

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE

Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et
Aéronautique

Année : 2012

Thèse N° 51-2012

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Déborah DOMPOINT

le 7 décembre 2012

**Étude de la transition 3C-6H au sein de
monocristaux de 3C-SiC : approche par
diffusion diffuse des rayons X**

Thèse dirigée par : Alexandre BOULLE et Didier CHAUSSENDE

Membres du Jury :

Président :

Jean-Luc DEMENET, Professeur, Institut Pprime, Université de Poitiers

Rapporteurs :

Olivier DURAND, Professeur, FOTON, INSA Rennes

Gabriel FERRO, Directeur de Recherche CNRS, LMI, Université Lyon I

Examineurs :

Dominique EYIDI, Ingénieur de Recherche, Institut Pprime, Université de Poitiers

Didier CHAUSSENDE, Chargé de Recherche CNRS, LMGP, Grenoble INP

Alexandre BOULLE, Chargé de Recherche CNRS, SPCTS, Université de Limoges

“Les erreurs sont les portes de la découverte.”

James JOYCE

“The process of scientific discovery is, in effect, a continual flight from wonder.”

Albert EINSTEIN

À ma famille, mes amis et tous ceux qui comptent pour moi...

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche du CNRS n° 7315, à Limoges, grâce au support financier de la région Limousin. Je tiens à remercier Monsieur Thierry CHARTIER, directeur du SPCTS, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur Gabriel FERRO, directeur de recherche CNRS à l'Université Lyon I et Monsieur Olivier DURAND, professeur à l'INSA de Rennes, d'avoir accepté le rôle conséquent de rapporter ce manuscrit.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Dominique EYIDI, Ingénieur de recherche à l'Institut Pprime de Poitiers, ainsi qu'à Monsieur Jean-Luc DEMENET, Professeur à l'Institut Pprime de Poitiers de s'être intéressés à ce travail en acceptant la fonction d'examineur. Jean-Luc DEMENET a également tenu la fonction de président du jury.

Je remercie ensuite mes encadrants, Monsieur Alexandre BOULLE, Chargé de Recherche CNRS et Monsieur Didier CHAUSSENDE, de m'avoir confié ce sujet passionnant et de m'avoir encadré tout au long de ces années. Je les remercie tous deux pour leurs précieux conseils, leur aide ainsi que pour la confiance qu'ils ont su m'accorder.

Je remercie Didier CHAUSSENDE, qui malgré un encadrement à distance a répondu à chacune de mes sollicitations au cours de ces trois ans, et s'est montré d'autant plus présent lors de la rédaction du manuscrit et de la préparation de la soutenance.

J'adresse des remerciements particuliers à Alexandre BOULLE, qui m'a suivie et guidée au plus près pendant ces trois années, pour sa gentillesse et sa patience pendant ces nombreuses discussions passées à m'expliquer les mystères de la diffraction des rayons X, des simulations numériques, des défauts cristallins et des transitions de phase. Je lui

suis très reconnaissante de m'avoir transmis son savoir au cours de ces années. Sa grande rigueur a été la clé du bon déroulement de ce travail et a permis d'aboutir dans les meilleures conditions.

Au cours de ces trois années de thèse, plusieurs semaines ont été passées à l'Institut Pprime de Poitiers afin d'effectuer des expériences de microscopie électronique en transmission. Je remercie Jean-Luc DEMENET, Dominique EYIDI, Marie-France BEAUFORT et Jacques RABIER, pour leur accueil, leur patience, et la transmission de leur savoir-faire lors de la préparation des lames minces de microscopie ainsi que les interprétations des données.

Je remercie ces collègues Poitevins d'avoir accepté cette collaboration avec l'institut Pprime de Poitiers, qui nous a permis d'observer nos monocristaux par microscopie électronique en transmission et de voir ces fameuses dislocations tant attendues! Je ne saurais oublier la bonne humeur et la convivialité des thésards (Alexia, Julien, Maxime, William, Soundès, ...) qui ont fait que je me suis toujours sentie à l'aise lors de mes déplacements à Poitiers.

Je remercie également, Monsieur Jean-François BÉRAR et Madame Nathalie BOUDET, Ingénieurs de Recherche à l'IN et scientifiques de la ligne de lumière BM02 à l'ESRF de Grenoble, pour leur présence et leur aide lors des réglages pour les expériences faites au synchrotron.

Il est venu le moment de remercier mes collègues les plus proches, mes "co-bureaux" qui m'ont supportée dans les moments aussi bien agréables que difficiles. Que se voient remerciés ici Ahmad FAKIH, Claire SANTERNE, Hong-Bin SONG, Matthieu DUMOULIN (notre dessinateur) et Caroline MATRINGE (dernièrement arrivée et qui m'a grandement aidé pour la détection des coquilles en ayant la gentillesse de relire entre autres mon diaporama de soutenance).

Je tiens également à remercier plus largement tous les collègues, Claire BONHOMME, Lise GUICHAOUA, Solène LEBRAS, Laura MOLINA, Mirna BECHELANY, Marie LASGORCEIX, Anastasia GULENKO, Diyana BADEVA, Alexander BADEV, Waël HAMD, Jayanth CHANNAGIRI, du laboratoire avec qui j'ai partagé ces trois années. Merci pour ces nombreuses pauses cafés, discussions, moments de jeux et de bonne humeur partagés aussi bien au sein du laboratoire qu'à l'extérieur. Vous avez rendu ces trois années passées sur Limoges très agréables grâce à votre compagnie.

Un paragraphe particulier vient alors pour remercier mes compagnons de rédaction (Julie BOURRET, Laura PORTAL et Jérémy DAVID) avec qui j'ai partagé de nombreux samedis à la BFM de Limoges, devenue un peu notre seconde maison du weekend ;-). Je ne

sais pas vous, mais je pense que je n'aurais jamais autant mangé de chocolats, bonbons, gâteaux que pendant la rédaction !

Merci à tous ces collègues de m'avoir supportée (dans les deux sens du terme), de près comme de loin, au quotidien et aidée à dépasser certaines périodes de doute et de remise en questions inévitables lors de la préparation d'un doctorat. Merci également à vous tous, d'avoir répondu présent à chacune de mes sollicitations lorsque je venais à la pêche aux conseils. C'est grâce à vous que les pièces du puzzle de ce travail, se sont petit à petit organisées afin de permettre l'aboutissement de ce travail.

J'exprime également mes remerciements les plus sincères auprès de mes amis parmi lesquels je citerai Claudine PELLORCE, Estelle NGO, Laure GOURRIER, Véronique GERNIGON, Chloé GIARDI, Séverin LARFAILLOU, Guilhem CRESPO, Thomas CORDAT, Laurent GAVARA, Ils ont toujours été présents pour m'écouter et me conseiller et parmi eux les doctorants ayant déjà soutenu m'ont largement fait profiter de leur expérience.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille (mes parents, François, mon frère Dimitri, ...) de m'avoir soutenue malgré la distance pendant ces trois années. Leurs encouragements nombreux, m'ont permis, de prendre petit à petit confiance en moi et d'arriver au bout de ce long projet.

Un grand merci final à vous tous, et que les oubliés me pardonnent !!

Introduction générale	1
Chapitre 1 Étude bibliographique	5
1 Historique	6
2 Structure et polytypisme de SiC	8
2.1 Unité structurale élémentaire de SiC	8
2.2 Polytypisme de SiC	8
2.2.1 Dénomination des polytypes de SiC	9
2.2.1.1 Notation ABC	9
2.2.1.2 Notation de Ramsdell	12
2.2.1.3 Notation de Haag et de Zhdanov	13
2.2.1.4 Notation de Jagodzinski	13
2.2.1.5 Résumé des notations	14
2.2.2 Théories et origines du polytypisme	16
2.2.2.1 Théorie cinétique (de croissance)	16
2.2.2.2 Paramètres influençant la croissance des polytypes	22
3 Propriétés attractives de SiC	26
3.1 Propriétés liées à la liaison Si-C	26
3.2 Propriétés électroniques	26
3.3 Influence des défauts sur les propriétés électroniques	27
4 Techniques de croissance de SiC	29
4.1 Difficultés de synthèse de SiC	29
4.2 La croissance par sublimation des polytypes hexagonaux (4H et 6H)	29
4.3 La croissance du 3C-SiC	30
5 Les défauts de croissance dans 3C-SiC	31
5.1 Les macles	31
5.2 Les parois d'antiphase	32

5.3	Les fautes d'empilement	33
5.4	Les dislocations	35
6	Transitions de phases dans le SiC	38
6.1	Les transitions polytypiques dans le SiC : cas des polycristaux	38
6.2	Étude de la transition 3C-6H	39
6.3	Mécanismes proposés pour la transition 3C-6H	41
6.3.1	Mécanisme par diffusion d'atomes	41
6.3.2	Glissement de dislocations partielles	42
7	Conclusions et problématiques	47
Chapitre 2 Techniques expérimentales		49
1	Diffusion des rayons X	50
1.1	Approche théorique de la diffraction des rayons X	50
1.2	Description du montage	55
1.3	Acquisition des données	56
1.3.1	Positionnement des plans cristallins	56
1.3.2	Cartographie de l'espace réciproque avec un détecteur courbe à localisation	58
1.3.3	Zone d'intérêt de l'espace réciproque	60
1.4	Description des cartes de l'espace réciproque	65
2	Microscopie électronique en transmission	68
2.1	Préparation de lames minces	68
2.1.1	Découpe à la scie diamantée	69
2.1.2	Polissage mécanique de l'échantillon	70
2.1.3	Préparation de la grille de microscopie	70
2.1.4	Amincissement ionique	70
2.2	Description d'un microscope électronique en transmission	71
2.2.1	Source d'électrons	72
2.2.2	Focalisation des électrons sur la lame mince	73
2.2.3	Limite de résolution optique : les aberrations	73
2.3	Microscopie conventionnelle	76
2.3.1	Mode image	76
2.3.2	Mode diffraction	77
2.4	Microscopie haute résolution	81
3	Microscopie de biréfringence	82
3.1	Principe	82
3.2	Condition de biréfringence	83
3.3	Appareillage	84
Chapitre 3 Étude de la transition 3C-6H : Approche analytique		85
1	Présentation des échantillons 3C-SiC	86

1.1	Synthèse	86
1.2	Caractéristiques des échantillons	87
1.3	Conditions de recuit	89
2	Étude des fautes d'empilement par diffusion diffuse des rayons X	90
2.1	Diffusion diffuse le long de $[10L]_h$ pour une structure de type zinc-blende	91
2.2	Exemple : fautes réparties aléatoirement	95
3	Étude quantitative de fautes spatialement corrélées	96
3.1	Calcul de l'intensité diffractée	96
3.1.1	Paramètres expérimentaux : bruit de fond, facteur d'échelle, résolution, volume irradié et polarisation	97
3.1.2	Intensité diffractée par le cristal	99
3.2	Mécanisme par diffusion locale d'atomes	103
3.3	Mécanisme par glissement de dislocations partielles	104
3.4	Influence des paramètres τ et x_t sur le profil de diffraction pour les deux modèles	105
3.5	Comparaison aux données expérimentales	107
4	Résultats	111
4.1	Cinétique de la transition	111
4.2	Détermination des énergies d'activation	112
4.3	Influence de la qualité initiale des cristaux	114
5	Observation des échantillons SiC en MET	116
5.1	Présentation des échantillons	116
5.2	Imagerie des défauts	117
5.2.1	Échantillon non recuit	117
5.2.2	Échantillon recuit en-dessous de 2000°C	119
5.2.3	Échantillon recuit à 2000°C	122
6	Discussion	123
7	Conclusions	127
Chapitre 4 Étude de la transition 3C-6H : Approche Monte-Carlo		129
1	Brève revue bibliographique	130
2	Simulations Monte-Carlo	131
2.1	Principes utilisés	131
2.2	Influence des différents paramètres sur le profil d'intensité	134
2.2.1	Influence de la taille du cristal	134
2.2.2	Fluctuation du nombre de plans	134
2.2.3	Influence des microdéformations	135
2.2.4	Influence de τ et de x_t	136
2.2.5	Ajustement aux profils expérimentaux	137
2.3	Profils des différents polytypes	138

2.4	Cas de fautes d'empilement réparties aléatoirement	139
3	Étude numérique de la transition 3C-6H	139
3.1	Transition avec triples fautes seules	140
3.2	Transition avec doubles et triples fautes	143
3.3	Transition avec simples, doubles et triples fautes	149
3.4	Simulations des courbes expérimentales	152
4	Énergie des polytypes en cours de transition	153
4.1	Principe du modèle d'interaction ANNNI	153
4.2	Détermination des paramètres d'interaction J_n et K	153
4.3	Énergie des différents polytypes de SiC	156
4.4	Énergie de fautes multiples	158
4.5	Énergie des polytypes en cours de transition	159
5	Conclusions	165
	Conclusion générale	167
	Références Bibliographiques	171

Introduction générale

*D*ans la société actuelle, l'électronique est omniprésente et ses applications sont de plus en plus variées. Le semi-conducteur le plus largement répandu dans les composants électroniques est le silicium. Cependant, pour des conditions d'utilisations extrêmes (hautes fréquences, hautes températures, milieux radiatifs, hautes puissances), les propriétés du silicium ne sont alors plus adaptées et ses limites vite atteintes.

Parmi les candidats potentiels pour remplacer le silicium dans ces applications figure le SiC. Néanmoins, le développement de la filière SiC rencontre de nombreux obstacles technologiques difficiles à surmonter. En effet, l'engouement pour ce matériau a rapidement été ralenti du fait des difficultés rencontrées lors de sa synthèse. L'origine de cette difficulté est liée au grand polytypisme de ce composé qui nuit à la qualité cristalline des matériaux obtenus. Actuellement, des techniques de croissance sont au point pour deux polytypes hexagonaux (4H et 6H). Le polytype 4H est particulièrement adapté pour des applications haute tension, haute puissance et haute température. L'utilisation du polytype 3C est plus particulièrement dédiée aux applications nécessitant des moyennes tensions et des hautes fréquences.

L'obtention de 3C-SiC de qualité électronique est très difficile puisque ce polytype est instable aux températures nécessaires à sa croissance. Ceci génère une grande quantité de défauts au sein des cristaux rendant leur utilisation impossible. La littérature [1] fait état d'une transition polytypique, déclenchée dès 1900°C, qui fait tendre le cristal vers une structure hexagonale 6H.

Dans l'objectif de pouvoir mettre au point une technique de croissance adaptée au 3C-SiC, il convient d'étudier cette transition polytypique, afin de comprendre ses origines et ses caractéristiques. Cette étude est née d'une collaboration entre le laboratoire de

Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) à Limoges et le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) à Grenoble qui est un acteur reconnu de longue date dans la cristallogénèse de SiC. L'étude des défauts induits lors de la croissance épitaxiale des matériaux fait partie de la thématique "Hétérostructures épitaxiales" de l'axe 3 : "Organisation structurale multiéchelle des matériaux" du SPCTS. La caractérisation des défauts est réalisée par diffusion diffuse des rayons X. C'est dans cette optique que s'inscrit ce travail de thèse. Ce manuscrit est articulé en quatre chapitres dont les objectifs sont exposés ci-après.

Une partie bibliographique sur SiC constitue le **premier chapitre**. La structure et le polytypisme de SiC ainsi que ses propriétés très attractives seront présentées. Les difficultés rencontrées lors de la croissance seront annoncées et les principales techniques de croissance mentionnées. Les cristaux obtenus par ces techniques comportent des défauts cristallins qui seront détaillés. Ces défauts sont à l'origine de transitions polytypiques qui vont à l'encontre de l'obtention de cristaux de qualité convenable. Enfin, un état des lieux de l'étude de ces transitions et des mécanismes proposés dans la littérature sera décrit.

