'y en a pas assez dans l'assiette. Heureusement qu'il existe des gens comme toi pour régler les problèmes techniques en salle de manip. Courage aussi, ingé CNAM c'est pour bientôt. **Irina Galben-Sandulache** (faut dire San-dou-la-ké sinon on se fait engueuler). Tu as amené un peu de finesse dans ce monde de brute. Heureusement que tu étais là aussi pour nous rappeler les deadlines des conférences à Yann et moi! Je te souhaite à toi comme à Yann bonne chance pour la rédaction. **Guoli Sun**, thanks a lot for your creativeness, your optimism and dynamism for each experiment. You have so imagination to find links between a bottle of Champagne and 3C. I wish you all the best with MEMERE. **Etienne Pernot**, merci d'avoir supporté les corrections de chapitre et les nombreuses discussions dans le bureau que tu partages avec Didier. **Cédric Leclere**, le dernier arrivé, qui préfère être peinard devant l'AFM. Bonne chance aussi pour la suite.

Evidemment, il n'y a pas que l'équipe SiC dans la vie du labo, il y a aussi les autres membres du LMGP que je souhaite remercier. Merci en particulier à **Hervé Roussel**, **Carmen Jimenez**, **Patrick Chaudouet**, **Arnaud Robin**, **Angélique Bionaz** et les secrétaires de faire tourner la boutique. Merci pour votre aide au quotidien sans trop vous plaindre (enfin pas tous, einh. Angélique par exemple elle aime bien gueuler...). Merci aussi à **Joseph La Manna** pour les modifications apportées à MEMERE. Merci à toi de nous laisser une telle liberté à l'atelier surtout quand cela concerne le graphite (on nettoie, je t'assure, mais le graphite c'est salissant). Merci aussi à **Odette Chaix** pour les mesures Raman sur l'ensemble des

composés exotiques que je te présentais, à **Jens Kreisel**, **Marc Audier**, **Françoise Hippert** pour les discussions ainsi que votre aide pour l'après-thèse. Que les personnes oubliées ne se fâchent pas, j'ai juste la mémoire qui flanche. Et puis, il y a toi le non-permanent, comme on t'appelle, rencontré tout au long de ces années. Les occasions ont été nombreuses de te connaître. Cela fait du monde et je ne sais pas par qui commencer... Par respect pour les anciens qui étaient là quand je suis arrivé, je commence par eux : **Guillaume Huot**, t'as commencé par les oxydes et tu continues avec les carbures et nitrures maintenant, **Cyril Millon**, pour tes blagues vaseuses que j'aime tant, bonne continuation au CEA, **David Riassetto**, j'ai soutenu avant toi mais cela ne compte pas, bisous aux Mormons, **Virginie Lavalley**, **Manuel Houmard**, merci à vous de m'avoir accueilli. Il y a aussi chez les anciens **Cécile Girardot** et **Isabelle Gélard** avec qui j'ai partagé le jungle-bureau et leurs angoisses de fin de rédaction. Bonne chance à vous deux pour la suite des événements. Egalement **Dominique De Barros**, un ex du LMGP, « Mòssieur-le-responsable-du-bâtiment » les premiers temps sur Minatec, merci pour tes conseils techniques mais surtout pour ta vision des choses sans concession et pour tes nombreuses gueulantes. Merci aussi aux amoureux de la manip du vendredi : **Maël Manesse**, good luck buddy at Boston, **Germain Rey**, un sportif bien dans la déconne, Isabelle (encore elle), Yann (encore lui) sachez que j'ai pris beaucoup de plaisir à y contribuer (et j'ai appris énormément). Merci enfin aux gentils organisateurs (passés et présents) et aux participants des différentes soirées, concours de pâtisseries, tarot, barbecues, resto... : **Thomas Boudou**, **Mael Guennou** (merci pour toute ton aide sous L^AT_EX) , **Thomas Ballet**, **Sébastien Forissier**, **Claire Nicolas**, **Nicolas Chaban**, **Rached Sahli**, **Jennifer Ubrig**, **Philipp Achatz**, **Houssam Fakih**, **Mouna Messaoud**, **Claire Holtzinger**, **Afzal Khan**, **Laure Fourel**... Keep up the good work!!

Que soient également remerciées les nombreuses personnes rencontrées dans les différents laboratoires. Tout d'abord au LMI, Merci à **Olivier Kim-Hak**, mon compère lyonnais, pour l'ensemble de ton œuvre dans Carnicub, bonne chance pour la suite à toi et ta petite famille, merci aussi à **Jean Lorenzzi** pour ton accent brésilien et les échantillons top-qualité VLS, **Véronique Soulière** pour ton aide sur les spectres Raman de SiC dopé p. Merci aussi à des anciens du LMI : **Christophe Jacquier**, le 1^{er} à m'avoir enseigné à sa façon les expériences haute température pendant mon stage de maîtrise. C'est en parti grâce à toi si j'ai continué. Merci aussi pour toutes les escapades dans le Beaufortain pendant ces 3 ans et c'est pas près de s'arrêter!!, **Maher Soueidan**, bonne chance pour ta carrière, CNRS libanais c'est un peu détourné pour devenir ministre. Merci également à **Pascal Lejay** de l'Institut Néel et son équipe (Joël et Abdellali) pour les expériences en creuset froid et four à image en début de thèse. A thousand thanks to **Maya Marinova** and **Stathis Polychroniadis** from University of Thessaloniki for all the TEM observations. Enfin au SIMaP, merci à **Magali Morais** pour tous

tes conseils techniques et aussi d'être comme tu es, ne change pas. Merci aussi à **Elisabeth Blanquet**, pour tes conseils de dernière minute pour ma soutenance! **Arnaud Claudel**, on a commencé au même moment, plus qu'une soutenance pour toi et c'est fini, bonne chance dans l'AIN (on retourne quand à Barcelone?). Merci également à **Virginie Brizé**, ex du LMGP, tu râles souvent mais c'est pour cela qu'on t'aime, merci aussi pour ton Chinon, ton parking et garde ta motivation, je suis sûr que ça va payer . Merci aussi à **Guy Chichignoud**, qui ne rate jamais un cours d'œno, merci pour ces virées à Salt Lake, pour les grands moments de solitude dans les supermarchés de l'Utah et les calculs de fin de journée sous Factsage, je te souhaite longue vie au CNRS. En parlant d'œnologie, merci enfin à Mister **Mickael Beaudhuin**, un vrai pote (même si t'aimes pas le SiC), pour la semaine de manip de fou sur Spyce à faire léviter du silicium, pour tous les délires depuis qu'on se connaît. Pour toi aussi la fin est proche, ensuite c'est Welcome to USA!

Je terminerai en remerciant ma famille et les amis que je n'ai pas encore cités. Ceux et celles pour qui Marangoni est une marque de pâtes et SiC le nom d'une banque. Merci de ne rien comprendre à ce que je fais et d'être là pour me permettre de revenir sur terre. Merci enfin aux proches qui comptent également beaucoup pour moi. Je vous l'ai déjà dis mais merci encore pour tout et en particulier pour les encouragements, votre soutien, la salade tahitienne au lait de coco et la patience dont vous avez fait preuve dans les derniers instants.

And now for something completely different,
Monty Python

Table des matières

Introduction générale	1
I Généralités	3
1 Un peu d'histoire	4
2 Structure du carbure de silicium	5
2.1 Le polytypisme dans le carbure de silicium	5
2.2 Structure du 3C-SiC	7
2.3 Stabilité relative des polytypes	10
2.4 Polarité	10
3 Propriétés physico-chimiques du SiC	11
4 Potentialités de la forme cubique	14
5 Elaboration du carbure de silicium	15
5.1 Contexte régional	15
5.2 Diagramme binaire Si-C	15
5.3 La sublimation	16
5.4 Dépôt chimique en phase vapeur	20
5.5 Croissance en phase liquide	20
6 Cas particulier de l'élaboration du 3C-SiC	27
6.1 3C-SiC sur Si-ondulant	27
6.2 Approche couplée VLS/CF-PVT	29
II SiC et croissance en solution	31
1 Concepts de base	32
1.1 Choix du solvant	32
1.2 Diagramme de phase et sursaturation	33
1.3 Etablissement de la sursaturation	35
2 Problèmes inhérents au système Si-C	37
2.1 Solubilité du carbone	37
2.2 Réactivité creuset-liquide	39
2.3 Evaporation du silicium liquide	40
3 Les phénomènes de convection dans le liquide	44
3.1 Les différents types de convection	44
3.2 Relation convection liquide-stabilité front de croissance	55

III Description et modélisation du procédé TSSG		61
1	Dispositif expérimental	62
1.1	Baie de commande-Sécurité	62
1.2	Distribution gaz-Pompage	62
1.3	Creuset et porte-échantillon	63
1.4	Chauffage et mesure de température	63
2	Description des modèles numériques	65
2.1	Modèle électromagnétique	65
2.2	Modèle thermique	67
2.3	Modèle convectif dans le liquide	70
2.4	Maillage-Code utilisé	72
3	Modélisation magnétothermique	73
3.1	Distribution de la densité de courant total	73
3.2	Evolution des pertes Joule avec l'intensité du courant de spires	75
3.3	Effet de la géométrie du creuset sur le gradient thermique dans le liquide	77
4	Modélisation magnétohydrothermique	80
4.1	Analyse adimensionnelle des mouvements de convection	80
4.2	Effet de la géométrie du creuset sur la convection dans le liquide	83
4.3	Importance de l'effet Marangoni sur la convection dans le volume	88
4.4	Réduction des forces électromagnétiques	90
IV Croissance de monocristaux de SiC en phase liquide		93
1	Choix du solvant	94
1.1	Etude du ternaire C-Si-Ti	94
1.2	Description du ternaire Al-C-Si	99
2	Mise en œuvre du procédé	100
2.1	Préparation de la charge	100
2.2	Procédure pour la croissance spontanée	102
2.3	Procédure pour la croissance sur germe	102
2.4	Traitements post-croissance	107
2.5	Oxyde de surface	107
2.6	Mouillage et évaporation	109
3	Etude de la cristallisation spontanée	112
3.1	Localisation et contrôle de la cristallisation	112
3.2	Nature et morphologie des cristaux	117
3.3	Rôle du solvant	119
4	Etude de la croissance sur germe - stabilité du front de croissance	123
4.1	Effet de la température de croissance	123
4.2	Effet de la géométrie du creuset	125
4.3	Effet de la composition du bain	131
4.4	Influence de la surface du germe	135
4.5	Discussion	141

V	Etude structurale et propriétés des cristaux élaborés	151
1	Description des défauts cristallins dans 3C-SiC	152
1.1	Dislocations et fautes d'empilement	152
1.2	Macles	154
1.3	MTL	154
1.4	Défauts liés au germe	155
2	Outils de caractérisation	157
2.1	Microscopie de biréfringence	157
2.2	Spectroscopie Raman	161
2.3	Microscopie Electronique à Transmission	163
2.4	Révélation dans KOH fondu	163
3	Evaluation de la qualité cristalline	166
3.1	Cristaux Référence	166
3.2	Dislocations et fautes d'empilement	167
4	Etude du dopage	171
4.1	Dopage non intentionnel	171
4.2	Dopage n	171
4.3	Dopage p	174
5	Etude des défauts structuraux	180
5.1	Evolution des défauts en cours de croissance	180
5.2	De la faute d'empilement à la transition polytypique	182
5.3	Défauts créés au refroidissement	187
5.4	Influence du dopage	188
6	Discussion sur la stabilité du 3C-SiC	189
	Conclusion générale	191
	Perspectives	193
	A Propriétés des matériaux utilisés lors de la modélisation	195
	B Vitesse de croissance théorique-Surfusion constitutionnelle	197
	Bibliographie	203

Introduction générale

Peu après la découverte du transistor, Schokley affirme dans les années 1950, que le carbure de silicium (SiC) remplacera d'ici peu le silicium grâce à ses propriétés supérieures. Il n'avait pas réalisé à quel point la complexité de l'élaboration du carbure de silicium allait être un frein considérable à son essor. Soixante ans après, le silicium reste de très loin le matériau le plus utilisé dans l'industrie des semiconducteurs. La croissance de monocristaux de très grande taille (diamètre de 300 mm) permet la conception de composants en grand nombre à des coûts très faibles. Parallèlement à la suprématie du silicium, les progrès de la filière SiC ont permis la mise sur le marché de composants pour les applications hautes fréquences et hautes puissances. Ces composants représentent un marché de niche mais leur forte valeur ajoutée rend le carbure de silicium attractif. Cependant, les efforts engagés ont concernés principalement la forme hexagonale du carbure de silicium. Alors que les composants à base de SiC hexagonal sont disponibles depuis une dizaine d'années, ceux à base de SiC cubique sont inexistantes. La seule forme cubique du carbure de silicium, notée 3C-SiC, possède pourtant certaines propriétés intrinsèques supérieures. Là encore, le choix du matériau a été dicté par la plus grande « facilité » d'élaborer la forme hexagonale par rapport à la forme cubique. Actuellement, il n'existe aucun procédé capable de synthétiser des monocristaux massifs de 3C-SiC.

L'objectif de ce travail est de proposer une méthode d'élaboration pour la croissance de monocristaux massifs de carbure de silicium cubique. La technique classique d'élaboration de la forme hexagonale reposant sur la sublimation d'une poudre source de SiC nécessite l'utilisation de très hautes températures (supérieures à 2000°C). A ces températures, le 3C-SiC est instable et tend à devenir hexagonal. Il y a donc incompatibilité entre le matériau et son procédé d'élaboration. Dans ce travail, la méthode de synthèse retenue repose sur la croissance en solution. Cette technique largement utilisée en croissance cristalline est beaucoup plus adaptée pour la croissance de 3C-SiC grâce notamment à des températures d'élaboration inférieures. Ainsi nous nous attaquons dans ce travail d'une part au nouveau matériau qu'est le 3C-SiC massif monocristallin et d'autre part à un nou-

veau procédé puisque la croissance en solution n'a jamais été appliquée au SiC avec succès. Malgré de nombreux travaux antérieurs sur ces deux aspects, la littérature existante est très laconique et parfois contradictoire. Il s'agit donc de développer l'ensemble des briques scientifiques et techniques nécessaires à la cristallogénèse du 3C-SiC par une méthode en solution. Le présent travail est organisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente les généralités sur le carbure de silicium. Après un historique sur le matériau, nous détaillerons sa structure et ses propriétés qui le rendent si intéressant pour l'électronique. Nous présenterons ensuite les diverses méthodes de synthèse de monocristaux massifs. L'état de l'art sur la croissance en solution appliquée au carbure de silicium sera notamment détaillé. La dernière section de ce chapitre traitera du cas particulier de l'élaboration du 3C-SiC. Deux méthodes de synthèse propres à la forme cubique seront présentées.

Le deuxième chapitre pose les bases de la croissance en solution. Après avoir exposé les problèmes inhérents au système silicium liquide-graphite, nous présenterons les différents types de convection présents dans un liquide. Une analyse adimensionnelle sera faite pour chaque flux convectif. La dernière section aborde le problème de la surfusion constitutionnelle.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation et à la simulation du réacteur de croissance utilisé dans ce travail. La simulation repose sur trois modèles : le modèle électromagnétique, le modèle thermique et le modèle convectif. Chaque modèle sera détaillé ainsi que ses conditions aux limites. Les résultats de la simulation numérique couplés à l'analyse adimensionnelle seront présentés.

Le quatrième chapitre porte sur la croissance de SiC en phase liquide. Après avoir présenté les procédures et les conditions de croissance, nous détaillerons les nombreux problèmes à résoudre afin d'aboutir à un procédé stable et reproductible. A partir des résultats expérimentaux et des modélisations du chapitre 3, nous traiterons des différents sources d'instabilité du front de croissance.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude structurale des cristaux présentés au chapitre 4. Après avoir décrit les différents défauts présents dans le 3C-SiC, nous présenterons l'ensemble des techniques utilisées lors la caractérisation multi-échelle. Cette caractérisation porte à la fois sur l'étude des défauts structuraux et sur le dopage (n et p) des cristaux élaborés. Nous discuterons de l'origine des défauts constatés ainsi que de leur évolution pendant la croissance.

Chapitre I

Généralités

Introduction

Ce chapitre pose les bases de ce travail de thèse. Après un bref historique sur le carbure de silicium, nous décrivons sa structure, ses propriétés, ses applications nombreuses ainsi que les techniques d'élaboration du matériau massif. Nous détaillons plus particulièrement la forme cubique du carbure de silicium.

1 Un peu d'histoire

La première mention du carbure de silicium (SiC) remonte à 1824. Jöns Jacob Berzelius rapporte à cette époque l'existence probable de la liaison chimique Si-C [1]. La preuve expérimentale n'apparaîtra cependant que 61 ans plus tard avec le développement des fours électriques. En 1885, à la recherche d'une voie pour produire des diamants synthétiques, Acheson est le premier à synthétiser « accidentellement » des cristaux de carbure de silicium [2]. En portant à haute température ($T > 2000^\circ\text{C}$) un mélange de coke et de silice, il obtint des cristaux bleus de grande dureté. Il nomma ces cristaux carborundum, pensant avoir obtenu un composé à base de carbone et de corindon (alumine cristallisée). La méthode développée par Acheson est toujours utilisée actuellement pour la production de SiC synthétique en tant que matériau abrasif. En 1905, Ferdinand Henri Moissan découvrit des cristaux de carbure de silicium au cœur d'une météorite tombée dans le désert de l'Arizona [3]. L'occurrence du SiC naturel est toutefois extrêmement rare. Le terme moissanite est dès lors utilisé pour qualifier le carbure de silicium naturel et synthétique en minéralogie et en joaillerie.

L'histoire de l'électronique SiC débute réellement en 1907 avec la découverte du phénomène d'électroluminescence du SiC par H.J. Round faisant ainsi de ce matériau un des tout premiers semiconducteurs connus [4]. Cependant, le manque de procédés permettant l'obtention de monocristaux de qualité électronique a considérablement freiné le développement de l'électronique SiC. Longtemps les applications du carbure de silicium se sont confinées aux abrasifs et matériaux de structure. En 1955, A. Lely développe une technique d'élaboration de monocristaux basée sur la sublimation d'une charge de carbure de silicium polycristallin à très haute température [5]. Même si les cristaux sont de petite taille (inférieure à 1 cm), la qualité de ces cristaux reste encore aujourd'hui la référence pour le matériau massif. Cette découverte relance l'intérêt pour le SiC en tant que matériau pour l'électronique. La première conférence dédiée au SiC se tint à Boston en 1959. Des techniques alternatives de croissance cristalline basées sur l'utilisation de silicium liquide sont aussi développées pendant cette période [6]. Cependant quelle que soit la méthode d'élaboration et malgré les efforts entrepris dans les années 60-70, la taille des cristaux obtenus et leur qualité restent toujours insuffisantes pour conduire à un développement industriel de ce matériau.

A la fin des années 70, une invention importante est faite en Russie par Tairov et Tsvetkov [7]. L'utilisation de germes monocristallins dans le procédé de croissance a permis l'élaboration des premiers cristaux massifs de SiC. Les cristaux pouvaient ensuite être découpés en tranches puis polis : les premiers substrats de SiC étaient alors disponibles. Une autre découverte importante date de 1987 avec la réalisation

de couches monocristallines de très haute qualité. Elle est due à l'équipe de R. Davis [8]. Cette avancée conduisit à la création de la société Cree en 1989 qui réalisa la première diode électroluminescente bleue en SiC commercialisable. Cree est actuellement le leader mondial dans les technologies SiC, allant de la fabrication de substrats SiC, à la fonderie de composants. 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 et les transistors RF-MESFET (Radiofrequency metal semiconductor field effect transistor) ont vu leur apparition sur le marché [9, 10]. On peut s'attendre à ce qu'elles soient rejointes par d'autres types de composants électroniques dans un futur très proche. Au final, bien que découvert depuis presque deux siècles, le carbure de silicium fait encore l'objet d'une recherche intensive aux enjeux stratégiques.

2 Structure du carbure de silicium

2.1 Le polytypisme dans le carbure de silicium

Le carbure de silicium peut cristalliser sous plusieurs formes allotropiques. Toutes ces formes cristallines ont en commun un arrangement hexagonal compact d'atomes de silicium (carbone) dont la moitié des sites tétraédriques est occupée de façon ordonnée par les atomes de carbone (silicium). Dans cette structure, chaque atome de carbone (silicium) est lié à 4 atomes de silicium (carbone). Les liaisons Si-C sont de type sp^3 formant des tétraèdres réguliers comme ceux représentés en figure I.1. Lors de l'empilement de ces tétraèdres selon l'axe c (perpendiculaire au plan compact), ceux-ci peuvent tourner de 60° sans que la continuité du cristal ne soit affectée. On aura alors coexistence dans un même empilement de tétraèdres dits « droit » et « gauche ». Précisons que cette notion de tétraèdres droit et gauche est purement arbitraire et n'est là que pour aider à la compréhension.

Si on n'empile que des tétraèdres du même type (gauche ou droit), on obtient la structure cubique, appelée aussi 3C, et représentée à la figure I.2. En revanche, en alternant les tétraèdres droits et gauches, on obtient la structure hexagonale ou 2H de la figure I.2. Entre ces deux structures limites, il existe une infinité de structure cristalline en faisant varier la périodicité d'apparition d'un type de tétraèdre par rapport à l'autre selon l'axe c . Ce polymorphisme à une dimension est encore appelé polytypisme. 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

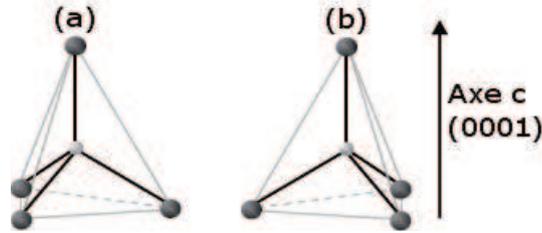


Figure I.1 – Tétraèdres réguliers dans lesquels chaque atome de silicium (carbone) est lié à 4 atomes de carbone (silicium). Une rotation de 60° permet de passer d'un tétraèdre droit (a) à un tétraèdre gauche (b).

décrite comme un empilement de bicouches Si-C de symétrie hexagonale. On peut suivre alors la périodicité suivant l'axe c dans le plan $(11\bar{2}0)$ comme c'est le cas sur la figure I.2. La notation utilisée de ce travail suit la notation de Ramsdell [11]. Dans cette notation, le nombre correspond au nombre de bicouches nécessaires pour définir la cellule unitaire. A ce nombre, s'ajoute une lettre faisant référence au type de réseau (C pour cubique, H pour hexagonal, R pour rhomboédrique). Cependant cette notation ne définit pas précisément la séquence d'empilement. Pour cela, il est d'usage de définir chaque polytype par la position des plans atomiques, à l'aide des lettres A,B,C (voir figure I.2 et tableau I.1). Ces trois lettres correspondent aux trois positions possibles pour empiler des plans hexagonaux compact suivant l'axe c . Le polytype cubique suit la séquence ABC. Cette notation, bien qu'explicite, devient rapidement compliquée pour les polytypes à longue périodicité.

Si l'on considère maintenant l'environnement aux plus proches voisins de chaque bicouche, c'est-à-dire la bicouche précédente et la bicouche suivante dans l'empilement vertical, on s'aperçoit que les bicouches atomiques ne sont pas toutes équivalentes entre elles. Quand une bicouche est comprise entre deux autres bicouches appartenant au même segment de droite, le site correspondant est dit cubique (noté k dans la figure I.2). Le polytype 3C-SiC ne contient donc que des sites k . En revanche, si les bicouches adjacentes ne font pas partie de la même section de droite, le site est dit hexagonal (noté h). Ainsi, le polytype 2H-SiC est le seul à contenir uniquement des sites h . On décline ensuite ces sites h et k en h_1 , h_2 , k_1 et k_2 pour tenir compte également de la différence d'environnement des sites adjacents. Il a été montré expérimentalement que ces sites ont des propriétés électroniques légèrement différentes. Ainsi, par photoluminescence à basse température, des pics d'énergie différente ont été observés suivant le site d'accueil des atomes d'azote en substitution [12]. La proportion relative de sites h et k dans l'empilement selon l'axe c permet de définir l'hexagonalité H d'un polytype suivant la relation I.1 :

$$H = \frac{h}{h + k} \quad (\text{I.1})$$

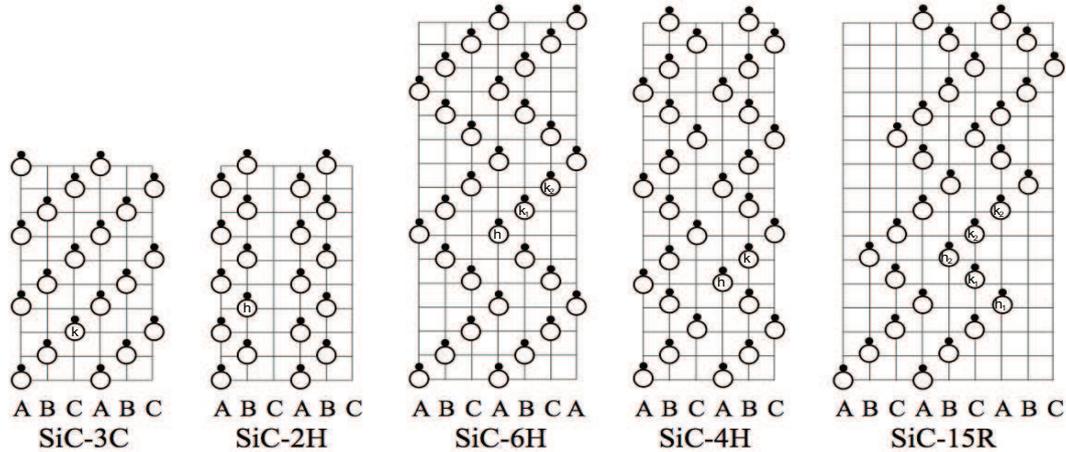


Figure I.2 – Empilement des bicouches Si-C dans le plan $(11\bar{2}0)$ selon l'axe vertical (0001) pour les 5 polytypes les plus courants. Le changement de direction droite-gauche dans l'empilement correspond à l'intercalation de tétraèdres opposés par rapport à ceux de la bicouche inférieure. h et k dénotent respectivement un site hexagonal et un site cubique.

avec h et k les nombres de sites respectivement hexagonaux et cubiques dans la séquence élémentaire. L'hexagonalité est définie pour chaque polytype dans le tableau I.1.

La phase cubique (ou 3C-SiC) est souvent dénommée β -SiC, toutes les autres phases, hexagonales ou rhomboédriques sont regroupées sous l'appellation α -SiC.

2.2 Structure du 3C-SiC

Parmi les nombreux polytypes existants, la seule forme cubique du SiC (3C-SiC) correspond à une structure de type zinc-blende. Il s'agit donc d'un réseau cubique à faces centrées d'atomes de Si avec un site tétraédrique sur deux occupé par des atomes de C¹. Les données sur la structure du 3C-SiC sont regroupées dans le tableau I.2. La maille élémentaire est représentée à la figure I.3. La structure suivant les axes $[111]$ et $[001]$ est représentée à la figure I.4 car ces deux directions seront celles utilisées pour la croissance dans ce travail.

1. Evidemment, la structure peut aussi être définie comme un réseau cubique à faces centrées d'atomes de C avec un site tétraédrique sur deux occupé par des atomes de Si

Polytypes	15R	6H	4H	2H
Séquence de la maille élémentaire	ABCACBCAB ACABCB	ABCACB	ABAC	AB
Paramètres de maille (Å)	$a = 3,1$ $c = 37,700$	$a = 3,1$ $c = 15,079$	$a = 3,1$ $c = 10,050$	$a = 3,1$ $c = 5,048$
Groupe d'espace	$R3m$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P6_3mc$
Sites non équivalents	5	3	2	1
Hexagonalité (%)	40	33	50	100

Table I.1 – Caractéristiques cristallographiques des polytypes hexagonaux et rhomboédriques les plus courants.

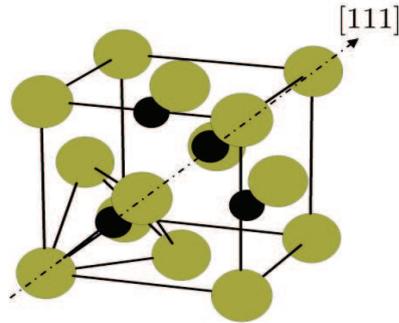


Figure I.3 – Maille élémentaire du polytype 3C-SiC. Les liaisons d'un tétraèdre sont représentées.

Système cristallin	Cubique
Structure	Zinc-blende
Séquence de la maille élémentaire	ABC
Groupe d'espace	$F\bar{4}3m$ (216)
Paramètre de maille, Coordinence	$a=4,349\text{Å}$, $Z=4$
Position atomique	Si(0,0,0) $C(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
Compacité	0,34
Plans, directions denses	$\{111\}$, $\langle 110 \rangle$

Table I.2 – Données de la maille de 3C-SiC.

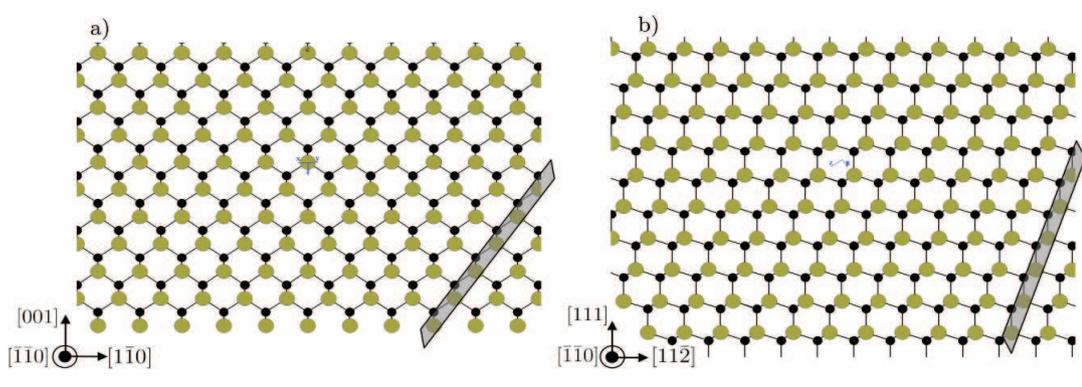


Figure I.4 – Représentation des directions de la structure 3C-SiC dans le plan $[\bar{1}\bar{1}0]$ suivant les directions $[111]$ (a) et $[001]$ (b). Le plan indiqué en gris est le plan $(\bar{1}11)$. Les liaisons Si-C sont représentées en trait noir. En surface, le plan (111) présente une liaison pendante par atome alors que le plan (001) en présente 2. Les liaisons pendantes ne sont pas représentées sur les figures.

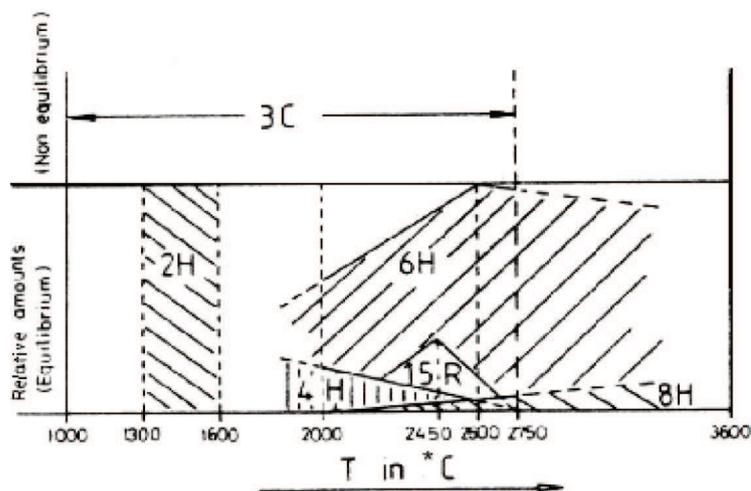


Figure I.5 – Diagramme de stabilité des polytypes du SiC en fonction de la température et de l'écart à l'équilibre, tiré de [13].

2.3 Stabilité relative des polytypes

Le diagramme de Knippenberg est souvent cité comme référence pour expliquer la stabilité des différents polytypes en fonction de la température et des conditions de croissance. Plusieurs remarques peuvent être tirées de la figure I.5 :

- Le polytype cubique (3C-SiC) apparaît sur une large gamme de température allant jusqu'à à 2750°C pour des conditions étant définies par l'auteur comme étant hors-équilibre.
- Au delà de 1800°C, un mélange de 4H et 6H apparaît principalement. L'occurrence du polytype 6H augmente avec la température
- La fenêtre d'obtention du 15R est étroite, de 2300°C à 2600°C
- Le polytype 2H se forme pour des températures inférieures à 1600°C.

Cependant, les conditions précises de l'obtention de ce diagramme ne sont pas suffisamment décrites et il ne permet pas à lui seul d'expliquer tous les résultats expérimentaux. D'autres paramètres peuvent influencer l'occurrence d'un polytype particulier. Il est généralement admis que les phases 4H, 6H et 15R se forment dans les conditions « riche en C ». Le polytype 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 stoechiométrie du matériau (qui reste très faible). Ainsi, il a été montré que plus SiC est excédentaire en Si, plus son hexagonalité diminue [14]. 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 [13, 15]. 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 en phase liquide, nous y reviendrons par la suite.

2.4 Polarité

La distance qui sépare deux plans d'un même type d'atomes est égale à la hauteur du tétraèdre (voir figure I.6). 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. Par convention, la face Si terminée par des atomes de Si, sera indexée (0001) pour le α -SiC et (111) pour le β -SiC. La face C terminée par des atomes de C, sera indexée (000 $\bar{1}$) pour le α -SiC et ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)

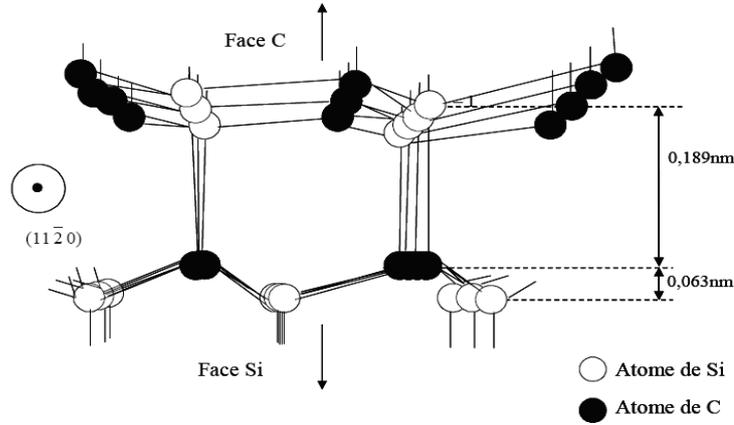


Figure I.6 – Face Si(0001) et face C(000 $\bar{1}$) dans la structure SiC

pour le β -SiC. Les directions $\langle 0001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ seront respectivement les axes polaires pour α -SiC et β -SiC. Expérimentalement, cette polarité conduit à des différences sur le mode de croissance [16] ainsi que sur les cinétiques d'oxydation de surface [17, 18]. Dans le cas du polytype 6H, l'énergie libre de surface est de $1,76 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ pour la face silicium et de $0,72 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ pour la face carbone [19].

3 Propriétés physico-chimiques du SiC

Le carbure de silicium appartient à la famille des semiconducteurs à « grand gap » (à large bande interdite). Pour évaluer l'intérêt du SiC, il est nécessaire de le comparer à d'autres semiconducteurs couramment utilisés comme le silicium (Si) et l'arséniure de gallium (GaAs). Les propriétés du diamant, du nitrure de gallium, GaN ainsi que celles de l'oxyde de zinc, ZnO sont également données. Le tableau I.3 regroupe six propriétés importantes : l'énergie de bande interdite (E_g), le champ de claquage (E_b), la vitesse de saturation des électrons (v_{sat}), la conductivité thermique (κ), la mobilité des électrons et des trous (μ_n et μ_p). Une première analyse de ce tableau montre que le carbure de silicium possède comparativement aux autres semiconducteurs des valeurs élevées pour E_g , E_b , v_{sat} and κ . Détaillons plus précisément ces caractéristiques. La concentration en porteurs intrinsèques (thermiquement générés) à l'origine de courants de fuite dans les composants électroniques dépend de la valeur de E_g . Plus le gap est grand, plus l'énergie thermique à fournir aux électrons pour passer de la bande de valence à celle de conduction est

importante. Les semiconducteurs à grand gap présentent donc des concentrations en porteurs intrinsèques faibles même à haute température. Par exemple, le 6H-SiC possède un niveau de porteurs intrinsèques aussi bas que 10^{14} cm^{-3} à 1000°C alors que le silicium perd ses propriétés semiconductrices dès 200°C en devenant conducteur. Cependant, cet avantage à haute température est insuffisant si le matériau n'a pas une bonne tenue en température. Par exemple, le diamant s'oxyde à l'air au delà de 400°C et ZnO peut connaître une faible variation de sa stoechiométrie. En revanche, SiC résiste très bien à l'oxydation en formant un oxyde protecteur SiO_2 à une vitesse 10 à 100 fois plus faible que pour Si.

La forte conductivité thermique du SiC, supérieure à celle du cuivre ($4 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$), lui permet de dissiper efficacement la chaleur générée dans un composant en fonctionnement et donc de limiter son auto-échauffement. Cela est particulièrement vrai pour les composants de puissance pour lesquels SiC est tout à fait adapté en raison de son fort champ de claquage. Toutes ces propriétés font du SiC un matériau de choix pour les applications hautes températures et/ou fortes puissances. Par ailleurs, la forte énergie de liaison Si-C (5 eV) lui donne un caractère réfractaire et une excellente inertie chimique, lui permettant de résister aux rayonnements énergétiques et aux environnements corrosifs.

Comme le silicium ou le diamant, SiC a un gap indirect qui limite fortement son utilisation en optoélectronique, même si l'une des premières diodes émettant dans le bleu fut fabriquée en SiC [20]. Ce matériau trouve cependant des débouchés importants dans le secteur optoélectronique car il se révèle être un substrat très adapté à la croissance de GaN, semiconducteur ayant connu la plus forte progression industrielle cette dernière décennie pour la réalisation de diodes bleues ou même blanches [9].

Soulignons aussi que les performances théoriques du diamant et du nitrure de gallium sont bien meilleures que celles du SiC pour les mêmes applications. Cependant, le diamant est loin de voir une issue industrielle. Même si de nombreux aspects de la technologie diamant sont maîtrisés en laboratoire [21, 22], son développement ne semble pas « amorçable » tant qu'il n'existe pas de procédés de croissance massive capable d'élaborer des monocristaux centimétriques. Technologiquement, SiC est à l'heure actuelle le seul matériau capable de combler les lacunes des autres semiconducteurs dans les domaines des hautes températures, des hautes puissances et des hautes fréquences.

La valeur de la vitesse de saturation des électrons est deux fois plus élevée que pour le silicium et l'arséniure de gallium. Ainsi, les porteurs sont évacués deux fois plus rapidement lorsque de forts champs électriques sont appliqués. Cette propriété explique l'utilisation du carbure de silicium dans les composants hautes fréquences.

Propriétés physico-chimiques du SiC

	Si	GaAs	4H-SiC	3C-SiC	Diamant	GaN	ZnO
E_g eV (type)	1, 1 (I)	1, 4 (D)	3, 2 (I)	2, 4 (I)	5, 5 (I)	3, 4 (D)	3, 4 (D)
E_b MV/cm	0, 3	0, 4	3 – 5	~ 1	1 – 10	5	?
v_{sat} $\times 10^7$ cm/s	1, 1	1, 0	2, 0	2, 5	2, 7	2, 5	3, 0
κ W/cm \times K	1, 5	0, 5	3, 7	3, 6	20	1, 3	1, 3
$\mu_{n,p}$ cm ² /V \times s	$\mu_n=1500$ $\mu_p=370$	$\mu_n=2850$ $\mu_p=400$	$\mu_n=950$ $\mu_p=98$	$\mu_n=510$ $\mu_p=18$	$\mu_n=2000$ $\mu_p=2100$	$\mu_n=900$ $\mu_p=150?$	$\mu_n=200$ $\mu_p=5-50$

Table I.3 – Propriétés physiques à température ambiante de sept semiconducteurs différents, d’après [23, 24, 25].

Enfin, en fonction du dopage du matériau plusieurs autres applications sont permises pour le SiC. Nous présentons les possibles applications pour le 4H-SiC qui est souvent préféré au 6H en raison d’une mobilité électronique trois fois supérieure.

4H-SiC type n

- Tous les dispositifs de puissance de type diodes Schottky, MOSFETs (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), JFETs (Junction Field Effect Transistor). Leurs principaux domaines d’utilisation sont l’alimentation électrique, la commande de moteurs, les véhicules hybrides.
- Les dispositifs de type capteurs hautes températures pour les moteurs de véhicules automobiles ou d’avions.
- En concurrence avec 6H-SiC type n, comme substrat pour les diodes laser émettant dans le proche UV pour les lecteurs HD-DVD/Blu-Ray ou pour les diodes électroluminescentes blanches utilisées dans l’éclairage public.

4H-SiC semi-isolant

- Pour les dispositifs hautes fréquences comme les MESFETs (MEtal Semiconductor Field Effect Transistor) et les HEMTs (High Electron Mobility Transistor) demandés pour les applications civiles ou militaires comme les stations de base mobiles de communication, WiMax et Radar.
- Pour les dispositifs de type détecteurs de rayonnement nucléaire.

4H-SiC type p

- Pour la production de photodiodes UV utilisables pour la purification de l'eau, la mesure de l'énergie solaire.

4 Potentialités de la forme cubique

Bien que la synthèse du carbure de silicium cubique soit problématique comme nous le verrons par la suite, il possède les propriétés suivantes :

- c'est le seul polytype qui adopte une structure cubique,
- la mobilité électronique du 3C-SiC est la plus élevée parmi tous les polytypes du carbure de silicium,
- son gap est deux fois plus élevé que celui du silicium tout en restant inférieur aux polytypes hexagonaux.

En raison de sa structure cubique, le 3C-SiC possède des propriétés isotropes. La dilatation thermique est donc identique quelle que soit la direction. Les contraintes d'origines thermomécaniques sont donc fortement réduites. Des capteurs de pression fonctionnant à hautes températures en 3C-SiC ont été réalisés [26]. Ces capteurs intéressent fortement l'industrie aéronautique et automobile. Ces propriétés isotropes ajoutées à la forte valeur de mobilité électronique permet d'envisager le carbure de silicium cubique comme un candidat de choix pour les transistors MOSFETs. Actuellement le 4H-SiC est utilisé pour la fabrication de ce type de composant. D'une part, parce que le 4H-SiC est disponible commercialement et d'autre part parce que sa mobilité électronique est aussi très élevée (tableau I.3). Cependant les résultats en terme de transport électronique sont décevants. Ces faibles performances sont attribuées aux états d'interfaces SiC :SiO₂ possédant des niveaux électroniques proches de la bande de conduction. Grâce à sa largeur de bande interdite plus faible (2,3 eV pour le 3C-SiC contre 3,2 eV pour le 4H-SiC) ces états d'interfaces ont leurs niveaux d'énergie situés dans la bande de conduction. Ainsi les défauts d'interface n'auraient aucun effet sur les propriétés de transport dans les MOSFETs basés sur 3C-SiC [27, 28]. Des MOSFETs réalisés sur 3C-SiC montrent des résultats prometteurs [29, 30].

Enfin, de part sa structure cubique, le 3C-SiC pourraient être envisagé comme substrat pour l'hétéroépitaxie de nitrures III-V cubiques comme GaN ou AlN. Ces nitrures cubiques sont très attendus dans l'optoélectronique à courte longueur d'onde, bleue et UV. Ils ont l'avantage de ne pas être intrinsèquement limités par l'effet piézo-électrique présent dans les nitrures hexagonaux, effet qui provoque un

élargissement des raies d'émission, une limitation du rendement radiatif et une réduction de l'énergie d'émission des lasers.

5 Elaboration du carbure de silicium

5.1 Contexte régional

L'élaboration du SiC pour les applications électroniques est un sujet démarré dans la région Rhône-Alpes depuis plus de quinze ans. Que ce soit en couches minces ou en cristaux massifs, par des procédés standards ou des méthodes originales, de nombreuses thèses de doctorat ont été effectuées. Elles intègrent les aspects modélisation, caractérisation, et expérimentation. Ces thèses regroupées dans le tableau I.4, représentent une ressource considérable, en terme de bibliographie, de données expérimentales ou théoriques. Il ne sera présenté ici qu'un très rapide aperçu des méthodes de croissance massives, les présentations détaillées étant disponibles dans les thèses référencées dans le tableau I.4.

5.2 Diagramme binaire Si-C

D'après le diagramme binaire Si-C (figure I.7), il apparaît clairement que l'élaboration du carbure de silicium est délicate. Composé défini à fusion non congruente, le carbure de silicium ne peut pas s'obtenir avec les méthodes standards de type Czochralski basées sur l'équilibre $\text{SiC}(\text{liquide}) \rightleftharpoons \text{SiC}(\text{solide})$. Bien que le carbure de silicium ne possède pas de phase liquide pour des gammes de températures et de pression atteignables technologiquement, la croissance de cristaux de SiC est possible à partir de l'équilibre L+SiC. L'élaboration du carbure de silicium reposera donc sur des équilibres vapeur-SiC ou liquide-SiC. Actuellement, les techniques de synthèse reposent principalement sur des réactions gaz-solide. Ces techniques sont la sublimation ou PVT (Physical Vapor Transport) et le dépôt chimique en phase vapeur aussi appelé CVD (Chemical Vapor Deposition). Nous nous focalisons sur les méthodes d'élaboration du matériau massif et des couches épaisses dans la section 5 de ce chapitre. Les méthodes d'élaboration de couches minces de SiC en phase vapeur sont amplement détaillées dans les thèses de C. Jacquier et M. Soueidan [41, 42].

Thèse	Procédé	Année
I. Garcon [31]	PVT ¹	1995
K. Chourou [32]	PVT ¹	1998
C. Moulin [33]	PVT ¹	2001
G. Ferro [34]	CVD ²	1997
D. Chaussende [35]	CVT ³ et VLS ⁴	2000
T. Chassagne [36]	CVD ²	2001
C. Sartel [37]	CVD ²	2003
J. Mezière [38]	CVD ²	2003
L. Charpentier [39]	CF-PVT ⁵	2003
L. Latu-Romain [40]	CF-PVT (3C) ⁵	2006
C. Jacquier [41]	LPE ⁶ et VLS ⁴	2003
M. Soueidan [42]	VLS (3C) ⁴	2006
J. Eid [43]	SZM (3C) ⁷	2007
O. Kim-Hak [44]	VLS (3C) ⁴	2009

Table I.4 – Thèses soutenues en région Rhône-Alpes sur la modélisation et l’élaboration de carbure de silicium.

1. Physical Vapor Transport
2. Chemical Vapor Deposition
3. Chemical Vapor Transport
4. Vapor Liquid Solid
5. Continuous Feed Physical Vapor Transport
6. Liquid Phase Epitaxy
7. Solution Zone Melting

5.3 La sublimation

La sublimation (PVT) demeure à l’heure actuelle la voie de synthèse majeure pour élaborer des monocristaux massifs de carbure de silicium. Cette méthode est une amélioration de la méthode de Lely proposée par Tairov et Tsvetkov à la fin des années 1970. Le principe repose sur la sublimation d’une poudre source puis la condensation des espèces volatiles dans une enceinte fermée (figure I.8). Le transport des espèces est assuré par la différence de température entre la source (T_1) et la zone de dépôt (T_2), la zone de dépôt étant la zone froide de l’enceinte. Un germe monocristallin de carbure de silicium est disposé dans la zone froide de cette enceinte. Un creuset en graphite est chauffé à des températures supérieures à 2000°C sous une pression de gaz inerte (argon) de quelques centaines de Pa. A ces températures, la vitesse de croissance atteint plusieurs centaines de microns par heure. Cette technique est actuellement la principale utilisée industriellement pour l’obtention de monocristaux de 4H-SiC et 6H-SiC. La qualité cristalline de

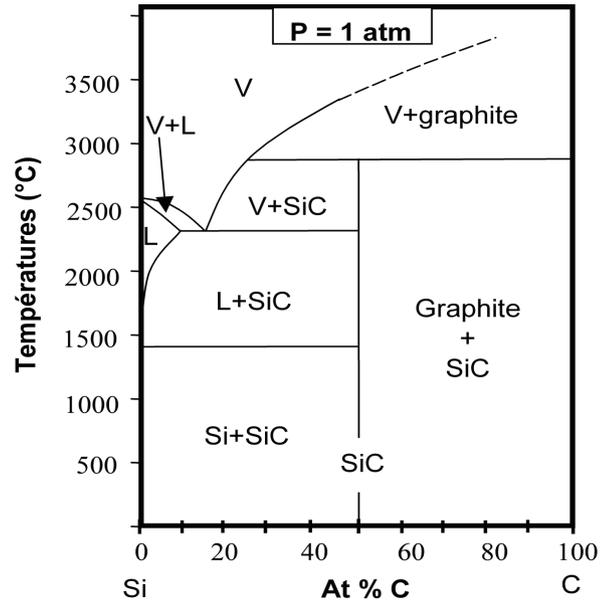


Figure I.7 – Diagramme de phase Si-C, retracé d'après [45].

ces monocristaux est en constante amélioration grâce à un meilleur contrôle des gradients thermiques verticaux et radiaux [46]. L'utilisation par exemple d'écrans thermiques proches du cristal a permis une augmentation de la vitesse de croissance ainsi qu'une diminution des contraintes générées par le polycristal environnant [47]. Des « astuces » de croissance comme celle proposée par Toyota [48] ont permis une réduction de la densité de dislocations. La méthode repose sur plusieurs changements de direction cristalline lors de la croissance ce qui permet de limiter la propagation des dislocations et micropipes² du germe vers le cristal naissant. Des densités de dislocations record de l'ordre de 100 cm^{-2} ont ainsi pu être obtenues sur des dimensions réduites de l'ordre de 1 pouce.

Bien que la technique de sublimation soit la seule industriellement développée, cette voie de synthèse n'est pas exempte d'inconvénients. Son principal défaut est d'être une méthode de croissance en réacteur fermé. La durée de la croissance (et donc la taille du lingot final) est limitée par la quantité de poudre initialement présente. De plus, durant la croissance l'environnement thermique évolue constamment. La vitesse de croissance ainsi que les conditions de croissance s'en trouvent modifiées. Bien que des efforts considérables furent portés sur la modélisation du

2. Les micropipes proviennent de la présence de dislocations vis géantes. Ces défauts apparaissent comme des tubes creux de section hexagonale dont le diamètre varie entre $0,1 \mu\text{m}$ et $30 \mu\text{m}$.

procédé [49], la croissance par sublimation reste délicate à maîtriser. Par ailleurs, les températures usuelles demeurent élevées impliquant des coûts importants pour la sécurité et le fonctionnement de ce type d'installation. Enfin, le fort écart à l'équilibre thermodynamique, inhérent à la méthode en phase gazeuse, constitue une réelle contrainte pour la diminution de la densité de défauts.

De nouveaux procédés de croissances basés sur la sublimation ont été proposés pour pallier ces problèmes :

- Dans le procédé Continuous Feed Physical Vapour Transport (CF-PVT) présenté à la figure I.9, la source de SiC est créée in-situ et alimentée en continu à partir de précurseurs gazeux du silicium et du carbone (zone 1) [50]. Les espèces siliciées et carbonées diffusent ensuite au travers d'un poreux en graphite (zone 2) pour atteindre la cavité de croissance (zone 3). Ce procédé permet un meilleur contrôle de la sursaturation proche du germe car il permet d'ajuster le rapport Si/C dans la cavité de croissance. Cette méthode très prometteuse, notamment pour la croissance du 3C-SiC, est détaillée à la section 6.2 de ce chapitre.
- Le procédé Modified Physical Vapour Transport (M-PVT) montré à la figure I.10, permet le dopage in-situ des monocristaux par l'alimentation en continu d'un flux d'espèces gazeuses à travers la chambre de sublimation [51, 52].

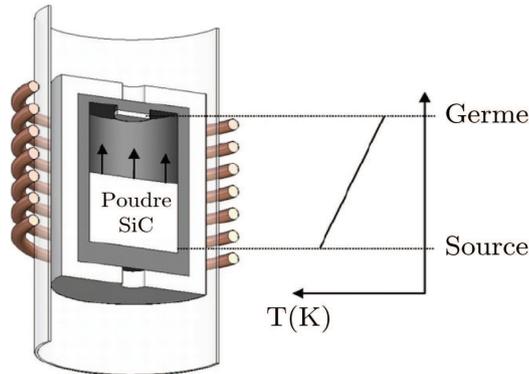


Figure I.8 – Procédé de sublimation ou PVT (Physical Vapor Transport), d'après [53].

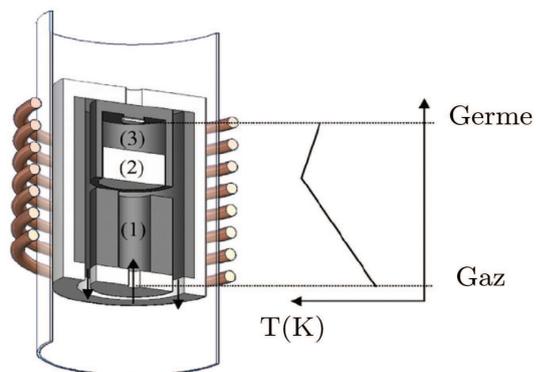


Figure I.9 – Procédé CF-PVT (Continuous Feed Physical Vapor Transport), d'après [53]. 1) Zone d'alimentation. 2) Zone de transfert. 3) Zone de croissance.

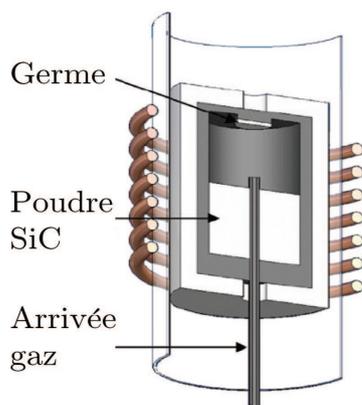


Figure I.10 – Procédé M-PVT (Modified Physical Vapor Transport), d'après [53].

5.4 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD, Chemical Vapor Deposition) est la technique la plus utilisée et la mieux adaptée pour la croissance de couches minces de SiC. Afin d'obtenir des vitesses de croissance compatibles avec la croissance de matériaux massifs, deux variantes de la CVD sont utilisées. La première consiste en l'addition de chlorure dans la chambre de réaction. Les espèces chlorées sont généralement le chlorure d'hydrogène ou le méthyltrichlorosilane. Des couches épaisses de 4H-SiC ont ainsi pu être obtenues avec des vitesses de croissance supérieures à $100 \mu\text{m/h}$ [54, 55]. L'autre méthode consiste à augmenter la température du procédé. Cette méthode nommée HT-CVD (High Temperature CVD) permet le contrôle du rapport C/Si (figure I.11). Introduite par Kordina et al. [56], elle est actuellement industrialisée par la société Norstel (Suède).

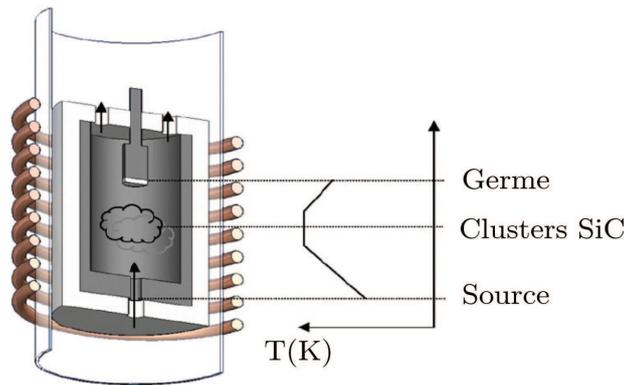


Figure I.11 – Procédé HT-CVD (High temperature chemical vapor deposition), d'après [53].

5.5 Croissance en phase liquide

Cette méthode étant celle utilisée dans ce travail, les concepts de cette technique seront détaillés dans le chapitre 2. Nous présentons ici une revue bibliographique des cristaux de SiC massifs élaborés en phase liquide. Les couches minces de SiC épitaxiées en phase liquide (technique LPE) pour la fabrication de diodes bleues et jonctions p-n sont détaillées dans la thèse de C. Jacquier [41]. Les tableaux I.5 et I.6 pages 25-26 résument l'ensemble des travaux sur la croissance de SiC massif en solution.

Croissance en creuset

De façon générale, les techniques de croissance en solution nécessitent l'utilisation d'un creuset dont la tenue mécanique ainsi que ses propriétés (résistance en température, et à la corrosion) doivent être adaptées au solvant choisi. Ici, à cause de la très forte réactivité du silicium liquide et de ces alliages, les creusets usuels (SiO_2 , BN, Ir, Pt) ne sont pas envisageables. La seule alternative possible est l'utilisation de creuset graphite (haute densité ou carbone vitreux) ou creuset en carbure de silicium. Le creuset graphite sert à la fois de contenant pour le liquide et de source de carbone. L'ensemble creuset-silicium liquide est alors porté à haute température afin de saturer le liquide en carbone dissout. La cristallisation s'effectue ensuite soit par un abaissement de la température de la solution (méthode « slow cooling ») soit par l'établissement d'un gradient thermique dans la solution. Dans ce dernier cas, les mouvements de convection ajoutés à la diffusion dans le liquide assurent le transport du carbone des zones chaudes (zones de dissolution du carbone) vers les zones froides (zones de cristallisation sous forme de SiC).

Historiquement, les premières observations sur la croissance de SiC en solution datent du début des années 50. Antipin et Ivanson ont obtenus des cristaux de 3C-SiC lors de la production électrolytique d'un alliage Si-Al dans des creusets en graphite à 1000°C [57]. Baumann observe aussi que la croissance de SiC dans des alliages à bas point de fusion est possible [58]. Il obtient une poudre de β -SiC dans un alliage Al-Si-Zn maintenu à 525°C pendant 3 heures. La croissance de monocristaux de carbure de silicium en solution débute réellement dans les années 60 avec les travaux de Halden et Ellis. Halden obtient des cristaux de 3C-SiC dans du silicium liquide à 1725°C soumis à un gradient thermique [59]. Les cristaux apparaissent sous formes de plaquettes et d'aiguilles dont certaines atteignent une longueur de 4 mm. Ellis élabore des cristaux de SiC par croissance spontanée dans du silicium liquide et des alliages Fe-Si et Ni-Si [60]. Il constate que la forme cubique apparaît toujours dans du silicium pur, alors que l'ajout d'impuretés métalliques semble favoriser la phase α . Ivantsov, en étudiant l'effet des métaux de transition sur la vitesse de croissance de SiC obtient des vitesses normales et latérales par rapport à la face (0001) respectivement de 0,15 mm/h et 4 mm/h à 1850°C . Les cristaux sont de type 6H, 15R et 21R-SiC [61].

Lorsque un germe monocristallin est placé dans la zone froide du liquide, on parle alors de la méthode Top-Seeded Solution Growth (TSSG). Le germe et/ou le creuset peuvent alors être en rotation (généralement entre 0 et 40 tours/minutes). L'application d'un gradient thermique entre le germe (point froid) et le point chaud du liquide permet la croissance de cristaux. Les premiers essais sur SiC sont dus à Halden [59]. En introduisant une pointe en graphite dans une solution de silicium

saturé en carbone, la cristallisation apparaît à l'extrémité de la pointe. Une translation de la canne à $0,2 \mu\text{m/s}$ permet de retirer du creuset une masse cristalline de 3C-SiC et de silicium solidifié. Hofmann et al. ont obtenu un cristal de SiC massif de diamètre 2 pouces d'une épaisseur de 1 mm. La croissance s'est déroulée à 2000°C dans Si sous une pression de 200 bars d'argon. Dans des conditions similaires, Epelbaum a obtenu un lingot de 25 mm de diamètre sur une épaisseur de 20 mm à partir d'un bâtonnet monocristallin de 6H [62]. Les vitesses de croissance sont de l'ordre de 5-15 mm/jour. Récemment l'équipe de Kamei a démontré la croissance d'un lingot 6H-SiC de diamètre 2 pouces sur une épaisseur de 5 mm. La croissance a été effectuée dans un alliage Si-Ti en configuration TSSG sur substrat 6H [63].

Croissance sans creuset

Les méthodes fondées sur l'utilisation d'un creuset présentent plusieurs inconvénients. Le premier est l'incorporation d'impuretés issues du creuset graphite dans le bain métallique. L'incorporation de ces impuretés dans le cristal lors de sa croissance peut être non souhaitée pour les applications recherchées, notamment en microélectronique. Par ailleurs, la haute réactivité du silicium liquide envers le creuset peut rendre le procédé de croissance instable : perte du silicium par infiltration, mouillage, réactions parasites Si-creuset. Pour ces raisons, plusieurs auteurs ont proposé des configurations afin de s'affranchir de ces problèmes. Griffiths [64] dans un premier temps puis Gillessen [65] ont proposé de contenir le solvant par capillarité entre deux barres de SiC polycristallin. Un germe monocristallin de SiC est collé à une des deux extrémités. Analogue à la technique de fusion de zone, cette méthode est appelée TSM pour Travelling Solvent Method [66]. Plus récemment ce procédé a été repris par Eid pour l'élaboration de 3C-SiC [43]. Malheureusement, les fortes convections du liquide dues au brassage électromagnétique et aux forces Marangoni (voir chapitre 3 pour le détail de ces forces) ne permirent pas la stabilisation du front de croissance. Stable sur $150 \mu\text{m}$, la qualité de la couche se dégrade avec l'apparition d'inclusions de solvant. Les problèmes de mouillage rendent aussi le procédé difficile à contrôler et seuls des lingots polycristallins ont ainsi été élaborés.

Une autre variante sans creuset a été développée par Dmitriev et al [67, 68]. Appelée CFLPE pour « Container Free Liquid Phase Epitaxy », cette méthode repose sur la lévitation magnétique d'une bille de silicium liquide dans un champ magnétique. L'alimentation en carbone se fait par dissolution de germes de SiC à haute température. Ensuite la croissance se fait soit par refroidissement lent du liquide (bille isotherme) soit par transport sous gradient thermique dans le cas d'une bille non

isotherme. La mise en place d'un germe de SiC en zone froide permet la croissance épitaxiale. Le dopage n et p des couches épitaxiales est possible en incorporant de l'Al dans la phase liquide (dopage p) ou en introduisant de l'azote dans l'enceinte (dopage n). Là encore, les fortes vitesses du liquide ainsi que l'agitation de la bille rendent le procédé difficilement maîtrisable.

