

THESE

Pour obtenir
LE GRADE DE DOCTEUR

Université des Sciences et Techniques du Languedoc-Montpellier II

FORMATION DOCTORALE : Physique de la Matière condensée
ECOLE DOCTORALE : Physique et Chimie de la Matière Condensée

Universitat Autònoma de Barcelona

ESCOLA DOCTORAL : Ciència de Materials
Departament de Física

Par
Servane Blanqué

Optimisation de l'Implantation Ionique et du Recuit Thermique pour SiC

Soutenue le 20 Décembre 2004 devant la Commission d'examen

Jury MM.

J.L. ROBERT	Professeur, UM2	Président et examinateur
J. MILLAN	Profesor de Investigación, CNM	Rapporteur
M. PONS	Directeur de Recherche, INPG	Rapporteur
M.T. MORA	Profesor, UAB	Examinateur
J. CAMASSEL	Directeur de Recherche, UM2	Directeur de thèse
P. GODIGNON	Investigador, CNM	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué en co-tutelle entre l'Université Montpellier 2 et l'Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). Il a été réalisé au laboratoire du Groupe d'Etudes des Semiconducteurs (GES, Montpellier) et au Centro Nacional de Microelectrónica (CSIC, Campus UAB, Bellaterra, Barcelona).

Je remercie vivement Monsieur J. Camassel mon directeur de thèse au GES, directeur de recherche, pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer cette thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour avoir dirigé ce travail.

Je remercie également vivement Philippe Godignon mon directeur de thèse au CNM, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler en particulier sur une technologie clé du SiC : le recuit thermique rapide ou RTA. Il m'a fait confiance tout au long de cette thèse pour gérer et travailler sur le four SiC JIPELEC acquis par le groupe de dispositifs et systèmes de puissance du CNM lors de ma thèse.

Merci à Jordi Pascual, cathédric à l'U.A.B, Departament de Física, pour avoir accepté d'être mon tuteur. Je le remercie pour m'avoir consacré du temps tant pour les problèmes liés à la Physique qu'aux problèmes administratifs.

Je n'oublie pas Narcis Mestres de l'ICMAB (Institut de Ciència de Materials, Campus UAB) pour son aide et ses conseils tout au long de cette thèse. Merci.

Je remercie José Millán, « Pepe », profesor de investigación au CNM et codirecteur du groupe de puissance de ce centre, pour avoir accepté de juger ce travail et en particulier d'être rapporteur. Je le remercie également pour m'avoir accueilli chaleureusement dans le groupe.

Je remercie également Michel Pons, directeur de recherche au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques de l'INPG (LTPCM, Grenoble) d'avoir bien voulu être rapporteur de cette thèse.

Je remercie également Jean-Louis Robert, professeur à l'UM II ; et Maria-Teresa Mora, cathédric à l'U.A.B, pour avoir acceptés d'être membres du jury de thèse.

Merci à Hervé Peyre pour son aide lors des moments passés au GES. Merci à Sylvie Contreras pour son aide sur la partie électrique, Sandrine Juillaguet, ainsi qu'à l'ensemble du personnel du laboratoire tant au niveau administratif qu'au niveau des ingénieurs et des techniciens.

Merci en particulier à Marcin Zielinski pour ses analyses SIMS.

Merci aux thésards et personnes du bureau Caroline, Carole, Isabelle, Filipe, ...

Je remercie Michel Ramonda de l'UMII, pour une partie des analyses AFM. Je remercie également l'équipe de l'ATEMI (Atelier Technologique de

Microélectronique, Montpellier) lors de mesures électriques réalisés (Bio-Rad). En particulier Jean Lyonnet pour la réalisation d'une pièce pour la manipulation avec le Bio-Rad.

Je remercie Francesc Serra Mestres, directeur du CNM, pour m'avoir accueilli. Je remercie également José Rebollo, « Pepin », le codirecteur du groupe de puissance, pour son accueil mais aussi pour son suivi dans ATOMCAD.

Je remercie en fait toutes les personnes du CNM. Ils m'ont accueillie chaleureusement. Je les en remercie.

Je remercie ainsi :

- les amis et collègues du groupe ; merci à Francesc, Amador, Raúl, José, Xavi, Nacho, Dominique, Jesus ... Je remercie aussi Raúl pour les mesures TLM et les simulations de l'implantation ionique. Je remercie Mónica pour son amitié mais aussi pour le soin porté à l'élaboration des échantillons (photolithographie,...).
- les amis du bureau ; merci pour leur amitié et les moments passés ensemble. Merci à Nadia, Gemma, Cristina, Olga, Guillermo, Julien, Giulio, José Luis. Merci à Cristina pour ses analyses AFM. Je n'oublie pas non plus les personnes qui sont passés à un moment ou à un autre dans le bureau...
- tous les amis et collègues : de la salle blanche, merci au responsable Ferran Xinxó de m'avoir fait confiance pour travailler dans cette dernière et à Josep Montserrat pour les implantations; tous les ingénieurs et techniciens ; toute l'administration ; la bibliothèque ; les hôtessees d'accueil ; la sécurité.

A tous, merci pour ces moments passés avec vous.

Enfin merci aux amis de Barcelone Ana, Aris, Belén, Carles, Francisco, Mar, Rafa...

Je remercie Mercé et Celia du departament de Física de la UAB.

Je remercie également Erwan Morvan, Alexandre Kerlain pour les mesures électriques effectués avec le M-Gage chez Thalès, Paris. Je les remercie lors d'un travail commun que nous avons pu réaliser. Dans ce cadre, je remercie aussi Christian Brylinski.

Merci à la région Languedoc-Roussillon pour avoir permis le renforcement des liens entre le GES et le CNM. Merci à la Commission Européenne à travers différents projets (ATOMCAD et SOLSIC) pour avoir financé ce travail.

Je souhaite remercier particulièrement Patricia Falanga.

Je ne saurais terminer ces remerciements, sans remercier vivement et particulièrement mes parents.

AGRAÏMENTS

Aquest treball s'ha dut a terme amb la cotutela de l'Université Montpellier 2 i l'Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). Ha estat realitzat al laboratori del Groupe d'Etudes des Semiconducteurs (GES, Montpellier) i al Centre Nacional de Microelectrònica (CSIC, Campus UAB, Bellaterra, Barcelona).

Vull expressar els meus agraïments al meu director de tesi al GES, Senyor J. Camassel, director de recerca, per haver-me donat la possibilitat de realitzar aquesta tesi. Voldria expressar-li la meva gratitud per haver dirigit aquest treball.

Estic agraïda també al meu director de tesi al CNM, en Philippe Godignon, per haver-me donat l'oportunitat de treballar en particular en una tecnologia clau del SiC: el recuit tèrmic ràpid, o RTA. M'ha permès administrar i treballar en el forn SiC JIPELEC, adquirit pel grup de dispositius i sistemes de potència del CNM, durant el desenvolupament de la meva tesi.

Gràcies a Jordi Pascual, catedràtic del departament de Física de l'UAB, per acceptar ser el meu tutor. Li agraeixo el temps que m'ha dedicat tant pels problemes relacionats amb la Física com administratius.

No oblidó pas l'ajut i els consells d'en Narcís Mestres de l'ICMAB (Institut de Ciència de Materials, Campus UAB) durant aquesta tesi. Gràcies.

Gràcies també a en José Millán "Pepe", professor d'investigació al CNM i codirector del grup de potència en aquest centre, per haver acceptat formar part del tribunal i en particular ser-ne "rapporteur". Li agraeixo igualment la seva acollida dins del grup.

Estic igualment agraïda a Michel Pons, director de recerca al Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques de l'INPG (LTPCM, Grenoble), per haver acceptat ser-ne "rapporteur".

Resto també agraïda a Jean-Louis Robert, professor a l'UM II, i a Maria Teresa Mora, catedràtica a l'U.A.B., per haver acceptat ser membres del tribunal de tesi.

Gràcies a Hervé Peyre pel seu ajut durant els moments passats al GES. Gràcies a Sylvie Contreras pel seu ajut en la part electrònica, a Sandrine Juillaguet i al conjunt del personal del laboratori, tant a nivell administratiu com a nivell d'enginyers i tècnics. Gràcies en particular a Marcin Zielinski pels seus anàlisis SIMS. Gràcies als doctorands i a les persones del despatx Caroline, Carole, Isabelle, Filipe, ...

Resto agraïda a Michel Ramonda de l'UMII, per una part dels anàlisis AFM. Agraeixo també a l'equip de l'ATEMI (Atelier Technologie de Microélectronique,

Montpellier) les mesures elèctriques realitzades (Bio-Rad). En particular Jean Lyonnet per la realització d'una peça per la manipulació amb el Bio-Rad.

Gràcies a en Francesc Serra Mestres, director del CNM, per haver-me acollit. També agraeixo a en José Rebollo, "Pepín", el codirector del grup de potència, la seva acollida dins del grup així com el seguiment dins ATOMCAD.

De fet, resto agraïda a totes les persones del CNM per la seva calorosa acollida. De la mateixa manera dono gràcies a:

- els amics i col·legues del grup: Francesc, Amador, Raúl, José, Xavi, Nacho, Dominique, Jesús ... Gràcies a Raúl per les mesures TLM i les simulacions de l'implantació iònica. Gràcies a Mónica per la seva amicitat i per la cura amb la que ha elaborat les mostres (fotolitografia, ...).
- els amics del despatx per llur amicitat i els moments que hem passat junts: Nadia, Gemma, Cristina, Olga, Guillermo, Julien, Giulio i José Luis. Gràcies a Cristina pels seus anàlisis AFM. No oblidó pas les persones que han passat, en un moment o un altre, pel despatx...
- tots els amics i col·legues: Gràcies al responsable de la sala blanca, en Ferran Xinxó per haver-me permès treballar-hi i a en Josep Montserrat per les implantacions. Gràcies a tots els enginyers i tècnics, a tota l'administració, a la biblioteca, a la recepció i a la seguretat.

A tots, gràcies pels moments passats amb vosaltres.

En fi, gràcies als amics de Barcelona Ana, Aris Belén, Carles, Francisco, Mar, Rafa...

Gràcies a Mercè i Cèlia del departament de Física de la UAB.

Estic igualment agraïda a Erwan Morvan i Alexandre Kerlain per les mesures elèctriques efectuades amb el M-Gage a Thalès, Paris. Els estic agraïda per un treball realitzat en comú. Dins aquest àmbit, gràcies també a Christian Brylinski.

Gràcies a la regió Languedoc-Roussillon per haver permès el reforçament dels lligams entre el GES i el CNM. Gràcies a la Comissió Europea, a través de diferents projectes (ATOMCAD i SOLSIC), per haver finançat aquest treball.

Desitjo donar les gràcies particularment a Patricia Falanga.

No sabia acabar sense expressar un agraïment molt especial als meus pares.

INDEX

REMERCIEMENTS.....	5
AGRAÏMENTS.....	7
INDEX	12
1 INTRODUCTION.....	20
2 LE CARBURE DE SILICIUM : PROPRIETES PHYSIQUES SPECIFIQUES	27
2.1 PROPRIETES PHYSIQUES SPECIFIQUES	27
2.2 EFFET DU POLYTYPISME SUR LA DYNAMIQUE DE RESEAU	34
2.3 EFFET DU POLYTYPISME SUR LA STRUCTURE DE BANDE	40
2.4 TENSEUR DE MASSE EFFECTIVE AU MINIMUM DE LA BANDE DE CONDUCTION 42	
2.5 DISPERSION AU VOISINAGE DU SOMMET DE LA BANDE DE VALENCE.....	44
2.6 PROPRIETES DE TRANSPORT DANS 4H ET 6H SiC	46
2.6.1 <i>Concentration de porteurs</i>	46
2.6.1.1 Dopage de type n.....	47
2.6.1.1.1 Application à 4H-SiC	47
2.6.1.1.2 Application à 6H-SiC	47
2.6.1.2 Dopage de type p.....	48
2.6.2 <i>Mobilité</i>	48
2.6.3 <i>Concentration de Hall n_H et mobilité de Hall μ_H</i>	50
2.6.3.1 Dopage de type n.....	50

2.6.3.2	Dopage de type p	51
---------	------------------------	----

3 DOPAGE PAR IMPLANTATION IONIQUE ET METHODES D'ANALYSES.....57

3.1	LE DOPAGE PAR IMPLANTATION IONIQUE	59
3.1.1	<i>Présentation de la méthode</i>	59
3.1.2	<i>Mise en œuvre</i>	60
3.1.3	<i>Le pouvoir d'arrêt</i>	61
3.1.4	<i>Simulation</i>	64
3.1.5	<i>Les défauts d'implantation</i>	66
3.2	LE RECUIT THERMIQUE	70
3.2.1	<i>Objectif du recuit</i>	70
3.2.2	<i>Four RTA SIC JIPELEC</i>	71
3.2.3	<i>Cinétique de guérison des défauts</i>	74
3.3	METHODES D'ANALYSE	76
3.3.1	<i>Mesures SIMS</i>	76
3.3.1.1	Choix des conditions expérimentales	78
3.3.2	<i>Mesures AFM (microscope à force atomique)</i>	82
3.3.2.1	Instrumentation et les différents modes d'imagerie	82
3.3.2.2	Application : Morphologie de surface avant et après implantation 83	
3.3.3	<i>La spectroscopie Raman</i>	86
3.3.3.1	Dispositif expérimental	88
3.3.3.2	Spectres Raman témoins : avant et après implantation	90
3.3.3.2.1	Avant implantation	90
3.3.3.2.2	Après implantation	92
3.3.3.2.3	Après implantation et après recuit.....	97
3.3.4	<i>Mesures électriques</i>	98
3.3.4.1	Mesures SonoGage® (Tencor Instruments).....	99
3.3.4.2	Mesures TLM	100
3.3.4.3	Mesures Effet Hall par Accent HL5500 Hall System® (BioRad) 107	
3.3.4.3.1	Le principe de l'effet Hall :	108
3.3.4.3.2	La méthode Van der Pauw :	110
3.3.4.3.3	Les structures utilisées dans cette étude :	111
3.3.4.3.4	Equipement Accent HL5500 Hall System® (BioRad) :	111

4 IMPLANTATION DE TYPE « N » ET REALISATION DE COUCHES DE CONTACT « N⁺ »117

4.1	INTRODUCTION	117
4.2	COMPARAISON SOUS CONDITIONS DE RECUI COMMUNES.	119
4.2.1	<i>Etude optique</i>	123
4.2.2	<i>Etude surfacique</i>	127
4.2.3	<i>Etude électrique</i>	129

4.3	CINETIQUE DU RECUIR SUR TYPE N ENTRE 1300°C ET 1600°C	132
4.3.1	<i>Etude optique</i>	133
4.3.2	<i>Etude surfacique</i>	135
4.3.3	<i>Etude électrique</i>	137
4.4	IMPACT DES PARAMETRES DE RECUIR SUR L'IMPLANTATION N ⁺ +P ⁺	157
4.4.1	<i>Etude de surface</i>	160
4.4.2	<i>Etude électrique</i>	164
4.5	FABRICATION DE TRANSISTOR MOSFET	172
5	IMPLANTATION DE TYPE « P »	183
5.1	ETUDE SUR LA RECRISTALLISATION – OPTIMISATION D'UN COUPLE « TEMPERATURE-TEMPS DE RECUIR »	185
5.2	RECUIR D'ACTIVATION DE BORE.	194
5.2.1	<i>Etude surfacique</i>	194
5.2.2	<i>Etude électrique</i>	197
5.2.3	<i>Observation de la diffusion du Bore</i>	198
5.2.3.1	Etude surfacique	198
5.2.3.2	Extraction des profils	199
5.3	FABRICATION DE DIODES DE HAUTE TENSION	210
	CONCLUSION	223
	ANNEXE A : FOUR SIC JIPELEC	231
	ANNEXE B	243
	REFERENCES	249

1

INTRODUCTION

1 INTRODUCTION

Tous les composants à base de carbure de silicium (SiC) ont une propriété commune qui les rend extrêmement intéressants du point de vue de l'électronique de puissance : c'est leur capacité à pouvoir opérer à haute température et sous forte tension inverse. Les technologies « SiC » sont donc appelées à jouer un rôle majeur au cours des années à venir. Pour atteindre ce but, il est indispensable de maîtriser toutes les étapes de mise en forme du matériau.

D'une façon générale, ce sont ses propriétés physiques (large bande interdite, grand champ de claquage, excellente conductivité thermique) qui permettront au SiC de se mesurer, à terme, aux composants semi-conducteurs en silicium (Si). Les développements technologiques des dix dernières années rendent possible cette compétition dans les domaines de température (600°C) et de puissance où le silicium atteint ses limites (200°C). Les plaquettes de mono-cristaux de SiC, sont aujourd'hui de taille et de qualité suffisante pour développer des composants. La limitation du domaine d'application en terme de température et de puissance est imposé non pas par les propriétés physiques du matériau SiC lui même, mais par des problèmes technologiques de montage, de passivation et d'encapsulation. Dans ce domaine tout (ou presque tout) reste à faire.

Les composants commercialisés ou en cours de développement restent des composants à très haute tension et à très haute puissance tels que les diodes Schottky, les diodes pin, les transistors et les thyristors. Il existe également d'autres types d'applications pour SiC, plus directement liées à la technologie

hyperfréquence utilisée dans la téléphonie mobile, les satellites, les radars...et qui nécessitent des composants spécifiques comme le MESFET de puissance par exemple.

Quelle que soit l'application visée, la fabrication d'un dispositif requiert différentes étapes technologiques et notamment la maîtrise du dopage localisé par implantation ionique. La guérison de l'endommagement du matériau cible et le contrôle de l'activation des dopants nécessitent un recuit post-implantation. Ce recuit est une étape clef et son optimisation fait l'objet de cette thèse.

Dans SiC et contrairement au cas du silicium : i) les coefficients de diffusion de la plupart des espèces implantées sont en général faibles; ii) l'activation électrique des impuretés implantées est difficile et son optimisation requiert une analyse détaillée du procédé. En particulier, le recuit à haute température ($> 1600^{\circ}\text{C}$) nécessaire à l'activation, provoque une exodiffusion des atomes de Si à la surface des plaquettes de SiC, créant une forte rugosité de surface. Or, lors de la fabrication de composants, les étapes de photolithographie nécessitent une surface uniforme et plane. Il est donc crucial de réduire (autant que possible) la rugosité provoquée par l'étape de recuit. Ceci garantit la fiabilité du processus de fabrication et, in fine, le bon fonctionnement des composants.

L'objectif premier de cette étude était l'optimisation des paramètres d'implantation et de recuit thermique pour la formation de jonctions de type n^+ très dopées et peu profondes. Ces jonctions sont utilisées dans la plupart des composants pour la formation de contacts ohmiques et de zones actives de type émetteur dans les composants bipolaires ou de type drain-source dans les composants à effet de champ tels que les MOSFETs (Metal Oxyde Semiconductors Field Effect Transistor), les JFETs (Junction Field Effect Transistor), les MESFETs (METal Schottky Field Effect Transistor), etc. Il s'agit d'un défi important qui suppose la standardisation d'une étape technologique majeure dans le processus de fabrication des dispositifs SiC et contribue donc à la maturation de l'ensemble des technologies.

La partie principale de ce travail concerne l'analyse et la détermination du protocole d'activation d'impureté de type « n^+ ». L'obtention sur SiC d'un contact ohmique fiable présentant une résistance spécifique de contact la plus faible possible a été la motivation première, puisque ce type de contact est présent dans tout dispositif microélectronique.

Pour contribuer à la standardisation de l'étape de recuit post-implantation, différentes techniques de caractérisation physique (SIMS), surfacique (AFM), optique (spectroscopie Raman) et électrique (TLM, motifs de Hall, structures Van der Pauw...) ont été utilisées. Nous avons obtenu des résistances spécifiques de contact de l'ordre de $10^{-6} \Omega.\text{cm}^{-2}$ pour du SiC implanté avec des impuretés de type n (azote et phosphore). Cette valeur représente l'état de l'art actuel en SiC.

De la même façon il est important d'optimiser les contacts de type p^+ . Le contrôle de l'activation des impuretés d'aluminium et de bore est indispensable pour former le

puits sur lequel se formera le canal MOS ou bien la terminaison d'un composant. En effet, de l'activation électrique des espèces implantées dépendra la tension de seuil et la transconductance du transistor MOS dans un cas, et de l'autre, la tension de rupture du dispositif fabriqué.

Dans ce manuscrit, après un rapide état de l'art qui permettra de situer l'étude dans la technologie du SiC en général et ses propriétés physiques spécifiques (chap. 2), nous exposerons la nécessité de la standardisation de cette étape cruciale qu'est le recuit-post implantation. Une présentation des techniques de dopage (implanteur), de recuit (RTA) et de caractérisation du matériau sera faite dans le chapitre 3.

Au chapitre 4, l'implantation de dopants n (N, P, N+P) et la réalisation de couches de contact n^+ seront présentés. Les paramètres cruciaux - comme la température, les durées, les caractéristiques de rampes de montée, les étapes de montée et de descente, les gaz utilisés seront décrits et analysés. Au final, nous donnerons une procédure de recuit optimisée.

Au chapitre 5, nous discuterons des problèmes liés à l'implantation du bore pour réaliser un dopage de type p. Une étude sur les différents paramètres précédemment cités sera discutée, et, en particulier, la cinétique de recristallisation sera précisée.

Enfin, nous conclurons ce manuscrit par une synthèse des principaux résultats et des progrès technologiques obtenus.

2

**LE CARBURE DE SILICIUM :
PROPRIETES PHYSIQUES
SPECIFIQUES**

2 LE CARBURE DE SILICIUM : PROPRIETES PHYSIQUES SPECIFIQUES

2.1 Propriétés physiques spécifiques

Sur Terre, le carbure de silicium (SiC) n'a pas (ou quasiment pas) d'existence naturelle. C'est un matériau artificiel, essentiellement synthétisé pour les besoins de la technologie. Il est néanmoins connu en gemmologie sous le nom de « moissanite ». Il a été découvert [1] à l'état (presque) naturel aux Etats-Unis, en 1905, dans les fragments d'une météorite trouvée à Diablo Canyon, au fond d'un cratère de l'Arizona (Fig. 1). Il fut appelé ainsi en l'honneur du prix Nobel Ferdinand Henri Moissan qui l'avait identifiée.



Fig. 1.- Cristal (hexagonal-H) de moissanite. (source site web <http://mineral.galleries.com>)[2]

L'appellation « SiC » est un nom générique qui recouvre toutes les formes stœchiométriques connues de carbone et de silicium cristallisant en phase solide. En parlant de « SiC » on ne fait donc pas référence à une structure cristalline unique, parfaitement identifiée comme pour le silicium (Si) ou l'arseniure de gallium (GaAs), mais à une famille de cristaux : ils sont tous différents mais partagent certaines propriétés physiques de base. Ces différentes formes cristallines sont appelées « polytypes ». Elles se différencient par le nombre différents d'atomes de silicium et de carbone qui participent à la constitution de la cellule unitaire et, donc dans cette dernière, par l'arrangement successif de N bi-couches « Si-C » élémentaires. On parlera ainsi d'un polytype 6H ou 4H pour indiquer que le cristal est de symétrie hexagonale et que la cellule élémentaire est constituée par un arrangement de 6 (ou 4) bi-couches « Si-C » successives. Un polytype très important est le polytype cubique 3C-SiC. Au total, on trouve aujourd'hui mention, dans la littérature, de près de 200 formes différentes de polytypes de SiC [3].

Pour comprendre les liens qui unissent entre eux ces différents polytypes [4], il est utile de considérer en détail l'exemple d'une bi-couche élémentaire « Si-C » représentée sur la Fig. 2 avec un zoom sur la liaison centrale Si-C. Cette bi-couche est formée par la juxtaposition de 2 plans hexagonaux compacts, où chacun des axes de liaison Si-C est strictement parallèle aux autres. Or le silicium et le carbone sont des atomes de la IV^e colonne du tableau périodique. Il existe donc 42 liaisons supplémentaires tétraédriques (ou quasi-tétraédriques) partiellement représentées qui relient entre elles la bi-couche centrale et ses deux voisines (immédiatement supérieure et inférieure).

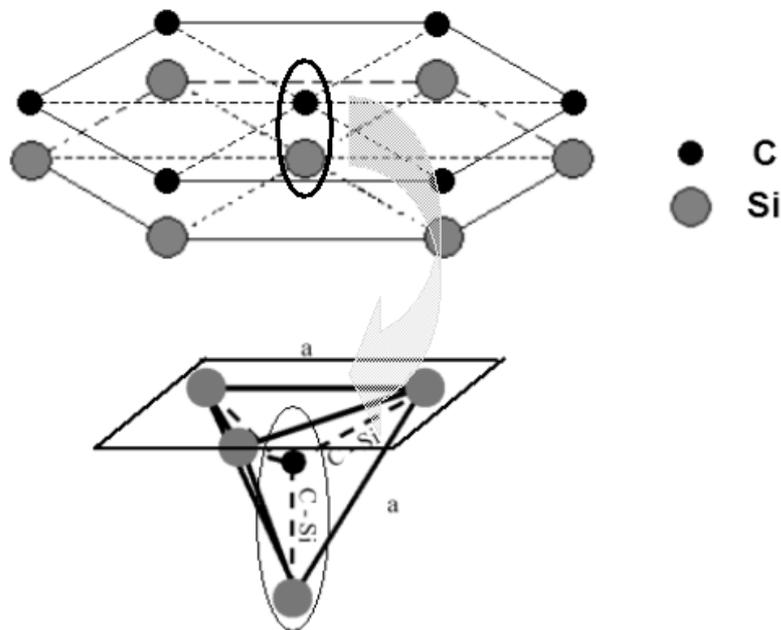


Fig. 2.- Représentation d'une bi-couche élémentaire dans SiC avec un zoom sur la liaison « centrale » Si-C.

C'est la faible valeur des longueurs de liaison dans SiC (0,194 nm dans le polytype cubique, à comparer avec 0.154 nm pour le diamant et 0.234 nm pour Si) qui explique les excellentes propriétés physico-chimiques du matériau (cf. Tab. 1). En particulier, quel que soit le polytype, SiC est un matériau dur qui est très souvent utilisé comme abrasif. Dans ce domaine il est mieux connu du grand public sous le nom de « carborundum ».

	E_g @300K (eV)	N_i (cm ⁻³)	μ_n (cm ² /Vs)	μ_p (cm ² /Vs)	E_b (10 ⁴ V/cm)	V_{sat} (10 ⁷ cm/s)	λ (W/cmK)	dureté (Kg/mm ²)	ϵ_r
Si	1,1	1,9.10 ¹⁰	1400	600	0,25	1,0	1,5	1150	11,8
GaAs	1,35	1,8.10 ⁶	8800	400	0,4	2,0	0,5	600	13,2
GaN	3,39	1,9.10 ⁻¹⁰	1000	350	3,3	2,5	1,3	-	8,9
3C-SiC	2,3	6,9	1000	40	1,2	2,0	5	3300	9,6
6H-SiC	2,9	2,3.10 ⁻⁶	800	115	2,4	2,0	4,9	2950	9,7
4H-SiC	3,26	8,2.10 ⁻⁹	950	90	2,4	2,0	4,9	2930	10
Diamant C	5,46	1,6.10 ⁻²⁷	1800	1400	5,6	2,7	20	10000	5,7

Tab. 1- Caractéristiques physiques des principaux polytypes de SiC et comparaison avec celles des autres semiconducteurs usuels [5, 6].

Aucun des polytypes de SiC n'a de point de fusion connu. Simplement, aux environs de 2830°C, ils se subliment. C'est cette particularité qui rend très difficile l'obtention de substrats monocristallins de très grandes dimensions. Il est en effet impossible d'utiliser une méthode de tirage de lingots de grand volume de type CZOCHRALSKI (comme celles utilisé pour GaAs et silicium).

Un point particulièrement intéressant qu'il est possible de noter sur le Tab. 1 est que la conductivité thermique de SiC est très élevée (de l'ordre de 5 Wcm⁻¹K⁻¹) c-a-d 4 fois moins que le diamant mais trois fois plus que le silicium soit, sensiblement, la conductivité thermique du cuivre (~ 4 Wcm⁻¹K⁻¹). Il faut avoir recours à des méthodes de croissance en phase vapeur qui sont intrinsèquement chères et n'ont qu'un rendement relativement faible. En conjuguant une grande résistance mécanique et une grande conductivité thermique, on obtient un matériau exceptionnel, capable de résister sans dégradation apparente à de très fortes températures.

Cette propriété a trouvé une application intéressante dans le projet Européen Solair [7]. Il a pour but la fabrication à Almeria, en Espagne, d'un prototype de tour solaire à concentration (Fig. 3). Le site choisi bénéficie, en moyenne, de 3 000 heures d'ensoleillement par an et la centrale électrique prévue est du type « centrale à concentrateurs paraboliques » comme le Four Solaire d'Odeillo ou Thémis, en

France. Sur des centaines de mètres, des miroirs (héliostats) réfléchissent les rayons du soleil vers la partie active de la tour.



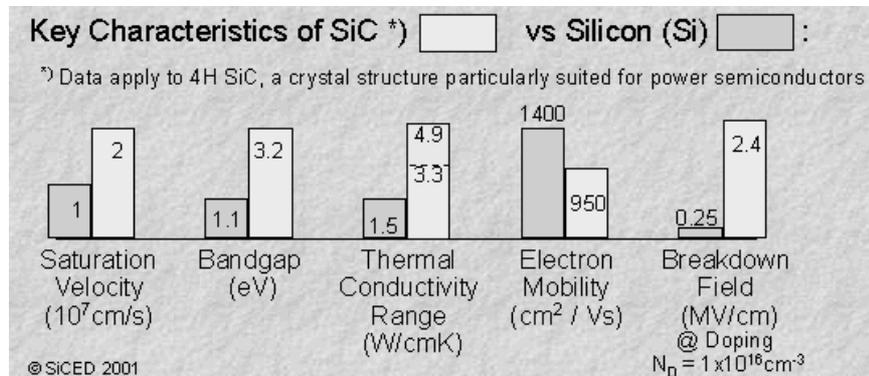
Fig. 3.- Vue aérienne de la plate-forme solaire d'Almeria. Au premier plan la centrale CESA-1 (80 m) avec ses héliostats, au niveau des 60 m de la tour, le receveur de type REFOS. Au second plan, le champ d'héliostat de la centrale CRS. (source site web <http://www.psa.es/webeng/index.html>)[7]

La différence avec un four solaire classique, est que la concentration ne se fait pas en un point mais sur de longs tubes où circule de la vapeur capable d'entraîner un(des) turbo-alternateur(s). Les 300 héliostats sont programmés pour suivre individuellement la course du soleil, ce qui permet de concentrer ses rayons sur la chaudière de la tour (REFOS). Le point particulier du projet Solair est le fluide caloporteur (air chauffé dans des récepteurs en céramique) utilisé pour produire de la vapeur d'eau et entraîner le turbo-alternateur. Comme l'expliquent les responsables du projet, pour transmettre la chaleur concentrée par les miroirs, on utilise des récepteurs en céramique noire (SiC) qui portent l'air ambiant à 800°C. Aspiré dans un circuit qui comprend une zone de stockage de la chaleur (également en céramique) cet air produit dans un circuit pressurisé à 65 bars de la vapeur d'eau hyper-chaude (460°C) qui entraîne les turbo-alternateurs. On peut ainsi produire 1 mégawatt électrique (MWe) à partir des 3 mégawatts thermiques générés par le soleil. Ceci permet d'alimenter en électricité un village de 1 millier d'habitants.

A terme, ces éléments permettront la construction en 2006 en Espagne, probablement près de Grenade, d'une tour solaire de 95 m de haut, entourée par 900000 m² de miroirs. Le tout aura une capacité de 11 MWe.

Jusqu'à maintenant, nous n'avons considéré que des applications simples et nous n'avons pas eu à nous préoccuper, de façon détaillée de l'empilement des N bi-couches élémentaires qui constituaient la cellule unitaire de différents polytypes. Ce n'est plus vrai si on considère des applications à haute valeur ajoutée comme

l'électronique. On différencie alors les propriétés physiques du polytype cubique (3C-SiC), du polytype hexagonal 4H (Tab. 2) ou polytype hexagonal 6H.



Tab. 2.- Schéma comparatif entre les caractéristiques du 4H-SiC et du Silicium (source. site web Siemens [8]).

Pour mieux comprendre ces particularités, partons d'une bi-couche quelconque A schématisée par une série de sphères représentant chacune un couple d'atomes Si-C. La couche suivante verra des sphères B se positionner au dessus de l'hexagone de base dans une des deux positions d'empilement hexagonal compact possibles. La Fig. 4 illustre ces deux arrangements possibles. Considérons maintenant un troisième plan de sphères C. Après que les sphères B aient pris une position quelconque, les sphères C viennent se positionner soit à l'aplomb exact des sphères A (situés au plan inférieur) donnant alors une séquence ABA typique du polytype wurtzite 2H) ou sur le dernier plan formé par les sphères B mais dans les positions laissées vacantes par ces dernières. On aura alors une séquence ABC typique du polytype cubique 3C.

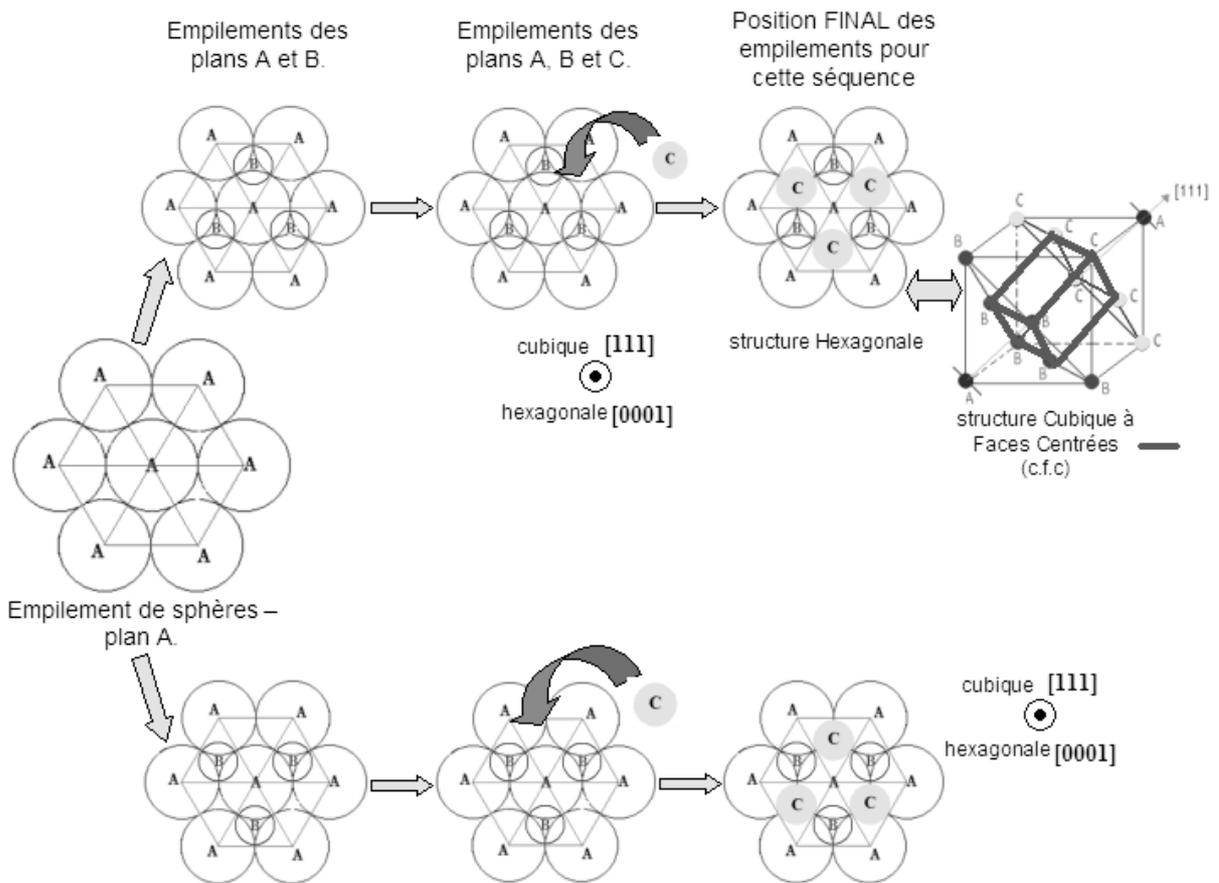


Fig. 4.- Les différentes possibilités entre les bi-couches (notées A, B et C).

En alternant périodiquement la position successive des différentes bi-couches, chaque polytype devient alors parfaitement défini. Les quatre considérées en électronique sont : i°) le SiC cubique dont la séquence d'empilement est ABC ; ii°) le SiC hexagonal mais dont la séquence d'empilement est ABCB (Fig. 5), iii°) le SiC à nouveau hexagonal dont la séquence d'empilement est ABCACB et iv°) le SiC rhomboédrique dont la séquence d'empilement est ABACBCACBABCACB.

On voit vite que ce système de notation devient très rapidement compliqué. On lui a préféré la notation de Ramsdell. En associant à chaque cristal un symbole NX (où N désigne le nombre de bi-couches constituant la maille élémentaire et X indique sa symétrie : C pour cubique, H pour hexagonal et R pour rhomboédrique), elle résume ABC en 3C-SiC, ABCB en 4H-SiC et ABCACB en 6H-SiC. Le polytype ABACBCACBABCACB devient lui 15R-SiC. Pour compléter cette notation, on introduit souvent la notion d'hexagonalité. Le polytype cubique 3C-SiC est 100 % cubique. Le polytype wurzite AB est 100 % hexagonal. Tous les autres polytypes ont un pourcentage d'hexagonalité donné par la différence entre le nombre total de bi-

couche dans la cellule unitaire (N) et le nombre de bi-couches en sites cubique. Le pourcentage est par exemple de 50 % pour 4H-SiC, de 33 % pour 6H-SiC.