Les techniques expérimentales mises à profit au cours de cette étude seront présentées lors du **deuxième chapitre**. La diffraction des rayons X, et plus particulièrement la cartographie de l'espace réciproque, seront introduites afin de montrer les informations qu'elles peuvent apporter. Une méthode de caractérisation plus locale afin d'observer les défauts présents dans les échantillons est nécessaire pour compléter ces investigations. C'est le rôle de la microscopie électronique en transmission qui prend également une place importante dans cette étude et permet de corroborer les résultats obtenus par l'interprétation des cartes de l'espace réciproque. Enfin, la microscopie de biréfringence a également été utilisée, mais dans une moindre mesure, cette technique sera tout de même rapidement présentée.

L'étude analytique de la transition 3C-6H fera l'objet du **troisième chapitre** de ce manuscrit. Une partie bibliographique sur l'étude des défauts au sein de structures constituées d'empilement compact de couches par diffraction des rayons X sera présentée. Cette théorie sera adaptée à notre étude et nous montrerons que la simulation de la diffusion diffuse émanant des cristaux, contenant des fautes d'empilement permet d'obtenir des informations sur la transition, et en particulier de déterminer les mécanismes impliqués et les cinétiques de transition. Une observation des échantillons en microscopie électronique en transmission nous permettra de caractériser les défauts présents dans les échantillons.

Enfin, le **chapitre quatre** est dédié à l'étude de la transition 3C-6H par une approche numérique de type Monte-Carlo. Cette approche a l'avantage de permettre de tester un large panel de mécanismes, tout en s'affranchissant des limitations imposées par les

modèles analytiques utilisés au cours du chapitre 3. La simulation de la diffusion diffuse émanant de cristaux pour différentes configurations de défauts nous permettra de préciser le type d'arrangement des défauts d'empilement. L'énergie des polytypes en cours de transition sera déterminée au moyen d'un modèle d'interaction ANNNI (Axial next nearest neighbour Ising) et permettra d'expliquer la configuration des défauts en termes d'énergies de fautes.

Étude bibliographique

*C*ela fait maintenant une petite décennie que le carbure de silicium, grâce à ses propriétés surpassant celles du silicium, a pris place sur le marché des semi-conducteurs avec la commercialisation de la première diode Schottky en avril 2001 par la société Infineon [2]. Ce sont essentiellement les polytypes hexagonaux (4H et 6H) qui sont utilisés dans l'électronique. Le polytype cubique possède également des propriétés électroniques très intéressantes comparé à ses homologues hexagonaux et suscite donc un grand intérêt pour des applications en milieux sévères. Néanmoins, les performances électroniques théoriques très attractives du polytype cubique n'ont jamais pu être atteintes à cause de la qualité cristalline trop faible du matériau.

Le but de ce chapitre introductif est de donner des généralités sur le carbure de silicium. Avant tout, l'historique de ce matériau, sa structure ainsi qu'une de ses caractéristiques structurales principales, le polytypisme, seront exposés.

Le SiC présente des propriétés remarquables lui permettant d'être utilisé dans des applications à hautes puissances, hautes fréquences, hautes températures ainsi que dans des milieux sévères (irradiations, ...) [3]. Ces propriétés seront donc énumérées et comparées avec le semi-conducteur largement utilisé actuellement, le silicium, mais dont les limites sont rapidement atteintes. Ainsi, le remplacement du Si par du SiC est une perspective fort encourageante pour obtenir de meilleures performances.

Au cours de cette thèse, les cristaux étudiés sont des monocristaux de SiC cubiques. Par soucis de clarté et de concision, la partie sur les principales techniques de croissance de SiC sera donc limitée au cas du 3C-SiC.

L'obstacle principal à l'utilisation du SiC, est que, malgré ses excellentes propriétés, la filière de production de cristaux de qualité électronique est bien moins mature que celle du silicium. En effet, lors de la croissance du 3C-SiC, il y a génération de nombreux défauts qui seront également décrits au cours de ce chapitre. Ces défauts affectent grandement

les propriétés électroniques du matériau et le rendent inutilisable dans l'électronique de puissance.

La présence de ces défauts dans le cristal de 3C-SiC initie une transition polytypique vers le polytype 6H aux températures de croissance. Le dernier volet de ce chapitre sera donc consacré aux différentes études menées jusque-là sur les transitions de phases dans le SiC.

1 Historique

Dès 1824, le chimiste Berzelius [4] affirme qu'une liaison chimique entre les atomes de Si et de C est possible. La première croissance de cristaux de SiC date de 1891 et est réalisée fortuitement par Acheson [5] lors d'une tentative de synthèse de diamant. La dureté élevée de ce matériau, avoisinant celle du diamant, en fait une excellente alternative pour des applications industrielles dès la fin du XIX^e siècle en tant qu'abrasif et outils de découpe. Le premier procédé industriel de synthèse est breveté par Acheson en 1892 [5]. Il est basé sur la réaction du sable et du coke à très hautes températures (jusqu'à 2500°C).

Cette réaction nécessite un milieu pauvre en oxygène. En effet, en présence d'oxygène, les atomes de silicium et de carbone formeront préférentiellement SiO₂ et CO₂. Comme la croûte terrestre et le manteau sont constitués en grande partie d'oxydes, l'occurrence du SiC à l'état naturel est considérée comme très peu probable. Néanmoins, en 1905 le chimiste français Henri Moissan [6] découvre du SiC dans la météorite de cañon Diablo, tombée en Arizona il y a environ 50 000 ans. Depuis cette découverte, l'appellation "moissanite" est donnée à la forme naturelle du SiC et on réserve alors le nom de "carborundum" à la forme synthétique. Provenant d'une météorite, cette découverte ne remettait pas en question les certitudes établies jusqu'alors considérant la formation du SiC impossible sur Terre. En 1990, Irene Leung présente dans *Nature* des inclusions de moissanite de 180 μm dans du diamant (voir figure 1.1) [7].

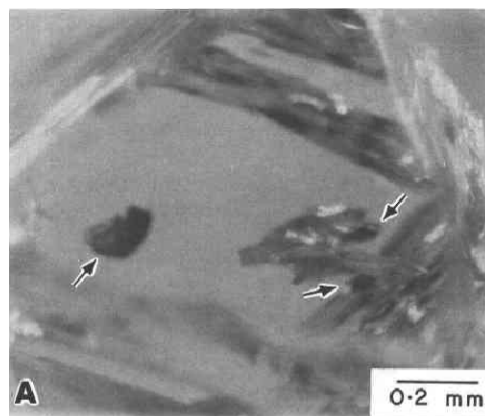


Figure 1.1: Inclusions de SiC (indiquées par les flèches) dans du diamant. D'après [7].

Contre toutes attentes, au cours du XX^e siècle, la découverte de SiC à l'état naturel est mentionnée par de plus en plus de scientifiques [8–10]. Il reste cependant très rare et la forme la plus couramment utilisée est le SiC de synthèse. Pendant plus d'un siècle, les utilisations industrielles du carbure de silicium se sont limitées à ses propriétés mécaniques exceptionnelles (dureté) pour la réalisation de poudres abrasives et à sa résistance à la température et aux agents chimiques corrosifs pour la réalisation de céramiques.

Au début du XX^e siècle, son électroluminescence est mise en évidence par H. J. Round [11] (figure 1.2).



A Note on Carborundum.

To the Editors of *Electrical World*:

SIRs:—During an investigation of the unsymmetrical passage of current through a contact of carborundum and other substances a curious phenomenon was noted. On applying a potential of 10 volts between two points on a crystal of carborundum, the crystal gave out a yellowish light. Only one or two specimens could be found which gave a bright glow on such a low voltage, but with 110 volts a large number could be found to glow. In some crystals only edges gave the light and others gave instead of a yellow light green, orange or blue. In all cases tested the glow appears to come from the negative pole, a bright blue-green spark appearing at the positive pole. In a single crystal, if contact is made near the center with the negative pole, and the positive pole is put in contact at any other place, only one section of the crystal will glow and that the same section wherever the positive pole is placed.

There seems to be some connection between the above effect and the e.m.f. produced by a junction of carborundum and another conductor when heated by a direct or alternating current; but the connection may be only secondary as an obvious explanation of the e.m.f. effect is the thermoelectric one. The writer would be glad of references to any published account of an investigation of this or any allied phenomena.

NEW YORK, N. Y.

H. J. ROUND.

Figure 1.2: *Découverte des propriétés électroluminescentes du carborundum par H. J. Round en 1907 [11].*

Quarante ans plus tard, en 1947, Shockley, un des pionniers de la physique des semi-conducteurs est à l'origine de la co-invention (avec John Bardeen et Walter Brattain) du transistor à jonction bipolaire en germanium [12, 13]. Cette découverte a été récompensée par l'obtention du Prix Nobel de physique en 1956. Lors de la première Conférence Internationale du Carbure de Silicium, en avril 1959, Shockley reconnaît les potentiels de SiC pour les applications hautes températures :

"Today, in the electronics field there are probably two areas of special interest. One of these is miniaturization, the process of making devices small, complicated and fast; the other has to do with problems of new environment, such as higher temperatures and radiation resistance..."

Now, the big question is this : How is the problem of high temperature going to be solved ?

What are the horses to put one's money on ?... One approach is the logical sequence we see here : Ge, Si, SiC, C in that sequence...

The SiC situation suffers from the very same thing that make it so

good. The bond is very strong and so all processes go on at very high temperature... Another aspect of the silicon carbide situation is similar to past situations in the semiconductor field. The lesson is that one should not give up too soon and one would not always look for gold at the ends of new rainbows...

The situation may be similar with silicon carbide. The material problem will have to be extensively worked on. Perhaps one day... large single crystals of silicon carbide will be grown easily... These are difficult questions" [14].

La première technique de croissance de SiC d'Acheson [5], n'est pas adaptée puisqu'elle ne permet ni le contrôle du polytype, ni le contrôle de la pureté. Les cristaux sont donc inutilisables pour les applications électroniques. Les recherches sur la synthèse de cristaux de SiC de bonne qualité ont été initiées par Lely en 1955 [15]. Durant de longues années, différents auteurs ont mené leurs investigations [16–53] dans l'objectif d'améliorer la qualité des cristaux obtenus.

Le nombre d'années écoulées entre la première synthèse de Lely en 1955 [15] et la première commercialisation d'un wafer monocristallin de 6H-SiC par la société Cree en 1991 est révélateur de toutes les difficultés qui ont été rencontrées pour mettre au point des cristaux de bonne qualité.

2 Structure et polytypisme de SiC

2.1 Unité structurale élémentaire de SiC

L'unité structurale de base du carbure de silicium est un tétraèdre (SiC_4 ou CSi_4) dans lequel chaque atome de Si est relié à quatre atomes de C (et réciproquement) par une liaison dans laquelle les orbitales sont hybridées sp^3 (voir figure 1.3). Cette liaison est majoritairement covalente (ionique à 12%). Une des quatre liaisons Si-C coïncide avec l'axe c_h du cristal¹.

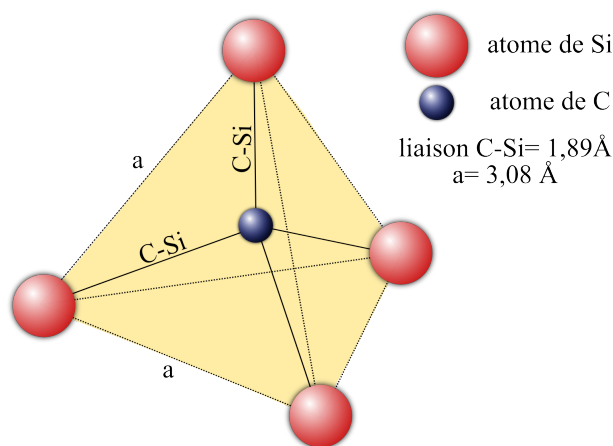


Figure 1.3: Unité structurale élémentaire de SiC [54].

1. L'indice "h" désigne la maille hexagonale. Lorsqu'une maille cubique est utilisée, nous utiliserons l'indice "c".

2.2 Polytypisme de SiC

Dans le cas de nombreux composés (SiC, ZnS, CdI₂, PbI₂, AgI, GaSe), le passage d'une structure cristalline à une autre s'effectue uniquement en modifiant le mode d'empilement de couches identiques le long d'une seule direction. Ce polymorphisme unidimensionnel est appelé polytypisme.

Le SiC est le composé dont les variétés polytypiques (quelques dizaines) sont les plus nombreuses. La différence entre deux polytypes réside dans la façon dont sont empilés les plans compacts de SiC [1, 55]. Afin d'illustrer ces propos, la figure 1.4 représente la succession des plans compacts de SiC à l'aide d'empilement de sphères. Chaque couche de sphères représente une bicouche de SiC (schématisée en 1.4(a)). Un plan de sphères est un plan hexagonal compact comme indiqué sur la figure 1.4(b). Sur un premier plan compact dont les sphères occupent les sites A, il y a deux possibilités de mettre une couche supplémentaire qui peut occuper les sites B ou C. Les structures sont générées par empilements successifs, couche par couche, d'où l'origine de la diversité des séquences qui donne lieu à différents polytypes.

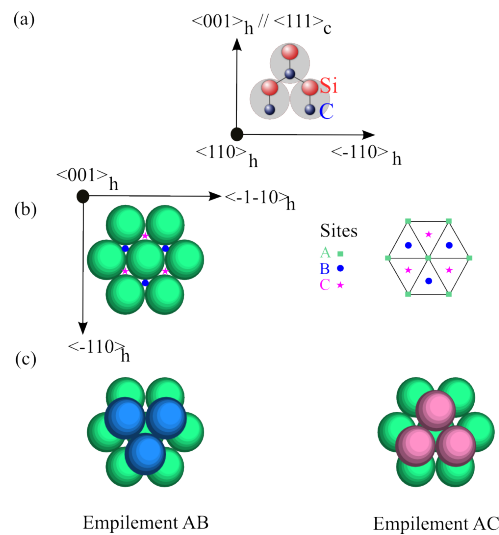


Figure 1.4: *Origine du polytypisme : triple possibilité (A, B, C) d'empilement de plans compacts.*

2.2.1 Dénomination des polytypes de SiC

La grande variété de polytypes a nécessité d'introduire des nomenclatures spécifiques. Nous allons présenter les plus courantes dans les paragraphes ci-dessous.

2.2.1.1 Notation ABC

Avec les bicouches La description des polytypes avec la notation ABC consiste à donner la succession des couches A, B et C dans l'ordre dans lequel elles apparaissent lors de l'empilement compact au sein de la structure. Notons que dans le cas de SiC, les couches

désignées par A, B et C sont des bicouches de SiC comme indiqué sur la figure 1.5. Pour le placement de la première couche, les trois positions A, B et C sont possibles. Par contre, une fois que la première couche est placée et occupée par exemple les sites A, il n'y a plus que deux possibilités pour les couches situées immédiatement au-dessus ou en-dessous (B ou C). En effet, deux couches successives ne peuvent pas occuper les mêmes sites (A, B ou C) afin de préserver la compacité de la structure. Les deux séquences d'empilement périodiques les plus simples sont la structure zinc-blende de séquence ...ABCABC... et la structure wurtzite, ...ABAB... . Ces deux polytypes de base sont représentés sur la figure 1.5.

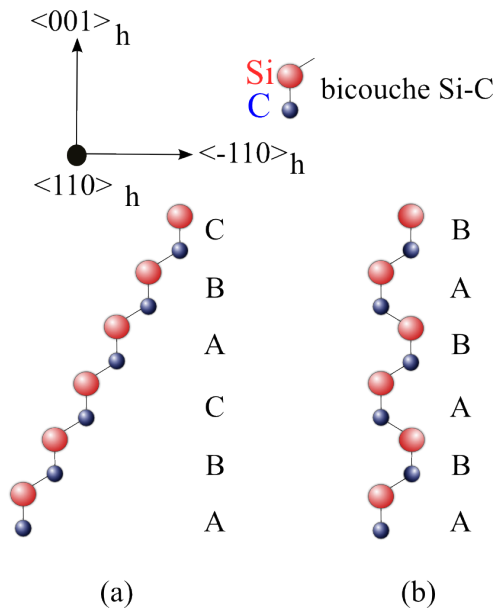


Figure 1.5: Polytypes de base de SiC : (a) structure zinc-blende (b) structure hexagonale compacte.