Les problèmes de turbulence dans le liquide peuvent être réglés avec la configuration sandwich proposée par Yakimova et Syväjärvi [69, 70]. Une mince couche de liquide est confinée entre une plaque de SiC polycristallin (source pour la croissance) et un substrat de SiC monocristallin. L'épaisseur de liquide varie d'une dizaine de μm à quelques centaines de μm . Ainsi les mouvements de convection sont supprimés et le transport de matière est principalement assuré par diffusion. Les températures des zones dépôt et source peuvent être contrôlées indépendamment permettant un contrôle assez précis de la croissance. Des vitesses de croissances aussi importantes que $300 \mu\text{m}/\text{h}$ à 1750°C ont ainsi pu être obtenues [71]. Cependant, il est difficile de transposer cette technique pour la croissance de SiC massif en raison de la géométrie de la méthode.

Croissance par mécanisme Vapeur-Liquide-Solide

Dérivée de l'épitanie en phase liquide, la croissance par mécanisme VLS repose sur l'apport du carbone par la phase gazeuse alors que le silicium est présent dans le bain au dessus du germe (figure I.12). Particularité de cette technique, le germe peut se trouver dans la partie chaude du dispositif, le gradient thermique n'étant pas forcément le moteur de la croissance [41]. La hauteur de liquide est fixée par la profondeur du creuset et en fin de croissance ce dernier est aspiré afin d'éviter toute croissance parasite pendant le refroidissement. Cette technique permet d'obtenir des couches de quelques microns avec des forts dopages (n et p). Cette technique reprise par Soueidan et al. [72] se révèle très prometteuse pour l'obtention de couches minces de 3C-SiC sur germes hexagonaux commerciaux. L'optimisation du procédé permet d'obtenir des couches cubiques de haute qualité structurale sur l'ensemble le substrat (à l'heure actuelle $10 \times 10 \text{ mm}^2$).

Boutarek et al. [73] ont aussi utilisé la croissance par mécanisme VLS. Dans ce cas, une bille de silicium liquide est maintenue en lévitation dans un creuset froid, la source de carbone étant du propane. Des vitesses de croissances aussi élevées que $1,5 \text{ mm}/\text{h}$ dans le cas d'un dépôt polycristallin et $200 \mu\text{m}/\text{h}$ pour une croissance épitaxiale dans Si-Ti et Si-Co ont ainsi été obtenues entre 1100°C et 1400°C .

A la vue de cette synthèse bibliographique sur l'élaboration de cristaux massifs de SiC en solution, il apparaît clairement que les techniques basées sur la phase li-

quide ne sont à l'heure actuelle pas aussi matures que les techniques en phase vapeur. Les premières raisons sont d'ordre technologique : faible solubilité du carbone dans le silicium, haute réactivité des bains Si-Métal, stabilisation du procédé, stabilisation du front de croissance. La deuxième raison est d'ordre historique. En effet, malgré les travaux importants menés sur la croissance de SiC en solution dans les années 60, les fortes vitesses de croissance obtenues par la méthode Lely modifiée ainsi que les travaux plutôt pessimistes de Tiller [74] sur l'intérêt de la phase liquide appliquée au SiC, ont conduit au développement de la sublimation au détriment de la croissance en solution. Cependant, les résultats prometteurs de ces dernières années montrent que l'approche phase liquide n'est plus à considérer comme une approche exotique notamment pour l'obtention de cristaux de haute qualité structurale [75].

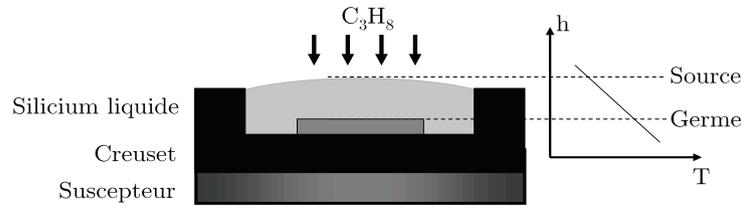


Figure I.12 – Croissance par mécanisme VLS. Géométrie du creuset utilisé pour la croissance de pseudo-substrats cubiques, d'après [42]. Dans cette géométrie, le gradient thermique est inversé.

Elaboration du carbure de silicium

Auteur	Solvant	T °C	Conditions	Taille - Qualité
Baumann [58]	Si _{0,38} Ni _{0,62} (wt%) + C poudre	1000	Bombe en graphite, 1 h	Cristaux de 3C-SiC et restes de Ni et Si.
	Si _{0,13} Al _{0,27} Zn _{0,53} (wt%) + C poudre	525	Bombe en graphite, 3 h	Poudre verte. Polytype cubique.
Halden [59] Nelson [76] Bartlett [77] Yamada [78]	Si	1475 1550	Gradient thermique 20 K/cm	Aiguilles, plaquettes triangulaires. Forme hexagonale pour des conditions proche équilibre. Taille latérale de 2 mm. Epaisseur de 5-50 μm. Polytype cubique.
Halden [59]	Si _{0,35} Fe _{0,65}	1650	Gradient thermique 20 K/cm	Plaquettes transparentes de forme hexagonale de couleur jaune à vert-bleu. Polytype cubique.
	Si-Fe et Si-Ni	?	Slow Cooling 100 K/h	Cristaux verts transparents. Taille=0,6 mm. Polytype ?
Ellis [60]	Si et Si-As (0,01 wt% à 10 wt% As)	1600	Gradient thermique	Dans Si, cristaux jaunes, transparents, irréguliers, parfois creux. Quand wt% As augmente, les cristaux deviennent verts et leurs taille diminuent. Apparition de la phase α.
Ivantsov [61]	Si-Métal de transition (riche Si)	1600 2000	Gradient thermique 25 K/cm	Taille latérale de 7 mm (4 mm/h). Epaisseur de 0,2 mm (0,15 mm/h). Cristaux 6H en surface, 6H+15R+21R pour les cristaux en volume.
Lundberg [79]	Li + poudre SiC	1300 1500	Gradient thermique	Taille latérale de 2-3 mm. Polytype cubique. Cristaux de forme hexagonale. Jaune transparent à noir.
Ujihara [80]	Si	1600 1750	Gradient thermique 23 K/cm	Polytype cubique uniquement. Aiguilles jaunes transparentes de quelques millimètres de long. Rendement de cristallisation de 2,5% et 6,4% respectivement pour des durées de 5 et 20 h.

Table I.5 – Synthèse bibliographique sur la croissance de SiC massif en solution. Croissance spontanée.

Auteur	Solvant	T °C	Conditions	Taille - Qualité
Hall [6]	Si	1600	TSSG	Couche de 0,1 mm sur germe, nature inconnue. Couche cubique
Epelbaum [62]	Si	2000	TSSG haute pression 120 bars	Lingot 1 pouce sur une épaisseur de 2 cm. Germe : bâtonnet monocristallin 6H PVT
Kamei [63]	Si-Ti	1600 1760	TSSG 20 K/cm	Lingot 6H 2 pouces sur une épaisseur de 5 mm. 25 $\mu\text{m}/\text{h}$
Boutarek [73]	Si-Ti Si-Co	1100 1400	VLS en creuset froid	Fortes vitesses de croissance : 1,5 mm/h pour polycristal cubique, 200 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour couche épitaxiée sur 6H (0001) PVT.
Ujihara [80]	Si	1700	TSSG 18 K/cm	Croissance sur faces {111} de cristaux spontanés cubiques. Couche 6H sur face Si, couche 3C+6H sur face C.
Hofmann [81]	Si	2000	TSSG haute pression 200 bars	Lingot 1,4 pouces sur une épaisseur de 1 mm. Polytype ?
Eid [82]	Si	2000	SZM	Couche 3C épitaxiée sur germe 6H PVT sur une épaisseur de 150 μm . Polycristal ensuite

Table I.6 – Synthèse bibliographique sur la croissance de SiC massif en solution. Croissance sur germes.

6 Cas particulier de l'élaboration du 3C-SiC

La sublimation est la méthode de choix pour l'obtention de monocristaux massifs de carbure de silicium de grande taille et de haute pureté. Face aux progrès réalisés ces dernières années sur le procédé de sublimation, plusieurs groupes ont étudié la croissance du polytype 3C par PVT [83, 84, 85]. Cependant, plusieurs problèmes sont liés à l'emploi de la méthode classique. Premièrement, la phase cubique est thermiquement instable vers 2000°C et se transforme en polytypes hexagonaux [86, 87]. De ce fait, les cristaux élaborés à ces températures comportent systématiquement des inclusions de polytypes hexagonaux [83, 88]. Baisser la température n'est pas envisageable car cela conduirait à des vitesses de croissance trop faibles, incompatibles avec la croissance de matériau massif. Deuxièmement, la phase cubique est stabilisée dans un environnement riche Si. Un tel environnement peut difficilement être maintenu dans le procédé de sublimation classique en raison des nombreuses pièces en graphite qui tendent à imposer un environnement riche C. Ainsi, la fenêtre d'obtention du 3C-SiC par sublimation classique semble très étroite. Nous voyons donc que le problème du 3C-SiC est double :

- Le premier est la disponibilité d'un procédé de croissance adapté au 3C-SiC. La méthode de sublimation est la technique de choix pour la croissance des formes α -SiC. Les hautes températures requises (>2000°C) rendent la stabilisation de la forme cubique difficile.
- Le second est la disponibilité de germes cubiques.

A l'heure actuelle, seules deux approches semblent suffisamment matures pour ouvrir la voie à une filière 3C-SiC massif.

6.1 3C-SiC sur Si-ondulant

La croissance de 3C sur silicium a été initiée par Nishino [89]. L'envoi de silane et de propane sur un substrat de silicium permet l'obtention de couches de 3C-SiC à des températures proches de 1300°C. L'optimisation complexe de ce procédé d'apparence simple est détaillée dans les thèses de M. Soueidan et G. Ferro [34, 42]. Le principal inconvénient de cette technique repose dans le système Si-SiC. En raison d'un désaccord de maille de près de 20 % et d'une différence de dilatation thermique de 8 %, les défauts structuraux sont présents en très grand nombre. Les défauts sont principalement des dislocations et des fautes d'empilements se propageant dans les plans {111}. La densité de défauts de l'ordre de 10^{12}cm^{-2} à l'interface atteint une valeur de 10^8cm^{-2} après quelques microns. L'annihilation des défauts deux à deux est donc très efficace lors des premiers stades de la croissance mais devient plus rare quand l'épaisseur augmente, leur probabilité de rencontre

étant plus faible. Par ailleurs, du fait de l'hétéroépitaxie d'un système binaire sur un système élémentaire, il apparaît des défauts spécifiques nommés parois d'inversion de domaine (voir la section 1.4 du chapitre 5) qui dégradent la qualité cristalline de la couche élaborée. Ces dernières années, la société Japonaise HAST (Hoya Advanced Semiconductors Technology) a été la seule compagnie à fournir un matériau 3C-SiC massif commercial. L'emploi de la technique Si-ondulant a permis une réduction de la densité de fautes d'empilement jusqu'à 10^5cm^{-2} . Les ondulations sur le substrat permettent une élimination rapide d'un maximum de dislocations et de fautes d'empilements (figure I.13). Ces ondulations sont créées par abrasion avec une solution diamantée et sont alignées dans la direction $(\bar{1}10)$. Lors de la croissance, les macles issues de chaque pente des ondulations s'auto-annihilent en rencontrant les macles présentes sur la pente opposée. Le substrat Si est ensuite éliminé par attaque chimique. Un substrat de 3C-SiC auto-porté est alors obtenu [90]. Dernièrement, l'amélioration de la technique Si-ondulant, a permis de diminuer la densité de fautes d'empilement d'un ordre de grandeur [91]. Précisons que la société HAST a arrêté de commercialiser des substrats cubiques en 2005.

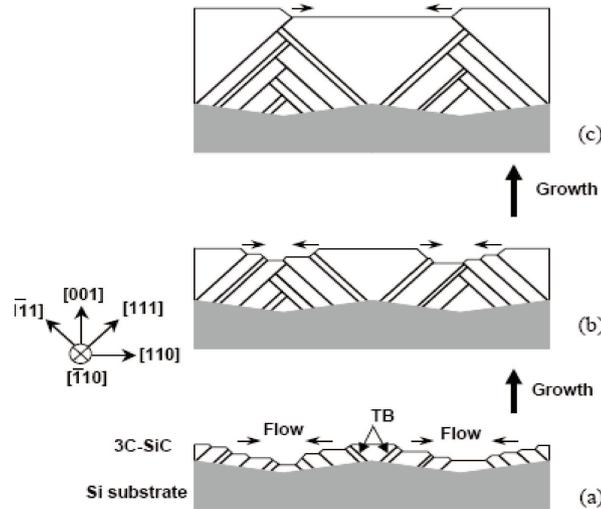


Figure I.13 – Croissance de 3C-SiC sur Si ondulant, d'après [90]. Les parois d'inversion de domaine sont notés TB sur le schéma.

6.2 Approche couplée VLS/CF-PVT

Afin de répondre au double problème du 3C-SiC, l'approche VLS/CF-PVT a été proposée [92]. Encore au stade du laboratoire, cette méthode repose d'une part, sur l'obtention de pseudo-germes cubiques par la méthode VLS puis par l'homoépitaxie de 3C-SiC à haute température par CF-PVT.

Mécanisme VLS

L'optimisation du procédé, précédemment décrit à la section 5.5, permet la suppression des défauts appelés parois de double positionnement (DPB, pour Double Positionning Boundaries, voir section 1.4 du chapitre 5). Ces défauts sont le siège de nombreuses fautes d'empilement et leur élimination permet une amélioration significative de la qualité du 3C-SiC [93]. Les pseudo-substrats cubiques sont ensuite utilisés pour la croissance massive de 3C-SiC par le procédé CF-PVT.

CF-PVT

La méthode CF-PVT (Continuous Feed Physical Vapor Transport) se révèle être une approche prometteuse pour l'obtention du polytype cubique à haute température. Le contrôle de la sursaturation proche du cristal grâce au contrôle du flux d'espèces gazeuses permet la croissance épitaxiale de 3C-SiC à fortes vitesses. L'utilisation de germe cubique élaboré par VLS a permis la croissance d'une couche de SiC cubique avec une densité de défauts de $2,2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ à $4 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ [92]. Les vitesses de croissance sont supérieures à $150 \mu\text{m/h}$ et donc tout à fait comparables à celles utilisées en sublimation classique pour la croissance des formes hexagonales 4H et 6H-SiC. Quelques années auparavant la méthode CF-PVT avait déjà été utilisée pour la croissance d'une plaquette auto-portée de 3C-SiC sans DPB directement sur germe hexagonal, et ce, sur un diamètre de 30 mm [94]. Enfin, il est important de préciser que les raisons de l'obtention du polytype cubique dans de telles conditions ($T > 2000^\circ\text{C}$, environnement riche C, conditions proches de l'équilibre) ne sont pas encore totalement expliquées et apparaissent en contradiction avec les notions de stabilité du 3C présentes dans la littérature.

Conclusion

Pour plusieurs applications spécifiques de l'électronique de puissance, le carbure de silicium cubique (3C-SiC) présente des atouts indéniables comparé aux polytypes hexagonaux 4H-SiC et 6H-SiC. A ce jour, les formes hexagonales sont des produits commerciaux (plaquettes jusqu'à 4 pouces de diamètre) et les procédés de cristallogénèse associés ont une maturité industrielle. Cependant, malgré les nombreuses tentatives, personne n'a obtenu de cristaux massifs de 3C-SiC de taille et/ou de qualité compatible avec la microélectronique. Ceci tient principalement à l'absence d'un procédé d'élaboration adapté. La croissance de cristaux de 3C-SiC représente ainsi un double défi, scientifique et technique. Scientifique, car il s'agit de faire croître une forme métastable, longtemps considérée comme parasite dans la croissance de cristaux hexagonaux. Technique, car la cristallogénèse du SiC fait appel à des procédés lourds, de mise en œuvre très complexe. Le développement d'un procédé adapté au 3C-SiC s'accompagnera nécessairement de problèmes techniques à résoudre. Ce travail a pour but d'étudier un ensemble de briques scientifiques et techniques afin de proposer des solutions au défi du 3C-SiC.

Chapitre II

SiC et croissance en solution

Introduction

Dans la croissance en solution à haute température, les constituants du matériau à cristalliser sont dissous dans un solvant adéquat et la cristallisation s'effectue dès lors qu'il y a sursaturation. Le principal avantage de l'utilisation d'un solvant est de pouvoir élaborer le cristal à des températures beaucoup plus basses que celles requises pour la croissance à partir du bain (cas du procédé Czochralski par exemple). Les méthodes de cristallisation en solution sont les plus adaptées lorsque le composé à cristalliser est à fusion non congruente (cas du SiC). Les autres avantages de la croissance en solution reposent sur le fait que le cristal est libre de croître sans contraintes dans un environnement où les gradients thermiques sont faibles. Ceci ajouté à la plus faible température d'élaboration conduit généralement à des cristaux de meilleure qualité cristalline (densité de dislocations inférieure). Les principaux inconvénients restent des vitesses de croissance faibles comparées aux techniques en bain fondu. De plus, l'incorporation possible de solvant dans le cristal peut conduire à une réduction de la qualité cristalline ou à des propriétés mal contrôlées.

Après un exposé sur les concepts de base de la croissance en solution concernant le choix du solvant et le choix de la méthode de cristallisation, nous présenterons les problèmes inhérents au système $\text{Si}_{\text{liquide}}\text{-C}$. Dans la dernière partie, nous détaillerons les différents flux convectifs présents dans un liquide pour une configuration TSSG. Une analyse adimensionnelle de ces flux nous servira dans le chapitre 3 à définir les limites de validité de notre modèle numérique.

1 Concepts de base

1.1 Choix du solvant

Dans toute technique de croissance, le choix du solvant est essentiel. Pour cela, il est nécessaire de connaître ses propriétés physiques et en particulier sa réactivité avec le matériau à cristalliser. En pratique, le solvant peut être un élément pur, un composé ou une combinaison de composés. Dans le cas d'un élément pur, celui-ci peut être (ou non) un constituant du composé à cristalliser. Le solvant possède un point de fusion inférieur à celui du soluté. Pour faciliter le choix du solvant, Elwell et Scheel ont proposé plusieurs critères définissant le solvant idéal. Ceux-ci sont présentés dans le tableau II.1.

Propriétés	
1	Bonne solubilité pour le soluté
2	Le composé à cristalliser est la seule phase stable
3	Variation de solubilité notable avec la température
4	Faible viscosité $< 10^{-2}$ Pa·s
5	Bas point de fusion
6	Faible volatilité à la température de croissance
7	Faible réactivité avec le creuset
8	Absence d'éléments parasites incorporables dans le cristal
9	Grande pureté à bas coût
10	Séparation du cristal par attaque chimique ou moyen mécanique
11	Faible toxicité

Table II.1 – Propriétés d'un solvant idéal, d'après [95].

La principale caractéristique d'un solvant est de pouvoir dissoudre le soluté en quantité relativement suffisante. Elwell et Scheel donnent une valeur limite de l'ordre de 1%. Généralement, il est admis que la croissance de cristaux en solution à haute température est facilitée pour des hautes concentrations en soluté, une température de travail peu élevée et une faible viscosité (entre 10^{-3} Pa·s et 1 Pa·s). Le solvant ne doit pas former avec le soluté de composés solides (autre que le composé recherché) ou alors ces composés parasites ne doivent pas être stables dans la gamme de température de travail. Evidemment, aucun solvant ne remplit toutes les conditions du tableau II.1 et des compromis sont alors nécessaires. Les trois premières propriétés doivent être cependant satisfaites pour espérer at-

teindre un rendement de cristallisation suffisant avec les techniques habituelles. Une faible viscosité est désirée pour diminuer les variations de température dans le bain, ainsi que pour augmenter la limite de vitesse de croissance stable. Un point de fusion bas pour le solvant implique une croissance à des températures relativement « basses » (typiquement $T < 1800-2000^\circ\text{C}$) afin de limiter d'une part l'évaporation du solvant (ou du soluté) et d'autre part la réactivité avec le creuset. De plus, l'augmentation de la température n'est pas toujours compatible avec le four de croissance et la source de puissance existante. Les autres critères du tableau II.1 sont souvent désirés mais rarement satisfaits. Par exemple, la plupart des solvants pour la croissance d'oxyde contiennent du plomb et du fluor et des précautions doivent être prises lors de leur manipulation. C'est le cas par exemple de la croissance de cristaux de YIG (Yttrium iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) dans un flux de PbO/PbF_2 [15].

1.2 Diagramme de phase et sursaturation

Le carbure de silicium ne possède pas de phase liquide, les méthodes de type Bridgman ou Czochralski ne sont donc pas applicables à ce matériau. SiC comme tous les autres composés à fusion non congruente devra donc cristalliser à partir d'une solution sursaturée en soluté. Comme le diagramme de phase permet d'estimer la composition (solubilité) d'une espèce donnée à une température donnée, il permet de définir les conditions de sursaturation nécessaire.

Un exemple de diagramme de phase utilisé pour la croissance en solution haute température est représenté schématiquement à la figure II.1. La zone entre la courbe du liquidus et la ligne en pointillé est appelé zone métastable ou zone d'*Ostwald-Miers*. Dans cette zone la solution est sursaturée sans qu'il y ait germination spontanée. En effet, la taille du germe critique doit être atteinte pour que le composé puisse cristalliser. La largeur de cette zone dépend du système solvant-soluté ainsi que de paramètres techniques comme le volume de la solution ou l'agitation de la solution. Par exemple la zone d'Ostwald-Miers sera large pour un faible volume de solution, une viscosité élevée et une faible solubilité. Ensuite, la cristallisation est possible en suivant trois voies (figure II.2). Ces méthodes sont valables sans insertion de germes monocristallins dans le liquide. On parle dans ce cas de croissance spontanée. Lorsqu'un germe monocristallin est introduit dans le liquide (généralement dans la position haute du liquide), on parle alors de la méthode TSSG (Top-Seeded Solution Growth, voir figure II.3). Précisons que la méthode TSSG est généralement fondée sur les techniques de transport par gradient mais qu'elle est dans son principe tout à fait applicable aux autres voies.

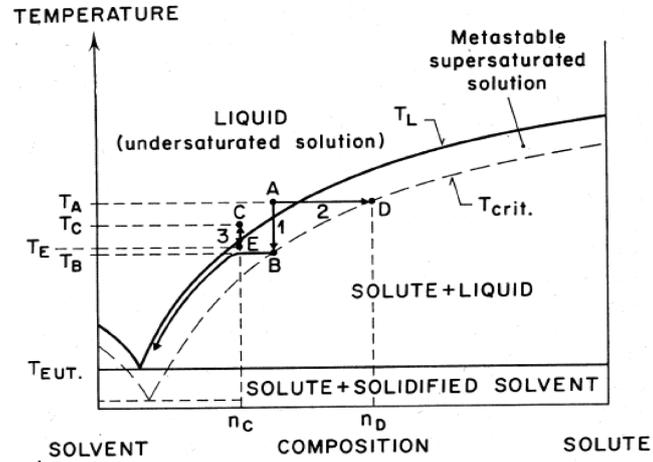


Figure II.1 – Diagramme de phase et sursaturation. Se référer au texte page 35 pour l'explication des symboles et flèches

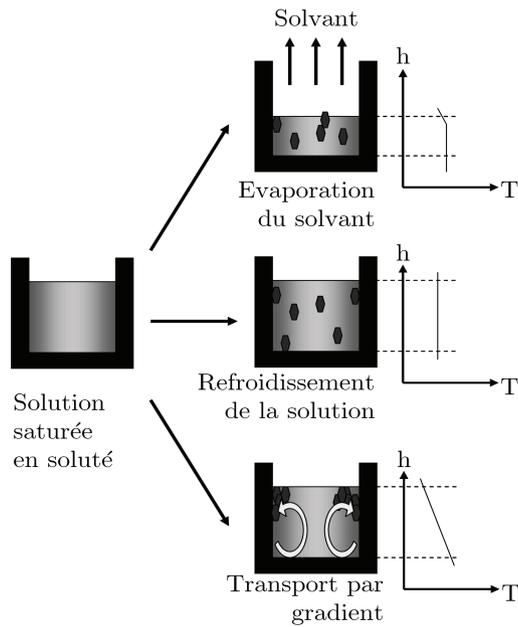


Figure II.2 – Les trois méthodes classiques de cristallisation en solution.

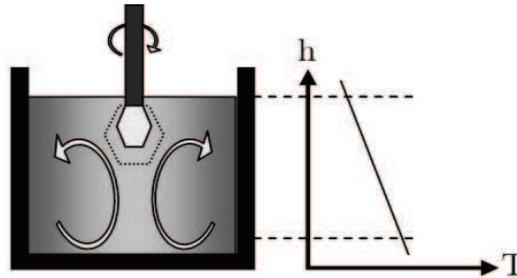


Figure II.3 – Représentation schématique de la méthode TSSG. Le gradient thermique dans le liquide permet de diriger le flux de matière (flèches courbes) vers le cristal. La source de soluté en zone de dissolution n'est pas représentée.

1.3 Etablissement de la sursaturation

Refroidissement lent

Une solution de composition n_A à la température T_A est refroidie jusqu'à une température T_B (trajet A→B de la figure II.1). Le refroidissement varie généralement entre 0.2°C/h à 10°C/h . La vitesse de croissance du cristal est reliée à la vitesse de refroidissement suivant la relation :

$$v = \frac{V}{A\rho} \left(\frac{dn_e}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (\text{II.1})$$

Avec V le volume de la solution (cm^3), A la surface du cristal qui croît (cm^2), ρ la densité du cristal ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), dn_e/dT la pente du liquidus (ici en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{K}^{-1}$) et dT/dt la vitesse de refroidissement (K/h). D'une manière générale, une vitesse de refroidissement faible conduit à des cristaux de meilleure qualité et de plus grande taille. Ainsi, un compromis doit être trouvé entre une vitesse de refroidissement faible et une durée raisonnable pour la croissance.

Evaporation lente du solvant

Dans cette technique, la solution reste à température fixe, la sursaturation étant produite par l'évaporation du solvant (trajet A→D de la figure II.1). Technique de base pour la production de sel commun, elle est fréquemment utilisée en croissance en solution haute température. Dans ce cas, la vitesse de croissance du cristal est donnée par la relation :

$$v = \frac{n_e}{\rho A} \left(\frac{dV}{dt} \right) \quad (\text{II.2})$$

Avec les symboles correspondant à ceux de l'équation II.1 et dV/dt la vitesse d'évaporation du solvant. En principe, la vitesse d'évaporation est constante quand la température du liquide est constante (loi d'Arrhénius). La vitesse d'évaporation peut donc être contrôlée par la température du liquide mais aussi par un flux de gaz en surface du liquide. Un chauffage local de la surface permet de maintenir une température constante dans le liquide. Ainsi, la cristallisation en surface est limitée ce qui ne modifie pas la taille de la surface libre d'évaporation.

Croissance par transport

En principe toutes les méthodes de croissance reposent sur le transport de soluté vers le cristal, que la sursaturation provienne du refroidissement ou de l'évaporation du solvant. L'expression « Croissance par transport » est utilisée dans les cas où la sursaturation provient exclusivement du transport du soluté non initialement dissout dans la solution (trajet A→C de la figure II.1). Le soluté peut être soit sous forme solide (graduellement dissout et transporté vers le cristal) soit sous phase vapeur. Plusieurs techniques de transport peuvent alors être distinguées :

- Transport par gradient de température entre la zone source et le cristal
- Croissance à travers une zone de solvant : Travelling Solvent Method (TSM), Travelling Heater Method (THM)
- Technique de réaction du flux
- Mécanisme Vapour-Liquid-Solid (VLS).

Nous renvoyons à la section 5.5 du chapitre 1, ainsi qu'aux thèses de D. Chaussende [35], C. Jacquier [41], M.Soueidan [42] et O. Kim-Hak [44] pour la description du mécanisme VLS, à l'ouvrage de Elwell et Scheel [95] ainsi qu'à la thèse de J. Eid [43] pour la description des méthodes TSM et TZM.

Lorsque le transport est assuré par gradient thermique (trajet A→C figure II.1), la source en soluté est maintenue à une température T_C dans la solution à une composition moyenne n_C . Ajoutés aux mouvements diffusifs, les mouvements de convection naturelle et/ou forcée (voir section 3.1 de ce chapitre) assurent ensuite le transport du soluté vers une région de température T_E ($T_E < T_C$). Au point E, la solution devient sursaturée et la cristallisation a lieu au point froid du liquide. Généralement, les méthodes de transport par gradient thermique se font dans des creusets inertes chimiquement, ou des ampoules pour limiter l'évaporation du solvant (figure II.4).

En dehors du cas standard de transport par gradient représenté à la figure II.4, l'apport du composé à cristalliser (ou un des constituants du composé) peut pro-

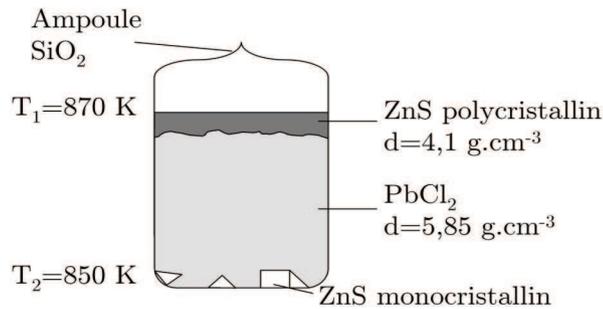


Figure II.4 – Croissance de sulfure de zinc (ZnS) par la méthode du transport par gradient thermique, d’après [98].

venir du solvant et/ou du creuset. On parle alors dans ce cas de **Technique de réaction du flux**. C’est le cas par exemple de la cristallisation du mélange Y₂O₃-Fe₂O₃ dans un flux de PbO-B₂O₃ [96] ou de la croissance de la solution solide PbAl₂Si₂O₈-KAlSi₃O₈ dans un creuset de sillimanite (Al₂SiO₅) avec un flux de PbO-PbF₂ [97]. Tous les essais de croissances de SiC massif en creuset présentés aux tableaux I.5 et I.6 appartiennent à cette catégorie. L’expression « Reactive TSSG » est aussi utilisée [62].

2 Problèmes inhérents au système Si-C

2.1 Solubilité du carbone

Comme mentionné dans la partie 1.2, la connaissance du diagramme de phase C-Si est primordial pour envisager son élaboration. La solubilité du carbone dans le silicium liquide est faible. La mesure de cette solubilité a fait l’objet de plusieurs travaux depuis 1958. Les résultats sont résumés dans la publication de Durand [99]. Ce dernier propose pour l’équation de la courbe du liquidus la relation suivante :

$$\log X_C = \frac{-10623}{T} + 2,714 \quad (\text{II.3})$$

Avec X_C , la fraction molaire de carbone et T la température en Kelvin (K). Nous voyons alors que la solubilité varie de 3×10^{-2} at% pour 1410°C à 1 at% à 2000°C (figure II.5). Pour des températures de travail raisonnables (inférieures à 1900°C), la solubilité reste inférieure à 1 at%, valeur minimale proposée par Scheel et Elwell (tableau II.1).

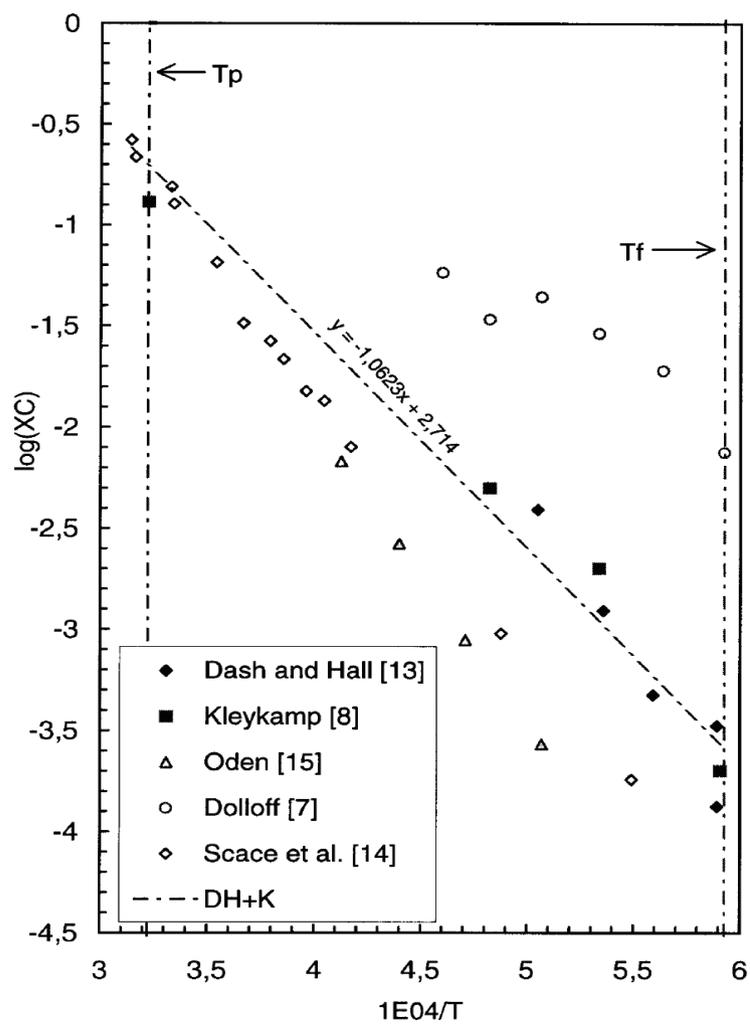


Figure II.5 – Evolution de la solubilité du carbone dans Si liquide, tiré de [99].

Pour pallier ce problème de faible solubilité, plusieurs auteurs ont proposé l'ajout de composés permettant l'augmentation de la solubilité en carbone, principalement des métaux de transition. Les premiers essais de Baumann dans Si-Al-Zn [58], de Halden et Ellis dans Si-Fe [59] ainsi que ceux de Knippenberg [100] dans Cr attestent de la faisabilité de cette approche pour la croissance de SiC dans des bains Si-Métal. Par la suite, les travaux de Pellegrini [101] ont permis de considérer les alliages à base de Ti, Zr et Cr (TiSi_2 , ZrSi_2 , CrSi_2) car ils permettent d'atteindre une solubilité en carbone de 1 at% à 1800°C. Par ailleurs, Pellegrini observe un bon mouillage entre ces alliages et SiC. TiSi_2 apparaît comme le meilleur solvant grâce à une plus grande solubilité ainsi qu'une pression de vapeur deux ordres de grandeur plus faible que les autres siliciures. L'alliage le plus étudié est le Sc-Si qui a permis l'élaboration de couches épitaxiales avec des vitesses de croissance aussi élevées que 150 $\mu\text{m/h}$ à 1850°C en configuration sandwich [69, 70]. Les travaux d'Ivantsov sur l'étude de l'ajout de métaux de transition pour la croissance de cristaux spontanés de SiC révèle que la solubilité en carbone est d'autant plus élevée que le nombre d'électrons d du métal est faible [61]. Ainsi le scandium et le titane apparaissent comme les métaux d'ajout les plus intéressants. Il n'est pas surprenant de constater que les vrais premiers cristaux massif de SiC par phase liquide (2 pouces de diamètre sur 5 mm d'épaisseur) aient été obtenus dans le système Si-Ti [63]. Précisons que la qualité cristalline des couches et cristaux élaborés dans ces alliages Si-Métal est souvent médiocre (inclusions de solvant, front de croissance non stable) et que l'ajout de métal tend à favoriser la transition $\beta \rightarrow \alpha$. Nous ne traiterons pas ici des travaux réalisés sur l'ajout de métal en vue de diminuer la température d'élaboration. La bibliographie sur les solvants pour les applications basses températures ($T < 1400^\circ\text{C}$), dont l'objectif est la croissance de couches épitaxiales minces, est amplement décrite dans la thèse de C. Jacquier [41].

Une autre voie pour augmenter la vitesse de croissance consiste à travailler en régime de convection forcée. Les fortes vitesses de déplacement du fluide contrebalancent alors la faible solubilité du carbone. Malheureusement dans les configurations adoptées les phénomènes à l'origine de la convection, principalement les forces électromagnétiques et forces Marangoni (voir section 3.1 de ce chapitre pour le détail de ces forces) conduisent à une déstabilisation du front de croissance [43, 65, 73].

2.2 Réactivité creuset-liquide

Nous avons vu que le carbone était le seul matériau en tant que creuset compatible avec le silicium liquide. Cependant, le silicium liquide réagit dès les premiers

instants de contact avec le graphite pour former une couche de SiC. Cette réactivité bien connue est mise à profit pour le revêtement de carbure de silicium sur carbone grâce à l'infiltration de silicium liquide dans des préformes poreuses en carbone [102, 103]

2.3 Evaporation du silicium liquide

La connaissance de l'évaporation du solvant dans les procédés de croissance en solution est primordiale, que ce soit pour contrôler le flux d'évaporation (méthode de l'évaporation du solvant) ou au contraire pour le limiter (méthode par refroidissement ou par transport par gradient).

Pression de vapeur au dessus du silicium liquide

Calculons dans un premier temps la pression de vapeur du silicium en équilibre avec le silicium liquide. A partir de la formule de Clapeyron entre deux phases notées a et b , nous avons :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{ab} = \frac{\Delta h_{ab}}{T\Delta v_{ab}} \quad (\text{II.4})$$

et en appliquant les hypothèses suivantes à l'équilibre liquide-vapeur :

- Δh_{ab} est constante sur la gamme de température étudiée
- le volume molaire du liquide est négligeable devant celui de la vapeur
- la vapeur est considérée comme un gaz parfait, $v_v = \frac{RT}{P}$,

nous obtenons la formule de Clausius-Clapeyron :

$$\ln\left(\frac{P_v}{P_v^{Ref}}\right) = -\frac{\Delta h_{lv}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{Ref}}\right) \quad (\text{II.5})$$

Avec T^{Ref} et P_v^{Ref} , respectivement la température (K) et la pression de vapeur saturante d'un point référence sur la courbe d'équilibre $Liq \Leftrightarrow Gaz$. T et P_v sont respectivement la température (K) et la pression de vapeur saturante en un autre point de la courbe d'équilibre $Liq \Leftrightarrow Gaz$. Δh_{lv} est l'enthalpie de changement d'état en J/mol . R est la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Dans le cas de l'équilibre $Si_l \Leftrightarrow Si_g$ avec le point d'ébullition comme point référence, $P_v^{Ref} = 1 atm$ à $T^{Ref} = 3530 K$ et $\Delta h_{lv} = 450 \times 10^3 J/mol$, ce qui conduit à la

relation :

$$\ln P_w(\text{atm}) = 15,33 - \frac{54100}{T(K)} \quad (\text{II.6})$$

A partir de la valeur de P_w , nous pouvons calculer la vitesse d'évaporation (J , en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) à l'aide de la formule de Hertz-Knudsen :

$$J = \frac{P_w}{\sqrt{2\pi RT_{Si}}} \quad (\text{II.7})$$

Avec P_w la pression d'équilibre en Pa , M la masse molaire du constituant évaporé (ici 28 g/mol), T_{Si} la température de la source évaporée en K . Nous résumons dans le tableau II.2 la vitesse d'évaporation ainsi que les valeurs de perte de masse sur une durée de 10 heures pour une température de 1923 K, 2073 K, 2173 K dans le cas d'une surface libre de silicium liquide de 3 cm de diamètre. Il apparaît que la perte de masse par évaporation devient non négligeable dès 1650°C.

Température (°C)	Vitesse d'évaporation ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	Perte de masse sur 10 heures pour un diamètre de 3 cm (g)
1650	$8,7 \times 10^{-4}$	0,6
1700	$1,7 \times 10^{-3}$	1,2
1800	$6,4 \times 10^{-3}$	4,5
1900	$2,0 \times 10^{-2}$	14,8

Table II.2 – Vitesse d'évaporation et perte de masse pour le silicium liquide à haute température sans pression de gaz inerte.

Influence d'un gaz inerte sur la pression de vapeur d'un composé

Nous étudions ici l'effet de la pression d'un gaz inerte sur la pression de vapeur du silicium. Soit une phase condensée (dans notre cas le silicium liquide) placée dans une enceinte représentée à la figure II.6. En supposant que la température T soit maintenue constante lors de l'introduction d'un gaz inerte à une pression P , regardons comment évolue la pression de vapeur de la phase condensée B (notée p_B) lorsqu'une pression externe P est appliquée au système.

Etant donnée que B dans la phase vapeur est en équilibre avec B dans la phase condensée, nous avons pour B :

$$dg_{cond} = dg_{gaz} \quad (\text{II.8})$$

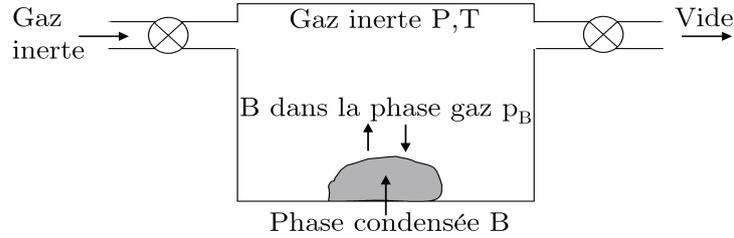


Figure II.6 – Effet d’une pression externe sur la pression de vapeur d’une phase condensée

En changeant la pression externe de dP de manière réversible, nous pouvons utiliser l’équation :

$$dg = vdP - sdT \quad (\text{II.9})$$

T étant constant, nous avons alors

$$dg_{cond} = v_{cond}dP \quad (\text{II.10})$$

La variation dP du gaz inerte induit une variation de pression dp dans la pression de vapeur de B :

$$dg_{gaz} = v_{gaz}dp \quad (\text{II.11})$$

Avec les équations II.8, II.10, II.11, nous obtenons :

$$\frac{dp}{dP} = \frac{v_{cond}}{v_{gaz}} \quad (\text{II.12})$$

De l’équation II.12 nous voyons que le rapport dp/dP est petit étant donné que $v_{cond} \ll v_{gaz}$. Un ratio typique de v_{cond}/v_{gaz} est $10 \text{ cm}^3/10^5 \text{ cm}^3$ soit 10^{-4} . Ainsi, un changement de la pression externe de 1 atm induit une variation de pression de vapeur de l’ordre de 10^{-4} atm.

L’application de hautes pressions permet bien entendu une réduction significative de l’évaporation. Dans le cas du silicium, l’application d’une pression de gaz inerte (argon) aussi haute que 200 bars a montré une réduction significative de l’évaporation du silicium [81]. La dépendance de la pression partielle de silicium, p_{Si} aux hautes températures (1800°C - 2300°C), a été étudiée par plusieurs groupes [104, 105] mais il existe une divergence dans la littérature. Nous retiendrons la valeur $p_{Si} < 0,25 \text{ bar}$ pour $T < 2300^\circ\text{C}$.

La croissance cristalline à partir d’un bain liquide à hautes pressions est un procédé industriel pour l’obtention de cristaux de semiconducteurs III-V comme GaAs,

GaP et InP. Dans ce cas, un encapsulant (B_2O_3) agit comme un couvercle liquide par l'application d'une contrepression de quelques dizaines de bars d'argon. Cependant, le système SiC-Si_{liquide} présente l'inconvénient de ne pas avoir d'encapsulant disponible. Par conséquent, la limitation de l'évaporation du silicium liquide ne peut se faire que par l'utilisation de très hautes pressions. La pression appliquée agit sur le transfert de matière par diffusion à travers la couche limite en réduisant le coefficient de diffusion D . A l'opposé, le transfert par convection augmente avec la pression appliquée [106]. Le flux de matière J (vitesse d'évaporation) peut être exprimé par :

$$J = Sh \cdot D \left(\frac{C_s - C_\infty}{l} \right) \quad (\text{II.13})$$

Avec C_∞ , la concentration en Si dans le volume du gaz et C_s , la concentration en Si à la surface du liquide. Le nombre de Sherwood est relié au nombre de Rayleigh, $Ra_{Pression}$ ¹ suivant la relation :

$$Sh = C \cdot Ra_{Pression}^n \quad (\text{II.14})$$

Avec C une constante. $Ra_{Pression}$ est un nombre sans dimension caractérisant le transfert de matière au sein du gaz :

$$Ra_{pression} = \frac{\Delta T g d^3 P^2}{T \kappa_0 \nu_0} \quad (\text{II.15})$$

Avec κ_0 et ν_0 respectivement la diffusivité thermique (m^2/s) et la viscosité cinématique (m^2/s) du gaz à $P=1$ bar. T est la température moyenne du procédé, ΔT est la différence de température (force motrice), d est une longueur caractéristique fonction de la géométrie du réacteur (m). Suivant l'intensité de la convection, le terme exponentiel n varie entre 0,25 et 0,5. Ainsi, la vitesse d'évaporation est reliée à la pression appliquée suivant les relations [106] :

- $J \sim P^{-1}$ dans le cas diffusif pur ($Sh = 1$)
- $J \sim P^{-0.5}$ pour une convection modérée
- J indépendant de P dans le cas d'une convection turbulente

La figure II.7 représente schématiquement la dépendance en pression de l'évaporation du silicium liquide. L'augmentation de la pression de gaz inerte réduit significativement l'évaporation du silicium. Cependant, cette réduction nécessite des pressions de l'ordre d'une centaine de bars. Précisons qu'à plus haute pression, les échanges convectifs entre le liquide et le gaz sont favorisés par l'augmentation du transfert de matière. L'apparition de ce phénomène opposé (augmentation du transport de matière) compense la réduction de l'évaporation à très haute pression.

1. L'indice « Pression » est présent pour le distinguer du nombre de Rayleigh classique que nous utiliserons à partir de la section 3.1 pour la description de la convection naturelle dans le liquide.

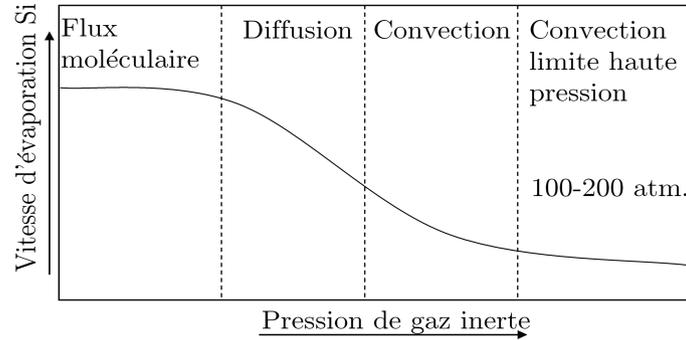


Figure II.7 – Dépendance en pression de la vitesse d'évaporation du silicium liquide en atmosphère de gaz neutre, d'après [81].

3 Les phénomènes de convection dans le liquide

3.1 Les différents types de convection

Le transport de matière joue un rôle essentiel dans la croissance en solution. En effet, c'est le transport de soluté qui est toujours à l'origine de la croissance. En l'absence de mouvements du liquide, ce transport est assuré par diffusion. En pratique, les mouvements de convection présents au sein du liquide contribuent généralement à ce transport. Nous présentons dans ce paragraphe les différents phénomènes de convection et leurs effets relatifs. Nous nous sommes restreints à la présentation et à l'étude de quatre types de convection : convection naturelle, convection forcée, convection liée aux forces électromagnétiques et convection thermocapillaire. En effet, comme le résume très bien Hurle dans son article sur la convection dans le procédé Czochralski [107] : « The flow in a Czochralski crucible is dauntingly complicated »².

Dans un liquide, les courants de convection sont classés selon la nature des mécanismes physiques (ou des forces) qui les produisent. Ceci comprend les convections d'origine thermique, avec d'une part la convection dite naturelle (buoyancy convection) et d'autre part la convection thermocapillaire (appelée aussi convection Marangoni). Le procédé de croissance joue aussi sur les forces appliquées, notamment dans le cas de la convection forcée (rotation du cristal et/ou du liquide). La convection d'origine électromagnétique est présente lorsque un champ magnétique est appliqué au liquide (conducteur électrique dans ce cas). Enfin, les convections

2. « les écoulements dans un liquide sont si compliqués qu'ils en sont effrayants! ».

d'origine solutale sont aussi à considérer lorsque les différences de concentration en soluté deviennent élevées (convection thermosolutale ou Effet Soret et convection Marangoni solutale). Pour évaluer chaque convection, plusieurs nombres adimensionnels sont proposés, nous utiliserons le nombre de Rayleigh Ra caractéristique de la convection naturelle, le nombre de Marangoni Ma pour la convection thermo-capillaire et le nombre de Reynolds Re pour définir la convection forcée. Par une approche adimensionnelle, nous détaillons chaque type de convection en précisant leurs domaines de stabilité. Les équations régissant les différents types de convection seront données dans le chapitre 3 pour la description des modèles utilisés lors de la simulation du procédé.

Convection naturelle

A l'exception des essais de croissance en microgravité, les mouvements de convection naturelle apparaissent dans toutes les configurations de croissance en phase liquide. Les forces provoquées par les différences de températures et de concentration (constituants, dopants) induisent des variations de densité dans le bain conduisant à la création de rouleaux de convection. Dans la suite de ce travail, nous négligerons les variations de composition, et le terme « convection naturelle » ne sera utilisé que pour parler des variations de température. En effet, la concentration en carbone restant inférieure à 1 at%, cette hypothèse est raisonnable. La convection naturelle a été beaucoup étudiée expérimentalement dans des liquides transparents car elle peut être visualisée [108, 109]. Par ailleurs, la convection naturelle est aussi étudiée d'un point de vue théorique lors de l'analyse des instabilités dans les cellules dites de Rayleigh-Bénard [110]. Il est connu que la zone de chauffage d'un liquide influence la direction des rouleaux de convection [108, 111, 112]. Quand le chauffage latéral prévaut, la direction du fluide est descendante au centre du liquide et ascendante en périphérie. Cette direction est inversée quand le chauffage s'effectue par le bas (figure II.8).

Afin d'étudier de façon plus précise l'hydrodynamique associée à la convection naturelle dans le liquide, trois nombres adimensionnels sont définis : le nombre de Rayleigh Ra , le nombre de Prandtl Pr et le facteur de forme $A = h_{Si}/D$. Le nombre adimensionnel de Prandtl, Pr est défini comme le rapport entre la viscosité cinématique (ν en m^2/s) et la diffusivité thermique (κ en m^2/s) :

$$Pr = \frac{\nu}{\kappa} \quad (\text{II.16})$$

Ce nombre caractérise l'importance relative des effets thermiques et visqueux. Pour les liquides à faible nombre de Prandtl (cas de tous les métaux liquides), le transfert de chaleur par conduction est dominant par rapport à la convection : la diffusivité

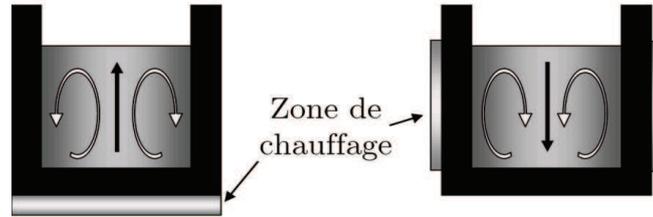


Figure II.8 – Effet de la zone de chauffage sur les rouleaux de convection développés dans le liquide. Gauche, chauffage par le bas. Droite, chauffage en périphérie, d’après [111, 112].

thermique l’emporte. En d’autres termes, les mouvements du fluide n’ont aucun effet sur le transfert de chaleur si $Pr < 1$. Les modélisations et nos expériences ont été réalisées avec un nombre de Prandtl de 0,013. Notons que le nombre de Prandtl est une propriété du fluide, par conséquent sa valeur ne peut pas être ajustée.

Le facteur de forme A est un nombre adimensionnel fonction de la géométrie du liquide. Il est défini par le rapport entre la hauteur de liquide h_{Si} et le diamètre de la zone de liquide D . Ce paramètre ajustable permet de définir les conditions de stabilité du fluide ainsi que les critères de symétrie des mouvements de convection.

Le nombre adimensionnel de Rayleigh est défini de la façon suivante :

$$Ra = \frac{g\beta\Delta T h_{Si}^3}{\nu\kappa} \quad (\text{II.17})$$

Avec g la constante de gravité, β le coefficient de dilatation thermique (K^{-1}), ΔT la différence de température verticale dans le liquide, h_{Si} la hauteur de liquide (m), ν la viscosité cinématique (m^2/s) et κ la diffusivité thermique (m^2/s). Le nombre de Rayleigh est défini comme le rapport entre la force d’Archimède et les forces visqueuses. Deux nombres de Rayleigh critiques peuvent alors être définis. Le premier, Ra_{c1} correspond aux conditions suffisantes pour la mise en place des premiers rouleaux de convection. En dessous de cette valeur, la convection naturelle n’a pas lieu (figure II.9). Ra_{c1} n’est pas fonction du nombre de Prandtl (et donc de la nature du fluide) mais varie avec le facteur de forme A comme une fonction croissante. C’est à dire que $Ra_{c1} = 3700$ pour $A = 1$, $Ra_{c1} = 2250$ pour $A = 0,5$ et décroît de façon asymptotique vers la valeur $Ra_{c1} = 1707$ pour le cas limite $A = 0$ [113, 114]. Au delà de ce premier nombre critique, il existe une deuxième nombre de Rayleigh critique, Ra_{c2} , à partir duquel apparaît le régime turbulent. Ra_{c2} est fonction du fluide considéré. Dans le cas des métaux liquides ($Pr \propto 10^{-2}$), Ra_{c2} a été obtenu expérimentalement dans différents métaux liquides, Ga [115]

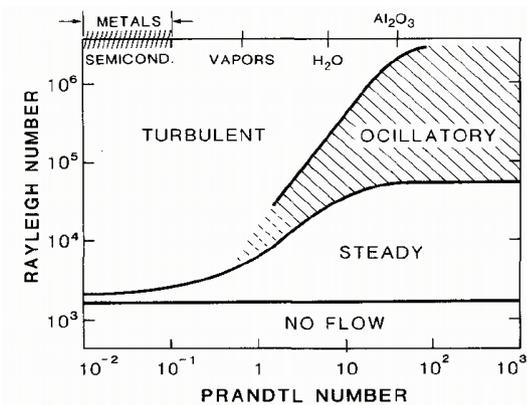


Figure II.9 – Diagramme de stabilité de la convection naturelle. Convection entre 2 plaques horizontales chauffées, tiré de [118].

ou Hg [116] mais aussi théoriquement [113]. Nous retiendrons la valeur moyenne $Ra_{c2} = 4 \times 10^4$ pour un facteur de forme $A = 0,5$. Nous remarquons que cette valeur de Ra_{c2} est bien supérieure à celle indiquée sur la figure II.9 (de l'ordre de 3000). La figure II.9 a été obtenue dans une configuration composée de deux plaques horizontales ($A \sim 0$ d'après [117]). Le facteur de forme est alors nettement inférieur à la valeur $A = 0,5$. Or, les parois latérales permettent une stabilisation des mouvements convectifs (tant qu'elles n'induisent pas de gradient thermiques horizontaux) [118], ceci conduit à un décalage vers les valeurs élevées de Ra_c quand A augmente.

Ainsi, lorsque Ra est compris entre Ra_{c1} et Ra_{c2} , la convection naturelle dans le fluide sera de type laminaire. Ces considérations nous conduiront à dimensionner notre zone de liquide afin de respecter ce critère de stabilité du liquide (voir chapitre 3). Précisons qu'il existe un troisième nombre de Rayleigh critique dans le cas des fluides avec $Pr > 1$ (cas des liquides transparents), Ra_{c3} , la transition laminaire -turbulent passant par une étape transitoire (fluctuations périodiques de la température). Ra_{c2} et Ra_{c3} sont quasiment identiques pour les métaux liquides [119]. Précisons également que la zone « No flow » est rarement observée en pratique. L'existence d'un gradient thermique radial en est à l'origine (moteur de l'apparition de la convection). Nous discutons ce point à la section 3.3 page 77.

Outre le critère de stabilité du liquide, se pose aussi la question du caractère axisymétrique-assymétrique du liquide. Soumis à un gradient de température vertical lors d'un chauffage à partir du fond du liquide, les mouvements de convection sont symétriques avec un flux ascendant au centre et un flux descendant en périphérie. Le sens des rouleaux s'inverse quand le transfert de chaleur se fait à partir

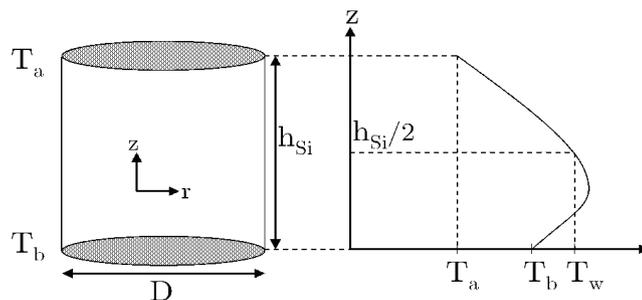


Figure II.10 – Schéma de la zone liquide avec un profil de température parabolique. Définition de T_w utilisé dans l'équation II.18.

des parois latérales ou de la paroi supérieure, nous l'avons vu avec la figure II.8. C'est le cas notamment dans les procédés de Bridgman Vertical et de VGF (vertical gradient freeze). Cette symétrie axiale est perdue (sans pour autant que le fluide deviennent turbulent) lorsque le facteur de forme augmente. La valeur limite du facteur de forme varie dans la littérature. Carruthers donne une valeur limite de $A = 0,5$ au dessus de laquelle les mouvements de convection deviennent assymétriques [114], Lappa propose la valeur $A = 0,72$ [120] et Muller dans les mêmes conditions de fluide indique $A = 1$ comme valeur limite.

De plus, la présence d'un profil de température parabolique dans le liquide peut également conduire à la brisure de symétrie axiale. La prise en compte de ce phénomène se fait par l'introduction d'un nouveau nombre adimensionnel, le nombre de Rayleigh de paroi, Ra_{wall} .

$$Ra_{wall} = \frac{2g\beta h_{Si}^4 (T_w - T_m)}{D\nu\kappa}, \text{ avec } T_m = \frac{T_a + T_b}{2} \quad (\text{II.18})$$

D et h_{Si} étant respectivement le diamètre et la hauteur de la zone liquide (figure II.10). La différence avec le nombre de Rayleigh classique vient de la définition de ΔT employé. Dans le cas d'un profil de température parabolique dans le liquide (cas du procédé Czochralski), Muller et al. ont proposé l'utilisation de trois températures : la température basse (T_b), la température haute (T_a) et la température à mi-hauteur (T_w) (figure II.10 et équation II.18). Baumgartl et al. ont présenté un modèle basé sur le nombre de Rayleigh classique et le nombre de Rayleigh de paroi pour classer les différentes configurations de croissance existantes. Appliqué à la croissance de GaAs par la méthode « vertical zone melting », le modèle proposé corrèle l'expérience en attribuant l'origine des stries observées dans le cristal à un mouvement de convection turbulent non axisymétrique [121].

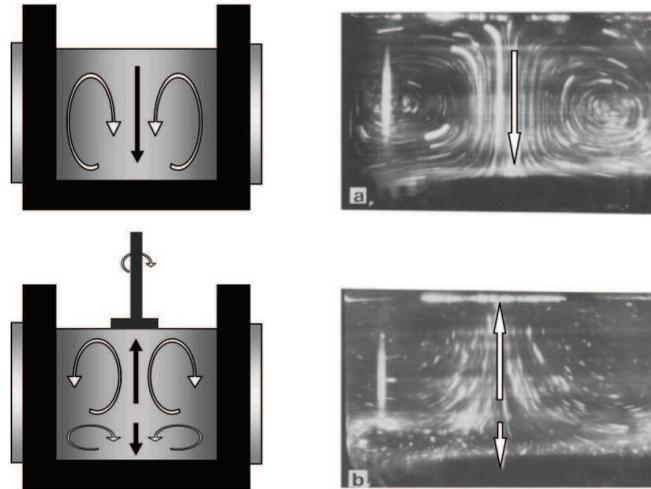


Figure II.11 – Mouvements de convection observés dans une cellule test simulant la configuration Czochralski. a) convection naturelle seule, chauffage par les parois latérales. b) avec ajout de la convection forcée par la rotation du cristal. Les photographies sont tirées de [108].

Convection forcée

Nous avons vu précédemment que selon la zone de chauffage la direction du fluide au centre du liquide pouvait s'inverser (figure II.8). Cet effet est à prendre en considération pour connaître la direction du flux de matière au voisinage du cristal. Il est évident qu'en configuration TSSG, un flux de matière dirigé vers le haut est souhaité (apport de matière vers le cristal). Afin de s'affranchir de ce problème, la mise en rotation du cristal est généralement utilisée. Ce dernier, en tournant, agit comme une pompe et quelle que soit la zone de chauffage, le fluide est toujours dirigé en direction du cristal. Les travaux les plus aboutis sont ceux de Nikolov et Peshev qui ont défini les critères de prédominance de chaque type de convection suivant les paramètres géométriques et les propriétés du fluide dans le cas du liquide modèle : glycol-eau [108, 111, 112]. Les deux mouvements convectifs peuvent être vus indépendamment sur la figure II.11.

En plus de la rotation du cristal, il faut aussi considérer l'influence de la rotation du creuset. Leur effet combiné varie suivant que le cristal et le creuset sont en isorotation ou non. L'ensemble des configurations possibles est résumé sur la figure II.12. Dans le cas d'une isorotation (avec un différentiel de vitesse), il apparaît sous le cristal une zone appelée cellule de Taylor-Proudman (voir figure II.13 et

cas II de la figure II.12). Taylor a montré expérimentalement que lorsqu'un colorant est ajouté à un liquide en rotation, il se disperse sous la forme d'un cylindre dont l'axe de rotation est l'axe de symétrie. Le mouvement du cylindre est alors en deux dimensions [122, 123]. Pour un observateur immobile, ce mouvement apparaît comme un ensemble de lignes de courant montantes et descendantes le long des surfaces cylindriques. Autour de cette cellule se développe une couche de cisaillement la séparant du reste du liquide qui tourne approximativement comme un corps solide. La contre-rotation conduit à un écoulement plus complexe dans le liquide avec l'apparition d'une nouvelle cellule sous le cristal. La rotation du cristal contrôle la cellule supérieure.

Afin d'estimer la nature turbulente ou laminaire du fluide, le nombre de Reynolds est défini :

$$Re = \frac{vR}{\nu} \quad (\text{II.19})$$

Avec v la vitesse du fluide (m/s), R une grandeur caractéristique du système (m) et ν la viscosité cinématique ($m^2.s$). Dans le cas de la rotation, la vitesse v dépend du rayon R (m) et de la vitesse angulaire ω (rad/s) :

$$v = \omega R \quad (\text{II.20})$$

La transition laminaire-turbulent apparaît pour des valeurs de Re de l'ordre de 8×10^4 [124].

La convection forcée apparaît aussi avec la technique ACRT (Accelerated Crucible Rotation Technique) introduite pour la première fois par Scheel et Schulz-Dubois [125] (voir figure II.14). Dans cette technique, principalement utilisée en croissance en solution, le creuset contenant le liquide est soumis à une accélération et décélération constante. Les mouvements de convection sont alors dus à l'inertie du fluide. Le principal inconvénient de cette technique est l'apparition d'oscillations de température causées par les changements hydrodynamiques. La technique ACRT a déjà été appliquée à la croissance de SiC en solution mais n'a jamais conduit à des résultats probants en raison d'un facettage important de la couche en cours de croissance [63].

