Croissance de cristaux de SiC à partir d'un alliage liquide Al-Si saturé en carbone

G. Ferro, D. Chaussende, C. Jacquier, F. Cauwet, Y. Monteil, F. Bosselet et J.C. Viala

Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, Université Lyon I,
43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

Abstract. Growth of cubic β -SiC crystals from a C-saturated Al-Si melt under atmospheric pressure has been investigated at temperatures ranging from 700 to 1200°C and for silicon contents in the melt varying from 12.5 to 40 at%. Under favourable conditions (1100°C, 30 at%Si), crystals with (111) faces up to 100 μ m wide have been produced. Thermo-kinetic considerations based on an optimum deviation to the Al_4C_3 -SiC-L monovariant equilibrium in the Al-C-Si ternary system are proposed for modelling the experimental results.

1. INTRODUCTION

Dans le domaine des composants pour la micro-électronique, le carbure de silicium est un des rares semi-conducteurs à grand gap capable de répondre aux exigences d'un fonctionnement en conditions extrêmes (haute fréquence, forte puissance...) Le développement de ce matériau pour un tel usage est cependant limité par la difficulté d'obtenir à un coût acceptable des cristaux massifs ou des couches épitaxiées de qualité électronique [1]. Diverses approches sont actuellement menées dans le but de surmonter cette difficulté, notamment en faisant appel à des procédés de sublimation ou dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse à haute température [2]. Pour notre part, nous nous intéressons à la cristallisation de SiC à partir d'une phase liquide et cherchons à préciser les possibilités et limites de cette technique. Disposant de données précises sur les équilibres liquide-solide dans le système ternaire Al-C-Si (figure 1), nous avons dans une première étape étudié expérimentalement la nucléation spontanée et la croissance à basse température de cristaux de SiC à partir d'alliages Al-Si saturés en carbone.

Figure 1. Isotherme type dans le diagramme d'équilibre Al-Si-C pour le domaine de température 700-1200°C ($p = 1 \text{ atm}$). La composition en silicium du liquide impliqué dans l'équilibre monovariant SiC- Al_4C_3 -L augmente régulièrement avec la température: 4,5 at% à 730°C; 12,5 at% à 1000°C et 15,5 at% à 1200°C. Dans le même intervalle de température, la teneur en carbone d'un liquide L très riche en aluminium croît de moins de 0.1 at.ppm à 730°C pour atteindre environ 350 at.ppm à 1200°C [3-5].

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Des poudres d'aluminium, de silicium et de graphite de haute pureté ont été mélangées et pressées à froid (240MPa) en forme de petits barreaux (6 mm x 6 mm x 30 mm) pesant environ 2,5 g. Dans ces barreaux, la proportion de graphite a été fixée à 8 at% et nous avons fait varier le rapport Si/Si+Al entre 12.5 et 40 at% de telle sorte qu'à l'équilibre, on se trouve toujours dans le domaine diphasé SiC-L. Afin de maintenir le titre en silicium de l'alliage Al-Si à un niveau quasi-constant lors de la transformation du graphite en SiC, des charges d'au moins 10 g d'alliages Al-Si ayant la même composition en silicium que les barreaux ont été préparées, fondues et surmoulées sur ces derniers. Chaque ensemble (barreau+charge surmoulée) a été

été porté pendant 48 h sous 1atm d'argon à une température constante (de 730 à 1200 °C, selon les essais) puis refroidi rapidement. La taille, la morphologie et la nature cristalline des produits obtenus par réaction ont été caractérisées par microscopie optique, microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X et spectrométrie Raman, soit sur des préparations métallographiques de coupes d'échantillons massifs, soit sur les résidus solides obtenus après dissolution chimique sélective de l'alliage Al-Si.

3. RESULTATS

Aux températures inférieures ou égales à 1200°C auxquelles les expériences ont été effectuées, l'interaction entre du graphite solide et un liquide Al-Si ne peut donner que deux carbures binaires Al_4C_3 et SiC. Après 48 h de réaction isotherme à 730°C, seule une petite fraction de la poudre de graphite initialement mise en réaction a été convertie en carbure, ceci en raison d'une vitesse de réaction trop lente et/ou d'un mécanisme défavorable (passivation). A 900 et 1000°C, une proportion importante de cette poudre a réagi mais la conversion en carbure s'est encore avérée incomplète, ceci principalement en raison d'un mauvais mouillage à l'interface solide-liquide. A 1100 et 1200°C en revanche, tout le graphite initialement introduit dans les échantillons a été transformé.