Le premier cristallise dans une structure de type zinc-blende et l'empilement successif des couches le long de la direction $[001]_h$ (ou $[111]_c$) est représenté sur la figure 1.5(a). C'est l'unique forme de SiC cristallisant dans un système cubique, elle est aussi dénommée forme β de SiC. Par opposition, tous les polytypes cristallisant dans des systèmes hexagonaux ou rhomboédrique sont classifiés en tant que forme α du SiC.

Le deuxième polytype de base est représenté sur la figure 1.5(b). Ce polytype cristallise dans un système de type wurtzite. Ces deux polytypes de base peuvent également être entremêlés et donner naissance à un nombre de séquences infini. Par exemple un polytype SiC avec une périodicité de 6 couches : ...ABCACBABCACB... .

Avec les tétraèdres Une variante de la notation ABC a été proposée par Smith, Jepps et Page [56]. Ils proposent comme unité de base des tétraèdres de SiC, au lieu des bicouches de SiC. La figure 1.6 montre l'empilement de tétraèdres élémentaires dans la structure de SiC. Cette figure met en évidence que lorsque nous considérons non plus une succession de bicouches de SiC, mais une succession de tétraèdres de SiC, la précision du site (A, B ou C) sur lequel est situé le tétraèdre n'est plus suffisante. En effet, étant donné

la nature asymétrique du tétraèdre, le passage d'un site au suivant peut se faire par simple translation comme mentionné sur la figure 1.6(a) ou par translation et rotation de 180° du tétraèdre par rapport à la direction de l'empilement ($[001]_h$) comme sur la figure 1.6(b). Afin de distinguer ces deux cas, Jepps et Page ont choisi d'assigner les lettres ...ABC... dans le cas où le passage d'un site au suivant s'effectue par translation simple, et de rajouter un prime à ces lettres quand le passage d'une couche à la suivante implique aussi une rotation du tétraèdre.

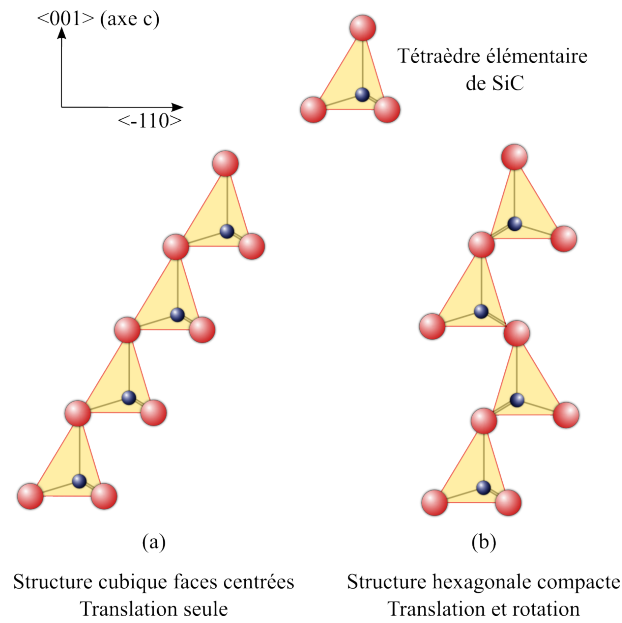


Figure 1.6: Structures (a) cubique faces centrées (b) hexagonale compacte, en utilisant des tétraèdres CSi_4 .

La figure 1.7 montre l'équivalence de notation ABC selon que soient considérés les bicouches ou les tétraèdres de SiC, pour le cas du polytype 6H.

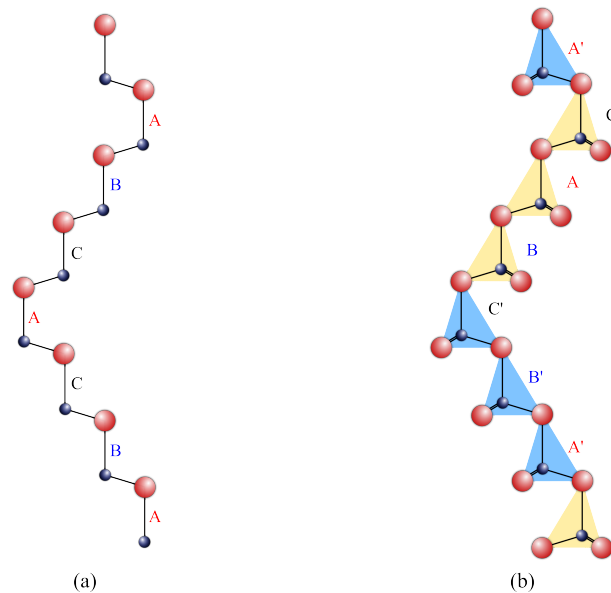


Figure 1.7: *Notation ABC des polytypes en considérant (a) les bicouches et (b) les tétraèdres.*

Étant donné que chaque position atomique du cristal peut être indexée d'une lettre A, B ou C, la séquence ABC permet de donner une représentation assez complète de la structure du polytype. Cette notation présente cependant un manque d'information au niveau de la symétrie cristalline (cubique, hexagonale, rhomboédrique) du polytype. De plus, elle devient rapidement très conséquente pour les polytypes de grande période et il devient nécessaire de trouver une écriture plus compacte pour décrire les structures des différents polytypes. Elle reste tout de même très importante car les autres notations qui vont être développées ci-dessous découlent de la notation ABC.

2.2.1.2 Notation de Ramsdell La notation introduite par Ramsdell en 1947 [57] fait apparaître la symétrie cristalline dans la désignation des polytypes. Chaque polytype est désigné par la juxtaposition d'un nombre puis d'une lettre. Le nombre correspond à la période des couches répétées le long de la direction d'empilement et la lettre se réfère au réseau de Bravais de la structure (H pour hexagonal, C pour cubique et R pour rhomboédrique).

Ainsi, le polytype dont la séquence d'empilement est ...ABCACB... a une période de 6 couches et cristallise dans un réseau hexagonal, sa notation de Ramsdell sera donc 6H.

La notation de Ramsdell est compacte et permet d'avoir rapidement la périodicité et le réseau cristallin dans lequel le polytype cristallise. Néanmoins, elle ne permet pas d'avoir les positions relatives des couches, comme le permet la notation ABC. Nous avons donc une notation plus courte, mais nous perdons une information importante.

2.2.1.3 Notation de Haag et de Zhdanov Haag [58] propose une notation permettant d'avoir les positions relatives des couches entre elles. Il décrit les séquences par une succession de signes "+" et "-". Lorsque le passage d'une couche à la suivante, correspond à l'un des mouvements suivants : A-B, B-C, C-A, il attribue un signe positif à la couche car le vecteur de translation correspondant a pour coordonnées $[1/3, 2/3, 0]$. Dans le cas d'une permutation des sites de type A-C, C-B, B-A d'une couche à la suivante, le vecteur de translation correspondant est $[2/3, 1/3, 0]$ ou encore $-[1/3, 2/3, 0]$, la couche aura donc un signe "-" (voir figure 1.8).

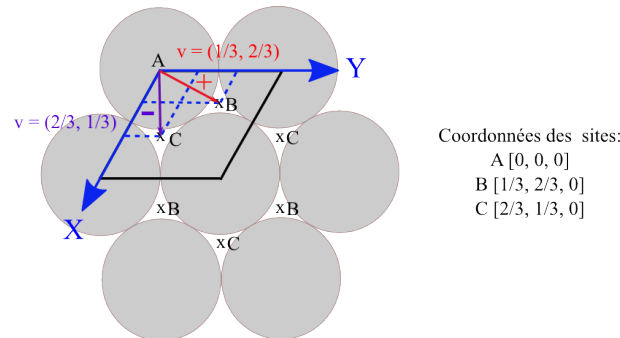


Figure 1.8: *Notation de Haag : Signe du vecteur de translation lors du passage d'un site à un autre.*

La notation de Zhdanov [59–61] condense la notation de Haag. Elle consiste à accoler les différents signes "+" et "-" pour toute la séquence du polytype et à les regrouper à l'aide de chiffres qui précisent le nombre de couches pendant lesquelles le signe est constant. Ainsi, par exemple, le polytype 6H de séquence ...ABCACB... aura pour notation de Haag : + + + - - - et sera réduite en (33) par Zhdanov voire (3).

2.2.1.4 Notation de Jagodzinski Pauling, Jagodzinski et Wyckoff à la fin des années 40 [62–66] ont introduit une dénomination des polytypes tenant compte de l'environnement local des couches.

L'environnement local d'une couche est déterminé en tenant compte des couches voisines immédiates. Ainsi, une couche B dans une séquence ...ABC... a un environnement cubique (noté k), alors que la même couche B dans une séquence ...ABAB... a un environnement hexagonal (noté h). Ces symboles dérivent des polytypes de base hexagonaux de séquence ABABAB et cubique de séquence ABCABC. Dans un environnement cubique, la configuration de l'enchaînement est de type chaise, alors qu'elle est de type bateau dans l'environnement hexagonal [67]. Ceci est illustrée sur la figure 1.9.

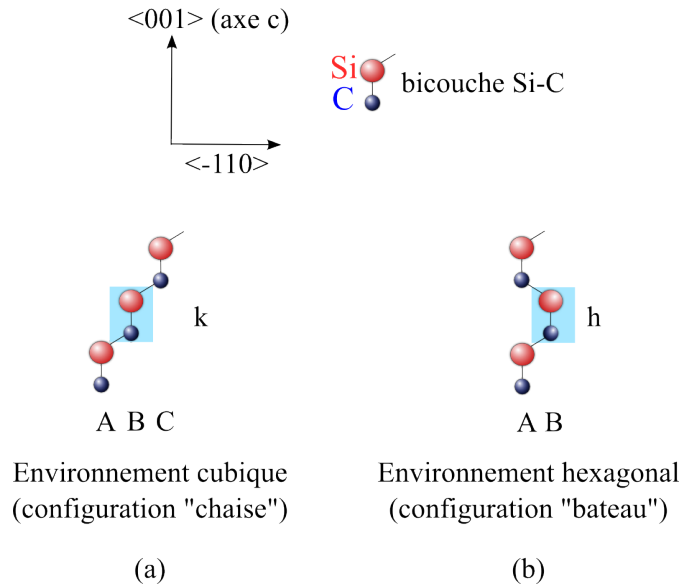


Figure 1.9: *Environnement cubique ou hexagonal de la couche B selon la position des premiers voisins.*

Cette notation permet d'obtenir rapidement le taux d'hexagonalité des polytypes. En effet, le polytype 3C aura pour notation une succession de "k" car toutes les couches ont un environnement cubique. Ce polytype est alors cubique à 100 % et a donc une hexagonalité nulle. À l'inverse le polytype 2H dont toutes les couches ont un environnement hexagonal ("h") a une hexagonalité de 100 %. L'hexagonalité est obtenue en faisant le rapport suivant : $\frac{N_h}{(N_h + N_k)}$ où N_h et N_k sont respectivement le nombre de "h" et de "k" dans la séquence du polytype.

2.2.1.5 Résumé des notations Un résumé des notations des polytypes est donné dans le tableau 1.1 et la figure 1.10 ci-après. Pour les polytypes principaux du SiC, soient le 3C, le 2H, le 4H, le 6H et le 15R, les successions des tétraèdres et des bicouches ainsi que les symboles correspondant sont donnés.

Notation de Ramsdell	Notation ABC	Notation de Jagodzinski	Notation de Haag	Notation de Zhdanov	Hexagonalité en %
3C	ABC	k	+	∞	0
6H	ABCACB	(hkk) ₂	+++---	33	33
15R	ABCBACAB- -ACBCACB	(hk khk) ₃	(+++---) ₃	(23) ₃	40
4H	ABCB	(hk) ₂	++--	22	50
2H	AB	h	+ -	11	100

Tableau 1.1: *Différentes nomenclatures des polytypes principaux de SiC.*

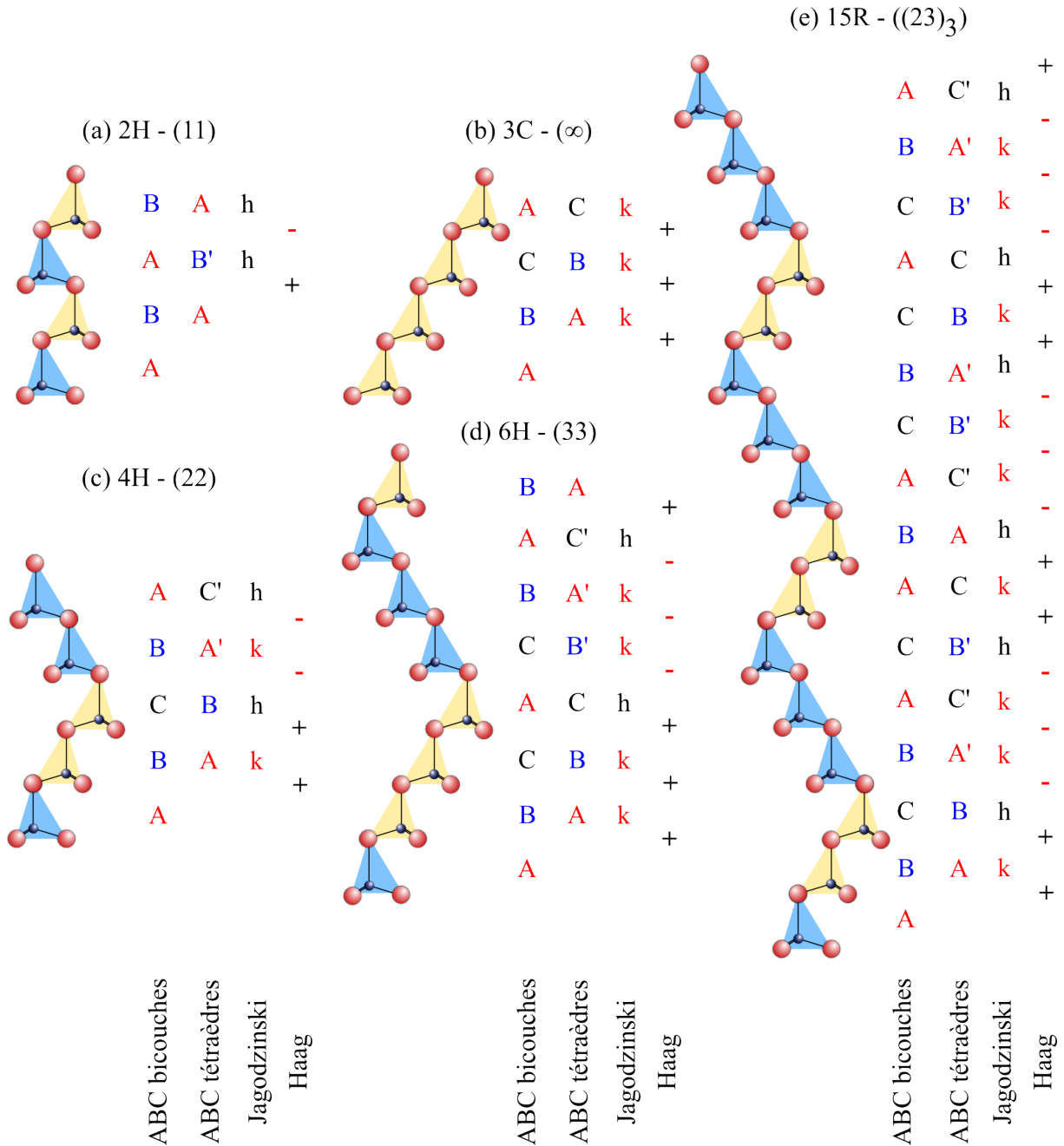


Figure 1.10: *Résumé des différentes notations des polytypes principaux : (a) 2H, (b) 3C, (c) 4H, (d) 6H, (e) 15R.*

Toutes ces notations ont été fournies par soucis d'exhaustivité. Elles ne seront néanmoins pas toutes utilisées dans ce manuscrit. Lors de la description des polytypes, les notations de Ramsdell et ABC seront utilisées. Des notations plus condensées, telles que celles de Zhdanov et de Haag seront rencontrées dans les calculs développés dans la partie concernant les résultats obtenus par diffusion diffuse des rayons X.