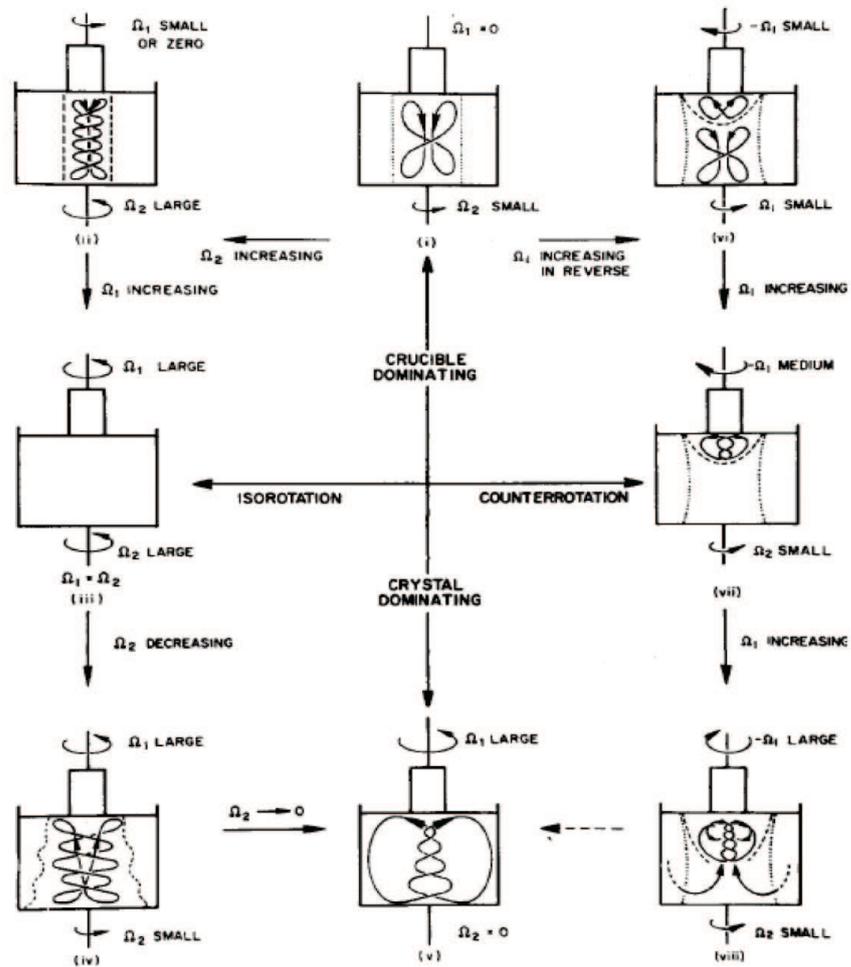


Figure II.12 – Evolution des mouvements de convection forcée suivant l'amplitude et la direction de la rotation du cristal et du creuset, tiré de [126]

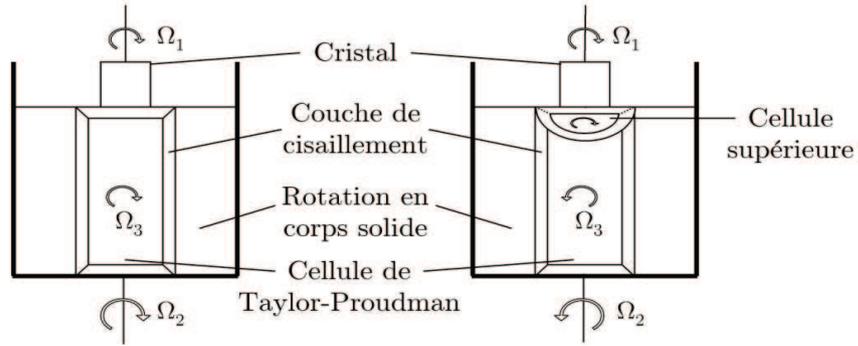


Figure II.13 – Forme schématique des cellules de Taylor-Proudman. Gauche, isorotation. Droite, contrerotation, d’après [126].

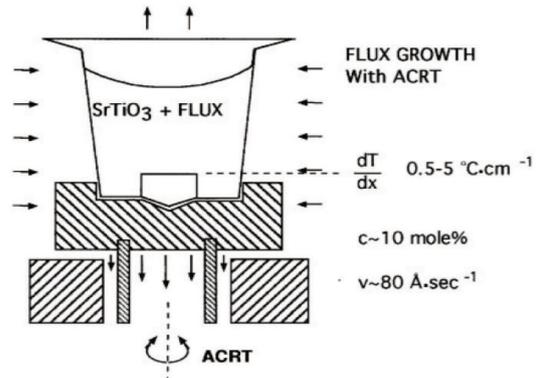


Figure II.14 – Technique ACRT appliquée à la croissance d’oxyde. Les flèches indiquent le flux de chaleur, d’après [127].

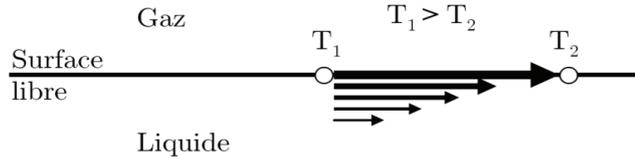


Figure II.15 – Principe de la convection Marangoni. Forces de tension à la surface libre d'un liquide dirigeant l'écoulement des zones chaudes vers les zones froides

Convection capillaire

La convection capillaire ou convection Marangoni s'observe quand une surface libre existe. En effet, la tension de surface d'un liquide dépend de la température et de la concentration pour la plupart des liquides. Plus la température de la surface du liquide est élevée plus sa tension de surface est faible. Ainsi, l'existence d'un gradient de température (ou gradient de concentration) le long de la surface libre induit un gradient de tension de surface. Le liquide tend à minimiser son énergie de surface en étirant (prolongeant) la zone ayant la tension de surface la plus faible. Il en résulte un écoulement des zones chaudes vers les zones froides (figure II.15). Bien qu'étant un phénomène de surface, l'ensemble du volume de liquide sous-jacent est mis en mouvement. La convection capillaire est annulée quand la frontière liquide-gaz est supprimée (utilisation d'un encapsulant par exemple). L'effet Marangoni a été étudié expérimentalement par Schwabe [128] dans un liquide transparent de NaNO_3 . A l'aide de traceurs, il a comparé la vitesse du fluide avec et sans convection capillaire. Lorsque la convection Marangoni est supprimée par le dépôt d'une couche d'huile en surface du liquide, la vitesse moyenne du fluide est divisée par 3 (figure II.16).

Le nombre de Marangoni, Ma est un nombre adimensionnel qui caractérise la convection thermocapillaire. Il représente le rapport entre les forces de surface et les forces visqueuses :

$$Ma = l^2 \frac{-\frac{d\sigma_l}{dT} \Delta T}{\eta \kappa l} \quad (\text{II.21})$$

Avec $-\frac{d\sigma_l}{dT}$ le coefficient Marangoni ($N \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), ΔT la différence de température (K) sur la surface libre de longueur l (m), η la viscosité dynamique ($Pa \cdot s$), κ la diffusivité thermique (m^2/s). Comme pour la convection naturelle, la transition vers un régime instable apparaît lorsque $Ma > Ma_c$, avec Ma_c le nombre de Marangoni critique. L'équation II.22 proposée par Rupp permet une estimation de Ma_c (équation valable pour $Pr \ll 1$) [129, 130] :

$$Ma_c = 6,9 \times 10^4 \cdot Pr^{1,36} \quad (\text{II.22})$$

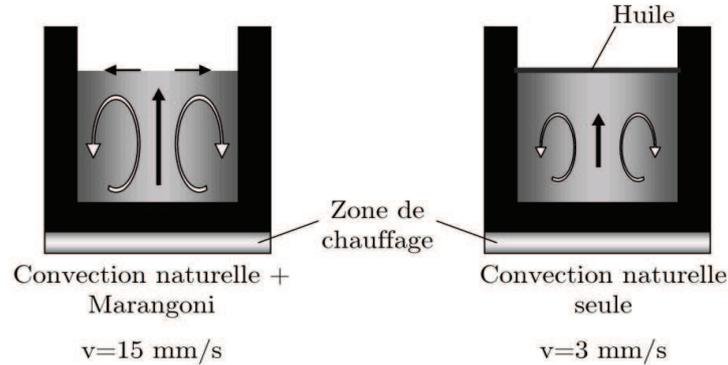


Figure II.16 – Contribution de l’effet Marangoni sur la vitesse moyenne du fluide dans le volume de liquide. L’effet Marangoni est supprimé sur la figure de droite par l’ajout d’un film d’huile, d’après [128].

Nous verrons dans le chapitre 3 que le régime instable est atteint pour des valeurs très faibles de gradient thermique radial. De nombreuses études expérimentales couplées à des simulations numériques montrent que l’effet Marangoni dans des liquides à faible nombre de Prandtl est non souhaité car difficilement contrôlable ce qui conduit généralement à des régimes turbulents proche de la surface du liquide [128, 129, 131, 132].

Convection électromagnétique

Lorsqu’un fluide conducteur de courant électrique est soumis à un champ électromagnétique, il subit des forces de Laplace qui provoquent la mise en mouvement du liquide. Par exemple, l’application de champs magnétiques est la méthode la plus couramment utilisée pour stabiliser les mouvements de convection dans des bains métalliques [133, 134]. Cependant, le champ magnétique appliqué doit être suffisamment fort pour éviter les instabilités de convection. Müller et al. ont montré par exemple que l’application d’un champ magnétique de 500 mT lors de la croissance de InSb permet la réduction des oscillations de température ce qui conduit à une suppression des stries de croissance [109]. Précisons qu’en raison des mouvements complexes générés dans le liquide, les effets du champ magnétique sur les mouvements de convection ne sont pas totalement compris. Les mêmes auteurs montrent lors de la solidification de l’eutectique InSb-NiSb que l’application d’un champ magnétique de 450 mT induit des effets opposés à ceux cités précédemment : les fluctuations de température apparaissent lorsque le champ magnétique externe est appliqué. Les auteurs attribuent cet effet au développement d’un écoulement

asymétrique qui devient alors instable pour ces conditions de température [135].

Dans le cas de champs alternatifs, les courants induits, et donc les forces électromagnétiques se produisent préférentiellement dans une profondeur de pénétration appelée épaisseur de peau (δ). Cette épaisseur de peau, fonction du matériau, est donnée par la relation :

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu_0\sigma f}} \quad (\text{II.23})$$

Avec μ_0 la permittivité magnétique du vide ($4\pi \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$), σ la conductivité électrique du matériau considéré ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), f la fréquence du générateur (Hz). L'ordre de grandeur des vitesses maximales d'écoulement peut être évalué avec le paramètre d'écran R_w et la vitesse d'Alfvén U_A [136] :

$$R_w = \mu_0 2\pi f \sigma L^2 \quad (\text{II.24})$$

Avec L la longueur caractéristique du système (m)

$$U_A = \frac{B_0}{\sqrt{\mu_0 \rho}} \quad (\text{II.25})$$

Où B_0 est l'induction maximale (T). A partir de ces deux paramètres, il est possible d'obtenir avec l'équation II.26 la vitesse de l'écoulement associée aux forces électromagnétiques (pour $R_w > 30$) :

$$\frac{U}{U_A} = 0,6 \times R_w^{-\frac{1}{4}} \quad (\text{II.26})$$

3.2 Relation convection liquide-stabilité front de croissance

Effet des différents types de convection

Les mouvements convectifs présents dans le liquide contribuent au transport des espèces dissoutes ainsi qu'à l'homogénéisation de la composition du liquide (concentration moyenne en soluté). Cette contribution est souvent prédominante par rapport au transport par diffusion au cœur du bain. Par contre, la contribution des mouvements convectifs s'annule au voisinage de l'interface de croissance, de sorte qu'il existe toujours une zone proche de celle-ci où la diffusion contribue au transport. Cette zone est appelée couche limite. Le reste du liquide étant à composition constante grâce à la convection, les variations de composition se font uniquement à travers cette couche limite de diffusion (figure II.17). L'effet global des différents types de convection est de réduire l'épaisseur δ_c de cette couche par rapport à sa

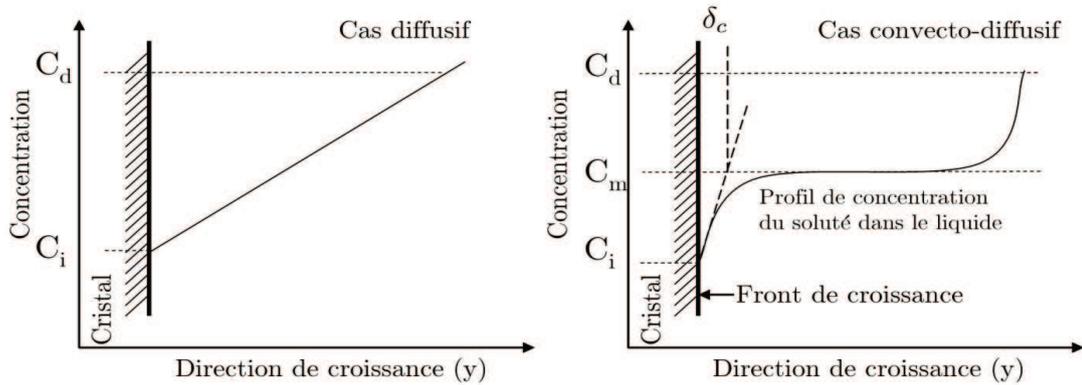


Figure II.17 – Schéma du profil de concentration en soluté dans le liquide pour le régime diffusif pur (gauche) et le régime convecto-diffusif (droite). C_d et C_i sont respectivement les concentrations à l’interface de dissolution et à l’interface de croissance

valeur maximale D/V avec D le coefficient de diffusion et V la vitesse de cristallisation qu’elle atteint en régime diffusif pur. Les calculs sont présentés dans l’annexe B de la page 197.

Surfusion constitutionnelle

Par définition, un élément du liquide est en surfusion constitutionnelle lorsque sa température est inférieure à la température du liquidus pour la concentration locale considérée. La phase liquide est alors en état métastable.

Sur la figure II.17, nous montrons deux exemples types de variation de concentration du soluté lorsqu’il diffuse vers le front de croissance. Dans le cas diffusif, la composition du bain augmente linéairement en s’éloignant du front de croissance. Pour le cas convecto-diffusif, la composition est homogénéisée par la convection au cœur du liquide. Les gradients de concentration se développent dans les régions de chaque interface (dissolution et croissance) où la diffusion contribue au transport. C’est la définition même de la couche limite δ_c . Ces variations de concentration peuvent ensuite être associées à des variations de température dès lors que l’on connaît l’équation de la courbe du liquidus (dans notre cas, l’équation II.3). Ensuite, la comparaison de ce profil de température avec le profil de température réel (température effective imposée par le dispositif expérimental) permet de déterminer s’il existe des régions du liquide en état de surfusion constitutionnelle. Ce sera le cas si le gradient de température (G) imposé par le dispositif expérimental est inférieur à la pente $\frac{dT_l}{dy}$ de la courbe $T_l(y)$ à l’interface de croissance (voir figure

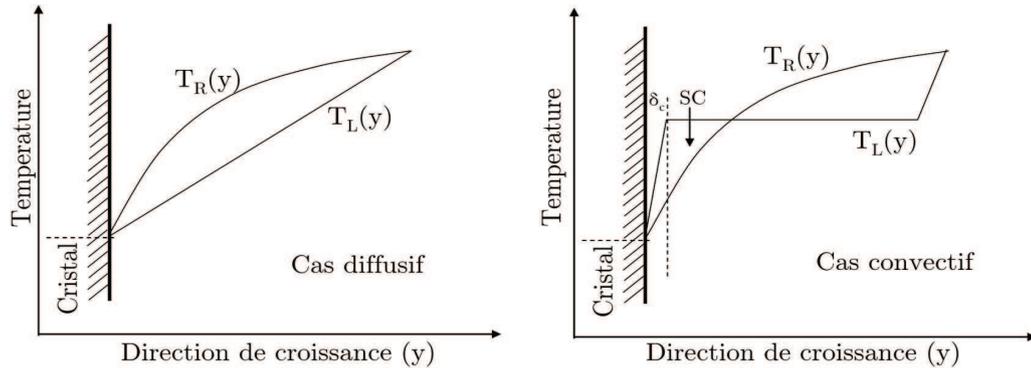


Figure II.18 – Schéma du profil de température dans le liquide pour le régime diffusif (gauche) et le régime convecto-diffusif (droite). La température réelle imposée par le procédé est notée T_R , le profil de température associé est supposé non linéaire. La température du liquidus est notée T_L , le profil de température associé est supposé linéaire. La zone où $T_R < T_L$ est la zone de surfusion constitutionnelle, notée SC . La couche limite de diffusion est notée δ_c .

II.18). On définit alors le critère de surfusion constitutionnelle [137] :

$$G < \frac{dT_l}{dy} = m_l \frac{dC}{dy} \quad (\text{II.27})$$

Avec $\frac{dC}{dy}$ le gradient de concentration à l'interface et m_l la pente du liquidus.

La première conséquence de l'apparition de surfusion constitutionnelle est la germination de cristaux dans le bain si celui contient des particules comportant des sites de germination hétérogène. En pratique, ce phénomène conduit à l'inclusion de solvant dans le cristal et s'accompagne d'une dégradation irréversible de la qualité cristalline du matériau (formation d'un dépôt polycristallin dans les cas extrêmes). Expérimentalement il faut donc appliquer des gradients de température suffisant à l'interface de croissance pour éviter la surfusion constitutionnelle.

La deuxième conséquence de la surfusion constitutionnelle est la déstabilisation morphologique du front de croissance [138]. En effet, supposons une perturbation du front sous la forme d'une protubérance. Du fait du gradient de concentration en soluté se trouvant en avant du front de croissance, cette protubérance se trouvera en contact d'un liquide plus riche en soluté ce qui favorisera sa croissance. On dit que le gradient de concentration a un effet déstabilisant. A l'inverse, le gradient de température a un effet stabilisant dans la mesure où cette protubérance se trouve dans une zone plus chaude, ce qui entrainera sa redissolution. Ainsi, la limite de déstabilisation est le résultat de la compétition entre le gradient thermique et le

gradient solutal en dehors d'autres effets stabilisants supplémentaires comme la cinétique de croissance anisotrope ou la surfusion capillaire. En pratique, la limite de déstabilisation morphologique est voisine de celle de la surfusion constitutionnelle mais en diffère légèrement si les conductivités thermiques de la phase liquide (K_l) et solide (K_s) sont différentes. Le seuil d'instabilité est alors obtenu en remplaçant le gradient de température dans le liquide (G_l) par le gradient pondéré (\bar{G}_l) :

$$\bar{G}_l = \frac{K_l G_l + K_s G_s}{K_l + K_s} \quad (\text{II.28})$$

Conclusion

Malgré son fort potentiel, notamment en termes de réduction de la densité de défauts structuraux, la croissance de SiC en solution n'a jamais abouti à des résultats convaincants. Après avoir discuté les concepts de base de la croissance en solution, nous avons mis en évidence les problèmes à gérer pour appliquer cette méthode au cas du SiC. Les quatre principaux points sont :

- la réactivité du solvant avec le creuset
- l'évaporation du solvant
- la faible solubilité du carbone
- le contrôle des différents types de convection dans un liquide à faible nombre de Prandtl.

De plus, ces difficultés doivent trouver des solutions dans des gammes de températures élevées, entre 1500°C et 2000°C. Comme l'affirme O'Connor dans *The Art and Science of Growing Crystals* à propos de la croissance de SiC : « *It is quite a problem to grow a crystal while the solvent is rapidly evaporating and the crucible is being dissolved!* » [139].

Chapitre III

Description et modélisation du procédé TSSG

Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation et à la simulation du réacteur TSSG. Nous décrivons dans un premier temps le réacteur utilisé pour la croissance de carbure de silicium en solution à haute température. Dans une seconde partie nous détaillons les modèles électromagnétique, thermique et convectif utilisés. Enfin, les résultats issus de l'analyse adimensionnelle et de la simulation numérique sont présentés.

1 Dispositif expérimental

Le réacteur utilisé pour la croissance de carbure de silicium en solution à haute température est présenté à la figure III.1. Il s'agit d'une machine de tirage Metal ResearchTM (modèle MR6) initialement dimensionnée pour la croissance de monocristaux de phosphure d'indium, InP, par la méthode LEC (liquid encapsulant Czochralski). Il est constitué d'une enceinte en acier inox à double paroi permettant le refroidissement par circulation d'eau. Le réacteur est muni de deux hublots en quartz permettant une visualisation. Nous présentons dans la suite les caractéristiques du réacteur ainsi que les modifications apportées par rapport à la version commercialisée. Cette machine, construite il y a une vingtaine d'années était en service dans une usine de Singapour. Nous l'avons intégralement restaurée et adaptée à nos applications haute température.

1.1 Baie de commande-Sécurité

Compte tenu des vitesses de croissance visées ($<100 \mu\text{m/h}$), la machine doit pouvoir fonctionner en toute autonomie et en toute sécurité sur plusieurs jours. Pour cela, nous avons sous-traité l'automatisation complète du réacteur à la société Eurotherm. Cette automatisation assure les fonctions suivantes :

- contrôle de la translation/rotation du cristal
- contrôle de la translation/rotation du creuset. Le mode ACRT est possible
- mesure et pilotage de la température
- sécurités (température, pression, butées de translation, circuit d'eau de refroidissement)

1.2 Distribution gaz-Pompage

Le dégazage du réacteur se fait à l'aide d'un groupe de pompage Varian, comprenant une pompe à palette de $26 \text{ m}^3/\text{h}$ ainsi qu'une pompe turbomoléculaire (vitesse de rotation de 56000 tours par minute, débit de 250 l/s à 10^{-3} mbars pour N_2). L'étanchéité de l'enceinte vis à vis de l'extérieur est vérifiée à l'aide d'un détecteur de fuite à l'hélium. Un manomètre à lame d'acier permet de connaître la pression dans le réacteur. Bien que l'enceinte soit prévue pour fonctionner à haute pression (enceinte éprouvée à 100 bars), les modifications apportées nous conduisent à travailler à pression atmosphérique ou légère surpression. La distribution des gaz est assurée par un ensemble de vannes pneumatiques et manuelles. Lors des croissances par TSSG, seul l'Ar est utilisé comme atmosphère. Une ligne

d'azote et une ligne d'hydrogène sont également disponibles.

1.3 Creuset et porte-échantillon

L'ensemble des pièces utilisées est usiné dans un graphite dense de haute pureté (SGL Group R4550). Une représentation schématique de l'ensemble des pièces en graphite est montrée à la figure III.2. Cet ensemble est constitué d'un grand creuset en graphite nommé four graphite. A l'intérieur du four graphite est disposé le creuset en graphite servant de source de carbone et de contenant pour le bain métallique. Afin de limiter les pertes thermiques, un écran thermique est disposé au dessus du creuset interne. L'isolation est assurée par des feutres en graphite arrangés autour du four graphite afin de confiner le rayonnement. Cet ensemble, constituant le creuset, est placé sur une canne en inox. Un germe monocristallin est monté sur une canne en graphite à l'aide d'une colle graphite. La canne en graphite est elle même fixée sur une canne inox. Les deux cannes inox, inférieure et supérieure, peuvent être mises indépendamment en translation et/ou rotation à l'aide de quatre moteurs pas à pas. La vitesse de rotation maximale est de 40 tours par minute.

1.4 Chauffage et mesure de température

Le mode de chauffage choisi est l'induction. La machine étant initialement dotée d'un chauffage résistif, le dimensionnement et l'optimisation des spires a été réalisé par la société Iris Technologie (tableau III.1). Un système de connections souples permet de relier l'enceinte (mobile pour la mise en place de la charge) au coffret de capacité. Le creuset en graphite est chauffé par induction à l'aide d'un générateur CELES moyenne fréquence de 50 kW. Les spires étant disposées dans l'enceinte de réaction, ces dernières sont recouvertes d'une peinture diélectrique diminuant ainsi les risques d'arc électrique. La mesure de température se fait par pyrométrie optique au travers d'un hublot optique en quartz. Le pyromètre utilisé est un pyromètre bichromatique (Ircon Modline 5) permettant de mesurer des températures dans la gamme 1000°C-3000°C. Malgré le hublot optique, l'enceinte inox n'offre que peu de degrés de liberté pour la mesure de température. Par la suite, sauf mention contraire, la mesure est effectuée uniquement sur le sommet du creuset interne.

Paramètre	Valeur (unité)
Diamètre inducteur (intérieur)	135 (mm)
Hauteur inducteur	100 (mm)
Nombre de spires	5
Type de section du tube	rond
Diamètre extérieur tube	10 (mm)
Diamètre intérieur tube	8 (mm)

Table III.1 – Géométrie des spires.

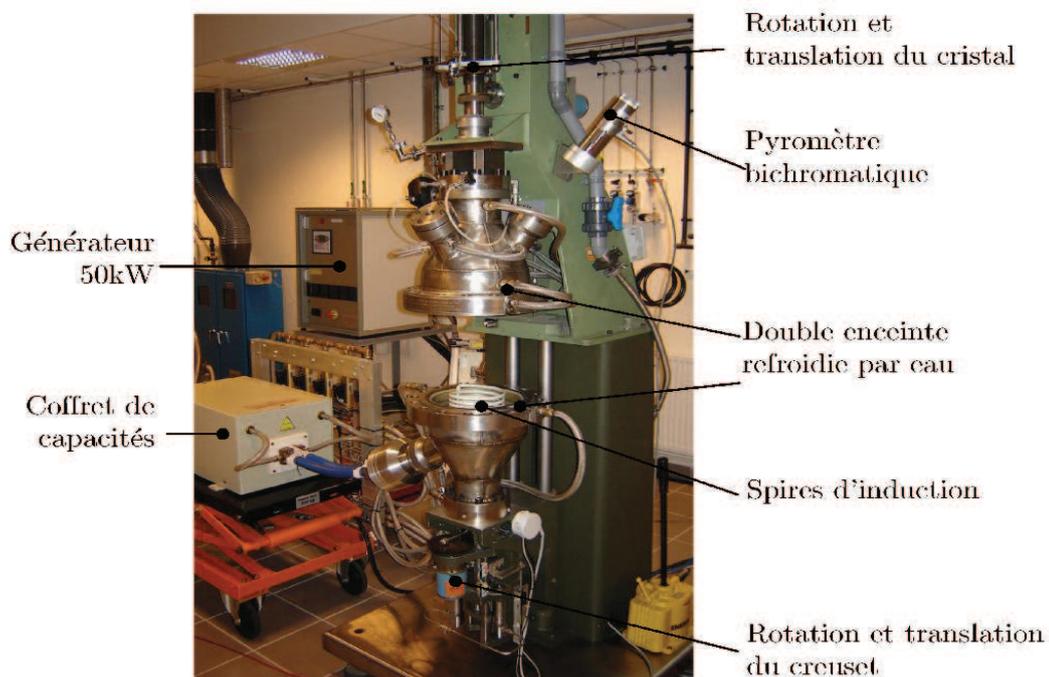


Figure III.1 – Réacteur pour la croissance de SiC en solution à haute température.

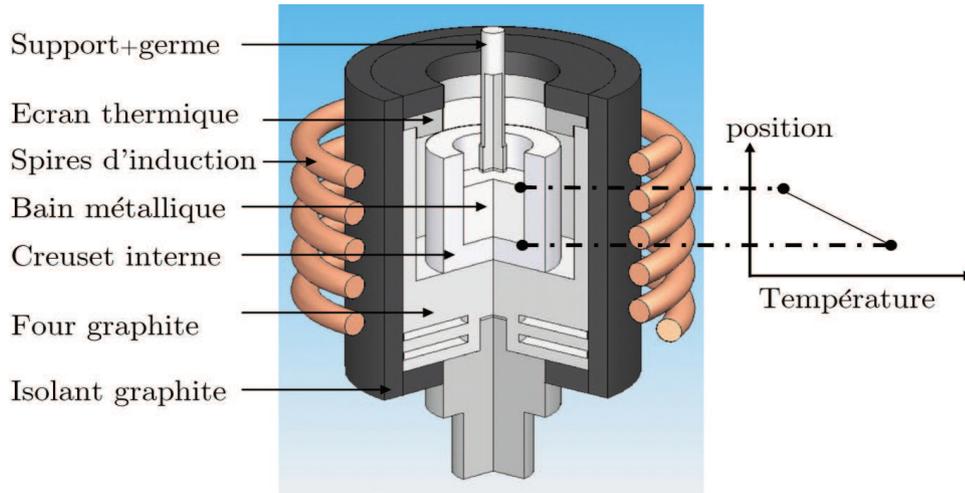


Figure III.2 – Schéma de la géométrie du réacteur de croissance en solution. Un gradient typique dans le liquide est représenté sur la droite de la figure.

2 Description des modèles numériques

Notation utilisée

Nous utilisons la notation anglo-saxonne pour les vecteurs, à savoir qu'un vecteur \mathbf{i} sera représenté par \mathbf{i} (sans italique et en gras). Le gradient, la divergence et le rotationnel sont respectivement notés grad , div , rot .

2.1 Modèle électromagnétique

La variation d'un champ magnétique au cours du temps induit l'apparition d'un courant alternatif à l'intérieur du milieu conducteur. Par effet Joule, ces courants provoquent ensuite l'échauffement de ce milieu conducteur. Aux basses fréquences ($f < 1 \text{ MHz}$) les équations différentielles du champ électromagnétique sont issues des équations de Maxwell, ici dans l'approximation quasi-statique :

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}, \text{rot}\mathbf{H} = \mathbf{j}, \text{div}\varepsilon\mathbf{E} = 0 \text{ et } \text{div}\mathbf{B} = 0 \quad (\text{III.1})$$

Avec \mathbf{E} le champ électrique (V/m), \mathbf{B} l'induction magnétique (T), \mathbf{H} le champ magnétique (A/m) et \mathbf{j} la densité de courant total (A/m²). La formulation utilisée est basée sur la technique des éléments finis ce qui signifie que tous les composants

sont traités de façon continue. Afin de respecter les conditions aux interfaces, un potentiel vecteur \mathbf{A} est défini tel que $\mathbf{rot}\mathbf{A} = \mathbf{B}$. Nous utilisons la jauge de Coulomb ($\text{div}\mathbf{A}=0$) afin de respecter l'unicité de ce potentiel vecteur magnétique. Par ailleurs, le champ magnétique est harmonique de fréquence ω . Le réacteur étant axisymétrique (figure III.2), la résolution du problème se fait dans l'hypothèse d'une géométrie 2D. Sous ces conditions, la jauge de Coulomb est automatiquement satisfaite, le potentiel vecteur n'ayant qu'une composante complexe le long de l'axe θ . Ainsi nous pouvons écrire l'équation magnétodynamique de la façon suivante :

$$\mathbf{rot} \left(\frac{1}{\mu_r} \mathbf{rot}\mathbf{A}_\theta \right) + j\mu_0\sigma\omega\mathbf{A}_\theta = \mu_0\mathbf{j}_\theta \quad (\text{III.2})$$

Avec σ la conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$), μ_r la permittivité relative, μ_0 la permittivité du vide. La densité de courant total est composée des courants de Foucault et du courant source (tension appliquée) :

$$\mathbf{j} = -j\sigma\omega\mathbf{A} - \sigma\mathbf{grad}V \quad (\text{III.3})$$

Le second terme est la force électromotrice (fem) par tour de spire (V_i). De par la géométrie hélicoïdale de la spire, la valeur du courant total dans chaque spire est la même (I_0). Cette contrainte nous permet de déterminer la fem pour chaque tour de spire V_i suivant la relation :

$$I_i = \int_{S_i} (-j\sigma\omega\mathbf{A}_\theta - \sigma\mathbf{grad}V_i) dS_i = I_0 \quad (\text{III.4})$$

Avec S_i la surface de la spire. Finalement, la densité de perte Joule moyenne (Q_{th}) qui correspond au terme source du chauffage inductif est défini par :

$$Q_{th} = \frac{1}{2\sigma} \mathbf{j} \cdot \mathbf{j}^* \quad (\text{III.5})$$

Avec \mathbf{j}^* le complexe conjugué de \mathbf{j} . Le terme source Q_{th} est ensuite utilisé pour le couplage magnétothermique (voir section suivante). La densité de force électromagnétique moyenne est aussi définie :

$$f_{EM} = \frac{1}{2} \Re(\mathbf{j} \wedge \mathbf{B}^*) \quad (\text{III.6})$$

Avec \mathbf{B}^* le conjugué de \mathbf{B} et $\Re(\mathbf{j} \wedge \mathbf{B}^*)$ la partie réelle de $\mathbf{j} \wedge \mathbf{B}^*$. Nous utiliserons cette définition des forces de Lorentz lors du couplage magnétohydrodynamique (forces électromagnétiques agissant sur le fluide métallique).

Les conditions limites suivantes sont formulées pour le modèle magnétique :

- Isolation magnétique (potentiel vecteur nul) sur les parois extérieures inox du réacteur. On considère que toutes les lignes de champ sont confinées dans le réacteur.
- Champ magnétique tangentiel à l'axe de symétrie nul en raison de la géométrie axisymétrique.

2.2 Modèle thermique

Plusieurs hypothèses sont définies afin de traiter l'équation de la chaleur. Ces hypothèses sont les suivantes :

- L'effet Dufour, qui rend compte de la contribution du gradient de concentration au flux de chaleur est négligé
- Les effets endothermiques et exothermiques dûs aux réactions chimiques sont négligés¹
- L'état stationnaire est atteint durant le procédé.

Ainsi, l'équation bilan de l'énergie gouvernant les transferts de chaleur et les gradients de température en régime stationnaire s'écrit :

$$\rho C_p \mathbf{v} \cdot \mathbf{grad}T - \text{div}(k \mathbf{grad}T) = Q_{th} \quad (\text{III.7})$$

Avec T la température, k la conductivité thermique et Q_{th} la densité de pertes Joule, \mathbf{v} le vecteur vitesse, C_p la capacité calorifique et ρ la densité.

Les conditions limites suivantes sont formulées pour le modèle thermique (figure III.3) :

- Flux thermique nul sur l'axe de symétrie
- La double paroi en acier inox est simplifiée par une paroi. Nous fixons la température de la paroi à 300 K. La température dans les spires d'induction est de 300 K. Nous résolvons l'équation de la conduction dans le tube de cuivre ($k_{Cu}=400 \text{ W}/(\text{m.K})$)

Pour chaque élément du réacteur (parois en graphite, parois de l'isolant, spires, parois inox) nous traitons le rayonnement surface-surface. Toutes les surfaces rayonnantes sont considérées comme des corps gris et sont caractérisées par une valeur d'émissivité. L'émissivité est une grandeur totale (non monochromatique) et hémisphérique, intrinsèque au matériau. Soit Σ la surface rayonnante et G le flux incident. En un point donné de Σ , une fraction εG du flux incident est transmis vers l'extérieur de la cavité. La partie restant $(1 - \varepsilon)G$ est réfléchiée vers l'intérieur de la cavité (voir figures III.4 et III.5). Ainsi, la radiosité est définie comme le flux total d'énergie radiative émise de Σ :

$$w = (1 - \varepsilon)G + \varepsilon \sigma T^4 \quad (\text{III.8})$$

Le flux total w est relié à G par le facteur de forme :

$$\begin{cases} G = Fw \\ F_{ij} = \int_{S_i} \int_{S_j} \frac{\cos\beta_i \cos\beta_j}{d_{ij}^2} dS_i dS_j \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

1. L'hypothèse est démontrée à l'annexe B de la page 197.

Avec F_{ij} , le facteur de forme de i à j . F_{ij} et F_{ji} sont reliés par la relation $F_{ij}S_i = F_{ji}S_j^2$.

Les surfaces rayonnantes sont séparées par un milieu transparent, c'est à dire que le gaz dans la cavité n'influence pas les transferts radiatifs.

La densité de pertes Joule est le terme source pour l'équation de la chaleur (équation III.7). Les propriétés physiques des matériaux utilisées pour la simulation sont regroupées dans l'annexe A de la page 195.

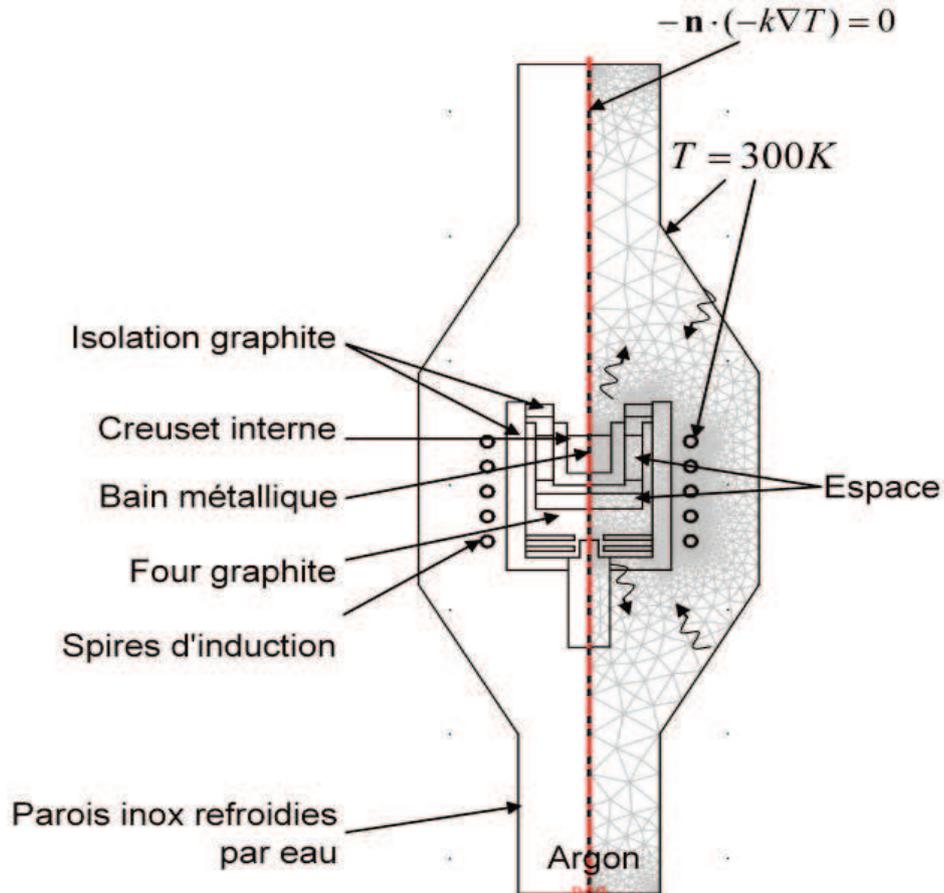


Figure III.3 – Définition des conditions limites de notre système pour le modèle thermique en géométrie 2D-axisymétrique. Les flèches ondulées représentent le rayonnement surface à surface entre le creuset et les parois de la chambre de croissance.

2. Pour des explications plus détaillées, voir [32] et [140].

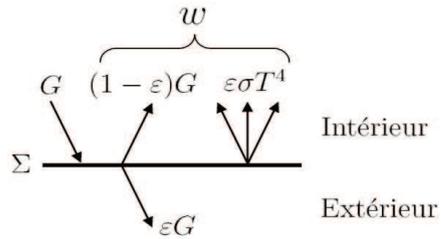


Figure III.4 – Définition du transfert d'énergie par rayonnement surface à surface (voir texte pour le détail).

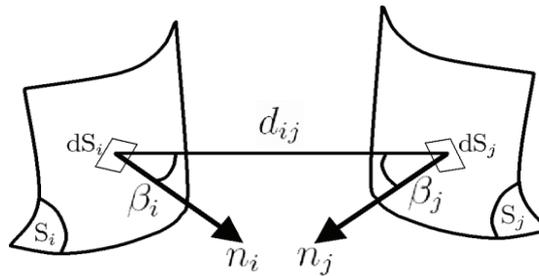


Figure III.5 – Définition des grandeurs utilisées pour le calcul du facteur de forme (voir texte pour détail).

2.3 Modèle convectif dans le liquide

Les mouvements convectifs sont définis par les équations de Navier-Stokes :

$$\begin{cases} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot (-p\mathbf{I} + \eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)) + \mathbf{f} \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Avec \mathbf{u} le vecteur vitesse du fluide (m/s), ρ la densité du fluide (kg/m³), η la viscosité dynamique (Pa.s), p la pression (Pa) et \mathbf{f} les forces volumiques extérieures agissant sur le fluide (N/m³). Dans la section 3.1 du chapitre précédent, nous avons défini le facteur de forme A . Nous avons vu que lorsque $A < 0,7$ (valeur moyenne), les mouvements de convection dûs à la convection naturelle pouvaient être considérés comme axisymétriques. Cette condition doit être respectée pour une résolution en géométrie 2D-axisymétrique. Ainsi les équations de Navier-Stokes deviennent :

$$\begin{aligned} \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} &= \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + f_r \\ \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) &= \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + f_\theta \\ \rho \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} &= \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + f_z \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la convection dans un liquide pouvait avoir plusieurs origines. Etant donné la complexité du problème, nous avons divisé les mouvements de convection en quatre contributions principales que nous rappelons ici :

- la convection naturelle due au gradient de température dans le liquide
- la convection forcée due à la rotation du cristal et/ou du creuset
- la convection électromagnétique due aux forces de Lorentz dans le liquide métallique
- la convection thermocapillaire due à la variation de tension de surface du liquide engendrée par la variation de température en surface du liquide.

Les convections d'origine solutale sont négligées dans ce travail en raison des faibles variations de concentration en soluté (carbone) dans le solvant (silicium). En effet, les concentrations en soluté restent inférieures à 1 at% (équation II.3).

Le domaine de résolution ainsi que les conditions aux limites sont représentés à la figure III.6.

La contribution axiale des forces de volume agissant sur le liquide a deux composantes, une liée à la convection naturelle $f_{z_{Bu0}}$, l'autre liée aux forces électromagnétique $f_{z_{EM}}$.

$$f_z = f_{z_{Bu0}} + f_{z_{EM}} \quad (\text{III.12})$$

où :

$$f_{z_{Bu0}} = \alpha g \rho (T - T_0) \quad (\text{III.13})$$

avec α le coefficient d'expansion thermique, et

$$f_{z_{EM}} = -\frac{1}{2} \Re(j_\theta B_r^*) \quad (\text{III.14})$$

La contribution radiale des forces de volume f_r est due uniquement aux forces électromagnétiques :

$$f_r = f_{r_{EM}} = \frac{1}{2} \Re(j_\theta B_z^*) \quad (\text{III.15})$$

Les forces azimutales f_θ ne sont pas considérées étant donnée la géométrie 2D-axisymétrique adoptée. La prise en compte de la rotation du cristal et/ou du creuset se fait par la définition des conditions limites en tant que parois mobiles (figure III.6). Dans ce cas, la vitesse azimutale est définie tel que :

$$w_\theta = \omega \cdot r \quad (\text{III.16})$$

Avec ω la vitesse angulaire (*rad/s*) du creuset ou du cristal.

La convection thermocapillaire (ou convection Marangoni) intervient dès que la tension de surface (ici de l'interface liquide-gaz) varie avec la température en raison du gradient thermique radial de surface. La tension de surface γ est fonction de la température selon :

$$\gamma(T) = \gamma_0 + \chi(T - T_0) \quad (\text{III.17})$$

Avec χ la dérivée de la tension de surface par rapport à la température, appelée aussi coefficient Marangoni. Cette expression a été déterminée dans le cas du silicium liquide par Shishkin et Basin [141] :

$$\gamma = 0,82 - 3 \times 10^{-4}(T - 1685) \quad (\text{III.18})$$

Avec γ en J/m^2 , T en K . L'expression est valable entre 1685 K et 1830 K. L'équation décrivant les forces induites en surface (interface liquide/gaz) par l'effet Marangoni est :

$$n \cdot \vec{\tau} \cdot \mathbf{s} = \frac{\partial \gamma}{\partial s} = \chi \frac{\partial T}{\partial s} \quad (\text{III.19})$$

Avec $\vec{\tau}$ le tenseur des contraintes visqueuses et \mathbf{s} le vecteur unité tangent à l'interface. Cette équation énonce que la contrainte de cisaillement $n \cdot \vec{\tau} \cdot \mathbf{s}$ à la surface est

proportionnelle au gradient de température le long de l'interface. Nous simplifions le problème en considérant l'interface parfaitement plane. Dans ce cas, l'équation III.19 devient :

$$\eta \frac{\partial u}{\partial z} = \chi \frac{\partial T}{\partial r} \quad (\text{III.20})$$

Avec u la vitesse radiale (m/s) et η la viscosité dynamique ($Pa \cdot s$). Afin de prendre en compte cet effet thermocapillaire dans notre modèle, nous utilisons la formulation des éléments finis avec la technique du multiplicateur de Lagrange. La forme faible pour cette surface est donnée par l'expression :

$$lm_test \times \left(\eta \frac{\partial u}{\partial z} - \chi \frac{\partial T}{\partial r} \right) + u_test \times lm = 0 \quad (\text{III.21})$$

Avec lm le multiplicateur de Lagrange inconnu pour la prise en compte de l'effet Marangoni, lm_test la fonction test du multiplicateur de Lagrange et u_test la fonction test de la vitesse le long de la surface (axe r).

Une vitesse normale nulle est imposée sur les parois de la zone de liquide. Nous calculons des pressions relatives dans le liquide, aussi nous définissons une pression référence nulle au point triple creuset-liquide-argon (figure III.6). Nous utilisons un modèle non turbulent pour la résolution du problème convectif.

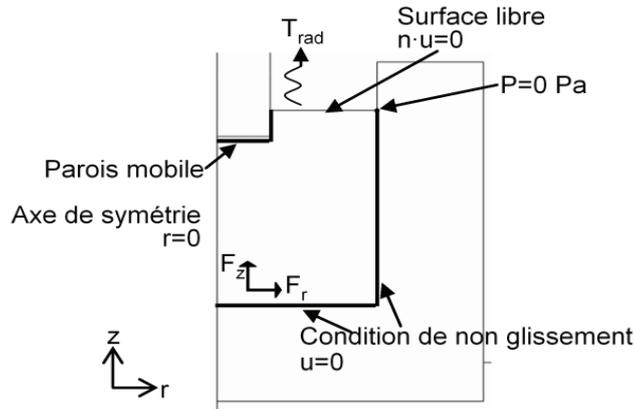


Figure III.6 – Conditions limites pour la modélisation hydrodynamique en géométrie 2D axisymétrique dans le cas rotation cristal seul.

2.4 Maillage-Code utilisé

Le maillage s'effectue par des éléments triangles. La taille maximale des éléments varie de 10^{-2} m à 10^{-3} m dans les pièces en graphite. Le maillage est augmenté sur

la paroi du four graphite. La taille maximale des éléments pour le liquide est de 4×10^{-4} m. Le maillage est raffiné manuellement à la surface du liquide ainsi que sur la partie mobile du cristal. Localement la taille du maillage atteint 10^{-5} m. Dans le cas du creuset cylindrique, nous avons 11053 éléments triangles dont 3778 pour le liquide. Ceci correspond à la résolution de 60430 degrés de liberté.

L'ensemble des simulations numériques est réalisé à l'aide du code commercial COMSOL version 3.5 (méthode des éléments finis).

3 Modélisation magnétothermique

3.1 Distribution de la densité de courant total

Dans un premier temps, nous déterminons la répartition de la densité de courant total j dans l'ensemble du réacteur (équation III.3). Ceci nous permettra ensuite de déterminer la distribution des pertes Joule dans le réacteur. Pour cela, nous résolvons uniquement le modèle magnétique. Le résultat de la simulation magnétique est représenté à la figure III.7.

Cette simulation amène plusieurs remarques. Tout d'abord, la densité de courant dans l'isolant en regard des spires est faible, de l'ordre de $25 \times 10^3 A/m^2$, ceci en raison de la très faible conductivité électrique de l'isolant. La quasi-totalité de la densité de courant est injectée dans les parois du four graphite. La valeur maximale de la densité de courant est obtenue à mi-hauteur des spires. Sa valeur est de $2,3 \times 10^6 A/m^2$. En revanche la densité de courant dissipée dans le creuset interne est un ordre de grandeur plus faible (de l'ordre de $10^5 A/m^2$). Cette diminution résulte de l'éloignement par rapport aux spires. Enfin, des courants induits se développent aussi dans le silicium liquide du fait de sa grande conductivité électrique. La valeur de la densité de courant dans le silicium liquide (proche de la paroi en graphite) est de $10^6 A/m^2$. Ce champ magnétique est à l'origine de la convection électromagnétique.

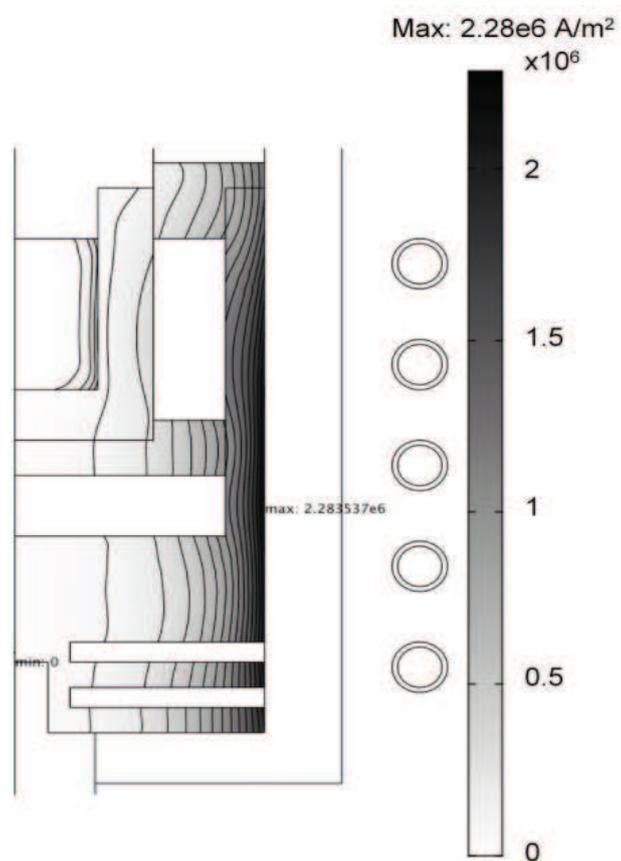


Figure III.7 – Densité de courant total obtenu en modélisation magnétique. Les zones noires sont des zones de fortes densités de courant.

3.2 Evolution des pertes Joule avec l'intensité du courant de spires

Dans cette partie, le modèle magnétique est couplé au modèle thermique. En raison des propriétés physiques dépendantes de la température, des effets radiatifs (rayonnement surface-surface) et du couplage fort entre le modèle magnétique et le modèle thermique, le chauffage par induction est un problème non linéaire. Dans cette approche magnétothermique, nous simplifions la résolution du problème en négligeant les effets convectifs dans le liquide sur la distribution de la température. Une simulation complète avec le couplage des modèles électromagnétiques et thermiques au modèle convectif a montré que cette hypothèse était correcte, la convection dans le liquide ayant un effet négligeable sur la répartition de température sur l'ensemble du creuset. Cet effet est attribué, d'une part, au faible volume de liquide par rapport à la taille du réacteur, d'autre part, au faible nombre de Prandtl.

Dans un premier temps, nous faisons varier le courant dans les spires (I_0) afin d'adapter le modèle aux conditions expérimentales. La configuration utilisée est celle de la figure III.7. Les températures expérimentales varient entre 1500°C et 1800°C, nous devons faire varier I_0 entre 300 A et 450 A (figure III.8b). Cette intensité correspond à une puissance de chauffage par effet Joule comprise entre 2,5 kW et 5,5 kW (figure III.8a). Le paramètre T_{pyro} représente la valeur de la température (K) calculée au milieu du sommet du creuset interne (lieu de la mesure expérimentale de la température). La puissance totale Q_{th} est la puissance calculée à partir de l'équation III.7. Elle comprend les pertes Joule dans le graphite, l'isolant graphite et le silicium liquide. Quel que soit I_0 , les pertes Joule dans le four graphite représentent la majorité de la puissance dissipée (81% de la puissance totale). La puissance dissipée dans l'isolant est non négligeable (15%). En revanche la puissance dissipée dans le creuset interne et le liquide est inférieure à 1%.

Le creuset contenant le liquide est chauffé majoritairement par rayonnement des parois du four graphite plutôt que par effet Joule. Ce type de chauffage (rayonnement surface à surface) permet une plus grande inertie du système ainsi qu'une meilleure répartition de la température.

Pour une géométrie donnée, l'augmentation de la température globale du procédé (augmentation de I_0) induit une augmentation du gradient thermique dans le liquide (voir figure III.8d). Cet effet est lié à l'augmentation de la puissance échangée par rayonnement avec la température ($P_{rayonnement} \propto T^4$).

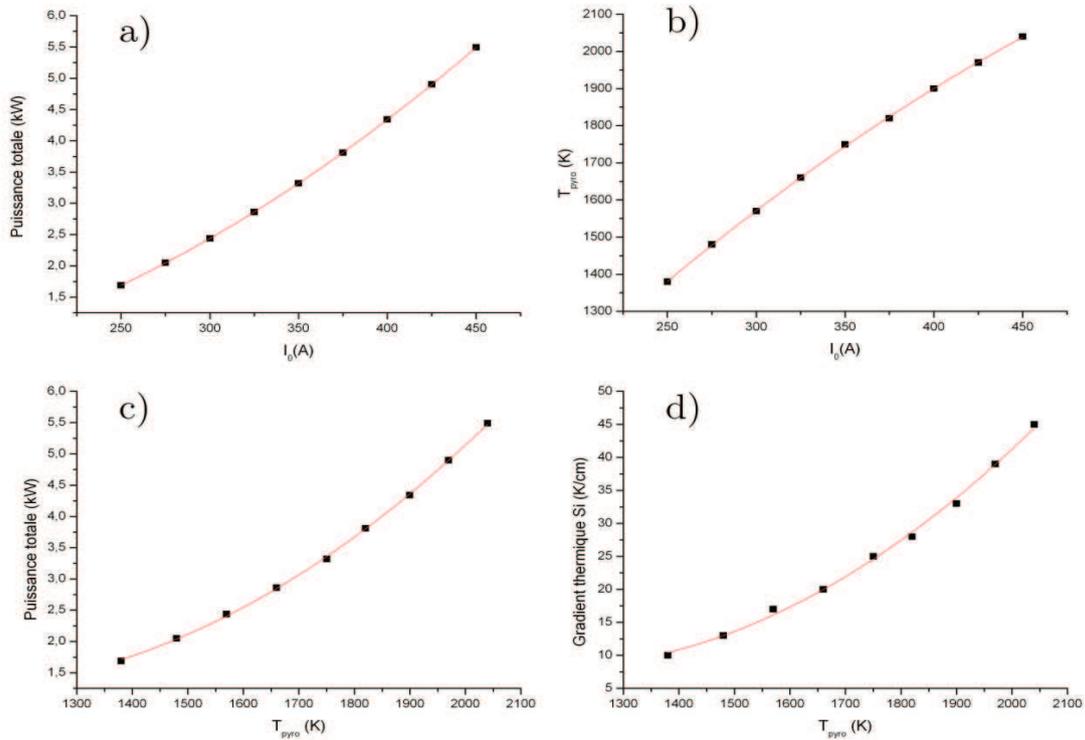


Figure III.8 – Couplage des modèles électromagnétique et thermique a) et b) : Représentation de la puissance totale (kW) et de T_{pyro} (K) respectivement en fonction de I_0 appliqué dans les spires. c) et d) : Représentation de la puissance totale (kW) et du gradient thermique dans le liquide ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$) respectivement en fonction de T_{pyro} . Voir le texte pour la définition des valeurs représentées.

3.3 Effet de la géométrie du creuset sur le gradient thermique dans le liquide

Expérimentalement, les positions du four graphite et des spires d'induction sont fixes. Ceci nous a conduit à étudier l'effet de la position du creuset interne sur la répartition du champ de température.

Dans le cas de la configuration dite « faible gradient » (figure III.9a), le creuset interne est totalement à l'intérieur des spires d'induction conduisant à une température plus homogène dans le creuset interne et le liquide. Le gradient thermique calculé est de $13^\circ\text{C}/\text{cm}$ (sur l'axe de symétrie). La partie basse du liquide est au niveau de la spire centrale, où le champ magnétique est le plus intense (voir figure III.7). Ainsi, un doigt chaud se développe localement dans le liquide, le chauffage venant des parois du creuset. D'après ce que nous avons vu à la section 3.1 du chapitre 2, les rouleaux de convection associés à la convection naturelle seront ascendants près de la paroi et descendants au centre du liquide (figure II.8). La mise en rotation est donc nécessaire si on souhaite inverser le sens des rouleaux de convection (apport de matière au centre du cristal et non par les bords).

Dans le second cas de la figure III.9, le sommet du creuset interne est en dehors des spires conduisant à une augmentation du gradient thermique dans le liquide. Par la suite, nous appellerons cette géométrie « configuration fort gradient ». Les pertes par rayonnement sont supérieures, ce qui se traduit par un courant supérieur dans les spires pour une même valeur de T_{pyro} (350 A pour la configuration fort gradient contre 320 A pour la configuration faible gradient). La valeur du gradient thermique est de $25^\circ\text{C}/\text{cm}$.

Pour les deux configurations, le gradient thermique horizontal est de $5\text{ K}/\text{cm}$, soit $Ra_{horizontal}=2900$ (équation II.17, $L=1,5\text{cm}$). Cela signifie que les gradients thermiques horizontaux sont suffisant pour être le moteur de la convection (la zone « No Flow » de la figure II.9 n'existe pas) mais restent suffisamment faibles pour ne pas induire de déstabilisation supplémentaire, $Ra_{horizontal}$ est inférieur à Ra_{c2} (voir section 3.1 page 45).

Par ailleurs, le profil de température est linéaire pour les deux configurations, ce qui donne un nombre de Rayleigh de paroi, Ra_{wall} , nul (équation II.18). En revanche, si la position du creuset interne est trop basse par rapport aux spires, la simulation montre que le profil de température devient parabolique, conduisant à $Ra_{wall} \neq 0$. La configuration faible gradient proposée à la figure III.9 est le cas limite pour ne pas induire de profil de température parabolique dans le liquide. Dans le cas où des configurations à plus faible gradient sont recherchées, il est alors nécessaire de diminuer les pertes par rayonnement par le dessus du creuset en modifiant la forme

de l'écran thermique. La figure III.10 représente l'effet de l'écran thermique sur le gradient thermique dans le liquide. Une réduction de l'ouverture (écran thermique et isolant en graphite) conduit à une diminution des pertes par rayonnement par le haut du réacteur. Ainsi le gradient thermique dans le silicium liquide est fortement réduit. Un gradient thermique vertical de $3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ est obtenu.

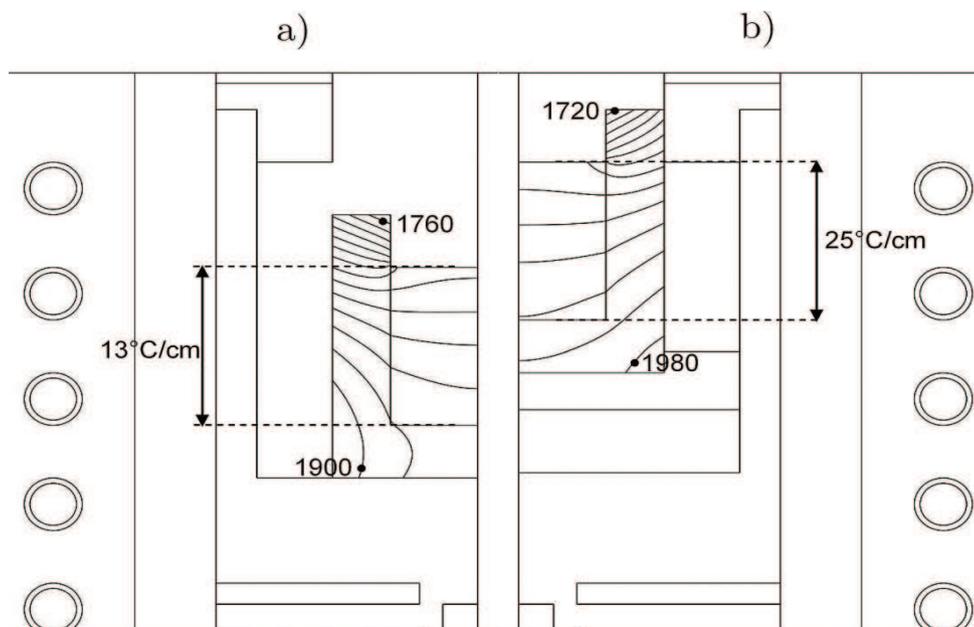


Figure III.9 – Effet de la position du creuset interne sur le gradient thermique dans le liquide. a) Configuration faible gradient : Isothermes séparées de 10°C . Gradient thermique dans le liquide de $13^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. $I_0=320$ A. b) Configuration fort gradient : Isothermes séparées de 20°C . Gradient thermique dans le liquide de $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. $I_0=350$ A. Les températures minimales et maximales du creuset en graphite sont données en Kelvin.

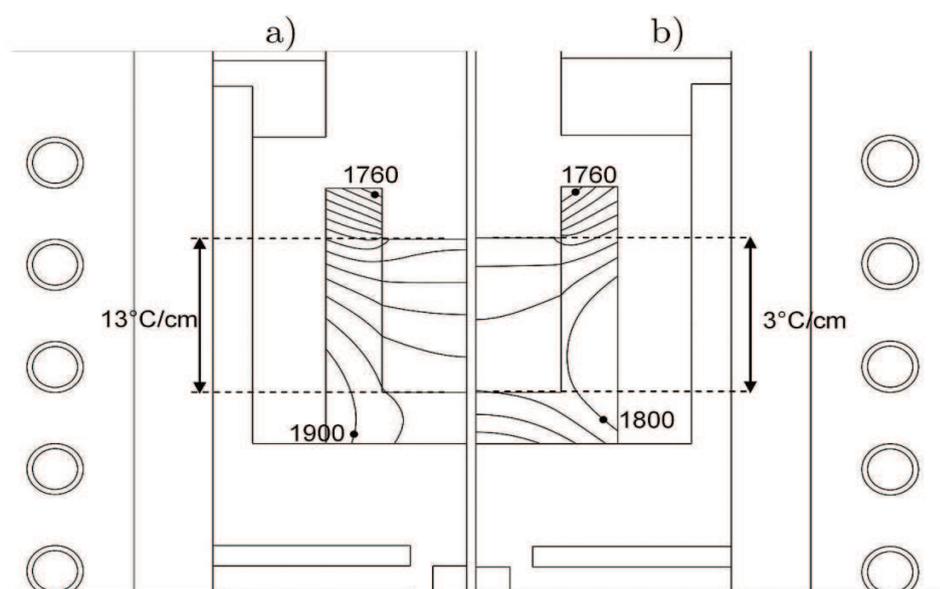


Figure III.10 – Effet de l'écran thermique sur le gradient thermique dans le liquide. a) Configuration faible gradient : Isothermes séparées de 10°C. Gradient thermique dans le liquide de 13°C/cm. $I_0=320$ A. b) Configuration quasi isotherme : Isothermes séparées de 5°C. Gradient thermique dans le liquide de 3°C/cm. $I_0=270$ A. Les températures mini et maxi du creuset en graphite sont données en Kelvin.