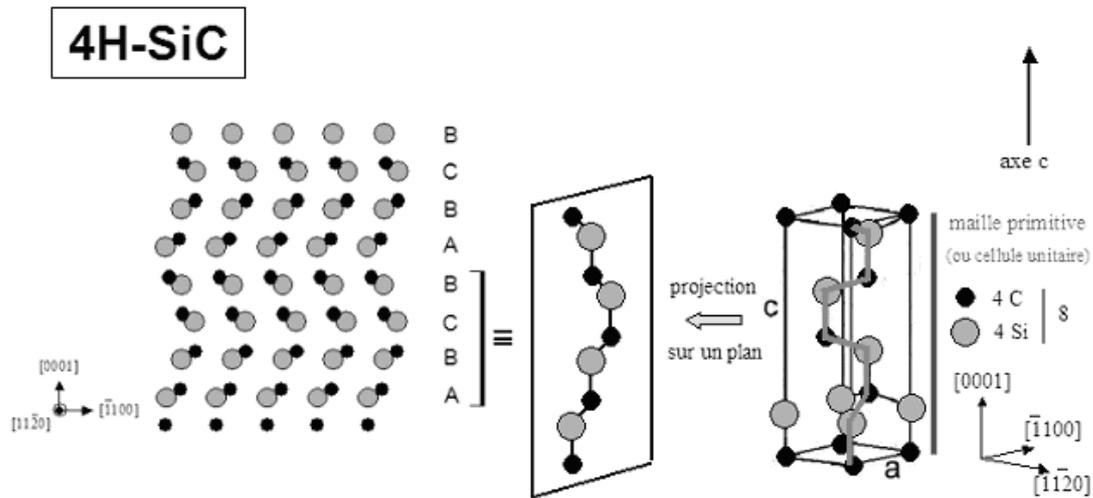


Fig. 5.- Maille primitive du 4H-SiC ainsi que sa représentation en empilement suivant l'axe c.

Même s'il reste encore de nombreuses questions non résolues concernant l'origine microscopique du polytypisme dans SiC, ses conséquences en termes de changement de propriétés physiques sont assez bien comprises :

- 1) toutes les propriétés qui dépendent très fortement des interactions entre plus proches voisins (comme l'énergie de cohésion, les constantes d'élasticité, la vitesse du son, la constante diélectrique, etc...) ne sont pas fondamentalement perturbées. Dans le Tab. 1 ce domaine concerne l'essentiel des propriétés physiques de base ;
- 2) quelques effets, relativement faibles, sont observables lorsqu'on veut donner une description fine de la structure de bande. C'est le cas, par exemple, de la densité d'états ou de la dispersion des états électroniques (masses effectives) au voisinage du sommet de la bande de valence ou du minimum de la bande de conduction. On explique ainsi la variation des éléments diagonaux du tenseur de masse effective et la différence de couleur des polytypes ;
- 3) enfin, des effets directement quantifiables apparaissent lorsqu'on s'intéresse aux phénomènes d'excitations collectives. C'est le cas, par exemple, pour les vibrations de réseau ou le nombre de bandes de conduction et de valence. Nous allons voir en particulier que le nombre total de modes (comme le nombre total de bandes) est directement fonction de l'ordre N du polytype considéré.

2.2 Effet du polytypisme sur la dynamique de réseau

Depuis les travaux de Feldman et al. [9] la dynamique de réseau des composés de la famille « SiC » est relativement bien comprise. Rappelons d'abord que, dans l'hypothèse d'une coordination tétraédrique parfaite (polytype 3C) l'épaisseur « e » d'une bi-couche (ou Si-C building unit) est égale au $\frac{1}{3}$ de la diagonale du cube. Elle s'écrit :

$$e = \frac{a_c}{\sqrt{3}} \quad (2.2.1)$$

où a_c désigne la longueur de la maille cubique. De la même façon, la longueur des axes rhomboédriques ou pseudo-hexagonaux est donnée par :

$$a_1 = a_2 = a_3 = \frac{a_c}{\sqrt{2}} \quad (2.2.2)$$

ce qui montre que, idéalement, tout empilement ou « stacking » de N bicouches Si-C successives dans la direction de l'axe c (polytype NX) devrait être caractérisé par un rapport $\frac{c}{a}$ des constantes de réseau tel que :

$$\left(\frac{c}{a}\right)_{NX} = \frac{N\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \approx 0,8165 N \quad (2.2.3)$$

On observe bien sur des distorsions structurales par rapport à ce schéma simplifié [10] mais elles sont faibles. Elles augmentent comme l'hexagonalité du polytype (Tab. 3) et, à hexagonalité constante, sont plus grande pour un polytype rhomboédrique que pour un polytype hexagonal. Cependant, même dans le cas extrême du polytype 2H (100 % d'hexagonalité) l'écart ne dépasse jamais 5 % de la valeur théorique. Ce résultat confirme que le schéma simple d'un empilement régulier de N couches rigides (parfaitement identiques) est relativement bien respecté.

Polytype	3C (3R)	6H	4H	2H
Groupe d'espace [a]	T_d^2	C_{6v}^4	C_{6v}^4	C_{6v}^4
Atomes/cellule unité	2	12	8	4
$\frac{N\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$	2,449	4,899	3,266	1,633
Hexagonalité	0	0,33	0,5	1
Paramètre cristallins				
Axe c (Å)				
[b]	7,551	15,117 ₃	10,053	5,048
[c]	7,551	15,120	10,084	5,048
[d]	7,5491	15.114 ₅	10,081 ₄	5,048 ₆
Axe a (Å)				
[b]	3,083	3,080 ₆	3,073	3,076 ₃
[c]	3,083	3,081	3,081	3,076
[d]	3,081 ₉	3,0805	3,079 ₉	3,077 ₇
Rapport (c/a)				
[b]	2,449	4,907 ₃	3,271 ₄	1,641
[c]	2,449	4,907	3,273	1,641
[d]	2,449 ₅	4,906 ₅	3,273 ₃	1,640 ₄
$10^3 \frac{\Delta(c/a)}{\frac{N\sqrt{2}}{\sqrt{3}}}$				
[b]	0	1,69 ₄	1,65 ₃	4,90
[c]	0	1,63 ₃	2,14 ₄	4,90
[d]	0	1,53 ₁	2,23 ₅	4,53 ₂

[a] Freitas J.A. Jr., "Phonons in SiC polytypes", Chapter 2.2 of "Properties of Silicon Carbide", EMIS Data Review Series **13**, edited by G.L. Harris, INSPEC Publication, 1995, p.22.-----[11]

[b] Harris G.L., "Lattice parameters of SiC", Chapter 1.2 of "Properties of Silicon Carbide", EMIS Data Review Series **13**, edited by G.L. Harris, INSPEC Publication, 1995, p.4 (room temperature values).-----[12]

[c] Bechstedt F., Käckell P., Zywiets A., Karch K., Adolph B., Tenelsen K. et Furthmüller J., Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 35 (1997).-----[10]

[d] Chen A. et Srichaikul P., Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 81 (1997).-----[13]

Tab. 3.- Propriétés structurales et distorsion hexagonale des principaux polytypes NH-SiC.

Une conséquence immédiate de cette régularité quasi-idéale des empilement dans l'espace réel est que, comme pour les super-réseaux ou les composés lamellaires (GaS), des mini-zones apparaissent dans l'espace réciproque. Elles correspondent à la direction Γ -L du réseau cubique réciproque et définissent, au centre de l'ancienne Zone de Brillouin (ZB) de nouveaux états propres spécifiques du polytype considéré. Pour toute information complémentaire voir, par exemple : [14]

Pour établir une correspondance détaillée entre les points de haute symétrie de la structure wurtzite (polytype 2H) et ceux de la structure blende (polytype 3C) on utilise la matrice de changement de base [15] :

$$\begin{pmatrix} X\langle 1-10 \rangle \\ Y\langle 11-2 \rangle \\ Z\langle 111 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & -2/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X\langle 100 \rangle \\ Y\langle 010 \rangle \\ Z\langle 001 \rangle \end{pmatrix} \quad (2.2.4)$$

On montre ainsi que les points de haute symétrie de la structure blende se transforment comme indiqué sur le Tab. 4.

Blende	Wurtzite
Γ	Γ
$L // \langle 111 \rangle$ ou $\langle -1-1-1 \rangle$	Γ
$L // \langle -111 \rangle, \langle 1-11 \rangle, \text{c.p.}$	U (à 2/3 de ML)
X	U (à 2/3 de ML)
W	T (à 3/4 de ΓK)
U, K	Σ (à 3/4 de ΓM)

Tab. 4.- Correspondance entre les points de haute symétrie de la structures blende (cubique) et de la structure wurtzite (hexagonale) d'après [15]. Dans ce tableau, on a supposé une valeur idéale (0,8165) du rapport c/a . En d'autres termes, on a négligé tout effet de distorsion hexagonale.

Seuls les deux points équivalents $L \langle 111 \rangle$ et $L \langle -1-1-1 \rangle$ apparaissent au centre de la nouvelle zone. Tous les autres points (anciens points L dans la direction $\langle 1-11 \rangle$ ou équivalent) participent avec les anciens points X à la construction de la nouvelle densité d'états au point U (2/3 de ML). C'est la raison fondamentale pour laquelle, quel que soit le polytype considéré, le minimum de la bande de conduction se trouve (presque) toujours entre les points M et L (section 2.3). Dans le cas idéal où la distorsion hexagonale est nulle, la correspondance entre la zone de Brillouin de la structure blende et celle de la structure wurtzite est illustrée sur la Fig. 6 [15].

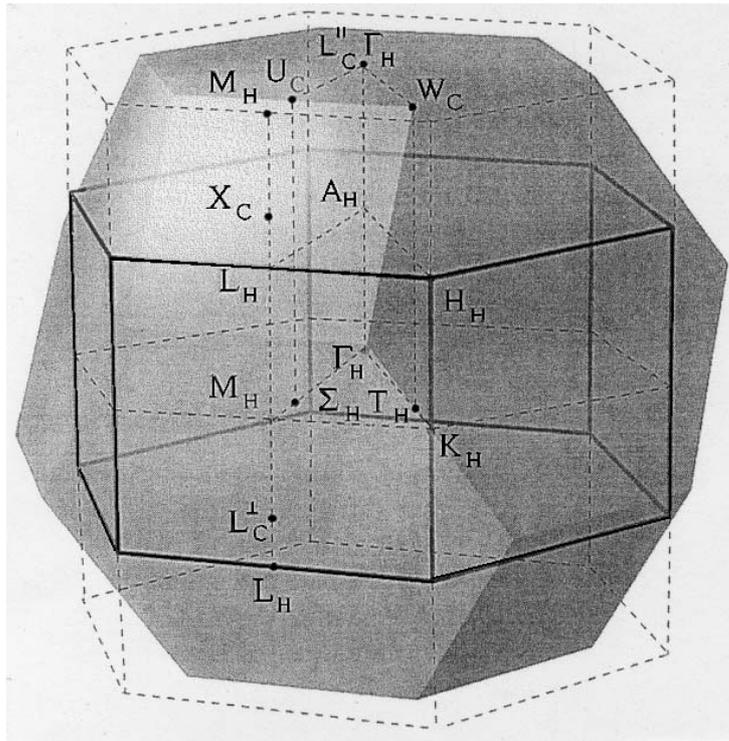


Fig. 6.- Correspondance entre la zone de Brillouin de la structure blende et celle de la structure wurtzite [15].

On peut facilement généraliser ces résultats. Dans le cas de SiC, chaque polytype NH (ou 3NR) possède $2N$ atomes par cellule unitaire et $3(2N-1)$ branches optiques. Ceci définit $3(2N-2)$ nouveaux modes (modes repliés ou « folded modes »). On obtient les valeurs propres correspondantes en repliant les anciennes branches optiques et acoustiques (LO, TO, LA et TA) du cristal cubique (de symétrie 3R) de telle façon que tous les points situés dans l'ancienne ZB (cubique) à une distance $x = k/k_m = 2m/N$ (en coordonnées réduites) deviennent de nouveaux points de centre de zone. Dans cette expression, m est un entier $\leq N/2$. Pour plus de détails, voir [16].

Compte tenu de l'effet du champ cristallin, on définit ainsi 4 groupes de modes de vibration :

- modes optiques axiaux (« axial optic » ou AO) ;
- modes optiques planaires (« planar optic » ou PO),
- modes acoustiques axiaux (« axial acoustic » ou AA) et, enfin
- modes acoustiques planaires (« planar acoustic » ou PA).

Une liste récente des fréquences expérimentales observées sur les polytypes les plus usuels est donnée dans le Tab. 5 [17]. Les modes A_1 , E_1 and E sont IR et Raman

actifs ; les modes E_2 sont uniquement Raman actifs ; les modes B_1 sont, à la fois, silencieux en IR et en Raman.

MODES DE VIBRATION OBSERVES EN CENTRE DE ZONE POUR DIFFERENTS POLYTYPES DE SiC.

3C-SiC		Premier ordre ($x = 0$)			
AO (cm^{-1})		LO (972)			
PO (cm^{-1})		TO (796)			
AA		ac.			
PA		ac.			
Total		6			
4H-SiC		Premier ordre ($x = 0$)	Replié ($x = 1/2$)	Replié ($x = 1$)	
AO (cm^{-1})		A₁ (964)	2B ₁ (??)	A ₁ (838)	
PO (cm^{-1})		E₁ (796)	2E ₂ (776/?)	E ₁ (?)	
AA (cm^{-1})		ac.	2B ₁ (?)	A ₁ (610)	
PA (cm^{-1})		ac.	2E ₂ (196/204)	E ₁ (266)	
Total		6	12	6	
15R-SiC		Premier ordre ($x = 0$)	Repliés ($x = 2/5$)	Repliés ($x = 4/5$)	
AO (cm^{-1})		A₁ (965)	2A ₁ (932/938)	2A ₁ (860/?)	
PO (cm^{-1})		E (797)	2E (785/?)	2E (769/?)	
AA (cm^{-1})		ac.	2A ₁ (331/337)	2A ₁ (569/577)	
PA (cm^{-1})		ac.	2E (167/173)	2E (255/256)	
Total		6	12	12	
6H-SiC		Premier ordre ($x = 0$)	Repliés ($x = 1/3$)	Repliés ($x = 2/3$)	Repliés ($x = 1$)
AO (cm^{-1})		A₁ (965)	2B ₁ (??)	2A ₁ (889/?)	B ₁ (?)
PO (cm^{-1})		E₁ (796)	2E ₂ (789/?)	2E ₁ (??)	E ₂ (767)
AA (cm^{-1})		ac.	2B ₁ (?)	2A ₁ (504/514)	B ₁ (?)
PA (cm^{-1})		ac.	2E ₂ (145/150)	2E ₁ (236/241)	E ₂ (266)
Total		6	12	12	6

Tab. 5.- Fréquences des modes de vibration observés en centre de zone pour les principaux polytypes de SiC. Les modes notés A_1 , E_1 et E sont IR actifs; les modes notés A_1 , E_1 , E_2 et E sont Raman actifs; les modes B_1 sont silencieux. Les vecteurs d'onde sont notés en coordonnées réduites x . Les fréquences expérimentales sont obtenues des références [9], [19] et [16].

On constate immédiatement que, en fonction du polytype considéré, la même fréquence du schéma de zone étendue (mode AO ou AA avec $x = 1$, par exemple) peut être permise (4H) ou interdite (6H). Dans les deux cas, la simple considération du tableau 5 montre qu'elle doit se manifester à (sensiblement) la même énergie. Cette conclusion est bien vérifiée expérimentalement. Dans 6H-SiC, où les modes B_1 sont normalement interdits on sait qu'ils n'apparaissent jamais dans des conditions de mesure standard [9] [16]. Par contre, après implantation d'hydrogène et recuit à 950°C pendant 1 heure, il apparaît deux modes faibles (modes B_1 « normalement interdits ») autour de 615 et 833.5 cm^{-1} [18]. A quelques cm^{-1} près, ce sont bien les fréquences données dans le Tab. 5 pour les modes AO et AA en bord de zone dans le polytype 6H.

Inversement, il est possible de retrouver dans la direction $\Gamma-L$ la dispersion des modes optiques et acoustiques du polytype 3C (ne contenant que 2 atomes par cellule unitaire) en effectuant des mesures de diffusion Raman sur des polytypes de plus en plus complexes [19], [20], [16]. On travaille alors dans une représentation inverse (dite du schéma de zone étendu, ou « extended zone scheme »). Un excellent exemple est représenté sur la Fig. 7 [20].

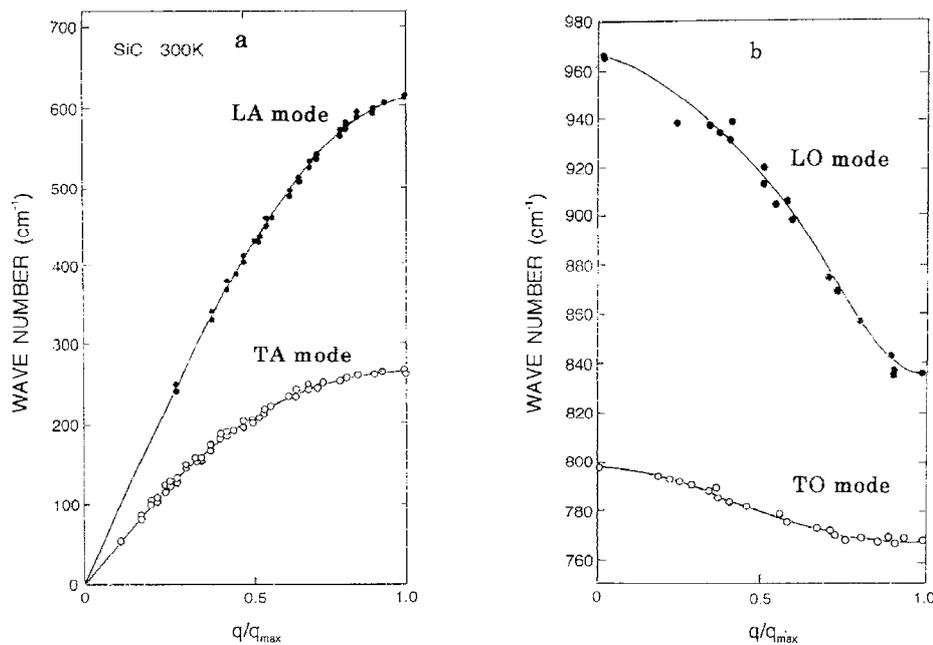


Fig. 7.- Zone étendue de 3C-SiC [20].

2.3 Effet du polytypisme sur la structure de bande

Tous les polytypes connus de SiC sont des matériaux à grand gap. A 300 K, le gap varie de 2,3 eV (3C-SiC) à 3,26 eV (4H-SiC). Par comparaison, celui du silicium n'est que de 1,1 eV (cf. Tab. 1). Ces grandes largeurs de bande interdite impliquent une faible concentration en porteurs intrinsèques. En effet, typiquement, non intentionnellement dopé le SiC a une résistivité voisine de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. En le dopant et/ou en le compensant, on peut faire varier cette résistivité de 0,1 à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. Ce qui permet de réaliser une large gamme de substrats, de très conducteurs à semi-isolants (S.I). Sur le plan des dispositifs, c'est la mobilité (relativement) restreinte des porteurs de charges qui présente le facteur le plus limitatif (cf. Tab. 2).

Puisque la mobilité dépend du polytype, on peut s'attendre à ce que des effets spécifiques (analogues à ceux observés pour les modes propres de vibration) affectent la dispersion de la structure de bande (et le nombre total de bandes de valence et de conduction en fonction de la complexité du polytype). Un exemple simple est représenté sur la Fig. 8 [21].

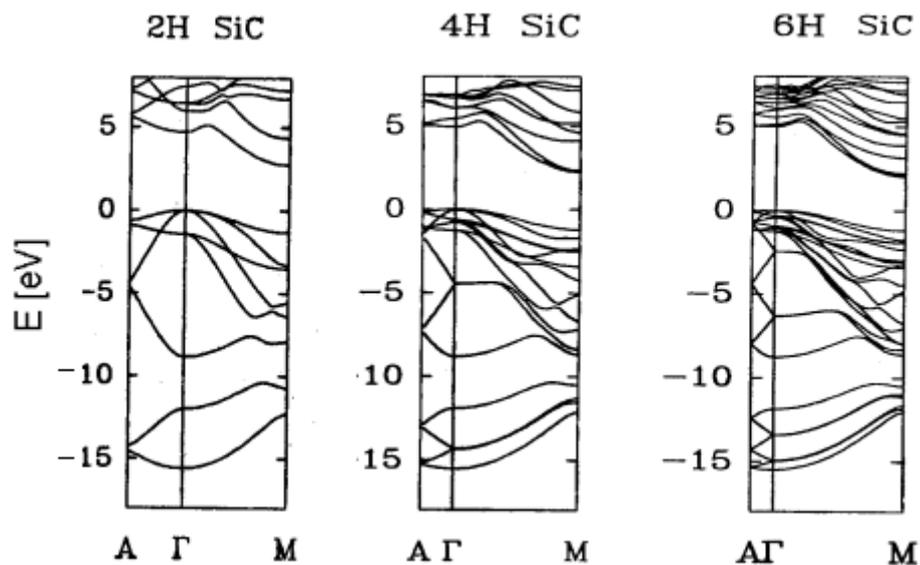


Fig. 8.- Comparaison des structures de bandes du 2H, 4H, 6H-SiC [21].

En parcourant la série 2H-SiC (4 atomes par cellule unitaire) puis 4H-SiC (8 atomes par cellule unitaire) et 6H-SiC (12 atomes par cellule unitaire), on remarque immédiatement que le nombre total de bandes de valence passe de 8 à 16 pour terminer à 24. Bien entendu, comme pour silicium, il n'est que de 4 dans le polytype 3C (2 atomes par cellule unitaire rhomboédrique).

Au premier ordre, la position des nouveaux états électroniques au centre de zone s'obtient, comme pour les modes propres de vibration, par repliement successif dans

la direction $\Gamma - A$ (direction $\Gamma - L$ du polytype cubique). Une première conséquence est que, puisque la position du maximum de la bande de valence est au centre de la zone de Brillouin (ZB) dans le polytype cubique ($k=0$ dans le schéma de zone étendu), il y reste quel que soit le polytype considéré. C'est exactement ce que montrent les résultats de la Fig. 8.

Bien entendu, puisque de nouveaux états propres (situés à une énergie inférieure mais relativement proches) viennent se mélanger avec les anciens états de valence, la position du sommet de la bande de valence doit, en valeur absolue, se déplacer vers les hautes énergies. On doit donc s'attendre à observer un offset de bande intrinsèquement négatif (c'est à dire tel que les trous se localisent spontanément dans le polytype hexagonal) pour toute hétéro-jonction de type 3C/NH (hétéro-structures classiques de type II) [10] [22].

Au contraire, dans le plan des couches et loin du centre de zone (cf la direction $\Gamma - M$ sur la Fig. 8) la dispersion est très peu perturbée. En d'autres termes, la perturbation apportée par une description exacte de la cellule unitaire est négligeable. Simplement, puisque par rapport au polytype 3C (ou 3R), il y a 4 à 6 fois plus d'atomes, on observera dans la cellule unitaire de l'espace réciproque un nombre croissants (facteur 4 à 6) de bandes de conduction et de valence quasi dégénérées. Quel que soit le polytype considéré, s'il est de type n, il existe alors à la température ambiante suffisamment d'électrons dans la première bande de conduction pour observer des transitions inter-bandes, connectant le minimum de la bande de conduction et les bandes de conduction supérieures [23], [24]. On explique ainsi la couleur verte, caractéristique des cristaux de type Lely naturel.

Concernant la position exacte du minimum de la bande de conduction, il est localisé au point X dans le polytype cubique [24] [25] comme pour le silicium ou le phosphore de gallium (GaP). Mécaniquement il devrait donc se retrouver au point U dans la direction ML (voir Fig. 6). En fait, il varie légèrement dans le plan MLK lorsque l'on change de polytype. Il est associé au point K dans 2H, au point M dans 4H et à un point situé au $1/3$ de $M - L$ dans 6H (voir, par exemple : [26] [15]). C'est l'origine des variations de masse effective des électrons expérimentalement observées au minimum de la bande de conduction [27].

Concernant la valeur absolue du gap (position du minimum de la bande de conduction par rapport au sommet de la bande de valence) nous avons vu que, en première approximation, toutes les distorsions hexagonales variaient comme le pourcentage d'hexagonalité. On s'attend donc à ce que les paramètres de champ cristallin varient de la même façon. Ce résultat ne dépend pas du détail de la séquence d'empilement définissant le polytype et explique pourquoi, au premier ordre, les deux différences d'énergie $\Gamma - K$ et $\Gamma - M$ varient de façon (grossièrement) linéaire entre 3C-SiC (100 % cubique) et 2H-SiC (100 % hexagonal). Ce résultat est illustré sur la Fig. 9, d'après [15]. On peut noter que le croisement de bande prévu aux environs de 80% d'hexagonalité suggère qu'il puisse exister (au moins) un polytype (9R, ou 15R' inconnu) tel que le gap $\Gamma - M$ puisse être supérieur au gap $\Gamma - K$ du polytype 2H.

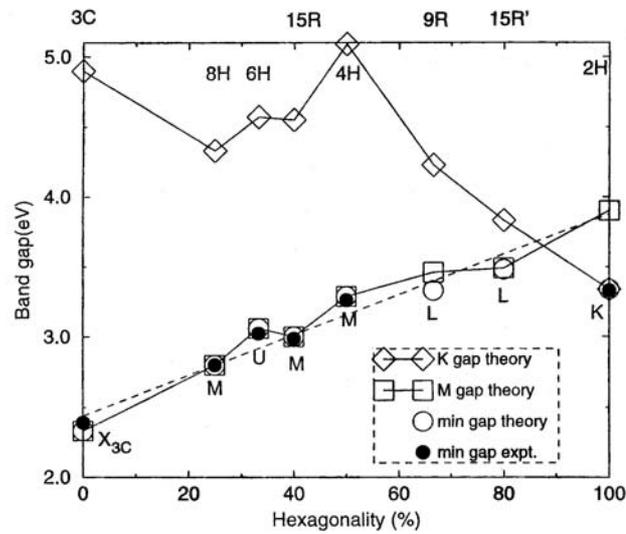


Fig. 9.-Les minimums des gaps de quelques polytypes SiC en fonction de l'hexagonalité [15].

2.4 Tenseur de masse effective au minimum de la bande de conduction

Dans le cas des polytypes 3C, 4H, 6H et, plus récemment, 15R on connaît raisonnablement bien la position des minima de la bande de conduction dans la zone de Brillouin. On peut donc analyser de façon relativement précise des résultats de résonance cyclotron obtenus en utilisant différentes configurations de champ magnétique par rapport à l'axe c. On a ainsi directement accès aux composantes principales du tenseur de masse effective.

Une difficulté standard (commune à tous les semiconducteurs à grand gap) est la nécessité de travailler à basse température, sur un échantillon très peu dopé, pour augmenter le produit $\omega_c \tau$. Pour avoir suffisamment de porteurs dans la bande de conduction pour que le terme d'absorption infra-rouge reste quantifiable, on doit donc photo-exciter des porteurs. Si, maintenant, l'effet du champ magnétique sur la distribution de porteurs perturbe suffisamment le spectre de recombinaison radiative, on pourra détecter dans le visible au lieu de détecter dans l'infra-rouge lointain. On réalise ainsi une expérience de Résonance Cyclotron Détectée Optiquement (ou ODCR). C'est la technique standard utilisée pour SiC [27].

Une compilation aussi complète que possible des résultats expérimentaux trouvés dans la littérature pour les principaux polytypes [27] [28] [25] [22] est donnée dans le Tab. 6 pour les polytypes 3C (colonnes $e_1 - e_3$), 6H (colonnes $e_4 - e_6$), 4H (colonnes $e_5 - e_8$) et 15R (colonnes e_9). On remarquera qu'aucun résultat expérimental n'est actuellement disponible pour le polytype 2H.

En utilisant les résultats du Tab. 6 comme guide, il est possible de valider des calculs de structure de bande. Effectués de façon systématique, ils donnent alors des

informations sur les polytypes les moins connus. Ces valeurs de masse effective sont présentées dans la deuxième partie du tableau (Théorie).

m/m_0	Expérience			Théorie					
3C-SiC	Minimum en X (ZB cubique)			m_1 (// ΓX); m_t ($\perp \Gamma X$)					
Ref.	$[e_1]$	$[e_2]$	$[e_3]$	$[t_1]$	$[t_2]$	$[t_3]$	$[t_4]$	$[t_5]$	$[t_6]$
m_1	0,667	0,67	0,67	0,70	0,67	0,63	0,68	0,60	0,678
m_t	0,247	0,25	0,22	0,23	0,25	0,23	0,23	0,29	0,236
6H-SiC	Minimum ligne ML (ZB hexagonale)			m_1 (//ML); m_2 (// $M\Gamma$); m_3 (//MK)					
Ref.	$[e_4]$	$[e_5]$	$[e_6]$	$[t_1]$	$[t_2]$	$[t_3]$	$[t_4]$	$[t_5]$	$[t_6]$
m_1	1.7	1.4	2.0	1,2-2,0	1,95	1,42	1,83	0,54	
m_2	-	-	-	0,78	0,75	0,77	0,75	1,00	
m_3	0,25	0,35	0,42	0,23	0,27	0,24	0,24	0,19	
4H-SiC	Minimum en M (ZB hexagonale)			m_1 (// $M\Gamma$); m_{t1} (//MK); m_{t2} (//ML)					
Ref.	$[e_5]$	$[e_7]$	$[e_8]$	$[t_1]$	$[t_2]$	$[t_3]$	$[t_4]$	$[t_5]$	$[t_6]$
m_1	0,48	0,42	0,58	0,66	0,57	0,58	0,57	1,20	
m_{t1}	0,30	0,29	0,31	0,31	0,32	0,28	0,28	0,19	
m_{t2}	-	-	0,33	0,30	0,32	0,31	0,31	0,33	
15R-SiC	Minimum en X (ZB rhomboédrique)			m_1 (// $M\Gamma$); m_{t1} (//MK); m_{t2} (//ML)					
Ref.	$[e_9]$			$[t_7]$					
m_1	0,53			0,67					
	-			0,41					
m_t	0,28			0,22					
2H-SiC				Minimum at K(H) ($m_1 \perp ML$; $m_2 // KH$)					
Ref.				$[t_1]$	$[t_2]$	$[t_3]$	$[t_4]$	$[t_5]$	$[t_6]$
m_1	-			0,40	0,45	0,45	0,43	0,310	
m_2	-			0,26	0,26	0,27	0,26	0,311	

$[e_1]$ R.Kaplan, R.J.Wagner, M.J.Kim, R.J.Davis, *Solid State Comm.*, **55** (67), (1985).-----[29]
 $[e_2]$ J.Kono, S.Tareyama, H.Yokoi, N.Miura, K.Yamanaka et al. *Phys. Rev.*, **B 48**, 10909 (1993).-----[30]
 $[e_3]$ G.Pensl, communication privée (voir G.Wellenhoffer et al. *Phys. Stat. Sol. (b)* **202**, 107 (1997)).-----[31]
 $[e_4]$ A.V.Melnichuk, Y.A.Pasechnik, *Soviet Physics-Solid State*, **34**, 227 (1992).-----[32]
 $[e_5]$ H.Harima, S.Nakashima et T.Vemura, *J.Appl. Phys.*, **78**, 1996 (1995).-----[33]
 $[e_6]$ N.T.Son, O.Kordina, A.O.Konstantinov, W.M.Chen et al., *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3209 (1994).-----[34]
 $[e_7]$ N.T.Son, W.N.Chen, O.Kordina, A.O.Konstantinov et al, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1074 (1995).-----[35]
 $[e_8]$ D.Volm, B.K.Meyer., D.M.Hoffmann, W.M.Chen, N.T.Son et al. *Phys. Rev.*, **B 53**, 15409 (1996).-----[36]
 $[e_9]$ B.Ellis, T.S.M., *Proc. Roy. Soc A***229**, 383 (1967).-----[37]
 $[t_1]$ K.Karch et al., *Proc. 22nd ICPS (Vancouver) World Scientific Publ. Co., Singapore*, p. 401 (1995).-----[38]
 $[t_2]$ P.Kackell, Ph. D. Thesis, (Jena 1996).-----[39]
 $[t_3]$ W.R.Lambrecht and B.Segall, *Phys. Rev.* **B52**, R2249 (1995); *ibid. Phys. Stat. Sol. (b)* **202**, 5 (1997).-----[40]
 $[t_4]$ C.Persson and U.Lindefelt, *Phys. Rev.*, **54**, p. 10257, (1996).-----[41]
 $[t_5]$ M.Willatzen, M.Cardona et N.E.Christensen, *Phys. Rev.* **B51**, 13150 (1995).-----[42]
 $[t_6]$ A.B.Chen, P.Srichaikul, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **202**, 81 (1997).-----[43]
 $[t_7]$ G.Wellenhoffer and V.Rössler, *Solid State Com.*, **96**, 887 (1995) ; *ibid. Phys. Stat. Sol.(b)*, **202**, 107 (1997). -----[28]

Tab. 6.- Paramètres de masse effective des principaux polytypes de SiC.

2.5 Dispersion au voisinage du sommet de la bande de valence

Nous avons vu que, quel que soit le polytype considéré, le maximum de la bande de valence était i°) toujours situé au centre de la Zone de Brillouin et ii°) essentiellement constitué par le triplet des états dégénérés p_x , p_y et p_z du carbone (états p de l'élément le plus électro-négatif). Ce triplet éclate sous l'effet i°) du champ cristallin (c-a-d. des distorsions hexagonales ou rhomboédriques) et ii°) du couplage spin-orbite. En ne considérant que la levée de dégénérescence due au champ cristallin (et dans l'hypothèse simple d'un champ cristallin hexagonal) on obtient directement un état singlet et un état doublet (états $p_{x,y}$ et p_z). En négligeant l'effet du couplage spin-orbite, la dispersion de la bande de valence autour du point $k \sim 0$ s'écrit alors [44] :

	$1/\sqrt{2} X + iY\rangle$	$ Z\rangle$	$1/\sqrt{2} X - iY\rangle$
$\langle X + iY / \sqrt{2}$	$\Delta_1 + F$	$-H^*$	K^*
$\langle Z $	$-H$	G	I^*
$\langle X - iY / \sqrt{2}$	K	I	$\Delta_1 + F$

Dans cette expression, Δ_1 représente le terme de champ cristallin. Les éléments de matrice F , G , H , I , K s'écrivent :

$$F = F_1 k_z^2 + F_2 (k_x^2 + k_y^2)$$

$$G = G_1 k_z^2 + G_2 (k_x^2 + k_y^2)$$

$$H = (iH_1 k_z - H_2) (k_x + ik_y) = - (H_1 k_z k_y + H_2 k_x) + i (H_1 k_z k_x - H_2 k_y)$$

$$I = (iI_1 k_z + I_2) (k_x + ik_y) = - (I_1 k_z k_y + I_2 k_x) + i (I_1 k_z k_x + I_2 k_y)$$

$$K = K_1 (k_x + i k_y)^2 = K_1 (k_x^2 - k_y^2 + 2i k_x k_y)$$

F_1 , F_2 , G_1 , G_2 , H_1 , I_1 et K_1 sont des paramètres de masse effective inverse. Ils sont reliés aux paramètres A_i ($i=1$ à 7) définis par Pikus et Bir [44] de la façon suivante :

$$F_1 = A_1 + A_3 \quad F_2 = A_2 + A_4 \quad G_1 = A_1 \quad G_2 = A_2$$

$$H_1 = I_1 = A_6 \quad H_2 = I_2 = A_7 \quad \text{and} \quad K_1 = A_5$$

Dans l'approximation quasi-cubique, on obtient :

$$F_1 = (A + 2B - C) / 3 \quad F_2 = (2A + 4B + C) / 6$$

$$G_1 = (A + 2B + 2C) / 3$$

$$G_2 = (A + 2B - C) / 3$$

$$H_1 = (A + 2B - C) / 3\sqrt{2}$$

$$H_2 = 0$$

$$K_1 = (B - A - 2C) / 6$$

Dans le Tab. 7 nous avons réunies des valeurs théoriques récentes pour Δ_1 et pour les sept paramètres de Pikus-Bir (A_1 - A_7). On remarque que, au premier ordre, Δ_1 est toujours positif et varie comme le pourcentage d'hexagonalité.

Polytype	Ref	Δ_1	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7
3C	[a]	0	-4,59	-0,59	4,00	-2,00	1,34	-0,96	0
	[b]	0	-4,78	-0,58	4,20	-2,10	1,54	-0,41	0
	[c]	0	-4,27	-0,51	3,76	-1,88	1,42	-0,36	0
6H	[a]	0,046	-4,70	-0,54	4,10	-1,10	1,36	-0,94	0,0090
	[b]	0,044	-4,76	-0,59	4,14	-1,15	-1,50	-1,34	0,0119
15R	[a]	0,054	-4,70	-0,55	4,07	-1,12	1,35	-0,94	0,012
4H	[a]	0,066	-4,70	-0,56	4,07	-1,10	1,35	-0,94	0,0130
	[b]	0,074	-4,76	-0,628	4,14	-1,11	-1,45	-1,49	0,0127
2H	[a]	0,132	-4,66	-0,59	4,00	-1,13	1,30	-0,85	0,0270
	[b]	0,144	-4,83	-0,576	4,18	-1,24	-1,41	-1,49	0,0232

[a] W.R.Lambrecht, S. Limpijumnong, S.N. Rashkeev et Segall B., *Phys. Stat. Sol. (b)* **202**, 5 (1997). [15]

[b] G.Wellenhofer et U.Rössler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **202**, 107 (1997). [21]

[c] M.Willatzen, M.Cardona and N.E.Christensen, *Phys. Rev.* **B51**, 13150 (1995). [45]

Tab. 7.- Paramètres de bande de valence des principaux polytypes de SiC

En pratique, la modélisation de la dispersion de la bande de valence est beaucoup plus simple. Elle dépend peu du polytype et, pour 4H-SiC, est schématiquement illustré sur la Fig. 10. Elle fait intervenir les masses effectives suivantes (voir Tab. 8) :

Polytype du SiC	$m_{hh}(\perp)$	$m_{lh}(\perp)$	$m_{hh}(//)$	$m_{lh}(//)$
3C	0,19	0,33	1,69	0,31
4H	3,04	0,34	1,64	1,64
6H	0,62	0,62	1,65	1,56

Tab. 8.- Les différentes masses effectives pour les polytypes 3C-SiC, 6H-SiC [15] et pour le 4H-SiC [46].