2.2.2 Théories et origines du polytypisme

L'histoire du polytypisme a commencée en 1912 quand Baumhauer découvrit, par des études optiques, deux nouvelles structures de SiC en plus de la structure communément connue de 6H-SiC [68, 69]. Trois ans plus tard, l'existence de ces polytypes est confirmée par diffraction des rayons X. Le polytypisme dès sa découverte a suscité un vif intérêt et les investigations à propos de son origine sont nombreuses. Bien qu'il existe un grand nombre de polytypes identifiés pour le SiC, très peu de formes sont considérées stables thermodynamiquement. En effet, les quatre polytypes de courte période, les plus fréquemment rencontrés sont le 3C, le 4H, le 15R et le 6H. Au cours de cette partie, nous présenterons les principales théories du polytypisme. Elles peuvent être séparées en deux catégories : les théories cinétiques (de croissance) et les théories thermodynamiques (ou d'équilibre) [1]. Dans un autre paragraphe, nous montrerons que le polytypisme de croissance dépend des paramètres expérimentaux et nous détaillerons en particulier l'influence de la température, de la vitesse de cristallisation, de la présence d'impuretés et de l'écart à la stœchiométrie.

2.2.2.1 Théorie cinétique (de croissance) Les théories cinétiques du polytypisme sont toutes des variantes de la théorie initialement proposée par Frank en 1951 qui suggère une croissance en spirale autour d'une dislocation vis. La présence d'une dislocation vis dans un cristal crée une marche atomique en surface qui favorise la croissance tout en s'affranchissant de la nucléation bidimensionnelle. L'avancée de cette marche autour de la dislocation vis génère une spirale. Au cours de ce processus, la période de la structure obtenue dépend de la valeur du vecteur de Burgers de la dislocation vis. Si le vecteur de glissement est un multiple du paramètre de maille, la structure initiale poursuit sa croissance, sinon, un polytype de paramètre de maille différent, égal à la hauteur de la marche, croît. Ainsi, la création de polytypes avec tous les paramètres de maille peut être envisagée selon la norme du vecteur de Burgers de la dislocation vis source de la croissance [70]. Cette théorie est supportée par de nombreuses observations de spirales de croissance largement illustrées par exemple dans le livre de Verma et Krishna [71, 72]. Les spirales lors de la croissance du polytype 6H-SiC sont illustrées sur la figure 1.11.

L'interaction de plusieurs dislocations vis de vecteurs de Burgers différents à la surface du cristal permet la formation de polytypes plus complexes. À titre d'exemple, la figure 1.12 représente des spirales de croissance obtenues dans le SiC dans le cas de trois dislocations dont le signe du vecteur de Burgers est le même mais dont la norme varie.

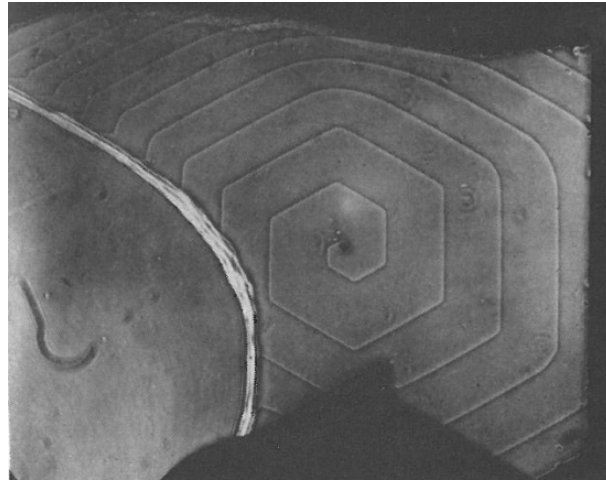


Figure 1.11: *Micrographie d'une spirale de croissance de 6H-SiC. Grossissement : $\times 90$. D'après [71].*

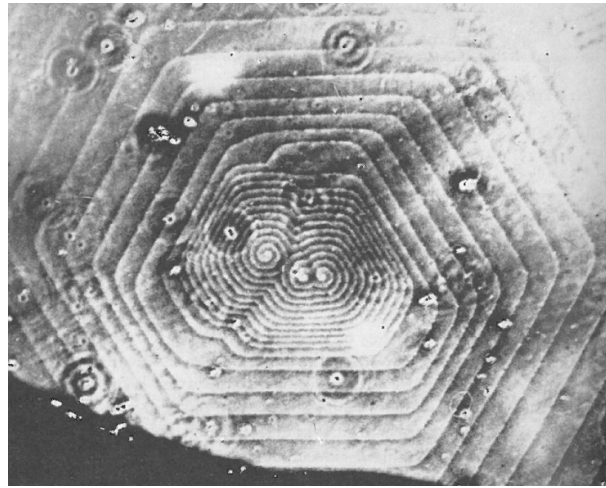


Figure 1.12: *Micrographie des spirales de croissance de trois dislocations de même signe proches les unes des autres, donnant naissance à trois spirales de croissance. Grossissement : $\times 150$. D'après [71].*

Cette théorie suppose que la période du polytype résultant dépend de la norme du vecteur de Burgers de la dislocation vis. Pour des polytypes de longue période, les marches se regroupent et quand elles deviennent trop hautes, les mesures expérimentales ne permettent pas d'identifier les polytypes. De plus, certains cristaux présentant plusieurs polytypes n'impliquent pas la présence d'une dislocation vis au cours de leur croissance (pas d'observation de spirale). Enfin, cette théorie conduit à des structures relativement ordonnées et n'explique pas la présence de fautes d'empilement observées dans les cristaux. L'énergie d'une dislocation étant proportionnelle au carré de son vecteur de Burgers, la génération des polytypes de longues périodes (nécessitant un vecteur de Burgers de grande norme) nécessiterait une énergie très élevée et serait donc peu probable. Pourtant, les polytypes de longues périodes ont été observés. Toutes ces observations amènent à penser que d'autres phénomènes sont également mis en jeu. Afin de proposer une autre théorie au polytypisme, Jagodzinski, soumet une théorie basée sur des considérations thermodynamiques.

2.2.2.1.1 Théorie thermodynamique (de l'équilibre) La théorie cinétique ne permet pas de prédire quel polytype va croître. À l'inverse, les théories basées sur des considérations thermodynamiques présentées ci-après, supposent que les polytypes sont des phases stables thermodynamiquement et que la structure la plus stable dépend des conditions externes (température, pression...).

Théorie de Jagodzinski La théorie thermodynamique de Jagodzinski est basée sur une notion de désordre unidimensionnel au sein des polytypes. Le désordre est dû à la présence de fautes d'empilement dans la structure. Dans les matériaux constitués par un empilement compact d'unités structurales identiques, chaque unité peut être empilée au-dessus d'une autre de deux façons, les deux étant presque équivalentes d'un point de vue énergétique. Ainsi, les liaisons entre les premiers et seconds voisins dans ces polytypes restent très semblables et donc les différents polytypes ont des différences d'énergie libre très faibles. Il s'ensuit que l'insertion de fautes d'empilement dans les structures nécessite très peu d'énergie et est donc facilitée. Jagodzinski distingue deux contributions pour l'entropie : l'entropie de configuration et l'entropie de vibration. La figure 1.13 illustre l'évolution de ces deux entropies en fonction du désordre dans le cristal. Nous pouvons remarquer que lorsque le désordre augmente, l'entropie de configuration augmente alors que l'entropie de vibration diminue. La somme des deux contributions de l'entropie présente ainsi deux maxima. Le premier pour un désordre nul correspond à un minimum d'entropie de configuration et à une entropie de vibration maximale. Le second pour un désordre partiel évalué à 12 % selon Jagodzinski. Le degré de désordre étant simplement estimé par le rapport du nombre de couches en dehors de leur site avec le nombre de couches total du cristal. Ainsi les états ordonnés sont favorisés par l'entropie de vibration mais défavorisés par l'entropie de configuration [1, 71, 73].

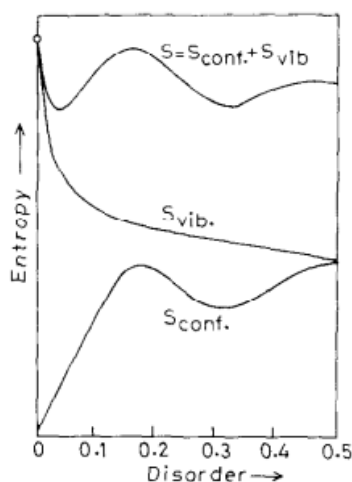


Figure 1.13: Évolution de l'entropie de configuration, de l'entropie de vibration et de l'entropie totale résultante selon le taux de désordre dans le cristal. D'après [72].

Cette théorie permet d'expliquer aussi bien l'existence de polytypes de courtes et de longues périodes. Lorsque la période d'un polytype est courte, l'entropie de vibration reste suffisamment élevée pour permettre une répartition non aléatoire des défauts, la corrélation des fautes d'empilement est donc favorisée. Une augmentation de la période d'un polytype s'accompagne d'une diminution du terme d'entropie de vibration. Comme l'état plus ou moins ordonné d'une structure n'est lié qu'à l'entropie de vibration, cette théorie suppose que plus la période des polytypes est grande et plus la probabilité de fautes augmente et leur répartition devient de plus en plus aléatoire (moins de corrélation).

Selon Jagodzinski, l'explication du polytypisme par le passage d'une dislocation vis n'est pas satisfaisante car elle conduirait à des structures ordonnées sans fautes d'empilement.

Jagodzinski suggère, en s'appuyant sur la théorie de Frank [70], que la création d'une dislocation vis de grand vecteur de Burgers est relativement défavorable en raison de sa grande énergie (l'énergie étant proportionnelle au carré du vecteur de Burgers). Ainsi, cela conduit Jagodzinski à proposer que l'ordre généré par le passage d'une dislocation vis peut être perturbé par la création de dislocations coins dans les plans de base. En effet, la présence de dislocations coins partielles crée une faute d'empilement.

Pour le SiC, il propose que la structure de base soit le polytype 3C-SiC et que par insertion de fautes d'empilement les autres polytypes peuvent être générés. À titre d'exemple, le passage du polytype 3C au polytype 6H du SiC peut s'opérer de la façon suivante : ...ABC ABC ABC ABC ... (3C) qui devient après transposition des couches indiquées en gras ...ABC **ACB** ABC **ACB** ... (6H) [73]. Cependant, il n'exclut pas complètement la présence de dislocations vis dans le cristal. L'énergie nécessaire à la création de telles dislocations peut en effet être inhérente à la présence de contraintes dans la structure, mais seulement à un état avancé de la croissance quand le cristal atteint un volume suffisant. Cela suppose donc que la croissance de dislocations vis ne serait responsable que de la structure de surface du cristal. Cette théorie du polytypisme selon laquelle l'entropie de vibration permet de stabiliser les différents polytypes resta plausible plusieurs années, jusqu'à ce que Weltner [74] montre que pour le SiC et le ZnS la différence des énergies de vibration entre les polytypes est trop faible pour contribuer à leur stabilisation.

Modèle ANNNI Le modèle d'interactions ANNNI (Axial next-nearest-neighbour Ising) est également une approche thermodynamique du polytypisme qui prend en compte l'énergie d'interaction entre les unités élémentaires de la structure. Ce modèle a été initialement développé dans le cadre de l'étude de transition de phases magnétiques par Elliott [75] et a été adapté pour la première fois au polytypisme par Smith *et al.* en 1984 [76].

Géométriquement, les structures des différents polytypes se distinguent par l'agencement de leurs couches le long de la direction $[001]_h$. Tous les polytypes peuvent être décrits selon l'arrangement de bicouches de SiC qui peuvent avoir un environnement

cubique ou hexagonal [77]. Cette variation monodimensionnelle d'empilement suggère que la description des polytypes est possible en utilisant un modèle ANNNI dans lequel un spin est attribué à chaque bicouche selon la nature du vecteur de passage d'une bicouche à l'autre. Les couches dont la succession s'effectue selon la permutation $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow A$ auront un spin positif. Le vecteur de translation permettant de passer d'une couche à la suivante est alors $[1/3, 2/3, 0]$. À l'inverse, celles pour lesquelles les couches se succèdent selon la permutation inverse ($A \rightarrow C, B \rightarrow A, C \rightarrow B$) seront désignées par un spin négatif et le passage d'une couche à la suivante implique le vecteur $-[1/3, 2/3, 0]$. Ainsi, par exemple le polytype 6H de séquence ...ABCACB... sera représenté par la séquence de spins suivante : + + + - - -. Les spins consécutifs de mêmes signes forment des bandes, pour le 6H la séquence comprend deux bandes de trois spins notée $\langle 3 \rangle$. Remarquons, l'analogie de cette structure en bandes avec la notation de Zhdanov présentée dans la partie sur la nomenclature des différents polytypes [78]. L'énergie totale d'un polytype E contenant N couches peut alors être décrite par les interactions entre les bicouches de SiC représentées par un Hamiltonien de la forme :

$$NE = NE_0 - \sum_{i,n} J_n \sigma_i \sigma_{i+n} \quad (1.1)$$

dans lequel, E_0 est l'énergie du cristal sans interaction entre les couches, les J_n sont les énergies d'interaction entre les $n^{\text{ièmes}}$ voisins et les valeurs des σ_i sont les valeurs des pseudo-spins [79].

La structure la plus stable, sera celle pour laquelle l'énergie totale est minimisée, c'est-à-dire celle pour laquelle la somme $\sum_{i,n} J_n \sigma_i \sigma_{i+n}$ est maximale. Cela implique que les signes de J_n et du produit $\sigma_i \sigma_{i+n}$ soient les mêmes.

À l'état fondamental ($T=0K$), le diagramme de phase correspondant à un modèle ANNNI avec une interaction limitée à deux voisins est représenté sur la figure 1.14.

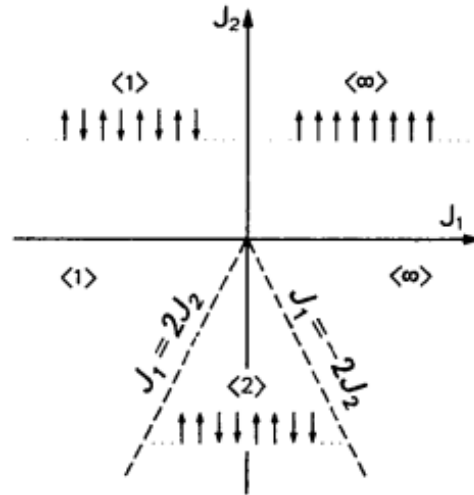


Figure 1.14: *Le modèle ANNNI à l'état fondamental. Les pointillés représentent des zones dans lesquelles plusieurs phases coexistent. D'après [80].*

Pour le polytype 3C ou ∞ , en ne considérant que les interactions du premier (J_1) et du second ordre (J_2) la somme des interactions entre les couches s'exprime de la façon suivante : $NJ_1 + NJ_2$. Cette somme est maximisée pour des valeurs positives de J_1 et de J_2 . C'est pourquoi dans la partie du diagramme dans laquelle J_1 et J_2 sont positifs, le polytype 3C ou ∞ est le plus stable, comme représenté dans le diagramme de phases 1.14. Pour des valeurs de J_2 positive et de J_1 négative, la minimisation de l'énergie est réalisée quand les termes d'interaction entre seconds voisins sont positifs mais négatifs entre les premiers voisins. Cette configuration correspond au polytype 2H, dont l'énergie s'écrit $-NJ_1 + NJ_2$, qui est donc la phase stabilisée. Tous les autres polytypes possibles, impliquant des combinaisons des polytypes de base, sont obtenus pour des valeurs négatives de J_2 .