4 Modélisation magnétohydrothermique

4.1 Analyse adimensionnelle des mouvements de convection

A partir des nombres adimensionnels présentés dans la section 3.1 du chapitre 2, nous allons définir les conditions de prédominance de chaque type de convection en fonction des paramètres géométriques du réacteur. Nous prenons comme géométrie de base celle dite « fort gradient » (figure III.9 b).

Convection naturelle

Nous avons vu que le profil de température dans le liquide était linéaire. Ainsi, seul le nombre de Rayleigh classique sera utilisé pour traiter la convection naturelle ($Ra_{wall} = 0$). A partir de la définition du nombre de Rayleigh classique (équation II.17) et des valeurs des nombres de Rayleigh critiques Ra_{c1} et Ra_{c2} , respectivement égaux à 1707 et 40000 nous pouvons tracer le diagramme de stabilité de la convection naturelle (figure III.11). Nous voyons que la transition d'un régime sans convection à un régime instable peut être contrôlée par la hauteur de silicium liquide. Le diagramme de stabilité nous permet de définir les hauteurs de liquide limites de notre système. En dessous de 0,8 cm de liquide, le gradient thermique vertical n'est pas suffisant pour déclencher la formation des rouleaux de convection si les gradient thermiques horizontaux sont négligés. En réalité, nous avons montrés que l'existence des gradients thermiques horizontaux conduisait à l'apparition de la convection quelque soit la hauteur de liquide (disparition de la zone « Pas de convection »). En revanche, pour des hauteurs de silicium supérieures à 2 cm, le régime turbulent apparaît. Nous verrons dans la suite que cette instabilité de la zone de liquide a un impact direct sur la stabilité du front de croissance du cristal. Les facteurs de forme associés à ces deux hauteurs critiques sont inférieurs à 0,7, les rouleaux de convection sont donc axisymétriques.

Convection forcée

A partir des équations II.19 et II.20, nous pouvons introduire le nombre de Reynolds de rotation :

$$Re_{\omega} = \frac{\omega r^2}{\nu} \quad (\text{III.22})$$

Nous définissons alors les vitesses de rotation maximales avant l'apparition du régime turbulent ($Re_c = 8 \times 10^4$). Appliqué au cas du silicium liquide ($\nu = 3,33 \times$

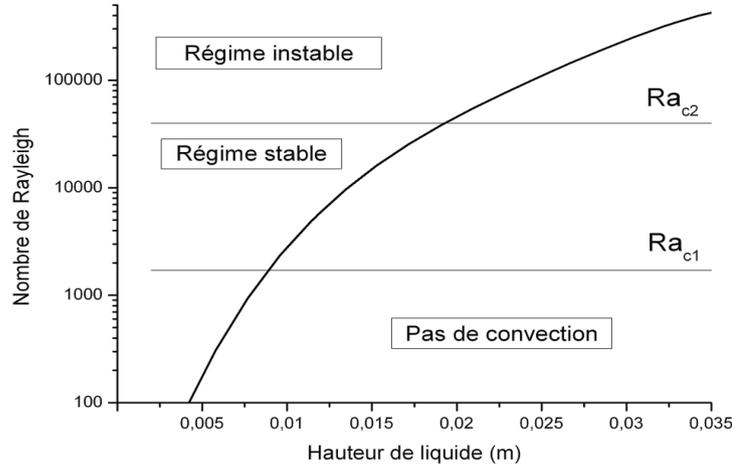


Figure III.11 – Diagramme de stabilité de la convection naturelle . Evolution du nombre de Rayleigh en fonction de la hauteur de silicium liquide. Le gradient thermique vertical est fixé à 25°C/cm. La présence de la zone sans convection n'existe que si les gradients thermiques horizontaux sont nuls.

$10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$), la rotation maximale sans apparition du régime turbulent est de l'ordre de 9000 tours/min pour $r=0,5$ cm (rotation du cristal seul) et de 1000 tours/min pour $r=1,5$ cm (rotation du creuset seul). Ces valeurs de rotation sont en dehors de celles utilisées en pratique ; la rotation n'engendre pas *a priori* de régime turbulent dans le liquide.

Convection électromagnétique

La convection électromagnétique étant un effet secondaire du mode de chauffage, nous n'avons pas de paramètres variables. Nous pouvons toutefois calculer la vitesse du fluide associée aux forces électromagnétiques à partir de l'équation II.26, du paramètre d'écran R_w et de la vitesse d'Alfven U_A définis aux équations II.24 et II.25. En se fondant sur les conditions expérimentales : $L=1,5$ cm (rayon du creuset), $B_0=1,2 \times 10^{-3}$ T (champ induit maximum dans le liquide), nous trouvons une vitesse au cœur du bain $U=3,5 \times 10^{-3}$ m/s ($Re=200$). Précisons que ce calcul nous donne une estimation de la vitesse au cœur du bain (axe de symétrie). Dans les régions proches de la paroi en graphite nous pouvons nous attendre à des valeurs beaucoup plus élevées pour la vitesse du fluide.

Convection thermocapillaire

La convection thermocapillaire est liée à la variation de la tension de surface le long de la surface libre. Nous avons fait l'hypothèse que la tension de surface a uniquement une dépendance en température (et non en concentration). D'après l'équation II.22, le nombre de Marangoni critique pour le silicium est $Ma_c = 190$ ($Pr = 0,013$). D'après la définition du nombre de Marangoni, cette valeur correspond à un gradient thermique radial critique de $1^\circ\text{C}/\text{cm}$ ($l=1,5$ cm). Ainsi, la transition vers le régime turbulent se fera pour de très faibles variations de température et sera donc très difficilement contrôlable.

Résumé de l'analyse adimensionnelle

Cette première approche basée sur les nombres adimensionnels nous a permis de définir quelques valeurs limites pour les paramètres du procédé. Ces valeurs limites permettent d'une part un dimensionnement de la zone de liquide par la connaissance de la transition vers le régime turbulent pour chaque type de convection. D'autre part, cette analyse adimensionnelle permet de justifier nos conditions de résolution pour le modèle magnétohydrodynamique (régime stationnaire, géométrie 2D axisymétrique, modèle non turbulent). Nous résumons ces valeurs critiques dans le tableau III.2.

Paramètre	Valeur critique (unité)	Remarque
h_{Si}	2 (cm)	Turbulent si $h_{Si} > 2$
$\omega_{cristal}$	9000 (tours/min)	Turbulent si $\omega_{cristal} > 9000$
$\omega_{creuset}$	1000 (tours/min)	Turbulent si $\omega_{creuset} > 1000$
$(\Delta T/l)_{radial}$	1 ($^\circ\text{C}/\text{cm}$)	Turbulent en surface si $\Delta T / l > 1$
$A = h_{Si}/D$	0,7 (-)	Convection axisymétrique si $A < 0,7$

Table III.2 – Valeurs critiques des paramètres du procédé issues de l'analyse adimensionnelle.

4.2 Effet de la géométrie du creuset sur la convection dans le liquide

Dans cette partie, nous présentons la simulation complète, incluant les modèles électromagnétique, thermique et convectif. Nous avons sélectionné trois géométries de creuset qui permettent de bien mettre en évidence les différents phénomènes à l'origine de la convection. Pour chaque cas, la configuration « fort gradient » est utilisée. La hauteur de liquide est fixée à 1 cm, ce qui correspond à un régime non turbulent pour la convection naturelle (figure III.11). La rotation du cristal est fixée à 20 tours/min, le creuset étant immobile.

Creuset cylindrique

La figure III.12 représente les mouvements du liquide lorsque les quatre types de convection sont mélangés. Chacun de ces mouvements agit sur une zone précise du liquide. La convection Marangoni est clairement dominante à la surface libre du liquide. Le gradient thermique radial est de $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Le nombre de Marangoni vaut dans ce cas $Ma = 550$ ce qui correspond à un régime turbulent proche de la surface. Celui-ci provoque de forts rouleaux de convection dans le volume. La vitesse maximale du fluide est de 29 cm/s (valeur proche du point triple liquide-support graphite-gaz). La convection Marangoni est le moteur principal de la convection dans le creuset cylindrique. Nous avons vu dans la figure II.12 que la taille et la forme de la cellule de Taylor-Proudman développée dans le liquide était fonction de l'amplitude et du sens de rotation du couple cristal/creuset. Dans le cas où seul le cristal est en rotation (cas 5 de la figure II.12), la cellule de Taylor-Proudman s'étend jusqu'aux parois du creuset. Ainsi, d'après ce que nous observons à la figure III.12, les forts mouvements de convection d'origine électromagnétique et thermo-capillaire réduisent considérablement la taille de la cellule de Taylor-Proudman. Cet effet s'accorde parfaitement avec les études détaillées sur l'effet Marangoni dans la littérature [128, 131, 132]. Précisons que les mouvements de convection proches de la paroi sont accentués en surface en raison des forces électromagnétiques qui agissent perpendiculairement à la paroi.

Creuset incliné

Dans le creuset cylindrique, nous avons vu que l'effet Marangoni était l'effet prédominant dans le volume du liquide. Afin de diminuer la convection Marangoni par la réduction de la surface libre du liquide, nous avons étudié la convection en

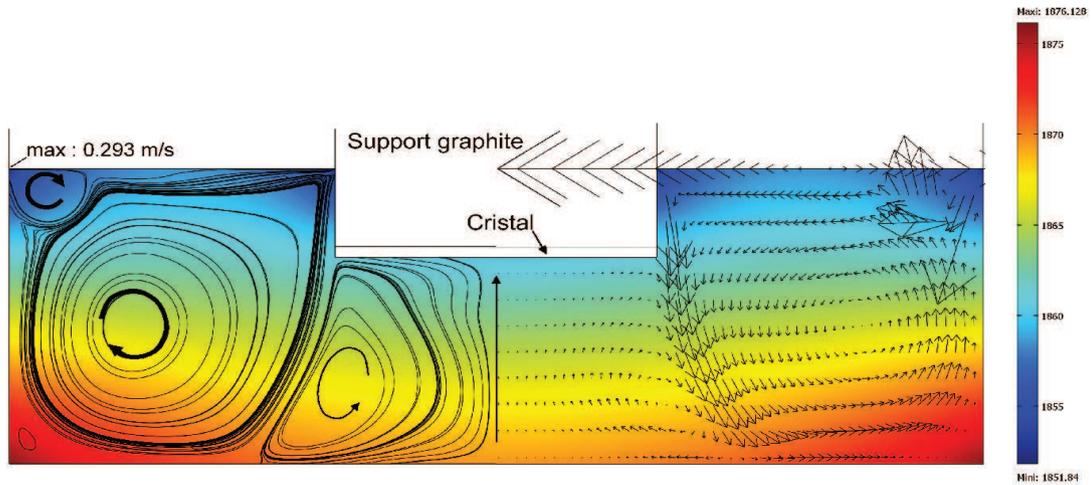


Figure III.12 – Mouvements convectifs et répartition de température dans le liquide en creuset cylindrique. Partie gauche : Lignes de courant du flux convectif. Partie droite : les flèches sont proportionnelles au module de la vitesse du liquide. Le mouvement du fluide dans la boucle de convection sous le cristal est dirigé vers le haut.

creuset à paroi incliné. Par la suite, nous appellerons cette géométrie « creuset incliné ». Les résultats de la modélisation magnétohydrodynamique sont présentés à la figure III.13. Dans cette configuration, le gradient thermique vertical est de $15^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Cette diminution du gradient thermique vertical par rapport au creuset cylindrique est attribuée à une diminution de la surface libre du liquide et par conséquent à une diminution des échanges thermiques radiatifs en surface. Le gradient thermique radial est lui aussi réduit et vaut $3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. L'intensité de la convection Marangoni est ainsi réduite, $Ma = 210$.

Une comparaison de la convection sous le cristal entre le creuset cylindrique et le creuset incliné montre que la taille de la cellule de Taylor-Proudman sous le cristal est fortement réduite aussi bien latéralement que verticalement. Nous expliquons ce phénomène de la façon suivante. En raison des parois inclinées, les forces électromagnétiques ont une composante axiale dirigée vers le bas (figure III.14 b). Associées à la convection Marangoni, ces forces renforcent l'intensité de la boucle de convection dans le volume de liquide. Cette boucle de convection conduit à la création d'un volume mort sous le cristal. Les simulations montrent qu'une rotation du cristal de 80 tours/minutes est nécessaire pour supprimer la présence de ce volume mort sous le cristal.

Pour résumer, la réduction de la surface libre du liquide conduit effectivement à

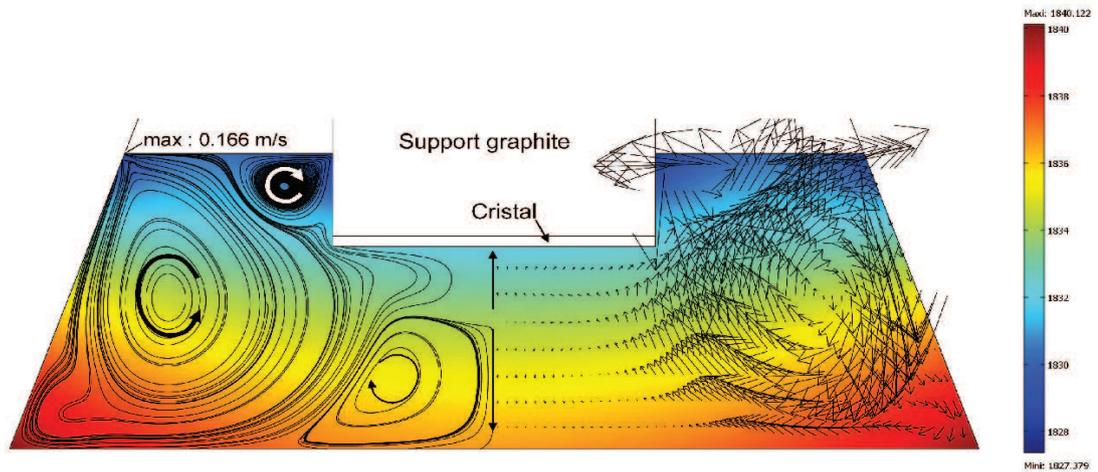


Figure III.13 – Mouvements convectifs et répartition de température dans le liquide en creuset incliné. Partie gauche : Lignes de courant du flux convectif. Partie droite : les flèches sont proportionnelles au module de la vitesse du liquide.

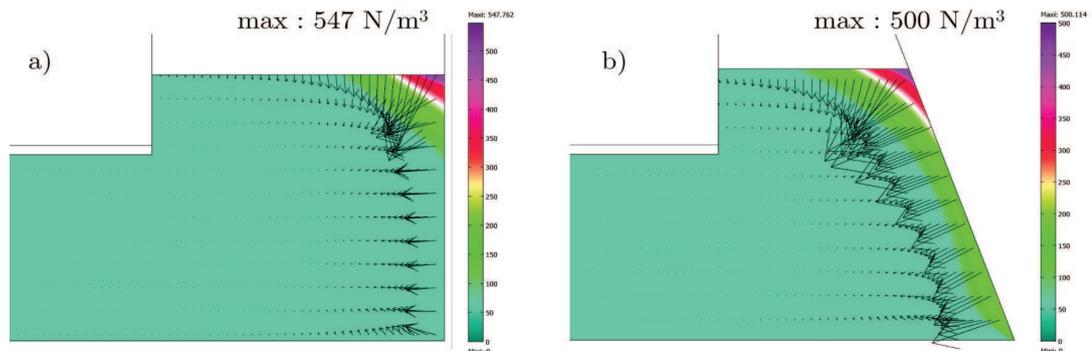


Figure III.14 – Forces électromagnétiques agissant sur le fluide. a) en creuset cylindrique, les forces agissent perpendiculairement à la paroi. b) en creuset incliné, les forces électromagnétiques ont une composante axiale dirigée vers le bas.

une réduction de la contribution de la convection Marangoni. De plus, selon l'angle d'inclinaison des parois du creuset (incliné ou non), les forces électromagnétiques renforcent ou non la convection d'origine Marangoni dans le volume. Un creuset incliné favorise la création d'un volume mort sous le cristal.

Dans un creuset cylindrique et dans un creuset incliné, les types de convection contrôlables (convection naturelle et convection forcée) sont intrinsèquement liées aux types de convection non contrôlables (convection d'origine électromagnétique et Marangoni). De plus, ces phénomènes non contrôlables sont à l'origine des mouvements convectifs. Le contrôle du fluide sous le cristal reste donc difficile dans ces deux géométries.

Creuset podium

Tiller en 1968 a proposé l'idée d'une géométrie dite « convection-free cell » (figure III.15) afin de s'affranchir du problème de l'uniformité du flux de soluté [74]. Dans cette configuration, une zone de liquide (Région 1) proche du cristal est séparée du reste du liquide (Région 2) en rotation. La séparation entre la région 1 et la région 2 se fait par l'intermédiaire d'un poreux. Tiller a montré qu'un dimensionnement de la cellule de croissance permettait des conditions de convection stable et constante dans la région autour du cristal. Malheureusement d'un point de vue expérimental, une telle approche n'a jamais été confirmée à notre connaissance en raison de la complexité de la configuration. Les problèmes de conduction de chaleur à travers le tube et le poreux semblent les plus délicats à résoudre (germination parasite dans le poreux et le tube).

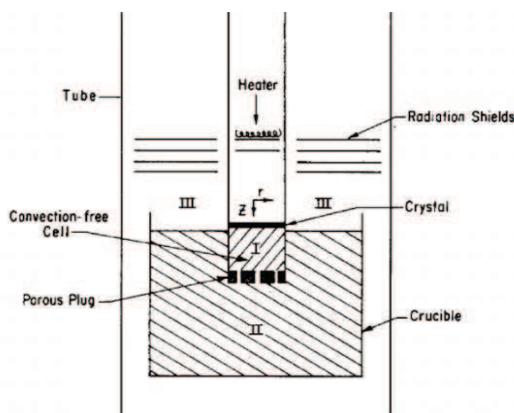


Figure III.15 – Configuration « Convection-free cell » proposée par Tiller. Tiré de [74].

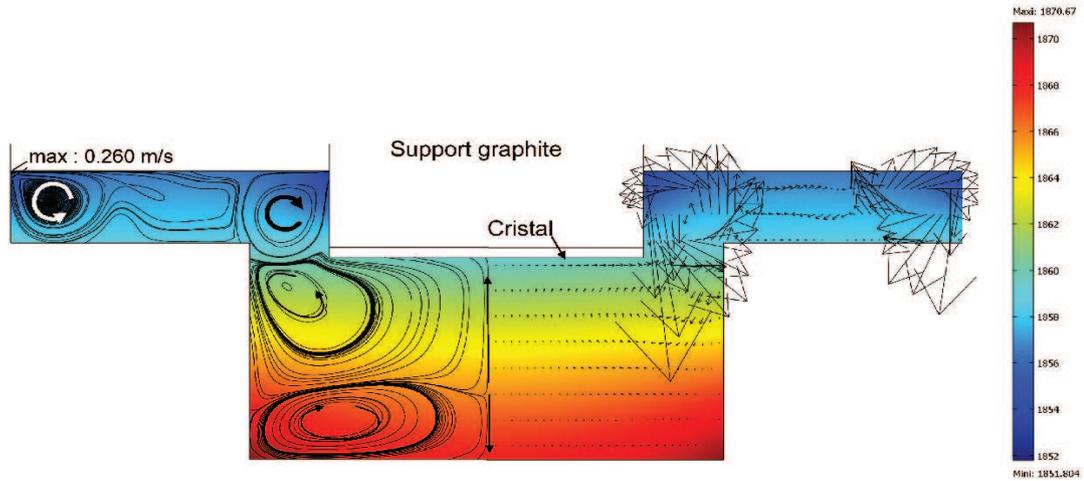


Figure III.16 – Mouvements convectifs et répartition de température dans le liquide en creuset podium. Partie gauche : Lignes de courant du flux convectif. Partie droite : les flèches sont proportionnelles au module de la vitesse du liquide.

Nous proposons dans cette partie une configuration où les convections non contrôlables (EM, Marangoni) sont séparées des convections contrôlables (naturelle, forcée). La géométrie retenue est celle présentée à la figure III.16. Dans la zone sous le cristal la différence de température et la hauteur de la cavité (10 K et 6 mm) donnent un nombre de Rayleigh de 200.

La figure III.17 montre l'effet de la rotation du cristal et le type de convection dominante dans la cavité. Entre 0 et 10 tours/minutes, la convection naturelle est à l'origine de la convection dans la cavité. La direction du fluide sous le cristal est alors descendant. Lorsque le cristal tourne entre 20 et 30 tours/minutes, il y a compétition entre la convection naturelle, dominante au fond de la cavité et la convection forcée, dominante proche du cristal. Au dessus de 30 tours/minutes, la convection forcée domine dans la cavité. L'intensité et le sens de la convection sous le cristal peuvent donc être ajustés avec des paramètres simples tels que la rotation et le gradient thermique (via la position du creuset dans le four graphite). Par ailleurs, ces valeurs de rotation limites seront plus élevées si la cavité est plus haute et/ou si le gradient thermique est plus élevé (convection naturelle plus importante).

Enfin, quelle que soit la vitesse de rotation du cristal, les convections de type Marangoni et électromagnétique n'affectent pas les mouvements de convection dans la cavité. La contribution de l'effet Marangoni sera détaillée dans la section suivante. Cependant, cette séparation entre convection naturelle/convection forcée et

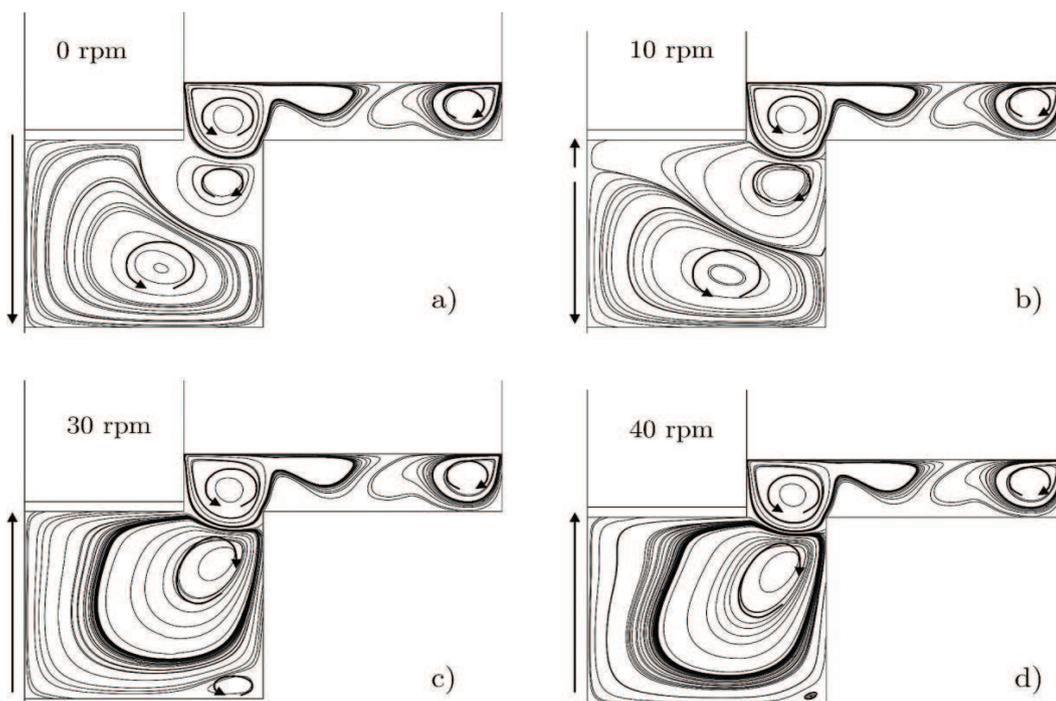


Figure III.17 – Effet de la rotation du cristal sur la convection en creuset podium. La rotation du cristal varie de 0 à 40 tours/min. La simulation à 20 tours/min est représentée à la figure III.16. Le creuset n'est pas en rotation. Les flèches courbes indiquent le sens des rouleaux de convection. Les flèches droites indiquent la direction du fluide sous le cristal.

convection EM/Marangoni n'est effective que pour certaines valeurs du rapport R défini comme le rapport entre le diamètre de la cavité et le diamètre du support du germe. Par la simulation nous montrons que la séparation n'est plus efficace pour $R > 1,7$. En revanche le rapport entre le diamètre de la surface libre et le diamètre de la cavité n'a aucune influence sur la séparation des différentes convections.

4.3 Importance de l'effet Marangoni sur la convection dans le volume

Afin de juger de l'importance de l'effet Marangoni dans le liquide, nous avons simulé la convection dans les trois géométries présentées précédemment en supprimant l'effet Marangoni. Pour cela nous appliquons une condition limite de glissement à la surface libre (vitesse normale à la surface nulle). En pratique, cette suppression

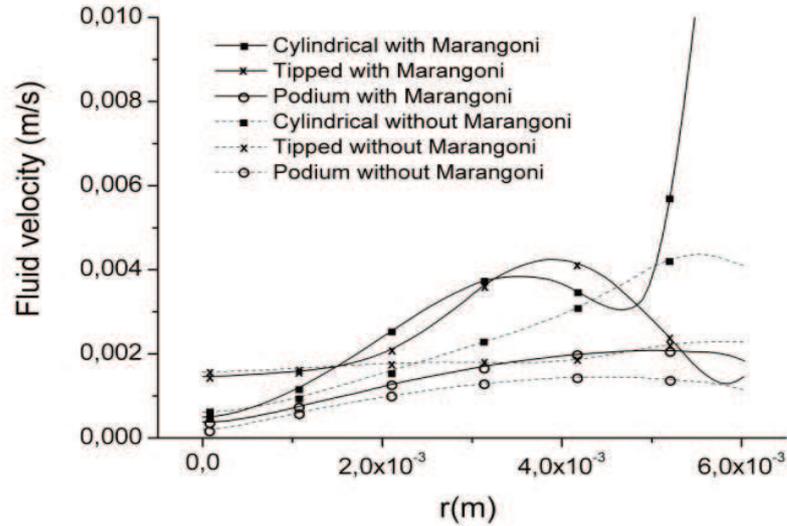


Figure III.18 – Vitesse radiale du fluide (m/s) prise 3 mm sous la surface du cristal. $r = 0$ correspond au centre du cristal. $r = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ correspond à l'extrémité du cristal. Pour chaque configuration de creuset, les simulations ont été faites avec effet Marangoni (lignes pleines) et sans effet Marangoni (lignes en pointillé). Les symboles sont une aide visuelle.

n'est possible que si l'interface $S_{\text{liquide/gaz}}$ est supprimée avec la mise en place d'un encapsulant par exemple. La comparaison pour chaque simulation est présentée à la figure III.18 où la valeur de la vitesse du fluide (module) est tracée en fonction du rayon pour chaque configuration, avec et sans l'effet Marangoni. La vitesse du fluide est prise 3 mm sous la surface du cristal.

Plusieurs remarques peuvent être tirées de la figure III.18. Tout d'abord, pour un rayon compris entre 0 et 1 mm, la convection forcée est la contribution principale. Pour toutes les configurations, la vitesse est linéaire de pente $\omega = 2,09 \text{ rad/s}$ (rotation du cristal de 20 tours/minute). Les différences de vitesses pour $r=0$ sont dues à l'effet combiné entre la convection naturelle et les forces EM. Dans le cas du creuset incliné la vitesse du fluide est la plus faible, ceci provient de la formation du volume mort. Pour le creuset cylindrique et le creuset incliné l'ajout de l'effet Marangoni conduit à une augmentation de la vitesse du fluide. Dans le cas du creuset cylindrique cette augmentation (d'un facteur 2 à 4) est supérieure à celle dans le creuset incliné. Ainsi la réduction de la surface libre est effective sur l'amplitude de l'effet Marangoni. De plus, la présence de zone turbulente dans le

liquide (voir les figures III.12 et III.13) est responsable de la forte augmentation de la vitesse hors cristal ($r > 5$ mm). En revanche, dans le cas du creuset podium, l'ajout de l'effet Marangoni n'a que peu d'effet sur la vitesse du fluide sous le cristal. Le module de la vitesse est augmenté d'un facteur 1,2. De plus, le profil quasi linéaire de la convection sous le cristal montre que la convection dans la cavité est principalement dirigée par la rotation.

La séparation des convections contrôlables des convections non contrôlables est effective uniquement dans le creuset podium. Dans ce cas, un ajustement de la rotation du cristal permet à la convection forcée de l'emporter dans la cavité.

4.4 Réduction des forces électromagnétiques

Après avoir évalué les différents mouvements convectifs, une des questions en suspens concerne les forces électromagnétiques. Sachant que techniquement nous ne pouvons pas changer de mode de chauffage, en passant à du chauffage résistif par exemple, nous nous sommes interrogés sur la possibilité de réduire la contribution électromagnétique sur les mouvements du liquide. Pour cela, nous avons simulé l'utilisation d'un écran magnétique dans le creuset. La configuration globale est la configuration fort gradient de la figure III.9b à laquelle nous ajoutons un cylindre de niobium qui recouvre l'intérieur du four graphite latéralement. L'épaisseur du cylindre est de 3 mm. Nous avons choisi ce métal car les feuilles de niobium sont relativement malléables. De plus, son point de fusion est élevé (2620°C). Le résultat des simulations réalisées en tenant compte du cylindre de niobium est présenté à la figure III.19.

L'ajout d'un cylindre de Nb permet une diminution des forces électromagnétiques d'un facteur 10. La répartition de ces forces ainsi que le champ de température sont différentes dans les deux cas. Nous pensons que ces effets résultent d'un changement des conditions de rayonnement surface à surface entre le creuset interne et le four graphite (cas sans Nb) ou le cylindre Nb (cas avec Nb). En présence de Nb, le gradient thermique est de 13°C/cm. Ainsi, ces modifications conduisent à des rouleaux de convection différents (voir les lignes de courant de la figure III.19). La convection Marangoni est identique dans les deux cas avec la création de deux rouleaux de convection en surface. En revanche, la forte réduction des forces EM conduit à la suppression quasi totale du volume mort sous le cristal.

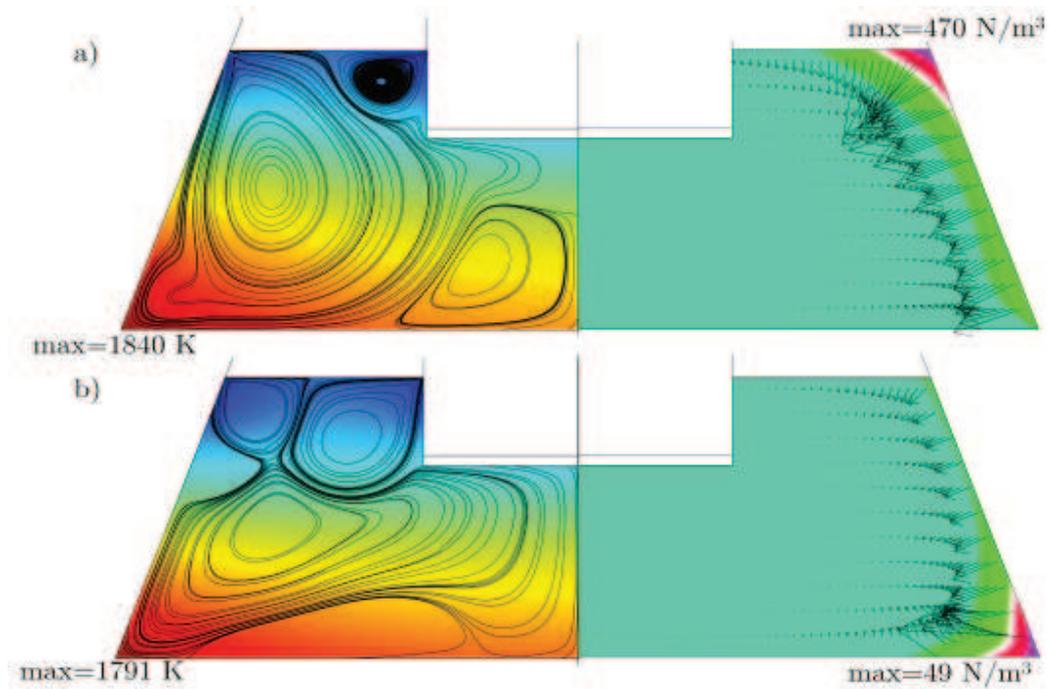


Figure III.19 – Effet de l'écran magnétique en niobium sur la température et les mouvements de convection dans le liquide. a) sans le cylindre Nb b) avec le cylindre Nb. La partie gauche montre la répartition de température (surface) et les boucles de convection (lignes de courant). La partie droite représente le module des forces électromagnétiques (surface) ainsi que l'amplitude et la direction de ces forces (flèches).

Conclusion

La compréhension des flux convectifs est une première étape essentielle pour espérer contrôler le front de croissance. L'approche théorique montre que plusieurs critères doivent être respectés pour contrôler la convection dans le liquide. Contrairement aux creusets cylindriques classiquement utilisés, le creuset podium permet d'atteindre cet objectif. Dans cette géométrie, la rotation du cristal et le gradient thermique sont les seuls paramètres responsables de la mise en mouvement du liquide. Les zones turbulentes liées à la convection électromagnétique et Marangoni restent en surface du liquide. Pratiquement, une nouvelle machine de cristallogénèse dédiée à ce travail a été réalisée au laboratoire. Les parties creuset et chauffage inductif ont été conçues en s'appuyant sur la modélisation.

Chapitre IV

Croissance de monocristaux de SiC en phase liquide

Introduction

Ce chapitre porte sur l'élaboration de monocristaux de SiC en solution à haute température. Dans un premier temps, le choix des solvants est décrit et s'appuie sur l'étude thermodynamique des ternaires Métal-Silicium-Carbone ainsi que sur des considérations techniques. Ensuite, la procédure et les conditions de croissance sont présentées. La troisième section est dédiée à l'étude de la cristallisation spontanée. La dernière partie sera consacrée à la croissance sur germe. Nous discuterons des différentes sources d'instabilités du front de croissance.

1 Choix du solvant

En se basant sur le tableau II.1 page 32, les critères suivants ont été retenus :

- bonne solubilité du carbone
- SiC est la seule phase stable à la température de croissance
- grande pureté à bas coût

Ces critères couplés aux travaux de Pellegrini [101] et d'Ivantsov [61] sur l'étude des systèmes Si-métaux de transition comme solvants du SiC nous ont conduits au choix des alliages Ti-Si, Zr-Si et Cr-Si (solubilité du carbone augmentée). Nous avons également étudié Si pur en raison de sa grande pureté disponible. Enfin, les travaux de Jacquier [142] sur l'obtention de couches fortement dopées p dans des alliages à base d'aluminium nous ont amenés à considérer l'alliage Al-Si. Nous détaillons dans la suite les systèmes C-Si-Ti et Al-C-Si.

1.1 Etude du ternaire C-Si-Ti

Système Carbone-Silicium

Ce diagramme a été présenté au chapitre 1 page 15.

Système Carbone-Titane

Le diagramme a été réévalué par Frisk [143], il est donné à la figure IV.1. Ce diagramme comporte un carbure à haut point de fusion TiC_{1-x} présent sur une large gamme de composition.

Système Silicium-Titane

Ce système a été réévalué par Seifert [144], il comporte 5 siliciures : Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$, $TiSi_2$. Seuls deux de ces siliciures sont stables au dessus de $1500^\circ C$: Ti_5Si_3 et Ti_5Si_4 (figure IV.2).

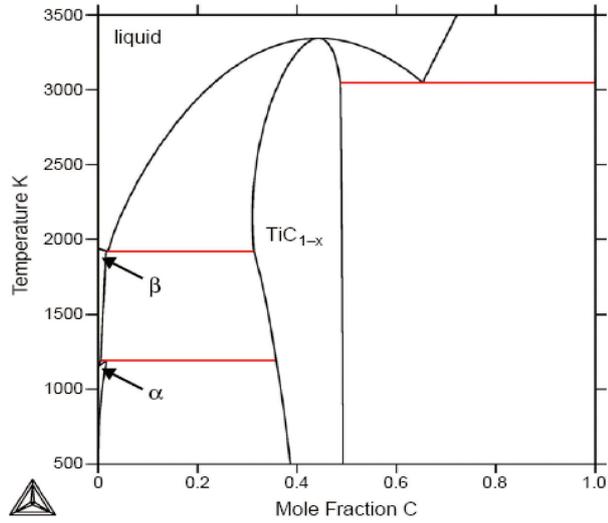


Figure IV.1 – Diagramme binaire Ti-C, tiré de [143].

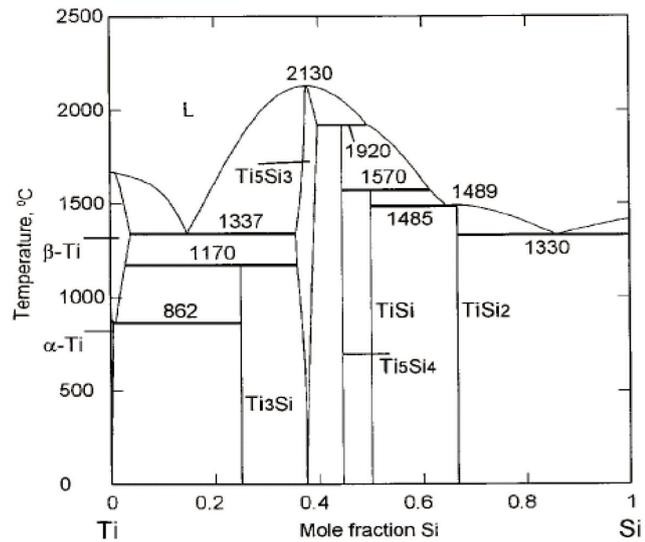


Figure IV.2 – Diagramme binaire Si-Ti, tiré de [144].

Ternaire Si-Ti-C

Nous avons utilisé les bases de données suivantes :

- base de données SGTE pour les systèmes Ti-C et Ti-Si
- base de données « Rocabois » pour le système Si-C [145, 146] complétée par les données du carbure ternaire Ti_3SiC_2 [147].

Ces bases de données ont été rentrées dans le logiciel Factsage. Nous nous sommes intéressés à l'étude des conditions de formation de SiC dans le ternaire C-Si-Ti. Pour cela nous avons tracé les isothermes de 1673 K à 2173 K ont été tracées. La coupe à 1923 K montre que pour des faibles teneurs en titane (de $x_{\text{Ti}}=0$ at% à $x_{\text{Ti}}<30$ at%) SiC est le seul solide en équilibre avec le liquide (figure IV.3a.). La croissance de SiC par la phase liquide est donc possible dans cette gamme de composition. Si la teneur en titane augmente, le liquide sera en équilibre avec d'autres solides, d'abord Ti_3SiC_2 puis $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$. Expérimentalement, ceci est confirmé, nous avons obtenu des cristaux de Ti_3SiC_2 pour une teneur initiale en titane de 34 at% et des cristaux de $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ pour une teneur de 40 at%¹. Il est toutefois possible de rentrer dans le domaine L+SiC+ Ti_3SiC_2 par refroidissement d'un mélange L+SiC, si le liquide a une composition initiale proche de la ligne monovariante, indiquée par les flèches sur la figure IV.3b.

La figure IV.4 représente l'évolution de la solubilité en carbone dans des bains Ti-Si suivant la teneur de l'alliage de départ. La solubilité en carbone dans le liquide augmente lorsque la teneur en Ti augmente. A titre d'exemple, la solubilité est de 0,02 at% dans Si pur² et de 0,3 at% dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ pour une température de 1900 K. L'ajout de titane permet une augmentation de la solubilité du carbone d'un facteur 10. Nous voyons qu'une teneur en titane de 30 at% constitue la limite haute. En effet, la discontinuité observée sur la courbe de solubilité de $\text{Si}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}$ est due à la formation de Ti_3SiC_2 à basse température.

1. La croissance des deux carbures mixtes s'est déroulée à 1650°C par application d'un gradient thermique de 25°C/cm

2. Ces résultats sont inférieurs d'un ordre de grandeur par rapport à l'équation de Durand (équation II.3). Ce fait provient de l'incertitude sur la connaissance du système Si-C pour les très faibles teneurs en carbone.

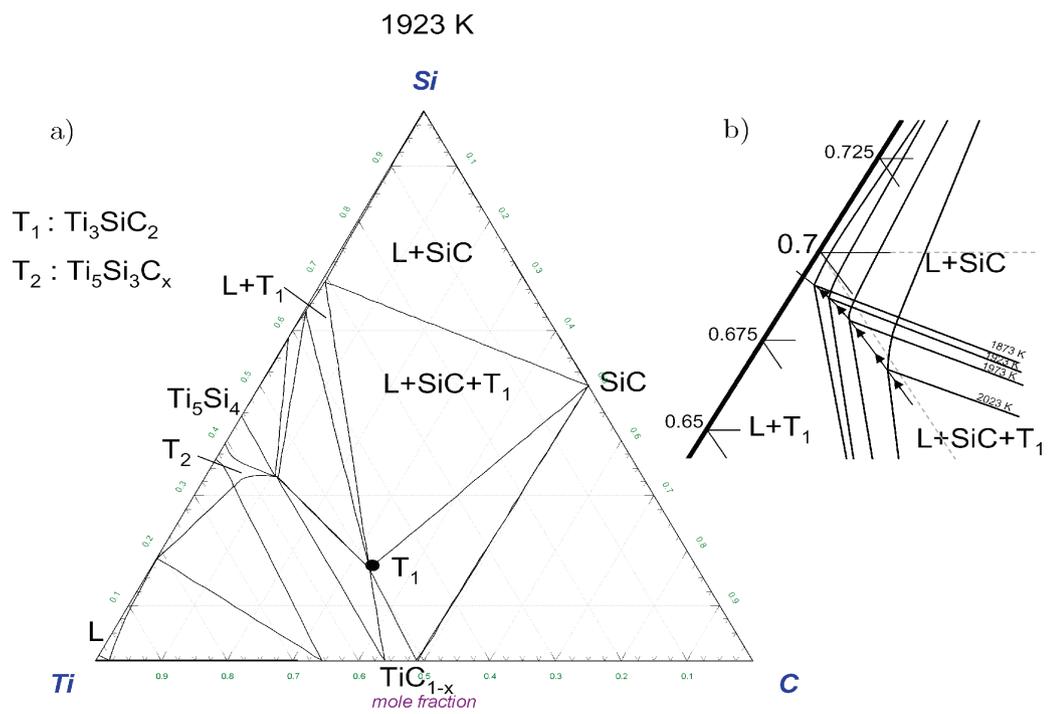


Figure IV.3 – Diagramme de phase du système C-Si-Ti. a) coupe isotherme à 1923 K. b) évolution du point monovariant entre 1873 K et 2023 K.

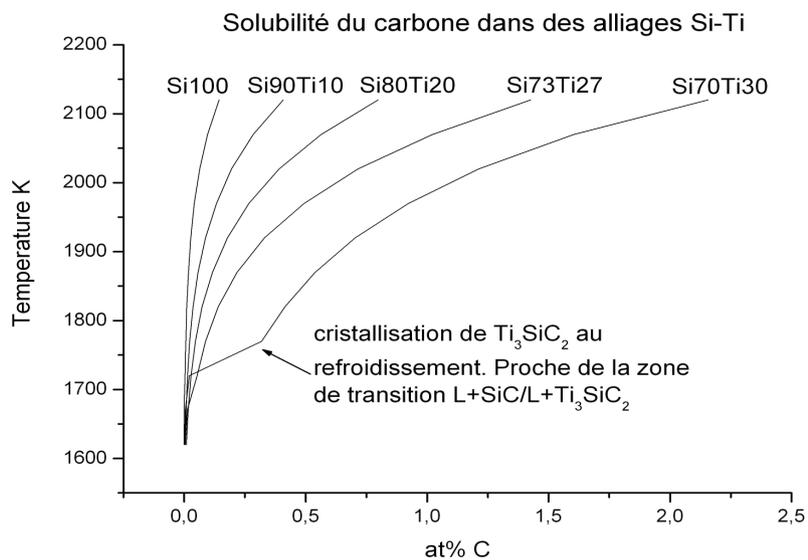


Figure IV.4 – Evolution de la solubilité en carbone avec la température dans des bains Si-Ti pour différentes teneurs en titane de l’alliage de départ (pourcentage atomique).

1.2 Description du ternaire Al-C-Si

Nous nous intéressons dans cette partie au système Al-C-Si pour des températures supérieures à 1400°C. Pour les températures inférieures à 1400°C, le ternaire est détaillé dans la référence [148].

Système Aluminium-Silicium

Le binaire Al-Si présente un eutectique à 577°C pour une teneur en silicium de 11,6 at%. Il n'existe aucun siliciure d'aluminium. Dans la gamme de température envisagée (supérieure à 1500°C), aucune phase solide n'existe.

Système Aluminium-Carbone

Le binaire Al-C comporte un composé défini, Al_4C_3 qui se décompose suivant une réaction péritectique à 2027°C en donnant du carbone solide et une phase liquide contenant 20 at% de carbone [149]. La solubilité en carbone dans Al liquide est donné par Oden [149] :

$$\log C(\text{at}\%) = \frac{-10335}{T} + 5,5307 \quad (\text{IV.1})$$

Cette équation est valide pour une température allant de 1700°C à 2150°C. Simensen a validé l'extrapolation jusqu'à 960°C [150]. Ainsi à 1600°C, la solubilité du carbone est de 0,11 at% dans Si pur (équation II.3) et de 1 at% dans Al pur.

Ternaire Aluminium-Carbone-Silicium

Comme pour le ternaire C-Si-Ti nous voyons sur l'isotherme à 2273 K (figure IV.5) que SiC n'est pas le seul composé solide stable. A cette température, il existe deux carbures SiC et Al_4C_3 et deux carbures ternaires Al_3SiC_7 et Al_4SiC_4 . Ces deux carbures mixtes n'apparaissent qu'à des températures supérieures à 1400°C pour des questions d'ordre cinétique [151]. Ainsi, suivant la teneur en aluminium de l'alliage de départ, le liquide sera en équilibre avec un de ces solides. Il convient donc de choisir avec soin la composition du mélange de départ. Par ailleurs, l'expérience montre que les alliages Al-Si sont d'autant plus réactifs avec un creuset carbone que la teneur en aluminium est élevée et que la température est élevée. Un bain d' $\text{Al}_{0,70}\text{Si}_{0,30}$ (at%) en contact avec un creuset graphite à 1100°C conduit à la

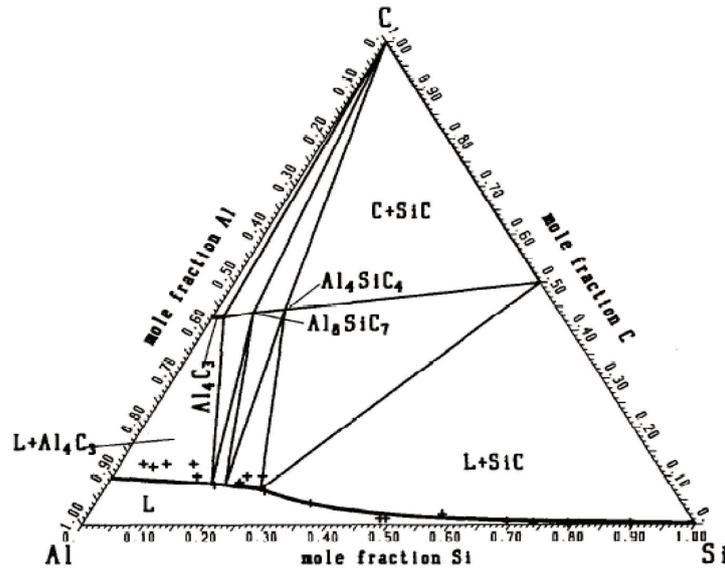


Figure IV.5 – Section isotherme du système Al-Si-C à 2273 K, tiré de [152].

fissuration de ce dernier [41]. Ces différents points nous ont donc amenés à limiter la teneur en aluminium dans le bain à 40 at%.

2 Mise en œuvre du procédé

L'ensemble des étapes expérimentales est détaillé : la préparation de la croissance, l'étape de croissance puis les phases de traitements post-croissance. Nous présentons aussi les problèmes inhérents au système de croissance en proposant des solutions pour aboutir à un procédé stable.

2.1 Préparation de la charge

Graphite et isolant

La préparation du creuset (figure III.2) doit être effectuée avec soin afin que les expériences soient reproductibles. Seul le creuset interne servant de contenant au bain métallique est renouvelé à chaque expérience. L'isolation latérale est assurée

par un cylindre en feutre graphite préformé. Le haut et le bas du creuset sont isolés par des disques en feutre graphite. L'isolation thermique est nécessaire pour diminuer les pertes par rayonnement vers le réacteur et espérer atteindre les hautes températures requises pour la croissance.

Préparation du bain métallique

Les quantités de silicium et de métal nécessaires sont déterminées par pesée. La pureté et le conditionnement des éléments utilisés sont renseignés dans le tableau IV.1. Toutes les pièces massives nécessaires à la préparation du bain métallique sont nettoyées dans l'éthanol sous ultrasons. L'expérience montre que la désoxydation du silicium dans HF n'est pas nécessaire.

Elément	Pureté	Conditionnement
Si	5N	Cylindre \varnothing 20 mm
	9N	Wafers clivés
Al	3N5	Billes \varnothing 5 mm
Ti	2N6	Cylindre \varnothing 20 mm
Zr	2N5	Plaque 5 mm
Cr	2N3	Poudre

Table IV.1 – Pureté et conditionnement des éléments utilisés pour la préparation du bain métallique.

Les éléments métalliques sont placés dans le creuset interne. Pour la préparation d'un alliage (Al-Si, Ti-Si, Zr-Si, Cr-Si), une attention particulière est portée à la position des différentes pièces dans le creuset. Le silicium est placé de façon à être en contact avec le carbone du creuset. Ceci diminue le temps de contact entre le métal (par exemple Al) et le carbone, limitant ainsi la formation de carbures (par exemple Al_4C_3) à basse température.

L'ensemble des pièces et isolants en graphite est monté comme décrit sur la figure III.2. Nous ajoutons sur le sommet de l'isolant supérieur des pastilles de Ti-Zr (rôle de « getter »). Les pressions partielles en oxygène et azote en équilibre avec cet alliage sont très inférieures à celles de ces éléments avec le silicium. Ainsi, une grande partie de l'oxygène et de l'azote résiduels présents dans l'enceinte à l'instant initial est consommée pendant la montée en température. Les pastilles restent sous forme solide pendant la croissance.

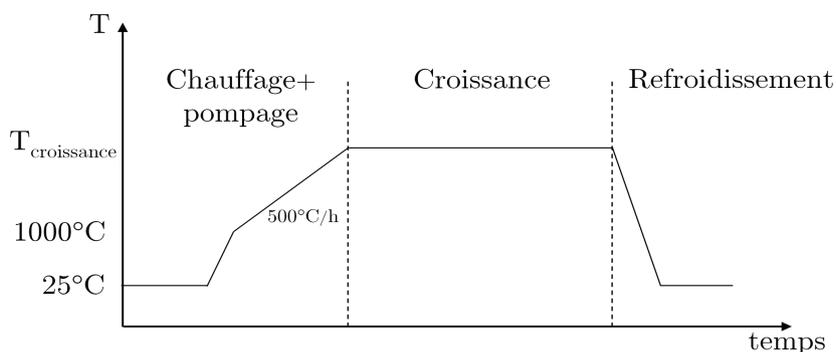


Figure IV.6 – Procédure expérimentale pour la croissance spontanée

2.2 Procédure pour la croissance spontanée

Une fois la charge placée dans le réacteur, l'air est évacué à l'aide du groupe de pompage en effectuant plusieurs cycles de pompage suivis de plusieurs remplissages à l'argon à température ambiante. Afin d'optimiser le dégazage, le pompage en vide secondaire est maintenu jusqu'à une température de 1000°C environ. Le réacteur est ensuite rempli d'Ar (surpression de 0,5 bar). Une rampe de température est appliquée entre 1000°C et la température de croissance désirée avec une rampe typique de 500°C/h. L'établissement de la sursaturation se réalisant par le gradient thermique (voir figure II.1 p. 34), la température est maintenue constante durant toute la croissance. Le creuset n'est pas en rotation durant la croissance. La durée de croissance varie de une heure à dix heures. Une fois la durée de croissance désirée atteinte, le chauffage est arrêté et l'ensemble est refroidi naturellement.

2.3 Procédure pour la croissance sur germe

La mise en place de la charge et le dégazage de l'enceinte sont identiques à la procédure pour la croissance spontanée.

Germes utilisés

Etant donné la rareté des germes 3C-SiC, le développement du procédé s'est réalisé dans un premier temps sur le polytype 6H-SiC. Sauf mention contraire, tous les germes ont une taille de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Nous avons travaillé essentiellement sur des germes 6H-SiC issus de plaquettes commercialisées par la société Cree (USA). Ces

plaquettes proviennent de cristaux élaborés par sublimation. Le polissage mécano-chimique est réalisé par la société NovaSiC (France). Ce type de polissage assure une surface exempte de rayures avec une rugosité extrêmement faible ($\text{RMS}^3 < 1\text{\AA}$). Les germes sont sans désorientation par rapport à l'axe c du réseau hexagonal. Dans la suite, ces germes seront notées 6H-SiC (0001) on-axis. En pratique, il existe toujours une faible désorientation, celle-ci est assurée inférieure à $0,5^\circ$ par Cree. La mesure des marches et terrasses en AFM indique une désorientation de $0,09^\circ$ après polissage par la société NovaSiC. Les surfaces présentent soit la polarité silicium soit la polarité carbone.

La croissance sur germes on axis est intéressante pour plusieurs raisons. Tout d'abord les wafers on-axis sont plus économiques. En effet, la perte de matière est réduite par rapport aux wafers off-axis (introduction d'une désorientation de quelques degrés) lors de la découpe. Par ailleurs, plusieurs défauts structuraux sont liés à l'utilisation de germes off-axis. D'une part, sur germe off-axis, le mode de croissance dominant est de type « step flow » c'est à dire par avancée de marches. L'intersection entre une croissance par spirale et une croissance par avancée de marches crée de nouveaux défauts structuraux [153]. Ces défauts s'étendent dans le plan basal et recouvrent une grande partie de la surface du cristal. D'autre part les dislocations dans le plan basal (BPD, basal plane dislocations) se propagent du germe vers la couche. Leur réduction n'est pas possible. Dans les deux cas, les défauts étendus associés à la croissance sur germes off-axis sont nuisibles aux performances des dispositifs [154, 155].

Les germes 3C-SiC sont de différente nature. Certains d'entre eux sont des plaquettes de 3C-SiC (001) provenant de la société HAST (Japon). Nous renvoyons à la section 6.1 du chapitre 1 pour le détail du procédé d'obtention de ces plaquettes. Les germes ont été polis par la société NovaSiC. Nous avons aussi utilisé des germes VLS (voir section 6.2 du chapitre 1) élaborés par l'équipe de G. Ferro⁴. Ces germes monodomains sur toute leur surface, n'ont subi aucun traitement de polissage avant croissance par TSSG, notamment en raison de la faible épaisseur de la couche 3C. La figure IV.7 présente la surface brute de croissance d'un germe VLS. L'épaisseur de 3C-SiC épitaxiée par VLS sur 6H-SiC est de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$. A ce jour, seule l'orientation (111) à polarité silicium est obtenue par la technique VLS. Enfin, nous avons utilisé des cristaux élaborés par CF-PVT. Ces cristaux de 3C-SiC peuvent s'apparenter aux cristaux spontanés hexagonaux de la méthode de Lely. Les cristaux CF-PVT sont de haute qualité structurale (densité de dislocation $< 10^5\ \text{cm}^{-2}$) et possèdent des facettes naturelles de croissance (figure IV.8). Ces facettes sont idéalement nominales.

3. RMS : Root Mean Square, valeur quadratique moyenne des hauteurs mesurées

4. Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de l'Université Lyon 1.

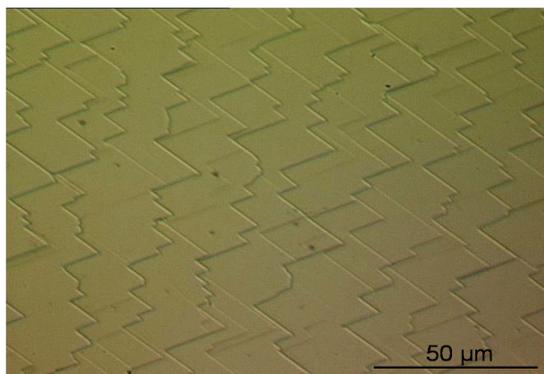


Figure IV.7 – Surface brute de croissance d'un germe 3C-SiC VLS observée au microscope optique à contraste interférentiel différentiel, d'après [44].

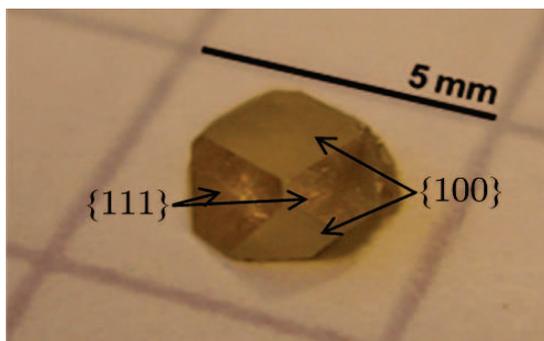


Figure IV.8 – Photographie d'un cristal 3C-SiC élaboré par CF-PVT. Facettes $\{111\}$ et $\{100\}$ visibles.

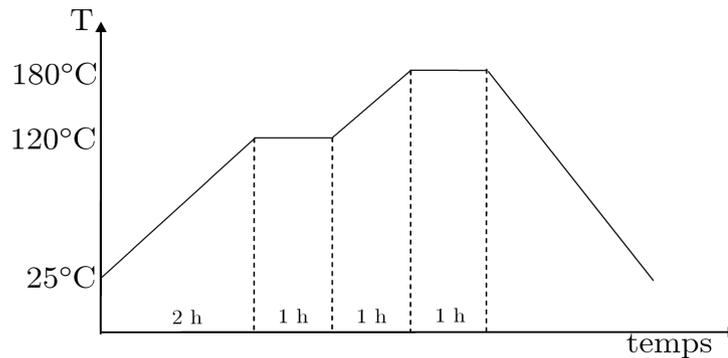


Figure IV.9 – Profil de température pour le recuit de la colle graphite

Collage du germe

Le germe est collé sur une canne graphite à l'aide d'une colle graphite Carbone Lorraine (Aerolor A035). Afin d'assurer une tenue mécanique homogène, la colle nécessite un recuit spécifique décrit à la figure IV.9. Cette méthode assure une meilleure reproductibilité et un meilleur contact thermique entre le germe et le support graphite (disparition des bulles) comparée aux techniques de collage « au sucre » [32, 43].

Détection du contact germe-liquide

Une fois la température de croissance atteinte, le germe initialement en position haute (environ 10 cm au dessus du liquide) est descendu à une vitesse de 35 cm/h. Lorsque le germe se situe environ 1 cm au dessus du liquide, la vitesse de descente est abaissée à 2 cm/h. Le hublot de quartz permet une estimation grossière de la position du germe par rapport au creuset. Suivant les configurations, il n'est pas possible de détecter visuellement le contact germe-liquide. La détection se fait alors électriquement. Pour cela, nous avons isolé électriquement la canne inox inférieure à l'aide de Téflon. La canne supérieure étant reliée électriquement à l'enceinte, une mesure de la résistivité entre la canne inférieure et le reste de l'enceinte permet de détecter le contact. Aux températures de croissance, tous les matériaux présents dans l'enceinte sont conducteurs électriques (SiC, liquide et creuset). La résistance est de plusieurs M Ω avant le contact, elle chute à quelques Ω une fois le contact réalisé. Cette détection, associée à un capteur de position, permet de connaître avec précision la position du germe dans le liquide. La reproductibilité des expériences est ainsi accrue.

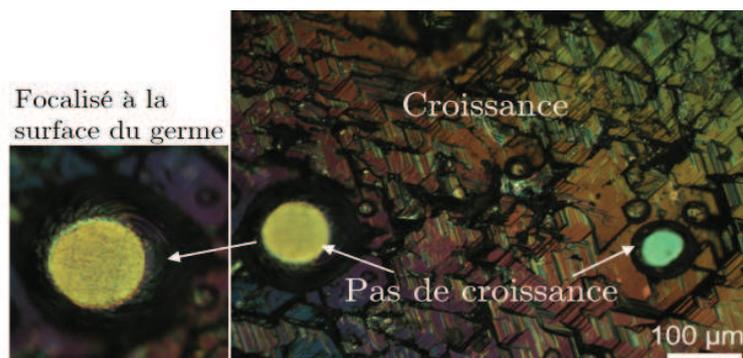


Figure IV.10 – Observation au microscope optique à contraste interférentiel différentiel d'une croissance sur germe sans décapage in-situ. La surface du germe est visible dans les zones non mouillées par le liquide.

Décapage de la surface du cristal in situ

Dans notre géométrie, la position des spires et du four graphite est fixe, l'attaque du germe par inversion du gradient thermique comme dans le cas de la sublimation classique [32] n'est donc pas possible. Cependant, la présence d'un gradient thermique dans le liquide conduit à l'existence d'une zone de dissolution du carbone et une zone de cristallisation du carbone sous forme de SiC. Ainsi, le positionnement du germe dans la zone chaude conduira à la dissolution de ce dernier. Dans notre système la zone chaude est le fond du creuset et la zone froide est la surface du liquide. Expérimentalement, après contact avec le liquide, le germe est positionné 2 à 3 mm du fond du creuset (zone chaude) pendant 5 minutes. Le germe est ensuite translaté à une vitesse de 20 mm/h dans la zone froide du liquide. Nous verrons dans la partie 4.4 de ce chapitre que cette procédure permet l'utilisation directe de germes ne présentant qu'une préparation de surface grossière. Par ailleurs, cette procédure permet la diminution de particules présentes en surface du germe (flux évaporé, particules d'oxydes), ces particules se déposant lors de la montée en température. La figure IV.10 montre la surface d'un cristal élaboré sans l'étape de décapage in-situ. Dans les zones non mouillées par le liquide, la croissance n'a pas eu lieu et la surface initiale du germe est encore visible. Précisons toutefois que cette procédure de décapage de la surface n'est pas appliquée lors de la croissance sur germe 3C VLS car la vitesse de dissolution élevée risquerait d'éliminer totalement la couche mince monodomaine.