Comme cela était attendu fonction du choix des compositions initiales de mélanges (toutes situées dans le domaine d'équilibre SiC-L), c'est généralement SiC qui a été caractérisé comme produit majoritaire après réaction. Les spectrométries X et Raman ont de plus permis de préciser que seul le polytype β -SiC était obtenu (variété cubique la plus stable à basse température). La formation de carbure Al_4C_3 a toutefois été mise en évidence dans un certain nombre de cas, par exemple entre 730°C et 1100°C en présence d'alliages Al-Si contenant moins de 20at% de silicium.

Figure 2. Variation de la taille des particules de SiC cristallisées à partir d'un liquide Al-Si saturé en carbone en fonction de la teneur en silicium de ce liquide, à quatre températures de réaction différentes; incrustation: amas microcristallins (a) et monocristaux facettés (b).

Les diamètres moyens des particules de β -SiC formées par réaction du graphite avec différents alliages Al-Si et à différentes températures ont été mesurés et reportés graphiquement sur la figure 2. Il apparaît clairement qu'à chaque température, la taille de ces particules de β -SiC passe par un maximum pour une certaine teneur en silicium dans l'alliage, ce maximum se déplaçant vers les hautes teneurs en silicium quand la température s'élève. Pour chaque température de réaction, nous avons de plus caractérisé deux types morphologiques bien différents de particules β -SiC (incrustations, figure 2):

- à gauche du maximum, c'est à dire du côté des basses teneurs en silicium, des particules se présentant sous forme d'amas microcristallins;
- au maximum et à sa droite, du côté des hautes teneurs en silicium, des particules apparaissant sous la forme de monocristaux bien facettés.

La figure 2 montre clairement qu'en ce qui concerne ces monocristaux de β -SiC bien facettés, les plus gros ont été obtenus à une température de réaction de 1100 °C et pour une concentration en silicium dans l'alliage liquide de 30 at%. Dans ces conditions, on peut observer de nombreuses faces en forme de triangle équilatéral, certaines d'entre elles présentant des arêtes de plus de 100 μ m. Fonction de ces dernières observations, il est logique de considérer l'orientation cristallographique (111) comme une direction préférentielle de croissance de β -SiC par cristallisation à partir d'un liquide Al-Si saturé en carbone.

4. DISCUSSION

4.1. Cristallisation d' Al_4C_3 hors d'équilibre

On rappelle que la composition initiale de tous les mélanges Al-C-Si que nous avons préparés a été choisie de telle sorte qu'une fois la réaction terminée, on se trouve dans le domaine d'équilibre diphasé SiC-L. Il a par ailleurs été observé qu'entre le graphite et une phase liquide Al-Si, les carbures Al_4C_3 ou SiC se forment par un mécanisme de dissolution-croissance, donc cristallisent directement à partir du liquide. Dans un tel cas, on admet généralement qu'il existe à l'interface solide-liquide un quasi-équilibre local très proche de l'équilibre stable. Le fait que l'on ait noté la cristallisation transitoire d' Al_4C_3 dans des conditions très éloignées de l'équilibre constitue donc une exception notable à cette règle.

4.2. Modèle thermo-cinétique de cristallisation de SiC

Sur la figure 3 sont représentées graphiquement, en fonction de la température de réaction, deux sortes d'évolutions: d'une part (courbe a) la variation de composition en silicium du liquide Al-Si impliqué dans l'équilibre monovariant Al_4C_3 -SiC-L, telle qu'établie antérieurement par des expériences de diffusion isotherme [3]; d'autre part (triangles vides et courbe en grisé b) les valeurs de composition en silicium du liquide Al-Si pour lesquelles les cristaux de SiC les plus gros ont été obtenus à différentes températures, données issues de la position des maxima mis en évidence sur la figure 2. A l'examen de la figure 3, il apparaît que pour faire croître des cristaux de SiC à larges facettes à partir d'un alliage liquide Al-Si saturé en carbone, la température et la composition de l'alliage doivent être telles qu'elles correspondent à un écart optimum à l'équilibre triphasé SiC- Al_4C_3 -L:

- si cet écart est trop petit, c'est à dire à des températures et pour des compositions d'alliage situées entre la ligne monovariante noire et la bande grise, seuls des amas microcristallins de SiC sont obtenus;
- si cet écart est trop grand (compositions d'alliage et températures situées au dessus de la bande grise), les cristaux de SiC sont nombreux et bien facettés mais restent de petite taille.