Pour J_2 négatif, il y a une compétition entre l'ordre favorisé par les interactions entre les premiers et les seconds voisins. Les configurations dans lesquelles les spins des couches σ_i et σ_{i+2} sont différents stabilisent le polytype. Lorsque la valeur des interactions entre les premiers voisins sont largement supérieures à J_2 et positives, la somme $\sigma_i\sigma_{i+1}$ l'emporte sur $\sigma_i\sigma_{i+2}$ et donc l'état le plus stable est celui pour lequel la stabilisation des interactions entre premiers voisins est maximale soit le polytype 3C. Symétriquement, lorsque la valeur absolue de J_1 est largement supérieure à J_2 et que J_1 est négatif, les couches voisines adopteront une configuration opposée et donc la structure la plus stable est $\langle 1 \rangle$. Pour des valeurs absolues de J_1 très faibles, l'ordre est favorisé par les interactions du second ordre et la phase $\langle 2 \rangle$ (4H) est favorisée. L'énergie de ce polytype s'écrit : $-NJ_2$.

À la limite entre les domaines dans lesquels les configurations $\langle 1 \rangle$ et $\langle 2 \rangle$ sont stabilisées, il apparaît une ligne multiphase quand $J_1 = 2J_2$. Sur cette ligne, toutes les

phases ne contenant que des bandes d'une ou de deux couches ont la même énergie. De façon équivalente, une ligne multiphase apparaît entre les domaines d'existence de $\langle \infty \rangle$ et $\langle 2 \rangle$ quand $J_1 = -2J_2$. Cette fois-ci, toutes les phases ne contenant pas de bande d'une seule couche ont la même énergie et sont donc dégénérées. Toutes ces configurations résultent de combinaison de fragments plus ou moins longs de $\langle \infty \rangle$ et $\langle 2 \rangle$ [80–83].

À des températures non nulles, le modèle de diagramme de phases ANNNI reste semblable à celui de l'état fondamental pour la plupart des valeurs de J_1 et J_2 .

Cependant, dans les régions proches des multilignes de dégénérescence pour $J_1 = 2J_2$ et $J_1 = -2J_2$ avec J_2 négatif, nous observons un éclatement de ces lignes et des phases de types $\langle 12^n \rangle$ apparaissent entre les domaines $\langle 1 \rangle$ et $\langle 2 \rangle$ et du type $\langle 2^{n-1}3 \rangle$ entre les domaines $\langle \infty \rangle$ et $\langle 2 \rangle$. Des effets liés à l'entropie du système rompent la dégénérescence entre ces séquences et favorisent une phase à une température donnée. Ainsi, la stabilité d'un polytype est gouvernée par des facteurs entropiques et la structure stabilisée n'est pas nécessairement celle ayant l'énergie libre la plus faible. Ceci est dû à la compétition de la contribution énergétique des interactions qui rend l'énergie libre d'un grand nombre de phases très proche. La figure 1.15 montre la façon dont se répartissent les phases à faibles températures. J_0 est le paramètre d'interaction entre les spins voisins au sein d'une couche et est utilisé pour normaliser l'échelle de température [80, 81].

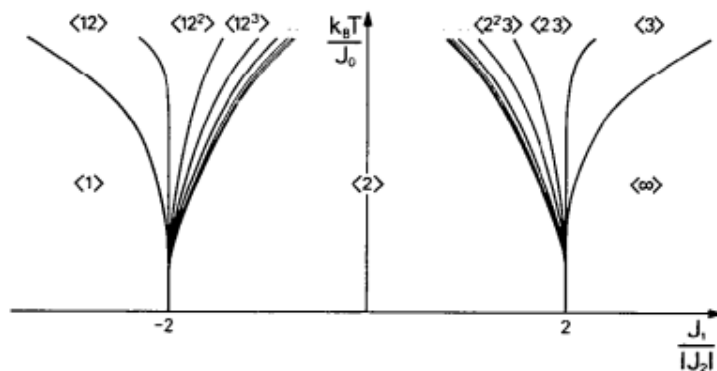


Figure 1.15: Le modèle ANNNI en considérant la température. D'après [80].

Lors de l'étude de la stabilité des polytypes pour SiC, les interactions sont considérées jusqu'aux troisièmes voisins car elles deviennent négligeables à partir de l'ordre 4 [84]. Un exemple du diagramme ANNNI correspondant, montrant les polytypes à l'équilibre selon les valeurs des paramètres d'interaction est présenté sur la figure 1.16.

2.2.2.2 Paramètres influençant la croissance des polytypes Lors des diverses expériences menées pour déterminer les conditions expérimentales de stabilité des différents polytypes, il est observé que le polytype résultant dépend à la fois de la température, d'un écart à la stœchiométrie, de la présence d'impuretés ou encore de la vitesse de cristallisation permettant de stabiliser certains polytypes [1]. L'intervention

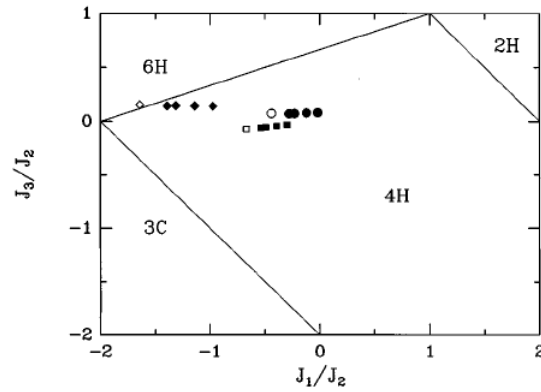


Figure 1.16: Diagramme des phases selon le modèle ANNNI pour SiC. Les régions de stabilité de 4 polytypes sont indiquées. Les losanges, carrés et cercles utilisent des valeurs des paramètres d'interactions obtenus par des calculs *ab initio* par différents auteurs. Les symboles vides ne tiennent pas compte des vibrations de réseau (contribution des phonons) alors que les symboles pleins ont été obtenus à 4 températures différentes : 0, 400, 800 et 1200 K de gauche à droite. D'après [84].

concomitante de ces paramètres lors de la croissance des polytypes rend très difficile la distinction du rôle de chacun sur la formation des polytypes [1, 72]. Néanmoins, une brève description des études majeures fournissant des informations sur l'influence de certains paramètres physiques sur la formation des polytypes de SiC sera faite au cours de ce paragraphe.

Effet de la température Plusieurs études reportent l'influence de la température sur le type de polytype qui va croître préférentiellement lors de la synthèse. Les résultats ne concordent pas systématiquement en raison de l'intervention d'autres paramètres (techniques de croissance, présence d'impureté, écart à la stœchiométrie) qui rendent les conditions de synthèse difficilement comparables d'un auteur à l'autre. Néanmoins, les résultats de Knippenberg [85] et d'Inomata *et al.* [86] peuvent servir de base. La figure 1.17 présente les diagrammes obtenus par ces deux auteurs.

L'observation de ces diagrammes de stabilité des polytypes fait apparaître que le polytype 3C-SiC est stabilisé dans des conditions de sursaturation élevée dans une gamme de températures comprises entre 1000°C et 2750°C. À faible sursaturation et pour des températures supérieures à 1800°C, des structures hexagonales de SiC apparaissent. Le polytype exact obtenu dépend des conditions de saturation et de la température comme indiquée par le diagramme de Knippenberg de la figure 1.17(a). Nous pouvons noter, que parmi ces formes hexagonales, le 6H a le domaine d'apparition le plus large et c'est le polytype dont les conditions de sursaturation sont les plus proches du polytype cubique. Cela explique pourquoi, lors d'une augmentation de la température, le polytype 3C tend à se transformer en 6H et que l'apparition d'autres polytypes hexagonaux est très peu

probable, car leurs conditions de sursaturation sont moins proches des autres formes α . Mise à part le polytype 6H, l'autre forme α qui est stable dans des conditions de sursaturation proches du 3C est le polytype 2H, mais celui-ci n'apparaît qu'à basses températures, entre 1200°C et 1600°C. Notons cependant que le 2H figurant sur le diagramme de Knippenberg n'a jamais été confirmé expérimentalement par ailleurs. Il est alors envisageable que ce soit une forme 3C contenant de nombreux défauts d'empilement et non une structure 2H comme proposé par Knippenberg.

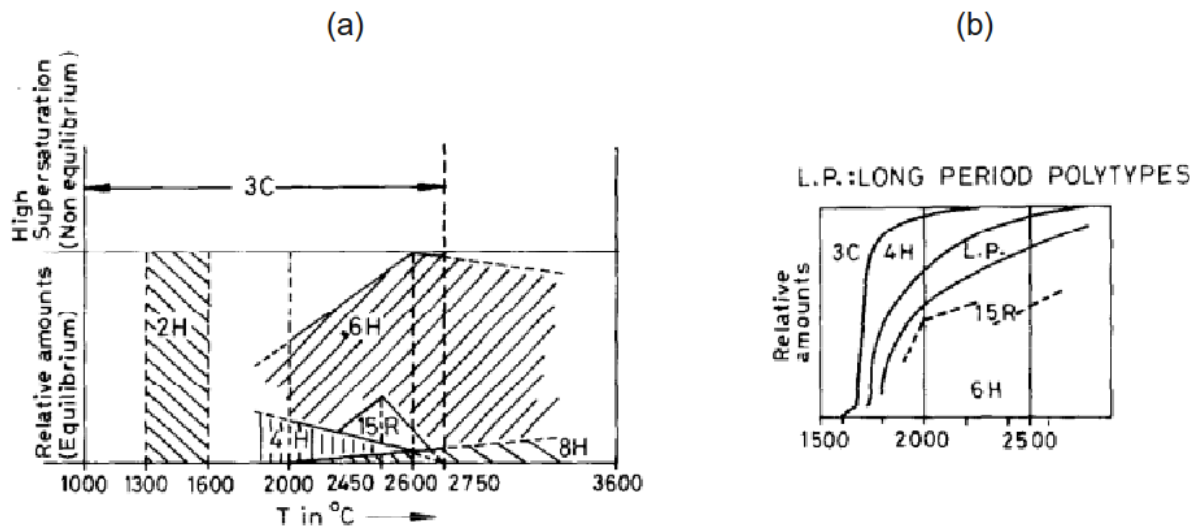


Figure 1.17: *Stabilité des polytypes de SiC selon la température. (a) Selon Knippenberg [85] (b) selon Inomata et al. [86].*

Écart à la stœchiométrie Les premières études concernant l'effet de la non-stœchiométrie sur le polytypisme de SiC ont été menées par Tairov et Tsvetkov [87]. Lors de la croissance de SiC massif par sublimation de poudre, la phase vapeur est principalement constituée des espèces suivantes : Si, Si₂C et SiC₂ lorsque la croissance est effectuée dans une atmosphère gazeuse inerte (Argon). Le polytype qui va croître dépend de la composition de la phase gazeuse ainsi que de la vitesse de croissance à une température donnée. Un excès de Si dans la phase gazeuse favorise le polytype 3C ou l'inclusion de 3C dans des cristaux de 6H [88]. Les pressions partielles des deux espèces riches en Si sont beaucoup plus élevées que celle de SiC₂ [89]. Par conséquent, la phase gazeuse est beaucoup plus riche en Si au début de la croissance et est progressivement modifiée à cause de la volatilité plus grande des espèces de Si au sein du creuset. La modification des pressions partielles au sein de l'atmosphère gazeuse aura un impact sur le polytype de croissance. L'addition d'hydrogène permet de modifier la stœchiométrie et d'enrichir en carbone grâce à la formation d'hydrocarbures gazeux, majoritairement C₂H₂ dans le milieu de croissance. Ainsi, l'ajout de H₂ dans l'atmosphère de croissance permet par réaction avec les éléments carbonés et avec la source de SiC d'augmenter le ratio C/Si dans la phase gazeuse par rapport à la croissance PVT standard en atmosphère inerte. La fraction molaire relative de l'espèce Si₂C riche en Si est fortement diminuée [90]. Expérimentalement, l'efficacité de l'ajout de H₂ pour augmenter le ratio C/Si est confirmée par les résultats de Furusho *et al.* [91]. À une température donnée, l'ajustement du ratio C/Si par une modification de la composition de l'atmosphère gazeuse permet un certain contrôle du polytype. Un enrichissement du mélange gazeux en C, à faible sursaturation favorise la croissance du polytype 4H. À l'inverse, un enrichissement en Si entraîne l'apparition de cristaux de 6H-SiC à faible sursaturation, alors que le polytype 3C-SiC apparaît dans des conditions de sursaturation élevées [72, 92].

Effet de la vitesse de cristallisation Lors de la croissance de SiC, la vitesse de croissance est déterminée par la température, le gradient de température et la distance entre la source et le germe, la pression du gaz vecteur et le type de matériau qui sert de source de SiC. Une augmentation de la température de croissance et du gradient de température ainsi qu'une diminution de la distance entre la source et le germe et de la pression du gaz vecteur conduit à une augmentation de la vitesse de cristallisation [88]. La figure 1.18 montre l'évolution des taux de croissance selon le type d'atmosphère (Ar ou H), la température et la pression. Nous pouvons remarquer que quelles que soient les conditions, les vitesses de croissance sont plus grandes sous une atmosphère hydrogénée que sous atmosphère neutre. La figure 1.18(a) met en évidence le fait que quelle que soit la température, la vitesse de croissance est plus rapide d'environ 20 μm par heure en atmosphère hydrogénée. Le taux de croissance diminue avec un abaissement de la température. L'encart (b) de la même figure montre l'influence de la pression sur la vitesse de cristallisation. La vitesse est toujours plus grande sous une atmosphère hydrogénée et cela est d'autant plus prononcé que la pression augmente. Une augmentation de la pression

conduit à une augmentation de la vitesse de dépôt. La valeur de la vitesse de croissance étant dépendante de nombreux autres paramètres il est difficile d'établir une relation entre taux de croissance et le polytype qui va croître préférentiellement.

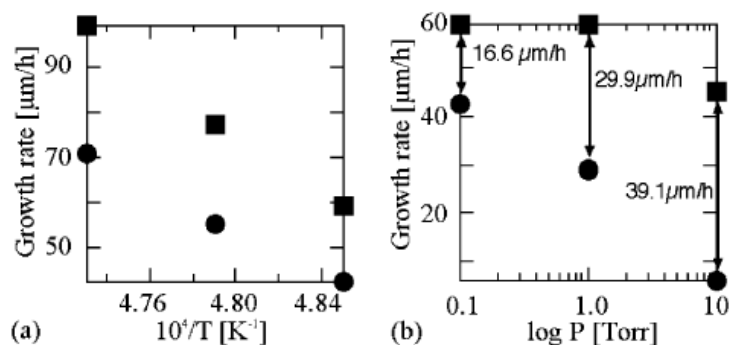


Figure 1.18: *Comparaison des vitesses de croissance en présence d'une atmosphère riche en Argon (ronds) et riche en Hydrogène (carrés). (a) Dépendance à la température (b) Dépendance à la pression. D'après [91].*

Influence des impuretés Dès 1912, Baumhauer a essayé d'identifier le lien entre la couleur des cristaux et le polytype obtenu. Il proposa que des cristaux verts étaient de type 6H alors que des cristaux jaunes étaient du 15R et qu'une couleur allant du bleu foncé au noir serait un mélange des polytypes 3C, 15R et 6H. Thibault [93] n'arrivant pas à la même corrélation couleur/polytype suggéra alors que la différence de couleur était due à la présence d'impuretés dans les cristaux. En 1945, Zhdanov et Minervina [94, 95] suggèrent que la présence d'impuretés génère une compétition de sites puisqu'elles vont occuper des sites de C ou de Si selon leur nature. Elles modifient donc la stœchiométrie de la surface cristalline et favorise l'apparition d'un polytype donné [71, 72]. Plus précisément, une sous-stœchiométrie de C favorise la formation du polytype cubique alors qu'une sous-stœchiométrie de Si est favorable à l'apparition de polytypes hexagonaux. Plusieurs études dont celles menées par Lundqvist et Hayashi confirment que des impuretés telles que N₂, H₂, P, Ba, occupent des sites d'atomes de C et induisent donc une sous-stœchiométrie de C ce qui favorise le polytype 3C [85, 96, 97]; alors qu'Al, Sc, O et B occupent des sites atomiques de Si, générant une sous-stœchiométrie de Si et avantage la croissance de la forme α (polytypes hexagonaux et rhomboédriques) [96, 98]. Selon la nature des impuretés, la stabilisation de polytypes de courtes périodes est possible.