2.4 Traitements post-croissance

Une fois la durée de croissance désirée atteinte, le germe est retiré du liquide métallique puis la puissance du générateur est mise à zéro. Après refroidissement, le creuset est découpé verticalement. Le cristal est découpé du support graphite. Le cristal et le demi-creuset sont attaqués dans une solution HF/HNO₃ (1 :1) de façon à éliminer le solvant métallique. Le carbure de silicium étant inerte vis à vis de cette solution, les cristaux de SiC (croissance spontanée et croissance sur germe) sont retirés de la solution acide puis nettoyés à l'eau chaude, à l'éthanol, puis séchés.

Dans le cas de cristaux élaborés sur germe, la réalisation de sections planes et transverses est nécessaire pour l'observation et l'étude des défauts. Une lame d'environ 200 μm est alors découpée dans le cristal avec une tronçonneuse diamantée ISOMET 4000. Les deux faces de cette section subissent ensuite un poli miroir. Pour cela, l'échantillon est collé sur un tripode puis est poli sur une polisseuse Presi Mecapol jusqu'à atteindre une épaisseur entre 50 et 100 μm . Des disques diamantés d'une granulométrie allant de 15 μm à 0,5 μm sont utilisés successivement pour obtenir un poli miroir.

2.5 Oxyde de surface

Malgré les cycles de pompage-remplissage d'Ar ainsi que le chauffage de l'enceinte sous vide réalisés avant l'étape de croissance, l'enceinte peut contenir des restes d'oxygène résiduel. Cet oxygène réagit avec le silicium liquide pour former des particules de SiO₂ en surface du bain (figure IV.11). Ces particules agissent ensuite comme sites de germination préférentielle pour SiC. Une couche d'oxyde peut même se former dans le cas d'un mauvais dégazage (figure IV.12). Evidemment, cette couche d'oxyde doit être supprimée dans le cas d'une croissance sur germe. L'utilisation du getter Ti-Zr décrit précédemment permet d'obtenir une surface de bain sans particules d'oxyde.

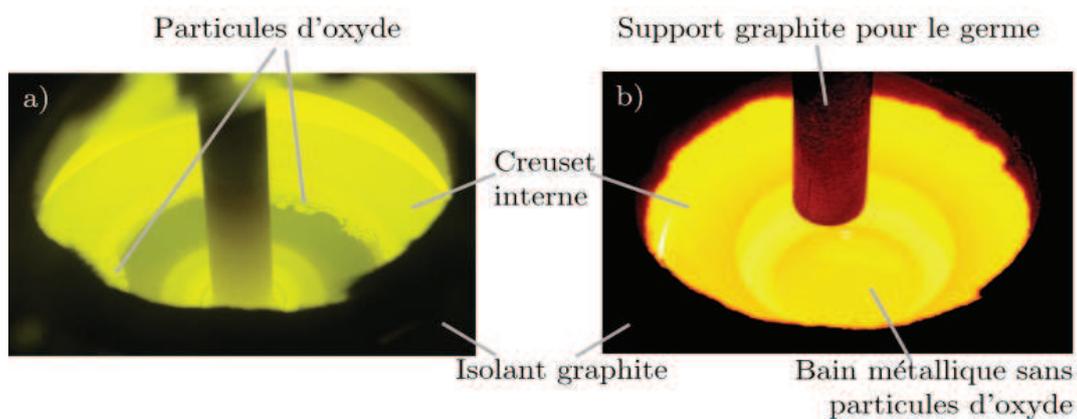


Figure IV.11 – Illustration de la surface du bain sans (a) et avec (b) l'utilisation d'un getter Ti-Zr. Le getter permet d'obtenir une surface exempte de particules d'oxyde.

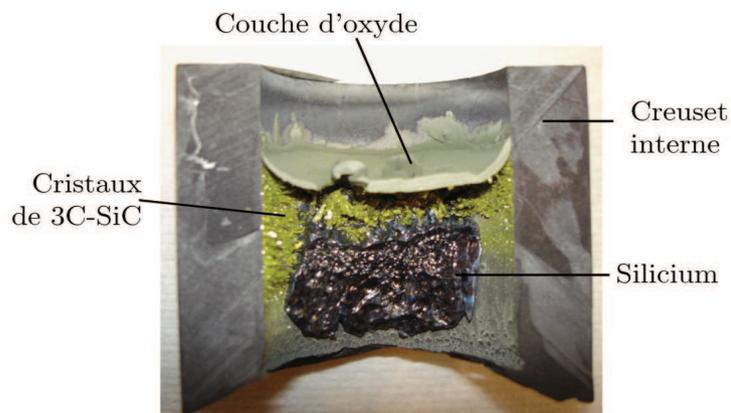


Figure IV.12 – Photographie d'un demi-creuset après attaque chimique dans HF/HNO₃. Formation d'une couche d'oxyde en surface du liquide. La couche d'oxyde est épaisse de 1 mm et recouvre totalement la surface.

2.6 Mouillage et évaporation

Mouillage

Nous présentons ici une courte synthèse bibliographique sur le mouillage du SiC et C par les alliages utilisés : Si, Ti-Si, Al-Si et Cr-Si ainsi qu'un résumé des observations expérimentales sur le mouillage lors de nos croissances. Les mécanismes de mouillage ainsi qu'une revue bibliographique complète du mouillage du carbone par divers métaux liquides sont amplement détaillés dans la thèse de O. Dezellus [156].

Le comportement de Si, Ti, Al, Cr vis à vis du graphite est identique, il s'agit d'un mouillage dit réactif avec formation du carbure correspondant à l'interface liquide-solide. Le carbure de silicium est bien mouillé par le silicium liquide, l'angle de contact du silicium liquide pur sur le plan basal (0001) d'un cristal de α -SiC est de 30-40° [157]. Pour le mouillage du carbone, la cinétique d'étalement du silicium liquide sur le carbone vitreux est extrêmement rapide et l'angle de contact final, de 40° environ, est atteint en moins d'une minute [158]. L'aluminium se comporte de façon identique avec formation du carbure Al_4C_3 . L'angle final est proche de 50°. Précisons que dans ces systèmes de nombreux paramètres influent sur l'angle de contact : nature de la phase gazeuse, rugosité du solide, direction cristallographique du cristal. Enfin, le titane et le chrome réagissent avec le carbone pour former des carbures à caractère métallique. A 1775°C et sous atmosphère d'argon, le chrome mouille le graphite ($\theta=40^\circ$) et le carbone vitreux ($\theta=35^\circ$) [159]. De même, le titane à 1740°C mouille bien le carbone, les angles d'équilibre sont de 60° sur le graphite polycristallin et de 50° sur le carbone vitreux [159]. Cependant très peu de travaux portent sur le comportement du mouillage des liquides Silicium-Métaux de transition. D'après les travaux de Yupko et Gnesin sur le mouillage de Si-Ti et Si-Cr sur SiC, l'addition du métal de transition jusqu'à 10 at% ne modifie pas l'angle de contact par rapport au silicium seul [160].

Expérimentalement nous observons qu'une augmentation de la température de croissance conduit à une augmentation de la vitesse d'étalement du silicium (ou de l'alliage) sur le graphite. Whalen et al. [158] rapporte que la nature réactive du mouillage provoque une diminution de l'angle de contact entre le silicium liquide et le graphite avec le temps. La solubilisation du carbone dans le silicium liquide diminuerait l'angle de contact jusqu'à une valeur limite correspondant à la solubilité maximale du carbone dans le silicium. Ceci est vrai à une température donnée. Lorsque la température augmente, la solubilité du carbone augmente, tendant à diminuer l'angle de mouillage du silicium liquide. L'augmentation du mouillage du carbone par le silicium liquide provient donc de la variation avec le temps de la dis-

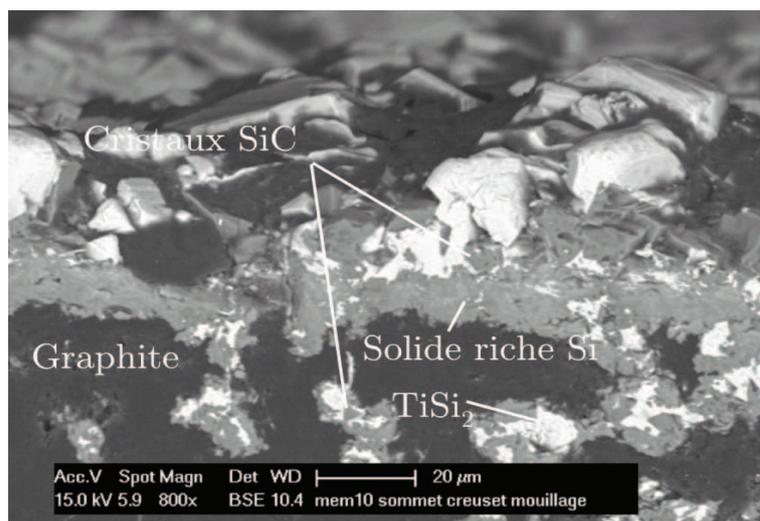


Figure IV.13 – Image par microscopie électronique à balayage en contraste chimique du sommet du creuset mouillé par le liquide. Présence de flux et de SiC cristallisé. Formation de TiSi_2 au refroidissement.

solution du carbone dans le liquide. De plus, comme du SiC se forme à l'interface C/liquide, l'angle de contact évolue de la valeur C/liquide à celle de SiC/liquide [161].

Par ailleurs, nous observons que l'addition de chrome et plus particulièrement de titane conduit à un mouillage très important du liquide sur les bords du creuset. A titre d'exemple, pour une hauteur de liquide de 3 cm, le liquide de composition de départ $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ atteint le sommet du creuset ($h=4$ cm) en deux heures pour $T=1600^\circ\text{C}$. A cette température, les parois externes du creuset sont entièrement recouvertes en 10 heures (voir les figures IV.13 et IV.14a). L'imagerie par microscopie électronique à balayage révèle que la couche mouillant le creuset est composée de flux (solide riche Si et TiSi_2) et de cristaux de SiC. L'épaisseur de la couche flux+SiC est de $20\ \mu\text{m}$. Cet effet limite les températures de croissance à 1650°C lors de l'utilisation d'alliage Si-Ti. Le mouillage d'alliages Si-Cr sur le graphite est moins critique. A 1900°C , dans les mêmes conditions, le liquide atteint le sommet du creuset interne en 4 heures.

Dans le cas de l'alliage Al-Si le mouillage est encore plus problématique dans la mesure où il s'accompagne d'une attaque du creuset par piqure avec fissuration possible du creuset (figure IV.14b). Nous n'avons cependant jamais constaté la perte totale du liquide causée par la fissuration.

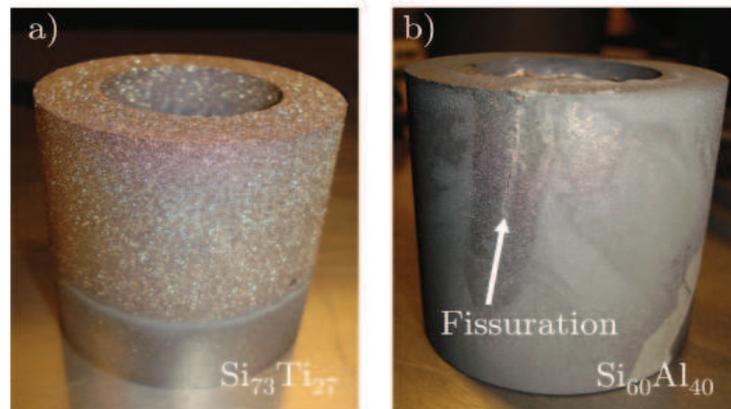


Figure IV.14 – Illustration de la perte du liquide par mouillage. Le creuset graphite est recouvert de flux métallique et de cristaux de SiC. Conditions : a) 1650°C, 10 heures, alliage $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$. b) 1650°C, 5 heures, alliage $\text{Si}_{0,60}\text{Al}_{0,40}$. La fissuration du creuset est visible

L'utilisation de silicium pur permet de s'affranchir du problème de mouillage. Aucune perte par mouillage n'est observée pour des températures inférieures à 1800°C. Un léger étalement du liquide commence pour des températures supérieures.

Dans tous les cas, le mouillage peut conduire aux problèmes suivants :

- perte du liquide avec variation de la hauteur de liquide au cours de la croissance
- variation de composition. Nous observons par exemple la formation d' Al_4C_3 au sommet du creuset. Le liquide dans cette région est donc plus riche en aluminium (voir ternaire Al-C-Si, figure IV.5)
- « brasage » possible entre le creuset interne et le four graphite.

Evaporation du bain métallique

Nous avons montré dans le chapitre 2 que l'évaporation pouvait conduire à une perte de matière non négligeable dans certains cas (tableau II.2 p. 41). Cet effet est d'autant plus important que la température du liquide est élevée. La nature du liquide joue aussi un rôle important sur le phénomène d'évaporation. Nous observons que le chrome et le titane réduisent significativement l'évaporation par rapport à l'emploi de silicium seul. Ceci est en accord avec les observations de Pellegrini lors de l'utilisation de Si-Ti [101]. En revanche les bains d'Al-Si conduisent à une évaporation très importante. En plus de la perte de matière, l'évaporation provoque un encrassement de la fenêtre de mesure de température. Cet effet nous

amène à arrêter la régulation de température et à fixer une puissance constante lors de croissances avec de fortes évaporations.

3 Etude de la cristallisation spontanée

L'observation de la cristallisation naturelle du SiC dans le creuset permet d'obtenir différentes informations sur les conditions de synthèse du SiC en solution, et par extension sur le procédé. Nous étudions dans un premier temps la localisation et le contrôle de la cristallisation. Dans un deuxième temps, nous nous intéressons à la nature et à la morphologie des cristaux spontanés obtenus dans les différents solvants.

3.1 Localisation et contrôle de la cristallisation

La ligne d'interface à trois phases (Vapeur-Liquide-Solide) constitue généralement un site de germination préférentielle [162]. Dans notre cas, la croissance de cristaux spontanés se fait en effet préférentiellement dans la zone du ménisque de liquide en contact avec le bord du creuset. De plus, du fait du sens du gradient thermique, la partie supérieure du liquide est toujours plus froide que la partie inférieure. Ainsi, le carbone est dissout dans le bas du creuset (zone chaude) puis cristallise sous forme de SiC à l'interface triple (zone froide). Après germination des premiers cristaux dans cette région, il sera plus favorable pour le carbone dissout de cristalliser sur des germes à l'interface à trois phases plutôt que dans le volume du liquide.

La figure IV.15 montre la cristallisation naturelle du SiC dans un solvant soumis à un gradient thermique de $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ (ici $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$)⁵. Les zones notées (i) et (ii) correspondent aux zones de cristallisation du SiC. La majorité des cristaux croît à partir du creuset graphite et de la canne support. Les cristaux ont leurs faces de croissance perpendiculaires à la paroi. Les cristaux de la zone (i) varient entre $100\ \mu\text{m}$ et plusieurs millimètres alors que ceux de la zone (ii) ont une taille homogène, de l'ordre de $20\ \mu\text{m}$. Nous observons aussi une grande zone (iii) où nous ne détectons ni cristallisation, ni dissolution. Enfin, la zone (iv) est la zone de dissolution du carbone. Cette zone très étroite (peu discernable sur la figure IV.15) peut s'étendre sur une largeur de 2 mm dans le cas de croissances longues (supérieures à 10 h). Ces quatre zones, de (i) à (iv) sont observées quel que soit le

5. Il s'agit du résultat d'une expérience ratée, la canne graphite est tombée dans le liquide, le germe s'est alors retrouvé dans la zone de dissolution.

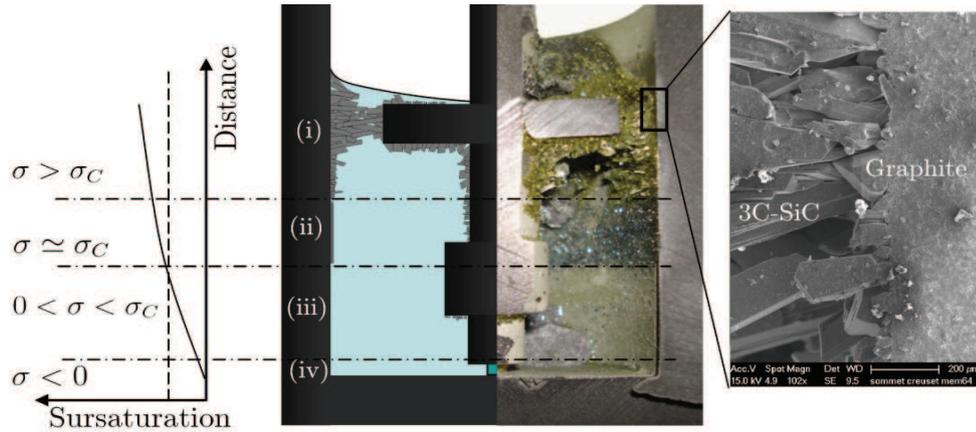


Figure IV.15 – Représentation schématique (gauche) et photographie (centre) de la localisation de la cristallisation. L'étendue de la cristallisation peut être reliée à la sursaturation (σ), σ_C étant la sursaturation critique. (i) : zone de cristallisation, la taille des cristaux varie entre $100 \mu\text{m}$ et 1mm . (ii) : zone intermédiaire, la taille est homogène, de l'ordre de $20 \mu\text{m}$. (iii) : zone sans cristallisation. (iv) : zone de dissolution. A droite, l'imagerie par microscopie électronique à balayage de la zone (i) montre l'orientation des cristaux. Croissance dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ à 1600°C pendant 3 heures.

solvant utilisé. Pour des conditions de croissance identiques, la variation de hauteur de la zone de cristallisation (i) est inférieure à 2mm .

La distribution en taille des cristaux de la zone (i) sera d'autant plus large que l'évaporation sera forte. L'évaporation du (ou des) éléments constitutifs du solvant à partir de la surface libre peut engendrer deux phénomènes, dont l'effet final sera une augmentation locale de l'écart à l'équilibre :

- le processus d'évaporation étant endothermique, l'évaporation du solvant provoque un refroidissement de la surface du liquide. Ceci est bien évidemment d'autant plus marqué que le solvant est volatil et que la chaleur latente de vaporisation est élevée.
- la déplétion en solvant proche de la surface (du fait de l'évaporation) augmente la sursaturation en carbone. Cet effet, *a priori* possible dans le silicium pur, pourrait devenir significatif dans le cas de solvants plus complexes comme Al-Si. La solubilité du carbone étant plus élevée dans l'aluminium que dans le silicium (voir section 1.2 de ce chapitre) générera une sursaturation additionnelle à la surface du liquide (figure IV.16).

Nous avons par ailleurs étudié l'étendue de la cristallisation spontanée en fonction du gradient thermique vertical. Pour cela, nous avons utilisé les deux configura-

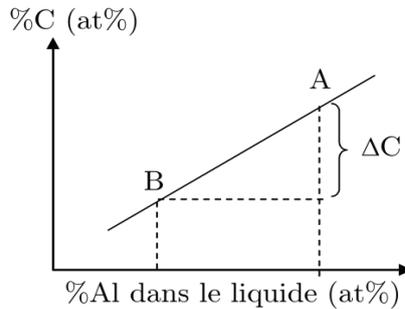


Figure IV.16 – Représentation schématique de la variation de la concentration en carbone dissout en fonction de la teneur en aluminium dans le bain. Cette variation présente à la surface du liquide du fait d’une évaporation préférentielle de l’aluminium génère une sursaturation additionnelle. Les points A et B correspondent respectivement à la composition au cœur du liquide et à la composition à la surface du liquide.

tions présentées à la figure III.9 du chapitre 3. La figure IV.17 montre l’évolution de l’étendue de la cristallisation parasite (flèche blanche) en fonction du gradient thermique dans le liquide. Dans les deux cas, la zone de cristallisation de SiC se situe dans la partie supérieure du liquide. Nous voyons qu’un gradient thermique fort conduit à une zone de cristallisation large. Au contraire, la zone de cristallisation sera concentrée proche de la surface pour un gradient thermique faible.

L’explication de ces résultats résulte de l’existence d’une sursaturation critique (figure IV.18). La courbe de solubilité du carbone dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ (figure IV.4) permet de connaître la concentration en carbone en chaque point du liquide (symboles de la figure IV.18). La sursaturation σ est ensuite définie comme la différence entre la solubilité à $x = 0 \text{ cm}$ (fond du liquide) et la solubilité au point x . A partir des différentes hauteurs de cristallisation mesurées (figure IV.15), il est possible d’estimer la sursaturation critique, σ_C . Pour $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$, nous trouvons $\sigma_C = 0,13 \text{ at\%}$. Ainsi, nous voyons qu’il existe une valeur limite du gradient thermique pour atteindre σ_C , et ainsi cristalliser le carbure de silicium. Dans le cas, d’un gradient thermique de $13^\circ\text{C}/\text{cm}$ (carrés blancs de la figure IV.18), la sursaturation n’est pas suffisante dans l’ensemble du liquide et seule l’évaporation permet d’atteindre la sursaturation nécessaire en surface du liquide. Ceci explique la répartition de la cristallisation constatée à la figure IV.17, la hauteur de la zone cristallisée étant fonction du gradient thermique pour un solvant donné. Précisons que cette approche phénoménologique ne tient pas compte de la façon dont le carbone dissout est transporté.

Le contrôle de la zone de cristallisation est donc un des points clé du procédé. La formation de cristaux spontanés présente en effet plusieurs inconvénients :

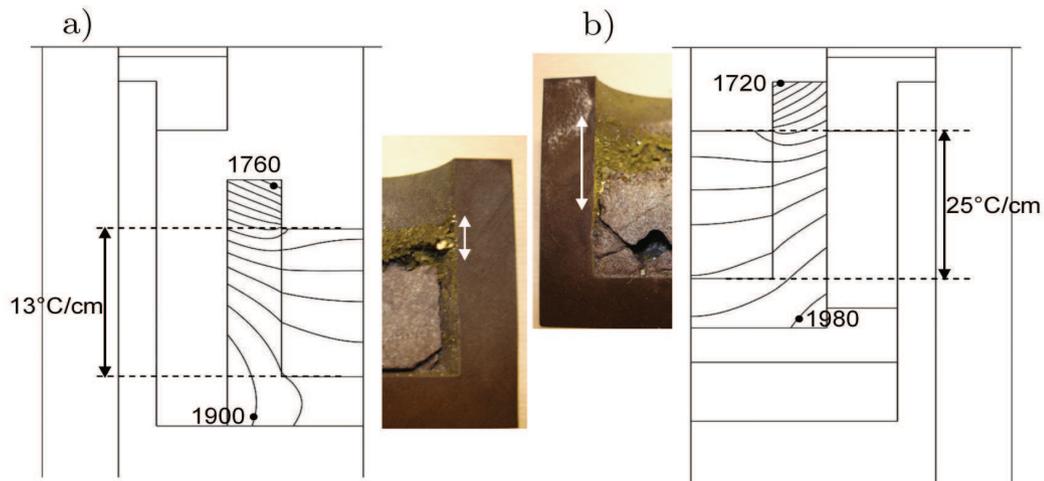


Figure IV.17 – Effet du gradient thermique sur l'étendue de la cristallisation parasite. Croissances dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ à 1650°C . Les flèches blanches représentent l'étendue de la cristallisation.

- *Consommation du carbone en dehors du cristal.* Pour une même quantité de carbone dissout en zone chaude, le flux de carbone en direction du germe sera d'autant plus faible que la cristallisation parasite sera importante. La vitesse de croissance étant proportionnelle au flux de carbone en surface du cristal, une trop forte cristallisation entraîne une diminution de la vitesse de croissance sur le germe.
- *Modification des mouvements du liquide.* L'apparition d'un réseau de plaquettes en surface du liquide induit une modification des mouvements convectifs proches du cristal. Les simulations présentées au chapitre 3 ne tiennent pas compte de cette évolution mais il est raisonnable de penser que la présence de plaquettes proches du germe peut perturber le flux de soluté au voisinage du cristal. Ce régime turbulent associé à la germination de cristaux dans le volume du liquide peut être une cause de la déstabilisation du front de croissance. De plus, ceci rend alors le procédé non stationnaire.
- *Limitation du temps de croissance.* La formation de cristaux spontanés avec le temps entraîne une limitation du temps de croissance. Nous avons observé que dans le cas d'une cristallisation importante, la rotation du germe entraînait la rotation du creuset (figure IV.19).

Précisons que la configuration quasi-isotherme proposée à la figure III.10b page 79 ne permet pas une réduction significative de la cristallisation parasite par rapport à la configuration de la figure IV.17a. Expérimentalement nous avons obtenu une

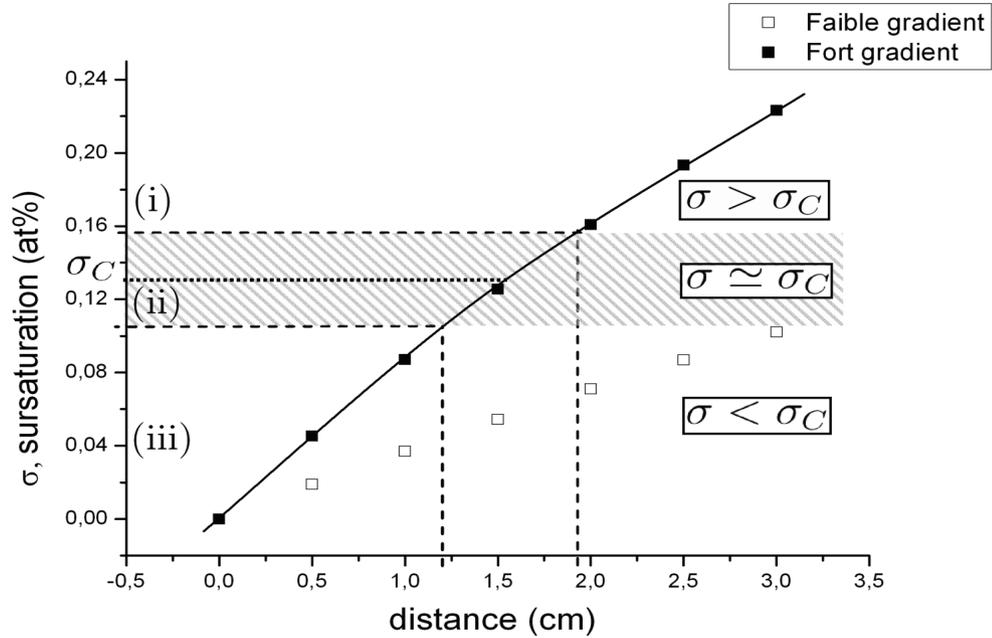


Figure IV.18 – Estimation de la sursaturation critique, σ_C dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ pour les deux gradients thermiques précédemment définis ($13^\circ\text{C}/\text{cm}$ et $25^\circ\text{C}/\text{cm}$). $x = 0 \text{ cm}$ correspond au fond du creuset, $x = 3 \text{ cm}$ correspond à la surface du liquide. La sursaturation est définie telle que $\sigma = C_{(x=0)} - C_x$ (voir texte pour le détail). La zone hachurée symbolise la zone intermédiaire de cristallisation notée (ii) à la figure IV.15.

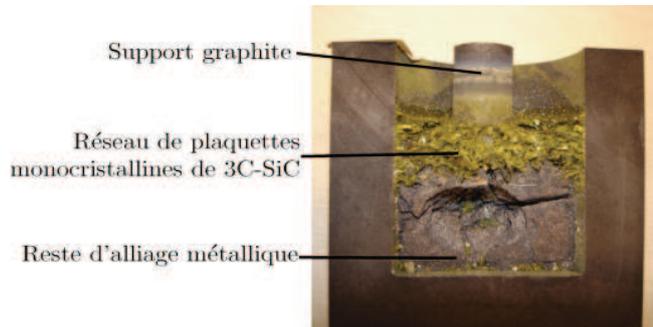


Figure IV.19 – Croissance spontanée dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ à 1600°C pendant 6 h. Formation d'un réseau de plaquettes monocristallines de 3C-SiC dans le bain. La forte densité de plaquettes rend la rotation de la canne et celle du creuset solidaire.

configuration isotherme en fermant totalement l'ouverture (graphite+feutre). Dans ce cas, aucune cristallisation n'a été constatée pour une durée de « croissance » de 7 h à 1600°C dans Si pur. Cependant une telle configuration n'est pas envisageable pour une croissance sur germe car la surface du liquide n'est pas accessible. Le cas idéal serait d'avoir une sursaturation $\sigma < \sigma_C$ sur l'ensemble des parois du creuset, ainsi que sur les parois de la canne support et $\sigma > \sigma_C$ uniquement à la surface du germe. La cristallisation n'aurait ainsi lieu qu'au niveau du cristal. Expérimentalement, nous n'avons jamais atteint une telle configuration ceci demanderait un effort considérable d'optimisation. Cependant, nous avons obtenu des configurations qui permettent de réduire significativement la cristallisation parasite (sans toutefois l'annuler). En nous donnant accès à des temps de croissance beaucoup plus longs (supérieurs à 20 h), ceci nous a permis d'étudier d'autres aspects importants du procédé qui seront détaillés dans les paragraphes suivants.

Dans l'optique d'un procédé de croissance stable sur des durées de plusieurs heures, la cristallisation spontanée est le point le plus important mais le plus délicat à résoudre.

3.2 Nature et morphologie des cristaux

Le polytype cubique est systématiquement détecté par XRD sur toute la gamme de température (de 1600°C à 1900°C) et pour tous les solvants étudiés. Selon les conditions opératoires, l'apparition du polytype hexagonal a aussi été observé.

Les cristaux de 3C-SiC présentent plusieurs morphologies :

- *Aiguilles*. Les aiguilles ont l'axe [111] parallèle à l'axe de croissance. Les cristaux sont transparents de couleur jaune, et de taille millimétrique (figure IV.20a).
- *Plaquettes*. Les plaquettes sont de forme triangulaire ou sont tronquées. La surface peut atteindre plusieurs mm². Les épaisseurs varient entre 50 et 100 μm . Les plaquettes s'étendent toutes dans le plan (111) avec des marches de croissances visibles au microscope optique (figure IV.21). Bartlett et al. ont observé en coupe des plaquettes de 3C-SiC obtenues dans du silicium liquide. Ils expliquent cette anisotropie de croissance par la présence d'angles réentrants (maclage dans les plans (111)). Ces angles réentrants sont le siège d'une incorporation préférentielle d'atomes, ce qui augmente la vitesse de croissance le long du plan du macle.
- *Cristaux creux*. Quelques rares cristaux présentent une cavité en leur milieu (figure IV.22). Cette morphologie résulterait d'un appauvrissement de la solution en soluté au centre du cristal. La déplétion en soluté au centre du cristal est causée par une vitesse de croissance élevée sur les bords du cristal. Tomita a

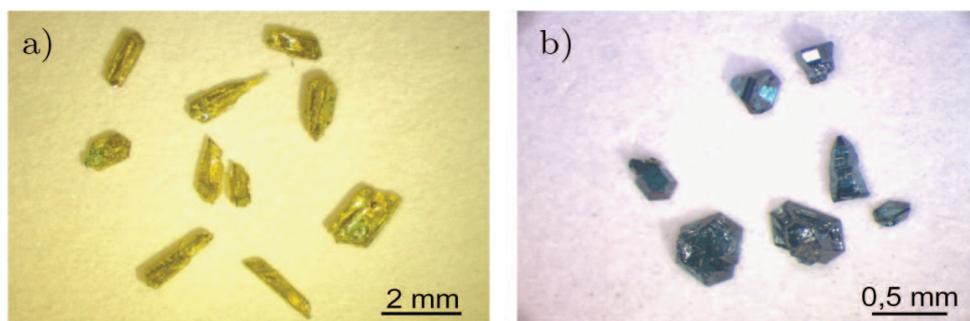


Figure IV.20 – Croissance spontanée de SiC dans Si pur à 1900°C. a) cristaux de 3C-SiC. b) cristaux de 6H-SiC.

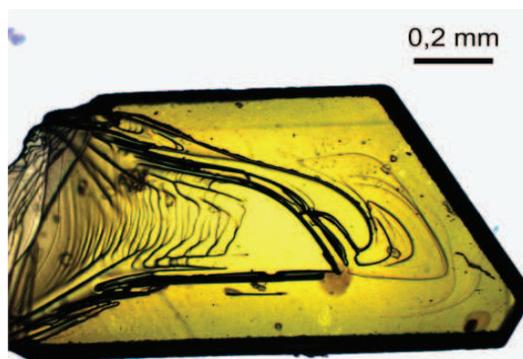


Figure IV.21 – Marche de croissance sur la face (111) de 3C-SiC. Croissance spontanée dans Si.

par ailleurs déjà observé ce type de cavité dans des cristaux de 3C-SiC élaborés en solution. Il avance l'hypothèse du rôle de la tension de surface pour expliquer le regroupement de plusieurs plaquettes entre elles [163]. Cette seconde hypothèse nous paraît peu probable dans la mesure où les cristaux ne sont pas « mobiles » dans le bain, mais se forment par germination hétérogène sur les parois du creuset ou sur les cristaux existants.

L'occurrence du polytype hexagonal augmente avec la température. Dès 1800°C des cristaux spontanés de α -SiC apparaissent dans le bain. Ces cristaux, de taille millimétrique et de couleur bleu-vert ont été identifiés par spectroscopie Raman comme étant du 6H-SiC (figure IV.20). De forme pyramidale à base hexagonale, leur axe de croissance est l'axe [0001]. Nous détectons également par spectroscopie Raman le polytype 4H, les cristaux ont alors une taille de l'ordre de 300 μm et sont de couleur marron. Ce polytype apparaît occasionnellement et uniquement sur la canne support du germe.

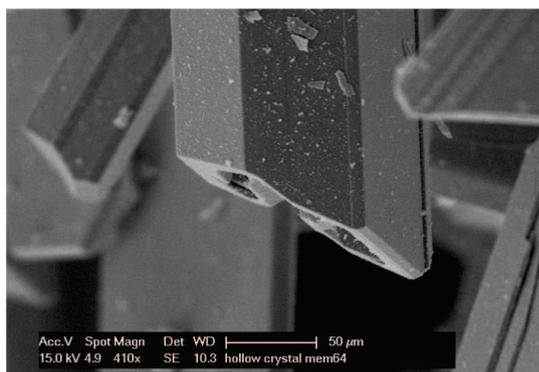


Figure IV.22 – Image au microscope électronique à balayage d’un cristal creux de 3C-SiC. Le solvant est encapsulé dans la cavité lors de la croissance.

3.3 Rôle du solvant

La croissance spontanée dans des alliages $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ et $\text{Si}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}$ permet les remarques suivantes. Les cristaux croissent uniquement sous forme de plaquettes qui s’étendent dans le plan (111) (figure IV.23), l’anisotropie de croissance est plus marquée par rapport aux cristaux élaborés dans le silicium. Notons que lors des premiers stades de croissance (juste après la germination), les cristaux sont tous de forme approximativement cuboctaédrique qui est la forme d’équilibre, d’un point de vue thermodynamique, de la structure type Zinc-Blende. Autrement dit, quelles que soient les conditions opératoires, les cristaux de 3C-SiC germent et commencent à se développer sous leur forme d’équilibre (figure IV.24). Ce n’est qu’après lors de la croissance, qu’ils vont évoluer vers une forme cinétique. Cette dernière est directement liée aux conditions expérimentales et l’utilisation de différents solvants induit un changement de forme du cristal. A ce stade, nous ne pouvons pas déterminer le mécanisme liant le solvant à la forme (évolution de la sursaturation, empoisonnement de la surface...) et devons nous contenter d’une étude factuelle.

Bien que la quantité totale de SiC cristallisée soit plus importante avec l’ajout de titane, la taille des plaquettes est plus réduite que dans le cas d’une croissance dans Si pur. L’épaisseur est typiquement de $50\ \mu\text{m}$ pour une taille latérale maximale de 2 mm. Les cristaux ont une couleur jaune-vert (figure IV.23). Les croissances dans $\text{Si}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}$ nécessitent des températures supérieures à 1800°C . A 1900°C , nous obtenons un mélange de cristaux 3C et 6H avec un rendement de cristallisation très élevé. La zone de dissolution du carbone (bas du creuset) est visible à l’œil. Le rapport entre la densité de cristaux et la taille des cristaux est étroitement lié au choix du solvant, pour une même distribution de température. Par exemple, l’utilisation de silicium semble favoriser la taille alors que l’ajout de Ti, Zr ou Cr

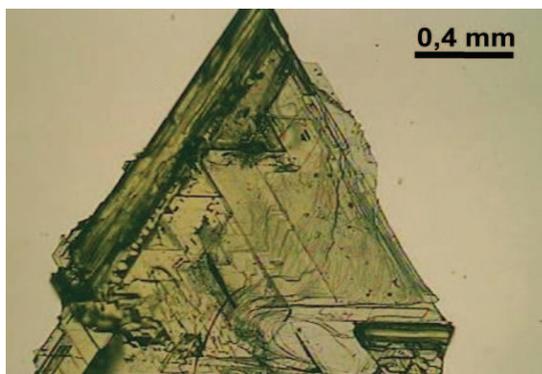


Figure IV.23 – Cristal de 3C-SiC élaboré dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ à 1650°C . Issu de l'expérience de la figure IV.19.

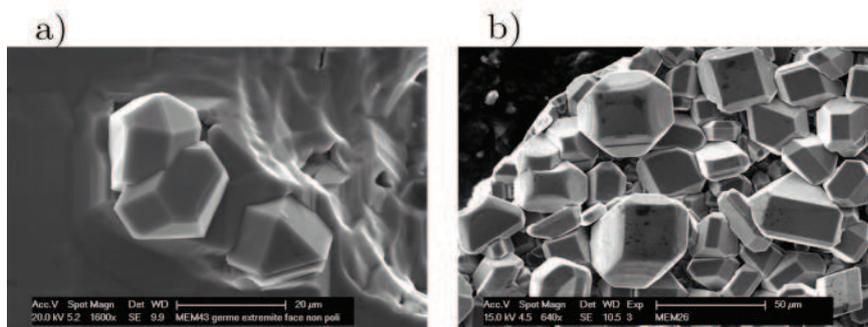


Figure IV.24 – Cristaux spontanés de 3C-SiC dont la taille est inférieure à $20\ \mu\text{m}$. Pour cette taille, la forme d'équilibre est atteinte, l'anisotropie n'est pas constatée quel que soit le solvant. a) Croissance dans Si pur à 1600°C . b) Croissance dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ à 1550°C .

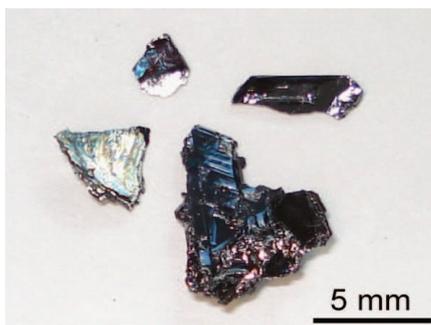


Figure IV.25 – Cristaux spontanés de 3C-SiC dans $\text{Si}_{0,60}\text{Al}_{0,40}$ à 1650°C

semble favoriser la densité. Le contrôle de ce rapport consiste à naviguer proche de la zone métastable dite d'Ostwald-Miers dans les différents diagrammes de phase. Malheureusement, la littérature est totalement vierge sur le sujet pour ce type d'alliage. L'étude et l'optimisation de ces points demanderait un travail considérable qu'il ne nous a pas été possible de fournir ici.

L'ajout d'aluminium dans le bain conduit à la formation de cristaux de couleur bleu sombre. Seul le polytype cubique est identifié par spectroscopie Raman. Les cristaux ont une taille maximale de 6 mm dans le plan (111) pour une épaisseur de l'ordre de 0,7 mm. Les vitesses de croissance sont de 1,6 mm/h (plan (111)) et 0,15 mm/h (direction [111]) à 1650°C . A notre connaissance, il s'agit des premiers cristaux massifs de 3C-SiC dopés p.

Nous résumons dans le tableau IV.2 les avantages et inconvénients de chaque solvant ainsi que la gamme de température pratique d'utilisation. Ce tableau ne distingue pas les conditions d'obtention du polytype cubique de celles des polytypes hexagonaux. Les températures basses sont limitées par une vitesse de croissance raisonnable, sauf dans le cas de Si-Cr (limitation par la formation de carbure de chrome). La température maximale est limitée soit par le mouillage ou l'évaporation du solvant, soit par la température maximale d'utilisation du réacteur ($T=2000^\circ\text{C}$).

La stabilisation du 3C-SiC est possible dans les alliages $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$, $\text{Si}_{0,60}\text{Al}_{0,40}$ et $\text{Si}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}$ dans la gamme de température $[1500-1800]^\circ\text{C}$.

Solvant	Avantages	Inconvénients	Température de travail
Si	Pas de mouillage pour $T < 1900^{\circ}\text{C}$. Grande pureté disponible	Solubilité faible. Evaporation	1600°C - 2000°C
Si-Ti Si-Zr	Augmentation de la solubilité en carbone. Limitation de l'évaporation	Mouillage fort pour $T > 1650^{\circ}\text{C}$. Anisotropie de croissance. Centres de germination augmentent	1500°C - 1650°C
Si-Cr	Augmentation de la solubilité en carbone. Mouillage réduit	Carbures de chrome stables pour $T < 1700^{\circ}\text{C}$. Transition $\beta \rightarrow \alpha$ favorisée	1800°C - 2000°C
Si-Al	Augmentation de la solubilité en carbone. Dopage p	Evaporation importante pour $T > 1600^{\circ}\text{C}$. Réactivité de l'alliage. Dopage p uniquement	1100°C - 1700°C

Table IV.2 – Résumé des observations pour chaque solvant. Gamme de température de travail issue de l'expérience.

4 Etude de la croissance sur germe - stabilité du front de croissance

4.1 Effet de la température de croissance

La température de croissance est un paramètre simple à faire varier et facilement contrôlable expérimentalement. Nous présentons à la figure IV.26 deux expériences réalisées dans un creuset cylindrique ($h_{Si}=1,8$ cm) en configuration faible gradient dans Si pur. Le germe est issu d'un même wafer de 3C-SiC (001) haute qualité. Il apparaît que pour une même géométrie, l'augmentation de la température de croissance déstabilise le front de croissance. Ceci s'accompagne d'une déstabilisation du polytype cubique. A 1650°C , nous avons une homoépitaxie de 3C(001) sans génération de défauts à l'interface. La tache noire visible sur la droite de la figure IV.26a est un trou laissé par une inclusion de silicium. L'observation au microscope optique en transmission de cette inclusion montre que celle-ci n'est pas créée à l'interface. De plus, la vitesse de croissance est identique sur toute la surface du germe. En revanche, la croissance à 1750°C révèle une dégradation importante de la couche élaborée, avec notamment des transitions de polytypes $\beta \rightarrow \alpha$, des inclusions de solvant et *in fine*, la formation de polycristal. Par ailleurs, la mauvaise qualité de la couche élaborée conduit à la génération de contraintes importantes dans le germe. Ces contraintes sont à l'origine de la formation d'inclusions hexagonales qui se propagent dans le germe (défauts obliques). Cette transformation du germe 3C induite par la couche déposée a déjà été observée dans les croissances par sublimation à plus haute température [84]

La figure IV.27 trace l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température dans le silicium pur pour une configuration donnée. Notons que les vitesses n'ont été mesurées que sur des couches monocristallines présentant un front de croissance stable. La vitesse de croissance augmente avec la température. Cependant, celle-ci ne suit pas une loi de type Arrhénius, comme cela serait le cas si la cinétique de croissance était limitée par une réaction de surface (dissolution de la source ou cristallisation en zone froide). Il est donc fort probable que la cinétique globale du procédé soit limitée par le transport de carbone. Cette idée est étayée par des expériences complémentaires dans lesquelles plusieurs germes d'orientation différente ont été placés sur la canne support. Quelle que soit l'orientation du cristal (avec des énergies de surface variant du simple au double), la vitesse de croissance est la même pour une configuration et des conditions opératoires identiques. Cette observation reste valable quand la température évolue (dans Si pur).

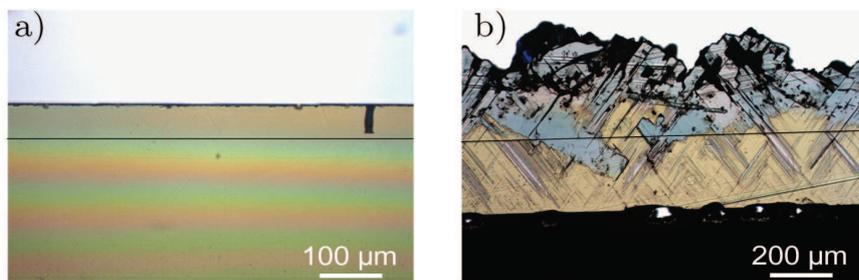


Figure IV.26 – Effet de la température sur la stabilisation du polytype cubique. Observation des vues transverses en microscopie optique en transmission. a) 1650°C, homoépitaxie sur 3C(001). $V_c=10 \mu\text{m/h}$. Présence d’une inclusion de solvant dans la couche. b) 1750°C, transition $\beta \rightarrow \alpha$. L’interface entre le germe et la couche a été soulignée pour une meilleure visualisation. Voir texte pour le détail des conditions opératoires.

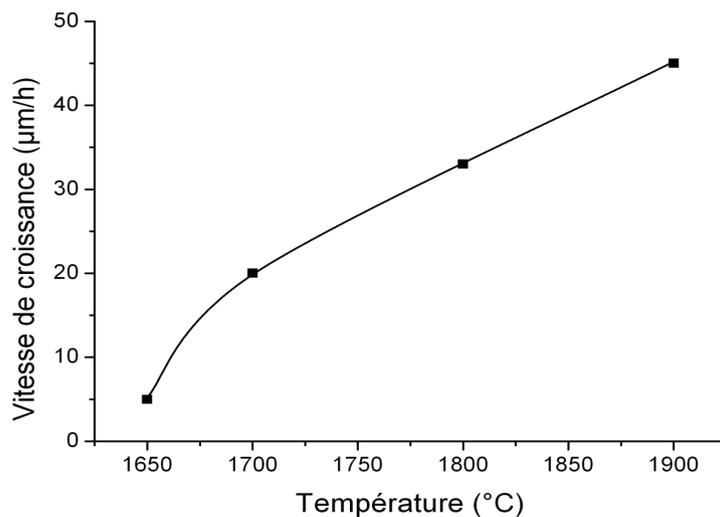


Figure IV.27 – Evolution de la vitesse de croissance avec la température dans Si pur. La vitesse est déduite de la mesure d’épaisseur sur les vues en coupe. Nous supposons une vitesse constante lors de la croissance.

4.2 Effet de la géométrie du creuset

Nous présentons ici les croissances réalisées dans les différentes configurations modélisées et présentées au chapitre 3, seules les croissances dans le silicium sont exposées dans cette section.

Creuset cylindre

Le nombre de Rayleigh qui permet de caractériser l'intensité de la convection naturelle, est fonction de la hauteur de liquide (figure III.11 page 81). Une hauteur de liquide supérieure à 2 cm (facteur de forme, $A = 0,66$) génère une zone de liquide instable. La modélisation des mouvements de convection en creuset cylindrique (figure III.12) a montré que les quatre types de convection sont intrinsèquement liés dans cette configuration. Expérimentalement, nous n'avons jamais obtenu de front de croissance stable en configuration fort gradient pour une hauteur de liquide de 3 cm en creuset cylindrique. La figure IV.28 présente une croissance typique dans du silicium à 1600°C. La couche TSSG se facette après quelques microns, signe d'une déstabilisation du front de croissance. La stabilisation du front de croissance est possible en réduisant le gradient thermique vertical dans le liquide (configuration faible gradient) ainsi que la hauteur de liquide, c'est à dire en réduisant la contribution de la convection naturelle. Nous supposons qu'ainsi sous le germe la rotation l'emporte sur la convection naturelle permettant la création d'une zone sous le cristal contrôlée uniquement par la rotation (voir figure III.12). Les instabilités constatées pour un facteur de forme de 1 ($h_{Si}=3$ cm) ne résultent que d'une compétition entre rotation et convection naturelle (régime turbulent et rouleaux de convection assymétriques pour $A = 1$, voir chapitre 2). En effet, les intensités du transport par convection Marangoni et celui par convection électromagnétique ne varient pas avec la hauteur de liquide et le gradient thermique vertical. En revanche, l'intensité de ces deux derniers types de convection augmente lorsque la température augmente (augmentation de f_{EM} , augmentation du gradient thermique radial). Pour résumer, la stabilisation du front de croissance par la réduction de la température serait liée à la réduction de la contribution des forces Marangoni et des forces électromagnétiques. La stabilisation par la réduction du gradient thermique et de la hauteur de liquide proviendrait de la réduction de la convection naturelle proche du germe.

En creuset cylindrique classique, l'augmentation de la température de croissance déstabilise le front de croissance. Le renforcement de la convection Marangoni et de la convection électromagnétique en est à l'origine.

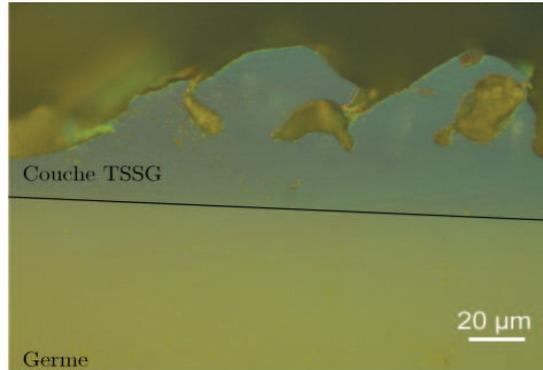


Figure IV.28 – Croissance en creuset cylindrique dans Si pur à 1600°C. La hauteur de silicium est de 3 cm. Le front de croissance se facette après quelques microns. La vitesse de croissance est de 20-30 $\mu\text{m}/\text{h}$. Homoépitaxie de 6H-SiC sur 6H-SiC on-axis.

Creuset incliné

Ce type de creuset permet la réduction de la surface libre du liquide (voir simulation à la figure III.13 de la section 4.2). Cette réduction s'accompagne d'une diminution du gradient thermique vertical ($15^\circ\text{C}/\text{cm}$) et radial ($3^\circ\text{C}/\text{cm}$). Ainsi, l'intensité de la convection Marangoni s'en trouve abaissée. En revanche, la présence de la paroi inclinée renforce l'intensité de la convection électromagnétique.

Nous présentons à la figure IV.29 le résultat d'une croissance en creuset incliné à $T=1650^\circ\text{C}$ dans du silicium liquide. Le germe est 6H-SiC on axis, avec une polarité silicium. La durée de croissance est de 8 heures, soit une vitesse de croissance de 2 $\mu\text{m}/\text{h}$. Aucune inclusion de solvant n'est détectée dans la couche. La morphologie de surface présente un « step bunching » prononcé, présent sur la totalité de la surface. Par ailleurs la cristallisation parasite est fortement réduite. Cette diminution de la vitesse de croissance ne peut être expliquée par la seule diminution du gradient thermique. En effet, en creuset cylindrique les vitesses de croissance obtenues en configuration faible gradient ($\Delta T/\Delta x=13^\circ\text{C}/\text{cm}$) sont de 5 $\mu\text{m}/\text{h}$ contre 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ en configuration fort gradient ($\Delta T/\Delta x=25^\circ\text{C}/\text{cm}$). La géométrie du creuset joue donc un rôle sur la vitesse de croissance. Nous attribuons cette diminution à la présence du volume mort sous le cristal mis en évidence au chapitre 3 (figure III.14 page 85). Ce volume mort, en réduisant l'apport en carbone de la zone chaude vers la zone froide, limite ainsi la vitesse de croissance.

Le creuset à parois inclinées diminue fortement la vitesse de croissance. Cet effet semble lié à la présence d'un volume mort sous le cristal.

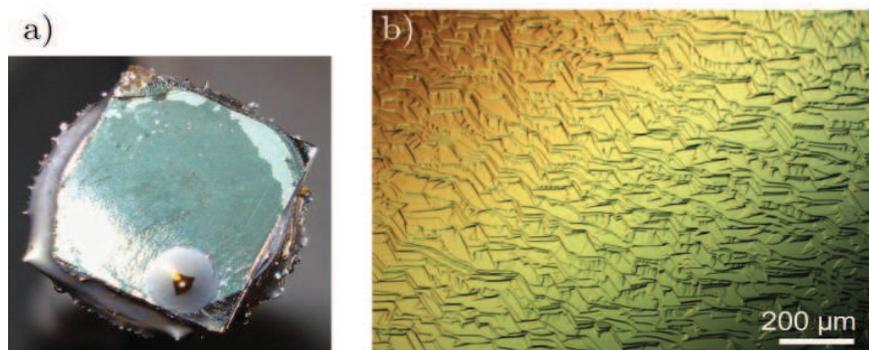


Figure IV.29 – Croissance en creuset incliné. Epaisseur de la couche de $16 \mu\text{m}$. a) Surface brute de croissance, totalement démouillée par le silicium à l'exception d'une goutte solidifiée. b) Image de la surface en contraste interférentiel différentiel. Homoépitaxie de 6H-SiC sur 6H-SiC on-axis.

Creuset podium

Avec la simulation du flux convectif, nous avons démontré que l'utilisation d'un creuset podium permettait un contrôle de la convection sous le cristal. La convection sous le cristal pouvait alors être contrôlée par des paramètres simples comme la rotation du cristal ou la position du creuset dans le four graphite.

Expérimentalement, toutes les croissances réalisées en creuset podium montrent une amélioration considérable de la stabilité du front de croissance par rapport aux croissances réalisées en creuset cylindrique. A titre d'exemple, nous avons réussi à stabiliser le polytype cubique à 1800°C en creuset podium. En conditions similaires nous avons vu que le polytype cubique n'était plus stable pour des températures de 1750°C en creuset cylindrique (figure IV.26b.). Avec cette configuration nous avons pu réaliser des croissances sur des durées supérieures à 20 heures, la cristallisation parasite étant fortement réduite dans ce cas. Nous montrons à la figure IV.30 le résultat de deux croissances en configuration podium dans du silicium. La croissance de la figure IV.30b a été réalisée à 1800°C sur germe 6H-SiC on axis polarité silicium. La croissance de la figure IV.30a a été réalisée à 1700°C sur germe 3C-SiC (111) VLS. Dans les deux cas le front de croissance est stable sans formation de polycristal. Quelques inclusions sont détectées dans la couche élaborée sur 3C-SiC VLS.

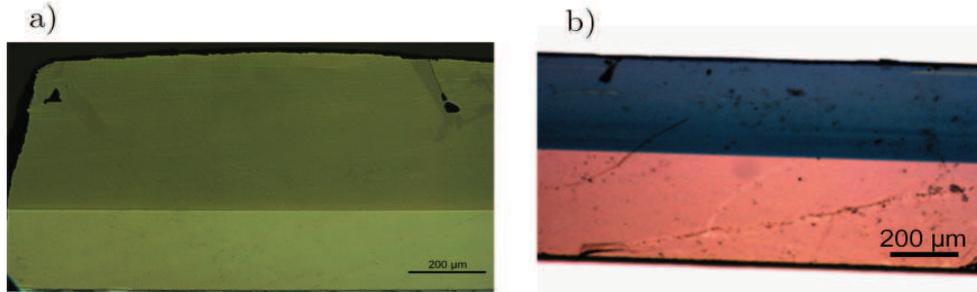


Figure IV.30 – Croissances en creuset podium. Observations au microscope optique en transmission des vues en coupe. a) Homoépitaxie de 3C-SiC sur germe VLS à 1700°C. $V_c=25 \mu\text{m/h}$. b) Homoépitaxie de 6H-SiC sur 6H-SiC on axis polarité silicium à 1800°C. $V_c=33 \mu\text{m/h}$.

Pour une même température de croissance, l'utilisation du creuset podium ne permet pas d'augmenter la vitesse de croissance par rapport à l'utilisation du creuset cylindrique. Dans les deux cas, la vitesse est de l'ordre de $10 \mu\text{m/h}$ à 1650°C . Cependant, la séparation entre les processus de convection non contrôlés des processus de convection contrôlés permet une augmentation de la température de croissance sans déstabilisation du front de croissance. Le front de croissance reste stable même avec l'ajout de métaux (voir la section 4.3 de ce chapitre).

Augmentation du gradient thermique proche du germe

Dans cette partie nous proposons une modification de la géométrie du support afin d'augmenter la vitesse de croissance. L'idée repose sur l'utilisation d'un creuset quasi-isotherme avec la création d'un gradient thermique uniquement proche de l'interface de croissance. Ainsi, le flux de carbone sera dirigé principalement vers le germe conduisant à une diminution de la cristallisation parasite et une augmentation de la vitesse de croissance. Pour cela nous utilisons la configuration podium avec le silicium liquide comme solvant. La canne support est modifiée selon le schéma de la figure IV.31. Le bas de la canne est isolé avec du feutre graphite. Une masse en graphite est fixée à la canne pour augmenter les échanges radiatifs par le haut du creuset.

Cependant, la mise en œuvre expérimentale d'un tel dispositif est complexe. Tout d'abord, l'isolant graphite de la canne est à une distance inférieure à 10 mm de la surface du liquide. Ainsi, l'évaporation du silicium et la condensation dans le feutre graphite fragilise ce dernier. Nous avons constaté que l'isolant était friable après la croissance. L'observation de vue en coupe de cristaux élaborés avec ce support

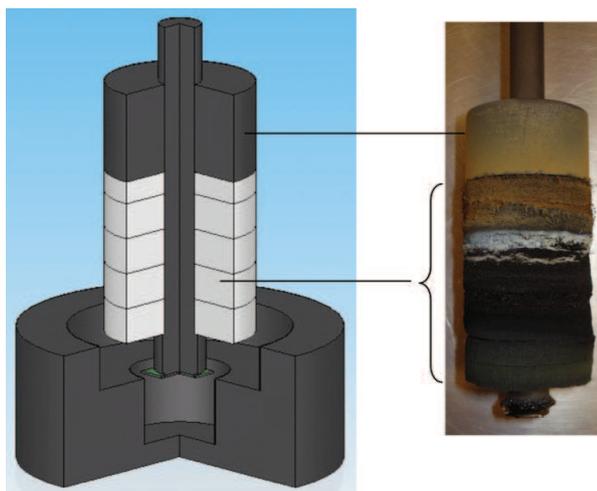


Figure IV.31 – Augmentation du gradient thermique proche du germe. A droite, photo du support après 9 h à 1650°C. Les zones orangés sur la photo sont dues à l'évaporation de l'oxyde résiduel initialement dans le bain. L'évaporation du silicium est visible sur le bas de la canne.

montre la présence de particules noires à l'intérieur du cristal (figure IV.32b). Nous pouvons donc penser que l'isolant génère des particules qui viennent dans le bain pour ensuite s'incorporer dans le cristal. De plus, cette configuration de canne ne permet pas des croissances reproductibles. La figure IV.32 montre le résultat de deux exemples de croissances dans du silicium à 1650°C en configuration podium. La vitesse de croissance varie de 25 $\mu\text{m}/\text{h}$ à 45 $\mu\text{m}/\text{h}$. Nous rappelons qu'avec une canne standard pour des conditions de croissance identiques, la vitesse de croissance est de 10 $\mu\text{m}/\text{h}$. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de croissance par l'augmentation du gradient thermique est effective. Par ailleurs, il est intéressant de noter que cette configuration de canne conduit à l'hétéroépitaxie du polytype cubique sur un substrat hexagonal alors que nous avons homoépitaxie pour une canne standard. De plus, nous observons l'apparition de facettes $\{110\}$ et $\{100\}$ dans cette configuration (figure IV.44). Ces facettes sont stables car la taille des facettes augmente avec le temps de croissance. Nous reviendrons sur ces deux derniers points dans la discussion.

L'augmentation du gradient thermique proche du germe permet d'une part, d'augmenter significativement la vitesse de croissance et d'autre part, de stabiliser le polytype cubique.

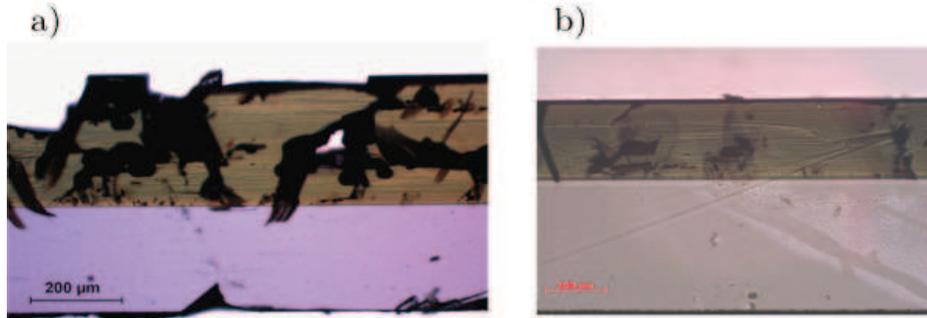


Figure IV.32 – Croissances avec le support proposé à la figure IV.31. Conditions identiques pour a et b). a) $V_c=45 \mu\text{m/h}$, inclusions de solvant nombreuses. b) $V_c=25 \mu\text{m/h}$, particules noires visibles dans le cristal. Dans les deux cas, il y a hétéroépitaxie du polytype cubique sur un substrat 6H-SiC on-axis.

Influence de la rotation

Toutes les croissances présentées précédemment ont été réalisées avec une rotation de 20 tours/minute. L'effet de la vitesse de rotation du cristal sur la vitesse de croissance et la stabilité du front de croissance est en cours d'étude. Des premiers essais avec la mise en contrerotation du creuset à $\omega_{creuset}=20$ tours/minute (avec $\omega_{cristal}=20$ tours/minute) montrent que la vitesse de croissance n'évolue pas. Nous constatons même une légère diminution de la vitesse de croissance.

Pour conclure cette section, nous avons regroupé dans le tableau IV.3 les observations expérimentales correspondantes à chaque géométrie de creuset. Deux points importants sont à noter :

- Nous avons un bon accord entre les observations et les simulations, autrement dit, l'étude de la thermique et des mouvements convectifs du chapitre 3 permet d'expliquer l'ensemble des tendances expérimentales observées.
- Outre la chimie du procédé, qui sera évoquée dans la partie suivante, la géométrie du creuset est un des paramètres clé pour l'optimisation du procédé. A titre d'exemple, une simple modification de géométrie permet de multiplier la vitesse de croissance d'un facteur 20. Dans Si pur à 1650°C , la vitesse est de $2 \mu\text{m/h}$ en creuset incliné, et de $45 \mu\text{m/h}$ en creuset podium avec une canne isolée thermiquement.