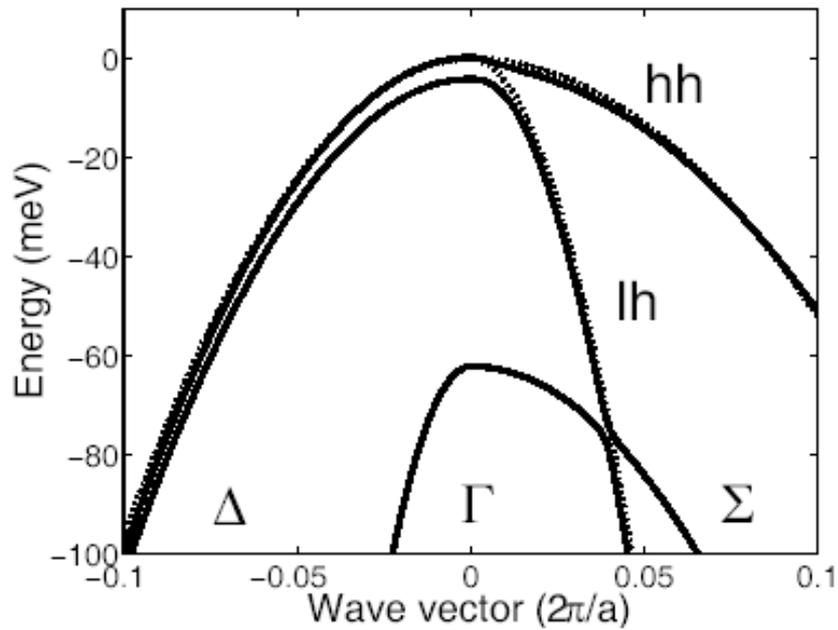


Fig. 10.- Bandes de valences pour le 4H-SiC obtenu à partir des calculs de structures de bandes de Pernot et al [46].

Compte tenu de ces données, il est maintenant possible de nous intéresser aux propriétés de transport de SiC.

2.6 Propriétés de transport dans 4H et 6H SiC

Depuis bientôt dix ans, l'équipe « transport » du GES a développé une thématique consacrée au transport des électrons et des trous dans les trois principaux polytypes : 3C, 4H et 6H-SiC. Les modèles développés pour décrire la concentration de porteurs et la mobilité en fonction de la température s'appuient sur une excellente connaissance des propriétés physiques du matériau (structure des bandes des différents polytypes, vibrations de réseau, niveaux d'impureté mis en jeu,...) et sont constamment remis à jour. Les modèles permettent de déterminer : i) les énergies d'activation ; ii) le dopage et le taux de compensation des couches étudiées ; iii) les processus de diffusion qui contrôlent la conductivité. Dans ce travail ils sont utilisés pour discuter de l'activation des dopants introduits par implantation.

2.6.1 Concentration de porteurs

Pour modéliser la concentration de porteurs libres, le modèle utilisé est basé sur la statistique de Fermi-Dirac et résulte de la résolution de l'équation de la neutralité [46, 47, 48].

2.6.1.1 Dopage de type n

Pour les polytypes 4H et 6H-SiC, le modèle tient compte des deux niveaux d'énergie qui correspondent aux deux sites possibles pour l'impureté dans le réseau (site hexagonal et cubique). Il permet de calculer la densité de porteurs libres (n) à partir de l'équation de neutralité :

$$n + N_a = \sum_{i=h,k_1,k_2} \frac{N_{di}}{1 + \beta_i^{-1} \exp\left(\frac{E_{di} + E_F}{k_B T}\right) + \beta_{voi}^{-1} \exp\left(\frac{E_{di} - \Delta E_{voi} + E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.6.1)$$

Dans cette équation β_i^{-1} et E_{di} sont les facteurs de dégénérescence et les énergies des niveaux fondamentaux ; β_{voi}^{-1} et ΔE_{voi} sont les facteurs de dégénérescence des niveaux éclatés ; E_F est le niveau de Fermi. N_a est la concentration des accepteurs et N_{di} est le nombre de donneurs existant sur chaque site inéquivalent. L'indice $i=h$ correspond au niveau hexagonal (4H- et 6H-SiC) ; $i=k_1$ correspond au niveau cubique dans le 4H-SiC et à l'un des niveaux cubiques dans 6H-SiC ; $i=k_2$ correspond au deuxième niveau cubique dans 6H-SiC.

2.6.1.1.1 Application à 4H-SiC

Dans 4H-SiC, il n'existe plus que deux sites non équivalents – hexagonal (h) et cubique (k). Le site hexagonal (h), avec une densité de donneurs N_{dh} est associé au niveau fondamental E_{dh} qui est deux fois dégénéré ($\beta_h^{-1}=2$). Le niveau éclaté associé au niveau fondamental hexagonal $E_{voh} = E_{dh} - \Delta E_{voh}$ est quatre fois dégénéré ($\beta_{voh}^{-1}=4$). Le site cubique (k), avec une densité de donneurs N_{dk} , est associé au niveau fondamental E_{dk} qui est deux fois dégénéré ($\beta_k^{-1}=2$). Le niveau éclaté du niveau fondamental hexagonal $E_{vok} = E_{dk} - \Delta E_{vok}$ est quatre fois dégénéré ($\beta_{vok}^{-1}=4$). Les écarts d'énergie entre les niveaux éclatés et les niveaux fondamentaux sont respectivement : $\Delta E_{voh} = 7,6$ meV et $\Delta E_{vok} = 45,5$ meV pour 4H-SiC.

2.6.1.1.2 Application à 6H-SiC

Dans 6H-SiC, nous avons trois sites non équivalents – hexagonal (h) et deux cubiques (k_1 et k_2). Les facteurs de dégénérescence des niveaux fondamentaux (le niveau hexagonal et les deux niveaux cubiques) sont respectivement $\beta_h^{-1} = \beta_{k1}^{-1} = \beta_{k2}^{-1} = 2$. Les niveaux éclatés des niveaux fondamentaux $E_{voh} = E_{dh} - \Delta E_{voh}$, $E_{vok1} = E_{dk1} - \Delta E_{vok1}$ et $E_{vok2} = E_{dk2} - \Delta E_{vok2}$ sont dix fois dégénérés ($\beta_{voh}^{-1} = \beta_{vok1}^{-1} = \beta_{vok2}^{-1} = 10$). Pour les écarts d'énergie entre les niveaux éclatés et les niveaux fondamentaux dans 6H-SiC, nous avons adopté les valeurs suivantes : $\Delta E_{voh} = 12,6$ meV, $\Delta E_{vok1} = \Delta E_{vok2} = 61$ meV pour 6H-SiC.

Les paramètres ajustables utilisés lors de la modélisation de la densité d'électrons libres en fonction de la température sont :

$N_{dh} = N_{dk} = N_d/2$ (ou $N_{dh} = N_{dk1} = N_{dk2} = Nd/3$), la densité d'impureté équi-réparti sur les différents sites pour le 4H (6H)-SiC ;

N_a , la compensation;

E_{dh} , l'énergie de l'état fondamental hexagonal ;

E_{dk} (ou $E_{dk1} = E_{dk2}$), l'énergie de l'état fondamental cubique.

2.6.1.2 Dopage de type p

Pour les polytypes 4H et 6H-SiC, le modèle prend simplement en compte les deux bandes de valence supérieures dégénérées au point Γ de la zone de Brillouin : les trous lourds (h) et de trous légers (l) (cf. Fig. 10). La densité totale de trous libres $p = p_h + p_l$, est donnée par l'équation de neutralité suivante :

$$p + N_D^+ = \sum_i \frac{N_{Ai}}{1 + g_i e^{\frac{E_{Ai} - E_F}{k_B T}}} \quad (2.6.2)$$

où N_D^+ est la densité de donneurs ionisés (égale à la densité de donneurs $N_D^+ = N_D$), N_{Ai} la densité d'accepteurs (l'indice i correspond aux différents niveaux d'impuretés mis en jeu), $g_i=4$ le facteur de dégénérescence, E_{Ai} l'énergie d'ionisation et E_F le niveau de Fermi.

2.6.2 Mobilité

Le calcul de la mobilité des porteurs se fait par résolution de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation. En effet dans tout semiconducteur, un temps de relaxation bien spécifique (τ_i) caractérise chacun des mécanismes de diffusion qui affectent la mobilité. En général, ces processus de diffusion sont regroupés en trois familles distinctes : les processus dus aux défauts, aux électrons et aux phonons.

1) Diffusion par les défauts :

Elle inclut les impuretés neutres, les impuretés ionisées, et différents défauts cristallins tels que les dislocations par exemple.

2) Diffusion par les phonons :

Elle regroupe l'ensemble des phénomènes de collision des électrons avec le réseau cristallin. Elle est plus difficile à synthétiser. En pratique, on différencie : i) la diffusion intravallée quand l'électron reste dans la même vallée après diffusion par le phonon; ii) la diffusion intervallée qui concerne les semi-conducteur à structure de bande multivallée quand l'électron de la

vallée (i) est diffusé par absorption ou émission d'un phonon dans la vallée (j). Dans les deux modes de diffusion intravallée et intervallée, si les atomes du réseau vibrent en phase on parle de phonons acoustiques, s'ils vibrent en opposition de phase on parle de phonons optiques. Dans les deux cas (acoustique ou optique), on distingue les vibrations qui ne génèrent qu'un potentiel de déformation (phonons non-polaires) et les vibrations qui induisent aussi une polarisation du réseau (phonons polaires). La diffusion par les phonons acoustiques polaires est également appelée diffusion piézo-électrique. Cet effet est d'autant plus important que le caractère polaire du matériau est plus marqué.

3) Diffusion par les électrons :

Elle est divisée en deux types d'interaction : la collision d'un électron avec un autre électron, et l'interaction collective des électrons avec les plasmons. Le nuage électronique peut également influencer les autres mécanismes de diffusion. C'est, par exemple, l'écrantage électronique du potentiel lié à une impureté ionisée ou le couplage des oscillations du plasma d'électrons libres avec les phonons optiques longitudinaux.

Pour calculer le temps de relaxation moyen τ qui rend compte de l'effet combiné de tous ces processus de diffusion, on utilise la règle de Mathiessen :

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (2.6.3)$$

En pratique, dans SiC, les principaux mécanismes de diffusion qui limitent la mobilité sont les modes de diffusion liés aux propriétés intrinsèques et les modes de diffusion liés aux impuretés :

a) dans les modes de diffusion liés aux propriétés intrinsèques :

- les deux mécanismes de diffusion intravallée qui sont liés aux modes de vibration acoustique non polaires,
- le mécanisme de diffusion intervallée qui regroupe les phonons non polaires acoustiques et les phonons polaires et non-polaires optiques.

b) dans les modes de diffusion liés aux impuretés :

- la diffusion par les impuretés ionisées,
- la diffusion par les impuretés neutres.

Ces résultats sont discutés en détails dans les refs [46, 48].

2.6.3 Concentration de Hall n_H et mobilité de Hall μ_H .

Pour relier la théorie du transport (très succinctement abordée dans le paragraphe suivant) pour les mesures expérimentales d'effet Hall, il faut écrire le tenseur de la densité de courant en utilisant le tenseur de conductivité dans la configuration classique de l'effet Hall, à savoir : $\vec{B} // \vec{c}$ et $\vec{j} \perp \vec{c}$. Ces calculs conduisent aux équations simplifiées ci-dessous écrites qui relient la densité de Hall (n_H ou p_H) à la densité totale de porteurs libres (n ou p) et la mobilité de Hall (μ_H) à la mobilité de dérive des porteurs (μ).

2.6.3.1 Dopage de type n

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect comme SiC, nous avons vu que la bande de conduction était anisotrope et multivallée, avec plusieurs minima équivalents situés en différents points de la zone de Brillouin. Les expressions de la concentration de Hall n_H et de la mobilité de Hall μ_H dans la configuration classique $\vec{B} // \vec{c}$ et $\vec{j} \perp \vec{c}$ s'écrivent alors :

$$n_H = \frac{n_{HS}}{d} = \frac{n}{A_H r_H} \quad (2.6.4)$$

avec

$$n_{HS} = \frac{1}{e.K_H} = \frac{n_S}{A_H r_H} \quad (2.6.5)$$

où A_H est un coefficient qui rend compte de l'anisotropie et n est le nombre de porteurs sur l'ensemble des ellipsoïdes de conduction, r_H est appelé le facteur de Hall. Il est donné par l'expression :

$$r_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (2.6.6)$$

où τ représente le temps de relaxation de conductivité de l'électron libre dans le matériau en prenant en compte l'ensemble des processus de diffusion.

Dans SiC, le facteur de Hall r_H reste proche de 1 avec une légère variation en fonction de la température. Dans nos calculs, on pose donc $r_H=1$.

La mobilité de Hall est définie comme le produit de la conductivité σ et du coefficient de Hall :

$$\mu_H = \sigma K_H d = \frac{K_H d}{\rho} = \frac{K_H}{R_s} = A_H r_H \mu \quad (2.6.7)$$

avec

$$R_H = K_H d \quad (2.6.8)$$

Le coefficient d'anisotropie $A_H = \frac{4m_1^* m_2^*}{(m_1^* + m_2^*)}$. C'est une fonction des m_i^* qui sont

les composantes de la masse effective de densité d'états : $m^* = (m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/3}$.

2.6.3.2 Dopage de type p

La bande de valence est décrite par deux bandes distinctes : trous lourds et trous légers. Les équations permettant une comparaisons entre théorie et expériences sont :

- pour la concentration de porteurs de Hall :

$$p_H = \frac{1}{eR_H} = \frac{p}{r_{\text{exp}}} = \frac{p_h + p_l}{r_{\text{exp}}} \quad (2.6.9)$$

- pour la mobilité de Hall :

$$\mu_H = R_H \sigma = r_{\text{exp}} \frac{p_h \mu_h + p_l \mu_l}{p_h + p_l} \quad (2.6.10)$$

Dans ces équations, R_H et σ sont, respectivement, le coefficient de Hall et la conductivité extraits de l'expérience. $\sigma = \sigma_l + \sigma_h$ avec $\sigma_h = p_h e \mu_h$ et $\sigma_l = p_l e \mu_l$ les deux conductivités mises en jeu, p_h and p_l les concentrations des trous lourds et légers et μ_h and μ_l leurs mobilités respectives. r_{exp} est le facteur de Hall expérimental combinant les contribution des trous lourds et des trous légers déterminé par Pensl et al [49]. Dans l'approximation du temps de relaxation, ce facteur est toujours très largement surestimé par le calcul et ne peut être pris en compte de cette façon là.

Conclusion chap 2

Dans ce chapitre, nous avons examiné les propriétés physiques spécifiques du carbure de silicium. Nous avons montré comment le polytypisme de ce matériau influait la dynamique de réseau et la structure de bande ; ainsi que le tenseur de masse effective au minimum de la bande de conduction et la dispersion au voisinage de la bande de valence.

A la fin de ce chapitre, une introduction aux propriétés de transport dans SiC a été faite. La concentration des porteurs pour le type n et le type p ont été spécifiés, ainsi que les processus de diffusion qui affectent la mobilité. En particulier la diffusion par les défauts, par les phonons et par les électrons. Enfin la concentration de Hall et sa mobilité a été explicité.

Dans le chapitre suivant, une des spécificités du SiC est présentée : le dopage par implantation ionique et le recuit thermique, et enfin les méthodes d'analyses correspondantes.

3

**DOPAGE PAR IMPLANTATION
IONIQUE ET METHODES
D'ANALYSES**

3 DOPAGE PAR IMPLANTATION IONIQUE ET METHODES D'ANALYSES

La possibilité de le doper n ou p a rapidement fait de 6H-SiC un acteur de l'électronique naissante et, dès 1907, la première diode « bleu » électroluminescente (simple jonction pn) était réalisée. Malheureusement, quelque soit le polytype considéré, SiC est un matériau à gap indirect, donc peu luminescent. Dans ce domaine, il n'est plus utilisé comme matériau actif et a été totalement supplanté par la filière « Nitrures d'éléments III ». Il reste cependant intéressant comme substrat d'épitaxie et, à ce jour, c'est le couple GaN/6H-SiC qui permet d'obtenir des LEDs (Light Emitting Diodes) ayant les meilleurs rendements (Fig. 11).



Fig. 11.- LED GaN sur substrat SiC. (source CREE : site web <http://www.cree.com>) [50]

Aujourd'hui seules les applications de composants ont survécu. Les composants peuvent être verticaux (diodes PIN, diodes Schottky) ou horizontaux (transistors MOSFETs et MESFETs) mais dans tous les cas, pour les réaliser on fait appel à une bibliothèque commune d'opérations technologiques. Dans cette partie nous allons

présenter les techniques d'implantation et de recuit qui sont utilisées dans cette bibliothèque pour la formation de jonction de type n très dopées et peu profondes. Ces jonctions sont indispensables à la formation des contacts ohmiques et des zones actives de type émetteur (composants bi-polaires) ou de type drain-source (composants MESFET et MOSFET (Fig. 12)).

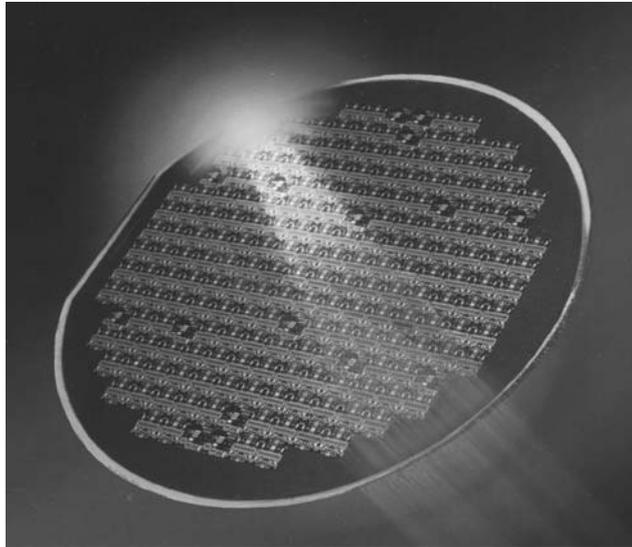


Fig. 12.- Photo d'un wafer SiC de Cree, en particulier un MESFET MMIC (Monolithic Microwave integrated Circuits) de SiC. (source Compound Semiconductor, September 2003) [51].

Les contraintes que nous nous sommes fixés au niveau des conditions d'implantation sont l'utilisation d'une énergie d'implantation raisonnable (10-200 keV) et la nécessité d'implanter à la température ambiante. Respecter ces deux conditions est important pour l'industrialisation du procédé. En effet, elles correspondent aux conditions standard que l'on trouve dans les lignes de fabrication de composants silicium. Notre objectif est donc de trouver les limites de l'optimisation du couple implantation-recuit de dopant n dans des conditions industrielles de production à moindre coût. Dans cette partie, nous allons successivement voir comment :

- 1) réaliser une implantation ;
- 2) mesurer l'endommagement du réseau puis suivre sa guérison après un recuit thermique ;
- 3) mesurer l'activation électrique des espèces implantées.

3.1 Le dopage par implantation ionique

3.1.1 Présentation de la méthode

L'implantation ionique est un processus générique qui consiste à bombarder un matériau « cible » avec des ions d'une impureté spécifique. Les ions peuvent être accélérés sous une tension de quelques keV (implantation plasma) à quelques MeV (implantation haute énergie). Dans ce cas, la source THT est, le plus souvent, un générateur de type Van de Graf. Les doses correspondantes peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur, typiquement de 10^{11} à 10^{17} ions/cm².

La plupart des appareils industriels existants ont été développés pour l'industrie du silicium. Ils travaillent sous une tension inférieure à 250 keV et sont capable d'implanter des doses comprises entre 10^{12} ions/cm² pour ajuster la tension de seuil des transistors MOS et 10^{18} ions/cm² pour réalisation de couches d'oxyde enterrées en technologie SOI (Silicon On Insulator) mais, quelque soit le type d'implanteur utilisé, la physique du processus est la même. Les ions pénètrent le matériau et sont stoppés dans une région proche de la surface. L'implantation ionique est donc, avant tout, une méthode de traitement de surface. A ce titre elle est utilisée, par exemple, pour le placage du chrome (ou de tout autre revêtement) destiné à améliorer les propriétés de résistance des matériaux (prothèses médicales, par exemple...).

En microélectronique, l'implantation est une méthode de dopage, très versatile, décrite pour la première fois par William Shockley à Bell Labs en 1954. Elle présente, sur la diffusion en phase solide, les avantages suivants :

- la nature et la distribution en profondeur des ions implantés est aisément contrôlable ;
- elle peut s'appliquer à n'importe quel type de substrat et à (pratiquement) n'importe quel type d'impureté. ;
- la quantité totale d'ions introduite peut-être facilement mesurée par intégration du courant ionique qui traverse le substrat. C'est, en fait, la seule méthode de dopage des matériaux qui compte effectivement les impuretés arrivant à la surface ;
- l'échelle des doses possibles, et donc des concentrations visées, est relativement large : de quelques 10^{15} à quelques 10^{21} ions/cm³ ;
- en combinant photolithographie (c'est à dire pouvoir d'arrêt) et implantation, il est possible de doper uniquement une (des) zone(s) extrêmement réduite(s) à la surface d'une plaquette. C'est donc une méthode de dopage sélectif ;
- enfin, on peut dépasser la solubilité limite d'une impureté dans un matériau donné et/ou introduire des ions qui ne pourraient pas être introduits par d'autres méthodes (comme la simple diffusion ou l'épitaxie). Malheureusement, la méthode est destructive comme nous allons le voir ci-dessous.

En pratique, quel que soit le système considéré, on caractérisera toujours une implantation par :

- la distribution statistique des ions implantés (profil d'implantation) ;
- les défauts engendrés dans le matériau cible par les différentes étapes du processus de perte d'énergie, compte tenu de leur guérison ou de leur auto-guérison éventuelle. Dans le cas de silicium, ceci n'est pas un problème. Dans le cas de SiC, la situation est beaucoup plus complexe : l'endommagement modifie sensiblement les propriétés physiques du matériau, et les différentes étapes de recuit ne les restaurent pas forcément. Dans ce travail, nous utiliserons la microscopie à force atomique (AFM) pour contrôler systématiquement l'état de surface des zones implantées à chaque étape du « process ». Nous utiliserons la spectroscopie Raman pour contrôler en volume l'endommagement sub-surfacique ;
- enfin et surtout, la concentration des ions effectivement mis en site actif. Puisqu'ils contrôlent les propriétés électriques du matériau-cible implanté, nous utiliseront pour l'évaluer des techniques purement électriques (mesure de la résistance carrée, de la mobilité et de la concentration des porteurs).

Dans ce chapitre, nous allons voir les bases de l'implantation ionique. Puis nous verrons les simulations faites par le programme I₂SiC [52] pour les types d'échantillons que nous allons étudier et nous les comparerons avec celle faites à l'aide du programme standard TRIM « Transport of Ion in Matter »[53].

3.1.2 Mise en œuvre

Un schéma type d'implanteur ionique est donné sur la Fig. 13. Il comprend :

- un compartiment source dans lequel des électrons émis par un filament chauffant ionisent un gaz ;
- un champ électrostatique primaire qui, directement appliqué à la sortie de la chambre d'ionisation, permet l'extraction des ions du compartiment source ;
- un champ magnétique utilisé pour effectuer une analyse physique du faisceau d'ions émis. Chaque ion est dérivé proportionnellement à sa masse, à sa vitesse et à la valeur du champ magnétique. Une fente placée en sortie permet de sélectionner une seule espèce d'ions avec une énergie déterminée ;
- le faisceau d'ions est alors accéléré avec des énergies comprises entre 10 keV et quelques MeV puis focalisé sur l'échantillon ;
- enfin, un système de déflexion électrostatique qui avant que les ions ne frappent la cible permet de balayer l'échantillon.

En comptant le nombre de charges arrivant sur la cible, on détermine la dose d'ions implantée. Un implanteur est donc un dispositif qui permet de fournir des ions d'une seule masse, avec une énergie pré-déterminée et avec une dose fixée.

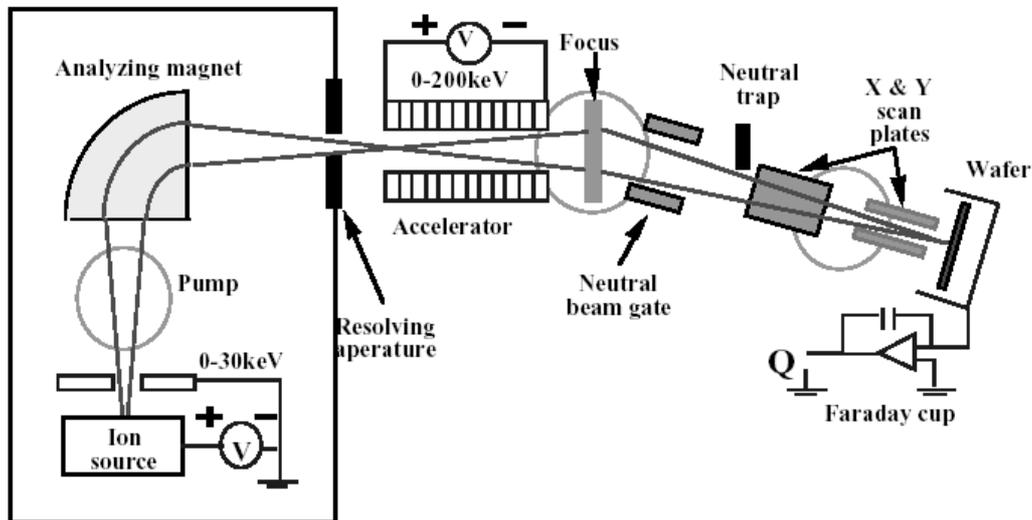


Fig. 13.- Schéma type d'un implanteur ionique.[site web]

La plupart des implantations étudiées dans ce travail ont été réalisées au CNM en utilisant un implanteur EATON NV-4206 fonctionnant à température ambiante. Le diamètre maximum des échantillons est de 100 mm. Les espèces implantées, dans le cas du SiC, sont l'azote (N), le phosphore (P) et le bore (B). Les énergies d'implantation varient entre 20 et 200 keV. Les doses peuvent varier de $1,0 \cdot 10^{12}$ à $5,0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. L'angle d'incidence (tilt) est de 7° .

3.1.3 Le pouvoir d'arrêt

Lorsqu'un ion incident pénètre dans un matériau-cible. Il est freiné sous l'effet de deux mécanismes complémentaires :

- a) des interactions ion-électrons de valence inélastiques, et
 - b) des collisions nucléaires élastiques.
- Dans le 1^{er} cas, les ions incident perdent leur énergie sans que leur direction de propagation soit sensiblement affectée.
 - Dans le 2^{ième} cas, les ions perdent leur énergie par collision élastique avec les atomes du matériau-cible. La direction des ions est fortement changée et les atomes qui ont subi une collision, peuvent être déplacés de leur position d'équilibre. Ceci entraîne un très fort endommagement du réseau, avec l'apparition de défauts d'implantation tels que des sites vacants (lacunes), des sites interstitiels occupés, des couples « lacune-interstitiel ».

Ces processus sont schématisés sur la Fig. 14. On y voit, en particulier, qu'il peut exister un nombre relativement large de collisions nucléaires successives qui, dans les instants précédents l'arrêt de l'ion implanté, participent fortement à l'endommagement du cristal-cible.

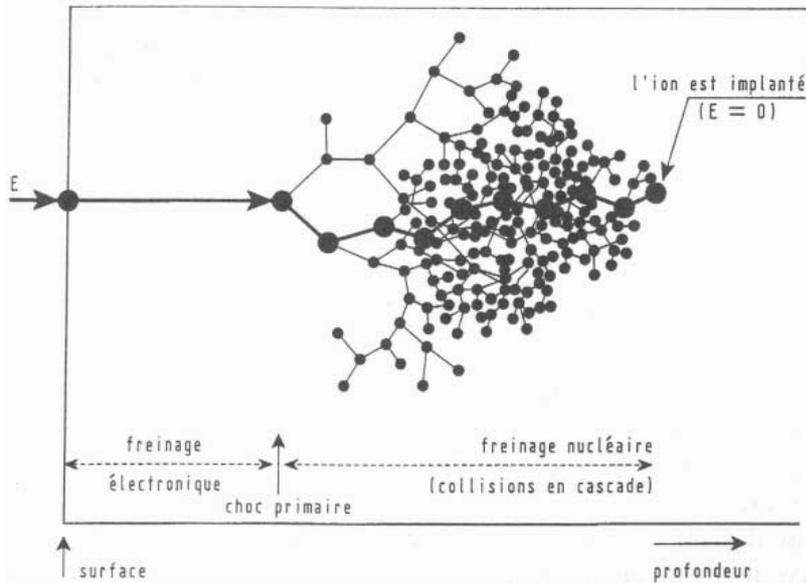


Fig. 14.- Parcours réel de la particule incidente et les déplacements d'atomes de la matière induits [54].

Une estimation extrêmement simple du nombre d'atomes déplacés peut s'obtenir en considérant un modèle de billes infiniment dures soumises à des chocs élastiques. Soit M_1 la masse d'un ion incident, d'énergie E_1 . En entrant dans le réseau, l'ion frappe une première particule « cible » de masse M_2 . C'est le choc primaire de la Fig. 14. Au cours du choc, il y a transfert d'une énergie T de l'ion vers l'atome et (si on définit l'énergie-seuil de déplacement E_d des atomes cibles comme l'énergie minimale nécessaire pour que la particule de masse M_2 sorte de son site) il y a déplacement (et, donc, endommagement du réseau-cible) chaque fois que T est supérieur à E_d . L'atome déplacé (de masse M_2) va alors frapper un second atome du réseau cible (de même masse M_2) et fournira une énergie moyenne $\frac{T}{2}$, ... Au 3^{ième}

choc l'énergie transmise sera $\frac{T}{4}$, puis $\frac{T}{8}$, $\frac{T}{16}$, $\frac{T}{32}$, ..., $\frac{T}{2^{n-1}}$. On aura ainsi un effet de cascade où chaque ion déplacé peut en déplacer un ou plusieurs autres. Tant que l'énergie transmise est supérieure à E_d , les transferts d'énergie continuent et le réseau s'endommage. Le nombre moyen de particules déplacées par unité de surface est donc : $N_d = \frac{T}{2E_d} \Phi$ où Φ la dose totale implantée (cm^{-2}).

L'énergie totale perdue (E) pendant une trajectoire d'un ion, est donnée par la somme des énergies perdues suites aux collisions nucléaires élastiques $S_n(E)$ et aux collisions électroniques inélastiques $S_e(E)$. Ainsi l'énergie perdue pour une variation dx est :

$$\frac{dE}{dx} = -N(S_n(E) + S_e(E)) \quad (3.1.1)$$

où N est la concentration atomique de la cible.

La distance d'arrêt R appelé « range », peut être définie comme la distance moyenne parcourue dans la cible par un ion d'énergie incidente E_i :

$$R = \frac{1}{N} \int_{E_i}^0 \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)} \quad (3.1.2)$$

Le pouvoir d'arrêt nucléaire $S_n(E)$ peut être calculé à partir de la description classique de l'interaction de deux particules. Quant au pouvoir d'arrêt électronique $S_e(E)$, il est proportionnel à la racine carrée de l'énergie.

Un exemple typique de trajectoire est donné sur la Fig. 15.

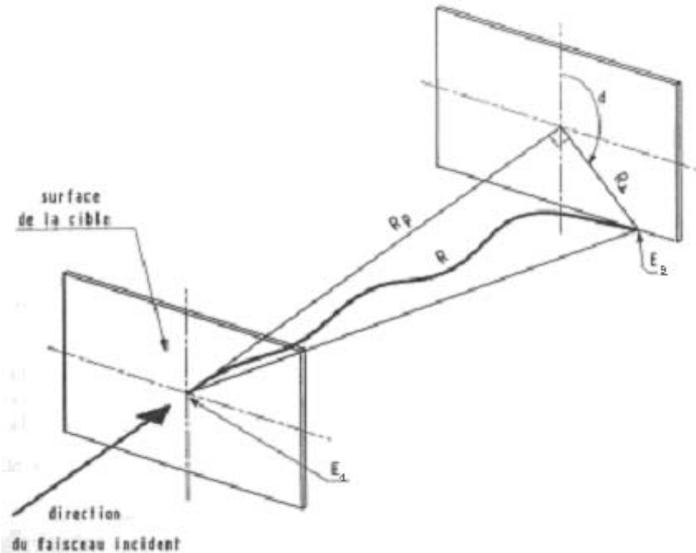


Fig. 15.-Parcours d'une particule dans un solide jusqu'à son arrêt dans le matériau [54].

La distribution des ions peut être estimée en utilisant un modèle basé sur la théorie de Bohr et développé par Lindhard, Scharff et Schiott [55]. Cette méthode connue sous le nom de théorie LSS, permet d'estimer les principaux paramètres qui caractérisent l'implantation ionique. Ces principaux paramètres sont : la trajectoire de l'ion à l'intérieur du solide R , ses projections dans les directions incidente R_p et perpendiculaire R_{\perp} , ainsi que les déviations standard ΔR_p et ΔR_{\perp} .

En première approche, la distribution des atomes implantés $n(x)$ peut alors être décrite par une fonction gaussienne :

$$n(x) = n(R_p) e^{\left(-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right)} \quad (3.1.3)$$

où ΔR_p^2 est la moyenne quadratique de la déviation standard du « projected range » (ΔR_p est connu sous le nom de « straggling »).

La dose implantée Φ correspond au nombre d'ions introduits dans le solide par unité d'aire s'écrit :

$$\Phi = \int_0^{\infty} n(x) dx \quad (3.1.4)$$

et en utilisant cette expression, la concentration maximale des atomes implantés s'écrit :

$$n(R_p) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \quad (3.1.5)$$

3.1.4 Simulation

En pratique, la simple approximation gaussienne est très souvent insuffisante pour représenter un profil d'implantation avec la précision nécessaire. On a alors recours à des programmes de simulation. Dans le cas de SiC, on a le choix entre deux programmes très différents : le programme TRIM (Transport of Ions in Matter) [53, 56] et le programme I₂SiC [52].

Ces programmes sont basés sur la méthode de Monte Carlo, mais prennent différemment en compte la structure du matériau-cible.

Le programme TRIM considère le matériau cible comme amorphe, alors que le programme I₂SiC prend en compte la cristallinité du matériau SiC. Ceci se traduit par une approximation plus fine des paramètres de l'implantation SiC et comme nous allons le voir, par un profil légèrement différent de la queue d'implantation.

Sur les Fig. 16 et Fig. 17, nous considérons le cas d'une implantation simple d'azote (N⁺) avec une énergie de 160 keV et une dose de $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ dans un échantillon 6H-SiC. On voit que compte tenu de la canalisation (angle d'attaque de l'implantation par rapport à la surface du matériau), les ions vont plus loin dans le matériau cristallin. Sur ces simulations, nous pouvons donc voir que la profondeur de l'implantation est de 0,4 μm pour TRIM et de 0,5 μm pour I₂SiC. En conséquence le programme TRIM prévoit un pic de concentration d'impureté azote de $9,87.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 0,26 μm ; alors que I₂SiC donne un pic de concentration de N⁺ de $8,58.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 0,27 μm . Ce phénomène est général : on a toujours avec I₂SiC une plus grande dispersion des ions implantés et donc, une concentration maximale plus faible et décalée en profondeur.