3 Propriétés attractives de SiC

Actuellement, le silicium prédomine sur le marché des composants de l'électronique de puissance. Cependant, les limites théoriques du Si ont été atteintes et ne sont pas suffisantes lorsqu'il s'agit d'utiliser les composants dans des conditions spécifiques

(hautes températures, hautes fréquences, hautes puissances). Ces applications hautes puissances requièrent l'utilisation de semi-conducteurs à grand gap (SiC, GaN, diamant) qui présentent des propriétés électroniques mieux adaptées.

3.1 Propriétés liées à la liaison Si-C

Le SiC, par sa longueur de liaison plus courte (voir tableau 1.2) que le Si a une meilleure dureté, stabilité chimique et conductivité thermique (important pour l'évacuation de la chaleur générée dans les dispositifs fonctionnant à des fréquences et températures élevées). Cela le rend également moins sensible aux radiations.

Composé	Longueur de liaison (nm)	Dureté (échelle de Mohs)	Conductivité thermique (W/(cm.K))
Si	0,235	7	1,3
SiC	0,189	9,2-9,3	5
diamant	0,154	10	20

Tableau 1.2: Comparaison de propriétés physiques de Si, SiC et du diamant [99–102].

3.2 Propriétés électroniques

Le tableau 1.3 compare quelques propriétés électroniques de trois polytypes de SiC avec d'autres semi-conducteurs. Les valeurs du tableau 1.3 montrent que la largeur de la bande interdite est multipliée par deux voire trois (selon le polytype considéré) lorsque l'on passe du Si au SiC. Cela lui permet d'être utilisé à des températures supérieures, d'être plus résistant aux radiations et d'avoir des tenues en tension plus grande.

Propriétés	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si	GaAS	GaN	Diamant
Bande interdite à 300 K (eV) [103]	2,3	3,2	2,9	1,12	1,4	3,39	5,6
Température d'opération maximale théorique (K) [104]	1200	1720	1580	600	760	1930	2800
Vitesse de saturation des électrons (10^7 cm/s) [103]	2,5	2	2	1	2	2	3
Mobilité des électrons à 300 K ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$) [103]	1000	950	415	1450	8500	2000	4000

Tableau 1.3: Comparaison des propriétés électroniques de SiC avec d'autres semi-conducteurs.

La capacité d'un semi-conducteur à fonctionner à hautes fréquences est directement proportionnelle à la mobilité des électrons. La mobilité de SiC reste inférieure aux autres semi-conducteurs, nous pouvons néanmoins remarquer que c'est la forme cubique qui possède la meilleure mobilité et qui est donc le plus à même d'être utilisée aux hautes fréquences. Un autre paramètre important pour les applications hautes fréquences est la vitesse de saturation des électrons sous champ électrique. Cette valeur étant plus élevée dans le cas du SiC que pour le Si, le SiC est plus adapté aux hautes fréquences. Nous venons de montrer, valeurs théoriques des propriétés électroniques à l'appui, que le SiC est un très bon candidat pour être utilisé dans des applications dans des conditions extrêmes. Les bénéfices du remplacement de composés de puissance de Si par du SiC sont principalement une diminution des pertes par conduction et par commutation, une augmentation de l'efficacité ainsi qu'une diminution de la taille et du volume des dispositifs.

3.3 Influence des défauts sur les propriétés électroniques

Les semi-conducteurs à grand gap ont des propriétés adaptées à l'électronique de puissance. Cependant, leur forte liaison chimique représente aussi un inconvénient puisqu'elle rend leur croissance extrêmement difficile.

Parmi les semi-conducteurs à grand gap, le carbure de silicium est le matériau pour lequel la maturité technologique est la plus avancée. Cependant, son entrée sur le marché des semi-conducteurs de puissance se montre encore balbutiante. En effet, la formation de défauts cristallins lors de la croissance dégrade ses propriétés électroniques [105–107]. Ainsi la synthèse de SiC de bonne qualité est un véritable défi à relever afin de permettre une utilisation plus répandue dans les futures applications de puissance.

Parmi les polytypes de SiC, le polytype cubique a des propriétés très attractives et sa symétrie assure une isotropie de ses propriétés électroniques [16]. Ces propriétés ont suscité un vif intérêt de la communauté scientifique qui a développé diverses techniques de croissance afin d'améliorer la qualité cristalline des cristaux et permettre leur utilisation dans des applications hautes puissances. Seules les techniques ayant conduit aux meilleures qualités cristallines, que ce soit pour les polytypes hexagonaux ou cubiques, seront détaillées.

4 Techniques de croissance de SiC

4.1 Difficultés de synthèse de SiC

Le SiC ne peut pas être obtenu en phase liquide (tirage Czochralski, technique de la zone fondue...) car il se sublime mais ne fond pas comme l'atteste sa décomposition péritectique autour de 2800°C sur le diagramme binaire Si-C de la figure 1.19. C'est pourquoi les techniques de croissance en phase gazeuse sont favorisées .

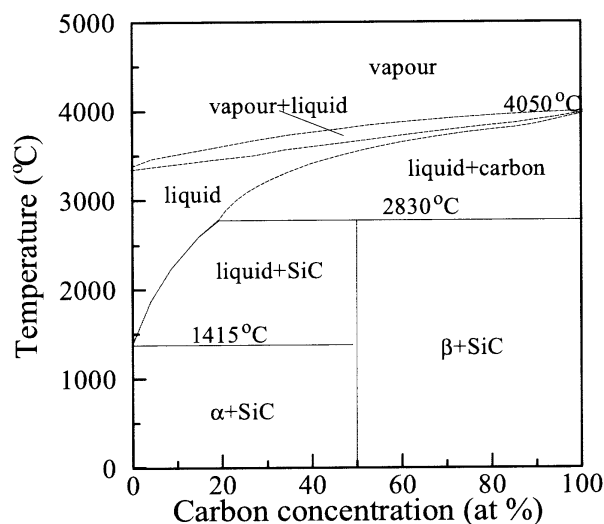


Figure 1.19: *Diagramme binaire Si-C. D'après [108].*

L'autre difficulté à surmonter lors de la synthèse, est l'existence de plusieurs variétés polytypiques, d'enthalpies de formation très proches [109], il est donc difficile de stabiliser un seul polytype.

4.2 La croissance par sublimation des polytypes hexagonaux (4H et 6H)

La technique industrielle retenue pour la synthèse des polytypes 4H et 6H est la PVT (Physical Vapor Transport). Cette technique dérive de la méthode de Lely et a été proposée par Tairov et Tsvetkov en 1978 [17]. Elle consiste à sublimer une poudre de SiC polycristalline à plus de 2200°C qui est placée à la base d'un creuset en graphite semi-fermé et à la faire recristalliser sur un germe de SiC monocristallin, situé en haut du creuset et maintenu à une température légèrement inférieure [110] (voir figure 1.20).

Ce procédé a permis l'émergence des premières sociétés telle que CREE qui fournit des substrats de SiC monocristallin 6H ou 4H de dimensions entre 2 et 4 pouces à partir de 1991. Cependant, les températures élevées impliquées dans cette technique ne conviennent pas à la synthèse du polytype cubique qui devient instable à partir de 2000°C [85,111,112]. Des températures de croissance plus faibles sont possibles par voie chimique.

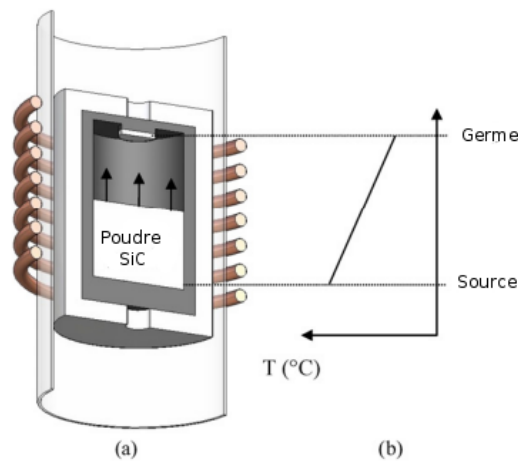


Figure 1.20: (a) Schéma du procédé de croissance par PVT avec (b) la présence d'un gradient thermique entre la source et le germe. D'après [43].

4.3 La croissance du 3C-SiC

La technique par voie chimique la plus développée est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le dépôt peut se faire sur un substrat identique au matériau de croissance (homoépitaxie) ou sur un substrat de nature différente (hétéroépitaxie). Le manque de substrats assez larges de 3C-SiC pour permettre son homoépitaxie contraint à une hétéroépitaxie sur substrat de silicium. La contrainte de réseau due à la différence de paramètres de maille entre la couche et le substrat (20 % environ pour Si) et surtout à la différence de coefficients d'expansion thermique d'environ 8 % est relaxée par la formation de nombreux défauts qui dégradent la qualité cristalline de la couche [113]. Les défauts les plus couramment rencontrés à proximité de l'interface Si/SiC sont les dislocations, les fautes d'empilement, les parois d'antiphase et les micro-macles. Dans le cas de la croissance sur polytypes hexagonaux, il se forme également des parois de double positionnement. La présence de défauts et en particulier de fautes d'empilement dans le cristal initie la transition polytypique 3C-6H dès 1900°C [114].

Les techniques principales utilisées à ce jour pour limiter ces défauts sont la croissance sur un substrat ondulé de Si, développée par Nagasawa et ses collègues en 2002 [31], ainsi que la CF-PVT (Continuous feed-physical vapor transport), développée au LMGP (Laboratoire des matériaux et du génie physique) à Grenoble [115–118], qui combine à la fois les avantages de la HT-CVD (High-temperature-chemical vapor deposition) et de la PVT. Néanmoins, quelle que soit la technique de synthèse de 3C-SiC, la densité de défauts est toujours trop élevée et rend son utilisation pour des applications électroniques difficile.

5 Les défauts de croissance dans 3C-SiC

Les défauts contenus dans les cristaux réels peuvent être ponctuels, linéaires, surfaciques ou volumiques. Ces défauts quel que soit leur type perturbent localement l'arrangement régulier des atomes ce qui modifie grandement les propriétés des semi-conducteurs telles que la stabilité chimique, la conductivité thermique, la tenue en tension, la stabilité dans le temps Les propriétés des semi-conducteurs sont donc fortement dépendantes de la qualité microstructurale des cristaux. Concernant le polytype cubique de SiC, les principaux défauts générés au cours de la croissance sont les macles, les parois d'antiphase, les fautes d'empilement et les dislocations.

5.1 Les macles

Les macles sont des défauts de croissance cristalline du 3C-SiC découlant du double choix d'empilement possible après une couche (une couche A peut être suivie de B ou de C). Suite aux deux premières couches, la nature de la troisième couche est déterminée par les règles d'empilement compact (la troisième couche doit différer des deux précédentes). Les deux séquences ...ABCABC... et ...ACBACB... sont donc équiprobables. Cette inversion de séquence correspond à la formation d'une région maclée.

La propagation d'une dislocation partielle dans le cristal change la séquence d'empilement ...ABCABC... en ...ABC|BCABCA... où la barre verticale représente le plan de glissement. Si plusieurs dislocations partielles additionnelles sont introduites immédiatement après la première, la séquence devient ...ABC | (B|A|C|B|A|C|B|A|C|...B|A|C|)ABC.... La séquence entre parenthèses correspond à une portion de cristal 3C tournée de 180° par rapport à la direction d'empilement appelée région maclée. Nous avons donc la formation de deux plans de macles qui sont les plans C initiant et terminant la zone de 3C-SiC maclée. Ce type de dislocations partielles qui produisent une région maclée sont des dislocations de maclage [119–121]. Une représentation d'une région maclée d'un cristal 3C-SiC est illustrée sur la figure 1.21.

Les parois de double positionnement sont un cas particulier de macle qui apparaissent lors de l'hétéroépitaxie de 3C-SiC sur un substrat de symétrie hexagonale. En effet, elles résultent des deux façons de positionner l'axe ternaire $(111)_c$ du polytype 3C-SiC sur l'axe d'ordre 6 du polytype 6H-SiC. L'empilement peut ainsi se faire selon deux variantes du SiC cubique qui sont équivalentes par rotation de 180° autour de l'axe $[111]_c$, il s'agit des empilements ...ABCABC... ou ...ACBACB.... comme ceci est représenté sur la figure 1.22. Lorsque deux domaines d'orientations différentes se rencontrent, leur jonction est impossible à cause de la discontinuité du réseau engendrée. Une paroi de double positionnement est une paroi incohérente dont l'énergie est relaxée par la formation de dislocations dont le glissement génère des fautes d'empilement dans la structure [122,123].

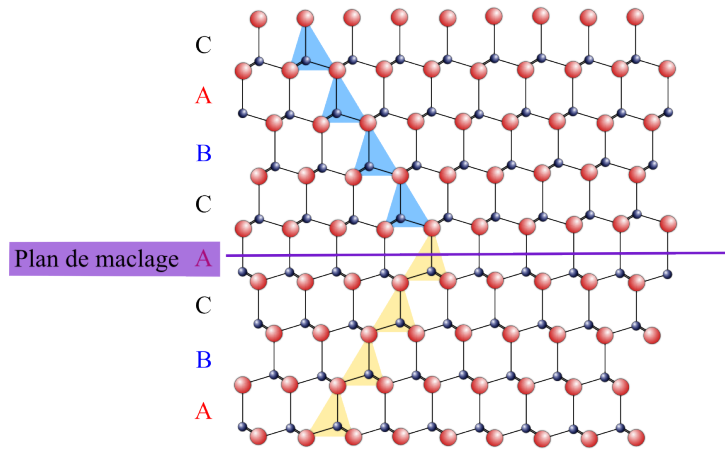


Figure 1.21: Schéma d'un cristal de 3C-SiC contenant une macle.

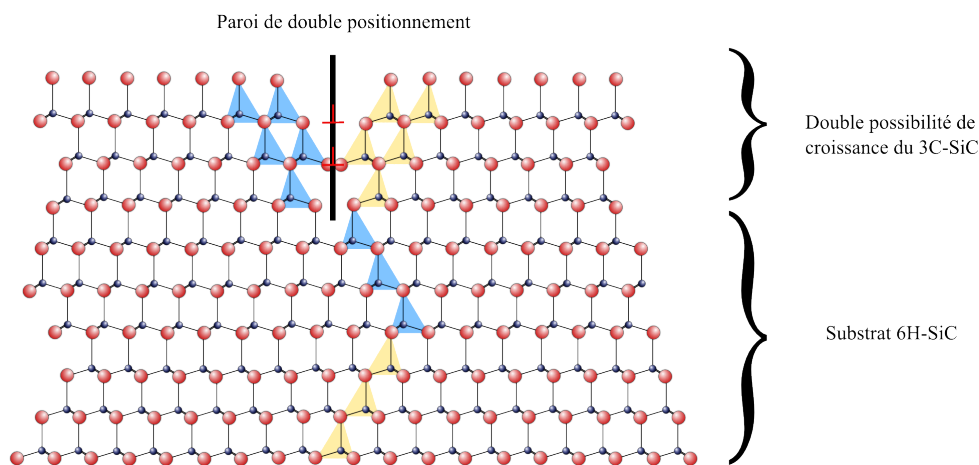


Figure 1.22: Schéma d'une paroi de double positionnement générée à l'interface substrat/couche lors de l'hétéroépitaxie. Localisation des dislocations au niveau de la paroi incohérente entre les deux domaines.