Etude de la croissance sur germe - stabilité du front de croissance

Paramètre	Cylindrique $h_{Si}=1$ cm	Cylindrique $h_{Si}=3$ cm	Creuset incliné	Creuset podium
Vitesse de croissance	B	A	C	A-B
Contrôle de la convection	B	C	B	A
Stabilité du front de croissance (inclusions de solvant, polycristal)	A	C	A	A
Réduction de la cristallisation parasite	B	C	A	A
Temps de croissance possible	10 h	<5 h	>10 h	>25 h

Table IV.3 – Comparaison expérimentale entre les différents creusets. Ordre de classement : A>B>C.

4.3 Effet de la composition du bain

Alliage Si-Ti

La figure IV.33 présente le résultat de deux expériences réalisées dans un creuset cylindrique ($h_{Si}=1,8$ cm) en configuration faible gradient à $T=1650^{\circ}\text{C}$ dans Si pur (figure IV.33a) et $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ (figure IV.33b). Pour les deux croissances, le germe est issu d'un même wafer de 3C-SiC (001) haute qualité. Plusieurs points peuvent être notés :

- *Augmentation de la vitesse de croissance.* L'augmentation de la solubilité en carbone par l'ajout de titane permet une augmentation effective de la vitesse de croissance. La vitesse dans la direction [001] est multipliée par 3. Elle est de $10 \mu\text{m/h}$ dans Si et de $31 \mu\text{m/h}$ dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$.
- *Stabilité de la phase cubique.* L'ajout de titane n'affecte pas la stabilité du polytype cubique. La croissance épitaxiale du 3C-SiC est donc possible dans des solvants à base de titane. Le polytype a été confirmé par spectroscopie Raman.
- *Changement de morphologie.* Comme dans le cas des cristaux spontanés, pour lesquels l'ajout de titane modifiait la morphologie des cristaux, la morphologie du front de croissance sur germe est affectée par le changement de solvant. Nous observons un facettagage de la couche au cours de la croissance. Ce facettagage conduit à la formation d'inclusions de solvant. Ce facettagage résulte d'une

vitesse de croissance différente selon la direction [001] et les directions {111} (voir figure IV.45). On passe ainsi d'un mode de croissance 2D (figure IV.33c) à un mode de croissance colonnaire (figure IV.33d). Nous observons aussi que les inclusions ont tendance à se refermer avec l'épaisseur. Cet effet n'est pas détecté pour les croissances dans le silicium pur (voir l'inclusion de la figure IV.33a). La forte croissance 2D dans le plan (111) observée dans les cristaux obtenus dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ (figure IV.23) permet d'expliquer ce phénomène. Par ailleurs, l'observation de la surface du cristal de la figure IV.33 révèle que la face (001) au sommet des colonnes est majoritairement rectangulaire (figure IV.34a). Lors de croissances colonnaires dans Si, le sommet des colonnes est majoritairement carré (figure IV.34b). Les quatre plans bordant la face (001) sont les quatre plans de la famille {111}. Chaque face (111) de même polarité, silicium ou carbone est située de part et d'autre de la colonne. Afin d'identifier la polarité de chaque face (111), il est nécessaire de procéder à une attaque dans l'hydroxyde de potassium fondue (ici à 530°C). En raison des énergies de surface différentes entre les deux polarités, l'attaque sera sélective uniquement sur la polarité silicium. En d'autres termes, la révélation de défauts n'est possible que sur la face Si avec KOH. La vitesse d'attaque de la face C est supérieure mais n'est pas sélective, elle reste lisse (mais devient légèrement ondulée) [164]. Ainsi, après attaque dans KOH fondu, la face présentant des figures d'attaque sera la face silicium. La nature et la densité des défauts révélés seront détaillées dans le chapitre 5. La figure IV.35 montre la surface brute du cristal après 3 minutes dans KOH à 530°C. L'attaque révèle que les faces les plus grandes sont les faces de polarité carbone. Cette différence de vitesse de croissance entre les deux polarités semble être à l'origine de l'élongation de la face (001).

Si-Al

Les croissances spontanées dans Si-Al montrent que la stabilisation du polytype cubique est possible dans un solvant $\text{Si}_{0,60}\text{Al}_{0,40}$ à 1650°C avec des vitesses de croissance très élevées (1,6 mm/h dans le plan (111) et 0,15 mm/h dans la direction [111]). L'anisotropie de croissance n'est pas aussi marquée que dans le cas de croissance spontanée dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$. Cependant, nous observons un facettage de la couche et de nombreuses inclusions de solvants pour des croissances sur 3C-SiC(001). Ces inclusions apparaissent dès 15 at% en aluminium (teneur initiale). La transition $\beta \rightarrow \alpha$ apparaît sur plusieurs zones de l'échantillon (figure IV.36).

L'ajout de titane ou d'aluminium dans le bain conduit à un facettage de la couche élaborée ainsi qu'à une augmentation de la vitesse de croissance.

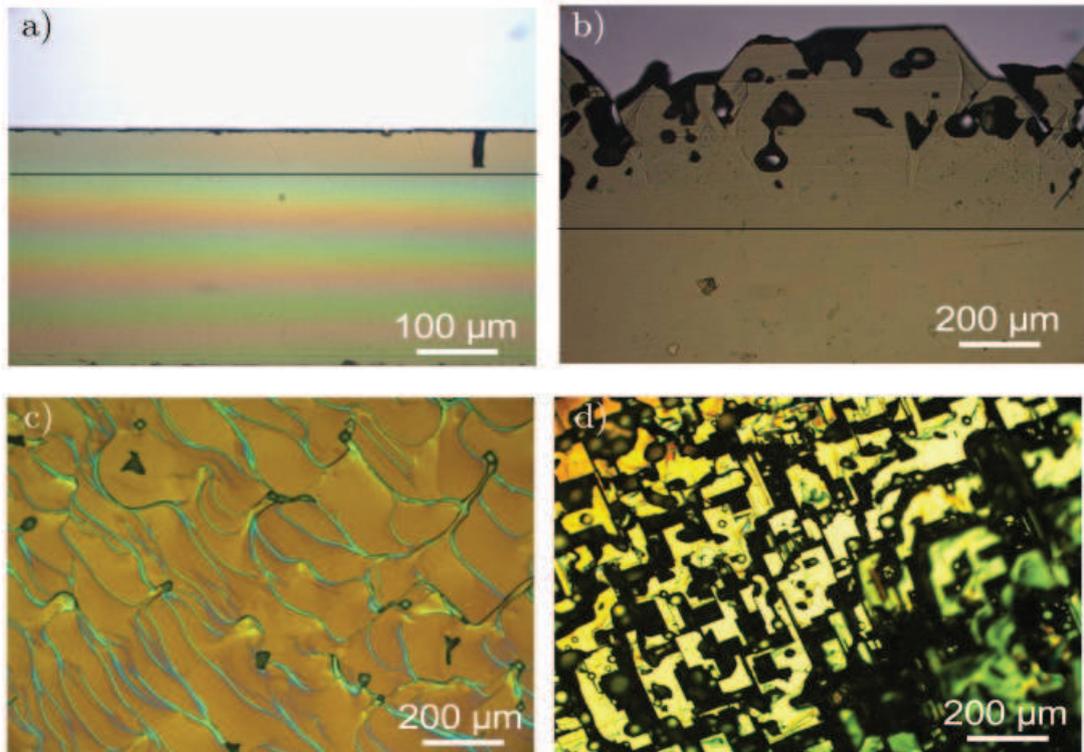


Figure IV.33 – Croissances sur germe 3C-SiC(001) en creuset cylindrique à 1650°C dans a) et c) Si pur, et b) et d) dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$. a) et b) Sections transverses observées au microscope optique en transmission. c) et d) Surfaces brutes de croissances, images au microscope optique en contraste interférentiel différentiel. c) croissance par avancée de marches d) croissance colonnaire.

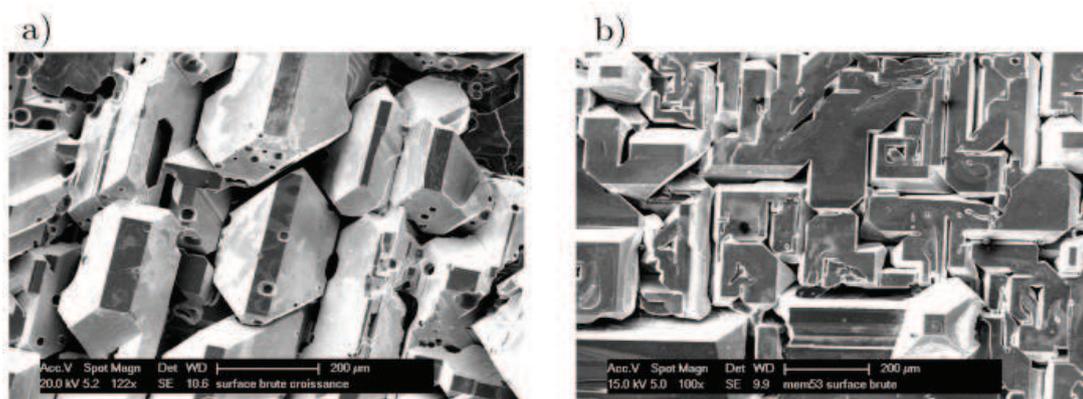


Figure IV.34 – Croissance colonnaire sur 3C-SiC (001). Effet du titane sur l’anisotropie de croissance des faces {111}. a) solvant $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$, b) Si pur.

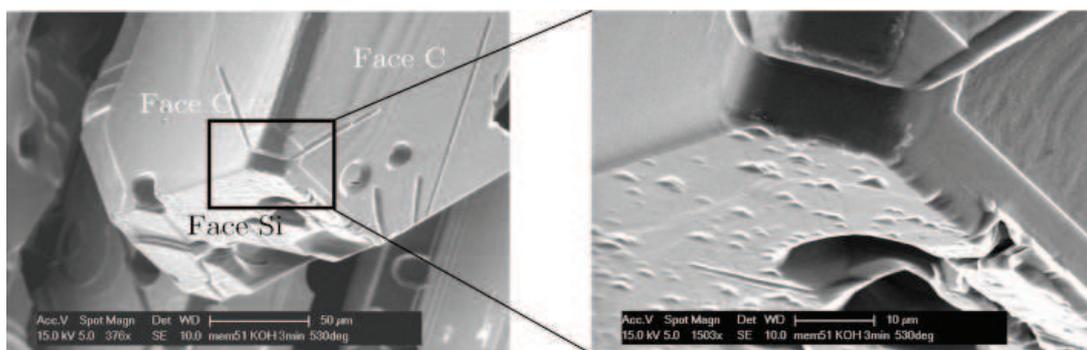


Figure IV.35 – Détermination des polarités silicium et carbone par attaque KOH à 530°C pendant 3 minutes. Cristal de la figure IV.34.

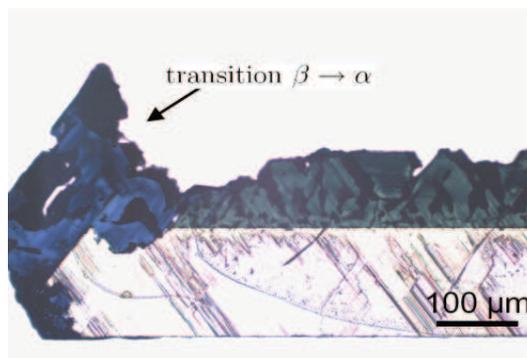


Figure IV.36 – Section transverse d’une croissance dans $\text{Si}_{0,85}\text{Al}_{0,15}$ à 1650°C . La couche est cubique. Facettage de la couche avec l’apparition d’inclusions de solvant. Transition $\beta \rightarrow \alpha$ visible à gauche de l’échantillon.

Si-Cr

Nous avons vu que les croissances de SiC dans des bains Si-Cr nécessitaient des températures supérieures à 1800°C en raison de la stabilité des carbures de chrome. Ainsi, l’emploi d’un tel solvant n’est pas envisageable avec la croissance du polytype cubique. Les premières croissances du polytype 6H se révèlent encourageantes. A 1850°C , nous obtenons une vitesse de croissance de $55 \mu\text{m/h}$ sur germe 6H-SiC(0001) on axis face Si dans $\text{Si}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}$. Malgré la cristallisation parasite, la vitesse est homogène sur toute la surface et la couche élaborée ne présente pas d’inclusions de solvant.

4.4 Influence de la surface du germe

Rôle de l’état de surface

Il est bien connu que l’état de surface d’un substrat joue un rôle déterminant dans la tenue et la qualité des dépôts ou des épitaxies. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus par le couplage d’une préparation ex-situ (polissage mécano-chimique [165]) et d’une attaque in-situ juste avant la croissance. Cette dernière peut être effectuée de plusieurs manières. Par exemple dans les procédés CVD, les substrats de SiC sont recuits à haute température sous des mélanges gazeux réactifs tels que H_2 seul, $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ et $\text{H}_2 + \text{HCl}$. La thèse de M. Soueidan [42] synthétise l’état de l’art en préparation de surface et présente notamment une étude expérimentale sur la préparation de surface pour l’hétéroépitaxie de 3C-SiC sur

α -SiC (0001). Un autre exemple est celui de l'attaque in-situ dans les réacteurs de sublimation de SiC, cette attaque étant effectuée par inversion du gradient thermique [32]. Dans tous les cas, la réduction de la densité de centre de germination préférentielle (réduction de la rugosité, élimination de la zone écrouie) et la reconstruction de la surface en marches et terrasses permettent une amélioration significative de la qualité structurale [166].

Pour bien mettre en évidence l'effet du décapage in-situ, nous avons utilisé des germes HAST 3C-SiC(001) non polis. La rugosité de surface est élevée, les rayures sont visibles à l'oeil. Les germes de la figure IV.37 proviennent d'un même wafer de 3C-SiC(001). Cette comparaison montre clairement l'efficacité de l'étape de décapage de la surface du germe in-situ. Les nombreuses inclusions de solvant présentes dans la couche sont présentes dès le début de croissance à l'interface germe-couche. Ces inclusions se prolongent ensuite le long des plans $\{111\}$. La couche élaborée possède alors une densité d'inclusions élevée. En revanche, l'introduction de l'étape de décapage conduit à une réduction importante d'inclusions dès le début de croissance. Afin de confirmer la qualité de l'état de surface du germe suite à cette étape, nous avons arrêté une expérience juste après la phase de décapage sur substrats 6H-SiC. Les germes sont initialement non polis. Après avoir positionné le germe à 2-3 mm du fond du creuset pendant 5 minutes, nous sortons le germe du liquide. Après expérience, le germe apparaît miroir à l'oeil. L'observation de la surface en contraste interférentiel différentiel montre qu'il y a eu une légère croissance sur le germe (figure IV.38). La croissance latérale confirme ce dernier point. La croissance a eu lieu pendant la remontée du germe, le temps de croissance est ainsi très court (<1 minute).

Cette étape est en cours d'étude et d'optimisation mais elle montre déjà que la réduction de la rugosité de surface est effective, la qualité de la couche élaborée grâce à cette étape de décapage est augmentée.

Rôle de la polarité de surface

L'effet de la polarité du substrat a été étudiée pour le polytype 6H et pour le polytype 3C. Les conditions de croissances sont identiques pour les polarités carbone et silicium. Pour le 6H-SiC (0001), le collage de deux germes à polarité différente permet une croissance simultanée. Pour le 3C-SiC, nous utilisons des germes CF-PVT avec les facettes naturelles $\{111\}_{Si}$, $\{111\}_C$ et $\{100\}$.

Que le polytype soit 3C ou 6H, deux morphologies de croissances sont obtenues suivant la polarité. Nous observons systématiquement une croissance facettée sur la face silicium avec un mode de croissance en « step bunching » (figures IV.39

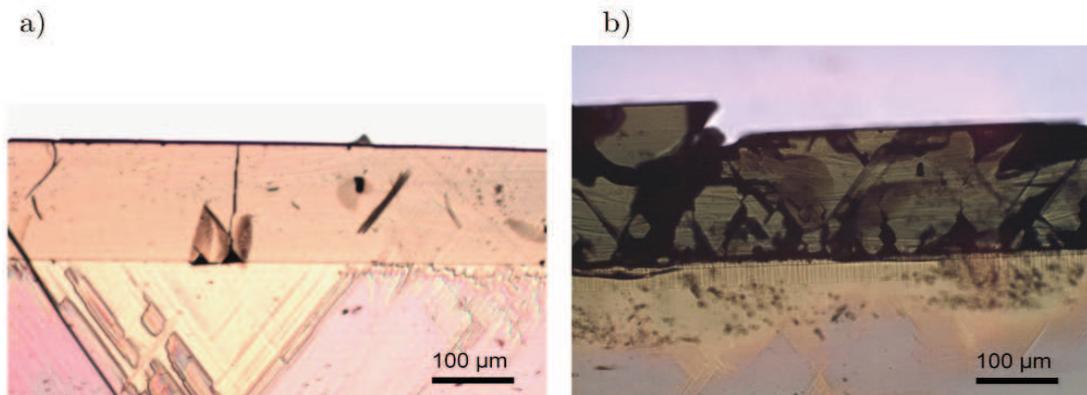


Figure IV.37 – Influence de l'étape de décapage de la surface sur la couche élaborée. Dans les deux cas, les germes proviennent d'un même wafer de 3C-SiC(001) non poli a) avec étape de décapage in situ. b) sans étape de décapage.

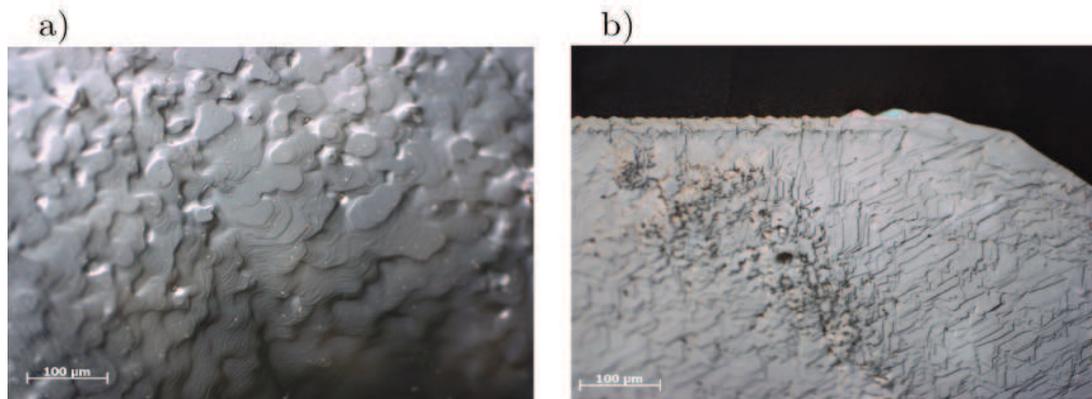


Figure IV.38 – Imagerie en contraste interférentiel différentiel de la surface après l'étape de décapage. Les germes sont initialement non polis (qualité rodage). a) face C. b) face Si, la croissance latérale est visible en haut à droite du germe.

b et d).⁶ En revanche, la croissance sur la face carbone apparaît plus régulière (figures IV.39 a et c). Dans le cas du 3C-SiC, la distinction entre les deux polarités est nette. Sur la face carbone, aucun regroupement de marches ni facettage ne sont détectables. La surface, dans ce cas, apparaît lisse au microscope optique (figure IV.39c). En revanche, sur la face Si, nous observons un facettage important en bord de facette ainsi qu'un très fort regroupement de marches. Cet effet est clairement visible sur l'image MEB insérée dans la figure IV.39d.

De plus, pour les deux polytypes étudiés, la vitesse de croissance est indépendante de la polarité du germe à l'erreur de mesure près. Ce résultat important montre que le transport de carbone jusqu'à l'interface de croissance semble bien être l'étape limitante. Nous confirmons ce résultat pour une température de croissance comprise entre 1650°C et 1800°C dans le silicium pur. Cependant, les croissances du polytype 6H-SiC dans $\text{Si}_{0,85}\text{Al}_{0,15}$ montrent une vitesse de croissance supérieure sur la face carbone. Les vitesses de croissance sur face C et face Si sont respectivement de 12 $\mu\text{m/h}$ et 8 $\mu\text{m/h}$ à 1650°C. A 1800°C, les vitesses atteignent 64 $\mu\text{m/h}$ et 39 $\mu\text{m/h}$ respectivement. Nous attribuons ces résultats à une vitesse de croissance latérale supérieure de la face silicium (figure IV.40).

Dans le cas du polytype 6H à polarité carbone, des motifs en forme d'étoiles dont les branches s'étendent dans les directions $\{11\bar{2}0\}$ peuvent apparaître (figure IV.41). Ce type de morphologie est aussi observé sur des couches 6H-SiC élaborées en CVD [167] ainsi que sur des cristaux obtenus en sublimation [168]. Chaque étoile correspond à une spirale de croissance. La hauteur, estimée au microscope optique à l'aide de la molette de mise au point, est de l'ordre de 10 à 20 μm . La face Si révèle un facettage important avec l'apparition de plusieurs spirales de croissance. La figure IV.42 montre les deux types de spirales rencontrées. Certaines spirales sont parfaitement visibles en microscopie optique à contraste interférentiel différentiel. Dans les deux cas le polytype 6H-SiC est confirmé par spectroscopie Raman. Les premières mesures AFM indiquent une hauteur de marche variant entre une bicouche de la maille 6H-SiC ($h=1,51$ nm) et une dizaine de bicouches. A ce jour, l'origine de ces deux types de spirales est inconnue, nous ne pouvons relier leur occurrence avec les conditions de croissance. En effet, les deux morphologies peuvent apparaître sur un même échantillon. Nous supposons des vitesses de croissance différentes entre les sous-séquences *ABC* et *ACB* constituant la séquence élémentaire *ABCACB* du polytype 6H-SiC.

6. Le step-bunching correspond à l'avancée régulière de paquets de marches atomiques. La hauteur de marche peut ainsi atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Ce mode de croissance est clairement visible au microscope optique à contraste interférentiel différentiel.

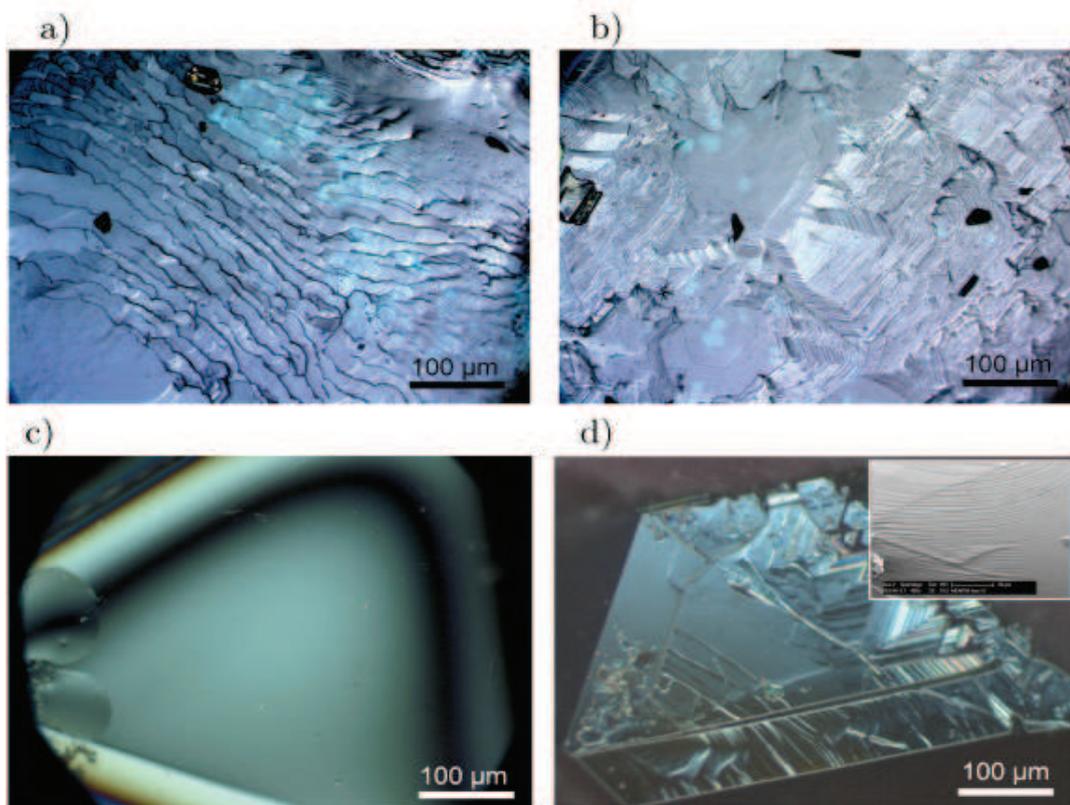


Figure IV.39 – Effet de la polarité sur la morphologie de surface. Observations des surfaces brutes de croissance au microscope optique à contraste interférentiel différentiel. a) et b) Cristal 6H-SiC élaboré à 1800°C dans Si pur. Durée de croissance : 6 heures. c) et d) Cristal 3C-SiC élaboré à 1700°C dans Si pur. Durée de croissance : 5 heures. a) et c) faces Carbone. b) et d) faces Silicium.

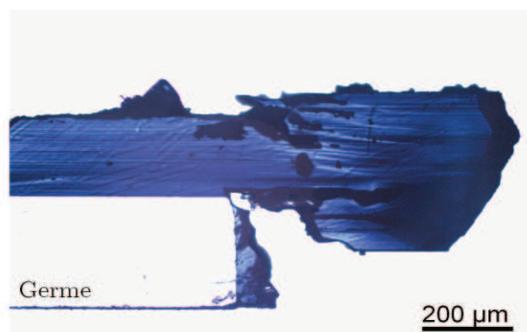


Figure IV.40 – Croissance latérale sur germe 6H-SiC face Si à 1800°C dans $\text{Si}_{0,85}\text{Al}_{0,15}$.

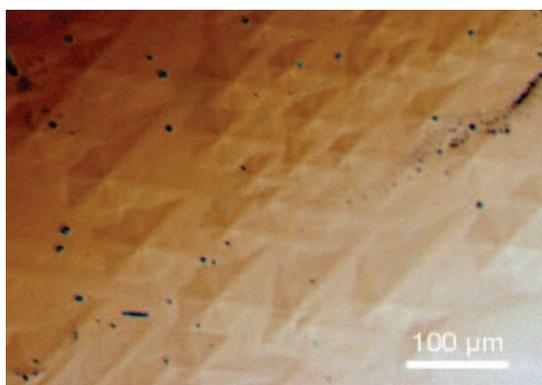


Figure IV.41 – Observation de la face carbone d’un cristal 6H-SiC (0001). Image de la surface brute de croissance au microscope optique à contraste interférentiel différentiel. La symétrie hexagonale est clairement visible. Les branches s’étendent dans les directions $\{11\bar{2}0\}$.

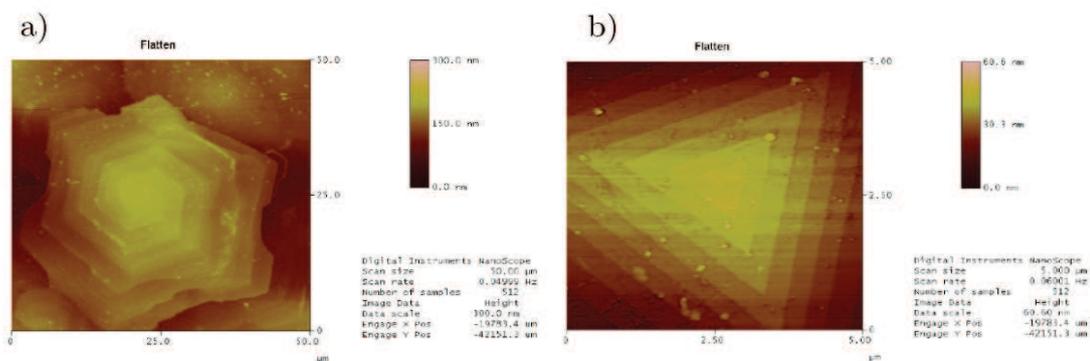


Figure IV.42 – Spirales de croissance sur 6H-SiC (0001) face Si observées au microscope à force atomique. a) Spirale hexagonale. b) Spirale triangulaire. La hauteur mesurée entre chaque pas est de 3,1 nm soit deux fois la hauteur du paramètre de maille c du 6H-SiC.

Les observations du polytype cubique rejoignent celle du polytype hexagonal : la croissance est facettée uniquement sur la face $\{111\}$ à polarité silicium. De plus, dans le silicium pur, la vitesse de croissance est limitée par le transport de carbone jusqu'à l'interface de croissance.

4.5 Discussion

Cette étude expérimentale revêt de nombreux aspects scientifiques et techniques. Ils permettent d'extraire les différentes tendances nécessaires au cadrage des conditions d'obtention du SiC en phase liquide. Par souci de clarté nous avons séparé la discussion en deux parties. Premièrement, nous discuterons les conditions de stabilité de 3C-SiC en phase liquide. Nous étendrons ensuite notre discussion au polytype hexagonal. L'annexe B de la page 197 regroupe les calculs sur la stabilité du front de croissance.

Remarques générales

Les expériences montrent que nous avons une croissance en couche par couche. Ce mode de croissance conduit généralement aux meilleures qualité structurales [95]. Cela constitue un premier atout pour le développement de ce procédé. Les expériences montrent aussi la répliation du polytype lors de la croissance pour des faces on-axis et ce, même à basse température ($T=1650^{\circ}\text{C}$). La forte croissance latérale, typique de la phase liquide permet l'incorporation des atomes en bord de marche conduisant ainsi à la répliation du substrat. L'apparition d'instabilités du front de croissance conduit à l'inclusion de solvant. Ces inclusions sont néfastes pour la qualité structurale de la couche que ce soit par la création de contraintes mécaniques dues à la solidification du solvant ou par l'apparition de la transition de polytype (voir section 5.2 du chapitre 5), le cas extrême étant la formation de polycristal. Les calculs de l'annexe B montrent, par ailleurs, la présence d'une surfusion constitutionnelle importante à l'interface de croissance. Cette surfusion peut être à l'origine d'une déstabilisation d'interface et d'inclusions de solvant.

Déstabilisation due à la température

Pour le polytype cubique, l'effet de la température est double. Le premier effet est lié à la transition $\beta \rightarrow \alpha$ à haute température. D'après l'ensemble des cristaux élaborés dans ce travail, nous plaçons cette limite autour de 1800°C . Au dessus

de cette température, la qualité du 3C-SiC se dégrade considérablement (figure IV.26). Cependant, la transition apparaît à d'autant plus haute température que le germe est de haute qualité structurale. A titre d'exemple, la transition n'apparaît qu'à partir de 1900°C lors de croissances sur germes CF-PVT (germes de haute qualité structurale). Ceci rejoint les explications proposées par Chaussende et al. sur les raisons d'obtention de 3C-SiC par CF-PVT à des températures supérieures à 2000°C : la transition vers les formes hexagonales est fonction à la fois de la température et de la contrainte appliquée au cristal [92]. Le deuxième effet de la température est lié à l'hydrodynamique autour du cristal. A partir des définitions du nombre de Rayleigh et du nombre de Marangoni, l'augmentation de la température renforce l'intensité de la convection naturelle et surtout de la convection thermocapillaire. Les forces électromagnétiques peuvent aussi être augmentée du fait de l'augmentation du courant de spire. Dans un creuset cylindrique classiquement utilisé, l'augmentation de la température augmente la turbulence globale dans le liquide, les différents types de convections étant intrinsèquement liés. Cet effet explique pourquoi nous n'avons jamais obtenu de front de croissance stable en creuset cylindrique pour des températures supérieures à 1700°C. L'amélioration de la stabilité passe donc par l'utilisation d'un creuset où la convection autour du cristal peut être contrôlée indépendamment de la température. Expérimentalement, nous observons que toutes les croissances dans le creuset podium augmente considérablement la stabilité du front de croissance. Deux effets semble être à l'origine de cette amélioration :

- *les convections d'origine électromagnétique et thermocapillaire restent en surface du liquide et n'affectent pas l'hydrodynamique autour du cristal.* Nous avons montré que le nombre de Marangoni critique était atteint pour une valeur très faible du gradient thermique radial ($<1^\circ\text{C}$), rendant la transition vers le régime turbulent difficilement contrôlable. Par ailleurs, Eid a démontré avec le procédé SZM⁷ que ces convections étaient néfastes pour l'obtention d'un front de croissance stable [43].
- *la convection dans la cavité ne dépend que du rapport d'intensité entre la convection naturelle (faible) et la convection forcée.* A partir de 30 tours/minutes, la convection dans l'ensemble de la cavité est contrôlée uniquement par la rotation (cf. figure III.17). Ainsi, un choix judicieux de la géométrie du creuset et de la rotation du cristal permet de minimiser l'impact de la température sur les mouvements de convection autour du cristal.

Il faut préciser que l'augmentation de la convection (pour une sursaturation donnée) cause deux effets opposés. D'une part, l'augmentation de la vitesse de croissance par l'augmentation de la convection génère une variation de sursaturation supérieure à la surface du cristal. A l'opposé, l'augmentation de la convection per-

7. Dans le procédé SZM, les convections électromagnétique et thermocapillaire sont les convections majoritaires.

met une meilleure homogénéisation de la solution, les variations de sursaturation sont donc réduites. Ainsi, la convection peut intensifier le problème des inclusions [169] mais peut aussi le réduire [139, 170, 171, 172]. Dans notre cas, nous attribuons l'augmentation de la stabilité du front de croissance à la séparation entre les processus de convection Marangoni et électromagnétique d'une part, des processus de convection naturelle et forcée d'autre part. La rotation du cristal permet un flux de matière constant avec le temps vers le cristal. Les fluctuations de la vitesse de croissance sont alors fortement réduites ce qui rend le front de croissance plus stable.

En revanche, nous n'avons pas trouvé de lien entre le nombre d'inclusions formées et la température de croissance. La littérature est d'ailleurs peu claire à ce sujet. Plusieurs auteurs montrent qu'en croissance en solution, le nombre d'inclusions augmente avec la température [173] alors que d'autres travaux montrent une diminution des inclusions avec la température [174].

Cristallisation spontanée

L'étude de la cristallisation spontanée a montré que son contrôle était nécessaire pour obtenir un procédé stable. Lors d'expériences sur des durées supérieures à 20 heures, nous avons observé la présence de plusieurs cristaux spontanés de 3C-SiC attachés à la surface de la couche. Ces cristaux sont sans relation d'épitaxie avec le substrat. Cela signifie que la germination de ces cristaux s'est faite dans le volume du liquide. Ils viennent ensuite adhérer à la surface du cristal grâce aux différents mouvements de convection. Leur apparition modifiera alors le front de croissance.

Gradient thermique

L'augmentation de la sursaturation à proximité du cristal due à l'augmentation du gradient thermique révèle deux aspects importants :

- *rôle stabilisant du gradient thermique sur le polytype 3C-SiC.* Nous avons montré que l'augmentation locale du gradient thermique proche du cristal permettait la germination et la croissance du 3C-SiC sur 6H-SiC. Nous rappelons que pour des conditions de croissance identiques, l'utilisation d'une canne support standard conduisait à l'homoépitaxie du polytype 6H-SiC. Ceci est en accord avec les conditions d'élaboration du polytype cubique, ce dernier se forme en effet préférentiellement pour des fortes sursaturations [13].
- *apparition des facettes $\{110\}$ et $\{001\}$.*

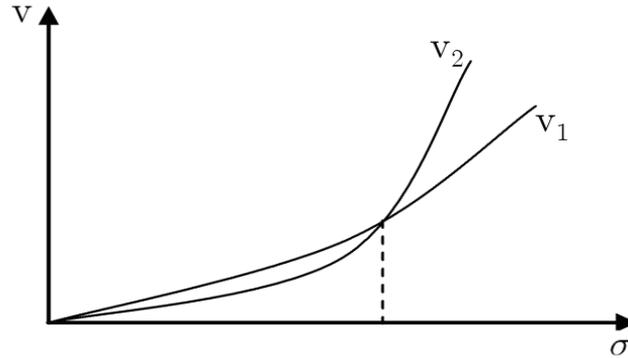


Figure IV.43 – Variation de la vitesse de croissance avec la sursaturation pour deux faces de croissance, d’après [95].

Ce deuxième point peut être relié à l’évolution de la vitesse de croissance avec la sursaturation. La vitesse de croissance linéaire pour une face est de la forme :

$$v = k\sigma^m \quad (\text{IV.2})$$

ou k et m dépendent de la face considérée et varient avec la température et le flux de soluté. Ainsi la vitesse de croissance relative pour deux faces notées 1 et 2 sera :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1\sigma^{m_1}}{k_2\sigma^{m_2}} \quad (\text{IV.3})$$

Ainsi, si les vitesses de croissance ont la forme représentée à la figure IV.43, la face 2 sera dominante aux faibles sursaturations ($v_2 < v_1$) et la face 1 sera dominante aux fortes sursaturations. Dans notre cas, à faible sursaturation, les vitesses suivant la direction [001] et la direction [111] sont très voisines et les différences ne sont pas mesurables sur des temps courts⁸. En revanche, sur des temps plus longs, des différences peuvent être mises en évidence (croissance de 24 h sur la figure IV.45). Nous observons une disparition de la face [001] en cours de croissance, signe d’une vitesse de croissance légèrement supérieure dans la direction [001]. Au contraire, lorsque la sursaturation augmente, les faces {110} apparaissent (figure IV.44). Ces facettes sont bien des facettes stables car leur taille augmente avec le temps de croissance. Pour résumer, dans le silicium pur, des conditions de faibles sursaturations conduisent à des vitesses de croissance très proches entre la direction [001] et la direction [111] (légèrement supérieure pour la direction [001]). Alors que des conditions de fortes sursaturations favorisent l’apparition des facettes {110} au détriment des facettes {111}.

8. Mesures d’épaisseur sur des vues en coupe.

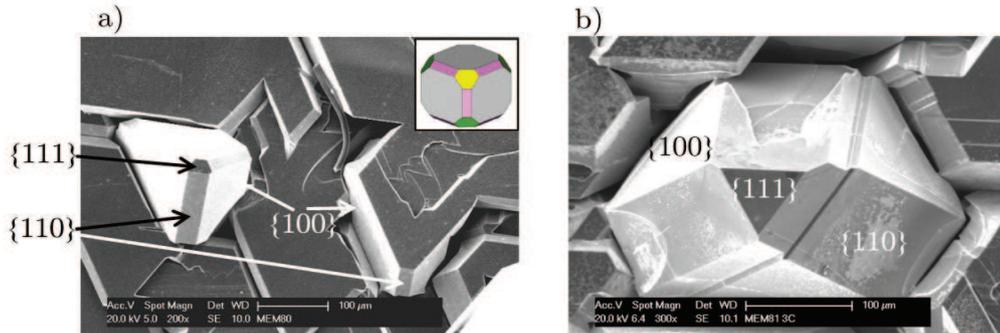


Figure IV.44 – Stabilisation des facettes $\{110\}$ lors de l’augmentation du gradient thermique proche du germe. Observations MEB des surfaces brutes pour deux croissances dans Si à 1650°C . a) Durée de croissance : 6 heures. L’insert représente la coexistence des faces $\{100\}$ et $\{111\}$ avec l’occurrence des faces $\{110\}$, tiré de [175]. b) Durée de croissance : 20 heures.

Ainsi, la comparaison entre nos observations et le schéma représentatif de la figure IV.43 montre que le choix de l’orientation du substrat de départ est primordial. La croissance sur des germes d’orientation $\{111\}$ (cas des germes VLS) n’est pas possible à forte sursaturation en raison de la disparition des plans $\{111\}$. En revanche, des conditions de sursaturation élevée peuvent très bien être appliquées à des germes d’orientation de type $\{001\}$ par exemple. Nous n’avons pas réalisé les expériences mais il est possible que les faces $\{110\}$ apparaissent alors. A plus faible sursaturation, les faces $\{110\}$ n’ont jamais été observées, leur vitesse est donc supérieure à celle des faces $\{001\}$ et $\{111\}$. Dans ces conditions, la croissance reste stable sur ces deux orientations.

Mode de croissance

L’origine du step bunching est encore controversée et plusieurs explications sont proposées dans la littérature :

- *Minimisation de l’énergie de surface*. Les surfaces on-axis peuvent se réorganiser pour minimiser leur énergie de surface, ce qui implique le développement des surfaces de plus basse énergie. L’énergie de surface de la face Si étant supérieure à celle de la face carbone, le regroupement de marches apparaîtra principalement sur la face Si [176].
- *Effet Schwoebel*. La vitesse d’avancée d’une marche est déterminée par la probabilité d’incorporation des atomes sur la marche descendante (γ_-) et celle des atomes sur la marche ascendante (γ_+). Quand $\gamma_+ < \gamma_-$, les marches coalesceront

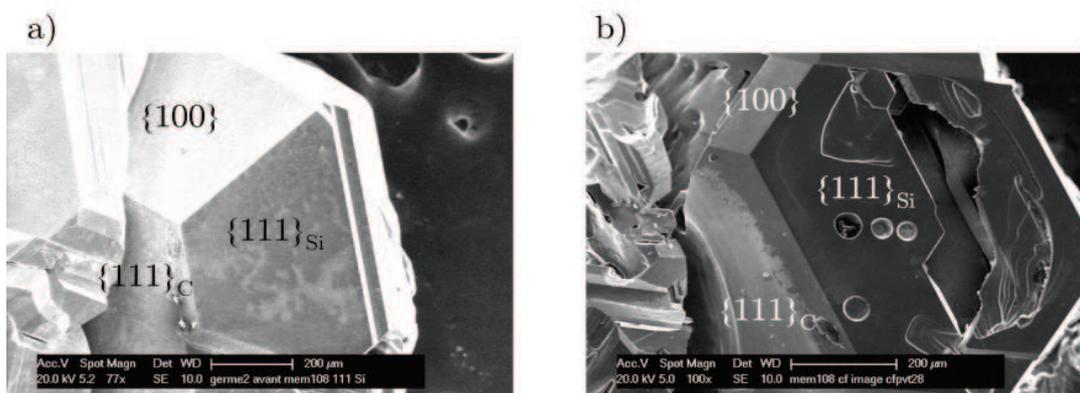


Figure IV.45 – Illustration de la disparition de la face $\{001\}$ en cours de croissance. a) germe CF-PVT avant la croissance en phase liquide. b) cristal après une croissance de 24 heures dans Si pur à 1700°C .

et le step bunching apparaîtra [177].

Expérimentalement, toutes les croissances sur la polarité silicium présentent une croissance par regroupement de marches. En revanche, ce phénomène n'apparaît quasiment pas sur la polarité carbone et la croissance est en mode couche par couche classique. La surface apparaît alors lisse au microscope optique en contraste interférentiel différentiel. La première explication semble donc être à l'origine du step bunching. L'apparition du step bunching étant favorable à l'inclusion de solvant, la stabilité du 3C-SiC est donc accrue sur la polarité carbone. Les travaux d'Ujihara et al. confirment d'ailleurs ces résultats. Ils montrent que la croissance sur la polarité silicium conduit à la formation de 6H-SiC alors que la polarité carbone permet de reproduire le polytype cubique [80].

Influence du solvant

Les croissances dans les différents bains siliciés avec l'ajout de Ti, Cr, ou Al montrent que la croissance du polytype cubique est tout à fait envisageable. Quel que soit le solvant utilisé, la direction $[001]$ possède la vitesse de croissance la plus élevée. L'ajout de titane permet de multiplier la vitesse de croissance dans cette direction d'un facteur 3. Cependant, cette différence de vitesse entre les faces $\{111\}$ et $\{001\}$ conduit au facettage des couches en cours de croissance. L'effet est le plus marqué lors de l'ajout de titane. Dans ce cas, les vitesses de croissance sont même différentes entre les deux polarités de la face $\{111\}$. Le facettage du front de croissance conduit à la formation d'inclusions de solvant. Pour cette raison, l'addition de titane ou d'aluminium dans le bain n'est pas favorable à la croissance de 3C-SiC

sur germe. En revanche, la croissance spontanée notamment dans des alliages Si-Al se révèle très prometteuse en raison de la très forte vitesse de croissance obtenue, égale à 1,5 mm/h (voir cristaux de la figure IV.25).

Il est possible que les inclusions de solvant aient pour origine la présence d'impuretés dans le bain. Notamment dans le cas des croissances dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$, nous pouvons supposer localement un détitrage de la solution en silicium. Ainsi, en cours de croissance la solution proche du cristal s'enrichit en titane. Du fait de la proximité du domaine $L + \text{Ti}_3\text{SiC}_2$, il est tout à fait probable de cristalliser des particules de Ti_3SiC_2 en surface du germe. Cet effet pourrait expliquer l'apparition des inclusions seulement après 150 μm . Nous n'avons cependant jamais détecté de carbures autre que SiC dans les couches élaborées (Ti_3SiC_2 se dissout dans la solution acide HF : HNO_3).

Extension au polytype 6H-SiC

L'homoépitaxie de 6H-SiC sur substrat on-axis à 1650°C est un résultat important. En effet, sur ce type de surface, la nucléation du 3C-SiC⁹ est généralement favorisée à ces températures. La disparition du polytype cubique est alors possible en augmentant la température. La mobilité des atomes en surface sera plus élevée, ce qui favorisera l'incorporation des atomes en bord de marche, limitant par la même occasion la nucléation en milieu de terrasse. L'augmentation de la température permet alors une réplique du polytype en cours de croissance. Par ailleurs, la fenêtre d'obtention de ce polytype est plus large que pour le 3C-SiC. Dans le silicium pur, la plage de température varie de 1650°C à 1900°C. L'augmentation de température est possible sans risque de formation de la phase cubique. A 1900°C, le front de croissance reste stable avec des vitesses de 45 $\mu\text{m}/\text{h}$ dans le silicium pur. L'utilisation de solvants autre que le silicium est d'ailleurs possible pour la croissance de 6H-SiC. A 1800°C, le solvant $\text{Si}_{0,85}\text{Al}_{0,15}$ permet d'atteindre des vitesses de 65 $\mu\text{m}/\text{h}$. A 1850°C, la vitesse est de 55 $\mu\text{m}/\text{h}$ dans $\text{Si}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}$ tout en gardant un front stable. L'ajout d'aluminium ou de chrome ne génère pas d'inclusions de solvant. Ensuite, l'effet de la polarité sur le mode de croissance suit les tendances observées en sublimation [168]. Le step bunching apparaît principalement sur la face Si. La figure IV.46 montre que l'ajout de titane ou d'aluminium génère un step bunching important. Comme dans 3C-SiC, l'ajout de métaux dans le bain favorise l'anisotropie de croissance. Dans le 6H-SiC, la vitesse suivant $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ est supérieure à la direction $\langle 1\bar{1}10 \rangle$. Nous observons qu'une augmentation de la température de croissance permet de réduire cette anisotropie. La vitesse suivant $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ reste toutefois supérieure. Ces observations correspondent parfaitement

9. Le 3C-SiC n'est évidemment pas souhaité lors de l'homoépitaxie de 6H-SiC.

aux précédentes études sur la croissance de couche minces de 6H-SiC, que ce soit en LPE par Nikolaev [178] et Syvajarvi [179] ou en CVD par Kimoto [16].

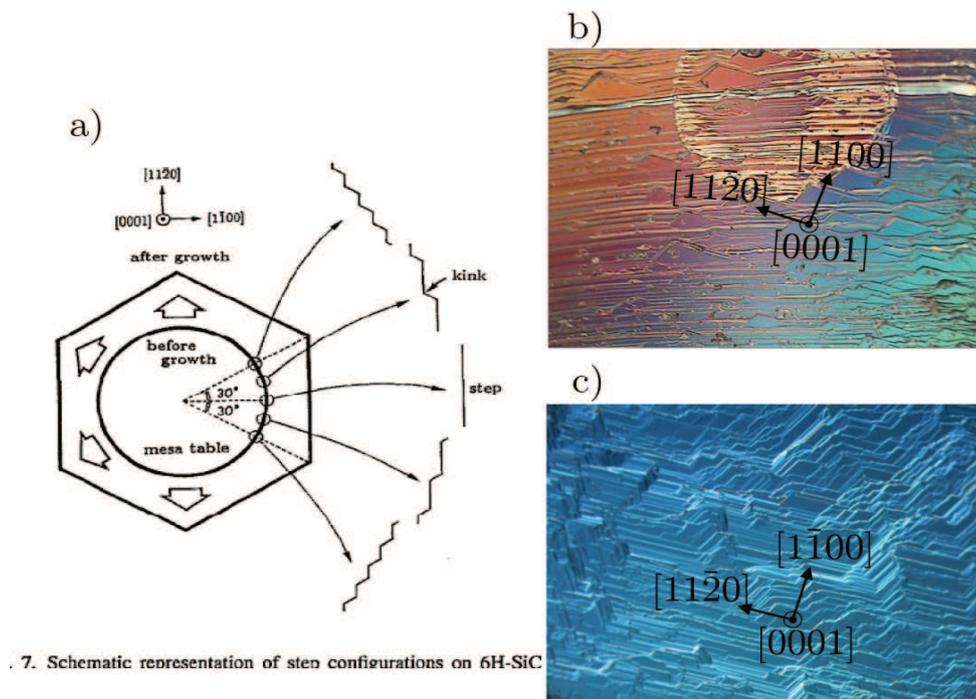


Figure IV.46 – Effet du titane (b) et de l'aluminium (c) sur l'augmentation du step bunching avec l'apparition de facettes lors de la croissance de 6H-SiC. a) Représentation schématique des vitesses de croissances sur 6H-SiC(0001). b) Croissance dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ à 1600°C . c) Croissance dans $\text{Si}_{0,85}\text{Al}_{0,15}$ à 1650°C . Images au microscope optique en contraste interférentiel différentiel.

Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons montré que la croissance de 3C-SiC est possible par TSSG. L'utilisation de solvants à base d'aluminium et de titane autres que le silicium est d'ailleurs possible. Pour envisager la synthèse de 3C-SiC, les quatre paramètres fondamentaux sont :

- le contrôle des différents processus de convection
- le contrôle de la température
- l'orientation du germe
- le choix du solvant

L'ajustement fin des trois premiers paramètres pour un solvant donné permet de maintenir un front de croissance stable avec des vitesses compatibles pour de la croissance massive. Ces remarques sont applicables quel que soit le polytype (3C-SiC et 6H-SiC).

Chapitre V

Etude structurale et propriétés des cristaux élaborés

Introduction

La connaissance du type et du nombre de défauts dans le matériau élaboré est nécessaire pour deux raisons. D'une part, la mise en relation entre la genèse des défauts et les paramètres du procédé permet de comprendre et de prévoir leur réduction. D'autre part, la finalité des cristaux de 3C-SiC est de servir de substrats pour la réalisation de dispositifs électroniques. Les défauts cristallins ont des conséquences néfastes sur les caractéristiques électriques ou sur la durée de vie des dispositifs. Il est donc nécessaire d'évaluer la qualité structurale par la connaissance des différents défauts ainsi que leur nombre. Après la description des défauts présents dans le 3C-SiC, nous présenterons l'ensemble des techniques utilisées lors la caractérisation multi-échelle. Cette caractérisation porte à la fois sur l'étude des défauts structuraux et sur le dopage (n et p) des cristaux élaborés. Nous discuterons de l'origine des défauts constatés ainsi que de leur évolution pendant la croissance. Nous corrélons les résultats avec les observations macroscopiques du chapitre 4.

1 Description des défauts cristallins dans 3C-SiC

1.1 Dislocations et fautes d'empilement

Les dislocations dans le 3C-SiC se propagent dans les plans denses $\{111\}$. Le vecteur de Burger des dislocations est $\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ pour la structure cubique. Quel que soit le polytype, l'énergie de faute d'empilement est très faible [180]. Elle est par exemple de 2,5 mJ/m² dans le 6H-SiC. Cela signifie que les dislocations auront tendance à se dissocier facilement en deux dislocations partielles suivant la réaction $\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle \rightarrow \frac{1}{6}\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle + \frac{1}{6}\langle 1\bar{2}1 \rangle$ (voir figure V.1). Pour le 3C-SiC, les calculs ab initio donnent même une énergie de formation de la faute d'empilement négative [180, 181]. Cela signifie que le moindre défaut présent dans la structure cubique (inclusion de solvant, inclusion de polytype) peut entraîner facilement la génération de fautes d'empilement.

En déplaçant le cristal d'une quantité égale au vecteur de Burgers d'une dislocation partielle (trajet de C à B), l'empilement est alors modifié comme on le voit à la figure V.2, C devient B et B devient A. Localement, une portion de cristal hexagonal *ABAB* se forme. Cela correspond à l'apparition d'une faute d'empilement dans la structure cubique (figure V.3).

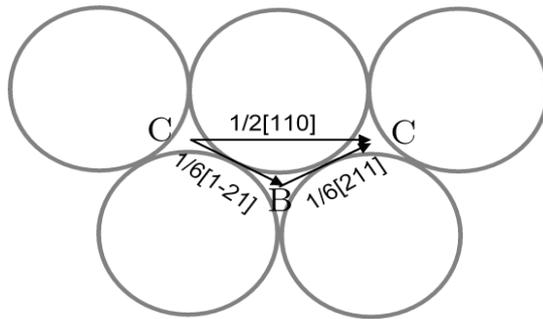


Figure V.1 – Dissociation d'une dislocation parfaite en deux partielles dans un système cubique.

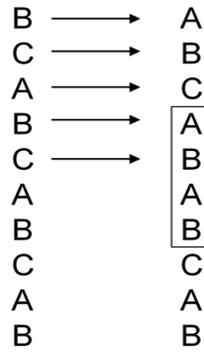


Figure V.2 – Modification de la séquence ABC par la translation d'une partie du cristal d'une quantité égale au vecteur de Burger d'une partielle.

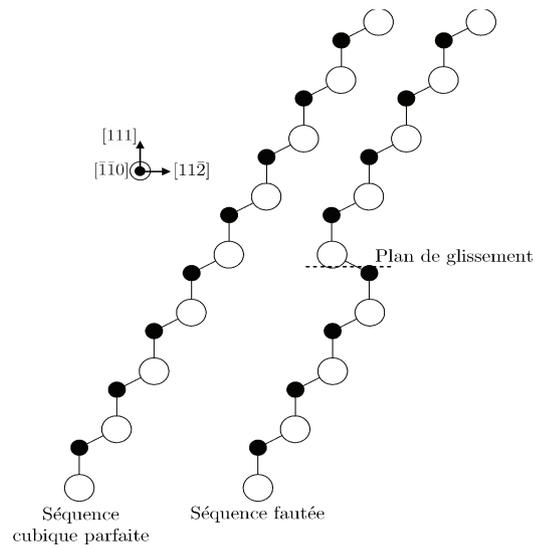


Figure V.3 – Création d'une faute d'empilement dans la structure cubique.

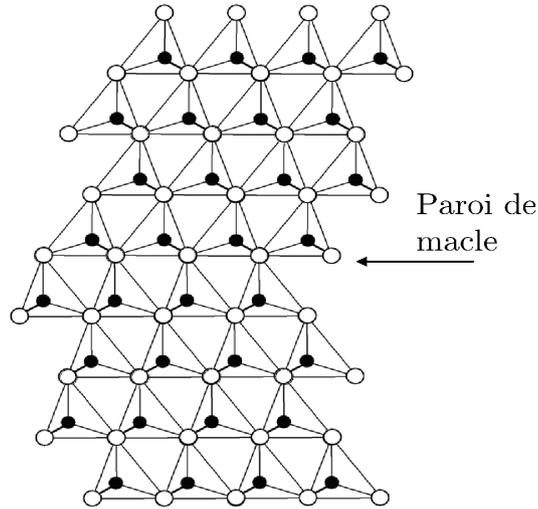


Figure V.4 – Macle.

1.2 Macles

Lorsque plusieurs dislocations laissent une faute d'empilement dans des plans voisins, elle est alors étendue non seulement dans le sillage des dislocations mais aussi dans la direction perpendiculaire à son plan de glissement. On crée alors une partie du cristal qui est désorientée par rapport au reste du cristal. La partie maclée reste cubique.

1.3 MTL

Ce type de défaut improprement appelé « micro-twin lamellae » dans la littérature, correspondrait à un regroupement de fautes d'empilement et de plans de macles¹. Comme ces défauts peuvent être assimilés à des plans hexagonaux dans l'empilement cubique, ils correspondent à une lamelle dans laquelle l'hexagonalité de la structure augmente. Ces défauts plans présentent notamment une forte biréfringence en lumière polarisée [182].

1. En raison de l'ambiguïté du terme francisé « micro-macle » généralement utilisé pour définir ce genre de défaut, nous avons préféré garder l'acronyme MTL dans la suite de l'exposé.

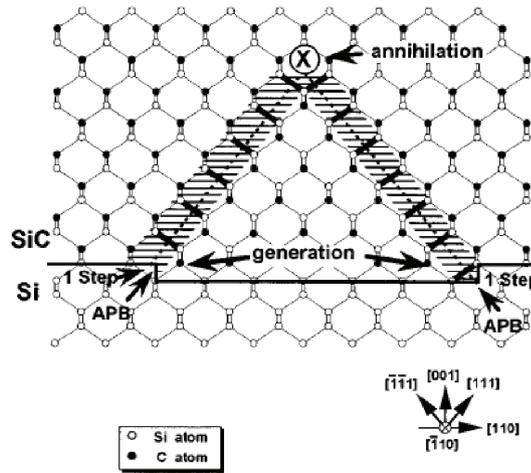


Figure V.5 – Représentation schématique des parois d’inversion de domaine (IDB) formées à partir des marches du substrat de silicium. Les IDB peuvent s’annihiler deux à deux avec l’épaisseur, d’après [184].

1.4 Défauts liés au germe

Paroi d’inversion de domaine (IDB)

La paroi d’inversion de domaine ou IDB (Inversion Domain Boundary) est un défaut rencontré uniquement dans la croissance du 3C-SiC sur substrat de silicium. Ce défaut provient de l’hétéroépitaxie d’un matériau non-centrosymétrique (3C-SiC) sur un matériau centrosymétrique (Si). Ce défaut est aussi dénommé « Anti-Phase Boundary » (APB) dans la littérature. La figure V.5 illustre la création d’une paroi d’inversion de domaine à partir d’un bord de marche du substrat de silicium. Les IDB sont des interfaces entre deux domaines qui correspondent l’un l’autre à travers l’échange d’atomes de Si et de C [183]. Localement, des liaisons de type Si-Si apparaissent et l’axe polaire est inversé dans les domaines. Ils sont identiques par une rotation de 90° autour de l’axe [100]. Les IDB peuvent s’annihiler deux à deux avec l’épaisseur. Ces défauts typiques ne seront présents que sur les germes 3C-SiC de la société HAST.

Paroi de double positionnement (DPB)

Les parois de double positionnement ou DPB (Double Positioning Boundary) résultent des deux façons possibles de positionner l’axe ternaire (111) du polytype

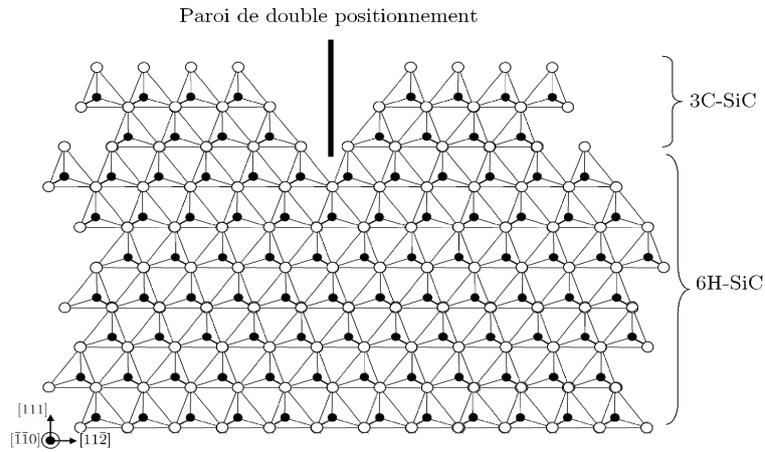


Figure V.6 – Représentation d’une paroi de double positionnement (DPB).

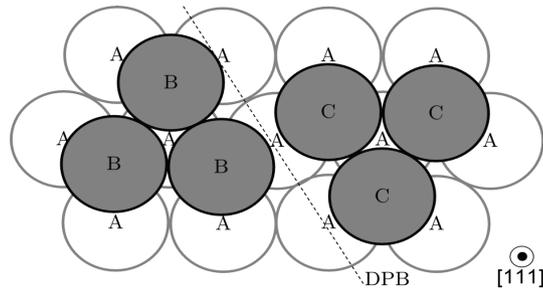


Figure V.7 – Paroi de double positionnement selon l’axe $[111]$. Les lettres A, B, C indiquent les positions des plans atomiques.

cubique sur l’axe d’ordre 6 de la base hexagonale (figures V.6 et V.7). Les deux formes de part et d’autre de la paroi correspondent par une rotation de 180° autour de l’axe $[111]$. Ce type de défaut est incohérent et s’accompagne de la génération de nombreuses fautes d’empilement. Ce type de défaut est typique de l’hétéroépitaxie de 3C-SiC sur 6H-SiC [93].

2 Outils de caractérisation

2.1 Microscopie de biréfringence

La biréfringence est une propriété de certains matériaux de dédoubler le rayon lumineux incident. Les deux rayons lumineux émergents sont polarisés de façon rectiligne et leur direction de polarisation est orthogonale. Ces deux ondes sont différenciées par les termes « onde ordinaire » d'une part et « onde extraordinaire » d'autre part. Le rayon ordinaire suit les lois de Descartes et son indice de réfraction, n_o est indépendant de la direction observée (la surface d'onde est donc une sphère). En revanche, le rayon extraordinaire ne subit pas les lois de Descartes et son indice, n_e ne dépend pas de l'angle d'incidence. La surface d'onde est donc une ellipsoïde de révolution tangente à la sphère précédente. La représentation de la figure V.8 est donc évidente, suivant certaines directions d'observation, les deux rayons émergents seront confondus et le phénomène de biréfringence ne sera pas constaté, alors que certaines directions permettront l'observation de la biréfringence.

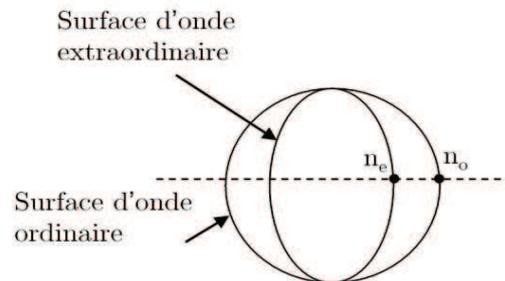


Figure V.8 – Surface des indices des rayons ordinaire et extraordinaire d'un milieu anisotrope uniaxe-Projection 2D

Quand un matériau isotrope comme le 3C-SiC, normalement non biréfringent, est soumis à des contraintes mécaniques, il devient anisotrope et donc biréfringent. Cette biréfringence « accidentelle » apparaît lorsque les axes de biréfringence coïncident avec les axes principaux des contraintes. Cette méthode est parfaitement adaptée à l'étude des défauts dans le 3C-SiC dans la mesure où la présence de défauts déformera localement le réseau cristallin ce qui induira un champ de contrainte. Ce champ de contrainte est détectable s'il est de taille compatible avec la méthode optique. Dans notre cas, la résolution d'un microscope optique est de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$.