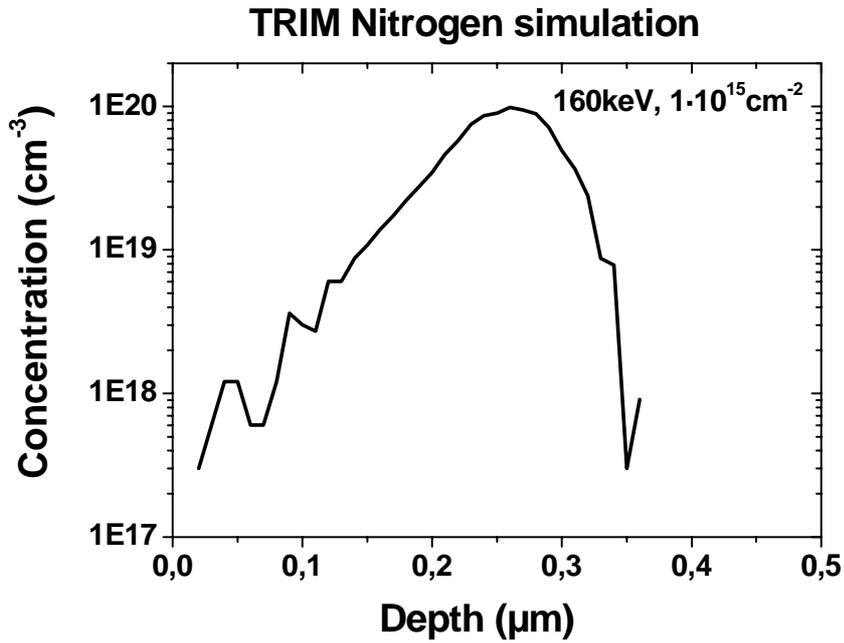


Fig. 16.- Simulation par le programme TRIM de l'implantation ionique simple d'azote dans l'échantillon X044 avec une énergie de 160 keV avec une dose de $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

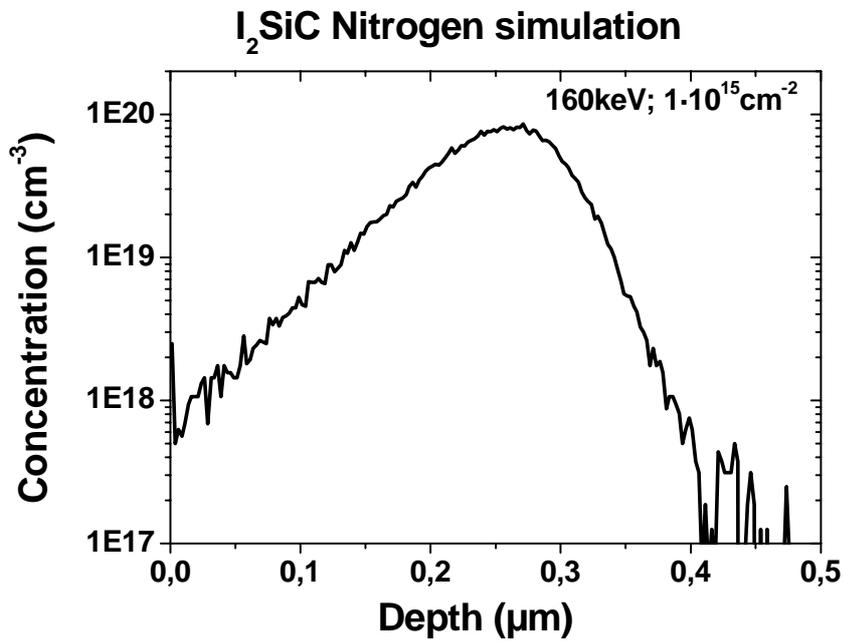


Fig. 17.- Simulation par le programme I₂SiC de l'implantation ionique simple d'azote dans l'échantillon X044 avec une énergie de 160 keV avec une dose de $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

3.1.5 Les défauts d'implantation

La densité de défauts est maximale quand l'énergie perdue dans les collisions nucléaires $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl}$ est maximale. Ceci se produit à la profondeur R_D . Autour de cette valeur, les profils de défauts sont quasiment gaussiens et les variations de R_D et R_p avec l'énergie incidente suivent la même variation. La distribution de défauts (Fig. 18) est centrée en R_D , lorsque le pouvoir d'arrêt nucléaire est maximal alors que les ions ont encore une énergie et ne sont pas encore implantés. La distribution de défauts est assimilée à une distribution gaussienne centrée à R_D et dont l'écart type serait ΔR_D .

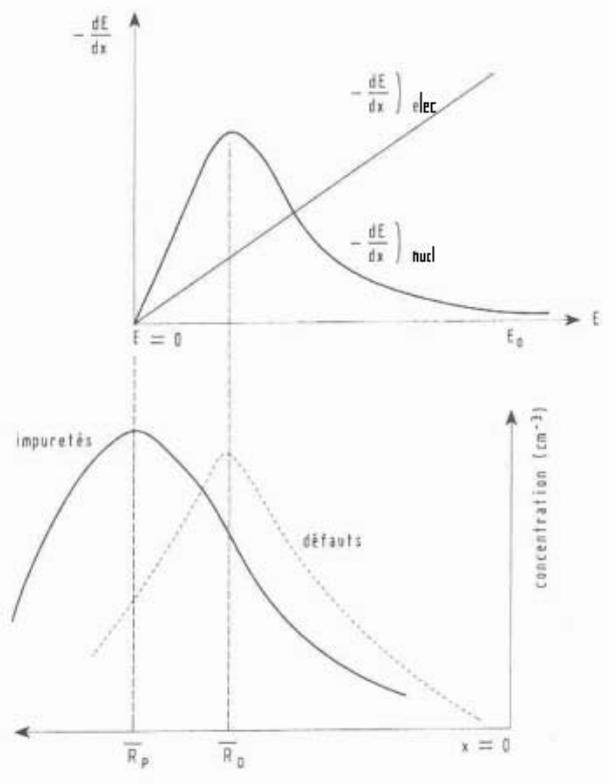


Fig. 18.- Localisation en profondeur des défauts et des impuretés implantées. Correspondance entre les courbes de freinage et les profils.[54]

Quand on est dans ce cas, on dit qu'il y a amorphisation. On l'atteint d'abord à la profondeur R_D , pour une dose d'ions Φ_c (dose critique). On a, alors, une couche amorphisée centrée à R_D , d'abord extrêmement fine, puis s'élargissant au fur et à mesure que la dose croît. Selon l'énergie et les doses utilisées, cette couche amorphe sera soit enterrée, soit en surface (Fig. 19).

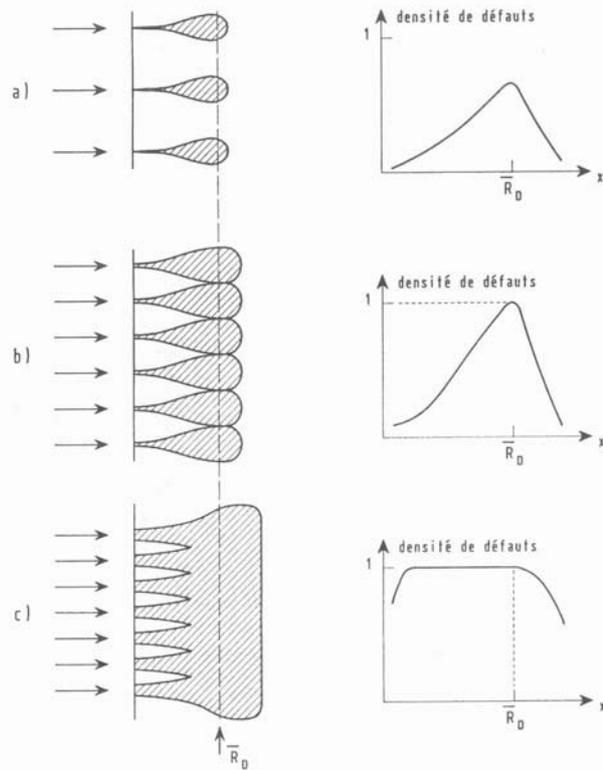


Fig. 19.- Défauts en fonction de la profondeur, en tenant compte du freinage électronique [54]:

a) pour les faibles doses, à la profondeur R_D la densité de défauts est faible ;

b) pour la dose critique d'amorphisation, une couche apparaît centrée à R_D ;

c) pour les fortes doses, la couche amorphe est très large.

Si l'on dispose de tables, calculées ou expérimentales, donnant $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl}$ en fonction des énergies, on peut déterminer cette dose critique.

Cependant il faut savoir que si une zone endommagée par bombardement ionique est essentiellement constituée de lacunes, d'interstitiels et éventuellement de complexes entre ces défauts élémentaires et des impuretés contenues dans le matériau. Pendant le bombardement lui-même, il peut y avoir une diffusion de ces défauts et donc une diminution de la concentration des défauts: il y a alors une guérison quasi-instantanée de certains défauts, on dit qu'il y a autoguérison. Autrement dit, les seuils critiques d'amorphisation d'un cristal vont dépendre de la température d'implantation. Pour les températures élevées, la diffusion est probable (notamment celle des interstitiels isolés et des lacunes isolées) et les doses nécessaires pour avoir une amorphisation seront assez grandes. Au contraire, aux basses températures, la diffusion de défauts ou d'impuretés est peu probable et les doses d'amorphisation seront plus faibles et

elles correspondront plus précisément aux doses calculées à partir des pertes d'énergie par chocs nucléaires.

Les programmes TRIM comme I₂SiC permettent de modéliser le profil des défauts des sites vacants Si et C en fonction de la profondeur. La Fig. 20 présente la comparaison des simulations (impuretés et lacunes) faites par le programme TRIM, la Fig. 21 celles faites par I₂SiC.

De la même manière que pour la queue de la simulation des impuretés d'azote implantées, les queues des profils des sites vacants Si et C en profondeur simulés par I₂SiC sont plus profonds (0,5 μm) que ceux simulés par TRIM (0,4 μm). La cause est toujours la même, c'est la prise en compte de la cristallinité du matériau SiC, les atomes allant plus loin, les défauts sont aussi plus profond.

Les profondeurs des pics de concentration des sites vacants C et Si sont identiques (ou presque) quelque soit le programme utilisé (TRIM : 0,23 μm et I₂SiC : 0,22 μm).

Par contre le programme TRIM donne un pic de concentrations de sites vacants C ($2,62 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) plus important que celui pour les sites vacants Si ($1,18 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), soit une différence de $1,44 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Alors que pour le programme I₂SiC, c'est une légère différence entre les profils de lacunes C ($1,92 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) et Si ($1,62 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), soit $0,30 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Pour les sites vacants C, TRIM donne la plus forte concentration ; alors que pour les sites vacants Si, c'est I₂SiC.

Comparaison entre les profils d'implantation d'impuretés et de sites vacants :

- la profondeur des impuretés d'azote et des sites vacants est la même (TRIM : 0,4 μm ; I₂SiC : 0,5 μm) ;
- il existe une différence entre les pics d'implantation des impuretés et ceux des sites vacants. Elle est quasiment identique entre les deux programmes (TRIM : ≠ 0,03 μm ; I₂SiC : ≠ 0,05 μm) ;
- une différence entre la concentration maximale de l'impureté azote et des sites vacants (C et Si) est d'environ de $1,89 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (TRIM) et $1,76 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (I₂SiC).

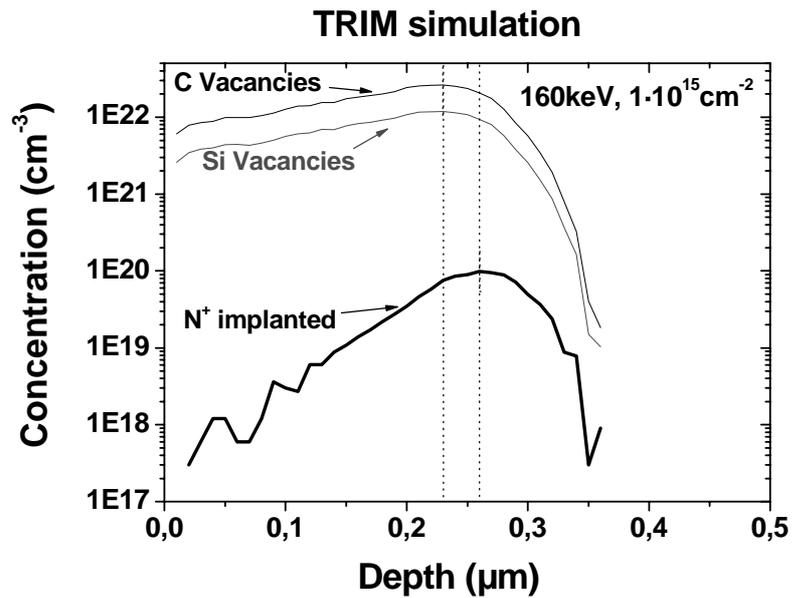


Fig. 20.- Comparaison des simulations par le programme TRIM de l'implantation ionique simple d'azote dans l'échantillon X044 avec une énergie de 160 keV avec une dose de $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et des sites vacants (lacunes) provoquée par cette implantation.

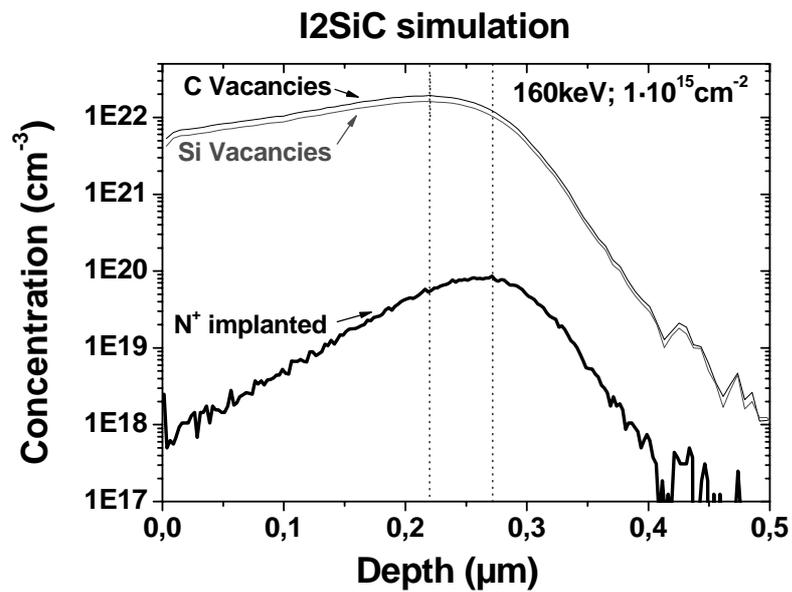


Fig. 21.- Comparaison des simulations par le programme I₂SiC de l'implantation ionique simple d'azote dans l'échantillon X044 avec une énergie de 160 keV avec une dose de $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et des sites vacants (lacunes) provoquée par cette implantation.

3.2 Le recuit thermique

3.2.1 Objectif du recuit

Quelle que soit la méthode utilisée, le recuit thermique que l'on fait subir au matériau a deux rôles (dans SiC) :

- le premier est de recristalliser la matrice, on dit que l'on guérit les défauts ;
- le deuxième est d'activer les impuretés implantées.

Schématiquement, l'idéal d'un processus de recuit est montré sur la Fig. 22. Au départ, la distribution de défauts est centrée à R_D . Elle est maximale mais, après recuit, doit tendre vers zéro. Inversement, la concentration des impuretés en site substitutionnel est (pratiquement) nulle. Après recuit elle croît, avec une distribution en profondeur centrée sur R_p . Idéalement, si toutes les impuretés s'activent (passage en site substitutionnel), la distribution finale en impuretés activées (substitutionnelles) doit se confondre avec la distribution en impuretés implantées. Ce résultat est très rarement atteint et, en pratique, l'implantation d'espèces chimiquement inactives (ions He^+ par exemple) peut même être une technique d'isolation de composants. Elle a été récemment utilisée par Thalès pour isoler le canal de MESFETs 4H-SiC de puissance.

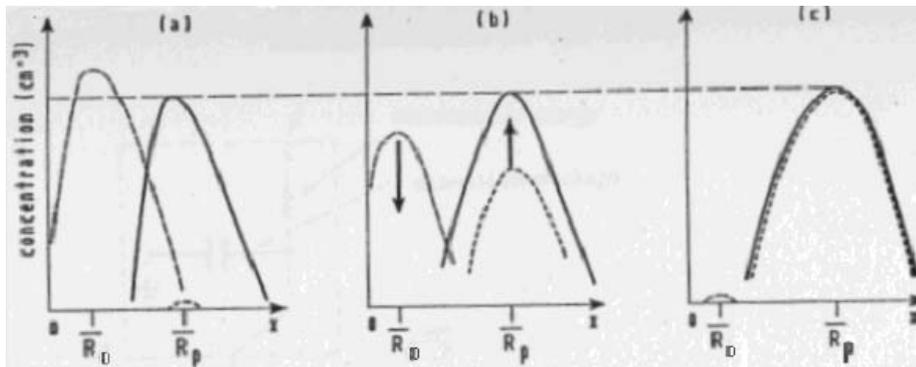


Fig. 22.- Schémas décrivant l'évolution des distributions en profondeur des défauts (----), des impuretés implantées (—) et des impuretés en site substitutionnel (- - - -). [54]

- a) non recuit
- b) recuit intermédiaire
- c) recuit à haute température

3.2.2 Four RTA SiC JIPELEC

Le terme de recuit thermique rapide (ou RTA, pour « Rapid Thermal Annealing ») recouvre l'ensemble des techniques utilisant des temps courts (les plus courts possibles) tout en conservant l'isothermie. En d'autres termes, bien que limitée au maximum, la durée du traitement doit permettre une répartition uniforme de la chaleur dans le matériau considéré. Ceci à la différence du mode de flux thermique (pour lequel la température décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone chauffée localement) et du mode adiabatique (pour lequel la chaleur diffuse peu dans le matériau chauffé pendant le traitement du fait de l'extrême brièveté du recuit : recuit « lasers » par exemple).

Ces dernières années, et en particulier pour obtenir des jonctions p-n peu profondes dans des couches minces de silicium, la problématique de l'implantation ionique s'est concentrée sur la nécessité de minimiser la quantité de dopants redistribués pendant l'activation et la reconstruction du réseau. Le RTA est, dans ce cas, une excellente technique. Les rampes de montée et de descente restent de l'ordre de la minute et sont facilement programmables. C'est donc une technologie-clé dans la fabrication des dispositifs.

Dans ce travail nous avons utilisé un four RTA SiC JIPELEC, localisé au CNM, pour recristalliser et activer les impuretés après l'implantation dans SiC (Fig. 23).

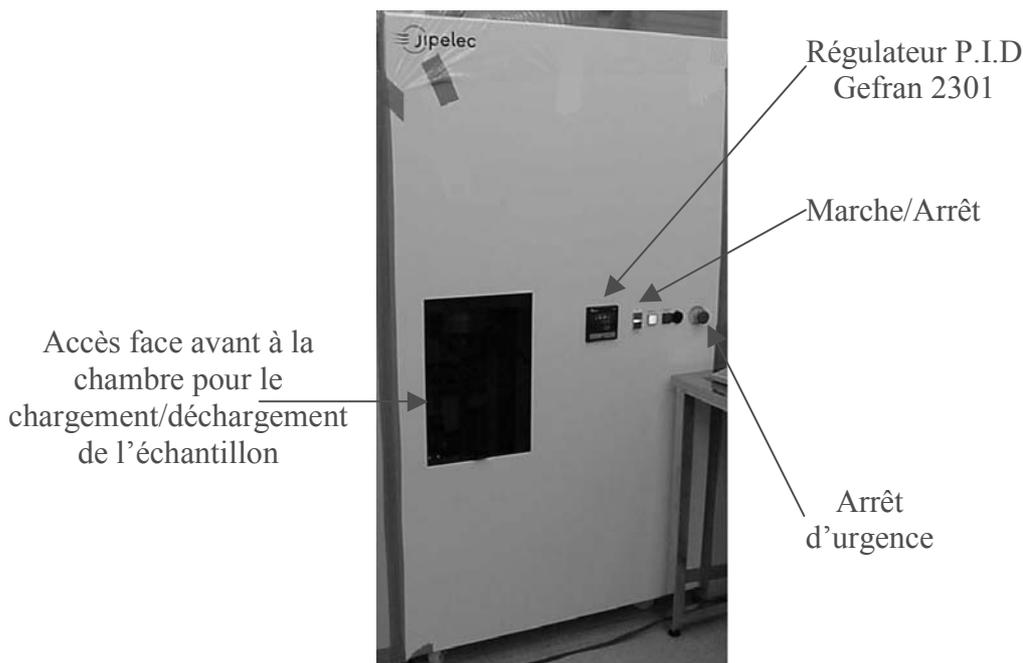


Fig. 23.- Photo du four SiC JIPELEC (face avant) utilisé dans ce travail.

Le principe de ce four à induction est le suivant : le générateur (externe au four) crée la RF (« Radio Frequency » ou onde radio), cette RF donne la puissance à l'inducteur (placé dans le réacteur). Et c'est ce même inducteur qui crée le champ magnétique autour du suscepteur (grâce à des bobines à inductions). Pour moduler l'injection de puissance, un onduleur, est placé dans le réacteur et permet ainsi de jouer aussi sur l'homogénéité de la température à fournir.

Le suscepteur, plongé dans le champ magnétique variable créée par l'inducteur, est alors le siège de courants induits. Ces courants dissipent de la chaleur par effet Joule dans le suscepteur. Ce dernier chauffe alors, par conduction et rayonnement, l'échantillon.

Le four SiC JIPELEC comprend plusieurs parties pour cela se référer à l'annexe A. Dans cette annexe sont expliqués le fonctionnement et les différentes parties du four. Les effets du vide (primaire, secondaire) mais aussi de la purge, sont aussi notifiés. En effet pour la reproductibilité des recuits, il est essentiel que la chambre de recuit soit parfaitement propre et d'une utilisation minutieuse du four. La mesure et le contrôle de la température sont expliqués en détail.

Lorsque nous avons recuit entre des températures de 750°C et 1250°C, nous avons changé et optimisé les paramètres P.I.D (Proportionnel/ Intégrale/ Dérivé). En effet, il était impératif, alors que le temps réel de certains recuits pouvaient être de durée très courte (30s, 2 min), de ne pas créer d'« overshoot » de température (ou surtempérature). D'autant plus que pour l'étude sur la recristallisation (chap. 4), les températures de recuits changeait de 50°C en 50°C au début puis de 100°C en 100°C par la suite, il était donc nécessaire de se tenir à la température souhaitée pour étudier à une température et un temps donné, les effets sur la reconstruction du réseau.

Au chapitre 4, nous étudierons en autres les différents paramètres de recuit qui sont les suivants:

- 1) Les valeurs du couple température/durée de recuit ;
- 2) La rampe de montée en température ;
- 3) Le palier de température intermédiaire pendant la montée ;
- 4) Le palier de température intermédiaire pendant la descente ;
- 5) La répétitivité du recuit.

Voici un exemple de recuit à hautes températures (1600°C durant 30 min sous azote) sans palier spécifique de montée ou de descente (Fig. 24). D'une manière générale, des cycles de vides primaires, secondaires, et de purge précède le recuit par lui-même. La montée se fait d'abord en mode puissance (5%), puis en mode température pour atteindre 1000°C. Toujours en mode température, on passe de 1000°C à 1500°C (avec une rampe de 8,33°C/s) puis de 1500°C à 1600°C (ici) avec une dernière rampe pouvant aller de 2,22 à 4,17°C/s (en général 3,33°C/s). La rampe de descente sous vide est entre 8,74-15,84 °C/s. Il faut noter de façon générale que quelque soit la température finale (même s'il y a eu un palier à 1300°C ou autre) la montée se fait en deux parties pour éviter les « overshoots ».

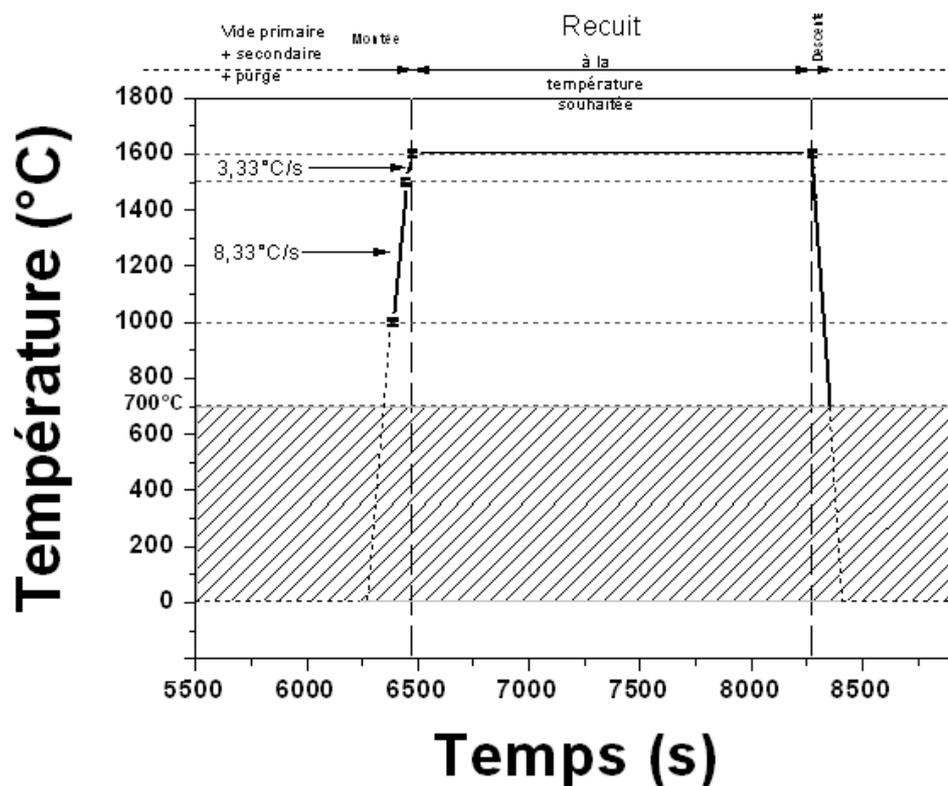


Fig. 24.- Evolution de la température en fonction du temps pour un recuit à 1600°C pendant 30 min sous azote (le trait pointillé, dans la descente, joint les températures réelles mesurées par le pyromètre). Rappelons aussi qu'en dessous de 700°C, le pyromètre ne mesure pas la température. De plus pour monter 700°C, il faut utiliser le mode puissance et non le mode température.

La commande électronique et la rapidité de la réponse thermique font que ce type de four est très riche en possibilités.

3.2.3 Cinétique de guérison des défauts

Dans cette section nous ne considérons que le cas simple où les défauts sont ponctuels. Si, pour une raison quelconque, le défaut devient mobile dans la matrice hôte, il peut s'annihiler (Fig. 25).

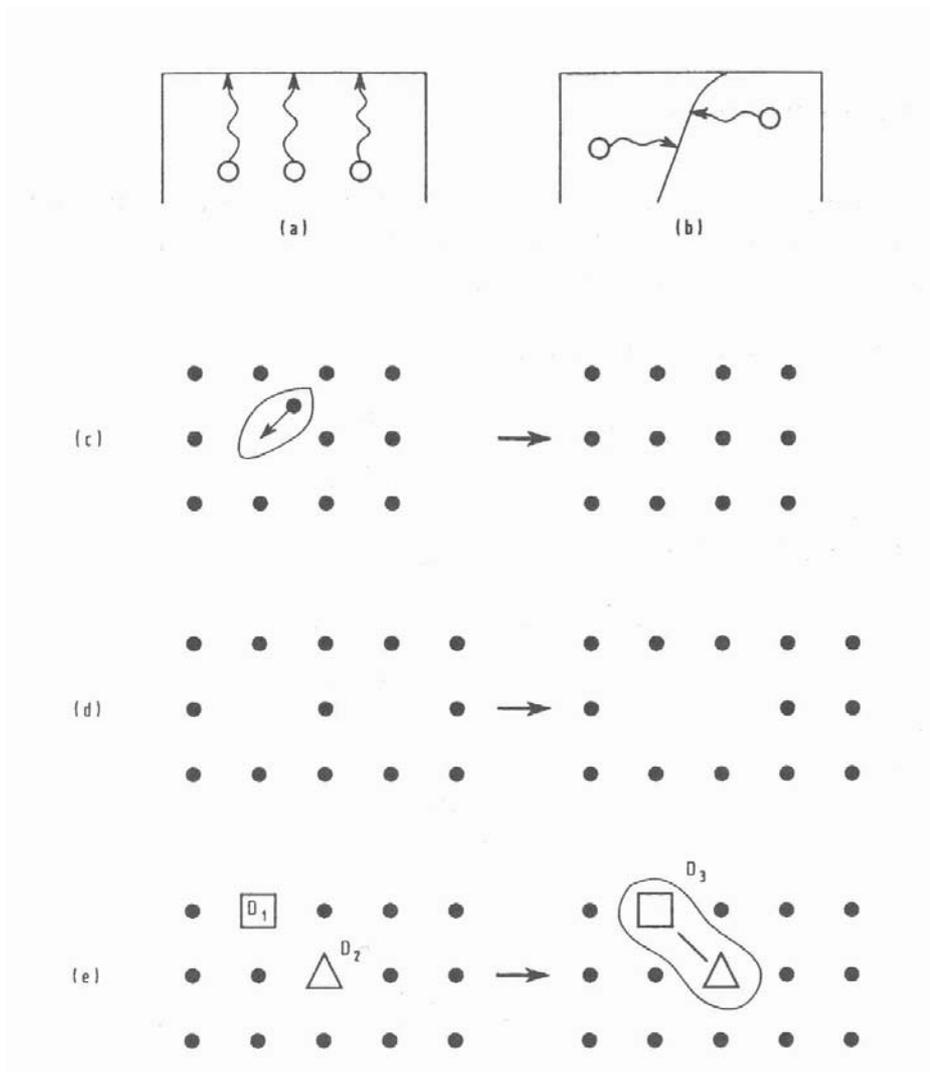
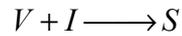


Fig. 25.- Quelques mécanismes schématisés d'évolution de défauts cristallins [54]:

- a) piégeage à la surface
- b) piégeage sur des dislocations
- c) recombinaison d'un couple lacune - interstitiel
- d) association de deux lacunes
- e) formation d'un défaut complexe

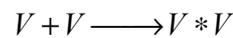
Le défaut peut donc disparaître :

- 1.- soit par piégeage à la surface ou sur une dislocation ;
- 2.- soit par recombinaison. Le défaut élémentaire induit par bombardement, qui n'est rien d'autre qu'un couple lacune-interstitiel, se recombine

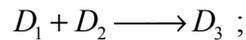


L'interstitiel se recombine avec une lacune, et ainsi on a annihilation du défaut

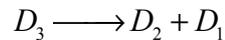
- 3.- soit par formation d'un complexe, par association de deux défauts identiques ou par association de deux défauts différents,
 - o formation d'une dilacune



- o formation d'un nouveau défauts



- 4.- soit par dissociation d'un défaut complexe pour donner un des défauts simples qui va pouvoir disparaître par un des mécanismes montrés plus haut



Chacun de ces types de mécanisme de guérison, est caractérisé par une énergie d'activation E_i .

Cependant le travail approfondi de cette partie n'est pas le but de ce travail, mais d'optimiser le couple « température – durée ».

3.3 Méthodes d'analyse

3.3.1 Mesures SIMS

Les mesures SIMS (Secondary Ions Mass Spectroscopy) permettent de contrôler le profil effectivement implanté et de vérifier s'il correspond (ou non) à ce qui a été préalablement simulé. Si on dispose d'un étalon fiable, on peut même en déduire la concentration en valeur absolue et contrôler ses variations lorsque les mesures sont faites après recuit.

Décrivons brièvement le principe d'une mesure SIMS. Un faisceau d'ions primaires (Cs^+ ou O_2^+), possédant une énergie de quelques keV, est focalisé et balayé sur la surface d'un échantillon placé sous vide. Sous l'impact des ions primaires, des espèces secondaires sont émises, parmi lesquelles une partie est ionisée.

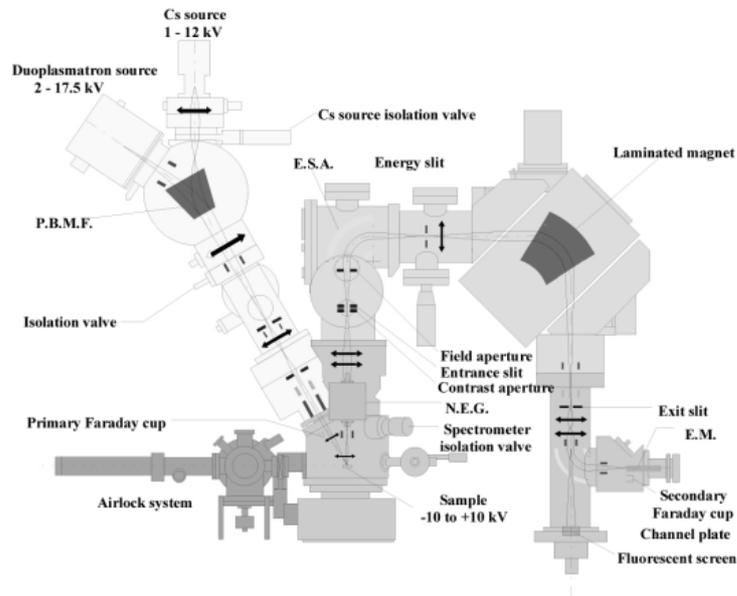


Fig. 26.- Schéma d'un spectromètre de masse d'ions secondaires.

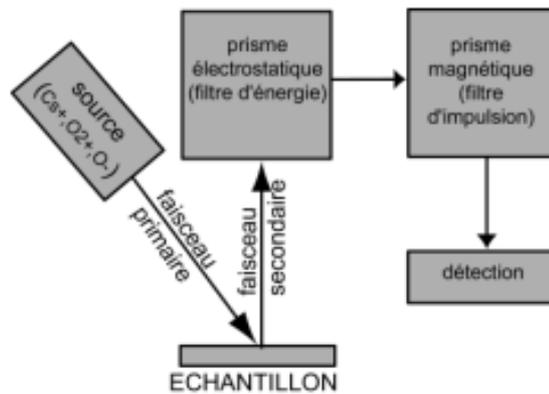


Fig. 27.- Schéma simplifié de la Fig. 26.

Les ions secondaires issus de l'échantillon (ions monoatomiques ou complexes polyatomiques) constituent la source d'information de l'analyse SIMS. Ils sont accélérés par une tension d'extraction, triés en énergie grâce à un champ électrostatique puis triés en impulsion par un champ magnétique. On peut ainsi différencier les ions en fonction du rapport masse / charge. Leur détection se fait à l'aide d'un multiplicateur d'électrons ou d'une cage Faraday.

Ce qu'on mesure, c'est donc l'intensité du faisceau ionique en fonction du temps. Cette intensité est proportionnelle à la concentration d'élément analysé, tandis que la profondeur peut être déduite du temps d'érosion, auquel elle est proportionnelle.

$$c_X = SF_X I_X \quad (3.3.1)$$

Le facteur de proportionnalité entre l'intensité et la concentration est appelé « facteur de sensibilité » (SF – Sensitivity Factor). Il dépend, entre autres, de l'espèce analysé (le choix d'isotope et d'ion ont aussi leur importance), de la composition de la matrice et *avant tout* des conditions expérimentales. Afin de s'affranchir de cette dernière contrainte on effectue « d'office » une normalisation de signal par rapport à un signal de référence – par exemple le signal d'un élément de matrice, dont la concentration ne varie pas en fonction de la profondeur. Cette référence nous sert de « témoin » des conditions expérimentales. Ainsi, la concentration s'écrit :

$$\frac{c_X}{c_{REF}} = \frac{SF_X I_X}{SF_{REF} I_{REF}} \quad (3.3.2)$$

et donc

$$c_X = RSF_{X/REF} \frac{I_X}{I_{REF}} \quad (3.3.3)$$

Le coefficient RSF (Relative Sensitivity Factor) est indépendant des conditions expérimentales. Sa valeur peut être déterminée à partir de l'analyse SIMS d'un échantillon – étalon, dans lequel la concentration d'élément qui nous intéresse est constante et connue. Dans ce cas :

$$RSF_{X/REF} = c_X \frac{I_{REF}}{I_X} \quad (3.3.4)$$

Un échantillon implanté, dont on connaît la dose d'implantation (D) peut aussi servir de l'étalon :

$$D = \int c(x) dx = \int RSF_{X/REF} \frac{I_X(x)}{I_{REF}} dx \quad (3.3.5)$$

donc

$$RSF_{X/REF} = \frac{D I_{REF}}{\int I_X(x) dx} \quad (3.3.6)$$

Dans ce dernier cas, nous n'avons pas besoin de connaître à priori le profil de concentration $c(x)$ de l'élément implanté. Par contre, afin d'avoir les résultats fiables, il nous faut un bon étalonnage de la profondeur. A titre d'exemple nous donnons sur la Fig. 28 le dosage pour de l'aluminium implanté à 2MeV, à une concentration de $3.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ dans SiC. Le profil brut $I(t)$ à été obtenu en utilisant les ions primaires O_2^+ . L'échelle des profondeurs est établie d'après une mesure de profondeur de cratère SIMS. La concentration d'aluminium (courbe orange) est calculée en utilisant le RSF déterminé à partir de la formule (3.3.6). Elle est comparée au profil théorique, obtenu en utilisant le logiciel de simulation TRIM.

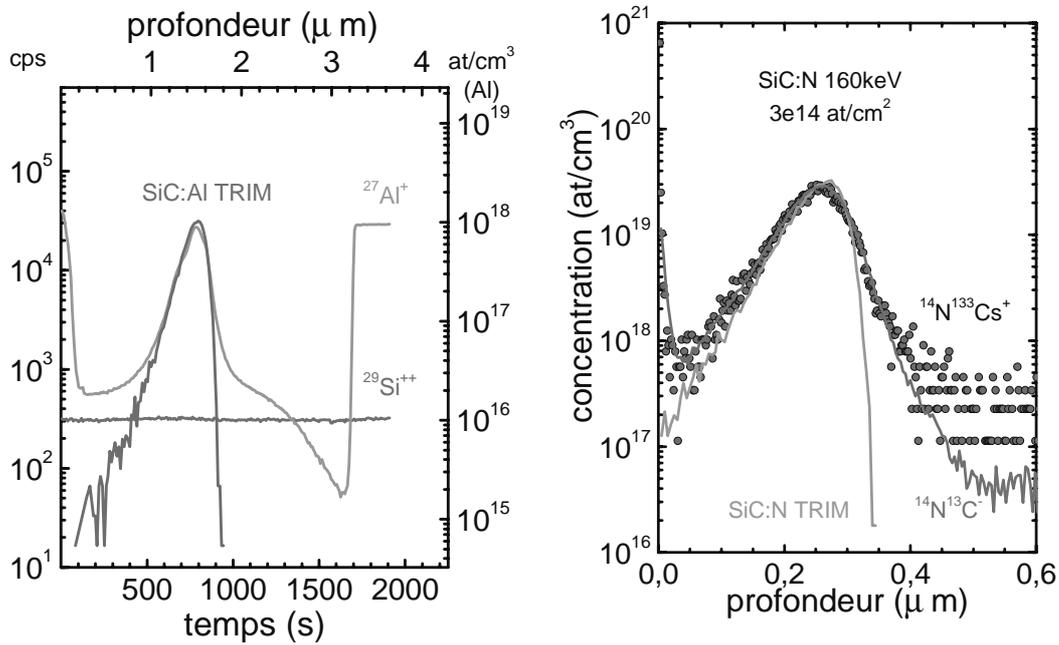


Fig. 28.- Dosage pour de l'aluminium implanté à 2 MeV avec $3.10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

3.3.1.1 Choix des conditions expérimentales

Dans nos études, nous nous intéressons aux quatre principaux dopants du carbure de silicium : bore, aluminium – pour le dopage p, et azote, phosphore – pour le dopage de type n. Les deux premiers espèces (B, Al) sont électropositifs, tandis que les deux autres (N, P) – électronégatifs. Une optimisation des conditions expérimentales, notamment le choix des ions primaires (Cs^+ ou O_2^+) et de la polarité des ions secondaires (positive ou négative), est donc nécessaire, selon l'élément analysé.