5.2 Les parois d'antiphase

L'origine des parois d'antiphase dans le 3C-SiC est due à la différence de polarité (Si ou C) entre le substrat et la couche. La polarité d'un plan désigne l'atome par lequel la croissance a débuté. Lors de la croissance hétéroépitaxiale de SiC sur Si, les plans $\{111\}_c$ de 3C-SiC, quelle que soit leur polarité (Si ou C) s'alignent spontanément avec les plans $\{111\}_c$ équivalents du Si, ce qui génère deux types de domaines de 3C-SiC : un dans lequel les faces Si sont orientées dans la direction $[111]_c$ et l'autre dans lequel les faces C sont dans la direction $[111]_c$ [46].

Lorsque ces deux domaines de polarité différentes se rencontrent, la continuité du réseau est assurée par la formation de liaisons entre atomes de mêmes natures (Si-Si ou C-C) qui constituent une paroi d'antiphase. De part et d'autre de cette paroi, les domaines sont symétriques l'un de l'autre et ne diffèrent que par l'inversion des sites de C et de Si d'où l'appellation de domaines d'antiphase (voir figure 1.23) [124, 125].

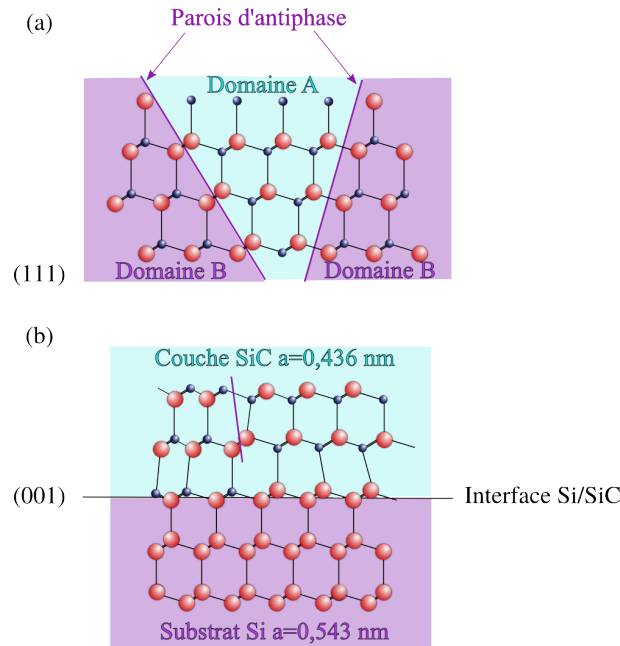


Figure 1.23: Visualisation des parois d'antiphase dans un cristal de 3C-SiC (a) dans la direction $[111]_c$ mettant en évidence deux domaines d'antiphase (A et B) et (b) dans la direction de croissance $[001]_c$.

5.3 Les fautes d'empilement

Un cristal parfait peut être défini par un empilement de couches atomiques arrangées en séquences régulières. Une faute d'empilement est un défaut plan qui désigne une zone du cristal dans laquelle l'empilement de séquences régulières est interrompu. Dans le cas d'un empilement compact d'atomes dans la structure cubique à faces centrées d'enchaînement ...ABCABC..., il y a deux choix équiprobables après une couche A : les atomes de la couche suivante peuvent en effet occuper les sites B ou C. Dans le cas du réseau cubique à faces centrées il est usuel de distinguer deux types de fautes d'empilement : les fautes intrinsèques et les fautes extrinsèques.

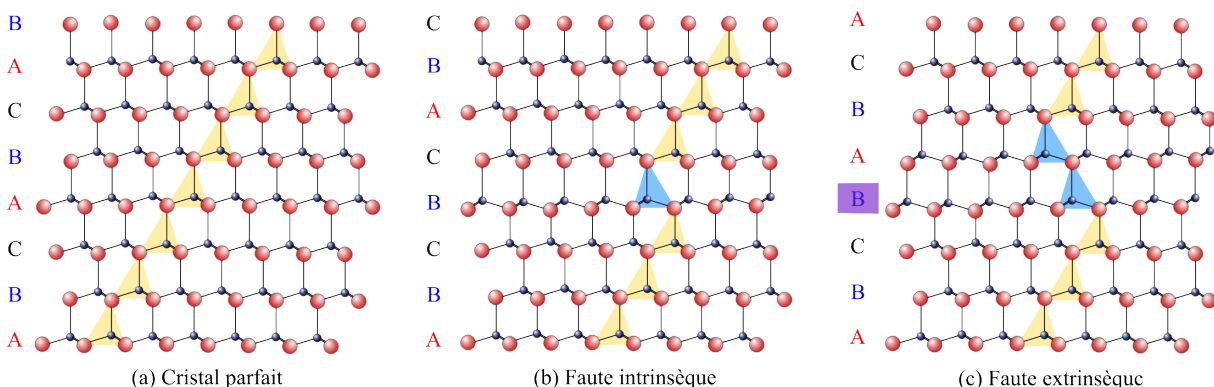


Figure 1.24: Empilement des bicouches d'un cristal parfait (a) et d'un cristal contenant une faute d'empilement (b) intrinsèque ou (c) extrinsèque.

Les fautes intrinsèques (voir figure 1.24(b)) peuvent être vues comme le retrait d'un plan atomique dans la séquence, ainsi la succession ...ABCABC... devient ABC|BCA.

Dans une structure cubique à faces centrées, ce type de défaut peut être produit par un mécanisme de glissement. En effet, si une couche A glisse à une position B et que toutes les couches situées au-dessus sont déplacées de façon analogue (une couche B devient C, une couche C devient A, une couche A devient B...) la séquence obtenue correspond à celle d'une faute d'empilement intrinsèque [126].

À l'inverse, les fautes extrinsèques (voir figure 1.24(c)) peuvent être décrites par l'insertion d'un plan atomique supplémentaire dans la séquence, ainsi la succession ...ABCABC... devient ...ABCBAB... .

Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.24 (c) la faute extrinsèque correspond en fait à deux glissements consécutifs, c'est-à-dire une double faute intrinsèque. D'autres types de fautes peuvent ainsi être créés, telles que des triples fautes correspondant à trois glissements consécutifs.

Lors de la croissance de 3C-SiC sur Si, les fautes d'empilement sont générées sur Si (001) à l'interface entre 3C-SiC et Si afin de réduire la différence de paramètre de maille de 19,7 %. Le silicium et 3C-SiC sont constitués de séquences d'empilement ...ABCABC... de bicouches Si-Si ou Si-C le long de la direction $[111]_c$. Quand une couche de 3C-SiC croît sur un substrat de Si orienté (001), une bicouche supplémentaire de Si-C doit être insérée dans le réseau 3C-SiC parallèlement aux plans $\{111\}_c$ toutes les quatre couches de Si ($5a_{SiC} \simeq 4a_{Si}$) afin de compenser la différence de distances interréticulaires (voir figure 1.25). Ces bicouches additionnelles correspondent aux fautes d'empilement et sont bordées par des dislocations partielles d'interface (dans le sens où elles visent à accommoder le désaccord de réseau) [46].

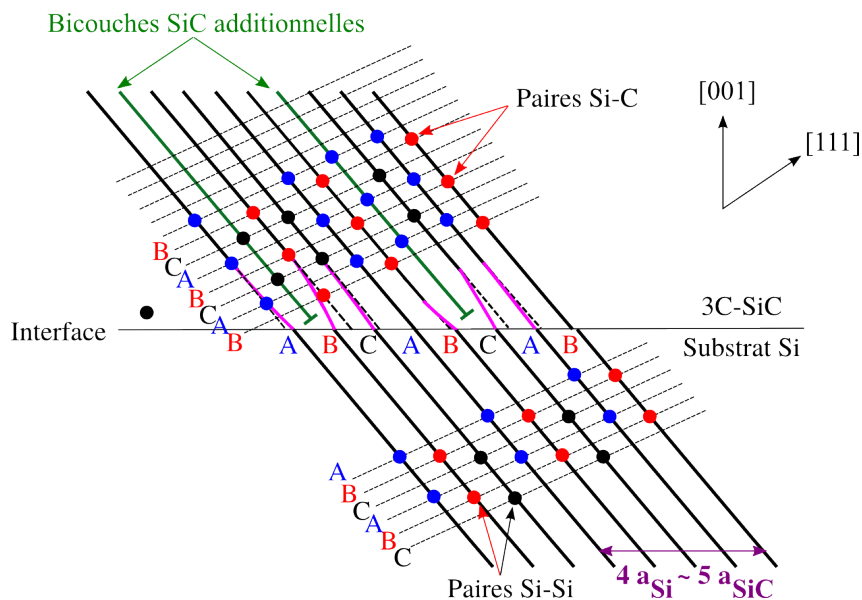


Figure 1.25: Schéma montrant les fautes d'empilement nécessaires pour compenser le désaccord de réseau entre Si et SiC.

Des calculs d'énergie de fautes d'empilement dans le 3C-SiC effectués par Iwata et ses collègues [127] par deux techniques différentes (ANNI et "Supercell Method") révèlent que l'énergie de fautes d'empilement est négative dans ce polytype ce qui est en accord avec les résultats trouvés quelques années plus tôt par Käckell *et al.* [128]. Ainsi, la génération de fautes d'empilement à l'interface couche/substrat est facilitée puisqu'elle résulte en un abaissement de l'énergie du cristal. Leur propagation au sein de la structure se fait dans les plans denses qui sont les plans $\{111\}_c$. L'orientation de ces plans fait donc un angle de 55° ou de 125° par rapport aux plans $\{001\}_c$ [129].

5.4 Les dislocations

Les dislocations font partie des défauts linéaires. La présence d'une dislocation dans un cristal se manifeste par un mauvais alignement des atomes de la structure cristalline par rapport à la structure parfaite du cristal. Il y a deux types de dislocations : les dislocations vis et les dislocations coins. Ces deux types qui sont en fait des dislocations modèles sont rarement présents dans les cristaux réels, mais bien souvent les dislocations sont mixtes c'est-à-dire qu'elles peuvent être décomposées en deux composantes : une coin et une vis.

L'application d'une contrainte de cisaillement sur un cristal induit une déformation plastique par un glissement des atomes les uns au-dessus des autres. Selon le mode de déplacement des atomes la présence d'une dislocation peut résulter en une structure dans laquelle les atomes se répartissent selon une trajectoire hélicoïdale autour de la ligne de dislocation. Nous obtenons alors une dislocation vis dont l'empilement atomique au voisinage d'une telle dislocation est représenté sur la figure 1.26(a).

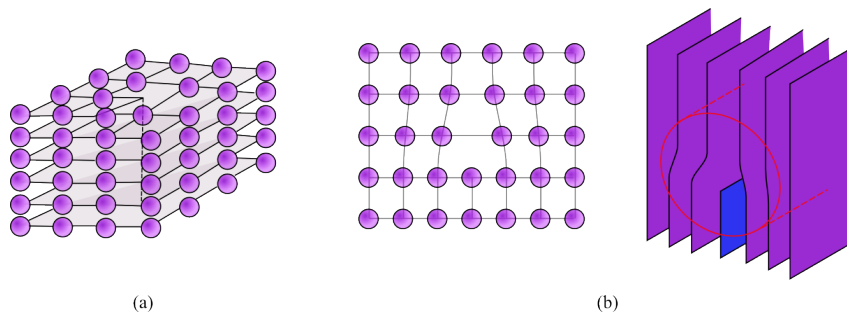


Figure 1.26: Représentation de l'empilement atomique à proximité d'une dislocation (a) vis et (b) coin.

Lorsque le déplacement des atomes pour s'adapter à la déformation plastique s'apparente à l'insertion (ou au retrait) d'un demi-plan atomique dans le cristal comme le montre le schéma 1.26(b) nous sommes alors en présence d'une dislocation coin.

Quelle que soit la nature des dislocations (vis, coin, mixte), leur présence crée des distorsions du réseau cristallin. La direction et la norme de telles distorsions sont exprimées par le vecteur de Burgers \mathbf{b} qui caractérise les dislocations. Ce vecteur de Burgers est le défaut de fermeture entre le réseau cristallin exempt de dislocation et celui contenant la dislocation. Dans le cas d'une dislocation coin, \mathbf{b} est perpendiculaire à la ligne de

dislocation, alors qu'il est parallèle pour les dislocations vis comme indiqué sur la figure 1.27.

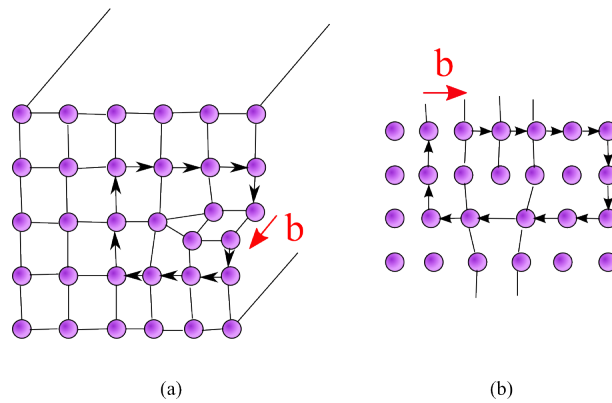


Figure 1.27: Défaut de fermeture et vecteur de Burgers dans le cas d'une dislocation (a) vis et (b) coin.

L'énergie par unité de longueur d'une dislocation est proportionnelle au carré de son vecteur de Burgers. C'est pourquoi les dislocations dont le vecteur de Burgers est faible sont plus fréquentes. Ainsi, les lignes de dislocation se forment entre les atomes les plus proches dans la structure. Dans le cas des réseaux cubiques à faces centrées, la plus courte distance possible entre deux sites équivalents du réseau est $(a/2)\langle 110 \rangle$ où a est le paramètre de maille. Le vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite dans le réseau cubique à faces centrées est donc $(a/2)\langle 110 \rangle$.

La dissociation d'une dislocation parfaite en dislocations partielles de vecteurs de Burgers plus faibles permet d'abaisser l'énergie du système. Concernant le 3C-SiC, cette dissociation donne deux partielles de Shockley de la façon suivante :

$$\frac{1}{2}[-110]_c \rightarrow \frac{1}{6}[-211]_c + \frac{1}{6}[-1\bar{2}1]_c \quad (1.2)$$

La dissociation d'une dislocation parfaite en deux partielles, se fait de la façon indiquée sur la figure 1.28, qui fait apparaître une faute d'empilement dans la structure. Comme l'énergie de faute d'empilement est négative dans le 3C-SiC [128], la dissociation est favorisée.

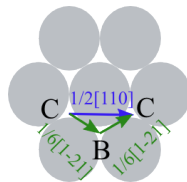


Figure 1.28: Dissociation d'une dislocation parfaite en deux partielles dans un système cubique.

Les dislocations sont mobiles dans les plans denses de la structure. Le déplacement des dislocations peut s'effectuer de deux manières : le glissement et la montée. Le glissement correspond à la situation dans laquelle le segment de dislocation se déplace dans le plan

de glissement. La figure 1.29 montre les différents vecteurs de Burgers possibles dans un réseau cubique à faces centrées. Comme il y a quatre plans de glissement de type $\{111\}_c$ et trois directions par plan de glissement, il y a donc douze systèmes de glissement dans le réseau cubique à faces centrées.

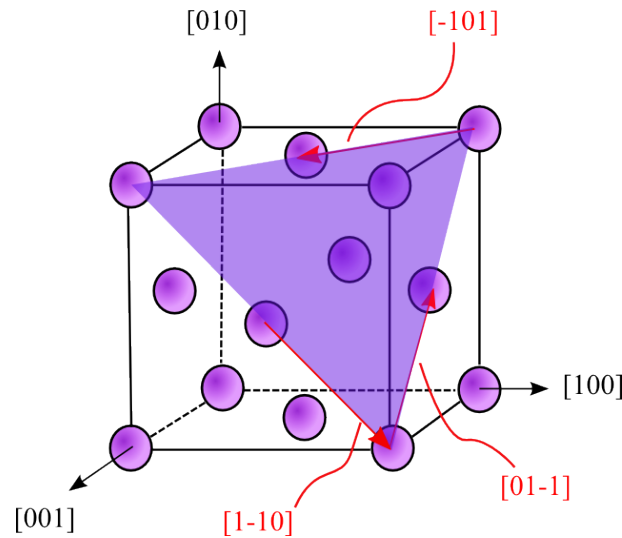


Figure 1.29: Représentation des vecteurs de Burgers possibles dans la structure cubique à faces centrées.