En considérant notre matériau localement biréfringent, lorsqu'une onde lumineuse

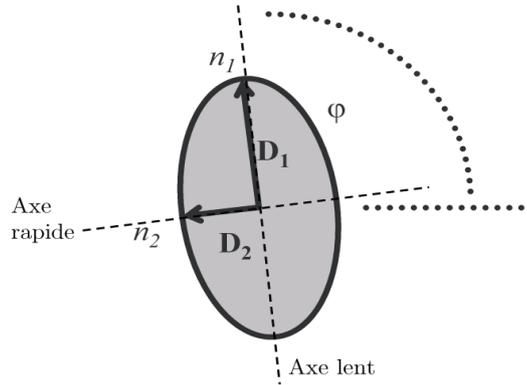


Figure V.9 – Phénomène de biréfringence. Voir le texte pour la définition des symboles utilisés.

se propagera à travers ce matériau, elle se décomposera en deux ondes polarisées suivant deux directions perpendiculaires particulières. Ces 2 ondes sont soumises à des indices optiques différents ($n_1 > n_2$) et se propagent donc à des vitesses différentes. On appelle axe lent la direction suivant laquelle la propagation est la plus lente (indice n_1) et axe rapide l'autre direction (indice n_2) (figure V.9).

La loi générale de la biréfringence est la suivante :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n L \quad (\text{V.1})$$

Avec Δn la variation de l'indice de réfraction ($n_1 - n_2$), L l'épaisseur traversée par la lumière (m) et δ le déphasage. Le déphasage correspond au décalage dans le temps entre les deux ondes. Cette grandeur caractérise l'amplitude de la biréfringence et est proportionnelle à $n_1 - n_2$ ainsi qu'à l'épaisseur de l'échantillon. Le symbole φ de la figure V.9 représente l'orientation de l'axe lent. Cet angle est déterminé par l'orientation relative de l'onde lumineuse incidente par rapport à la maille du cristal.

Le microscope de biréfringence est illustré à la figure V.10a. L'utilisation de filtres monochromatiques permet de sélectionner entre trois longueurs d'onde possibles (ici 580,600 ou 634 nm). La lame quart d'onde permet de polariser la lumière de façon circulaire. L'intensité transmise est recueillie via un capteur CCD. Les temps d'acquisition varient de quelques secondes à quelques minutes. Le polariseur tournant permet d'associer pour chaque pixel, l'intensité en fonction de l'angle de rotation du polariseur (figure V.10b). Il est alors possible de découpler les trois informations habituellement contenues dans une image de microscopie en polari-

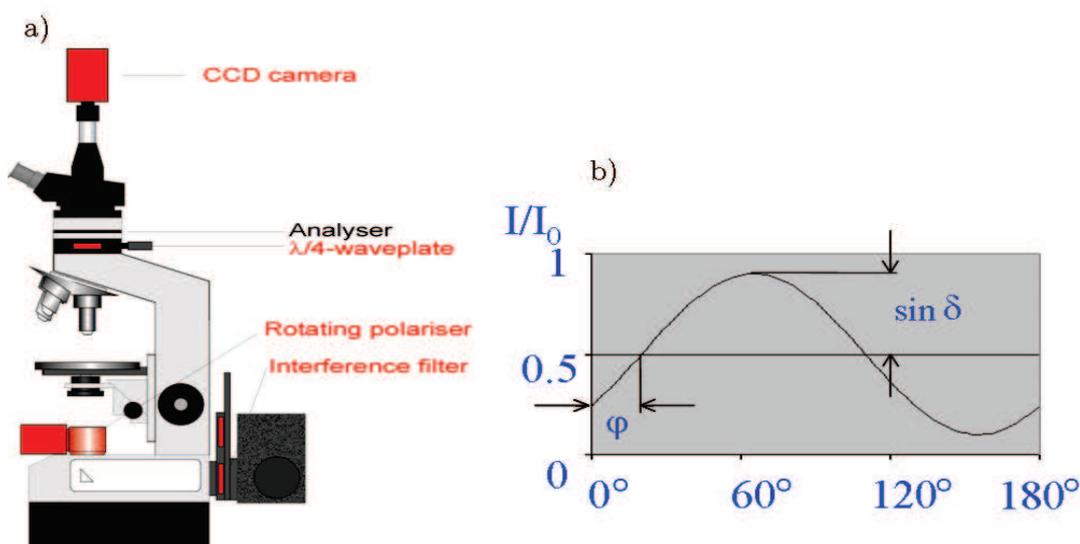


Figure V.10 – a) Microscope de biréfringence. b) Intensité mesurée pour chaque pixel, détermination des grandeurs φ , $\sin \delta$, I_0 .

seurs croisés conventionnelle. Pour chaque acquisition, on obtient donc trois images différentes :

- L'amplitude de la biréfringence ou amplitude de la contrainte ($\sin \delta$) : cette information permet de comprendre la répartition de la contrainte créée par le défaut. Le contraste présent sur ce type d'image est donc dû à la déformation du réseau.
- L'orientation optique (φ) : cette information montre l'orientation de la contrainte autour d'un défaut.
- La transmittance optique (I_0) : ce type de donnée permet à partir de la loi de Lambert-Beer de déterminer le dopage de l'échantillon (non utilisé ici) [185]

La figure V.11 montre l'intérêt d'un tel découplage de l'information. Des zones qui apparaissent sans défauts avec un microscope à lumière polarisée conventionnel, se révèlent être des régions non uniformes où l'orientation de la contrainte est différente. Par ailleurs, l'information $\sin \delta$ indique la forte biréfringence du polycristal en comparaison avec la partie monocristalline.

Cependant, en raison de la nature périodique de $\sin \delta$, il n'est pas possible d'obtenir directement le paramètre δ , valeur quantifiant la contrainte. Pour s'affranchir de ce problème, une méthode consiste à étudier la dépendance de δ avec la longueur d'onde. Ainsi, l'imagerie d'une même zone à trois longueurs d'ondes différentes associée à un traitement informatique permet une possible détermination de δ [186] (non utilisé dans ce travail).

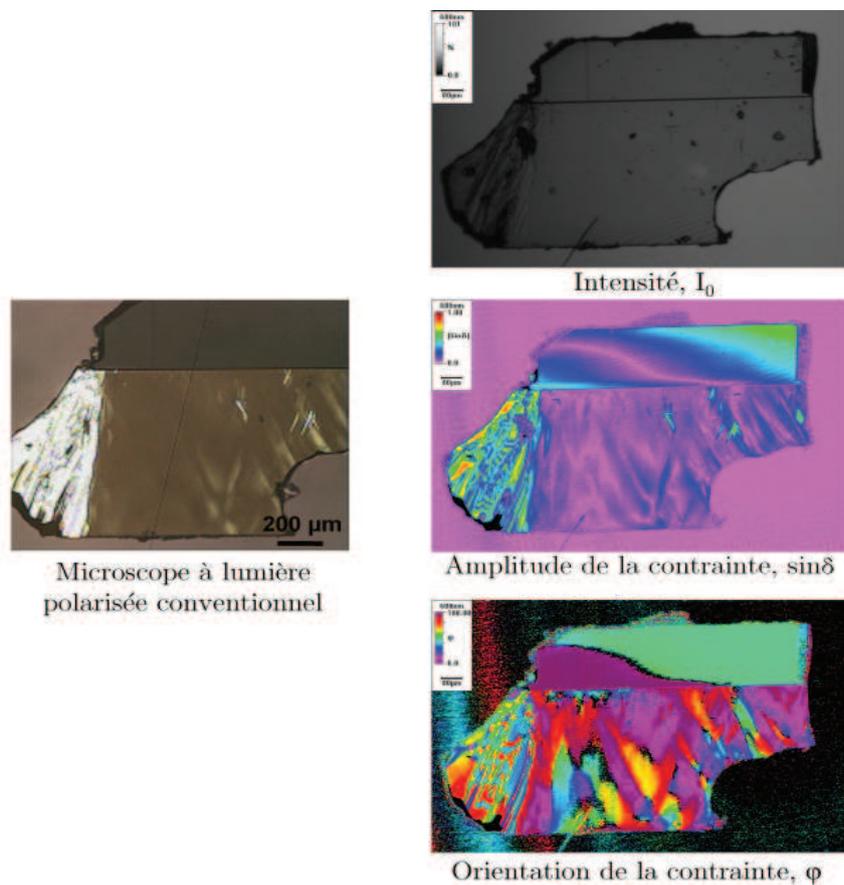


Figure V.11 – Comparaison de l'information obtenue avec le microscope à lumière polarisée conventionnel et le microscopie de biréfringence. Images faites sur un cristal de CF-PVT.

2.2 Spectroscopie Raman

Nous ne détaillerons pas ici le principe de la spectroscopie Raman. Nous renvoyons pour cela à la thèse de A. Thuairé [187].

Cette caractérisation est non destructive et ne nécessite pas de préparation d'échantillon. Elle est très utilisée pour étudier les trois caractéristiques suivantes [188] :

- Identification du polytype de SiC
- Evaluation de la qualité cristalline
- Evaluation de la densité de porteurs 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 V.1. De plus, 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 3C-SiC de ses homologues hexagonaux car le mode TO (transversale optique) à 796 cm^{-1} est très intense pour le polytype cubique. Il est quasiment éteint pour les autres polytypes pour un cristal orienté (0001) [189].

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. La présence de contraintes conduit à un décalage du pic TO pour le 3C-SiC.

L'évaluation de la densité de porteurs de type n et p peut également être évaluée par spectroscopie 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 [188, 190]. D'après 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 figure V.12 donne l'évolution de la position des pics TO et LO de 3C-SiC en fonction de la densité de porteurs. La gamme de détection pour le dopage de type n est de l'ordre de $10^{17}\text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $1\times 10^{19}\text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$.

En raison des difficultés d'obtention du polytype cubique (et à fortiori de cristaux de 3C-SiC dopés p), il n'existe pas dans la littérature de courbes d'étalonnage permettant la détermination du dopage p à partir des caractérisations optiques.

polytype	fréquence (cm^{-1})					
	x		TA	TO	LA	LO
	Symétrie	des	Transversal	Transversal	Longitudinal	Longitudinal
	modes	phonons	acoustique	optique	acoustique	optique
3C	0		-	796	-	972
4H	0		-	796	-	964
	2/4		196, 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	-	-
15R	0		-	797	-	965
	2/5		167, 173	785	331, 337	932, 938
	4/5		255, 256	769	569, 577	860
21R	0		-	797	-	967
	2/7		126, 131	791	241, 250	
	4/7		217, 220	780	450, 458	905, 908
	6/7		261	767	590, 594	

Table V.1 – Fréquence Raman des principaux polytypes de SiC.

Nous nous baserons donc sur les études du dopage p dans le polytype hexagonal [52, 191, 192]. 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.
- 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 fréquence² [191].
- 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 $1 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$. 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} .

Le faisceau laser utilisé à une longueur d’onde de 532 nm .

2. Nous verrons que cette remarque n’est pas applicable au 3C-SiC

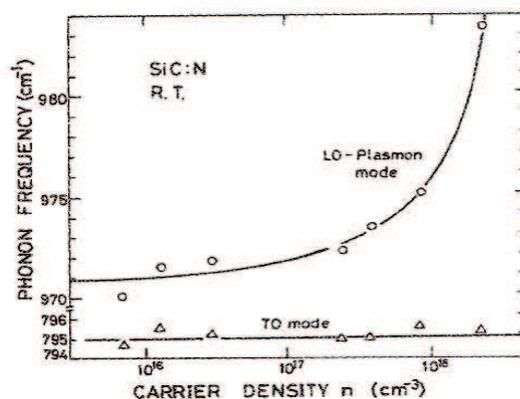


Figure V.12 – Position des pics LO et TO dans 3C-SiC en fonction de la densité de porteurs n , tiré de [193].

2.3 Microscopie Electronique à Transmission

Afin d'étudier en détail la qualité cristalline des cristaux élaborés, des observations en vue transverse par microscopie électronique en transmission ont été réalisées à l'Université Aristote de Thessalonique (Grèce). Cet outil nous permet d'observer la présence de dislocations, fautes d'empilement, inclusions. Par ailleurs, les clichés de diffraction nous permettent d'identifier le polytype présent.

2.4 Révélation dans KOH fondu

Principe

En raison de sa grande stabilité chimique, le carbure de silicium est stable dans toutes les solutions aqueuses connues. La révélation des défauts cristallins dans SiC est toutefois possible en sel fondu à haute température. L'hydroxyde de potassium à $T > 450^\circ\text{C}$ est le plus généralement employé. Une liste détaillée des différents sels et températures pour l'attaque est présente à la référence [194]. L'attaque chimique est une technique simple mais performante car elle permet d'identifier et d'évaluer plusieurs points :

- *la qualité structurale*. Les informations recueillies concernent la nature des défauts et leur densité. Les imperfections structurales créent localement des zones possédant une contrainte plus importante que les zones « parfaites ». Le potentiel chimique des zones contraintes sera alors plus élevé et ces zones seront plus sensibles à l'attaque. Ainsi l'attaque chimique révélera les défauts de type dislo-

cations, micropipes, joints de grain (DPBs), fautes d'empilement. Chaque défaut présente une figure d'attaque caractéristique. En pratique cette sélectivité (pour un milieu d'attaque donné) est fonction de la température et du temps d'attaque. L'attaque peut devenir non sélective pour des températures trop élevées et des temps trop longs. Cette technique est adaptée pour l'évaluation de faible densité de défauts, typiquement de l'ordre de 10^{-4}cm^{-2} . Chaque dislocation apparaît alors sous une forme caractéristique, appelée figure d'attaque (ou EP, pour etch pit). L'évaluation de la densité de dislocations se fait ensuite par le comptage des EP au microscope (optique ou MEB). L'évaluation de la densité de fautes d'empilement se fait par la mesure cumulée des longueurs des fautes.

- *détermination de la polarité.* Nous avons abordé ce point à la section 4.3 du chapitre précédent. En raison des énergies de surface différentes entre la polarité carbone et la polarité silicium, l'attaque chimique conduira à deux surfaces de morphologies différentes. La face carbone sera rugueuse et ne présentera quasiment pas de figures d'attaque (figure V.13b). Quelques fois, des défauts plans sont cependant visibles sur la polarité carbone. Ces défauts apparaissent alors comme des bosses. L'attaque chimique est isotrope sur la face carbone avec une vitesse d'attaque plus importante, d'un facteur 4 environ par rapport à la face silicium [195]. En revanche, sur la face silicium les dislocations apparaîtront comme des défauts creux triangulaires et les fautes d'empilement comme des défauts plans étendus (figure V.13c), la surface est lisse entre les défauts. L'observation des faces $\{100\}$ révèle des figures d'attaques en forme de lentilles (figure V.13a), la surface est rugueuse entre ces défauts.
- *identification des polytypes.* Chaque polytype possède des figures d'attaque caractéristiques. L'observation de la forme des EP permet l'identification du polytype. Ceci permet de différencier le polytype cubique des polytypes hexagonaux et rhomboédriques. La différenciation entre deux polytypes hexagonaux n'est toutefois pas possible.

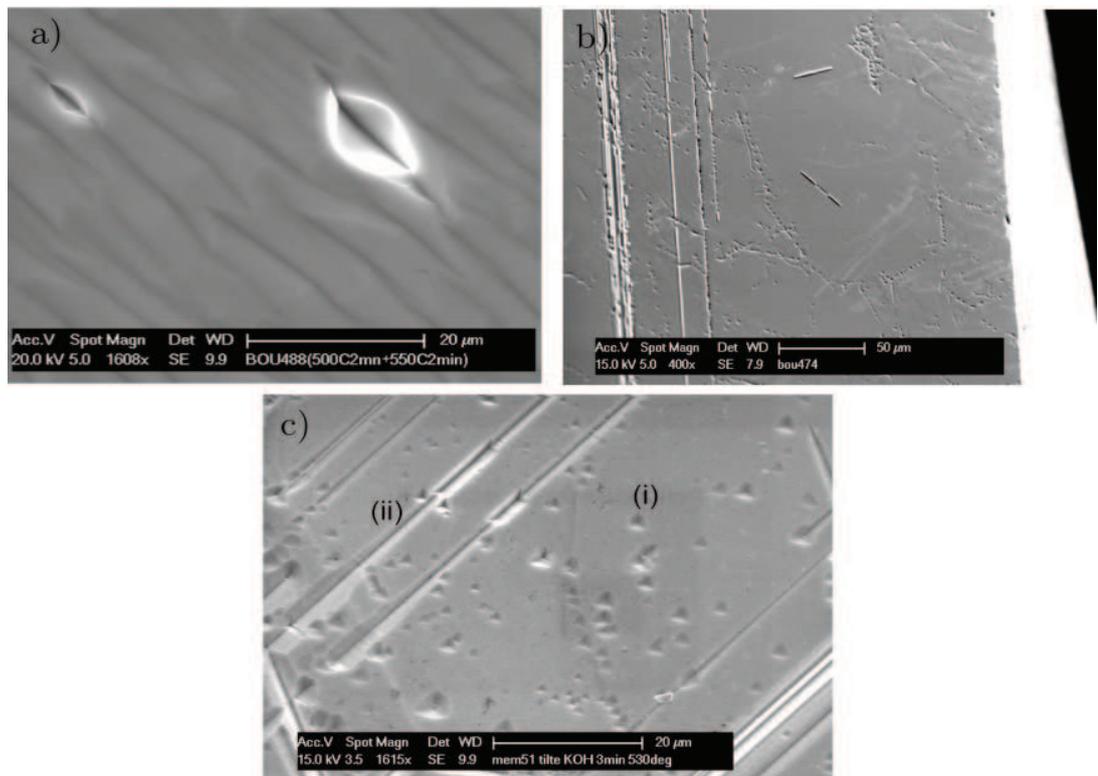


Figure V.13 – Image MEB des facettes $\{100\}$, $\{111\}_C$, $\{111\}_{Si}$ après révélation dans KOH. a) face $\{100\}$, surface rugueuse. b) $\{111\}_C$, surface rugueuse, défauts en bosse. c) face $\{111\}_{Si}$, surface lisse, défauts en creux. (i) : défaut triangulaire indiquant une dislocation, (ii) : faute d'empilement.

Matériel utilisé

Des pastilles d'hydroxyde de potassium (KOH) sont placées dans un creuset en nickel. Ce type de creuset est inerte vis à vis de KOH. L'ensemble est disposé dans un four résistif fonctionnant sous air. Les températures d'attaque sont comprises entre 500 et 530°C. Les durées d'attaque varient entre 1 minute et 3 minutes. Ces valeurs sont issues de l'expérience, un temps d'attaque trop court ne révèle pas les défauts alors qu'un temps d'attaque trop long conduira à un recouvrement entre les figures d'attaques. La mesure de température est faite par thermocouple au voisinage du creuset Ni. Les échantillons à attaquer sont disposés dans une nacelle en nickel. Une fois le temps d'attaque atteint, les cristaux sont retirés du bain de KOH par la remontée de la nacelle. Avant observation, les échantillons sont nettoyés à l'eau puis à l'éthanol à l'aide d'ultrasons.

3 Evaluation de la qualité cristalline

3.1 Cristaux Référence

Afin d'évaluer la qualité des cristaux élaborés en phase liquide, il est nécessaire de les comparer aux cristaux massifs de 3C-SiC existant. Nous nous basons d'une part sur les cristaux de 3C-SiC élaborés par CF-PVT et d'autre part sur les plaquettes de 3C-SiC de la société HAST (Japon).

	CF-PVT	Société HAST
Type de défauts	dislocations, fautes d'empilements, MTL, DPB	dislocations, fautes d'empilements, MTL, IDB
Densité de dislocations	10^4 cm^{-2}	10^5 cm^{-2} à 10^8 cm^{-2}
Densité de fautes d'empilement	$3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ à $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Dopage non intentionnel type n	10^{16} at/cm^3	10^{18} at/cm^3 à 10^{19} at/cm^3

Table V.2 – Caractéristiques du 3C-SiC élaboré en phase gazeuse. Données des cristaux CF-PVT et HAST, d'après [40, 196, 197, 198].

3.2 Dislocations et fautes d'empilement

L'attaque KOH sur la face $\{111\}_{Si}$ révèle deux types de figures d'attaque (figure V.13). La première présente une symétrie d'ordre 3. Ces figures d'attaque typiques du polytype cubique seront nommées EP par la suite (EP, pour etch pits). Les EP de forme triangulaire apparaissent comme des unités seules mais peuvent s'agglomérer en ligne suivant les directions $\langle 110 \rangle$ [77]. Chaque EP correspond à l'émergence d'une dislocation en surface du cristal. L'autre type de défaut observé consiste en des défauts plans s'étendant dans les directions $\langle 110 \rangle$ (directions denses). Ces défauts plans correspondent à l'émergence d'une faute d'empilement à la surface du cristal. Les fautes d'empilements se propagent dans les plans $(1\bar{1}1), (\bar{1}11), (11\bar{1})$ et intersectent la face (111) le long des directions $\langle 110 \rangle$. Les dislocations partielles bordant les fautes d'empilements sont visibles après révélation par KOH. Dans la suite, nous évaluons la densité de dislocations et de fautes d'empilement suivant les conditions opératoires.

Densité de dislocations

La figure V.14 montre la révélation des dislocations par attaque dans KOH à 530°C. Le cristal a été obtenu dans un bain de Si à 1650°C. Nous mesurons une densité de dislocations de $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. La densité de dislocations n'est cependant pas homogène dans tout le cristal. Les dislocations ont tendance à se regrouper laissant ainsi des zones larges de 500 μm sans dislocations visibles (cf. zone supérieure de la figure V.14).

En revanche, nous avons aussi observé des cristaux avec une densité de dislocations beaucoup plus élevée, de l'ordre de $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ avec une répartition homogène. Cette variation de densité (entre $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ et $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$) est observée pour des cristaux issus d'une même expérience. Une hypothèse serait l'absence de contrôle du refroidissement après la croissance (voir la section 5.3 de ce chapitre). Ces densités sont de l'ordre de grandeur de celles mesurées dans les plaquettes de la société HAST.

La mesure de la densité de dislocations sur les couches élaborées sur germe dans le silicium pur révèle une densité de dislocation similaire à celle mesurée sur les cristaux spontanés. La densité de dislocations varie cependant avec la qualité cristalline du germe. Nous mesurons une diminution de deux à trois ordres de grandeur entre le germe (10^8 cm^{-2} pour un germe 3C-SiC élaboré par VLS) et la couche TSSG (entre 10^5 et 10^6 cm^{-2} après 500 μm de croissance)



Figure V.14 – Evaluation de la densité de dislocations à partir de l'imagerie au microscope optique à contraste interférentiel. Observation de la face $(111)_{Si}$ d'un cristal de 3C=SiC après attaque KOH à 530°C pendant 2 minutes. La densité de dislocations sur la zone agrandie est de $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Croissance spontanée dans Si à 1650°C.

Pour les cristaux spontanés élaborés dans Si pur, la densité de dislocations varie entre $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ et $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Cette densité est similaire à celle mesurée sur les couches élaborées sur germe.

Densité de fautes d'empilement

Nous déterminons la densité de fautes d'empilement à partir de l'observation au microscope optique des cristaux après révélation dans KOH. La faute d'empilement étant un défaut plan, il s'agit de comparer la longueur de la faute d'empilement par rapport à la surface de la micrographie.

Pour tous les cristaux spontanés élaborés dans Si à 1650°C, nous trouvons une densité de fautes d'empilement comprise entre 30 cm^{-1} et 80 cm^{-1} . Ces valeurs concordent avec celles obtenues par d'autres équipes sur des cristaux de 3C-SiC élaborés en phase liquide. Par topographie X, Bartlett obtient une densité de 40 cm^{-1} [77] et Ujihara annonce une valeur comprise entre 10 et 100 cm^{-1} [80]. L'ensemble de ces valeurs reste inférieures à celles observées sur des cristaux élaborés en phase vapeur. Concernant les cristaux CF-PVT, nous mesurons par révélation KOH une densité de $3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, valeur en excellent accord avec celle déterminée en diffraction X à haute résolution et par TEM [197]. Pour les plaquettes de la société HAST, la densité varie entre $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ suivant l'épaisseur [196]. Ces résultats confirment que la phase liquide permet l'obtention de cristaux de plus

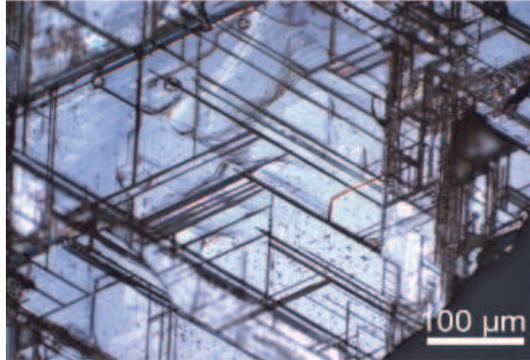


Figure V.15 – Révélation KOH des fautes d’empilement dans un cristal de 3C-SiC élaboré dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ à 1650°C . Observation au microscope optique à contraste interférentiel.

haute qualité structurale grâce à des températures de croissance moins élevées et des conditions d’élaboration plus proches de l’équilibre thermodynamique. En effet, expérimentalement nous observons une augmentation de la densité de fautes avec la température de croissance. La densité de fautes d’empilement est alors de $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ à 1750°C .

De plus, l’ajout de métaux dans le bain augmente la densité de fautes d’empilement. La figure V.15 montre un cristal spontané de 3C-SiC élaboré dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ à 1650°C . La densité de fautes d’empilement mesurée reste toutefois basse, elle est comprise entre 400 cm^{-1} et 600 cm^{-1} pour ces conditions de croissance.

Dans le cas de croissances sur germe, nous mesurons une densité de fautes d’empilement de l’ordre $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur, supérieure à celle obtenue dans les cristaux spontanés, est liée à la qualité cristalline du germe. Nous constatons toutefois que les couches élaborées par TSSG permettent de réduire la densité de fautes d’empilement par rapport au germe (jusqu’à un facteur 5).

Enfin, nous n’avons pas détecté la présence de MTL que ce soit dans les cristaux spontanés (figure V.16) ou pour les croissances sur germe (figure V.17). Ces défauts typiques apparaissent comme des défauts plans présentant une forte biréfringence en lumière polarisée. La figure V.17 montre la signature des MTL en microscopie de biréfringence dans des cristaux CF-PVT élaboré sur germe VLS³. Cette absence de MTL dans les cristaux élaborés en phase liquide quelle que soit la température de croissance et le solvant est un résultat important. En effet, les MTL sont associés à un regroupement de fautes d’empilements [92, 199]. Or, la

3. les MTL sont aussi présents dans les cristaux spontanés de CF-PVT

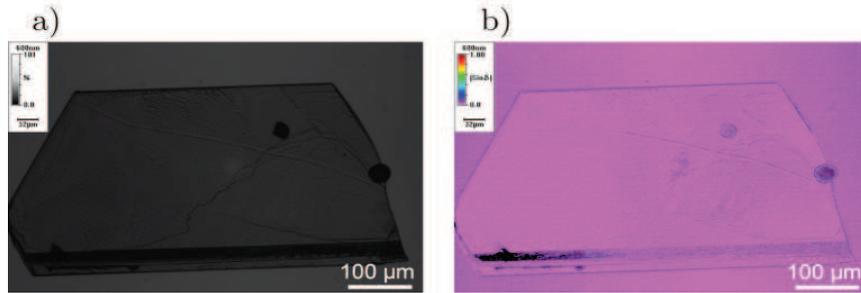


Figure V.16 – Observation au microscope de biréfringence d’un cristal brut de croissance de 3C-SiC élaboré en phase liquide. Epaisseur du cristal : $80 \mu\text{m}$. a) Composante I_0 . b) Composante $\sin\delta$. Aucun MTL n’est détectable.

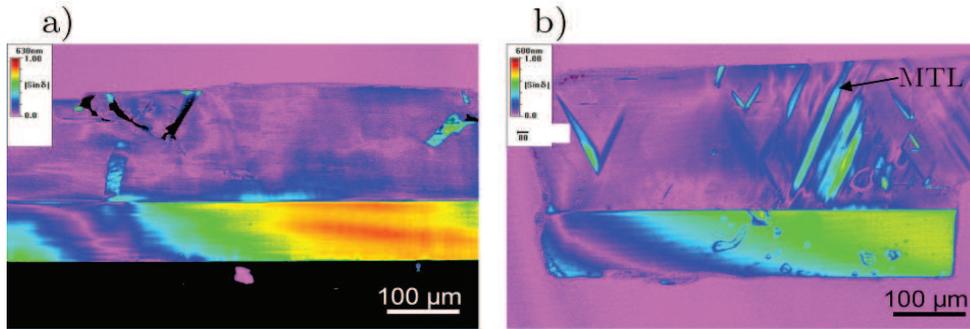


Figure V.17 – Comparaison de la composante $\sin\delta$ sur la vue en coupe d’un cristal élaboré par phase liquide (a) et par CF-PVT (b). Dans les deux cas, la croissance est effectuée sur germe VLS. a) Aucun MTL n’est détecté. b) Les MTL apparaissent comme des défauts plans. Ces défauts sont générés en cours de croissance.

faute d’empilement dans un réseau cubique crée localement de l’hexagonalité. Le regroupement des fautes d’empilements en paquet va donc conduire à l’apparition de régions « hexagonales » dans le cristal. Cette absence de MTL va donc limiter la transition $\beta \rightarrow \alpha$ observée aux hautes températures. La largeur à mi-hauteur du pic TO confirme la haute qualité structurale des cristaux spontanés. Pour ceux élaborés dans le silicium à 1650°C , nous obtenons une valeur moyenne de 3 cm^{-1} . Cette valeur est de $3,5$ à 4 cm^{-1} pour les cristaux CF-PVT.

La densité de fautes d'empilement est comprise entre 30 et 80 cm⁻¹ pour les cristaux élaborés dans Si pur. L'ajout de titane ou l'augmentation de la température augmente la densité d'un ordre de grandeur. Pour les croissances sur germe, la densité de fautes d'empilement est supérieure (1×10³ cm⁻¹) mais dépend de la qualité cristalline du germe. Le procédé TSSG permet de réduire d'un facteur 5 la densité de fautes par rapport au germe.

Dans tous les cristaux élaborés en phase liquide, aucun MTL n'est détecté.

4 Etude du dopage

4.1 Dopage non intentionnel

Le spectre Raman de la figure V.18 collecté sur un cristal spontané nous apporte plusieurs informations :

- *Confirmation du polytype cubique.* La très forte intensité du pic TO à 796 cm⁻¹ et l'absence de pics aux faibles nombres d'onde confirme ce point. La largeur à mi-hauteur est en moyenne de 3 cm⁻¹.
- *Présence du deuxième ordre du pic TO autour de 1520 cm⁻¹.*
- *Décalage du pic LO.* Le décalage en fréquence de 10 cm⁻¹ indique une densité de porteurs n de 2×10¹⁸ at/cm³ (d'après la courbe de calibration de la figure V.12). Nous attribuons cette valeur élevée d'une part à la qualité de l'argon (argon non purifié) et au graphite utilisé. D'autre part, le dopage constaté peut être intrinsèque à la méthode de croissance. En effet, par analogie avec le dopage par compétition de site réalisé en CVD [200], nous sommes dans notre configuration en environnement riche Si. Le rapport Si/C étant supérieur à l'unité, l'incorporation d'atome d'azote est facilité en site C. A titre d'exemple, les couches de 3C-SiC VLS ont un taux de dopage compris entre 10¹⁶ à 10¹⁸ at/cm³ et [42] et les cristaux SZM ont un dopage supérieur de l'ordre de 10¹⁹ at/cm³ [43].

4.2 Dopage n

Malgré un dopage non intentionnel élevé en porteurs de type n, nous nous sommes intéressé à la possibilité d'atteindre des dopages n supérieurs. Pour cela, plusieurs méthodes ont été appliquées :

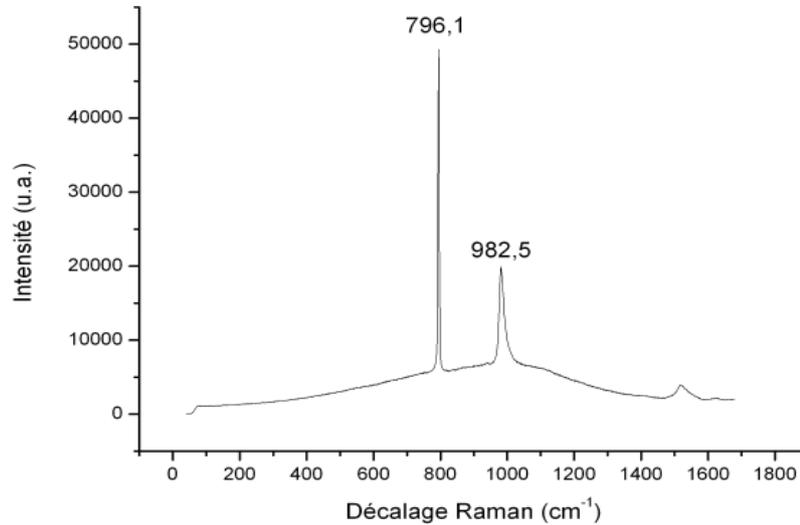


Figure V.18 – Spectre Raman sur cristal de 3C-SiC non intentionnellement dopé. Cristal de la figure IV.21.

- « Fuite » sur le réacteur. La spectroscopie Raman a révélé la disparition totale (ou quasi totale) du mode LO pour certains cristaux de 3C-SiC élaborés dans Si pur. L'absence du mode LO est indicatif d'un dopage supérieur à 10^{19} at/cm³. Nous avons constaté, *a posteriori*, que ces expériences s'étaient déroulées en présence d'une fuite sur le réacteur. Bien que le réacteur soit en légère surpression de 0,5 bar, l'azote de l'air ambiant s'est introduit dans le réacteur pour contribuer *in fine* à l'augmentation du dopage n. Il est évident que cette méthode est hasardeuse et conduit à des résultats non reproductibles mais valide néanmoins la possibilité d'atteindre des dopages n supérieurs. Pour les deux points suivants, ce problème n'est pas présent.
- *Rôle du titane*. Pour tous les cristaux de 3C-SiC élaborés dans Si_{0,73}Ti_{0,27} nous observons la disparition du mode LO. Dans ce cas, l'évaluation du dopage est possible à partir du dédoublement du mode TO. Balloud a montré que pour des forts dopages n, il est possible de relier le dopage à la contrainte [198]. La courbe de la figure V.19 relie la concentration en azote avec le dédoublement du mode TO. Expérimentalement nous obtenons pour le mode TO un pic centré à 796 cm⁻¹ accompagné d'un épaulement. Cet épaulement correspond à la présence d'un pic supplémentaire autour de 800 cm⁻¹. Le décalage en fréquence entre ces deux pics permet alors d'estimer le dopage. Nous obtenons une valeur

de dopage proche de 2×10^{20} at/cm³ pour un dédoublement de $5,5$ cm⁻¹. Cette valeur est bien entendu une valeur surestimée, dans la mesure où la contrainte peut avoir d'autres origines que le dopage (présence de défauts, inclusions de solvant). Ce résultat suggère cependant que l'ajout de titane au bain de silicium permet une modification de la densité de porteurs dans le cristal. Nous attribuons cet effet à la grande affinité du titane pour l'azote. L'alliage Si_{0,73}Ti_{0,27} permet une dissolution de l'azote résiduel présent dans l'enceinte, le liquide contient alors une concentration plus importante en azote.

- *Dopage au phosphore.* Nous avons montré au chapitre précédent que l'ajout de Ti n'était pas favorable à la croissance de 3C-SiC (déstabilisation du front de croissance). Afin d'obtenir des cristaux de 3C-SiC fortement dopés n de haute qualité structurale, nous avons ajouté un composé phosphoré au silicium⁴. En raison de sa disponibilité au moment de l'étude, nous avons choisi de l'introduire sous forme de phosphure d'indium dans le bain. Les premiers essais montrent que, malgré une évaporation importante, l'ajout de phosphore dans le bain est effectif. Comparativement à la figure V.18, le mode LO est élargi. Il reste cependant détectable, ce qui indique un dopage inférieur à 10^{19} at/cm³. Le dopage est donc dans la gamme [2×10^{18} - 10^{19}] at/cm³. Par ailleurs, la mesure de la largeur à mi-hauteur du mode TO indique une valeur de $3,2$ cm⁻¹. Comparable à la valeur obtenue pour un cristal élaboré dans Si pur (3 cm⁻¹), nous en déduisons en première approximation que les atomes d'indium ne génèrent pas de contrainte supplémentaire et donc ils ne s'incorporent pas dans le réseau cristallin (dans la limite de résolution du spectromètre Raman).

Précisons que la couleur des cristaux varie avec le dopage. Pour des dopages inférieurs à 10^{18} at/cm³, les cristaux sont jaunes transparents, couleur typique du polytype cubique. Pour des forts dopages n, les cristaux sont jaunes-verts, la coloration verte augmente avec le dopage (quelle que soit la méthode utilisée). Lyle et Choyke explique cette variation de couleur de la façon suivante. La couleur jaune des cristaux purs est due à l'absorption (faible) dans le bleu. Le décalage vers le vert est lié à l'absorption interbande des porteurs libres, qui a lieu dans le rouge [202]. Nelson a aussi constaté que la présence d'azote introduisait une coloration verte [76] dans les cristaux de 3C-SiC élaborés en phase liquide.

La spectroscopie Raman révèle par ailleurs une évolution du dopage en cours de croissance pour les cristaux élaborés sur germes. La figure V.21 donne les spectres Raman mesurés à partir de l'interface de croissance 3C/6H. Les spectres notés 1 et 2 proviennent de la couche VLS. Les spectres de 3 à 7 sont mesurés sur la couche TSSG tous les 100 μm approximativement. Le pic visible est le mode TO centré à 796 cm⁻¹ pour tous les spectres. Le mode LO est quasiment inexistant

4. En outre, la limite de solubilité du phosphore dans SiC est supérieure à celle de l'azote. Théoriquement, le phosphore permet d'atteindre des dopages supérieurs [201].

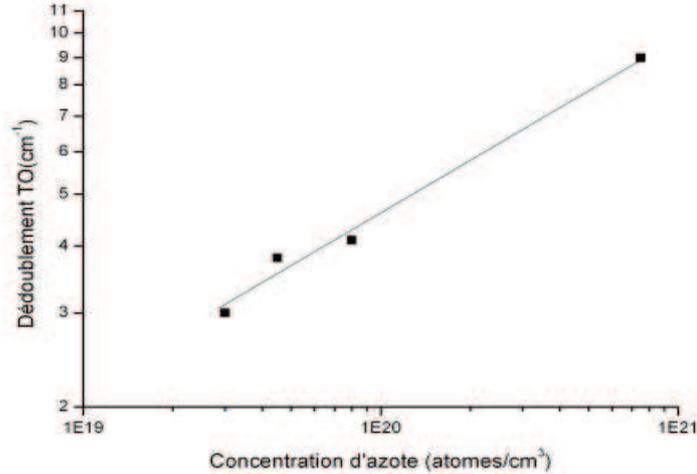


Figure V.19 – Evolution de l'écart énergétique des modes Raman TO en fonction du dopage en azote, retracé d'après [198].

dans les premiers instants de croissance, l'évaluation du dopage se fera à partir du dédoublement du pic TO. Pour chaque spectre de la figure V.21, nous avons alors modélisé le pic du mode TO par deux fonctions Lorentzienne. La figure V.22 montre le résultat de la modélisation avec l'évolution du dédoublement et du rapport des pics simulés (en insert de la figure V.22) suivant la position dans le cristal. A partir du spectre 4 (début de la croissance par TSSG), la valeur du dédoublement diminue. A partir de la courbe de calibration de la figure V.19, on déduit que la valeur du dopage chute en cours de croissance pour atteindre une valeur proche de celle de la couche VLS en fin de croissance. De tels gradients de dopage ont aussi été observés en VLS [203]. Dans notre cas, nous attribuons cet effet à un mauvais dégazage de l'enceinte qui conduit à la présence d'azote dans le silicium liquide (valeur qui diminue au fur et à mesure de son incorporation dans le cristal). D'après la courbe d'étalonnage de la figure V.19, le dopage dans la couche TSSG varie entre 10^{20} at/cm³ (premiers stades de la croissance) à $5 \cdot 10^{19}$ at/cm³ (fin de croissance).

4.3 Dopage p

La figure V.23 montre le spectre Raman de 3C-SiC pour deux dopages p différents. Pour une meilleure comparaison, les deux courbes sont normalisées sur l'intensité

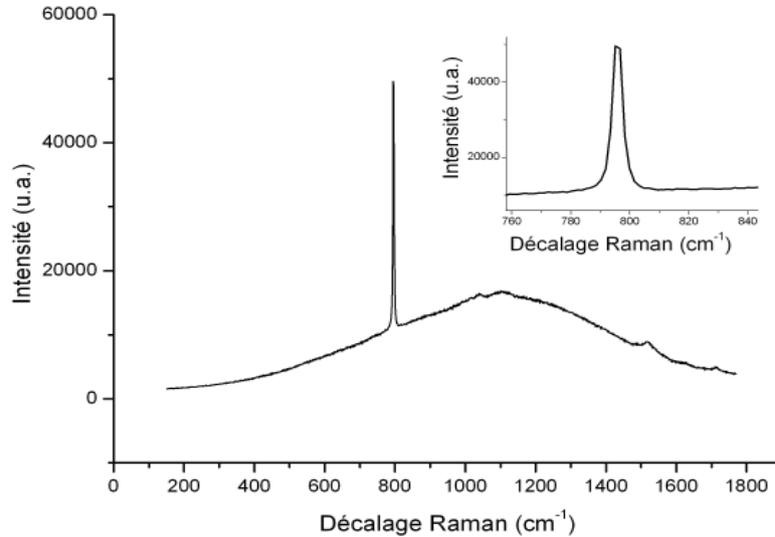


Figure V.20 – Spectre Raman de 3C-SiC dopage n avec l’ajout de phosphore. L’insert montre un agrandissement du pic TO.

du mode TO. Par rapport au spectre Raman de 3C-SiC de la figure V.18, nous observons une élévation de la ligne de base pour les faibles nombres d’onde. Cette élévation est liée aux transitions interbandes des trous dans la bande de valence. Dans le cas du polytype 6H, l’élévation est d’autant plus marquée que le dopage est élevé.

Autour du mode TO nous constatons une distorsion de la ligne de base accompagnée de l’apparition de 2 pics supplémentaires centrés à 745 et 827 cm^{-1} . Dans le cas du polytype hexagonal, ces deux effets sont attribués à l’effet Fano résultant de l’interférence entre les porteurs libres et les phonons des modes transversaux. La largeur à mi-hauteur des deux pics supplémentaires est élevée (LMH de l’ordre de 25 cm^{-1}). Ces pics ne semblent apparaître que pour de très forts dopages.

Enfin le pic LO évolue lui aussi avec le dopage. Ce pic devient asymétrique avec une diminution de l’intensité. Nous notons aussi un décalage de la position du pic par rapport à sa position référence de 972 cm^{-1} . Dans le cas du polytype hexagonal, le décalage du mode LO avec le taux de dopage n’est pas observé [191]. Ces observations corrélées aux études sur le dopage p pour le polytype hexagonal nous permettent d’affirmer que le spectre de la courbe rouge correspond à un dopage plus élevé par rapport à celui de la courbe noire.

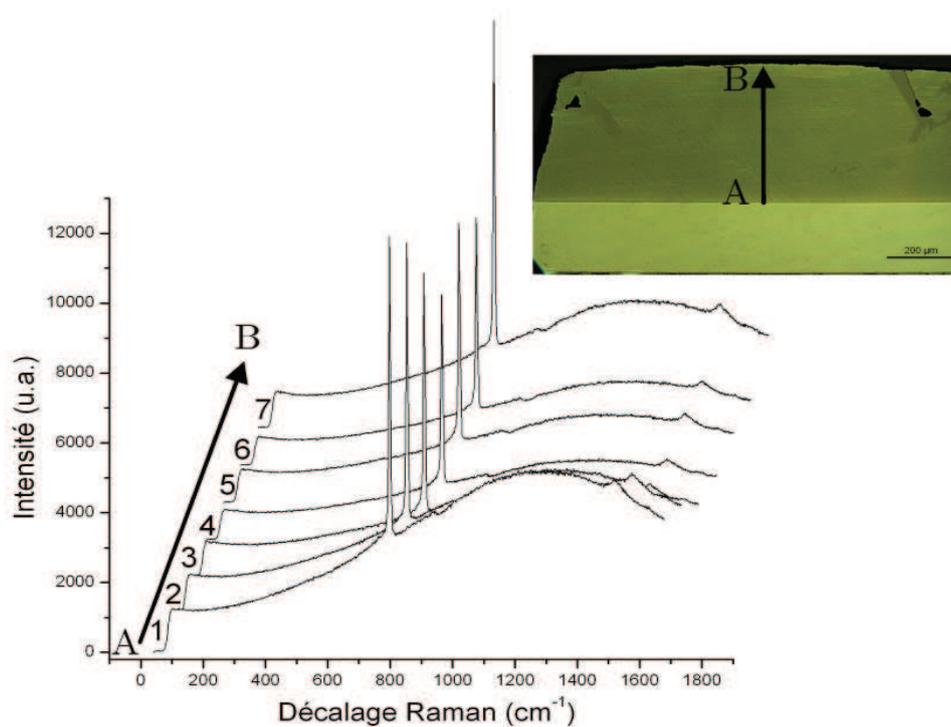


Figure V.21 – Evolution des spectres Raman suivant l'épaisseur du cristal. L'évolution du mode LO suggère une variation du dopage en cours de croissance. Les spectres sont décalés volontairement pour une meilleure visibilité.

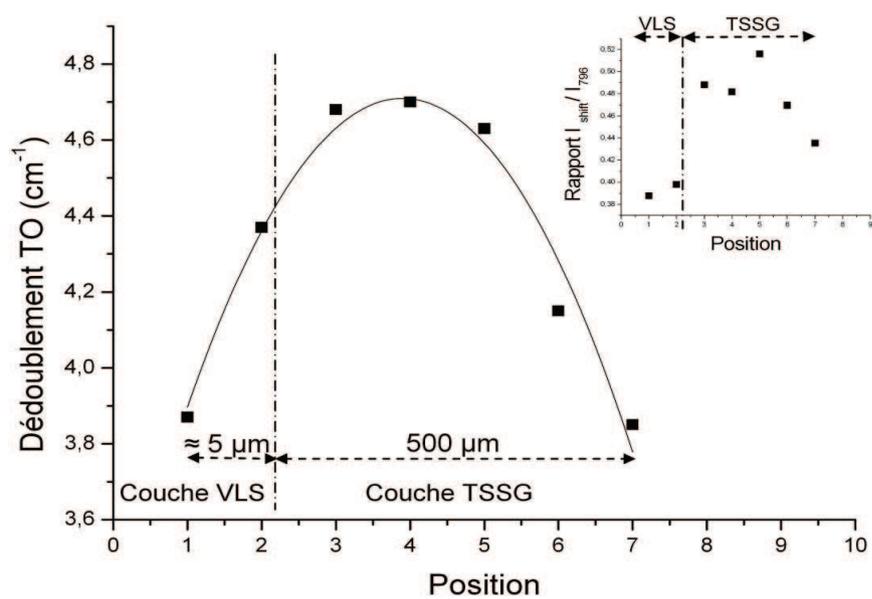


Figure V.22 – Evolution du dédoublement du mode TO suivant l'épaisseur du cristal. Analyse des modes TO des spectres de la figure V.21. L'insert correspond au rapport des intensités des deux pics dédoublés suivant l'épaisseur. Unités arbitraires en abscisse. La taille du faisceau est de $1 \mu\text{m}$.

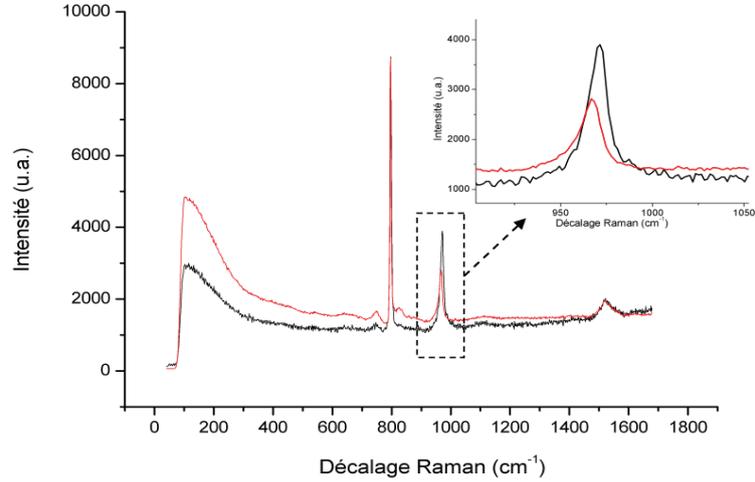


Figure V.23 – Spectre Raman de 3C-SiC à deux dopages p différents. Le cristal correspondant à la courbe rouge a un dopage p supérieur à celui de la courbe noire.

Une étude plus précise de l'évolution du mode LO suivant la composition en aluminium du solvant est présentée à la figure V.24. Nous avons tracé le décalage en fréquence et l'élargissement de la largeur à mi-hauteur du mode LO en fonction de la composition en Al dans le bain. Ces deux paramètres évoluent dans le même sens et peuvent permettre l'évaluation du dopage :

- *Evolution avec la teneur en aluminium.* Pour une température donnée, l'incorporation d'aluminium dans le cristal augmente lorsque x_{Al} augmente. Cet effet est lié au coefficient de ségrégation de l'aluminium. Dmitriev et al. obtiennent $k_{eff} = 0,02$ (coefficient de ségrégation effectif) à 1600°C pour une vitesse de croissance de 60 $\mu\text{m/h}$ (figure V.25). La forte variation observée aux faibles teneurs en aluminium dans le bain suggère d'ailleurs la remarque suivante. Le volume de solvant doit être suffisamment important pour pouvoir négliger le détitrage du solvant en Si lors de la cristallisation du SiC. Dans le cas contraire, il en résultera un gradient de dopage dans le cristal. Le gradient sera d'autant plus important que la teneur initiale en aluminium est faible.
- *Evolution avec la température.* Ceci est valable pour les deux polarités. Le point figuratif « polarité Si 1650°C » indique un dopage inférieur par rapport à ceux élaborés à 1800°C. Cet effet correspond à l'augmentation avec la température de la solubilité de l'aluminium dans SiC.
- *Evolution avec la polarité.* La comparaison entre les deux polarité à 1800°C

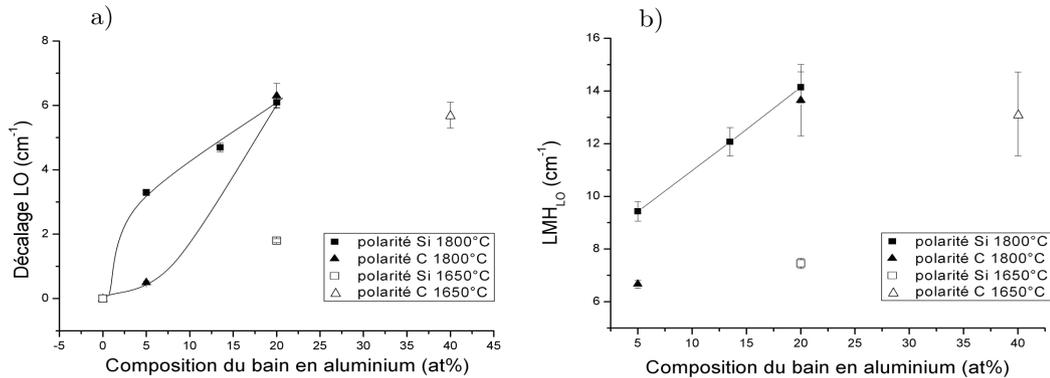


Figure V.24 – Evolution du décalage (a) et de la largeur à mi-hauteur du pic LO (b) en fonction de la teneur du bain en aluminium pour 3C-SiC. Sur la figure a), les évolutions sont modélisées par des lois de puissance

indique un dopage de la face Si supérieur à celui de la face C. Ce dopage par compétition de site est similaire à celui observé pour le dopage des polytype hexagonaux en CVD [200, 204].

Ainsi, pour un substrat à polarité donnée, le contrôle du dopage peut se faire soit par le contrôle de la température soit par le contrôle de la composition. Pour une polarité Si, les cristaux élaborés dans $\text{Si}_{0,60}\text{Al}_{0,40}$ à 1650°C ont un dopage supérieur à ceux élaborés dans $\text{Si}_{0,80}\text{Al}_{0,20}$ à 1800°C (comparaison respective du spectre Raman de la figure V.23 avec celui de la figure V.26)⁵. Ces observations rejoignent celles de Jacquier et al.[142]. Des dopages aussi élevés que $10^{20}\text{at}\cdot\text{cm}^{-3}$ ont ainsi été obtenus à 1100°C dans un solvant $\text{Si}_{0,30}\text{Al}_{0,70}$ sans formation de phases parasites.

Précisons enfin que le pic TO évolue peu avec la température et la teneur en aluminium. Le décalage en fréquence varie au maximum de 1 cm^{-1} (point correspondant à une polarité C à 1800° , pour une teneur de 5 at% en aluminium). La largeur à mi-hauteur varie entre $3,5\text{ cm}^{-1}$ et $4,4\text{ cm}^{-1}$.

Il est intéressant de constater que les courbes de la figure V.24 n'atteignent pas une asymptote lorsque le pourcentage en Al augmente. En théorie, il semble donc possible d'atteindre des valeurs de dopage supérieures en augmentant la teneur du bain en aluminium et la température de croissance. En pratique nous sommes

5. Le point correspondant à la polarité Si à 1650° pour une teneur de 40 at% d'aluminium n'est pas représenté sur les courbes de la figure V.24. En effet, le pic LO n'est plus visible sur le spectre.

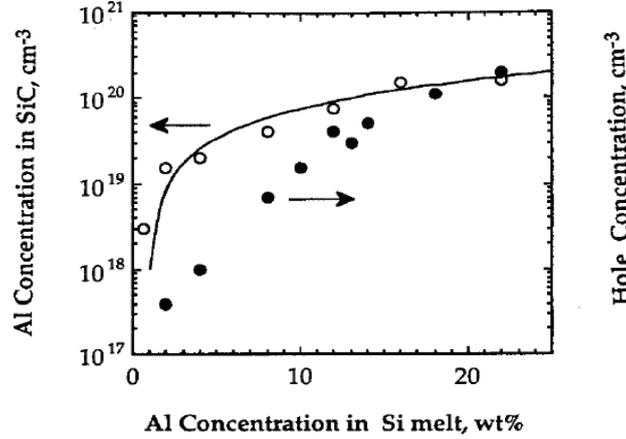


Figure V.25 – Concentration en aluminium et concentration en trous (300 K) en fonction de la teneur en aluminium. Croissance à 1600°C sur 6H-SiC on axis, polarité silicium. La courbe est calculée pour $k_{eff}=0,02$, tiré de [68].

limités par la stabilité du liquide à ces températures (fissuration du creuset et évaporation du liquide, voir section 2.6 du chapitre précédent) ainsi que par l'apparition des carbures mixtes Al_8SiC_7 et Al_4SiC_4 (voir le ternaire Al-Si-C à la figure IV.5). Enfin, pour de telles valeurs de dopage, il est possible d'atteindre la limite de solubilité d'Al dans SiC estimée à $1,1 \cdot 10^{21} \text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ [205]. Compte tenu de ces remarques nous avons obtenu les plus forts dopages à 1650°C pour une teneur en Al de 40 at%. Les cristaux ainsi élaborés sont ceux de la figure IV.25. Par spectroscopie Raman, nous observons une très forte modification de la ligne de base aux faibles nombres d'ondes. Nous observons aussi une disparition du mode LO ainsi qu'une forte diminution du mode du mode TO (figure V.26). Ce spectre semble indiquer un dopage supérieur à $10^{20} \text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$.

5 Etude des défauts structuraux

5.1 Evolution des défauts en cours de croissance

Nous avons vu que les défauts présents dans les cristaux élaborés en phase liquide étaient principalement les dislocations et les fautes d'empilement. Parmi les outils utilisés, seule la microscopie électronique à transmission permet de donner une description détaillée des défauts. Celle-ci a été réalisée sur des vues transverses à

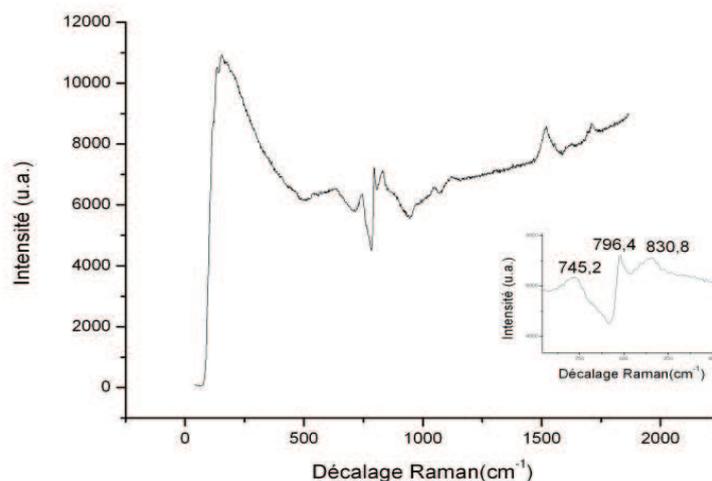


Figure V.26 – Spectre Raman des cristaux de 3C-SiC fortement dopés p de la figure IV.25. L’insert est un agrandissement de la zone autour de 796 cm^{-1} .

l’axe de croissance.

L’observation par TEM des fautes d’empilement montre qu’une faute peut intercepter une faute présente dans un autre plan $\{111\}$ et ainsi s’annihiler (figure V.27a). Les fautes d’empilements peuvent aussi s’annuler lors de leur rencontre avec un IDB⁶ (figure V.27b). Lorsque les fautes ne s’annulent pas, elles se terminent à la surface du cristal. De plus, les micrographies TEM révèlent que l’interface de reprise de croissance sur le germe est difficilement distinguable. Généralement l’interface est visible par la présence de nombreuses fautes d’empilements et inclusions [206]. Cette observation signifie donc que l’étape de dissolution du germe est effective, elle permet ainsi un début de croissance sans génération de défauts supplémentaires. Ceci couplé avec l’annulation des fautes d’empilement avec l’épaisseur permet d’obtenir de grandes zones sans défauts. La révélation KOH de l’échantillon observé en TEM à la figure V.27 corréle ces résultats (figure V.28). Nous mesurons une diminution de la densité de défauts par 3. De nombreuses zones sont exemptes de fautes d’empilement.

Les mêmes tendances sont observées pour les cristaux élaborés dans $\text{Si}_{0,73}\text{Ti}_{0,27}$ sur germe HAST. Malgré une rugosité marquée, conséquence de l’anisotropie de vitesse

6. Les IDBs sont uniquement présents dans les germes de la société HAST (voir la section 1 de ce chapitre)

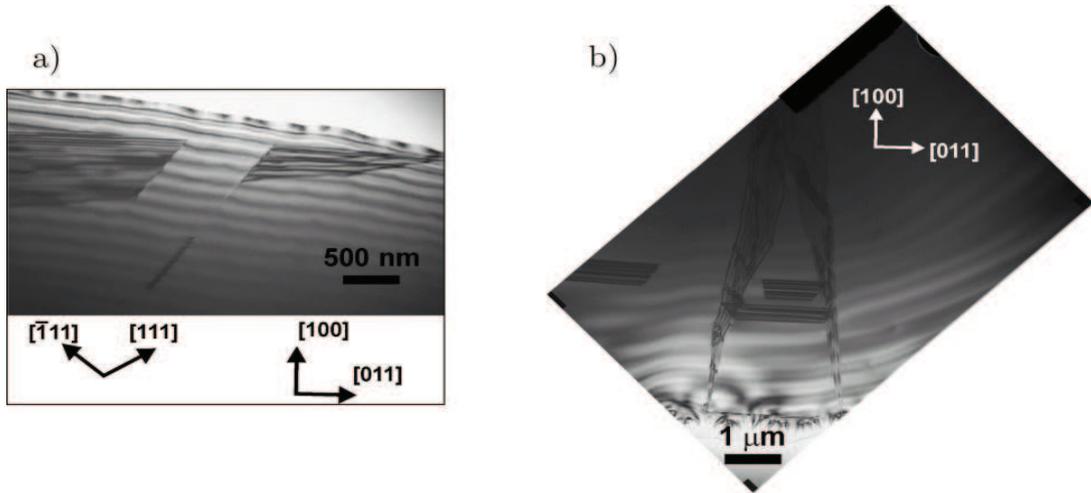


Figure V.27 – Observation TEM d’un cristal de 3C-SiC. a) Observation de la rencontre entre plusieurs fautes d’empilement. b) Présence de zones avec une faible densité de défauts

entre les plans $\{111\}$ et $\{100\}$, la densité de défauts dans la couche est clairement inférieure à celle du germe. De même que précédemment, la densité de défauts est divisée d’un facteur 3. Ces observations montrent donc que l’instabilité du front de croissance constatée sur les croissances dans la direction $[001]$ est bien liée à l’anisotropie de vitesse. Cette anisotropie n’induit pas de défauts supplémentaires. Ici encore, l’interface de croissance est difficilement discernable.

5.2 De la faute d’empilement à la transition polytypique

Les fautes d’empilement se propagent le long des plans $\{111\}$ qui sont les plans denses de la structure. De plus, l’agencement des bicouches pour former les différents polytypes montre qu’un glissement suivant un plan dense peut transformer localement un motif cubique en motif hexagonal. Il apparaît donc que la croissance suivant les axes $\langle 111 \rangle$ peut devenir instable dans la mesure où il correspond à une direction de changement possible de polytype. En outre, les calculs ab-initio sur la structure cubique montre que l’énergie de faute d’empilement dans le 3C-SiC est négative [180]. Le polytype 3C serait donc stabilisé par la présence de fautes d’empilement.