En SIMS, l'attaque de la surface avec un faisceau O_2^+ facilite la formation des ions positifs, il sera donc préconisé pour l'analyse du bore et de l'aluminium. L'utilisation du faisceau primaire Cs^+ est recommandée pour azote et phosphore, car elle favorise la formation des ions négatifs.

Cette différenciation des conditions optimales conduit bien sûr à une multiplication des analyses à effectuer, surtout si on veut garder les limites de détection les plus bas possibles. Cependant, dans le cas des analyses des échantillons implantés, où nous nous intéressons surtout à la région de forte concentration du dopant, nous sommes parfois amenés à sacrifier le seuil de détection au profit de plus petit nombre des analyses. Ainsi les implantations à l'azote et au phosphore peuvent être mesurées avec le faisceau O_2^+ , sans perte majeure de l'information. A titre de comparaison, nous présentons dans le tableau l'ordre de grandeur des seuils de détection, obtenus dans différentes conditions expérimentales.

Faisceau primaire	B	Al	N	P
Cs^+	-	$^{27}Al^-$	$^{14}N^{13}C^-$	$^{31}P^-$
I=100nA, R=150 μ m		5×10^{16}	4×10^{16}	1×10^{15}
Ions séc. Négatifs		$^{14}N^{13}C^-$	$^{27}Al^-$	$^{30}Si^1H^-$
O_2^+	$^{11}B^+$	$^{27}Al^+$	$^{14}N^+$	$^{31}P^+$
I=500nA, R=150 μ m	5×10^{14}	1×10^{15}	1×10^{17}	2×10^{16}
Ions séc. positifs		$^{11}B^{16}O^+$	$^{28}Si^{++}$	$^{30}Si^1H^+$

Tab. 9.- Pour chaque élément donné – ion analysé, présentation du seuil de détection, et des principales interférences de masses.

En choisissant la nature d'ion secondaire analysé (p.ex. $^{14}N^+$, $^{14}N^-$, $^{14}N^{13}C^-$, $^{14}N^{133}Cs^+$ etc.) il faut tenir compte du phénomène des « interférences des masses » – il s'agit de la présence dans le spectre des masses de l'échantillon analysé de plusieurs espèces de la même masse atomique mais de nature différente. Ainsi, l'intensité du signal d'une espèce présente en abondance (p.ex. contenant un élément de matrice) peut largement dépasser l'intensité du signal du dopant. La masse atomique peu élevée des constituants de matrice du carbure de silicium en fait un matériau particulièrement susceptible à ce phénomène. Sur la Fig. 29 nous avons présenté le spectre des masses du SiC obtenu avec le faisceau primaire O_2^+ . Nous avons identifié et marqué en orange toutes les masses atomiques qui correspondent à la présence des ions composés uniquement d'un élément de matrice (C, Si) et/ou élément primaire (O). En particulier, parmi les quatre dopants qui nous intéressent, uniquement le bore n'est pas sujet aux interférences (voir le Tab. 9).

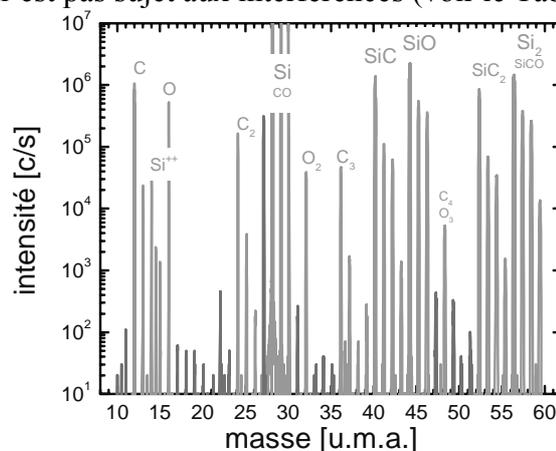


Fig. 29.- Spectre des masses du SiC obtenu avec le faisceau primaire O_2^+ .

Le spectromètre Cameca IMS-4f, utilisé dans cette étude, peut travailler en haute résolution de masses, allant jusqu'à $M/dM=6000$. Ceci permet de bien séparer les pics de nature différente, présents à une masse atomique donnée (voir Fig. 30). Cette opération se fait cependant en dépit de sensibilité du spectromètre.

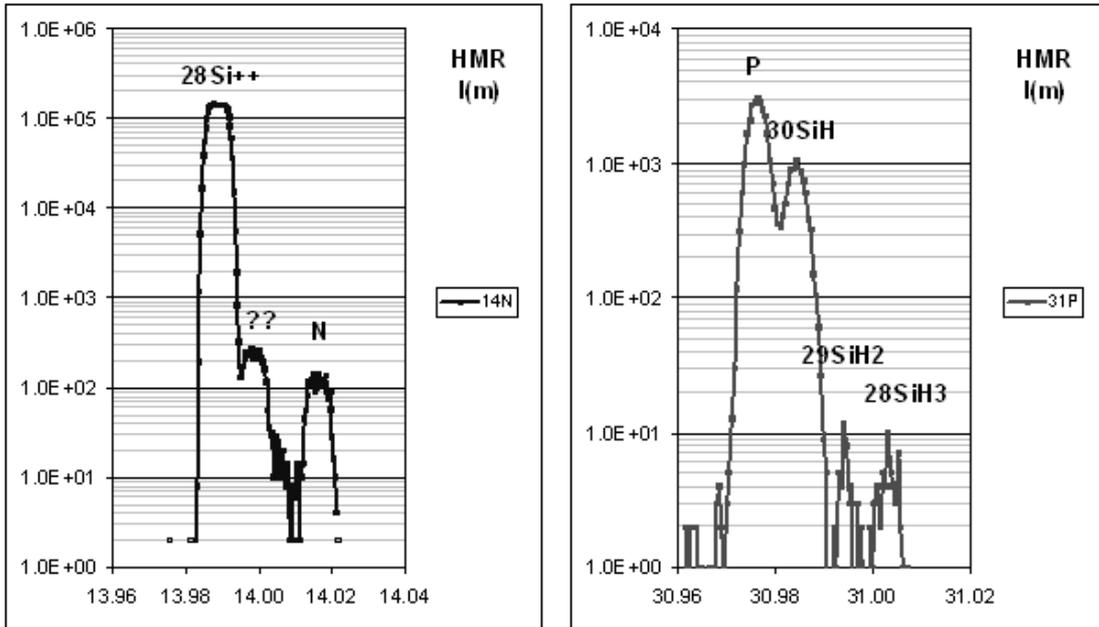


Fig. 30.- Pics de nature différente présents à une masse atomique donnée.

Les étalons utilisés sont listés sur le Tab. 10.

	B	Al	N	P
Energie (keV)	40/80/135/210/320	2MeV	20/40/65/100	25/45/86/160
Dose (at/cm ²)	$1,33 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{13}$	$7,16 \cdot 10^{14}$	$7,16 \cdot 10^{14}$

Tab. 10.- Etalons utilisés lors de ce travail.

Un désavantage certain des mesures SIMS est que les mesures sont destructrices. Pour cette raison, il vaut mieux (dans la mesure du possible) faire les mesures après le process final, ou sur un morceau spécial d'échantillon dédié à ce type de mesure.

La Fig. 31 représente un résultat de mesure SIMS effectuée sur l'échantillon X044 implanté N^+ à 160 keV avec une dose de $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$. On voit que, dans le cas où le traitement thermique est du type adiabatique, la diffusion peut être extrêmement important, avec une longueur de diffusion qui atteint (dans ce cas) 9.10^{-6} cm .

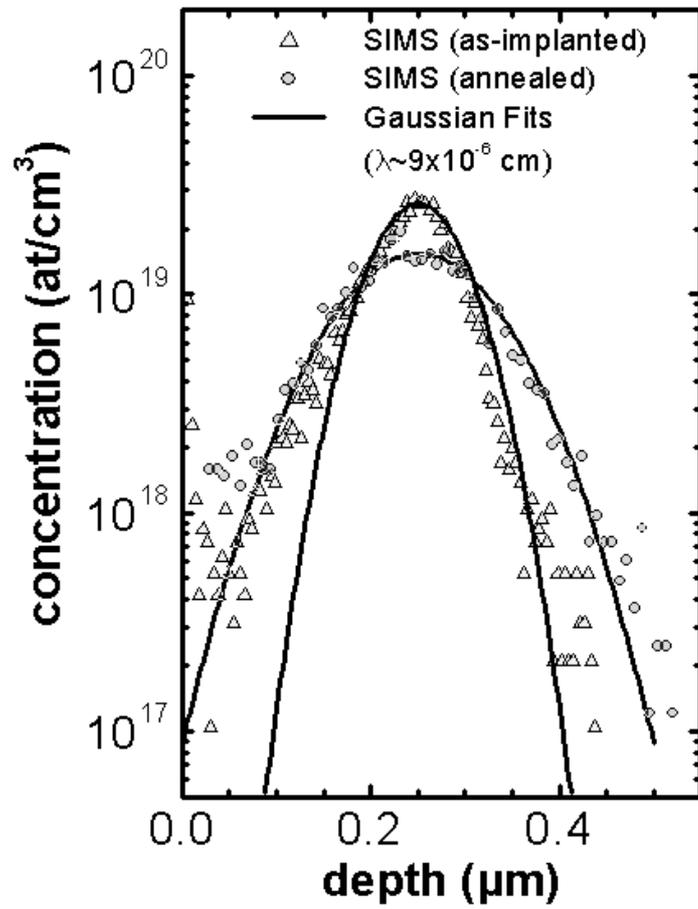


Fig. 31.- SIMS de l'échantillon X044 après implantation avant recuit et après recuit par laser (200 mJ cm^{-2}) ainsi que leurs fits par une gaussienne. (La diffusion est d'environ $9 \cdot 10^6 \text{ cm}$).

3.3.2 Mesures AFM (microscope à force atomique)

Plusieurs raisons expliquent le succès remporté par cette méthode de sonde locale dans les laboratoires universitaires et/ou en milieu industriel. La simplicité du dispositif a rapidement permis son intégration en milieu industriel (sur des lignes de production) pour effectuer des tâches de contrôle. La possibilité offerte d'imager à l'air, en milieu liquide ou sous atmosphère contrôlée, des échantillons conducteurs (ou non) et de nature très diverse a intéressé les spécialistes de très nombreux domaines. La microélectronique ne fait pas exception. On cherche actuellement à utiliser l'AFM [57, 58] pour agir sur des surfaces, à un niveau très local (quasi-atomique), comme outil de réalisation de nanostructures.

Dans cette section, après une brève description de l'instrumentation, les différents modes de fonctionnement seront rapidement détaillés. Nous verrons ensuite un exemple d'application à SiC.

3.3.2.1 Instrumentation et les différents modes d'imagerie

Dans tout microscope, le capteur de force est un ressort (cantilever) encastré à une extrémité et muni d'une pointe à l'autre. Ce sont les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon qui sont à la base du fonctionnement de l'instrument. La lecture de la déflexion du ressort s'effectue, le plus souvent, par la mesure de la déviation d'un faisceau lumineux, émis par une diode laser, et réfléchi par l'extrémité du cantilever. En pratique, on détermine la position de la tache laser grâce à une diode photoélectrique segmentée : la connaissance de l'éclairement reçu par les différents cadrans, pour une géométrie donnée, donne accès aux angles de déflexion et de torsion à l'extrémité du cantilever.

Il existe deux modes de fonctionnement principaux pour l'AFM : continu ou oscillant. Dans ce dernier cas, on peut faire vibrer le cantilever grâce à un bimorphe piézoélectrique en contact avec le support du cantilever.

L'ensemble cantilever - pointe est, bien sûr, une partie essentielle de l'instrument. Plusieurs caractéristiques sont ici recherchées : extrémité de pointe très fine pour une bonne résolution latérale, fréquence de résonance grande devant les fréquences caractéristiques d'acquisition et, parfois, raideur faible (pour une bonne sensibilité en force ou pour éviter d'endommager la surface en mode contact). Ces contraintes imposent une miniaturisation du cantilever. Pour obtenir de tels objets, on utilise, en général, des techniques de fabrication issues de la microélectronique (gravure, attaque chimique...). Les dispositifs ainsi réalisés sont donc, généralement, en silicium ou en nitrure de silicium qui sont parmi les matériaux les plus souvent mis en oeuvre par ces techniques. Pour des expériences d'indentation de rayure ou des mesures de résistance de contact, on utilise parfois des pointes de diamant de profil particulier. Les propriétés électriques ou magnétiques des surfaces sont obtenues à l'aide de pointes rendues conductrices ou aimantées par le dépôt d'une couche métallique.

En général la longueur des cantilevers est de 100 ou 200 μm , leur épaisseur est d'une fraction de micromètre. Leur forme est soit rectangulaire soit en forme de V. Les raideurs sont, suivant les géométries, comprises entre 0,01 et quelques 100 N.m^{-1} . Les

fréquences fondamentales des leviers sont comprises entre 10 et quelques centaines de kiloHertz. Leur extrémité possède un rayon de courbure allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres suivant les modèles.

L'AFM peut être utilisé sous vide, sous atmosphère contrôlée ou en milieu liquide. Dans tous les cas il est nécessaire de prévoir une bonne isolation sonore et vibrationnelle. Le microscope AFM utilisé, au CNM comme à l'Université Montpellier 2, est un Dimension 3100 de chez Veeco. Il peut faire des images de surface minimum 50 nm x 50 nm et maximum 50 µm x 50 µm sur une plaque de 10 cm de diamètre. La pointe en mode tapping, est une pointe NCH-W de chez NANOSENSORS, de constante de force 39-63 N/m et de fréquence 337-395 kHz.. Suivant les situations et les performances recherchées, un caisson acoustique, une table de balance ou une table optique sont nécessaires. Des tables suspendues sont parfois utilisées.

Différents modes de fonctionnement du dispositif peuvent être envisagés suivant que la pointe « touche » (contact) ou « ne touche pas » (tapping) la surface, que l'on travaille à fréquence nulle ou à la résonance du cantilever, que l'on fait vibrer ou non la position de l'échantillon... Les informations recueillies sont alors de natures variées : topographie, propriétés tribologiques, électriques...

Nous avons réalisés des images en 3D (surface 5 µm x 5 µm ou 20 µm x 20 µm), des images en 2D (de mêmes surfaces) avec la valeur de la rugosité, mais aussi des sections de profil de surface.

3.3.2.2 Application : Morphologie de surface avant et après implantation

Sur la Fig. 32, nous donnons un exemple de rugosité RMS (Root Mean Square) mesurée sur un échantillon implanté à la frontière entre la zone implantée et une zone témoin non implantée. Nous avons repris l'exemple précédent, d'une implantation d'azote dans 6H-SiC avec une énergie de 160 keV et une dose de $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

La rugosité est donnée directement par le logiciel de la machine suivant la formule ci-dessous:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad (3.3.1)$$

où Z_{ave} est la valeur moyenne de Z pour une surface donnée,

Z_i est la valeur de la hauteur en un point i de la surface,

N est le nombre de mesures effectués sur une surface donnée (ici 20 µm x 20 µm)

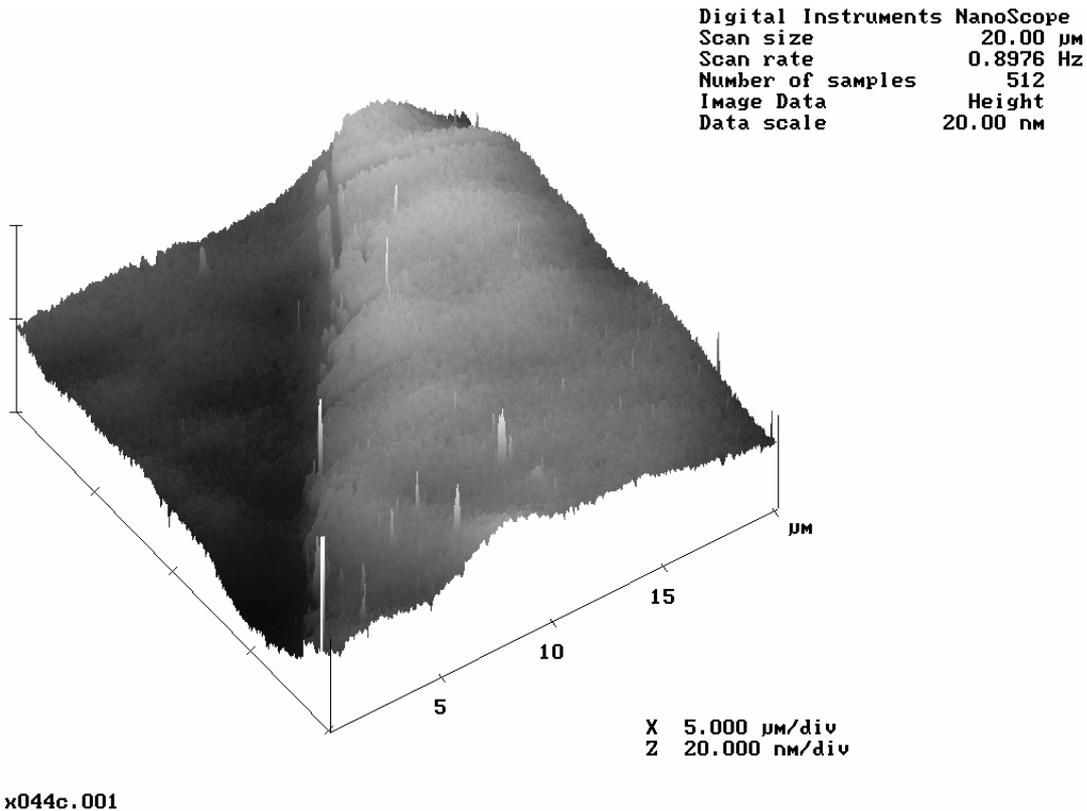


Fig. 32.- Image ($20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$) de la rugosité de la surface entre la partie vierge (à gauche) et la partie implantée (à droite) de l'échantillon.

Plusieurs observations sont intéressantes. Avant implantation, le cristal vierge est vert, relativement transparent et la rugosité de surface est faible (de l'ordre de 1 nm). Après implantation, le cristal a changé de couleur. Il a pris un éclat métallique (ce qui traduit une modification profonde de ses propriétés optiques) mais sa rugosité n'a pratiquement pas changée. Elle reste de l'ordre de 1 nm, très légèrement augmentée par rapport au wafer initial. Le point intéressant est que le réseau s'est cependant globalement dilaté (Fig. 32 et Fig. 33).

Cette augmentation de volume fait suite aux chocs élastiques subis par les atomes-cibles mais, en pratique, elle est très supérieure au volume spécifique que ceux-ci devraient occuper. Un calcul très simple montre en effet que, pour une dose de 1.10^{15}

atomes d'azote par cm^2 , en associant à chaque atome un volume spécifique $\frac{4}{3}\pi R_{\text{cov}}^3$

où R_{cov} est le rayon de coordination tétraédrique de l'atome implanté ($\sim 0,7 \text{ \AA}$ pour l'azote [59]) l'augmentation de volume est de l'ordre de 14.10^{-10} cm^3 soit une variation de hauteur à la surface de l'échantillon : $\Delta l \sim 0,14 \text{ \AA}$. Cette valeur est de trois ordres de grandeur inférieur à la valeur mesurée en AFM. Elle ne peut donc pas expliquer les résultats expérimentaux. Ceux-ci proviennent directement des mécanismes de perte d'énergie qui, même en l'absence d'amorphisation, se traduisent globalement par une augmentation du paramètre de maille. Des valeurs précédentes

($\frac{\Delta V}{V} \sim \frac{15}{3000} = 0,5\%$), on calcule facilement que la variation relative moyenne des longueurs de liaison SiC (dans la zone implantée) est de l'ordre de $0,04 \text{ }^\circ$.

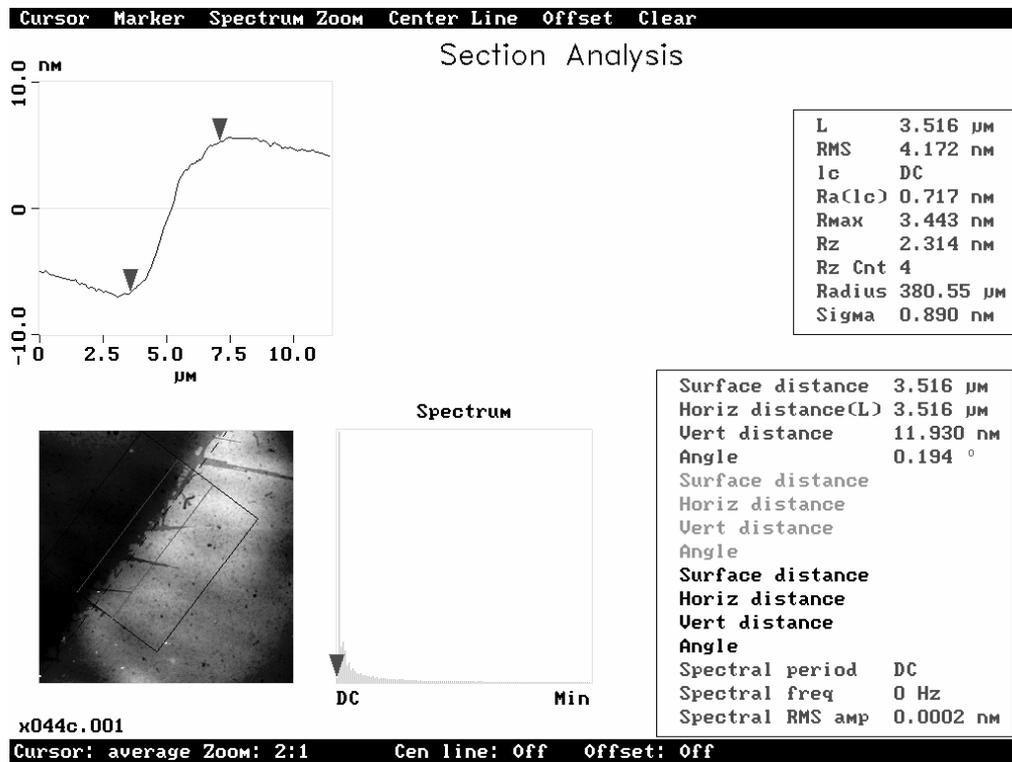


Fig. 33.- Profil de la section de l'image précédente, entre les deux parties de l'échantillon.

3.3.3 La spectroscopie Raman

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière connu depuis 1928. Lorsqu'on éclaire un milieu (gaz, liquide, solide) par un faisceau de lumière monochromatique, la radiation excitatrice peut être transmise, réfléchie, absorbée (et transformée en chaleur) ou diffusée par le milieu. En cas de diffusion, il peut y avoir une diffusion élastique (simple changement de direction de propagation, ou diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une fraction beaucoup moins importante du faisceau incident, la diffusion peut être inélastique. Elle correspond alors à un échange d'énergie « rayonnement / matière ». Ce processus génère soit des radiations décalées vers les basses fréquences, appelées Stokes, soit des radiations décalées vers les hautes fréquences appelées anti-Stokes. L'ensemble des radiations diffusées forme le spectre Raman de l'échantillon.

En pratique, la réponse Raman est étroitement liée au coefficient d'absorption de l'échantillon. Or ce coefficient est très sensible aux modifications du réseau induit par implantation d'impuretés et la guérison par recuit thermique. Cette technique est donc sensible pour analyser l'endommagement et la recristallisation du réseau. Dans cette section, nous allons présenter rapidement quelques résultats de spectroscopie Raman dans SiC, avant et après implantation.

D'un point de vue macroscopique, l'effet Raman met simplement en jeu des variations de polarisabilité électronique. La polarisabilité n'est rien d'autre que la réponse d'un milieu au champ électrique appliqué. Elle est donc susceptible de varier en fonction des distances inter atomiques. En particulier, les variations de polarisabilité associées à un mode propre de vibration (phonon) peuvent s'écrire en fonction d'un développement limité de l'amplitude de vibration des atomes u comme :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + \dots \quad (3.3.2)$$

Dans notre cas, c'est le champ électrique de la lumière excitatrice \vec{E}_i qui polarise le milieu. Un moment dipolaire électrique induit \vec{P} apparaît et, si le déplacement atomique se met sous la forme $u(t) = u_0 \cos(\Omega t)$, pour un champ électrique incident $E_i = E_0 \cos(\omega t)$ le moment dipolaire induit P s'écrira :

$$P = \alpha E = (\alpha_0 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + \dots) E_0 \cos(\omega t) \quad (3.3.3)$$

$$P = (\alpha_0 + \alpha_1 u_0 \cos(\Omega t) + \alpha_2 u_0^2 \cos^2(\Omega t) + \dots) E_0 \cos(\omega t) \quad (3.3.4)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \alpha_1 u_0 E_0 \cos(\omega t) \cos(\Omega t) + \alpha_2 u_0^2 E_0 \cos(\omega t) \cos^2(\Omega t) + \dots \quad (3.3.5)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 u_0 [\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t] + \alpha_2 u_0^2 E_0 \cos(\omega t) \cos^2(\Omega t) + \dots \quad (3.3.6)$$

Le premier terme, qui représente un dipôle oscillant à la fréquence du photon incident, correspond à la diffusion Rayleigh. Le deuxième terme représente un dipôle oscillant correspondant à l'émission de photons de fréquences égales à $\omega_i + \Omega$ et $\omega_i - \Omega$ par création ou absorption (analogie avec la seconde quantification de la mécanique quantique) d'un phonon de fréquence Ω . C'est la diffusion Raman du 1^{er} ordre. Le photon de fréquence $\omega_i - \Omega$ est appelé Stokes, celui de fréquence $\omega_i + \Omega$ anti-Stokes. Notons que α_1 peut s'écrire sous la forme $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial u}\right)_0$. C'est un taux de changement de la polarisabilité avec le déplacement atomique autour de la position d'équilibre.

L'effet Raman du second ordre provient du terme $\alpha_2 u^2$ dans l'expression de la polarisabilité. Les processus du second ordre font ainsi intervenir deux phonons (deux créations, deux destruction ou une création et une destruction).

L'intensité de la radiation diffusée peut être calculée en évaluant la puissance moyenne rayonnée par le dipôle oscillant induit. Elle se met sous la forme :

$$I_R \propto \left| \vec{e}_i \cdot \mathfrak{R} \cdot \vec{e}_d \right|^2 \quad (3.3.7)$$

où \vec{e}_i est la polarisation de l'onde incidente, \vec{e}_d la polarisation de l'onde diffusée et \mathfrak{R} le tenseur Raman (tenseur d'ordre 2) qui représente la dépendance de l'intensité par rapport à la polarisabilité : $\mathfrak{R} = \alpha_1 u(\omega) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial u}\right)_0 u(\omega)$.

La symétrie du système et celle des modes de vibration impose la forme du tenseur Raman. On aura donc émission ou extinction d'un photon Raman diffusé suivant les valeurs de \mathfrak{R} , \vec{e}_i et \vec{e}_d . C'est la définition même des règles de sélection.

Dans cette partie, nous nous contenterons de donner quelques résultats essentiels, en utilisant la notation de Porto. Elle définit une configuration de diffusion à partir des notations :

$$\langle \vec{k}_i (\vec{e}_i, \vec{e}_d) \vec{k}_d \rangle$$

où : \vec{k}_i est le vecteur d'onde du photon incident (soit sa direction de propagation),
 \vec{k}_d est le vecteur d'onde du photon diffusé,
 \vec{e}_i est la polarisation de l'onde incidente (soit sa direction de polarisation),
 \vec{e}_d la polarisation de l'onde diffusée.

3.3.3.1 Dispositif expérimental

Un banc-type de spectrométrie Raman est représenté sur la Fig. 34. La lumière analysée étant extrêmement faible, il est nécessaire de s'équiper d'un spectromètre éliminant très efficacement la raie Rayleigh qui, d'une part est d'une intensité \sim un million de fois supérieure à l'intensité Raman et d'autre part est extrêmement proche. Sur cette figure, on peut voir le pré-monochromateur ou le filtre interférentiel situé juste après le laser qui élimine les raies parasites plasmas se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice sélectionnée. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope définissant en partie les règles de sélection en fixant la polarisation incidente. Le passage par l'optique du microscope focalise le spot laser sur la surface de l'échantillon. Sur le trajet du faisceau un système confocal peut être inséré, ce qui est notre cas, et qui va réduire la surface analysée. Les objectifs du microscope qui définissent un large angle solide pour collecter le faisceau, permettent d'améliorer l'intensité du signal sans trop modifier pour autant les règles de sélections puisqu'elles s'appliquent au sein de l'échantillon et non à sa surface (l'indice du matériau étudié ramène le faisceau incident près de l'axe de rétrodiffusion). La configuration "macro" présente, quant à elle, l'avantage de pouvoir faire varier l'angle d'attaque du faisceau incident sur l'échantillon. Après son interaction avec l'échantillon, le faisceau passe par un analyseur qui fixe la polarisation de l'onde diffusée. Puis un filtre appelé " notch " élimine la raie Rayleigh à la place d'un double pré-monochromateur. Le système de détection final est une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. Le tout est piloté par ordinateur ce qui rend l'expérience rapidement accessible.

Nous avons utilisé, aussi bien au département de Physique de l'Université Autonome de Barcelona (UAB) qu'au GETA à l'Université Montpellier II, un spectromètre Raman T 64000 de Jobin-Yvon. La Fig. 35 est une photographie du T64000 avec ses principaux périphériques tels que le microscope optique métallique Olympus BX 40, le détecteur CCD et la caméra vidéo couplée au microscope permettant de visualiser l'échantillon sur un écran ainsi que focaliser le laser sur ce même échantillon.

Les mesures Raman ont été faite en configuration de « backscattering » (rétrodiffusion). Le laser utilisé est un laser Ar^+ avec une longueur d'onde λ de 514,5 nm. La puissance du laser à la sortie était de 150 mW. La lumière excitatrice (incidente) et la lumière collectée (diffusée) passaient par l'objectif d'un microscope Olympus. Trois objectifs sont disponibles sur notre microscope : X 10, X 50 et X 100 de focale, respectivement. La dimension du spot, déterminée par le premier anneau de diffraction : $d = \frac{1,22 \lambda}{NA}$ où NA est l'ouverture numérique de la lentille, est donc de

10 μm , 5 μm et 1 μm , respectivement. Le confocal est réglé sur 100 μm . Dans ce travail l'objectif que nous avons utilisée a un agrandissement (X 100), ce qui correspond à une puissance d'environ 1,6 mW sur l'échantillon.

Nous avons travaillé avec un spectromètre simple avec le « super » notch qui coupe à 150 cm^{-1} (au lieu de 250 cm^{-1} pour un notch classique), la fente d'ouverture du spectromètre est de 120 μm et sa hauteur de 2,5 μm . Nous n'utilisons pas le polarisateur. La résolution en fréquence du spectromètre est $\sim 0,5 \text{ cm}^{-1}$. La pénétration

de la lumière est environ de $15 \mu\text{m}$ [60]. Dans notre étude une large région spectrale est étudiée, de 400 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} . Elle permet d'étudier en une seule acquisition les principaux modes de vibrations du carbure de silicium. Des spectres Raman ont été fait sur des échantillons vierges, puis implantés et enfin recuit à différentes températures. De plus, avant chaque série de mesures, on mesure toujours la réponse Raman d'un échantillon vierge référence de silicium, et à partir du déplacement de la fréquence de la liaison Si-Si, qui doit être normalement à 521 cm^{-1} , on étalonne les fréquences des spectres qui vont être mesurés.

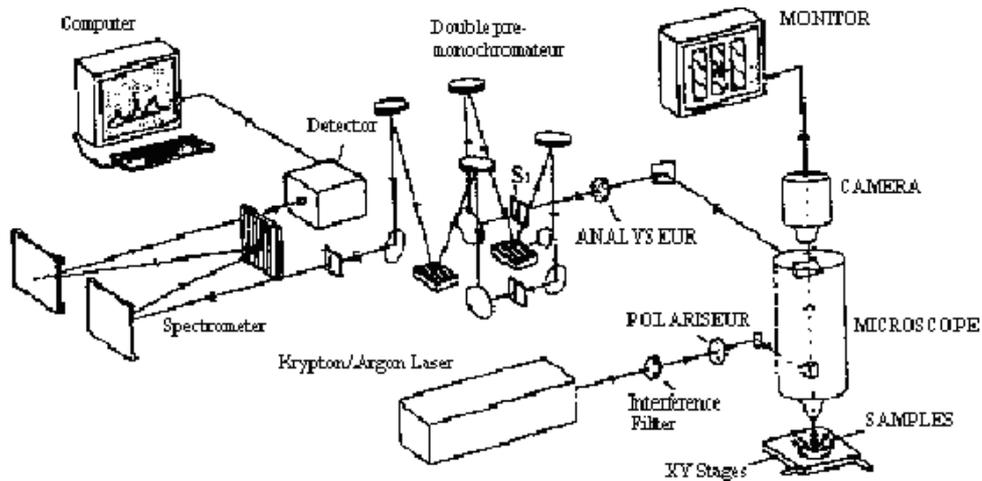


Fig. 34.- Schéma de base d'un banc de mesure en spectroscopie Raman.

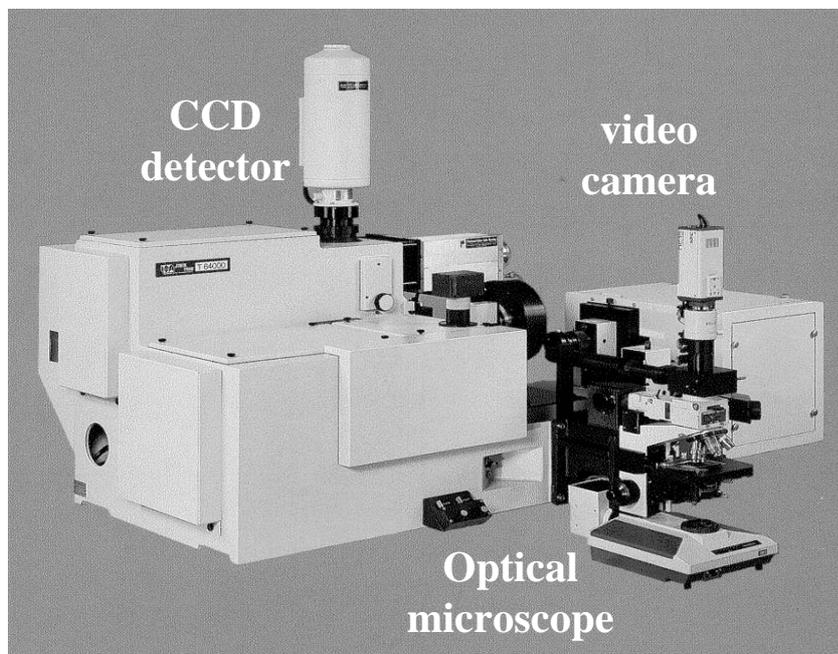


Fig. 35.- Photo du spectromètre Raman T64000 Jobin-Yvon.

3.3.3.2 Spectres Raman témoins : avant et après implantation

3.3.3.2.1 Avant implantation

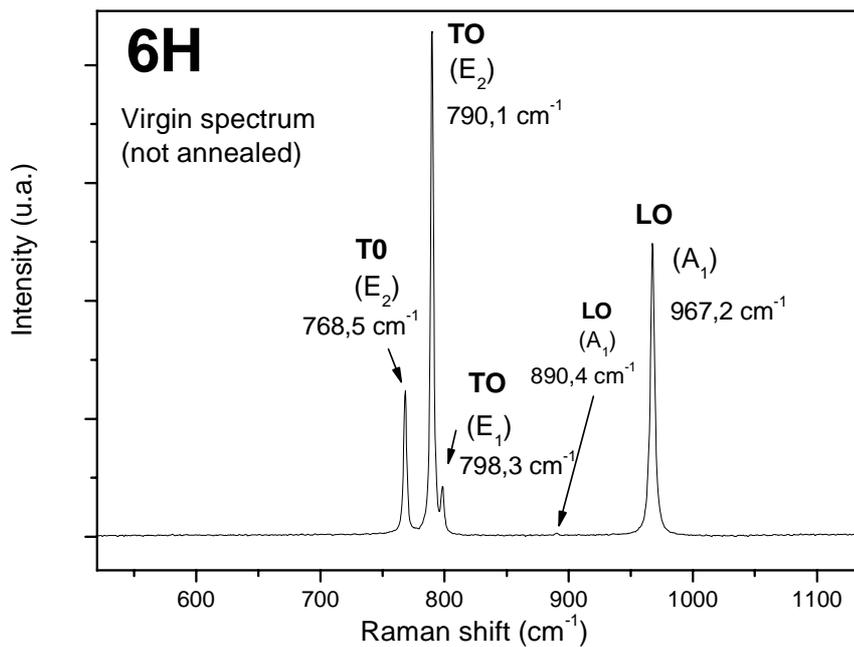
Sur les Fig. 36, on peut voir les spectres de diffusion Raman d'un échantillon de 6H-SiC non implanté et non recuit. Des résultats similaires s'observent facilement pour le polytype 4H.