Le fait que l'on obtienne soit des amas polycristallins, soit des monocristaux facettés pourrait s'expliquer par un changement du mécanisme de croissance de SiC. Dans le cas des amas, on formerait transitoirement Al_4C_3 hors d'équilibre alors que dans le cas des monocristaux, germination et croissance de SiC s'effectueraient directement à partir du liquide.

Par ailleurs, il est très probable que l'écart optimum à l'équilibre que permet de visualiser la figure 3 soit directement lié à deux facteurs clés de la croissance de SiC que sont la solubilité du carbone dans le liquide (solubilité de C dans L pour l'équilibre stable SiC-L) et le degré de sursaturation de cet élément par rapport à la précipitation de SiC (différence de solubilité du carbone dans L entre équilibre métastable C-L et équilibre stable SiC-L). Malheureusement, le carbone n'est pas suffisamment soluble dans le liquide pour que ces facteurs soient directement accessibles à l'expérience. On ne peut donc que faire l'hypothèse que les conditions trouvées expérimentalement pour l'obtention des plus gros monocristaux de SiC (1100°C, 30at%Si) correspondent au meilleur compromis entre d'une part une solubilité appréciable du carbone dans le liquide et, d'autre part, une forte sursaturation du liquide en cet élément. A l'appui de cette hypothèse, on rappelle qu'à 730°C, les plus gros cristaux de SiC ont été obtenus dans l'alliage Al-Si qui attaquait le

carbone à la vitesse la plus élevée (alliage à 18 at%Si), donc dans des conditions favorables à une forte sursaturation du liquide en cet élément [6]. En ce qui concerne la limite de solubilité à l'équilibre du carbone dans l'alliage liquide Al-Si (équilibre stable SiC-L), elle augmente lorsque la température s'élève à titre en silicium constant mais tend à diminuer lorsque l'alliage s'enrichit en silicium à température constante [4]. Ces observations pourraient en partie expliquer pourquoi la taille maximale des cristaux de SiC commence par croître quand la température s'élève au dessus de 730°C puis décroît au delà de 1100°C lorsque l'on se trouve en présence de liquides de plus en plus riches en silicium, donc dans lesquels le carbone tend à devenir moins soluble.

Figure 3. Evolution de la taille maximale de monocristaux de SiC (b) comparée à la variation de composition en silicium du liquide Al-Si le long de la ligne monovariante SiC-Al₄C₃-L (a).

5. CONCLUSION

Sur la base des résultats présentés et discutés, il paraît peu réaliste de chercher à obtenir des substrats massifs de β -SiC de grande dimension par cristallisation à basse température à partir d'un liquide Al-Si saturé en carbone. En revanche, des conditions de cristallisation intéressantes ont été obtenues en rapport avec la possible croissance de couches de SiC par épitaxie en phase liquide dans un gradient de température. L'incorporation de l'aluminium dans SiC permettrait de réaliser des couches dopées p et non compensées à l'azote, impureté généralement apportée par les techniques de croissance en phase gazeuse.

Références

- [1] Le vide : Science, technique et applications, numéro spécial sur le carbure de silicium, **volume 4/4**, n° 298, (2000), 325-512.
- [2] Chaussende D., thèse : "Techniques alternatives de cristallogénèse du carbure de silicium", Lyon, (2000).
- [3] Viala J.C., Fortier P. and Bouix J., *J. Mater. Sci.*, **25**, (1990), 1842-1850.
- [4] Oden L.L. and McCune R.A., *Metall. Trans.*, **18A**, (1987), 2005-2014.
- [5] Simensen C.J., *Metall. Trans.*, **20A**, (1989), 191.
- [6] Barbeau F., Peronnet M., Bosselet F., Viala J.C., *J. Mater. Sci. Letters*, **19**, (2001), 2039-2041.