La micrographie TEM de la figure V.29 montre les premiers instants de croissance sur germe VLS. Les clichés de diffraction permettent de confirmer le polytype

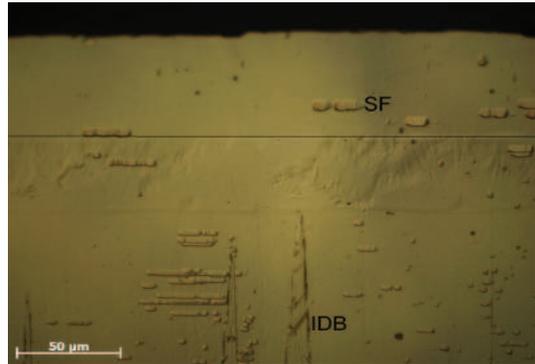


Figure V.28 – Evolution des fautes d’empilement au cours de la croissance. Observation au microscope optique à contraste interférentiel de la vue en coupe de la figure IV.33a après révélation KOH. L’interface est marquée pour une meilleure visibilité. Germe de la société HAST.

cubique pour la couche VLS. En revanche le cliché de diffraction sur la couche supérieure indique le polytype 21R-SiC. Ce polytype est stabilisé sur quelques microns puis semble subir une transformation vers le polytype 57R-SiC (figure V.30). Le polytype 57R-SiC apparaît sur quelques microns pour se transformer ensuite en 6H-SiC. Le polytype 6H ne subit plus de transformation jusqu’à la fin de la croissance. Nous constatons également la présence d’une inclusion de silicium sur la gauche de l’image TEM. L’inclusion démarre de la couche VLS et s’étend sur quelques microns dans la couche TSSG. Précisons toutefois que cette inclusion résulte d’une dissolution partielle du germe lors de l’étape TSSG et non d’une inclusion de solvant en cours de croissance lors de l’étape VLS. L’absence de germanium dans cette inclusion permet de lever le doute⁷.

Cet exemple illustre les nombreuses transformations polytypique en cours de croissance. Nous pensons que ces transformations trouvent leur origine dans la présence de contraintes dans les plans de glissement $\{111\}$ ou dans les plans de glissement dévié $\{110\}$. Ces contraintes peuvent soit provenir des inclusions de solvant (cf l’inclusion de la figure V.29) soit d’un état de contrainte déjà présent dans le germe. Les observations de la couche VLS de l’exemple précédent indique une densité de fautes d’empilement élevée. Les fautes d’empilement semblent partir de l’interface couche VLS/substrat 6H-SiC. L’imagerie par TEM haute résolution des premières couches de 3C-SiC élaboré par VLS révèle effectivement un désordre important (figure V.31). Nous notons la présence de fautes d’empilement et de transitions polytypiques nombreuses (3C→6H et 6H→3C). Plusieurs macles sont aussi détectées (non visibles sur cette image).

7. La croissance lors de l’étape VLS est faite dans un bain Ge-Si

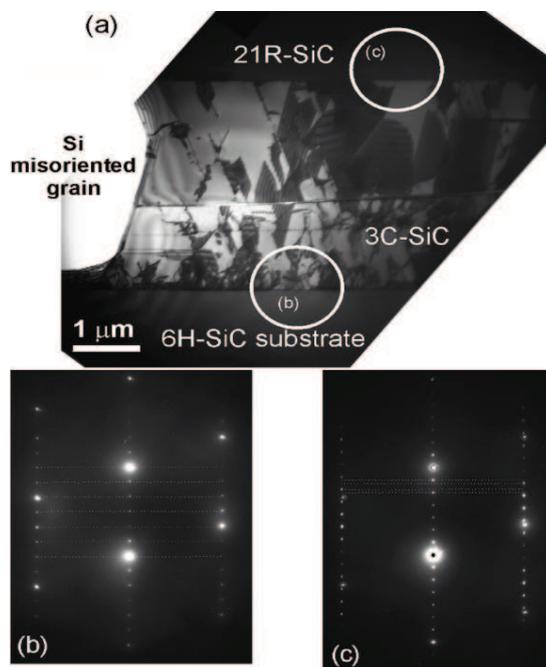


Figure V.29 – a) Micrographie TEM des premiers instants de croissance sur germe VLS. b) et c) Clichés de diffraction des zones cerclées de l'image a). b) interface entre le substrat 6H-SiC et la couche VLS. c) interface entre la couche VLS et la couche TSSG.

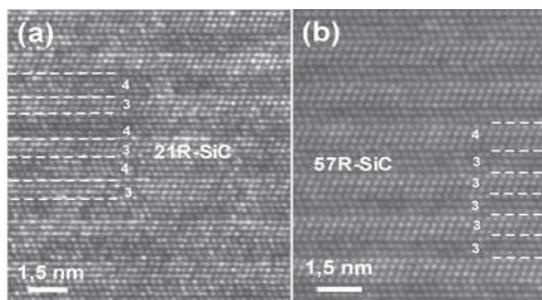


Figure V.30 – Imagerie TEM haute résolution confirmant la stabilisation du 21R-SiC (a) suivi de l'apparition du polytype 57R-SiC (b). Les notations sur les micrographies correspondent aux nombre de bicouches observées.

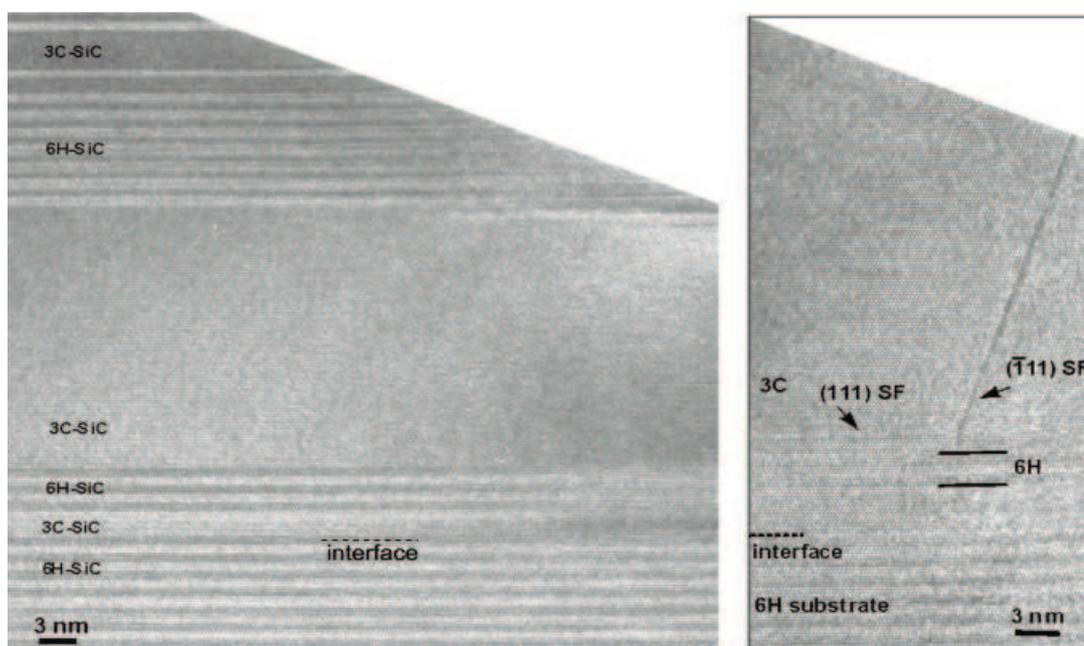


Figure V.31 – Imagerie TEM haute résolution des premiers instants de croissance dans la couche VLS. Présence de nombreuses fautes d’empilement (notées SF) dans le plan (111) et le plan $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. La transition de polytype est clairement visible.

Les observations TEM sont analogues pour les croissances sur 6H-SiC (0001). Plusieurs fautes d’empilement sont visibles dans le plan basal. L’étude par observation TEM de plusieurs échantillons de 6H-SiC élaborés en configuration podium dans des conditions différentes conduit aux remarques suivantes :

- La transition 6H-15R apparaît préférentiellement sur la polarité silicium. Sur la polarité carbone, la densité de dislocations et de fautes d’empilement diminue avec l’épaisseur.
- L’ajout d’aluminium augmente la densité de dislocations et de fautes d’empilement (figures V.32 a et b). Dans le cas de la croissance sur polarité silicium, plusieurs polytypes apparaissent (4H, 15R, 27R, 69R, 109R et d’autres indéterminés). Les couches contiennent des inclusions d’aluminium.
- La rotation du creuset provoque l’apparition du polytype 15R pour les deux polarités. Sur la polarité silicium, la densité de fautes d’empilement est très importante dès les premiers stades de la croissance (figures V.32 a et c).

Il apparaît alors de manière évidente que la transition de polytype est lié à l’apparition de contraintes en cours de croissance. Ces contraintes peuvent être liées

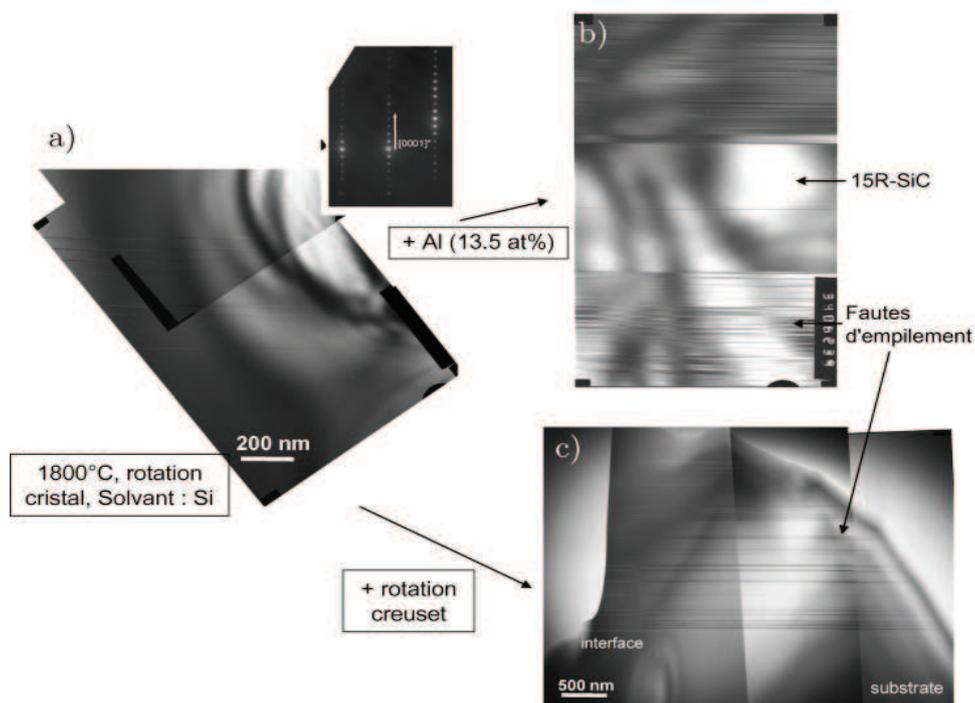


Figure V.32 – Micrographie TEM sur les croissances de 6H-SiC en creuset podium à 1800°C. Effet des conditions opératoires sur la densité de fautes d’empilement.

aux inclusions de solvant, aux mouvements de convection dans le liquide ainsi qu’à des gradients thermiques élevés. L’ensemble des observations TEM sur 6H-SiC et 3C-SiC corréle les résultats tirés des observations macroscopiques du chapitre 4.

Notons que dans le cas de la croissance du polytype hexagonal, la transition de polytype peut aussi avoir une origine liée à la rencontre entre la croissance par spirale et la croissance par germination d’îlots (figure V.33). Dans ce cas, suivant leur intersection, un polytype de périodicité supérieur peut apparaître. Cette hypothèse permet d’expliquer la formation des polytypes à longue chaîne à partir des polytypes élémentaires (3C, 4H, 6H et 15R). Plusieurs zones macroscopiques de type 15R et 21R ont ainsi été identifiées par spectroscopie Raman à la surface du cristal.

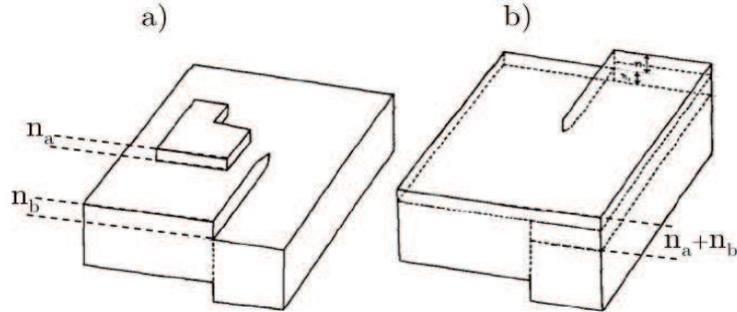


Figure V.33 – a) Formation d'un îlot de n_a couches sur une surface hélicoïdale (croissance par spirale). b) intersection entre l'îlot de n_a couches et la spirale de hauteur n_b . Après un tour, le polytype a une hauteur de $n_a + n_b$ couches, d'après [207].

5.3 Défauts créés au refroidissement

Avec l'utilisation de Si pur, la dilatation du silicium lors du changement d'état L→S induit des contraintes de compression sur les cristaux de SiC. Ces contraintes génèrent une déformation plastique qui peut conduire à l'apparition et au déplacement des dislocations. Dans l'hypothèse d'une déformation purement élastique, la déformation associée serait au maximum $\varepsilon \cong \frac{1}{3} \times \left(\frac{\Delta V}{V}\right) \cong 3\%$. La contrainte élastique étant proportionnelle à la déformation à travers le module d'Young ($G_{Si}=150$ GPa), on trouve une contrainte de l'ordre de 1 GPa, largement supérieure à la limite de déformation plastique du carbure de silicium ($\sigma_{CRSS} = 250$ MPa pour 4H-SiC à 600°C [208]). De plus, à 1410°C, le SiC est dans la zone plastique, sa température de transition ductile-fragile du SiC étant située autour de 1100°C [209]. Les contraintes seront donc principalement relaxées par déformation plastique du silicium et du carbure de silicium avec la création et la mise en mouvement des dislocations.

Par ailleurs, lors du refroidissement qui suit la solidification du silicium, la différence des coefficients d'expansion thermique entre Si et SiC constitue une deuxième cause pour le développement des contraintes. Une estimation de la déformation associée à un refroidissement de 1410°C à l'ambiante est donnée par l'expression :

$$\varepsilon \cong \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{SiC} - \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{Si} \quad (V.2)$$

Avec $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{SiC}$ et $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{Si}$ les expansions linéaires de Si et SiC entre T=1410°C et l'ambiante. D'après [210], $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{SiC}=0,7\%$ et $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{Si}=0,55\%$. La déformation évaluée est d'un ordre de grandeur inférieure à celle évaluée pour le premier mécanisme (changement d'état).

Par ailleurs, il convient de préciser que l'ajout de titane conduit à un changement de signe du coefficient d'expansion volumique. Dans ce cas, le solide se contracte lors du changement d'état. La contrainte appliquée aux cristaux est donc de sens différente. Nous devrions donc observer un décalage vers la gauche (respectivement vers la droite) de la position du mode TO pour une contrainte en tension (respectivement en compression) [211, 212]. Expérimentalement, le décalage par rapport à la position centrale est trop faible pour donner une valeur de contrainte significative, nous sommes dans la barre d'erreur de l'équation donnée par Olego et al. ($\Delta\omega_{TO} < 0,3 \text{ cm}^{-1}$)⁸ [212]. De plus, après découpe des creusets, une retassure du liquide est observée. Cet effet peut compenser, au moins partiellement, la contrainte appliquée sur les cristaux.

Enfin, nous pouvons nous interroger sur l'effet de la vitesse de refroidissement concernant la génération de défauts. Eid a montré en croissance SZM que la vitesse de refroidissement du silicium liquide influençait la qualité finale des cristaux de 3C-SiC [43]. Une vitesse de refroidissement de 30°C/h engendre un dédoublement de 1,27 cm⁻¹. Il est de 4,1 cm⁻¹ pour une vitesse de refroidissement de 180°C/h. Dans notre cas, malgré des vitesses de refroidissement bien supérieures, de l'ordre de 1500°C/h, aucun dédoublement du pic TO n'est détecté dans les cristaux (spontanés et sur germe) élaborés dans le silicium. Nous attribuons cette différence à la forte densité d'inclusions présentes dans les échantillons SZM. La microscopie de biréfringence révèle en effet des zones fortement perturbées au voisinage des inclusions (figure V.34). Dans notre cas, l'utilisation du creuset podium réduit la présence d'inclusions ce qui se traduit par une sensibilité moindre aux conditions de refroidissement. Les différentes techniques de caractérisation montrent que la contrainte liée au refroidissement n'est pas suffisante pour être détectée par spectroscopie Raman (par le décalage et/ou le dédoublement du mode TO) ou par biréfringence. En revanche, elle est suffisante pour la génération de dislocations (section 3.2 de ce chapitre).

5.4 Influence du dopage

Les forts dopages n et p impliquent l'apparition de défauts liés à la modification du paramètre de maille. Le désaccord de maille $\Delta a/a$ varie linéairement avec la concentration en dopant dans le matériau. Un dopage Al de concentration $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ donne $\Delta a/a = 7 \times 10^{-4}$. Une augmentation de la concentration en aluminium conduira à l'augmentation de la densité de dislocations et fautes d'empilement, ce que nous avons observé en TEM (figure V.32). Dans le cas des forts dopages n, l'évolution du dédoublement du pic TO est clairement une preuve

8. Décalage en fréquence du mode TO par rapport à sa position référence de 796 cm⁻¹

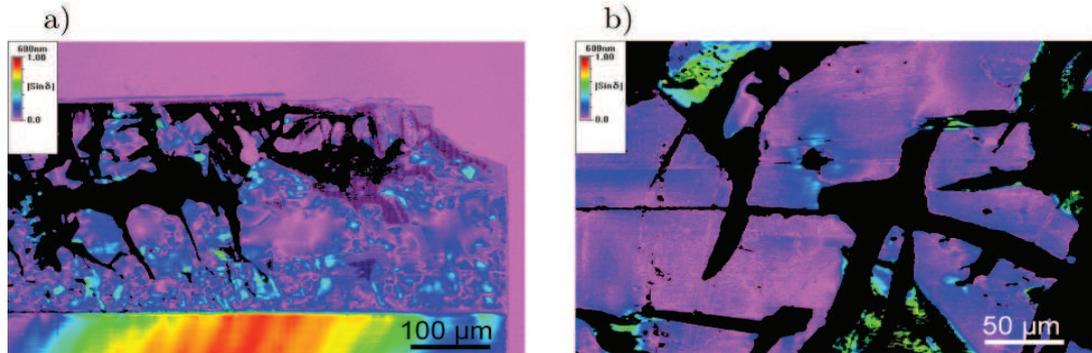


Figure V.34 – Observation au microscope de biréfringence de la composante $\sin\delta$ d'un cristal de 3C-SiC élaboré par SZM sur 4H-SiC (0001)[43]. a) Vue en coupe, la partie inférieure correspond au germe. b) Agrandissement sur plusieurs inclusions (zones noires), la contrainte autour des inclusions est visible.

de l'ajout de désordre dans la structure (figure V.22).

6 Discussion sur la stabilité du 3C-SiC

L'apport de la microscopie électronique à transmission et de la microscopie de biréfringence confirme les observations du chapitre 4. Il semblerait que la présence de fautes d'empilement soit liée à la présence de contraintes dans les plans de glissement $\{111\}$ ou dans les plans de glissement dévié $\{110\}$. Ces contraintes peuvent soit provenir des inclusions de solvant soit d'un état de contrainte déjà présent dans le germe. L'ajout de composés métalliques ou l'apparition de turbulence dans le liquide favorise la génération d'inclusions de solvant.

Par ailleurs, comparativement avec les cristaux de 3C-SiC issus du procédé CF-PVT ou de la société HAST, la densité de fautes d'empilement est considérablement réduite. Cette très forte diminution peut être une cause de l'absence constatée de MTL. La très faible largeur à mi-hauteur du pic TO confirme d'ailleurs la haute qualité structurale du matériau élaboré dans ce travail. En revanche, nous observons une densité de dislocation élevée. Ce résultat est étonnant dans la mesure où la dissociation des dislocations est favorisée dans le 3C-SiC ($E_{SF} < 0$). Il est fort probable que les dislocations sont créées en grande partie lors du refroidissement. Nous pensons ainsi qu'à plus basse température, les dislocations partielles ne seraient pas assez mobiles pour se dissocier.

Conclusion

La croissance en solution apparaît comme une méthode prometteuse pour l'élaboration de 3C-SiC. La faible densité de défauts typique de l'approche phase liquide est confirmée par le couplage des différentes méthodes de caractérisation. Les dislocations semblent liées à un refroidissement non contrôlé et leur densité varie suivant le cristal observé. L'apparition des fautes d'empilement peut être reliée aux conditions de croissance. L'ajout d'aluminium, la présence de turbulence dans le liquide et l'augmentation de la température de croissance sont autant de causes qui favorise leur apparition. Ensuite, la réduction de la transition polytypique est possible grâce à une connaissance et un contrôle du procédé ainsi que par le choix du substrat (orientation, polarité). Enfin, la possibilité d'atteindre des dopages très élevés est un avantage majeur de l'approche en phase liquide.

Conclusion générale

L'objet de ce travail est d'évaluer l'intérêt de la croissance en solution comme technique d'élaboration de monocristaux massifs de carbure de silicium cubique. Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique.

La non-compatibilité du procédé de sublimation avec le 3C-SiC nécessite la mise au point et le développement de nouveaux procédés spécifiques. Le choix d'une méthode reposant sur la croissance en solution permet théoriquement l'élaboration de 3C-SiC de haute qualité structurale. Ceci, d'une part grâce à des températures de croissance inférieures et, d'autre part grâce à des conditions proches de l'équilibre thermodynamique, la génération de défauts est alors fortement réduite. Cependant, la croissance de 3C-SiC en phase liquide reste un sujet complexe :

- *Complexité du procédé.* L'utilisation d'un solvant métallique dans un creuset carbone à haute température présente plusieurs problèmes techniques qu'il s'agit de comprendre et maîtriser.
- *Complexité du 3C-SiC.* Bien que ce travail apporte quelques éléments de réponse, l'origine de la stabilité du 3C-SiC reste mal connue.

Pour envisager la croissance en phase liquide comme une solution viable, l'obtention d'un procédé de croissance stable et reproductible est une première étape essentielle. Parmi les nombreux problèmes rencontrés, il s'avère que la cristallisation spontanée est le point le plus délicat à résoudre. Par le couplage entre la modélisation du procédé et l'approche expérimentale nous avons proposé plusieurs solutions visant à diminuer son impact sur le front de croissance du cristal. Des croissances stables sur plus de 20 heures ont ainsi pu être obtenues. L'approche théorique du chapitre 3 montre aussi que plusieurs critères doivent être respectés pour contrôler la convection dans le liquide. Contrairement aux creusets cylindriques classiquement utilisés, le creuset podium proposé permet d'atteindre cet objectif. Dans cette géométrie, la rotation du cristal et le gradient thermique sont les seuls paramètres responsables de la mise en mouvement du liquide. Les zones turbulentes liées à la convection électromagnétique et Marangoni restent alors en

surface du liquide. Expérimentalement, l'utilisation d'un tel creuset améliore considérablement la stabilité du front de croissance. L'augmentation de la température permet d'augmenter la vitesse de croissance sans introduire de déstabilisation supplémentaire. A 1650°C, il est possible d'atteindre une vitesse de 45 $\mu\text{m/h}$ dans le silicium pur.

En vue d'atteindre des vitesses de croissance supérieures, compatibles avec la croissance de matériau massif, les alliages Si-Ti, Al-Si et Cr-Si ont été envisagés. Malgré une évaporation importante, le système Al-Si apparaît le plus prometteur pour l'élaboration de cristaux massifs en phase liquide. Nous avons ainsi démontré la croissance de cristaux spontanés de 3C-SiC avec de fortes vitesses de croissance comparables à celles obtenues en sublimation. La croissance sur germe dans ces alliages reste cependant délicate. Bien qu'ils permettent de multiplier la vitesse de croissance par 3, l'anisotropie de croissance constatée génère un facettage de la couche. En comparaison avec les cristaux élaborés dans Si pur, les caractérisations par révélation chimique et par microscopie électronique à transmission révèlent une augmentation de la densité de dislocations et de la densité de fautes d'empilement. La densité de fautes d'empilement reste néanmoins inférieure à celle des cristaux 3C-SiC du procédé CF-PVT ou de la société HAST de 1 à 2 ordres de grandeur.

La corrélation entre les croissances du chapitre 4 et l'étude structurale du chapitre 5 apporte quelques éléments de réponse sur la stabilité du 3C-SiC. La très faible densité de fautes d'empilement ainsi que l'absence de MTL⁹ sont les raisons qui limitent la transition $\beta \rightarrow \alpha$. L'apparition des fautes d'empilement peut être reliée aux conditions de croissance. L'ajout de métaux dans le bain, la présence de turbulence dans le liquide et l'augmentation de la température de croissance sont autant de causes qui favorisent leur apparition. Ainsi, la réduction de la transition polytypique est possible grâce à une connaissance et un contrôle du procédé ainsi que par le choix du substrat (orientation, polarité). La densité de dislocations reste en revanche élevée mais semble liée à l'étape de refroidissement, encore non optimisée.

Enfin, la spectroscopie Raman révèle des taux de dopage n et p forts. L'obtention de dopages de l'ordre de $10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$ constitue un avantage non négligeable en comparaison avec les techniques usuelles de dopage.

9. MTL pour microtwin lamellae. Regroupement de fautes d'empilement et de plans de maclage, augmentant localement l'hexagonalité de la structure.

Perspectives

Le travail exploratoire de cette thèse a permis de proposer un procédé adapté à la synthèse de monocristaux massifs de 3C-SiC. Nous avons avancé plusieurs pistes pour atteindre des vitesses de croissance élevées tout en gardant un front de croissance stable. Cependant, la richesse de ce sujet laisse encore de nombreuses voies d'exploration qu'il n'a pas été possible d'aborder.

Développement du procédé

Le contrôle total de la cristallisation parasite reste le point le plus délicat à résoudre. Actuellement, la réduction de la cristallisation spontanée n'est possible que sur 24 heures. Au delà, la germination de cristaux dans le volume modifie le flux convectif et cause des problèmes d'instabilités. Cet effet est lié à la présence d'un gradient thermique dans le creuset. Nous pensons que la configuration idéale serait un creuset isotherme avec la création d'un gradient thermique proche du germe. Ainsi, la cristallisation spontanée serait quasiment inexistante et le flux de carbone serait principalement dirigé vers le cristal. Ensuite, la connaissance des facteurs importants permettrait l'optimisation de la vitesse de croissance en maintenant un front de croissance stable. Pour cela, il nous semble intéressant de poursuivre l'étude du solvant sur la cristallisation du SiC. D'une part, en approfondissant le rôle des solvants proposés dans ce travail, l'effet du titane pour des teneurs comprises entre 0 et 27 at% n'a par exemple, pas pu être étudié. D'autre part, en envisageant d'autres solvants de type Sn-Si [67] ou Co-Si [73]. La grande solubilité du carbone dans Sn pur (1 at% à 1450°C) ou l'absence de carbures de cobalt rendent ces deux systèmes intéressants pour la croissance de SiC en solution.

Développement du matériau 3C-SiC massif

La croissance en phase liquide permet d'atteindre des densités de fautes d'empilement très faibles. La densité de dislocations reste cependant élevée et sa réduction passe par la gestion des contraintes en cours de croissance et au refroidissement. L'optimisation du dopage n et p est par ailleurs importante. L'étude du dopage abordée dans ce travail est loin d'être complète. Un ensemble de mesures supplémentaires sont nécessaires pour compléter les informations recueillies par spectroscopie Raman. Ces caractérisations additionnelles peuvent être des mesures électriques ou l'obtention des profils de concentration des impuretés et des dopants par SIMS ¹⁰.

L'ensemble des points précédemment cités nécessite le développement simultané de l'outil de modélisation. Le modèle présenté dans ce travail pourrait être complété par un modèle de transport de carbone avec la prise en compte des zones de dissolution et de cristallisation et par un modèle mécanique pour l'évaluation des contraintes thermoélastiques dans le cristal.

Finalement, les premiers essais sur le polytype 6H-SiC montre que la méthode TSSG présente aussi un réel intérêt pour l'élaboration de matériaux autres que le 3C-SiC. Les dopages p très élevés obtenus sont prometteurs. En effet, la demande de substrats hexagonaux fortement dopés est forte dans le domaine des composants de puissance (type thyristors 4H-SiC). L'extensions des outils présentés est par ailleurs possible pour l'élaboration d'autres matériaux dans des solvants métalliques. L'obtention de matériaux réfractaires (Ti_3SiC_2 , Al_4SiC_4 , TiC ...) sous forme monocristalline est tout à fait envisageable.

10. Secondary Ion Mass Spectrometry.

Annexe A

Propriétés des matériaux utilisés lors de la modélisation

Paramètre	Valeur	Unité
<i>Silicium liquide</i>		
Densité, ρ	2550	$kg \cdot m^{-3}$
Viscosité dynamique, η	8×10^{-4}	$Pa \cdot s$
Conductivité électrique, σ_{Si}	$1,2 \times 10^6$	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
Conductivité thermique, k_{Si}	65	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Chaleur spécifique, C_p	$1,0 \times 10^3$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Coefficient d'expansion thermique, α	$1,4 \times 10^{-4}$	K^{-1}
Coefficient Marangoni, $\frac{d\gamma}{dK}$	$-2,5 \times 10^{-4}$	$N \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Emissivité, ε_{Si}	0,3	-
<i>Graphite</i>		
Conductivité électrique, σ_{gr}	$75,4 \times 10^3$	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
Conductivité thermique, k_{gr}	$150 \times \frac{300}{T}$	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Emissivité, ε_{gr}	0,9	-
<i>Feutre graphite</i>		
Conductivité électrique, σ_{feutre}	430	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
Conductivité thermique, k_{feutre}	0,336	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Emissivité, ε_{feutre}	0,8	-

Annexe B

Vitesse de croissance théorique-Surfusion constitutionnelle

Les calculs suivants sont basés sur les travaux de Eid [43] et de Bartlett [213].

Chaleur de cristallisation

Le flux de chaleur q_f associé à la cristallisation du SiC peut être calculé à l'aide de l'enthalpie de formation de SiC à partir du silicium liquide saturé en carbone :

$$q_f = V_c (-\Delta H_f) \quad (\text{B.1})$$

avec V_c , la vitesse de croissance (mol/s) et ΔH_f , l'enthalpie de formation de SiC ($\Delta H_f=246 \times 10^3$ J/mol à 1580°C [214]). Dans le cas diffusif pur, le flux de chaleur transféré dans le silicium liquide, q_L est donné par :

$$q_L = \frac{k_{Si} (T_\infty - T_0)}{\Delta y} \quad (\text{B.2})$$

avec $T_\infty - T_0$, la différence de température entre la zone de dissolution et la zone de cristallisation distantes de Δy (m). Le rapport $\frac{q_f}{q_L}$ représente alors le rapport entre le flux de chaleur issu de la cristallisation et le flux de chaleur évacué dans la solution. Dans nos conditions de croissance, ce rapport est très faible, $\frac{q_f}{q_L} \sim 10^{-8}$.

Ainsi, la chaleur de cristallisation n'affecte pas la distribution de température dans le liquide, ce qui nous permet de négliger ces effets dans la simulation (voir la partie 2.2 page 67).

Vitesse de croissance

Le flux de carbone J_C ($mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) arrivant à la surface du cristal est donné par la relation :

$$J_C = -C_0 D_C \frac{dX_C}{dy} \quad (B.3)$$

avec $\frac{dX_C}{dy}$ la variation de concentration sur la distance dy , D_C le coefficient de diffusion du carbone dans le silicium liquide ($cm^2 \cdot s^{-1}$) et C_0 le nombre de moles de silicium par unité de volume ($C_0 = \frac{\rho_{Si}}{M_{Si}}$).

La vitesse de croissance du cristal est alors reliée au flux de carbone arrivant à l'interface de croissance :

$$V_c = -J_C \frac{M_{SiC}}{\rho_{SiC}} \quad (B.4)$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs utilisées pour le calcul pour la configuration « faible gradient ». Les calculs sont faits pour deux valeurs du coefficient de diffusion du carbone dans le silicium liquide¹. La première valeur est issue de la référence [215]. Les auteurs donnent l'expression (D_c en $cm^2 \cdot s^{-1}$) :

$$D_c = 0,755 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-38,3 \times 10^3}{RT}\right) \quad (B.5)$$

avec T la température en Kelvin. A $1650^\circ C$, le calcul donne $D_c = 7 \times 10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$. Pour la deuxième valeur de D_c dans le tableau, nous assimilons le coefficient de diffusion du carbone dans le silicium liquide à celui d'autodiffusion du silicium. Ce dernier est donné d'après le modèle de Stokes-Einstein :

$$D_c = \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right) \left(\frac{N\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (B.6)$$

avec μ la viscosité dynamique, N le nombre d'Avogadro, ρ et M les valeurs pour le silicium (voir tableau). Le calcul donne $D_c = 17 \times 10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$. Pour les applications numériques, cette valeur sera celle donnée entre parenthèses.

1. La mesure de ce coefficient est délicate et très peu renseignée dans la littérature.

	Valeur	Unité
Densité	$\rho_{Si} = 2,5$; $\rho_{SiC} = 3,3$	$g \cdot cm^{-3}$
Masse molaire M	$M_{Si} = 28$; $M_{SiC} = 40$	$g \cdot mol^{-3}$
Coefficient de diffusion	7×10^{-5} - 17×10^{-5}	$cm^2 \cdot s^{-1}$
Gradient thermique	$\frac{\Delta T}{\Delta y} = 13$	$^{\circ}C \cdot cm^{-1}$
$T_{crystallisation}$	$T_c = 1650$	$^{\circ}C$
$T_{dissolution}$	$T_d = 1675$	$^{\circ}C$
$X_{crystallisation}$	$X_c = 1,55 \times 10^{-3}$	-
$X_{dissolution}$	$X_c = 1,83 \times 10^{-3}$	-

Cas diffusif pur

L'expression B.3 devient

$$J_C = -C_0 D_C \frac{X_d - X_c}{\Delta y} \quad (B.7)$$

avec X_d et X_c respectivement les fractions atomiques du carbone dissous à l'interface de dissolution et à l'interface de croissance², Δy la distance entre les deux interfaces. Nous trouvons $J_C = 5,6 \times 10^{-10}$ ($1,38 \times 10^{-9}$) $mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$. Ces valeurs correspondent à des vitesses de croissance $V_c = 0,26$ ($0,6$) $\mu m/h$. Expérimentalement la vitesse est de $10 \mu m/h$. Cet écart est le signe que la convection joue un rôle dans la vitesse de croissance.

Cas convecto-diffusif

Dans le cas convecto-diffusif, la variation de concentration n'a lieu que dans une fine couche de liquide voisine de l'interface de croissance (voir figure II.17 page 56). Cette couche est appelée couche limite de diffusion, noté δ_c . Dans le reste du liquide, les mouvements de convection sont suffisants pour homogénéiser le liquide à une concentration moyenne en carbone, X_m . En première approximation, nous ferons l'hypothèse que X_m est la moyenne des concentrations aux interfaces de croissance et de dissolution. L'expression B.3 devient alors :

$$J_C = -C_0 D_C \frac{X_m - X_c}{\delta_c} \quad (B.8)$$

2. L'indice C utilisé pour définir le carbone dans l'équation B.3 est retiré ici pour alléger la notation.

Soit, à partir de l'équation B.4 et en remplaçant $X_m = \frac{X_c + X_d}{2}$ dans l'équation B.8 :

$$\delta_c = C_0 D_C \frac{X_d - X_c}{2V_c} \frac{M_{SiC}}{\rho_{SiC}} \quad (\text{B.9})$$

A partir des valeurs du tableau précédent et pour une vitesse de $10 \mu\text{m}/h$, nous trouvons une épaisseur de couche limite de diffusion, $\delta_c = 370$ (900) μm . Comparons cette valeur à celle prévue dans le cas idéal d'une convection forcée. Pour cela nous assimilons la rotation du cristal à la rotation d'un disque infini. D'après [216], la solution analytique approchée est :

$$\delta_c = 1,6 \times D^{\frac{1}{3}} \times \nu^{\frac{1}{6}} \times \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{B.10})$$

avec $\nu = 3,3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, la viscosité cinématique et ω , la rotation du disque (du cristal) en rad/s . Pour une vitesse de 20 tours/minutes, $\delta_c = 265$ (360) μm , ce qui correspond à l'ordre de grandeur trouvé à partir de l'équation B.9.

Surfusion constitutionnelle

Estimation de la surfusion constitutionnelle

Du fait de la convection, il est possible d'avoir une zone présentant une surfusion constitutionnelle à l'avant du front de croissance. Sa présence peut être évaluée à partir de la comparaison des pentes de la figure II.18 de la page 57. La pente de la courbe du liquidus ($T_L(X_C)$) peut être évaluée à partir de l'équation II.3 :

$$\frac{dT_L}{dX_C} = \frac{1}{10623 \ln 10} \frac{T^2}{X_C} \quad (\text{B.11})$$

A 1650°C , $X_C = 1,55 \times 10^{-3}$ d'où $\frac{dT_L}{dX_C} = 9,7 \times 10^4$. La deuxième courbe est la courbe représentative des conditions réelles imposées par le procédé ($T_R(X_C)$). La pente peut être évaluée de la façon suivante :

$$\frac{dT_R}{dX_C} = \frac{dT_R}{dy} \cdot \frac{dy}{dX_C} \approx G \cdot \frac{\delta_c}{\Delta X_C} \quad (\text{B.12})$$

Avec G le gradient thermique dans le liquide ($13^\circ\text{C}/\text{cm}$), et ΔX_C la variation de concentration dans l'épaisseur de couche limite de diffusion δ_c . A partir des données de l'équation B.9, $\Delta X_C = 1,4 \times 10^{-4}$ et $\delta_c = 370 \mu\text{m}$, on trouve $\frac{dT_R}{dX_C} = 3500$. Le rapport des deux pentes est de 27 ce qui signifie qu'il existe une surfusion constitutionnelle importante devant le front de croissance.

Réduction de la surfusion constitutionnelle

Nous venons de voir qu'une façon d'évaluer la surfusion constitutionnelle était d'évaluer le rapport :

$$R = \frac{\frac{dT_L}{dX_C}}{\frac{dT_R}{dX_C}} = \frac{dT_L}{dX_C} \frac{X_m - X_c}{G \cdot \delta_c} \quad (\text{B.13})$$

En supposant un gradient thermique G constant dans le liquide :

$$T_d = T_c + G \cdot h \quad (\text{B.14})$$

avec h la hauteur de liquide séparant l'interface de cristallisation de l'interface de dissolution. En supposant la pente de la courbe du liquidus constante sur la longueur h , il vient :

$$X_d = X_c + G \cdot h \cdot \frac{dX_C}{dT_L} \quad (\text{B.15})$$

Ainsi, à partir de la définition de X_m , on a simplement :

$$X_m - X_c = \frac{G \cdot h}{2} \frac{dX_C}{dT_L} \quad (\text{B.16})$$

L'équation B.13 s'écrit alors $R = \frac{h}{2\delta_c}$. Ainsi, pour diminuer R (diminuer la surfusion constitutionnelle), il faut soit diminuer h , c'est à dire diminuer la zone de liquide, soit augmenter δ_c , c'est à dire éviter toute convection turbulente susceptible « d'arracher » la couche limite à l'interface de croissance. Ces calculs rejoignent les résultats de la modélisation et les observations expérimentales. La surfusion constitutionnelle sera évitée pour tout h tel que $h < 2\delta_c$. On tend alors à se rapprocher du cas purement diffusif.

Bibliographie

- [1] J. Berzelius, *Ann. Phys.* **77**, 169 (1824).
- [2] E. G. Acheson, US492767 (1893).
- [3] H. Moissan, *C.R. Acad. Sci. Paris* **140**, 405 (1905).
- [4] H. J. Round, *Electrical World* **19**, 309 (1907).
- [5] A. Lely, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **32**, 229 (1955).
- [6] R. N. Hall, *J. Appl. Phys.* **29**, 914 (1958).
- [7] Y. Tairov and V. Tsvetkov, *J. Cryst. Growth* **43**, 209 (1978).
- [8] C. H. Carter, L. Tang, and R. F. Davis, presented at the Fourth National Review Meeting on the Growth and Characterization of SiC, Raleigh, NC (1987).
- [9] www.cree.com.
- [10] www.siced.com.
- [11] L. Ramsdell, *Am. Mineral.* **32**, 64 (1947).
- [12] G. Pensl and W. Choyke, *Physica B* **185**, 264 (1993).
- [13] W. Knippenberg, *Philips Res. Reports* **18**, 161 (1963).
- [14] Y. Tairov and V. Tsetkov, *Progress in Crystal Growth and Characterization* **7**, 111 (1983).
- [15] A. Kieffer, P. Ettmayer, E. Gugel, and A. Schmidt, *Mat. Res. Bul* **4**, 153 (1969).
- [16] T. Kimoto and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* **76**, 7322 (1994).
- [17] R. C. A. Harris, *J. Am. Ceram. Soc.* **58(1-2)**, 7 (1975).
- [18] J. A. Costello and R. E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 674 (1986).
- [19] M. Syvajarvi, R. Yakimova, and E. Janzen, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 1565 (1999).
- [20] R. Brander and R. Sutton, *British Journal of Applied Physics. Journal of Physics D* **2**, 309 (1969).

- [21] Y. Mokuno, A. Chayahara, and H. Yamada, *Diamond Relat. Mater.* **17**, 415 (2008).
- [22] J. Achard et al., *J. Phys. D : Appl. Phys.* **40**, 6175 (2007).
- [23] A. A. Burk, *Solid-State Electron.* **43**, 1459 (1999).
- [24] M. Shur, *SiC materials and devices*, Academic Press. San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto : Willardon and Weber , 161 (1998).
- [25] J. Camassel, S. Contreras, and J. Robert, *C.R. Acad. Sci. Paris serie IV*, 5 (2000).
- [26] D. Young, J. Du, C. Zorman, and W. Ko, *IEEE Sensors Journal* **4**, 464 (2004).
- [27] A. Schoner et al., *Mater. Sci. Forum* **483**, 485 (2005).
- [28] A. Schoner, M. Krieger, G. Pensl, M. Abe, and H. Nagasawa, *Chem. Vap. Deposition* **12**, 523 (2006).
- [29] A. Schoner, M. Krieger, G. Pensl, M. Abe, and H. Nagasawa, *Chem. Vap. Deposition* **12**, 523 (2006).
- [30] P. Neudeck, D. Spry, and A. Trunek, *Mater. Sci. Forum* **527-529**, 1335 (2006).
- [31] I. Garcon, *Contribution à l'étude de la croissance de monocristaux de carbure de silicium par la méthode de Lely modifiée*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995.
- [32] K. Chourou, *Contribution à l'étude de la cristallogénèse du carbure de silicium SiC par sublimation*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1998.
- [33] C. Moulin, *Elaboration de monocristaux de carbure de silicium pour l'électronique de puissance. Réduction de la densité de défauts.*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2001.
- [34] G. Ferro, *Mécanisme de croissance cristalline par épitaxie en phase vapeur du carbure de silicium cubique sur substrat de silicium orienté (100)*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 1997.
- [35] D. Chaussende, *Techniques alternatives de cristallogénèse du carbure de silicium*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2000.
- [36] T. Chassagne, *Croissance et maîtrise de la contrainte dans le SiC cubique sur substrat silicium ou silicium sur oxyde (SOI)*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2001.
- [37] C. Sartel, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2003.

- [38] J. Mézière, *Modélisation et simulation numérique d'un réacteur CVD pour le dépôt de couches minces de SiC*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2003.
- [39] L. Charpentier, *Développement d'un procédé de croissance de carbure de silicium massif*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2003.
- [40] L. Latu-Romain, *Croissance de monocristaux massifs de carbure de silicium cubique*, Thèse de doctorat, Grenoble INP, 2006.
- [41] C. Jacquier, *Nouvelles approches de la croissance épitaxiale de SiC : Transport chimique en phase vapeur (CVT) et techniques à partir d'une phase liquide Al-Si*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2003.
- [42] M. Soueidan, *Hétéroépitaxie du SiC cubique sur substrats SiC hexagonaux*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2006.
- [43] J. Eid, *Croissance en solution et caractérisation de monocristaux de carbure de silicium cubique*, Thèse de doctorat, Grenoble INP, 2007.
- [44] O. Kim-Hak, *Etude de la nucléation du SiC-3C sur substrats hexagonaux à partir d'une phase liquide*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2009.
- [45] H. Nowotny, *Monatsh. Chem* **85**, 558 (1954).
- [46] S. Nishizawa et al., *Mater. Sci. Forum* **457-460**, 29 (2004).
- [47] S. Nishizawa, T. Kato, and K. Arai, *J. Cryst. Growth* **303**, 342 (2007).
- [48] D. Nakamura et al., *Nature* **430**, 1009 (2004).
- [49] S. Nishizawa and M. Pons, *J. Cryst. Growth* **303**, 334 (2007).
- [50] D. Chaussende et al., *Cryst. Growth Des.* **5**, 1539 (2005), 1528-7483.
- [51] P. Wellmann et al., *J. Cryst. Growth* **275**, 555 (2005).
- [52] R. Muller, U. Kunecke, D. Queren, S. Sakwe, and P. Wellmann, *Chem. Vap. Deposition* **12**, 557 (2006).
- [53] D. Chaussende, M. Pons, and P. Wellmann, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **20**, 6150 (2007).
- [54] H. Pedersen et al., *J. Cryst. Growth* **307**, 334 (2007).
- [55] F. La Via et al., *Chem. Vap. Deposition* **12**, 509 (2006).
- [56] O. Kordina et al., *Appl. Phys. Lett.* **11**, 1456 (1996).
- [57] P. Antipin and L. Ivanson, *Doklady Akad. Nauk. S.S.R.* **70**, 283 (1950).
- [58] H. Baumann, *J. Electrochem. Soc.* **99**, 109 (1952).
- [59] F. A. Halden, *Proceedings of the Conference on Silicon Carbide*, Boston , 115 (1960).

- [60] R. C. Ellis, Proceedings of the Conference on Silicon Carbide, Boston , 124 (1960).
- [61] V. Ivantsov and V. Dmitriev, Mater. Sci. Forum **264-268**, 73 (1998).
- [62] B. M. Epelbaum, D. Hofmann, M. Muller, and A. Winnacker, Mater. Sci. Forum **338-342**, 107 (2000).
- [63] K. Kamei et al., J. Cryst. Growth **311**, 855 (2009).
- [64] L. B. Griffiths and A. I. Mlavsky, J. Electrochem. Soc. **111**, 805 (1964).
- [65] K. Gillessen and W. Von Munch, J. Cryst. Growth **19**, 263 (1973).
- [66] J. Wollweber, T. Duffar, J.-L. Santailier, and V. Chevrier, US6663711B1 (2003).
- [67] V. Dmitriev, Physica B : Condensed Matter **185**, 440 (1993).
- [68] V. Dmitriev and A. Cherenkov, J. Cryst. Growth **128**, 343 (1993).
- [69] R. T. Yakimova and I. Y. Yanchev, J. Cryst. Growth **51**, 223 (1981).
- [70] M. Syvajarvi, R. Yakimova, L. Ivanov, and E. Janzen, Mater. Sci. Eng., B **46**, 329 (1997).
- [71] M. Syvajarvi et al., J. Cryst. Growth **197**, 147 (1999).
- [72] M. Soueidan et al., Acta Mater. **55**, 6873 (2007).
- [73] N. Boutarek, M. Bonda, D. Chaussende, and R. Madar, Cryst. Res. Technol. **43**, 374 (2008).
- [74] W. A. Tiller, J. Cryst. Growth **2**, 69 (1968).
- [75] B. Epelbaum and D. Hofmann, J. Cryst. Growth **225**, 1 (2001).
- [76] W. E. Nelson, F. A. Halden, and A. Rosengreen, J. Appl. Phys. **37**, 333 (1966).
- [77] R. W. Bartlett and G. W. Martin, J. Appl. Phys. **39**, 2324 (1968).
- [78] S. Yamada, T. Kawal, and M. Kumagawa, J. Cryst. Growth **19**, 74 (1973).
- [79] L. Lundberg, US4349407 (1982).
- [80] T. Ujihara et al., J. Cryst. Growth **310**, 1438 (2008).
- [81] D. H. Hofmann and M. H. Muller, Mater. Sci. Eng., B **61-62**, 29 (1999).
- [82] J. Eid et al., Superlattices Microstruct. **40**, 201 (2006).
- [83] H. N. Jayathirtha, M. G. Spencer, C. Taylor, and W. Greg, J. Cryst. Growth **174**, 662 (1997).
- [84] K. Semmelroth et al., J. Cryst. Growth **308**, 241 (2007).
- [85] K. Furukawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L645 (1993).
- [86] W. Yoo, S. Nishino, and H. Matsunami, Springer Proceedings Physics **43**, 35 (1989).

- [87] R. Pusche et al., Mater. Sci. Forum **457-460**, 617 (2004).
- [88] T. Yoshikawa, S. Nishino, and J. Saraie, Inst. Phys. Conf. Ser. **142**, 57 (1995).
- [89] S. Nishino, J. Powell, and H. Will, Appl. Phys. Lett. **45**, 460 (1983).
- [90] H. Nagasawa, K. Yagi, and T. Kawahara, J. Cryst. Growth **237-239**, 1244 (2002).
- [91] H. Nagasawa, K. Yagi, T. Kawahara, and N. Hatta, Chem. Vap. Deposition **12**, 502 (2006).
- [92] D. Chaussende et al., J. Cryst. Growth **310**, 976 (2008).
- [93] H. Kong, B. Jiang, J. Glass, G. Rozgonyi, and K. More, J. Appl. Phys. **63**, 2645 (1988).
- [94] L. Latu-Romain et al., Mater. Sci. Forum **527-529**, 99 (2006).
- [95] D. Elwell and H. Scheel, *Growth from high temperature solution*, Academic Press London, 1975.
- [96] P. Gornert and R. Hergt, Phys. stat. sol. (a) **20**, 577 (1973).
- [97] H. Scheel, Z. Krist **133**, 264 (1971).
- [98] R. Linares, Trans. Met. Soc. AIME **242**, 441 (1968).
- [99] F. Durand and J. Duby, J. Phase Equilib. Diffus. **20**, 61 (1999).
- [100] W. Knippenberg and G. Verspui, Philips Res. Reports **21**, 113 (1966).
- [101] P. Pellegrini and J. Feldman, J. Cryst. Growth **27**, 320 (1974).
- [102] O. Yamamoto, T. Sasamoto, and M. Inagaki, Carbon **33**, 359 (1995).
- [103] A. Favre, H. Fuzellier, and J. Suptil, Ceram. Int. **29**, 235 (2003).
- [104] S. Davis, D. Anthrop, and A. Searcy, J. Chem. Phys. **34**, 659 (1961).
- [105] A. Nesmeyanov, *Vapor Pressure of the Chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1963.
- [106] M. Chesswas, B. Cockayne, D. Hurle, E. Jakeman, and J. Mullin, J. Cryst. Growth **11**, 225 (1971).
- [107] D. Hurle, J. Cryst. Growth **65**, 124 (1983).
- [108] P. Peshev, V. Nikolov, and K. Iliev, J. Cryst. Growth **65**, 173 (1983).
- [109] G. Muller, *Convection and inhomogenities in crystal growth from the melt. In : Crystals*, volume 12, 1988.
- [110] D. W. Crunkleton and T. J. Anderson, Int. J. Heat Mass Transfer **33**, 24 (2006).
- [111] V. Nikolov, K. Iliev, and P. Peshev, Mat. Res. Bull. **18**, 889 (1983).
- [112] V. Nikolov, K. Iliev, and P. Peshev, Mat. Res. Bull. **18**, 1575 (1983).

- [113] R. Touihri, H. Ben Hadid, and D. Henry, *Phys. Fluids* **11**, 2078 (1999).
- [114] J. Carruthers, *J. Crystal Growth* **32**, 13 (1976).
- [115] G. Muller, G. Neumann, and W. Weber, *J. Cryst. Growth* **70**, 78 (1984).
- [116] G. Neumann, *J. Fluid Mech.* **214**, 559 (1990).
- [117] R. Krishnamurti, *J. Fluid Mech* **60**, 285 (1973).
- [118] F. Rosenberger and G. Muller, *J. Cryst. Growth* **65**, 91 (1983).
- [119] R. Verzicco and R. Camussi, *Phys. Fluids* **9**, 1287 (1997).
- [120] M. Lappa, *C.R. Mec.* **335**, 261 (2007).
- [121] J. Baumgartl, W. Budweiser, G. Muller, and G. Neumann, *J. Cryst. Growth* **97**, 9 (1989).
- [122] G. Taylor, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A100**, 114 (1921).
- [123] J. Proudman, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A92**, 408 (1916).
- [124] J. Ristorcelli and J. Lumley, *J. Cryst. Growth* **116**, 447 (1992).
- [125] H. Scheel and E. Schulz-Dubois, *J. Cryst. Growth* **8**, 304 (1971).
- [126] J. Carruthers and K. Nassau, *J. Appl. Phys.* **39**, 5205 (1968).
- [127] H. Scheel, *J. Cryst. Growth* **211**, 1 (2000).
- [128] D. Schwabe, *Crystals*, volume 11, Springer, Berlin, 1988.
- [129] G. Muller and A. Ostrogorsky, *Handbook of Crystal Growth Vol.2b Growth Mechanism and Dynamics*, volume 2, North Holland, 1993.
- [130] R. Rupp, Thèse de doctorat, University of Erlangen-Nurnberg, 1990.
- [131] D. Vizman, J. Friedrich, and G. Mueller, *J. Cryst. Growth* **303**, 231 (2007).
- [132] Y. Li et al., *Int. J. Heat Mass Transfer* **48**, 1952 (2005).
- [133] D. Hurle, *Handbook of Crystal Growth Vol.2a Basic Techniques*, volume 2, North Holland, 1993.
- [134] T. Duffar and J. Garandet, US6554895B2 (2003).
- [135] J. Baumgartl, M. Gewald, R. Rupp, and G. G. Muller, *Proc. VIIth European Symp. on Materials and Fluid Sciences under Microgravity*, Oxford, UK **ESA SP 295**, 47 (1990).
- [136] Y. Fautrelle, F. Debray, and J. Etay, *Transfer Phenomena in MagnetoHydro-Dynamic and Electroconducting Flows*, Kluwer Academic Publisher, 1999.
- [137] W. Tiller, K. Jackson, J. Rutter, and B. Chalmers, *Acta Met.* **1**, 428 (1953).
- [138] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **35**, 444 (1964).
- [139] J. O'Connor, *The Art and Science of Growing Crystals*, John Wiley and Sons, Inc, 1966.

- [140] A. Bejan and A. Kraus, *Heat transfer handbook*, Wiley-Interscience, 2003.
- [141] A. V. Shishkin and A. S. Basin, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* **38**, 660 (2004).
- [142] C. Jacquier et al., *Mater. Sci. Forum* **483-485**, 125 (2005).
- [143] K. Frisk, *Calphad* **27**, 367 (2003).
- [144] H. J. Seifert, H. L. Lukas, and G. Petzow, *Z. Metallkd.* **87**, 2 (1996).
- [145] P. Rocabois, C. Chatillon, and C. Bernard, *High Temp. - High Pressures* **27-28**, 3 (1996).
- [146] P. Rocabois, C. Chatillon, C. Bernard, and F. Genet, *High Temp. - High Pressures* **27-28**, 25 (1996).
- [147] Y. Du and J. C. Schuster, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 197 (2000).
- [148] J. Viala, P. Fortier, and J. Bouix, *J. Mater. Sci.* **25**, 1842 (1990).
- [149] L. Oden and R. McCune, *Metall. Trans. A* **18A**, 2007 (1987).
- [150] C. Simensen, *Metall. Trans. A* **20A**, 191 (1989).
- [151] J. Viala, P. Fortier, and J. Bouix, *Ann. Chim. Fr.* **11**, 235 (1986).
- [152] J. Grobner, H. L. Lukas, and F. Aldinger, *Calphad* **20**, 247 (1996).
- [153] H. Tsuchida, I. Kamata, and M. Nagano, *J. Cryst. Growth* **310**, 757 (2008).
- [154] T. Okada, T. Kimoto, K. Yamai, H. Matsunami, and F. Inoko, *Mater. Sci. Eng. A* **361**, 67 (2003).
- [155] J. Bergman, H. Lendenmann, P. Nilsson, U. Lindefelt, and P. Skytt, *Mater. Sci. Forum* **353-356**, 299 (2001).
- [156] O. Dezellus, *Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2000.
- [157] Y. V. Naidich and G. M. Nevodnik, *Inorg. Mater.* **5**, 1759 (1969).
- [158] T. J. Whalen and A. T. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.* **58**, 396 (1975).
- [159] W. Weisweiler and V. Mahadevan, *High Temp. - High Pressures* **4**, 27 (1972).
- [160] V. L. Yupko and G. G. Gnesin, *Powder Metall. Met. Ceram.* **13**, 59 (1972).
- [161] O. Dezellus, S. Jacques, F. Hodaj, and N. Eustathopoulos, *J. Mater. Sci.* **40**, 2307 (2005).
- [162] P. Rudolph, *Theoretical and technological aspects of crystal growth*, Trans Tech Publications, 1998.
- [163] T. Tomita, *J. Cryst. Growth* **24-25**, 331 (1974).
- [164] S. Sakwe, R. Muller, and P. Wellmann, *J. Cryst. Growth* **289**, 520 (2006).
- [165] P. Vicente and D. Chaussende, *III-Vs Review* **15**, 46 (2002).

- [166] M. Soueidan, G. Ferro, J. Dazord, Y. Monteil, and G. Younes, *J. Cryst. Growth* **275**, 1011 (2005).
- [167] N. Ohtani et al., *J. Cryst. Growth* **210**, 613 (2000).
- [168] N. Sugiyama, A. Okamoto, K. Okumura, T. Tani, and N. Kamiya, *J. Cryst. Growth* **191**, 84 (1998).
- [169] F. Mischgofsky, *J. Cryst. Growth* **44**, 223 (1978).
- [170] E. D. R. Janssen-van Rosmalen, W.H. van der Linden and D. Visser, *Kristall Tech.* **13**, 17 (1978).
- [171] H. Scheel and D. Elwell, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 818 (1973).
- [172] W. V. Enkevort, R. J. van Rosmalen, H. Klapper, and W. van der Linden, *J. Cryst. Growth* **60**, 67 (1982).
- [173] G. Loiacono, *Acta Electron.* **18**, 241 (1975).
- [174] W. R. Wilcox, *J. Cryst. Growth* **65**, 133 (1983).
- [175] F. Silva et al., *Diamond Relat. Mater.* **17**, 1067 (2008).
- [176] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, and T. Okano, *Journal of Applied Physics* **81**, 3494 (1997).
- [177] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).
- [178] A. E. Nikolaev, V. A. Ivantsov, S. V. Rendakova, M. N. Blashenkov, and V. A. Dmitriev, *J. Cryst. Growth* **166**, 607 (1996).
- [179] M. Syvajarvi, R. Yakimova, and E. Janzen, *J. Cryst. Growth* **236**, 297 (2002).
- [180] U. Lindefelt, H. Iwata, S. Oberg, and P. Briddon, *Phys. Rev B* **67**, 155204 (2003).
- [181] P. Käckell, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **58**, 1326 (1998).
- [182] D. Chaussende, F. Mercier, R. Madar, and M. Pons, *Mater. Sci. Forum* **600-603**, 71 (2009).
- [183] W. Lambrecht and B. Segall, *Phys.Rev* **B41**, 2948 (1990).
- [184] H. Nagasawa and K. Yagi, *Phys. stat. sol. (b)* **202** (1997).
- [185] L. Auvray, *Lmgp, travaux antérieurs non publiés*.
- [186] M. Geday, W. Kaminski, J. Lewis, and A. Glazer, *J. Microscopy* **198**, 1 (2000).
- [187] A. Thuaire, *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble*, 2006.
- [188] S. Nakashima and H. Harima, *Phys. stat. sol. (a)* **162**, 39 (1997).
- [189] S. Nakashima, H. Katahama, Y. Nakakura, and A. Mitsuishi, *Phys. Rev B* **33**, 5721 (1986).

- [190] H. Harima, S. Nakashima, and T. Uemura, *J. Appl. Phys.* **78**, 1996 (1995).
- [191] H. Harima, T. Hosoda, and S. Nakashima, *Mat. Sci. Forum* **338-342**, 607 (2000).
- [192] P. J. Wellmann et al., *Phys. stat. sol. (a)* **202**, 598 (2005).
- [193] H. Yugami, S. Nakashima, and A. Mitsuishi, *J. Appl. Phys.* **61**, 354 (1987).
- [194] D. Zhuang and J. Edgar, *Mater. Sci. Eng., R* **48**, 1 (2005).
- [195] M. Katsuno, N. Ohtani, J. Takahashi, H. Yashiro, and M. Kanaya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4661 (1999).
- [196] E. Polychroniadis, M. Syvajarvi, R. Yakimova, and J. Stoemenos, *J. Cryst. Growth* **263**, 68 (2004).
- [197] A. Boulle et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 091902 (2006).
- [198] C. Balloud, *Méthodes de caractérisation optique de SiC*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2, 2005.
- [199] S. N. Gorin and L. M. Ivanova, *Phys. stat. sol. (b)* **202**, 221 (1997).
- [200] D. Larkin, *Phys. stat. sol. (b)* **202**, 305 (1997).
- [201] E. Rauls, U. Gerstmann, T. Frauenheim, and H. Overhof, *Physica B* **340-342**, 184 (2003).
- [202] L. Patrick and W. Choyke, *Phys. Rev.* **186**, 775 (1969).
- [203] G. Ferro, Communication privée.
- [204] K. Kojima, S. Kuroda, H. Okumura, and K. Arai, *Microelectronic Engineering* **83**, 79 (2006).
- [205] Y. Tairov and Y. Vodakov, *Topics in Applied Physics 17, Electroluminescence*, Springer, Berlin, 1977.
- [206] M. Marinova et al., *Mater. Sci. Forum* **615-617**, 185 (2009).
- [207] U. S. Ram, M. Dubey, and G. Singh, *J. Appl. Cryst.* **7**, 515 (1974).
- [208] A. Samant, M. Hong, and P. Pirouz, *Phys. stat. sol. (b)* **222**, 75 (2000).
- [209] P. Pirouz, J. Demenet, and H. Hong, *Phil. Mag. A* **81**, 1207 (2001).
- [210] Y. Touloukian, R. Kirby, R. Taylor, and P. Desai, *Thermal expansion*, IFI/Plenum, 1977.
- [211] T. Chassagne et al., *Phys. stat. sol. (a)* **202** (2005).
- [212] D. Olego, M. Cardona, and P. Vogl, *Phys. Rev B* **25**, 3878 (1982).
- [213] R. W. Bartlett, W. E. Nelson, and F. A. Halden, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 1149 (1967).
- [214] R. I. Scace and G. A. Slack, *J. Chem. Phys.* **30**, 1551 (1959).
- [215] R. Pampuch, E. Walasek, and J. Białoskorski, *Ceram. Int.* **12**, 99 (1986).
- [216] J. Burton, R. Prim, and W. Slitcher, *J. Chem. Phys.* **21**, 428 (1953).