Le premier pic à la fréquence 146 cm^{-1} est un mode transverse acoustique (TA) de symétrie E_2 ainsi que le mode à $151,2$ et à $267,4 \text{ cm}^{-1}$. Par contre le pic à 242 cm^{-1} est lui aussi un mode transverse acoustique (TA) mais d'une symétrie E_1 . Les modes suivants, à la fréquence 507 et 516 cm^{-1} , ont des phonons qui vibrent parallèlement à l'axe c . En effet, ce sont des modes longitudinaux acoustique (LA). Leur symétrie est A_1 . Pour la fréquence suivante observée, à $768,5 \text{ cm}^{-1}$, c'est un mode transverse (donc vibrant perpendiculairement à l'axe c) mais optique (TO), de symétrie E_2 . Toujours un mode (TO) pour la fréquence $790,1 \text{ cm}^{-1}$ avec une symétrie E_2 . Puis un mode (TO) à la fréquence $798,3 \text{ cm}^{-1}$, de symétrie E_1 . Enfin pour terminer les pics des modes du 1^{er} ordre, nous avons à la fréquence $890,4 \text{ cm}^{-1}$ un mode (LO) de symétrie A_1 et à la fréquence $967,2 \text{ cm}^{-1}$, un mode (LO) toujours de symétrie A_1 .

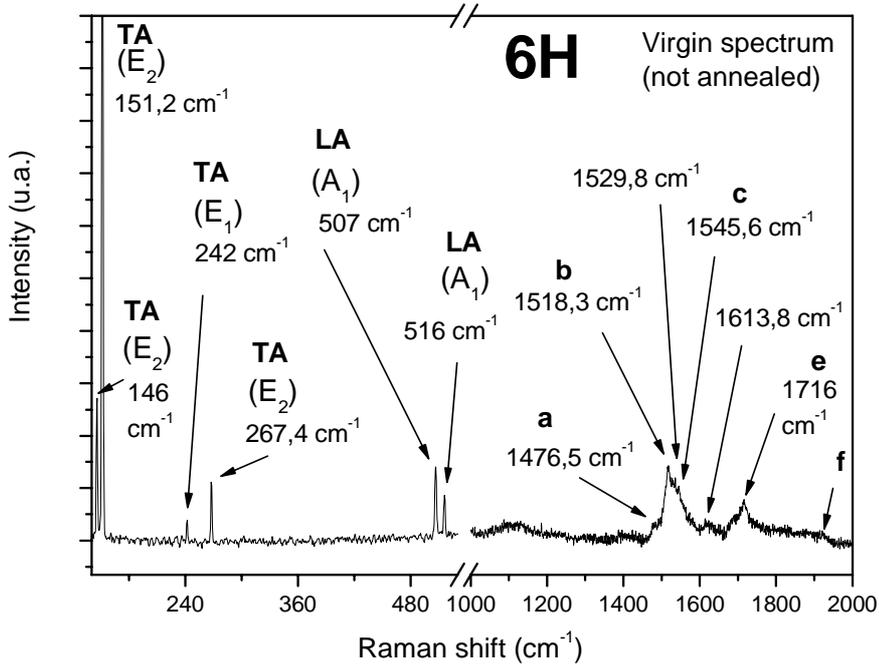
La partie du spectre Raman du 1^{er} ordre qui est, au premier regard la plus marquée, est la région comprise entre les fréquences 750 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Elle permet d'identifier rapidement le type de polytype de l'échantillon. Pour le 6H, les trois intensités TO ne se séparent pas en même temps, le mode TO qui a la plus petite intensité se désolidarise plus haut sur l'axe des ordonnées. Par contre une caractéristique commune à tous les polytypes est l'unicité du LO à cette fréquence (965 cm^{-1}). C'est pourquoi nous avons systématiquement étudié l'endommagement et la recristallisation à partir de l'intensité de ce mode. Ce que nous aurions pu faire pour un des modes TO, mais le fait qu'il soit groupé avec d'autres pouvait nous gêner. De la même manière, nous pouvons avoir un gonflement de la base du mode LO lors du couplage LO-plasmon à des doses très fortes, mais nous n'en avons pas fréquemment rencontré (travaillant essentiellement sur des doses aux alentours de $7.10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Et lorsque nous en avons rencontré, cela ne nous a pas gêné.

Au dessus de 1000 cm^{-1} apparaissent des modes du 2nd ordre. Les spectres Raman à un phonon sont sensible uniquement aux phonons au point $\Gamma (x=0)$ de la zone de Brillouin. Pour le SiC, la structure du polytype dans la zone étendue permet de voir d'autres phonons qui ont un pseudo-moment nulle dans la zone de Brillouin. Si le spectre Raman du 1^{er} ordre est important dans l'étude Raman du SiC, le spectre Raman de 2nd ordre reflète aussi l'entièreté de la zone de Brillouin car n'importe quel couple de phonons ayant leurs vecteurs d'onde en opposition de phase, aura un pseudo-moment total égale à 0 [61]. Cependant pour être visualisé sur un spectre Raman, il faut que la densité d'état soit suffisant. Le spectre Raman du 2nd ordre pour le polytype 3C a déjà été étudié [62-66], mais également le spectre Raman du 2nd ordre des polytypes 4H et 6H [67]. La Fig. 36 permettent de mieux voir les spectres Raman du 2nd ordre et les fréquences des pics, pour le polytype 6H. Il a été montré dans la littérature que la branche optique des spectres Raman pour le 6H (mais aussi le 4H) sont dépendant du polytype et que ces derniers spectres sont plus complexe que celui du polytype 3C-SiC. La région entre les fréquences 1450 cm^{-1} et 2000 cm^{-1}

correspond à la branche optique du spectre Raman du 2nd ordre. Elle commence plus exactement à $1476,5 \text{ cm}^{-1}$ (que ce soit pour le polytype 4H ou 6H). Nous avons marqués par une lettre minuscule les quelques pics « communs » aux 2 polytypes. Pour le premier d'entre eux, le pic à $1476,5 \text{ cm}^{-1}$ a été noté « a ». La région entre 1515 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} est la partie la plus visible, la partie du spectre Raman du 2nd ordre dont l'intensité est la plus grande, et ce pour le polytype 6H (idem 4H). Cette dernière région est fortement dépendante du polytype. Les fréquences des phonons de haute symétrie pour 6H ont été calculé [68]. La fréquence du pic nommé « b », est du à la somme de vecteur d'onde des modes aux points L s'annulant. De la même manière pour le pic « c », présent sur les spectres des polytype 6H (et 4H), il est possible que cela soit due à une annulation des vecteurs d'ondes des modes de symétrie M . Les pics apparaissant dans la région entre 1600 cm^{-1} et 1670 cm^{-1} , pour les polytypes 6H (et 4H), doivent être des bandes recombinaisons du au gap dans la densité d'état des phonons, ceci par analogie au 3C-SiC. Le pic nommé « e », à 1716 cm^{-1} dans le 6H (et $1712,3 \text{ cm}^{-1}$ dans le 4H), est le même d'après l'étude [68] mené pour le 3C-SiC. Quant au pic « f » vers 1920 cm^{-1} , une descente similaire à cet endroit a déjà été observé pour le 3C-SiC. Cette caractéristique est due à un « overtone » de phonon A_1 (LO) de point Γ à $967,2 \text{ cm}^{-1}$.



(a)



(b)

Fig. 36.- Spectres du 1^{er} et du 2nd ordre pour un échantillon 6H-SiC, non implanté et non recuit.

3.3.3.2.2 Après implantation

Après implantation, les propriétés optiques du matériau implanté changent. En particulier nous avons vu que c'était le cas du coefficient d'absorption. Alors que ce dernier était pratiquement nul avant l'implantation (le gap du SiC étant bien au-dessus de l'énergie de la raie laser), sa valeur est désormais différente de zéro. C'est-à-dire que la couche implantée, qui est d'environ 0,2 μm (pour la majorité de nos études) à 0,4 μm (pour celle sur la recristallisation) sur une épaisseur totale de l'échantillon d'environ 20 μm , a un coefficient d'absorption qui est devenue $\neq 0$ et cette couche absorbe une partie de la lumière. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Fig. 37, la lumière provenant du laser arrive sur l'échantillon, traverse la couche implantée, où une partie de la lumière diffuse à partir de cette couche, le reste de la lumière incidente arrive dans la partie non implantée puis diffuse elle aussi. Ainsi pour la lumière diffusée totale, une partie provient de la couche implantée et se traduit par l'apparition de larges bandes (associées à la densité d'état des phonons) sur les spectres Raman implantés et dont nous allons discuter la signification ; et les pics des modes TO et LO dont nous avons déjà parlé précédemment, que nous retrouvons ici aussi mais dont l'intensité a diminuée. La lumière totale diffusée $I_{Diff}(\omega)$ est donc égale à :

$$I_{Diff}(\omega) = I_{Diff_{Bulk}}(\omega) + I_{Diff_{impl}}(\omega) = I_o e^{-2\alpha d} + I_{Diff_{impl}}(\omega) \quad (3.3.8)$$

c-a-d que pour l'intensité du mode LO, on a :

$$I_{Diff}(LO) = I_o e^{-2\alpha d} \quad (3.3.9)$$

avec I_o : intensité de la lumière incidente,

α : coefficient d'absorption de la lumière,

d : épaisseur de la couche implantée,

Dans la référence [69], Campos et al utilisent une intégrale ($I = I_o e^{\int_0^l -2\alpha(z') dz'}$) car le profil de dopage n'est pas carré et ne peut donc pas considérer le coefficient d'absorption constant sur toute la profondeur d'implantation. Dans notre cas (et majoritairement dans ce travail), le profil est carré du fait que l'on ait fait une multi-implantation, on peut donc simplifier cette relation.

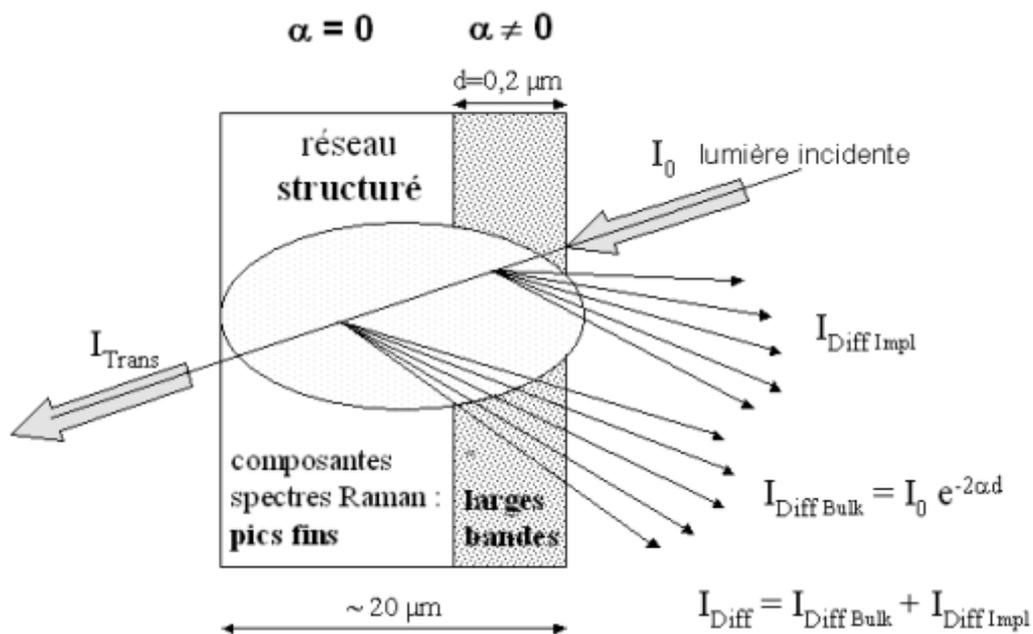


Fig. 37.- Modification des propriétés optiques après l'implantation ionique.

Pour illustrer les dommages dus à l'implantation ionique, nous avons conservé notre échantillon précédent (6H-SiC) mais il est désormais multi-implanté N^+ avec une énergie totale 225 keV et une dose totale $7,16 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ sur une épaisseur d'environ 0,2 μm . D'après Spitznagel et al [70], il existe un minimum d'énergie à fournir pour créer l'amorphisation. Cette énergie est d'environ de $2 \cdot 10^{21} \text{ keV/cm}^3$. Pour cet exemple l'énergie totale fournie est donc de $7,88 \cdot 10^{21} \text{ keV/cm}^3$, ce qui se traduit par l'amorphisation de l'échantillon. C'est-à-dire que nous assistons à une dégradation très forte de l'échantillon original, cette amorphisation apparaît après qu'une densité de défauts critique ait été accumulée dans les zones de collisions dans la structure qui

était encore cristalline avant l'implantation. Ce phénomène est indépendant de la nature de l'ion.

Dans un échantillon non implanté de SiC, le cristal parfait possède des liaisons sp^3 Si-C, et il n'existe aucune liaison Si-Si et C-C. Ce n'est plus le cas après implantation. Comme cela peut être vu sur les spectres Raman des Fig. 38 et Fig. 39, ces derniers sont composés de larges bandes et des pics des modes TO et LO. Cinq larges bandes sont apparues et sont centrées sur $220-240\text{ cm}^{-1}$, 540 cm^{-1} , $640-660\text{ cm}^{-1}$, $860-885\text{ cm}^{-1}$ et 1410 cm^{-1} . Elles ont été discutées dans la littérature [71] et particulièrement par Campos et al. Les quatre premières bandes, correspondent à la densité d'état et sont activées par la brisure des règles de symétrie dans la couche implantée et de fait désordonnée. Les modes d'énergie aux environs de 230 cm^{-1} et 540 cm^{-1} , correspondent à la formation de liaisons Si-Si. Alors qu'une très faible bande au alentour de 650 cm^{-1} est observée, cette dernière, tout comme la bande centrée entre $860-885\text{ cm}^{-1}$ (qui est beaucoup plus visible, tout comme les autres par ailleurs, que celle à 650 cm^{-1}), correspond au mode de vibration de la liaison Si-C de forte densité d'états. Pour la bande apparaissant à 1410 cm^{-1} , elle est relié au mode de vibration de la liaison C-C. Cette bande ne peut pas être interprétée comme un processus Raman à 2 phonons car elle ne correspond pas à la combinaison de densité d'état de phonon. Alors que ces larges bandes viennent de la partie implantée et donc de la couche désordonnée ; les pics des spectres du 1^{er} et 2nd ordre Raman, malgré leurs décroissances en intensité, proviennent toujours de la partie non implanté et cristalline. Ces caractéristiques des matériaux implantés est autant valable pour le polytype 4H que 6H.

Toujours pour les 2 polypes, nous allons voir maintenant comment, à partir d'un des pic des spectres du 1^{er} ordre Raman, l'amplitude du mode LO (à $967,2\text{ cm}^{-1}$ pour le 6H et à $965,5\text{ cm}^{-1}$ pour le 4H) nous permet de quantifier l'endommagement du matériau implanté. D'une manière similaire, nous utiliserons ce mode LO pour quantifier la recristallisation du matériau implanté puis recuit.

L'intensité du mode provient de la partie cristalline du matériau, seulement son intensité est affectée par l'absorption de la lumière dans la partie endommagée du matériau. En effet l'intensité du mode LO est diminuée par cette partie désordonnée (Fig. 37). En mesurant l'amplitude avant et après implantation, puis en comparant ces deux amplitudes, par le biais d'un calcul, l'on peut quantifié l'endommagement provoqué par l'implantation ionique. En première approximation, l'endommagement peut être défini par l'équation suivante :

$$D = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0} \quad (3.3.10)$$

où I_0 : intensité du mode LO du spectre Raman de l'échantillon référence (non implanté),

I : intensité du mode LO du spectre Raman de l'échantillon après qu'il ait été implanté.

Soit :

$$D = \frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I_0 - I_0 e^{-2\alpha d}}{I_0} = \frac{I_0 (1 - e^{-2\alpha d})}{I_0} = 1 - e^{-2\alpha d} \quad (3.3.11)$$

On peut noter que $\frac{\Delta I}{I_0}$ varie de 0 à 1 lorsque α change de 0 (échantillon vierge) à quelques centaines de cm^{-1} pour un échantillon complètement amorphisé. Ou, dit d'une autre manière, quand l'échantillon est très peu endommagé soit $I \sim I_0$ on a $\frac{\Delta I}{I_0} \rightarrow 0$ et quand le réseau est complètement détruit, on obtient une intensité très faible du mode LO de l'échantillon implanté soit $\frac{\Delta I}{I_0} \rightarrow \frac{I_0}{I_0} = 1$. Inversement, après recuit, $\frac{\Delta I}{I_0}$ doit tendre vers 0 indiquant qu'il n'existe plus de dommage résiduel ou très peu.

Cependant comment peut-on lier l'endommagement (D) à la section efficace d'endommagement ? Pour discuter plus en détails suivant les modèles théoriques standards sur la création de dommages du à l'implantation, on écrit que le changement de l'intensité Raman du mode LO est directement proportionnel à la fraction amorphisée du matériau (A_A/A_0) qui est présent dans le matériau implanté [72]. Gibbons a adopté un modèle dans lequel chaque ion pénétrant l'échantillon frappent tous les atomes à l'intérieur d'un tube défini par la trajectoire des ions et dont la section efficace a pour aire A_i . Dans ce modèle, l'aire de la partie amorphisée s'écrit en fonction de la dose Φ :

$$\frac{A_A}{A_0} = 1 - \sum_{k=0}^{m-1} \frac{(A_i \Phi)^k}{k!} e^{-A_i \Phi} \quad (3.3.12)$$

Pour simplifier nous prenons $m=1$, ce qui correspond à ce qu'endommage chaque ion entrant dans le tube. Dans l'étude que nous avons fait sur l'implantation (voir chapitre 4 et 5), en bon accord, nous avons trouvé des sections efficaces égales à $A_i = 30 \text{ \AA}^2$ pour un ion N^+ , $A_i = 40 \text{ \AA}^2$ pour un ion P^+ . De la même manière, pour une co-implantation $\text{N}^+ + \text{P}^+$, une section efficace $A_i = 35 \text{ \AA}^2$ est donnée. Ainsi l'équation (2.5.10) peut s'écrire :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = 1 - e^{-2\alpha d} = 1 - e^{-A_i \Phi} \quad (3.3.13)$$

On trace pour différentes valeurs de l'équation (2.3.13), puis on place la valeur de $\frac{\Delta I}{I_0}$, cela permettant de visualiser d'un seul coup d'œil les différents échantillons étudiés et de les comparer. Nous allons voir aussi dans le prochain paragraphe comment cette dernière équation permet de quantifier l'endommagement restant après

recuit et donc de donner le taux de recristallisation. Taux de recristallisation étant égale à 100 % - [endommagement restant (en %)]. Ceci après avoir mesuré l'amplitude du mode LO après recuit.

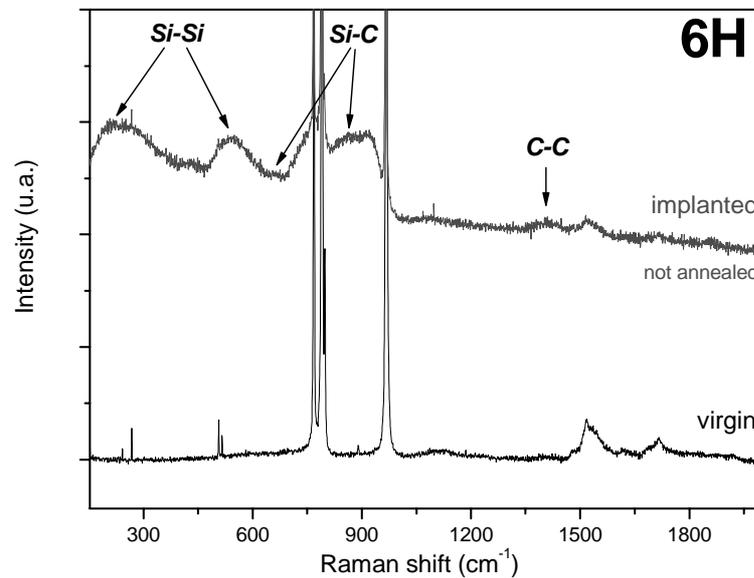


Fig. 38.- Spectres Raman du 1^{er} et du 2nd ordre pour un échantillon 6H-SiC non implanté non recuit puis le même échantillon implanté avec de l'Azote à une dose de $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

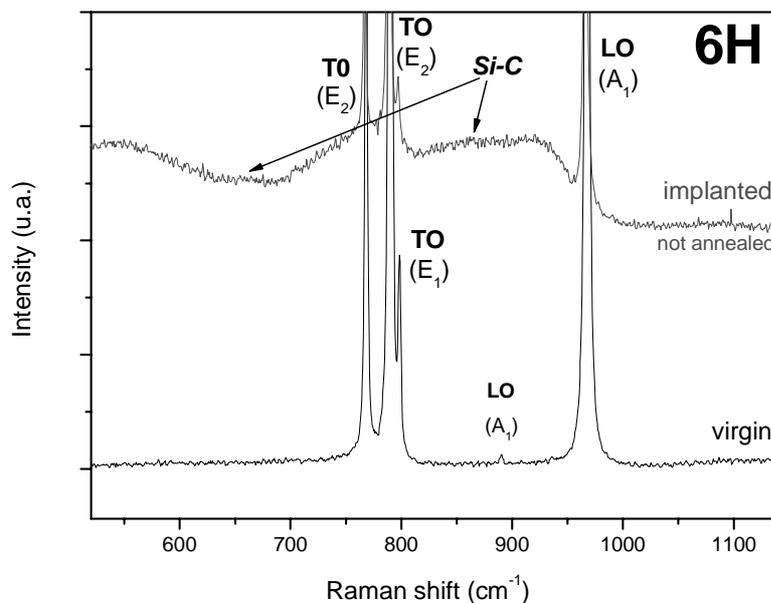


Fig. 39.- Spectres Raman du 1^{er} ordre, de 520 cm^{-1} à 1140 cm^{-1} , pour un échantillon 6H-SiC non implanté non recuit puis le même échantillon implanté avec de l'Azote à une dose de $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

3.3.3.2.3 Après implantation et après recuit

Cet échantillon de 6H-SiC a été recuit à 1650°C durant 30 min, sous atmosphère neutre d'argon (Ar). Les Fig. 40 et Fig. 41 sont les spectres Raman du 1^{er} et du 2^e ordre de l'échantillon 6H-SiC, avant, après implantation, et après recuit. La Fig. 41 est un agrandissement de la Fig. 40, entre les fréquences 520 cm⁻¹ et 1140 cm⁻¹.

Nous pouvons voir sur ces figures une forte augmentation de l'intensité des pics cristallins, qui tendent très fortement vers les valeurs des intensités de ces mêmes pics avant implantation. D'un autre côté les bandes correspondants aux liaisons Si-Si, Si-C (bande centrée entre 860-885 cm⁻¹), et C-C ont disparus, ce qui veut dire que ces dernières liaisons ont été brisées, détruites, afin de reconstruire le matériau avec les liaisons initiales, des liaisons Si-C de type sp³. Si l'intensité du mode LO avant et après implantation, permet de quantifier l'endommagement après l'implantation ionique. De la même manière, nous pouvons aussi quantifier la recristallisation du matériau en connaissant et comparant les amplitudes du mode LO de l'échantillon vierge et de ce même échantillon après implantation et surtout après recuit.

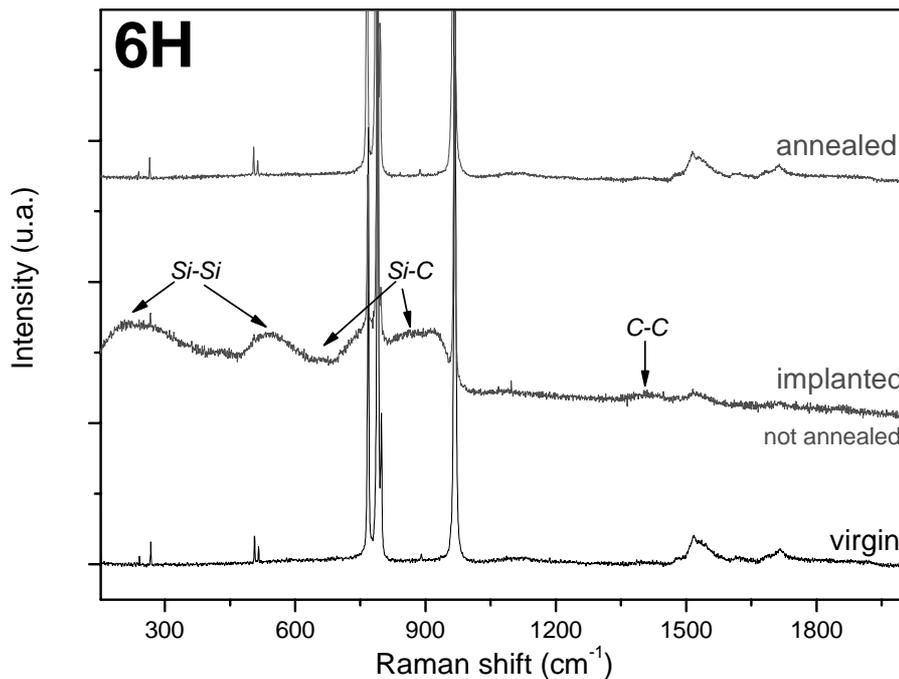


Fig. 40.- Spectres Raman du 1er et du 2nd ordre pour un échantillon 6H-SiC non implanté non recuit puis implanté et enfin recuit.

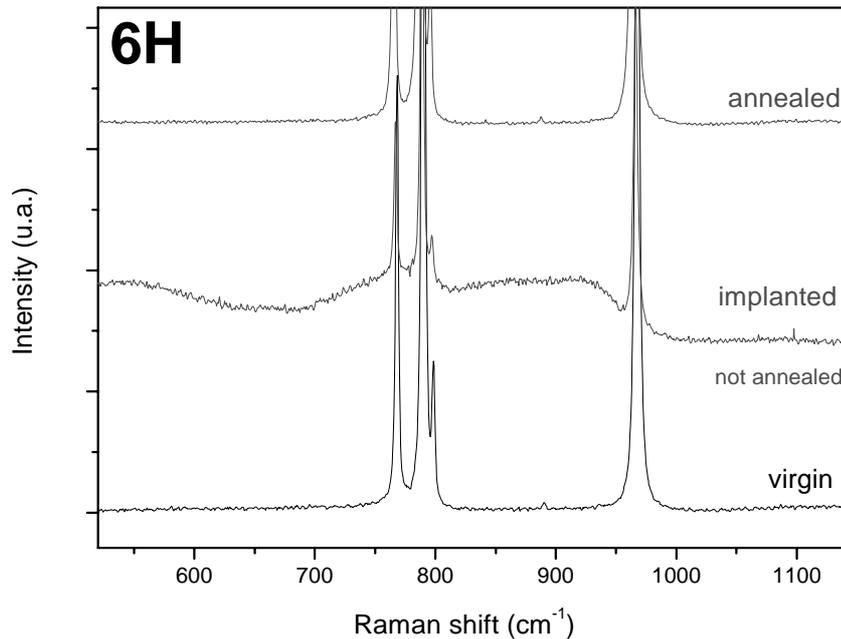


Fig. 41.- Spectres Raman du 1er ordre, de 520 cm^{-1} à 1140 cm^{-1} , pour un échantillon 6H-SiC non implanté non recuit puis implanté et enfin recuit.

3.3.4 Mesures électriques

L'optimisation des paramètres d'implantation et de recuit a pour but ultime la réalisation de composants électroniques (bipolaires, MOS, FET,...). Il est donc nécessaire d'avoir une parfaite connaissance des propriétés électriques des matériaux implantés. Chaque fois que cela a été possible, les mesures électriques, permettant de déterminer la concentration de porteurs libres, la résistivité, la mobilité et les résistances de contact, ont été réalisées sur des plaques entières (non découpées). Les dispositifs de caractérisation disponibles et permettant ce type de mesure sont :

- 1°) Un équipement SonoGage® pour la mesure sans contact de la résistivité ρ ;
- 2°) La méthode TLM (Transmission Line Method) pour la mesure de la résistance de contact.
- 3°) Un équipement Bio-Rad (Accent HL5500 Hall System®) pour la mesure sous pointe par Van der Pauw et effet Hall de la résistivité, de la concentration de porteur ;

Les différents équipements et principes de mesures sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

3.3.4.1 Mesures SonoGage® (Tencor Instruments)

Le SonoGageRT²® (Fig. 43) de chez Tencor Instruments est utilisé pour mesurer par une méthode sans contact, l'épaisseur (d), la résistance carrée (R_s) et/ou la résistivité d'une couche (ρ).

Rappelons que la résistance R d'une section rectangulaire d'un matériau est fonction de sa résistivité ρ , de son épaisseur d , de sa largeur l et de sa longueur L (Fig. 42) et de l'équation suivante :

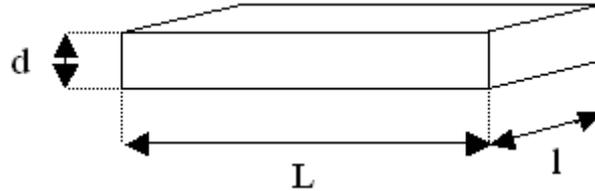


Fig. 42.- Matériau d'épaisseur d , de largeur l et de longueur L .

$$R = \frac{\rho}{d} \frac{L}{l} \quad (3.3.14)$$

Si $L = l$, alors l'équation précédente devient :

$$R = \frac{\rho}{d} = R_s \quad (3.3.15)$$

On définit ainsi pour une couche uniformément dopée, la résistance carrée R_s en Ω/\square , qui dépend uniquement de la résistivité ($\Omega\cdot\text{cm}$) et de l'épaisseur de la couche (cm).

Le SonoGage® mesure l'épaisseur (μm) et la résistance carrée (Ω/\square). La résistivité ($\Omega\cdot\text{cm}$) est alors calculé automatiquement à partir de la relation suivante :

$$\rho = R_s * d \quad (3.3.16)$$

Ce système ne fonctionne que si le wafer n'est pas traité, c-à-d s'il ne possède déjà pas de jonctions. Il fonctionne d'après des mesures de courant de Foucault. La tête, qui est l'élément mesurant sans contact, contient des éléments concentriques qui mesurent simultanément l'épaisseur et la résistance carrée en un même point. Une épaisseur « différentielle » est mesurée par les éléments sonique des têtes inférieure et supérieure. Un circuit RF mesure la résistance carrée. La résistivité est calculée directement à partir de l'épaisseur et de la résistance carrée, ces deux valeurs mesurées au même point.

Les domaines de mesures du Sonogage® sont les suivantes :

- pour la résistivité : de 0,001 à 100 $\Omega\cdot\text{cm}$,

- pour la résistance carrée : de 0,02 à 1000 Ω/\square , (ce qui fait que pour des valeurs supérieures à 1000 Ω/\square , c'est avec le M-Gage de chez Thalès que les échantillons ont été mesurés)
- pour l'épaisseur : de 330 μm à 610 μm .

La répétitivité des mesures de $\pm 2-4 \%$.



Fig. 43.- Photo de l'équipement SonoGage RT² de chez Tencor Instruments utilisé dans ce travail (<http://www.metrologvequipmentservices.com/forsale/sg300.htm>).

3.3.4.2 Mesures TLM

Pour les besoins technologiques des composants de puissance, la résistance de contact doit être la plus faible possible afin de limiter les pertes et l'échauffement du composant. Les résistances des contacts réalisés sur SiC sont plus fortes, à température ambiante, que celles des contacts réalisés sur des semiconducteurs ayant une bande interdite moins large (silicium, GaAs). Cependant ces valeurs sont acceptables pour la majorité des applications du SiC.

Les contacts ohmiques sont réalisés par pulvérisation de nickel (Ni) (épaisseur 1000 \AA), suivit d'un recuit à 950°C pendant 3 min.

Par définition, un contact ohmique est un contact métal-semiconducteur avec une très faible résistance de contact (R_c). Il est dit ohmique lorsque le courant I est proportionnel à la tension V avec un facteur de proportionnalité $\frac{1}{R_c}$. Le paramètre qui

le caractérise est la résistance spécifique de contact exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$. L'ordre de grandeur des résistances spécifiques de contact pour les polytypes 4H et 6H-SiC de type n est de 10^{-4} à $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Comme nous le verrons dans les résultats présentés plus loin (chap.5), nous avons obtenus de très bons résultats ($3,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $1,8 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, pour des échantillons implantés respectivement N^+ et N^+P^+).

La procédure la plus couramment employée expérimentalement pour déterminer les résistances spécifiques de contact est la méthode des lignes de transmission dite T.L.M. (Transmission Line Method), proposée par Schockley. Cette méthode

nécessite la réalisation de motifs d'échelle de résistance qui peuvent être fabriqués en même temps que les composants. Ces motifs sont généralement rectangulaires et linéaires, mais la méthode peut s'appliquer à des plots circulaires concentriques (Fig. 44 et Fig. 45). Dans ce cas là, l'exploitation des données est plus complexes, mais permet de ne pas faire de gravure mesa.

Seule la méthode linéaire est discutée puisque c'est la seule que nous avons utilisée.

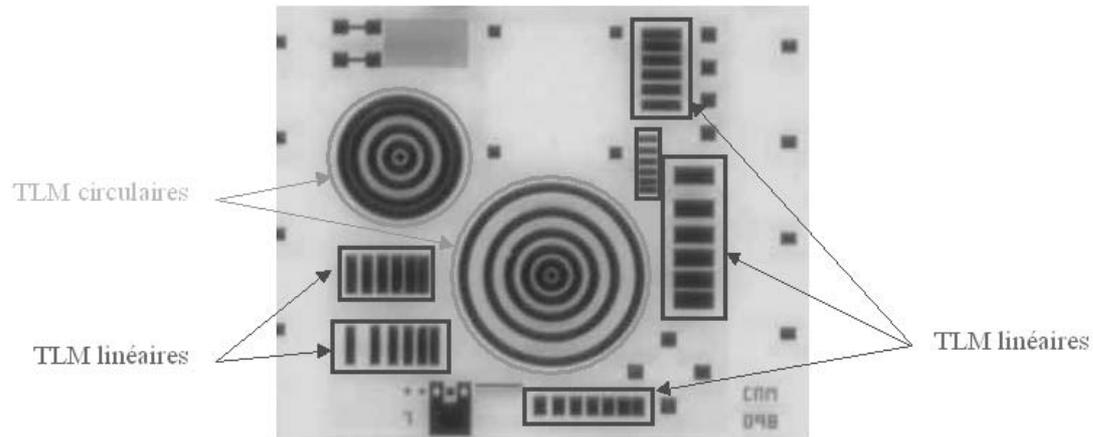


Fig. 44.- Photo d'un réticule avec le masque CNM 098, et encadrés, les structures TLM linéaires et circulaires.

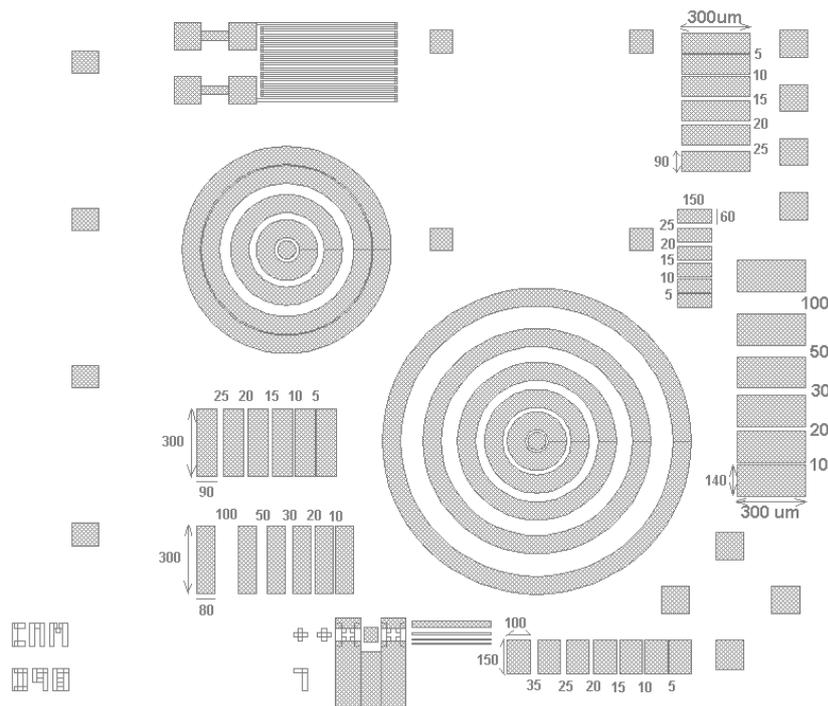


Fig. 45.- Masque du réticule précédent (3 mm x 3 mm) avec les dimensions des structures TLM linéaires.

Le modèle standard TLM décrit le contact ohmique planaire comme un réseau de résistance [73, 74] dans lequel les trois constituants du contact (à savoir le métal, le semiconducteur et l'interface) sont isolés. La résistance du métal est choisie par hypothèse égale à zéro, du fait de la grande conductivité du métal. La contribution du semiconducteur sous le contact est notée R_{SK} . Elle est différente de la contribution du semiconducteur hors du contact notée R_S , à cause par exemple de la formation d'alliage lors du recuit. La résistance de contact spécifique (ρ_c) représente alors la zone fine de déplétion à l'interface entre le semiconducteur et le métal.

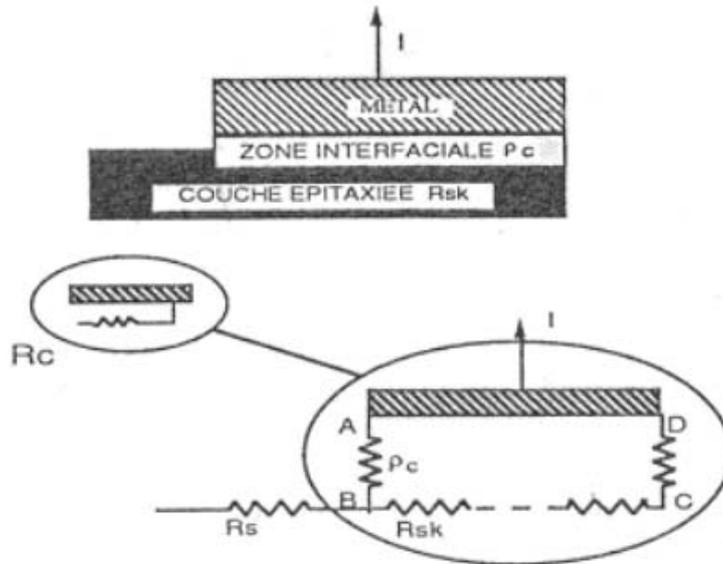


Fig. 46.- Réseau schématique du contact ohmique [73].

A partir du réseau présenté à la Fig. 46, l'étude des quadripôles en séries conduit aux équations suivantes, avec R_e la résistance de fin de contact et R_c la résistance de contact, d la distance entre 2 plots et W la largeur du contact (du contact) (Z est la longueur du plot ou « contact pad »).

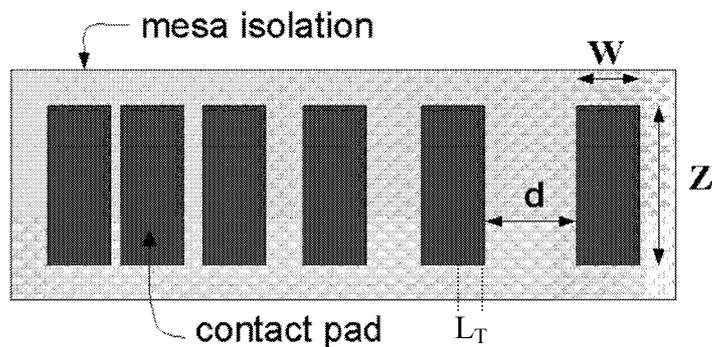


Fig. 47.- Vue du dessus d'un schéma de structures TLM linéaires.

$$R_e = \frac{\sqrt{R_{SK} \rho}}{Z} \frac{1}{\sinh(\alpha d)} \quad (3.3.17)$$

$$\text{et } R_c = \frac{\rho}{L_T Z} \coth(\alpha d) \quad (3.3.18)$$

$$\text{avec } \alpha^2 = \frac{1}{L_T^2} \quad (3.3.19)$$

Ces équations constituent la base de calcul de la résistance spécifique de contact par la méthode TLM. On y définit la longueur de transfert L_T , distance caractéristique sur laquelle se produit le transfert du courant entre le plot métallique et le semiconducteur. Cette distance est comptée à partir du bord du métal en regard avec l'autre plot de la paire (Fig. 47).

Sur cette distance on considère que le courant dans le semiconducteur diminue de $\frac{1}{e}$ de sa valeur initial. L_T est compris entre une fraction de μm et quelques μm .

Généralement $d \gg L_T$, les équations se simplifient car $\coth(\alpha d) = \coth\left(\frac{d}{L_T}\right) = 1$.

On en déduit alors des expressions simplifiées :

$$R_{SK} = \frac{R_c Z}{L_T} \quad (3.3.20)$$

et

$$\rho_c = R_{SK} L_T^2 \quad (3.3.21)$$

Pour caractériser le contact, la procédure est la suivante. Plusieurs motifs de test sont utilisables sur chaque réticule pour déterminer R_c . Ils diffèrent entre eux par la largeur (60, 80, 90, 100 ou 140 μm) et/ou la longueur (150 ou 300 μm) de contact. Chaque motif d'échelle utilisé consiste donc en une topologie de six ou sept plots rectangulaires espacés par des distances croissantes variables (5, 10, 15, 20 et 25 μm) ou (10, 20, 30, 50 et 100 μm)(Fig. 47).

Nous avons ainsi une variation linéaire de la résistance totale (R_T) sachant que la résistance du semiconducteur obéit à une loi du type $\frac{\rho d}{S}$, d étant la distance entre deux plots. La mesure de la résistance entre chaque plot permet ainsi d'échelonner les

valeurs de résistance en fonction de l'espacement inter-plot. La résistance entre 2 contacts distants de d est donnée par :

$$R_T = R_S \frac{d}{Z} + 2R_c \quad (3.3.22)$$

où W est la largeur des contacts,

R_S est la résistance carrée de la couche active hors contact ,

R_c est la résistance des contacts.

La détermination de R_c se fait à partir du tracé de la droite $R(d)$ (Fig. 48). Dans le cas idéal, les points sont alignés. En pratique, on observe généralement une faible dispersion et on trace alors la droite de régression linéaire. La résistance carrée R_S est donnée par la pente de la droite. L'ordonnée à l'origine donne deux fois $2R_c$. Pour déterminer la résistance spécifique de contact, nous faisons l'approximation (faite par tous les utilisateur de la méthode TLM) que $R_{SK} = R_S$. Dans ce cas, l'extrapolation de la droite $R(d)$ à résistance nulle donne $2L_T$. Cette approximation n'est vrai que s'il n'y a pas de modification de l'interface métal/semiconducteur lors de la réalisation du contact ohmique. Dans la cas des contacts au Ni, il y a une pénétration du métal dans le semiconducteur. La résistance spécifique de contact ρ_c déduite de l'équation ci-dessous est donc surestimée :

$$R_c = \frac{\sqrt{\rho_c R_{SK}}}{Z} \approx \frac{\sqrt{\rho_c R_S}}{Z} \quad (3.3.23)$$

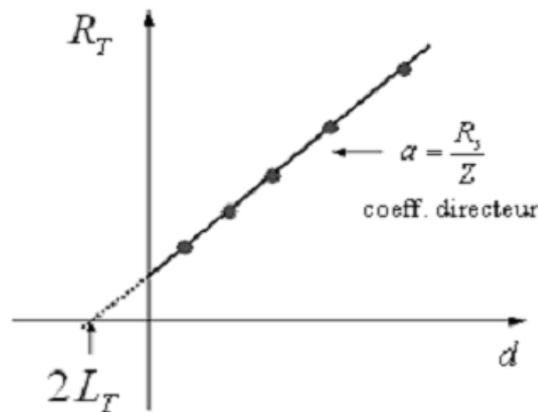


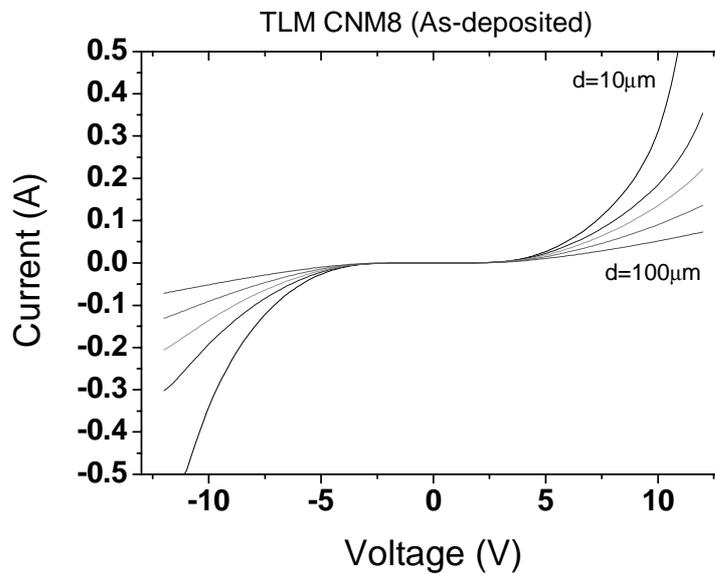
Fig. 48.- Fonction linéaire de la résistance en fonction de la distance d .

Une autre façon d'explicitier la valeur $2L_T$ lorsque $R_T = 0$, est de dire que pour que la résistance (R_T) soit nulle il faut rajouter de part et d'autre des plots déjà présents deux autres plot à une distance L_T .

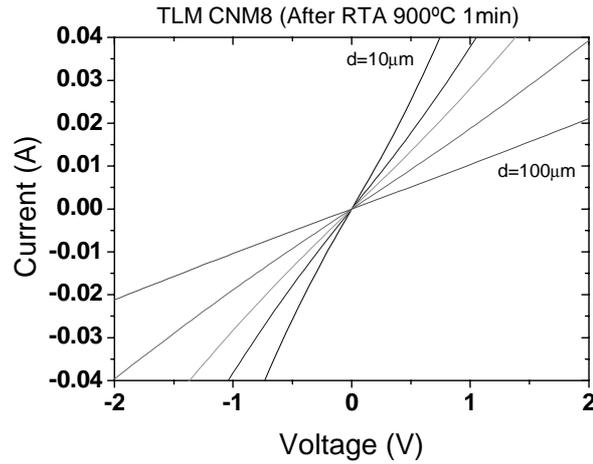
Les mesures effectués par la méthode TLM (résistance carrée et résistivité) peuvent ainsi valider les mesures faites par SonoGage®.

Un exemple d'étude de contact ohmique est présenté ci-dessous. Il s'agit d'un échantillon de type p implanté avec de l'azote avec une dose de 1.10^{15}cm^{-2} . Le recuit est réalisé à 1650°C durant 45 minutes. Un bi-couche métallique de Ti/Ni de 1000Å/500Å est déposée dans cet ordre sur le SiC et gravée pour former des motifs TLM rectangulaires tels que ceux présentés ci-dessus. Le motif TLM avec 6 plots de $300 \mu\text{m}$ de large et séparés de 10, 20, 30, 60 et $100 \mu\text{m}$ (voir Fig. 44 et Fig. 45) est utilisé pour l'extraction des paramètres.

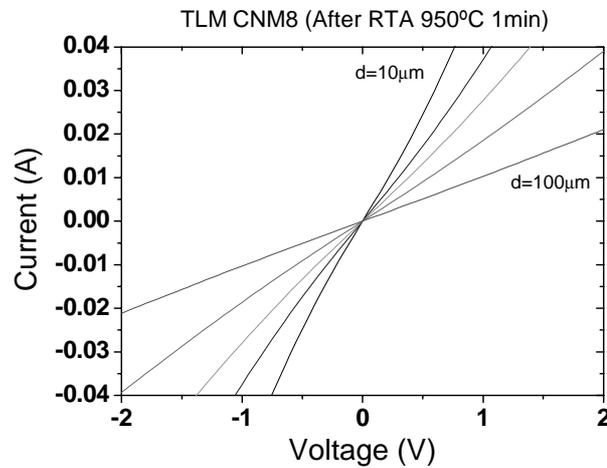
La résistance de conduction entre les plots est mesurée en appliquant un courant variable et en mesurant la tension aux bornes de deux plots. Les caractéristiques I-V mesurées pour chaque paires de plots sont présentés sur la figure 53 pour trois configurations de recuit : (a) métal non recuit, (b) métal recuit à 900°C 1 minute et (c) métal recuit à 950°C 1 minute.



(a)



(b)

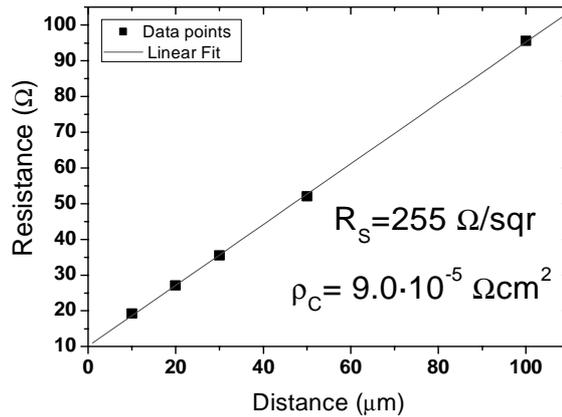


(c)

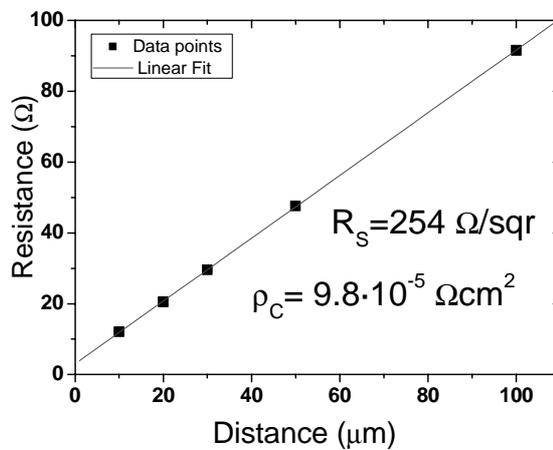
Fig.49.- Caractéristiques I-V mesurées pour chaque distance inter-plots pour trois configurations de recuit : (a) Ti/Ni non recuit, (b) Ti/Ni recuit à 900°C 1 minute et (c) Ti/Ni recuit à 950°C 1 minute.

On peut voir que lorsque le métal déposé n'est pas recuit, le comportement électrique des contacts est rectifiant et non pas ohmique. En revanche, après un recuit à 900°C durant 1 min, les caractéristiques sont linéaires et le contact devient ohmique (Fig.49b). Il est alors possible d'extraire la pente de chaque caractéristique I-V qui correspond à la résistance de conduction. Les différentes résistances extraites sont ensuite représentées en fonction de la distance entre plots, comme sur la Fig. 50. A partir de là il est possible d'extraire la résistivité de contact et la résistance carrée de la couche implantée comme expliqué antérieurement. Dans le cas concret présenté ici, on obtient une valeur de résistance carrée correspondant à une activation de 60%. La résistivité du contact est de l'ordre de 9.10^{-5} ohm.cm², ce qui est relativement élevé pour un contact sur type n⁺, d'autant plus que la résistance carrée de la couche implantée est faible. Nous avons donc fait un recuit supplémentaire à 950°C durant 1 minute pour essayer d'améliorer les caractéristiques du contact. Nous avons de nouveau appliqué la méthode TLM (Fig.49c et Fig. 50b). On observe que la résistance carrée de la couche implantée ne varie pas, ce qui est normal compte tenu

du faible budget thermique (en terme d'activation dans SiC) appliqué à l'échantillon. En revanche, on observe que le contact ohmique est plus résistif qu'après le recuit à 900°C. C'est le contraire de ce que nous attendions. Le recuit optimal de ce type de métallisation doit donc se faire à une température inférieure ou égale à 900°C. Il semble donc que la métallisation bi-couche Ti/Ni telle que nous l'avons implémenté ne soit pas la meilleure solution pour la formation d'un contact ohmique optimisé sur SiC de type n⁺. Dans le chapitre suivant nous étudierons d'autres configurations implantation/recuit/métallisation en utilisant la méthode présentée ci-dessus.



(a)



(b)

Fig. 50.- Extraction des paramètres électriques du TLM (a) Ti/Ni recuit à 900°C 1 minute, (b) Ti/Ni recuit à 950°C 1 minute .

3.3.4.3 Mesures Effet Hall par Accent HL5500 Hall System® (BioRad)

Nous allons voir d'abord le principe de l'effet Hall en général, la méthode Van der Pauw et les structures utilisées ici. Nous verrons ensuite l'équipement Bio-Rad avec lequel ont été faites les mesures.

3.3.4.3.1 Le principe de l'effet Hall :

Cette partie se limitera à présenter l'application de l'effet Hall à faible champ magnétique pour la mesure du dopage d'une couche active.

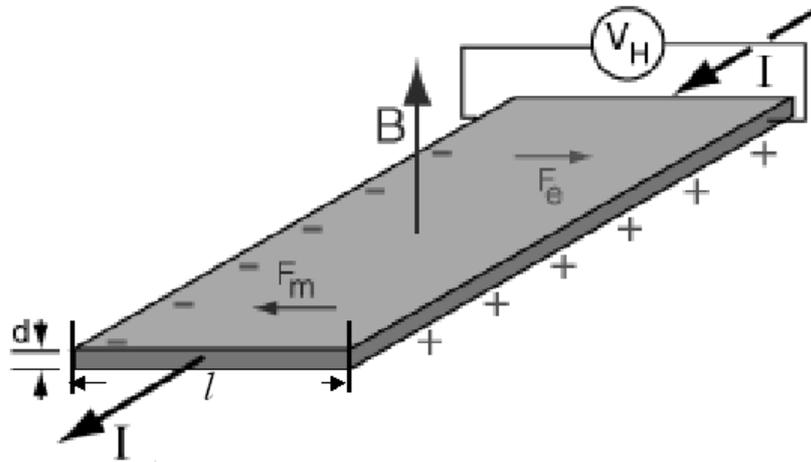


Fig. 51.- Procédé de la mesure de la tension de Hall.

La géométrie idéale utilise un barreau plus long que large (Fig. 51). Plaçons-nous tout d'abord dans l'hypothèse d'un semi-conducteur isotrope, où un seul type de porteur participe à la conduction. Lorsque le courant qui traverse l'échantillon est perpendiculaire au champ magnétique imposé, il apparaît un champ électrique perpendiculairement au champ magnétique. C'est l'effet Hall. Il se manifeste par l'apparition d'une tension de Hall (V_H). Dans nos conditions expérimentales, le champ magnétique B appliqué à l'échantillon est parallèle à l'axe de croissance c . Le courant I est perpendiculaire à l'axe c [$I \perp c, B \parallel c$]. Dans ce cas, la tension de Hall s'exprime par [75] :

$$V_H = K_H I B = \frac{A_H r_H}{e n_s} I B \quad (3.3.24)$$

avec K_H le coefficient de Hall, r_H le facteur de Hall, n_s la concentration surfacique de porteurs et A_H le coefficient d'anisotropie (Voir partie transport)

Lorsque l'on fait une mesure de la tension de Hall sur un échantillon réel, on a en général une tension V_H^* qui est la résultante de trois composantes : la tension de Hall elle-même, la tension d'offset V_{off} et la tension de décalage V_{dec} :

$$V_H^* = V_H + V_{off} + V_{dec} \quad (3.3.25)$$

La tension de décalage V_{dec} est due aux différentes tensions parasites externes à l'échantillon (tension thermoélectrique aux différents points de contacts métal-métal, des contacts soudés en passant par les connecteurs coaxiaux, tension de décalage du voltmètre...). Elle est indépendante de l'échantillon mais peut varier avec les

conditions de mesure, en particulier lorsque l'on fait varier la température au voisinage de l'échantillon.

La tension d'offset V_{off} dépend de l'échantillon mais ne correspond pas à une tension de Hall. Le plus souvent, elle dépend à peu près linéairement du courant, ce qui permet de définir la résistance d'offset R_{off} par le rapport $\frac{V_{off}}{I}$. D'un point de vue phénoménologique, la résistance d'offset peut être décrite par un désalignement géométrique équivalent des deux sondes de mesure de la tension de Hall.

L'expression générale de la tension de Hall est donc donnée par :

$$V_H^*(I, B) = K_H I B + R_{off} I + V_{dec} = (K_H B + R_{off}) I + V_{dec} \quad (3.3.26)$$

En inversant le sens de l'induction magnétique B, en gardant une intensité constante, on a alors :

$$K_H = \frac{V_H^*(I, +B) - V_H^*(I, -B)}{2 I} \quad (3.3.27)$$

En toute rigueur, il est préférable de tracer la caractéristique $V_H^*(I)$ à B=0. Elle permet de vérifier la validité de la relation ci-dessus, et le cas échéant d'en déduire R_{off} et V_{dec} par interpolation linéaire.

On peut également se faire une idée des valeurs de ces deux grandeurs en faisant une mesure à +I et -I. On a alors :

$$R_{off} = \frac{V_H^*(+I, B=0) - V_H^*(-I, B=0)}{2 \cdot I} \quad (3.3.28)$$

et

$$V_{dec} = \frac{V_H^*(+I, B=0) + V_H^*(-I, B=0)}{2} \quad (3.3.29)$$

La valeur de la résistance d'offset est un paramètre important, car elle perturbe la mesure de K_H . Il est bien sûr possible d'annuler sa contribution, mais il est toujours préférable de la minimiser.

L'effet Hall nous permet donc de mesurer le coefficient de Hall K_H , pour évaluer la concentration de Hall n_H des porteurs, en considérant que le dopage est uniforme. La concentration n_H est obtenue en divisant la concentration surfacique par l'épaisseur de la couche d :

$$n_H = \frac{n_{HS}}{d} = \frac{n}{A_H r_H} \quad (3.3.30)$$

avec

$$n_{HS} = \frac{1}{e K_H} = \frac{n_S}{A_H r_H} \quad (3.3.31)$$

Il est également possible de déduire la mobilité de Hall (μ_H) en combinant la mesure de la résistivité et de l'effet Hall :

$$\mu_H = \frac{K_H d}{\rho} = \frac{K_H}{R_s} = A_H r_H \mu \quad (3.3.32)$$

où ρ est la résistivité, R_s la résistance par carré et μ la mobilité des porteurs.

3.3.4.3.2 La méthode Van der Pauw :

La résistivité est mesurée en utilisant la méthode développée par Van der Pauw [75]. Nous mesurons, par permutation circulaire, 4 résistances définies par la notation suivante lorsque le courant est injecté entre les contacts 1 et 2 et la tension mesurée entre les contacts 3 et 4 :

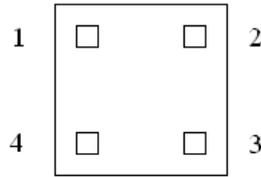


Fig. 52.- Structures Van der Pauw standard (carré).

$$R_{12,34} = \frac{V_4 - V_3}{I_{12}} \quad (3.3.33)$$

Dans le cas d'une plaquette symétrique, ce qui est le cas dans notre étude, la résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_{12,43} + R_{23,41} + R_{34,21} + R_{41,23}}{4} \right) \quad (3.3.34)$$

où d est l'épaisseur.

Pour éliminer l'erreur liée à la non symétrie des contact sur l'échantillon, les mesures de tension pour les quatre configurations se font pour +I, -I et 0.

Cette méthode permet aussi de valider les mesures de résistivité donné par le SonoGage®.

3.3.4.3.3 Les structures utilisées dans cette étude :

Les structures utilisées ici sont de deux types : croix de Hall et motif Van der Pauw standard (motif carré). La Fig. 53 est une photo d'un réticule d'un masque utilisé dans cette étude où l'on peut identifier les deux types de structures.

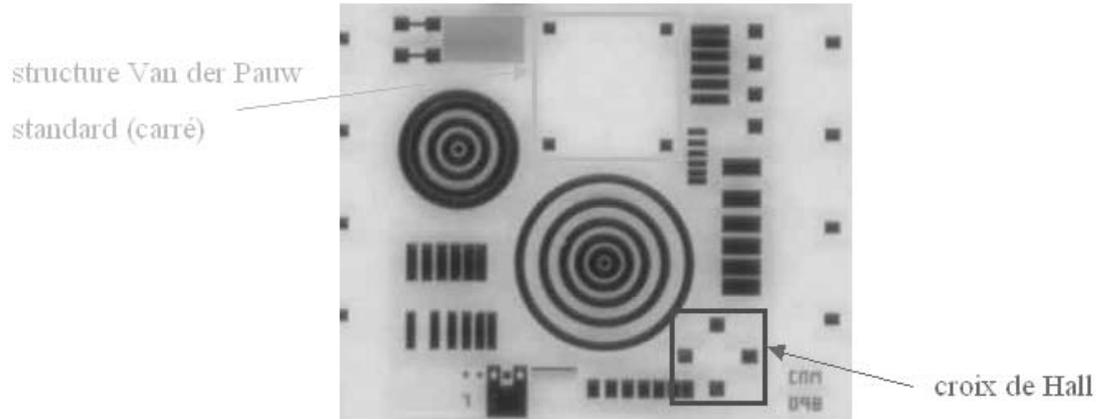


Fig. 53.- Réticule avec masque CNM 098 utilisé dans ce travail avec, en encadré, les différentes structures (croix de Hall, carré Van der Pauw).

3.3.4.3.4 Equipement Accent HL5500 Hall System® (BioRad) :

Toutes les mesures sont faites manuellement, en utilisant une sonde quatre pointes et un équipement Accent HL5500 Hall System® de chez BioRad avec un aimant permanent. Une photo de cet équipement est montrée à la Fig. 54.



Fig. 54.- Accent HL5500 Hall System® de chez BioRad.

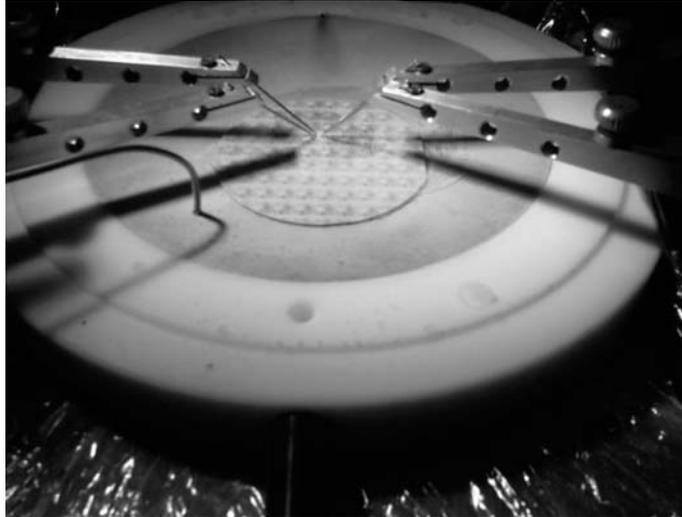


Fig. 55.- Support créée pour les mesures électriques de wafers pleines plaques à basses températures.

L'aimant délivre un champ magnétique d'environ 0,32 T sur tout le wafer et, de cette manière, nous pouvons avoir directement la résistance carrée, la dose des porteurs activés et la mobilité de ces derniers. Pour faire des mesures à basses températures sur des wafers entiers un support a été réalisé à l'ATEMI par J. Lyonnet (Univ. Montpellier 2) et ainsi a pu permettre l'acquisition des informations complémentaires sur le mécanisme de la diffusion. Il a été fait en Téflon[®] pour le socle, et en cuivre pour le couvercle où l'on pose le wafer (Fig. 55). Cela permet ainsi des mesures à basses températures jusqu'à ~ 125 K, la mesure de la température s'effectue grâce à un thermocouple positionné sur le couvercle près de l'échantillon.

Conclusion chap 3

Nous avons vu dans le chapitre 2 le polytypisme et ses conséquences sur les propriétés du SiC. Dans le chapitre 3 nous avons vu que l'unique possibilité de dopage sélectif pour le SiC était l'implantation ionique, mais cette dernière entraînant un endommagement du matériau, il était nécessaire de reconstruire le réseau et d'activer les dopants par recuit thermique rapide (précisions en annexe A). L'étude de ce procédé constitue l'objectif principal de cette thèse. Pour aborder l'étude nous avons défini une méthodologie associant différentes techniques de caractérisation physiques et électriques. Ces méthodes d'analyses vont nous permettre d'étudier :

1°) la quantité de dopants incorporés lors de l'implantation ionique (par SIMS) après implantation et après recuit. Grâce à cette dernière méthode, les profils simulés de dopants par les programmes TRIM ou I2SiC sont ainsi vérifiés. D'autre part l'on peut aussi observer s'il existe ou non une diffusion des ions implantés après recuit.

2°) l'évolution de la surface des échantillons (par AFM) avant, après implantation et après recuit.

3°) l'évolution de l'endommagement après implantation et après recuit, puis de la reconstruction du matériau après recuit (par spectroscopie Raman).

et enfin après recuit 4°) mesure de la résistance carrée (par SonoGage® ou par TLM), et de l'activation des impuretés implantées (par mesures électriques effet Hall).

Dans l'annexe B est décrite une partie de l'état de l'art dont nous utilisons les références dans ce travail. Nous allons étudier dans le chapitre suivant les résultats obtenus lors de l'étude sur l'implantation ionique de type n et la réalisation de couches de contact n⁺.

4

IMPLANTATION DE TYPE « N » ET REALISATION DE COUCHES DE CONTACT « N⁺ »

4 IMPLANTATION DE TYPE « N » ET REALISATION DE COUCHES DE CONTACT « N⁺ »

4.1 Introduction

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est l'optimisation des paramètres d'implantation et de recuit pour la formation de jonctions de type n très dopées et peu profondes. Ces jonctions sont utilisées dans la plupart des composants pour la formation de contacts ohmiques et/ou de zones actives de type émetteur (composants bi-polaires) ou de type drain-source (composants MOSFETs et MESFETs).

Le dopage localisé de type n dans le carbure de silicium se réalise par implantation ionique compte tenu des très faibles coefficients de diffusion des impuretés dans SiC à des températures inférieures à 1700°C. Les deux éléments généralement considérés sont l'azote et le phosphore compte tenu de leur relativement faible énergie d'ionisation comparés à d'autres éléments comme l'arsenic ou l'antimoine. Chacune de ces impuretés azote et phosphore présentent en fait deux énergies d'activation correspondant aux sites hexagonal et cubique. Les valeurs données dans la littérature divergent en fonction des auteurs. Des valeurs moyennes de ces énergies d'activation sont données dans le Tab. 11 [76].

Semiconducteur	Type d'impuretés	Energies d'ionisation (meV)	
		Site hexagonal	Site cubique
		4H-SiC	Azote
	Phosphore	53	93
6H-SiC	Azote	85	140
	Phosphore	80	110

Tab. 11.- Energies d'ionisation des impuretés donneurs dans 4H-SiC et 6H-SiC.[76]

L'obtention de puits n très dopés pour la formation de contacts ohmiques étant fondamental dans la fabrication de composants micro-électronique, des travaux ont été réalisés précédemment sur l'implantation et l'activation d'azote ou de phosphore à des doses élevées. Les principaux résultats extraits de la littérature sont résumés dans l'annexe B pour ce qui concerne l'étude de la morphologie (Tab. B1) et les résultats électriques (Tab B2). La plupart des implantations présentées dans ces études ont été faites à hautes températures, surtout dans le cas du phosphore.

Pour notre part, les contraintes que nous nous sommes fixées au niveau des conditions d'implantation sont l'utilisation d'énergie d'implantation standard (10 - 180 keV) et l'implantation à température ambiante. Respecter ces deux conditions est important pour l'industrialisation du procédé de fabrication puisqu'elles correspondent aux conditions standards que l'on trouve dans les lignes de fabrication de composants silicium. Notre objectif est donc de trouver les limites de l'optimisation du couple implantation-recuit de type n⁺ dans des conditions industrielles et de moindre coût.

Pour cela nous avons considéré deux espèces d'ions différentes, l'azote (N⁺) et le phosphore (P⁺). D'autre part nous avons aussi considéré la co-implantation de ces deux espèces suite aux travaux théoriques de modélisation ab-initio faites au CNM par R. Rurali [77]. Cette modélisation a en effet montré que la mise en site des atomes d'azote et de phosphore se faisait de façon complémentaire, l'azote sur site C, et le phosphore sur site Si. Les deux espèces ont relativement des énergies d'ionisation similaire (Tab. 11) [76]. D'après de récents articles, l'implantation de phosphore à forte dose donne une plus forte mobilité des électrons, cette dernière implantation semble donc être un meilleur choix en terme de résistance carrée à fort dopage. De plus à forte concentration, l'activation électrique des donneurs N⁺ tend à saturer vers 3.10¹⁹ cm⁻³ [78], alors que pour réduire la résistance carrée, une implantation à haute température de donneurs P⁺ suivi d'un recuit à haute température (>1600°C) semble un compromis efficace [78,82]. Dans le 4H-SiC, ~2.10²⁰ cm⁻³ d'atomes de phosphore peuvent être introduit et induisent une très faible valeur de la résistivité de la couche (< 2 mΩ.cm à température ambiante [78]). Il nous a donc paru intéressant de développer un procédé moins lourd et plus facile à mettre en œuvre.

Notre étude s'est déroulée en trois phases, dans un premier temps nous avons comparé l'activation électrique des deux espèces d'ions et de leur co-implantation pour une condition de recuit (température/ durée) fixe. Dans une deuxième étape, nous avons évalué l'influence de la température et du temps de recuit sur l'activation

et la dégradation de la surface de chaque espèce d'ions. Finalement une troisième phase a consisté à étudier d'autres paramètres du recuit (rampes, ambiance, multi-recuits) sur l'activation de la co-implantation N^+P^+ qui correspondait aux meilleures conditions d'implantation résultant des deux études antérieures.

Pour chacune de ces études, nous avons réalisé différents types de mesures destinés à évaluer l'endommagement et la recristallisation par des mesures Raman; l'état surfacique par AFM; et l'activation des atomes implantés et recuit. Pour cette dernière, nous avons utilisé dans un premier temps, une mesure électrique sans contact (SonoGage®) puis nous avons fabriqué des structures de test de type TLM et de type effet Hall, qui nous permettent d'étudier à la fois les caractéristiques de la couche implantée (résistivité, mobilité ...) et la formation d'un contact ohmique sur cette couche. Ces études comparatives nous permettront de comprendre les phénomènes d'activation et au final de conclure sur les avantages et les inconvénients de chaque type d'ion implanté et d'extraire des conditions optimales de formation de couche n^+ dans SiC.

4.2 Comparaison sous conditions de recuit communes.

Au début de cette étude, l'obtention de couche n^+ était essentiellement orientée à la fabrication de transistor MOSFET. A cette époque le polytype 6H était préféré pour la fabrication de ce type de composants du fait de mobilités de canal très supérieures à celles obtenues sur du polytype 4H. C'est pourquoi notre étude a été commencée sur 6H-SiC.

De premières évaluations effectuées dans le travail de thèse d'Erwan Morvan (CNM) [52] nous ont montré que la dose maximum d'implantation pour éviter une amorphisation trop endommageante pour le cristal était aux alentours de $1-1,5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$. D'autre part il a aussi été montré [52] que la formation de jonction en SiC est plus efficace par réalisation d'un profil carré par implantation multiple. Nous avons donc utilisé le programme de simulation du SiC développé par E. Morvan au CNM pour déterminer les doses et énergies d'implantation permettant d'obtenir des profils carrés surfacique d'azote et phosphore. Nous avons sélectionnés quatre conditions d'implantation différentes décrite dans la table de la Fig. 56.

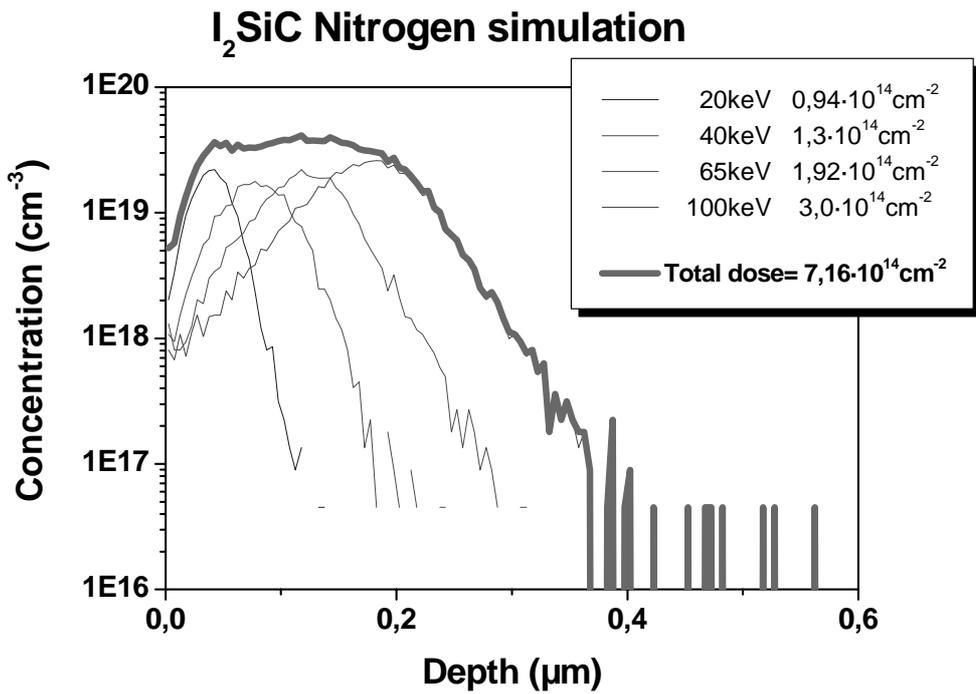
Pour cette expérience nous avons utilisé un substrat p de 6H de 35 mm de concentration initial $6 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Le substrat a été découpé en quatre quarts sur lesquels ont été implantés des ions d'azote (échantillon N), de phosphore (échantillon P) et des deux espèces azote-phosphore (échantillons PN_1 et PN_2). Les doses sont $7 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (pour les échantillons N, P, PN_1) et le double pour l'échantillon PN_2 soit $14 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$, tous sur une profondeur avec profil carré de $0,2 \mu\text{m}$, c-a-d des concentrations visées de $3,5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ et $7 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$, respectivement (Fig. 56). Ces profils ont été simulés par le programme $I_2\text{SiC}$ (Fig. 57a et b), puis vérifiés par mesures SIMS (Fig. 58). Les profils expérimentaux P^+ et N^+ de SIMS sont superposés aux profils simulés, ce qui permet d'avoir une parfaite corrélation entre le profil d'azote et le profil de phosphore, soit une relation de un à un dans la zone implantée. Les implantations ont été réalisées dans un implanteur EATON NV-4206 à température ambiante avec un tilt de 7° et une rotation identique pour les quatre

échantillons. Le contrôle du process d'implantation semble correct puisqu'il correspond aux profils qui ont été optimisés par simulation.

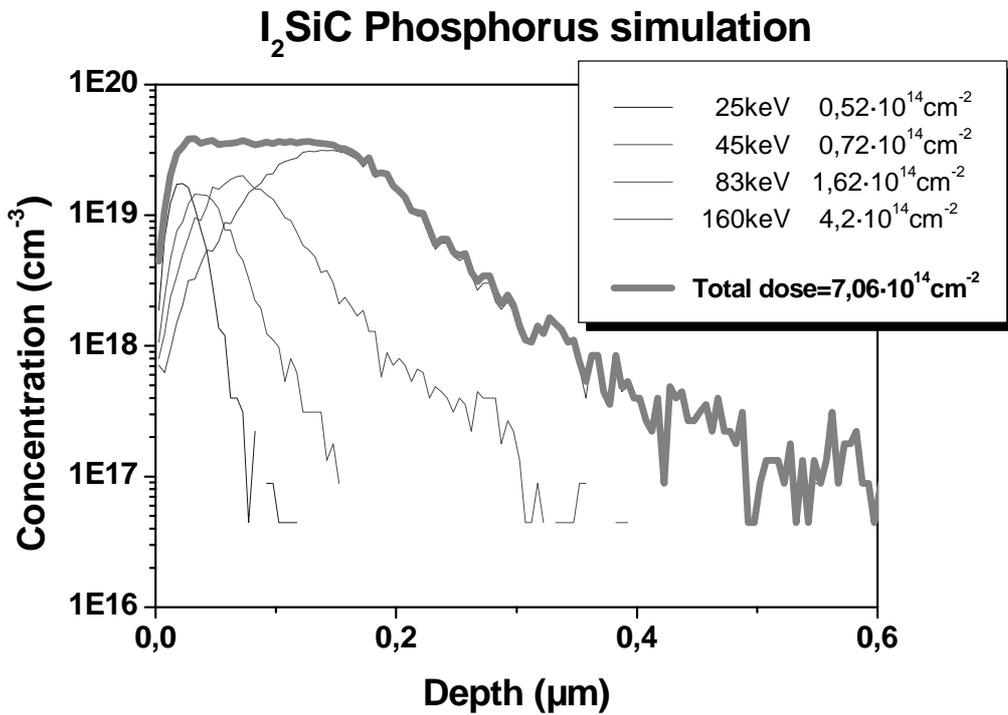
Ces échantillons ont ensuite été recuit par au CEGELY, à l'INSA de Lyon dans un four RTA inductif JIPELEC. Les conditions de recuit sont identiques pour les quatre échantillons : 1650°C durant 30 min sous argon.

Echantillon	P (. 10 ¹⁴ cm ⁻²)	PN (. 10 ¹⁴ cm ⁻²)	N (. 10 ¹⁴ cm ⁻²)	PN (. 10 ¹⁴ cm ⁻²)
25 keV (Phosphore) / 20 keV (Azote)	0,52	0,26 / 0,47	0,94	0,52 / 0,94
45 keV (Phosphore) / 40 keV (Azote)	0,72	0,36 / 0,65	1,3	0,72 / 1,3
83 keV (Phosphore) / 65 keV (Azote)	1,62	0,81 / 0,96	1,92	1,62 / 1,92
160 keV (Phosphore) / 100 keV (Azote)	4,2	2,1 / 1,5	3,0	4,2 / 3,0
Dose totale	7,06	3,53 / 3,58	7,16	7,06 / 7,16
Dose finale	7,06	7,11	7,16	14,22

Fig. 56.- Doses et énergies pour les échantillons N, P, PN₁ et PN₂.



a)



b)

Fig. 57a et b.- Simulations des profils de dopants N⁺ et P⁺ avec une dose totale $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, respectivement, avec le programme I₂SiC.

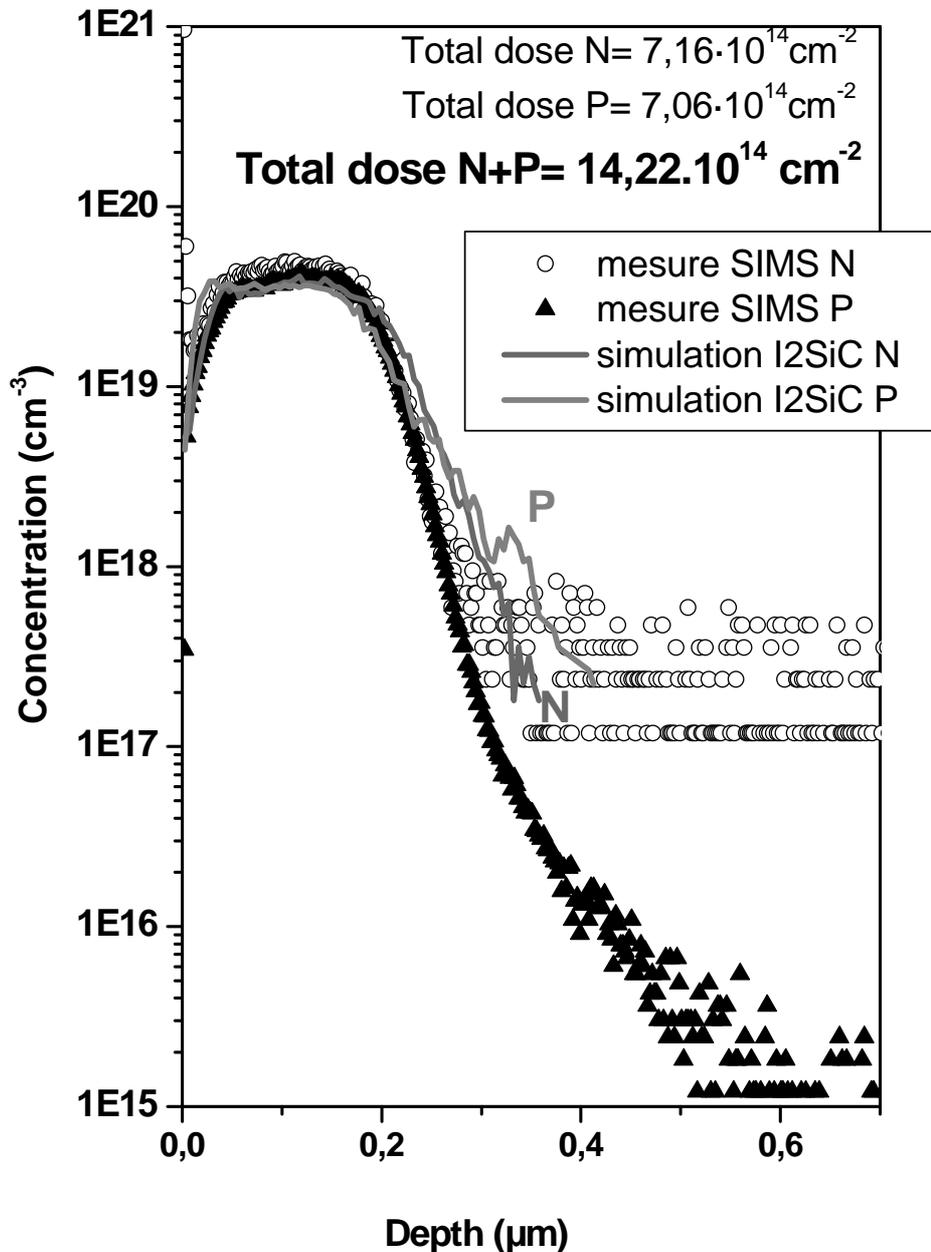


Fig. 58.- Simulation par I₂SiC et profils SIMS obtenu pour le phosphore et l'azote pour l'échantillon PN2 après recuit.

Dans les paragraphes qui suivent nous présentons les résultats de caractérisation de ces échantillons. En premier lieu nous avons comparé, grâce à la spectroscopie Raman (voir chap 3.), quantitativement et spatialement (mapping), l'endommagement produit par ces différents types d'ions et ces différentes doses, puis de la même manière la recristallisation de ces derniers après recuit. Puis la surface de ces

échantillons a été étudiée par AFM. Enfin une extraction des paramètres électriques sur des structures de test fabriquées à cet effet est présentée.

4.2.1 Etude optique

Comme nous avons vu précédemment, l'endommagement dû à l'implantation dans SiC se traduit par i°) la destruction du réseau et ii°) la modification du coefficient optique dans le visible. A travers la spectroscopie Raman, cela se traduit par i°) un large « pied de spectre » qui se retrouve distordu et ii°) une décroissance de l'intensité de la lumière diffusée provenant de la partie non endommagée du matériel. Rappelons que nous avons défini le taux d'endommagement comme :

$$D = \frac{I - I_0}{I_0} \times 100 = \frac{\Delta I}{I_0} \times 100 \quad (4.1.1)$$

où I_0 : intensité du mode LO du spectre Raman de l'échantillon référence (non implanté),

I : intensité du mode LO du spectre Raman de l'échantillon après implantation.

Nous avons utilisés les mêmes conditions de spectres que celles décrites dans les chapitres précédents. La Fig. 59 représente les spectres Raman des quatre échantillons après implantation et avant recuit. Nous notons que pour une même dose ($7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), les amplitudes des modes LO et TO diminuent, respectivement, de plus en plus pour une implantation N^+ , puis N^+P^+ , puis enfin P^+ . Cette décroissance est proportionnelle à l'endommagement et confirme que, pour des conditions d'implantations similaires, P^+ induit plus de dommages que N^+P^+ , et naturellement que N^+ , du fait de sa masse supérieure.

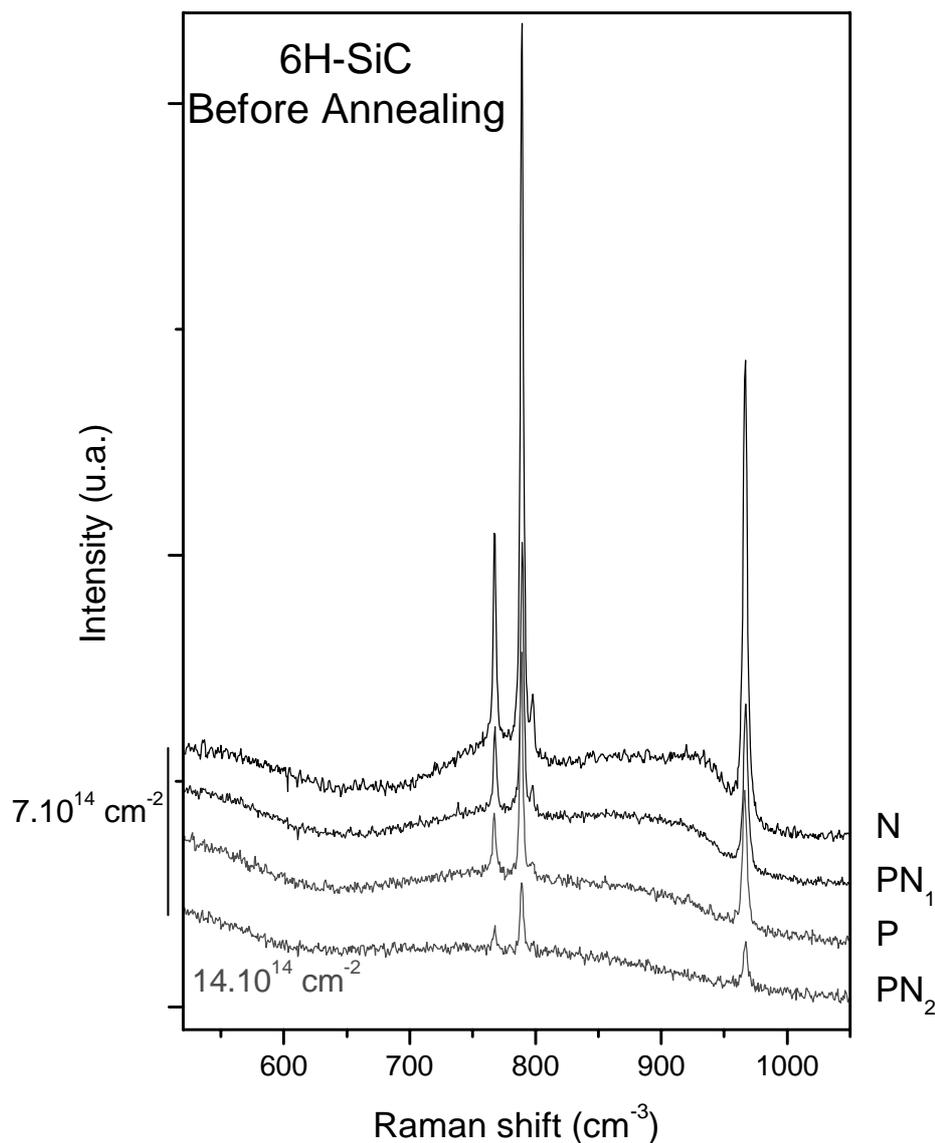


Fig. 59.- Spectres Raman du 1er ordre, mesuré de 520 cm⁻¹ à 1140 cm⁻¹, pour des échantillons implantés N⁺, N⁺+P⁺, P⁺ avec 2 doses 7.10¹⁴ cm⁻² et 14.10¹⁴ cm⁻².

Une cartographie de l'endommagement a été faite pour les trois échantillons implantés avec la dose 7.10¹⁴ cm⁻² (N, P, PN₁). Pour cela les spectres Raman ont été collectés en 8 points différents sur un quart de wafer. La Fig. 60 représente le wafer reconstitué et les cartographies du taux d'endommagement (et du taux de reconstruction). Les valeurs de l'endommagement obtenues sont relativement homogènes avec une valeur moyenne qui augmente de N⁺ à P⁺ : N⁺ induit moins de dommages (83%) que N⁺+P⁺ (90%) qui, induit moins de dommages à son tour que P⁺ (95%). La représente le wafer reconstitué et la cartographie Naturellement, en augmentant la dose, l'endommagement augmente. Il atteint 98% pour le quart le plus fortement implanté (PN₂). Pour plus des précisions sur le calcul du taux

d'endommagement (ainsi que sur le taux de recristallisation après recuit) se référer au chap. 3.

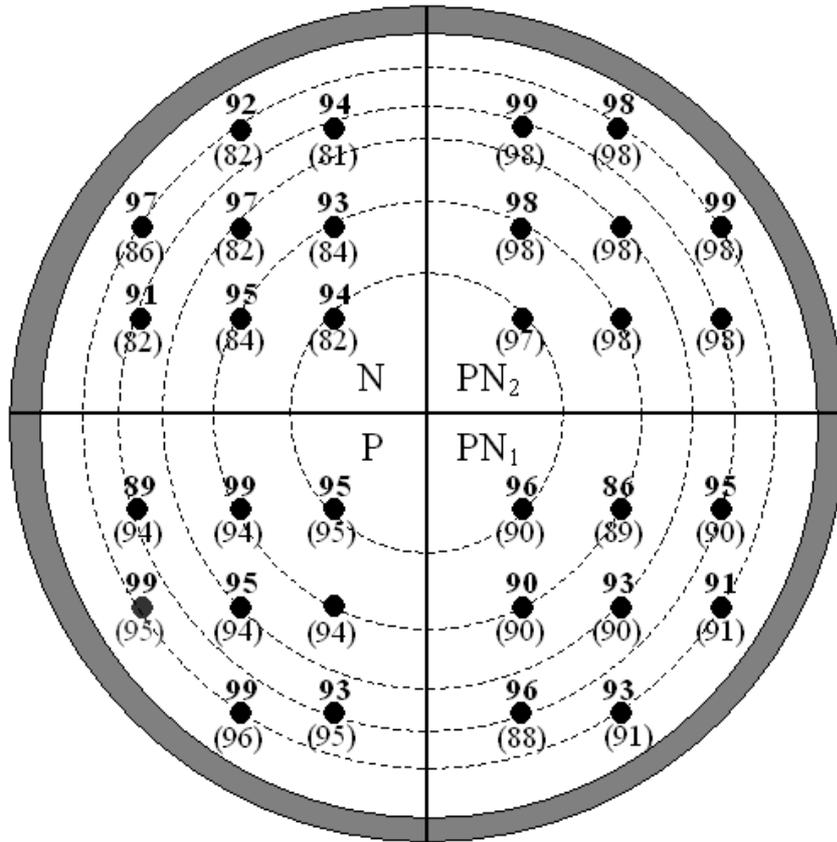


Fig. 60.- Cartes d'endommagement et de reconstruction des échantillons implantés avant (valeurs en-dessous) et après recuit (valeur en gras au-dessus).

Après recuit, la cartographie du taux de reconstruction (relative) a été faite de la même manière. Le taux de reconstruction est indiqué sur la Fig. 60. (valeurs au-dessus et en gras) pour chaque point préalablement mesuré après implantation. Ce taux de reconstruction est le pourcentage reconstruit par rapport à ce qui a été détruit. 92,5 % du matériau endommagé a été reconstruit pour PN_1 contre 94 % pour N et 95,6 % pour P. Pour l'échantillon PN_2 quasiment tout l'échantillon a été reconstruit (98,5 %). Ces valeurs sont des valeurs moyennes.

La Fig. 61 représente pour des séries d'échantillons implantés, avant (symboles pleins) et après recuit (symboles vides), la variation des intensités Raman des pics LO en fonction du produit sans dimension $A_i\Phi$.

A_i est la section efficace pour un ion entrant dans un cylindre de cette section efficace (cm^2); Φ est la dose implantée lors de l'implantation pour les échantillons non recuits, ou la dose recristallisée pour les échantillons recuits (cm^{-2}). Les symboles carrés représentent les implantations P^+ ; les triangles, les implantation N^+ ; les cercles quant à eux représentent les implantations N^+P^+ . La courbe théorique est obtenue à partir de l'équation (2.3.12) en prenant pour simplification $m = 1$ (voir le chap. 2).

Parmi ces échantillons, nous trouvons les échantillons présentés ci-dessus (N, P, PN₁ et PN₂). Pour les caractéristiques des autres séries se référer à l'article [79].

Lors de cette étude les sections efficaces des différents échantillons implantés N⁺, P⁺, et co-implantés N⁺+P⁺, ont été déterminées :

- pour le dopant N⁺ : 30 (A²),
- pour le dopant P⁺ : 40 (A²),
- pour la co-implantation N⁺+P⁺, nous avons vérifié l'hypothèse d'une section efficace moyenne des dopant N⁺ et P⁺, soit $A_i = \frac{40+30}{2} = 35$ (A²).

Il apparaît que la section effective d'endommagement pour l'implantation de phosphore est environ 30% plus large que pour celle d'azote. Ces valeurs corroborent les résultats précédents, P⁺ induit plus de dommages que N⁺+P⁺, et naturellement que N⁺ du fait de sa masse supérieure.

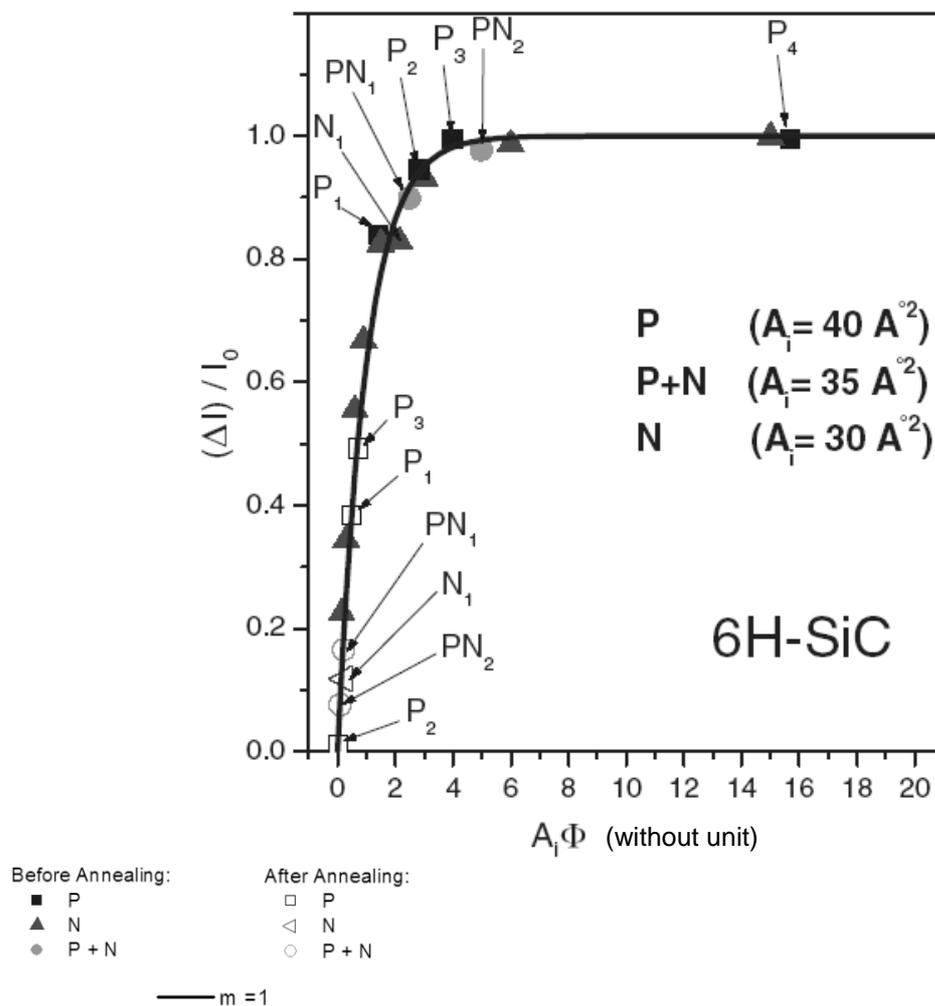


Fig. 61.- Variation des intensités Raman des pics LO en fonction du produit sans dimension $A_i \Phi$ pour différentes séries d'échantillons implantés, avant (symboles pleins) et après recuit (symboles vides) [79].

A_i est la section efficace pour un ion entrant dans un cylindre de cette section efficace (A²). Φ est la dose implantée lors de l'implantation pour les échantillons non recuits, ou la dose recristallisée pour les échantillons recuits (cm⁻²). carrés: implantation P⁺; triangles: implantation N⁺; cercles: implantations N⁺+P⁺. La courbe théorique (ligne) est obtenue à partir de l'équation ... en prenant pour simplification $m = 1$.

4.2.2 Etude surfacique

Nous avons réalisés des mesures de rugosité de surface avant et après recuit avec un AFM. Les mesures réalisées sur le substrat vierge et après implantation donnent des valeurs de 0,8 et 1 nm, respectivement. On remarque donc qu'il y a peu de variations de rugosité avant et après implantations même pour des doses relativement élevées comme celles que nous utilisons dans cette expérience. S.Ortolland et al [80] ont aussi pu constater cela pour une implantation de bore et surtout d'azote, avec une dose de $1,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ pour N^+ . Les images AFM en 3D des quatre échantillons après recuit sont présentés sur la Fig. 62. On peut observer des différences significatives. On remarque la formation de « spaghettis » en surface de l'échantillon du à la sublimation du silicium. Des auteurs, comme Lazar et al [81] ayant implanté de l'aluminium à $1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 1700°C pendant 30 min, ont publiés aussi des photos AFM de ce type. Dans le tableau de la Tab. 12 nous avons indiqué les valeurs RMS moyennes sur une surface de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, mesurées en quatre points de chaque échantillon. Les valeurs sont conformes à l'état de l'art (annexe B dont [84]). Les résultats pour les valeurs de RMS montrent que la rugosité de la surface augmente (donc la surface se détériore) quand le nombre d'atomes de phosphore qui pénètre dans le réseau augmente. Ceci va à l'inverse de la reconstruction du réseau qui s'améliore quand la concentration d'atomes P augmente.

Ceci est vérifié par la mesure du profil suivant une section 2D de l'image AFM (Fig. 63). On peut observer que les dimensions des « spaghettis » sont variables en fonction du type d'ion. Pour l'échantillon implanté avec de l'azote (N), la largeur à mi-hauteur des pics de la section est la plus faible alors que pour l'échantillon implanté phosphore (P) c'est la valeur la plus élevée. De la même manière que pour les valeurs de rugosité, l'échantillon PN_1 a une valeur intermédiaire.

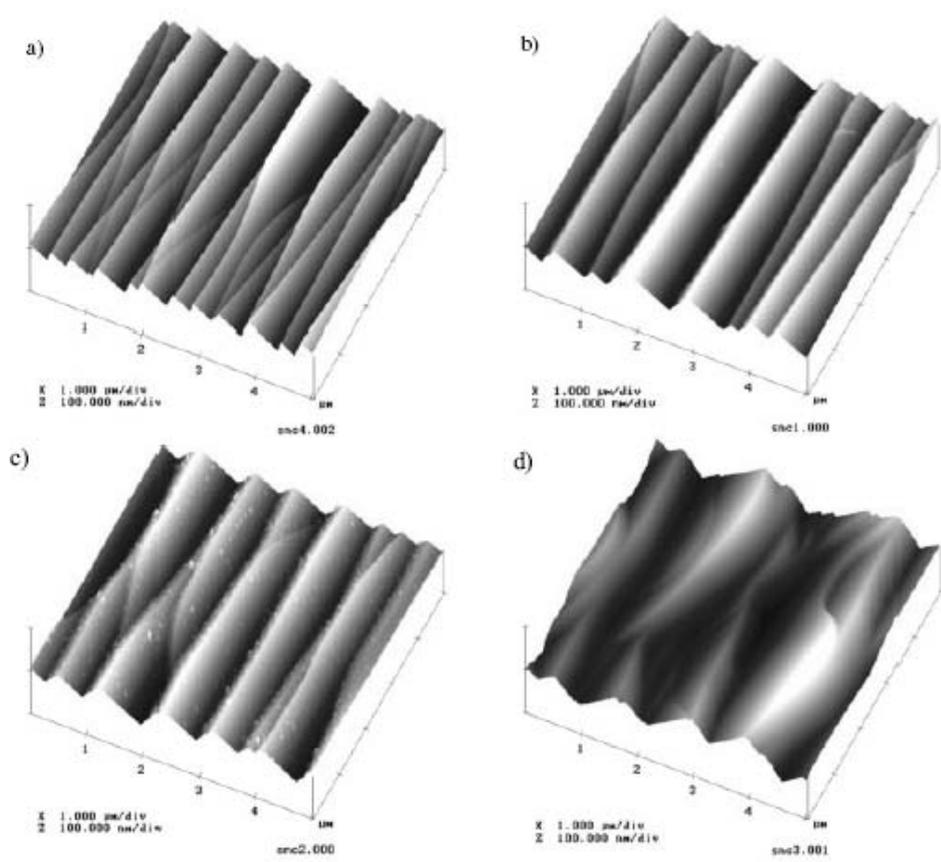


Fig. 62.- Images en 3D, de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, des échantillons N (a), PN_1 (b), P (c) et PN_2 (d).

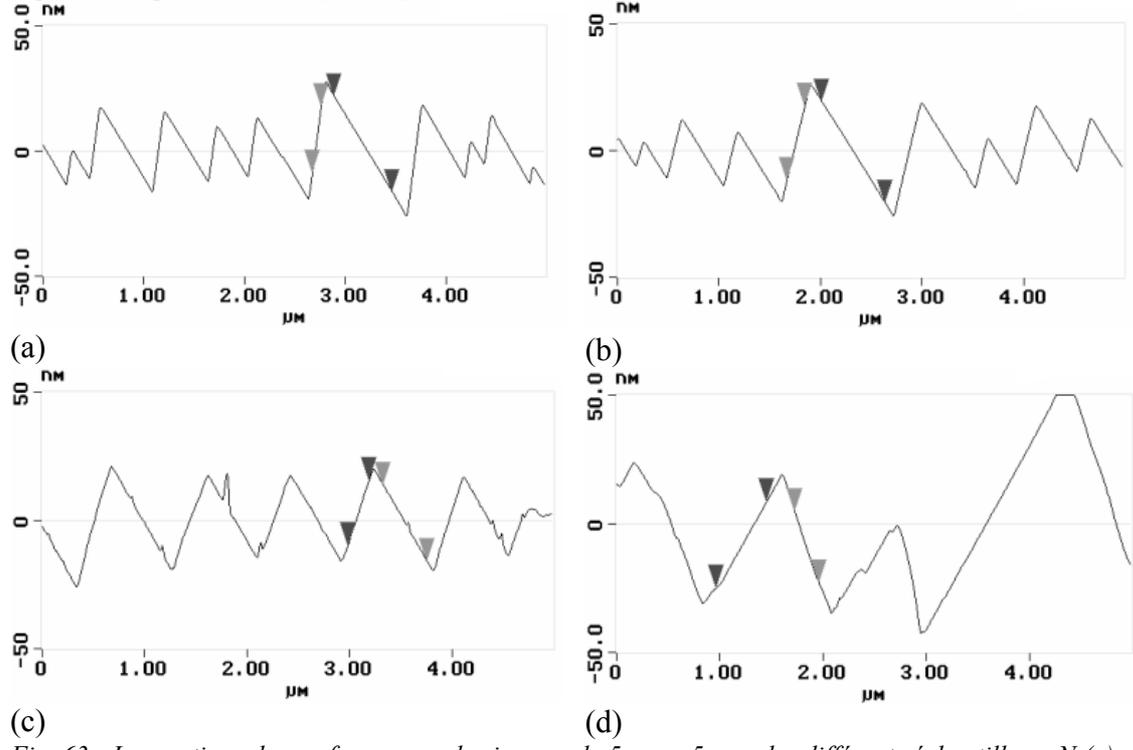


Fig. 63.- Les sections des surfaces pour des images de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, des différents échantillons, N (a), PN_1 (b), P (c) et PN_2 (d).

	positions	RMS of roughness (nm) for AFM image of $5 \times 5 \mu\text{m}^2$	average RMS of roughness (nm) for AFM image of $5 \times 5 \mu\text{m}^2$
N_1	000	7.90	9.91
N implanted	002	9.02	
$7.16 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	001	10.69	
	004	12.04	
PN_1	002	8.06	10.88
P+N implanted	000	10.67	
$7.11 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	003	12.65	
	004	12.15	
P_2	000	10.48	14.71
P implanted	004	19.26	
$7.06 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	003	18.24	
	001	10.87	
PN_2	000	21.78	18.89
P+N implanted	002	24.25	
$14.22 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	004	10.20	
	001	19.35	

Tab. 12.- Valeurs de la RMS (rugosité) pour les différents échantillons en différents points et pour des images de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$.

4.2.3 Etude électrique

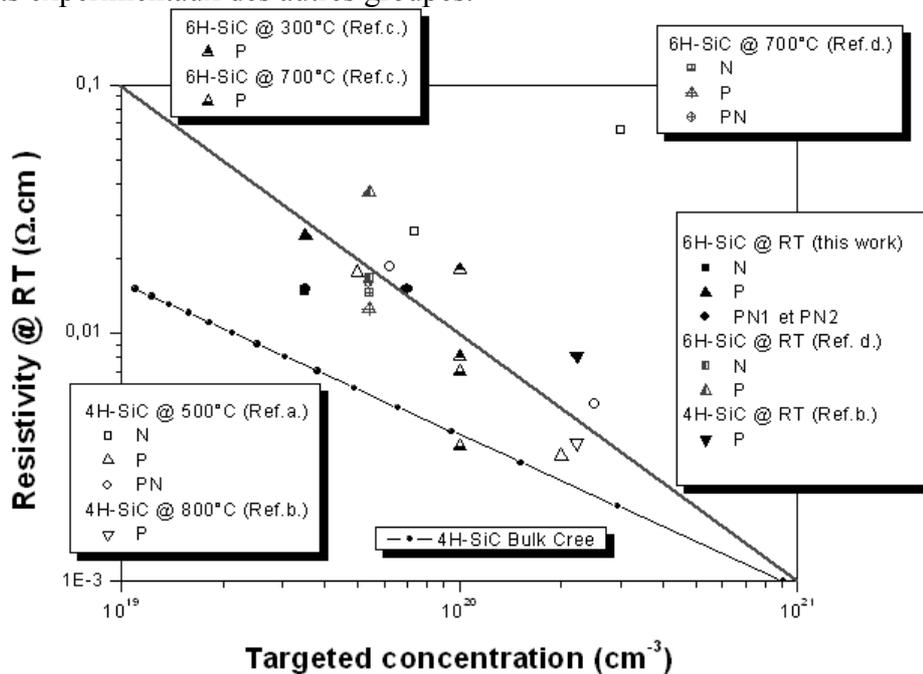
Pour l'extraction des paramètres électriques de ces échantillons nous avons procédé à la fabrication de structures de test de type TLM et effet Hall. Le procédé de fabrication commence par une gravure des motifs suivi d'une passivation et d'une ouverture de contact et de la métallisation. Les contacts ohmiques ont été réalisés avec du nickel (Ni) recuit à 950°C pendant 3 min. Les résistances de contacts et les résistances carrées des couches implantées ont été mesurées au CNM/Barcelone en utilisant la méthode de TLM (Transmission Line Method). Ensuite des mesures d'effet Hall ont été faites au GES (Montpellier) sur des structures Mesa-etched Van der Pauw (voir chap. 3 pour plus de détails sur la technique de mesures).

Les valeurs expérimentales de la résistance de contact, de la résistance carrée et une évaluation de la résistivité obtenue à partir des mesures TLM sont listées au Tab. 13. On observe que la résistance de contact augmente lorsque la concentration d'atomes de phosphore augmente dans l'échantillon. Ceci semble aller avec l'augmentation de la rugosité de la surface, bien qu'il ait été observé dans d'autres cas qu'une plus forte rugosité améliore la qualité du contact ohmique. Il est donc difficile de tirer une conclusion sur la cause réelle de l'augmentation de la résistance de contact en présence de phosphore. De plus amples mesures devraient être effectuées. En ce qui concerne la résistance carrée, elle reste dans un intervalle entre $600\text{-}1000 \Omega/$ pour les 4 différents échantillons. On remarque toutefois que l'efficacité d'activation du phosphore semble moins bonne que celle de l'azote ou de la co-implantation. D'autre part on remarque que l'augmentation de la dose de co-implantation ne suppose pas une diminution significative de la résistance carrée comme si la dose que nous avons choisi pour l'échantillon PN_1 représentait une limite dans l'efficacité de la co-implantation. De plus on remarque de nouveau une dégradation du contact ohmique lorsque l'on augmente la dose de phosphore dans la co-implantation.

Sample	Average RMS roughness (nm) for AFM images of $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$	Contact resistance (Ωcm^2)	Sheet resistance (Ω/\square)	Resistivity (Ωcm)
P	14,71	$12,78 \cdot 10^{-6}$	990	0.0247
PN ₁	10,88	$1,98 \cdot 10^{-6}$	600	0.0150
N	9,99	$0,86 \cdot 10^{-6}$	591	0.0148
PN ₂	18,89	$9,37 \cdot 10^{-6}$	600	0.0150

Tab. 13.- Comparaison des résultats AFM et des mesures TLM pour les différents échantillons.

Sur la Fig. 64, nous présentons des résultats pris dans la littérature que nous comparons avec nos résultats [79, 82]. Laube et al ont implantés à 500°C du 4H-SiC avec N⁺, P⁺, N⁺+P⁺, et des concentrations visées de $2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [79]. Quant à Negoro et al, ils ont implantés du phosphore dans du 4H-SiC à température ambiante et à haute température, avec une concentration visée d'environ $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [82]. En général les résultats de la littérature sont réalisés avec des concentrations visées supérieures et implantées à températures élevées. De la même manière que pour les articles des auteurs suivants par exemple, Poggi et al [85] qui ont implanté du phosphore dans du 6H-SiC à 300°C et 700°C avec une concentration de $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Mais aussi Gardner et al [86], qui ont implanté N⁺, P⁺, N⁺+P⁺ avec une concentration visée de $5,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dans du 6H-SiC à température ambiante et à 700°C pour N⁺ et P⁺ (uniquement à 700°C pour N⁺+P⁺). En tenant compte du fait que nos concentrations visées sont plus faibles, nos mesures sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux des autres groupes.



- [a] M. Laube et al., *Mater. Sci. Forum*: 389-393 (2002) p. 791; *ibid.*: *J. Appl. Phys.* 92 (2002) p. 549. -----[78]
 [b] Negoro et al, *Appl. Phys Lett* 80,240 (2002).-----[82]
 [c] A. Poggi et al, *Mater. Sci. Forum*, Vols 457-460 (2004) pp. 945-948.-----[85]
 [d] J.A. Gardner et al, *JAP Vol 83, N°10*, pp. 5118- 5124, 15 May 1998.-----[86]
 La résistivité en fonction de la concentration visée pour du bulk provient de chez CREE.

Fig. 64.- Comparaison des résultats expérimentaux (ce travail) avec des résultats déjà publiés par d'autres équipes.

Quelque soit le polytype utilisé, qu'il ait été implanté à haute température (500-800°C) ou à température ambiante, nous trouvons une résistance carrée, qui est inversement proportionnelle à la concentration visée. On retrouve donc un même comportement pour un échantillon implanté à haute température et à température ambiante. Ce qui est d'ailleurs montré à la Fig. 64, qui est une comparaison de la résistivité en fonction de la concentration visée des mêmes résultats, mais qui permet de comparer toutes ses valeurs alors que les auteurs précédemment cités ont implanté à haute énergie. De cette figure, il semble que l'implantation de phosphore ne soit réellement efficace que si elle est réalisée à haute température. Sur cette même figure, est comparée, toujours en fonction de la concentration visée, la résistivité d'un bulk de 4H-SiC de chez Cree. Plus la concentration augmente, plus la résistivité du bulk est proche de celle des échantillons implantés des différentes équipes.

En conclusion, dans cette étude, nous avons étudié les propriétés structurales et de transport d'échantillons 6H-SiC implantés à température ambiante avec soit des ions N^+ ou P^+ soit N^+P^+ , recuit par la suite à 1650°C durant 30 min sous gaz neutre. Nous avons trouvé une bonne reconstruction après recuit et des résultats en accord avec les résultats obtenus par d'autres équipes mais qui avaient implanté à haute température. De cette première étude il semble que pour ce qui est de l'implantation réalisé à énergie standard et température ambiante, le phosphore soit l'espèce la moins indiquée en comparaison avec une implantation d'azote ou une co-implantation d'azote-phosphore en maintenant une dose de phosphore maximale autour de $3,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. De plus la présence de phosphore semble dégrader les caractéristiques du contact ohmique.