Lors de la montée des dislocations, le mouvement s'effectue normalement au plan de glissement. Ce mouvement concerne essentiellement les dislocations coins. Ce mouvement de montée nécessite une diffusion d'atomes et requiert une grande quantité d'énergie. La montée est donc beaucoup plus rare et ne peut avoir lieu que par activation thermique.

La nucléation et le mouvement de dislocations partielles, ainsi que la dissociation de dislocations parfaites en deux partielles, sont source de fautes d'empilement dans le cristal voire de micromacules quand la dislocation glisse dans plusieurs plans successifs [119, 130, 131]. L'énergie de fautes d'empilement étant négative, ces glissements et dissociations sont facilités ce qui explique également la difficulté de faire croître des cristaux de bonne qualité.

De réels progrès ont été effectués ces dernières années au niveau des procédés de croissance pour limiter la concentration de défauts dans les cristaux. La technique la plus efficace actuellement reste celle proposée par Nagasawa consistant à faire croître le 3C-SiC sur un substrat ondulé de Si et à procéder à une homoépitaxie sur la face du cristal qui était côté substrat afin d'éliminer les fautes d'empilement résiduelles à l'hétéroépitaxie [31].

Concernant les techniques de cristallogénèse, les températures élevées, supérieures à 1900°C , nécessaires à la synthèse de 3C-SiC rendent sa stabilisation difficile, puisque la création facilitée des fautes d'empilement ainsi que leur propagation dans les plans $\{111\}_c$ initient la transition polytypique 3C-6H [85, 111]. L'analyse des comportements des défauts dans les cristaux est cruciale afin d'étudier les mécanismes de transition de phase dans le

SiC.

6 Transitions de phases dans le SiC

Afin de pouvoir éventuellement maîtriser la croissance de SiC et favoriser la stabilisation d'un seul polytype, il est primordial d'avoir des informations sur les mécanismes impliqués lors des transitions de phase. La majorité des observations obtenues sur la transition concerne des polycristaux de SiC.

6.1 Les transitions polytypiques dans le SiC : cas des polycristaux

Des transitions polytypiques au sein de SiC ont été mentionnées dans différentes conditions de pression, de température et selon la nature de l'atmosphère dans laquelle l'échantillon se situe.

À titre d'exemple, que ce soit pour des échantillons sous forme de poudres [132] ou bien de polycristaux [133], un échantillon initialement 6H se transforme en 3C lors d'un recuit sous pression élevée d'azote. Des observations des échantillons en cours de transition par MET montrent que les grains présents sont bien du 3C avec parfois des micro-macles. Certaines zones de composition non déterminée ont été identifiées comme des résidus d'une phase liquide qui intervient aux températures de transition. L'intervention d'un mécanisme en phase liquide qui permet des transports rapides de matière, donc compatible avec les taux de transformation rapides observés, a été suggérée. Sous les mêmes conditions de température et de pression mais sous une atmosphère riche en argon, la transition 6H-3C n'est pas observée. Par contre, un échantillon 3C placé dans les mêmes conditions se transformera en 6H.

Toujours à partir de poudres de 6H, la transition 6H-4H est observée sous recuit en présence de bore ou d'aluminium. Les diffractogrammes de rayons X obtenus révèlent que la transition se fait presque à 100 % dans certains échantillons. Des observations d'échantillons en cours de transition (par MET) attestent la présence de larges grains de phase 4H sans fautes. Les études effectuées ne sont pas assez complètes pour déterminer précisément le mécanisme en présence mais les cinétiques de transformation étant très voisines de celles de la transition 6H-3C, l'intervention d'une phase liquide à la température de transition est également suggérée [134,135]. La transition inverse (4H-6H) a été observée par Jepps lors d'un recuit en présence d'azote [136].

La transition 3C-4H a également été mise en évidence par Jepps et Page [137] et par Bind [98], sur des polycristaux de 3C recuits autour de 1800°C.

Toutes les cinétiques de transition observées sur des polycristaux sont très rapides et ont conduit à proposer un mécanisme rapide de transport par diffusion en surface ou en phase vapeur ou liquide. La présence d'un germe de polytype est nécessaire. La transition est alors fonction de la vitesse de croissance des germes de 3C et de 6H, ainsi que de

l'énergie nécessaire à la création de ces germes [138, 139]. Le polytype vers lequel s'opère la transition est très souvent le polytype 6H, qui est la forme stable à hautes températures. Ainsi, la transition 3C-6H est la transformation la plus fréquente lors de la croissance de monocristaux de 3C-SiC.

6.2 Étude de la transition 3C-6H

La transition 3C \rightarrow 6H a été observée pour la première fois par Baumann [140] par diffraction des rayons X qui remarque qu'en début de cristallisation le polytype en présence est le 3C-SiC. À partir de 2100°C, la phase cubique devient instable et se transforme progressivement en 6H, la transformation est complète à 2300°C. Afin de proposer un mécanisme à cette transformation différentes études ont été réalisées.

La transformation peut-être observée à partir du polytype 3C directement mais également lors de la transition 2H \rightarrow 6H, puisque le polytype 3C intervient en tant que polytype métastable. Plusieurs études [138, 141–143] montrent que le polytype 2H devient instable dès 400°C par l'apparition de nombreuses fautes d'empilement dans la structure. La présence de ces fautes d'empilement permet la transition du 2H-SiC vers le polytype 3C qui est la forme métastable entre 1400 et 1600°C [143]. La poursuite d'un recuit au-dessus de 1600°C destabilise la forme cubique qui adopte progressivement une structure 6H [144]. La vitesse de transformation est directement liée à la densité de défauts (fautes d'empilement ou dislocations) présents dans le cristal. Concernant l'évolution du polytype 3C lors du recuit, Krishna et Marshall [143] ont observé qu'entre 1400 et 1600°C, la structure majoritaire est du 3C désordonné. Si ce 3C désordonné est recuit à environ 1800°C il se transforme en polytype 6H contenant des fautes d'empilement. Un recuit au-dessus de 2200°C conduit à une structure finale de 6H désordonné [1].

Récemment, Hundhausen *et al.* [145] mettent en évidence, par spectroscopie Raman, la présence de domaines de 6H au sein de monocristaux de 3C-SiC dont la croissance a été effectuée sur substrat ondulé de Si. Afin de voir l'évolution structurale du cristal au cours de la transition, des mesures ont été effectuées à plusieurs températures de recuit. Les analyses Raman à différents endroits de l'échantillon sont présentées sur la figure 1.30.

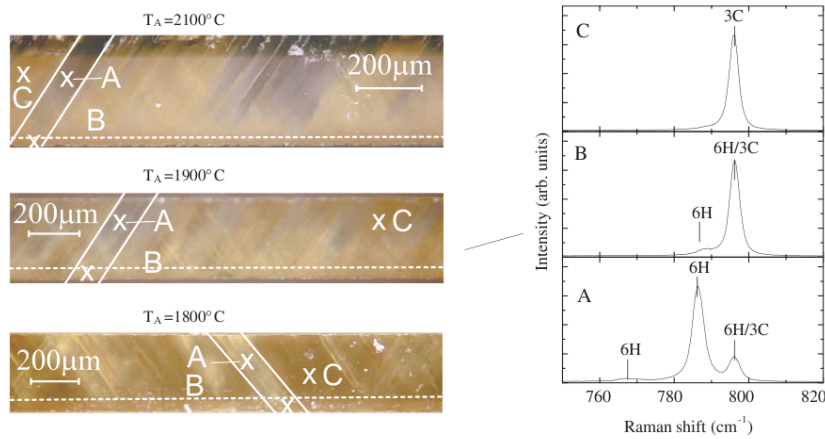


Figure 1.30: À gauche : Images obtenues par microscopie d'une section transverse $(110)_c$ de 3C-SiC dont la croissance a été effectuée par CVD sur substrat ondulé de Si. Les échantillons ont une épaisseur d'environ $200 \mu\text{m}$ et les recuits ont été réalisés entre 1800°C et 2100°C . À droite : Spectres Raman correspondant à l'échantillon recuit à 1900°C . D'après [145].

L'analyse des spectres Raman au cours de la transition fait apparaître plusieurs choses. Tout d'abord, la transition n'affecte pas tout l'échantillon mais apparaît sous forme de bandes de cristal transformé. Ces bandes sont systématiquement orientées de la même façon : l'angle entre la surface et la bande transformée avoisine $54,7^\circ$ ce qui correspond à l'angle entre les plans $(111)_c$ et $(100)_c$ du 3C-SiC.

Certains domaines, pointés en C sur les images restent du 3C-SiC et ce même à des températures de recuit élevées.

Dans les zones transformées, nous remarquons que seuls les polytypes 3C et 6H sont présents, ce qui confirme que le 3C devient progressivement du 6H et qu'il n'y a pas d'autres polytypes qui apparaissent. Au cours de la transition, les domaines transformés n'atteignent pas l'interface 3C-SiC/Si. Il semblerait donc que des phénomènes liés à cette interface prennent place au cours de la transition.

Une image de l'interface 3C-SiC/Si obtenue par Inamoto *et al.* [146] par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR) est représentée sur la figure 1.31. Cette technique permet une visualisation directe de l'empilement atomique à l'interface et permet d'identifier la présence de fautes d'empilement dans les plans $\{111\}_c$ de la structure.

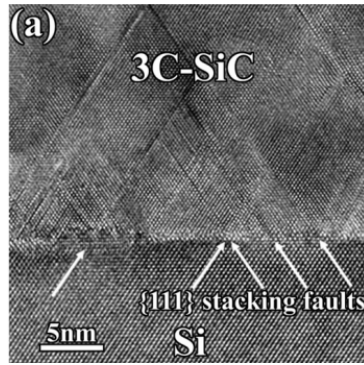


Figure 1.31: Image de microscopie électronique en transmission à haute résolution de l'interface entre le 3C-SiC et le substrat Si. D'après [146].

L'association des éléments obtenus par Raman et par METHR permettent d'obtenir des informations qualitatives à propos de la transition 3C/6H. La transition serait initiée en surface par la création de fautes d'empilement, qui par propagation dans les plans $\{111\}_c$ de la structure transformeraient progressivement le cristal 3C en 6H.

Ainsi, le passage d'un polytype à un autre consiste uniquement en une modification des couches par le biais de l'intervention de fautes d'empilement. Selon les études expérimentales de la transition, deux mécanismes principaux ont été proposés : le premier implique une diffusion locale d'atomes et le second un glissement périodique de dislocations. L'origine de ces deux mécanismes est basée sur le fait que selon les expériences, des changements de forme du cristal ont été observés ou non.

Dans les cas où aucun changement de forme n'a été observé [143, 144], un mécanisme par insertion de fautes d'empilement, puis croissance des domaines, suivie d'une mise en ordre par un réarrangement local par diffusion des atomes sur de très courtes distances a été proposé en excluant la possibilité d'un mécanisme par glissement de dislocations partielles.

À l'inverse, l'observation d'un changement de forme du cristal corrobore le mécanisme par glissement de dislocations partielles. En réalité, le mécanisme ne peut être déterminé que par la considération de la modification ou non de la forme du cristal. En effet, l'intervention de dislocations partielles n'est pas nécessairement accompagnée d'un changement de forme du cristal puisque trois vecteurs de Burgers sont possibles et que leur somme est nulle. La présentation de ces deux mécanismes est faite dans le paragraphe suivant.

6.3 Mécanismes proposés pour la transition 3C-6H

6.3.1 Mécanisme par diffusion d'atomes

Le premier mécanisme proposé pour expliquer le passage d'une phase 3C à une phase 6H implique un déplacement de couches par un réarrangement local des atomes de Si et de C par diffusion. Ce mécanisme a été proposé par Jagodzinski et Kabra [73, 114]. Les transformations de phase dans SiC s'opèrent par un déplacement de couches causé

par la nucléation et la propagation de fautes d'empilement dans les plans compacts de la structure. Le passage d'une structure 3C ...ABCABCABC... à une structure 6H ...ABCACBABC... est possible par un déplacement de couches qui intervient tous les quatre plans et concerne deux plans successifs comme indiqué sur la figure 1.32.

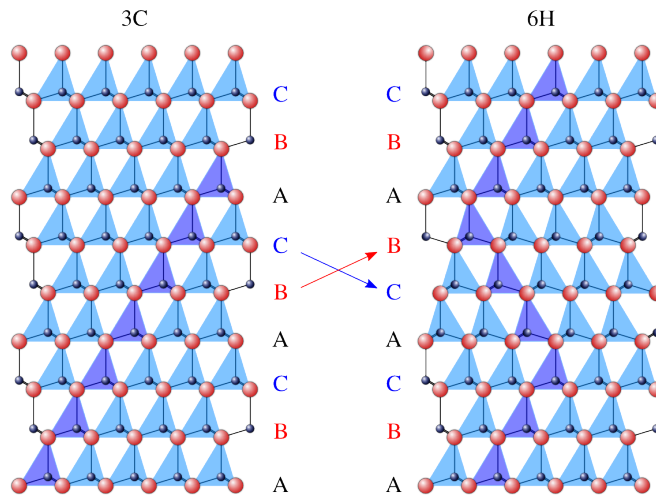


Figure 1.32: Illustration du mécanisme par diffusion d'atomes permettant de passer du polytype 3C au polytype 6H.

Un tel déplacement de couches est permis à des températures élevées par l'accumulation de lacunes dans une petite région au sein d'une couche, suivie d'une diffusion d'atomes des sites B aux sites C et des sites C aux sites B. Si la taille du germe le permet et si cela conduit à un abaissement d'énergie du cristal, la région contenant la faute peut s'étendre et affecter le plan entier. La nucléation ainsi que l'expansion des fautes par déplacement de couches est un phénomène de désordre non aléatoire. En effet, les déplacements de couches se font de façon à minimiser l'énergie libre du cristal avec une augmentation de la densité de fautes pour au final donner lieu à la structure d'équilibre à la température donnée. La structure obtenue après transition n'est pas une structure 6H parfaite, mais une structure de 6H désordonnée. Ceci est dû au fait que le déplacement de couches ne se produit pas systématiquement tous les quatre plans et que la localisation des sites de nucléation de la phase 6H ne permet pas une juxtaposition parfaite des domaines [147].

6.3.2 Glissement de dislocations partielles

Glissement de dislocations dans le 3C-SiC Dans la partie 5.4 page 35, nous avons vu que les dislocations parfaites dans le SiC cubique peuvent être dissociées en partielles de Shockley de la manière suivante :

$$\frac{1}{2}[-110]_c \rightarrow \frac{1}{6}[-211]_c + \frac{1}{6}[-12 - 1]_c \quad (1.3)$$

Cette dissociation est la source de création de fautes d'empilement dont l'énergie est négative et donc favorisée. Le glissement de telles dislocations partielles dans le réseau cubique permet de faire passer un tétraèdre de SiC d'un site B à un site C.

En théorie, deux types de plans de glissement sont possibles dans des structures constituées d'enchaînements de tétraèdres. En effet, le glissement peut s'effectuer entre le sommet et le centre du tétraèdre (dislocation de type "sessile") ou entre l'atome central et les trois atomes constituant la base du tétraèdre (dislocation de type "glissile") [148]. Selon, la position du plan de glissement, les liaisons entre les atomes sont modifiées ce qui implique des différences énergétiques lors de la reconstruction des liaisons suite au passage de la dislocation.

La figure 1.33(a) montre la structure résultante du glissement d'une dislocation sessile et la figure 1.33(b) la structure suite au passage d'une dislocation glissile. Le passage d'une dislocation affecte la position des atomes situés au-dessus du plan de glissement. Le déplacement des atomes correspond au vecteur de Burgers de la dislocation.

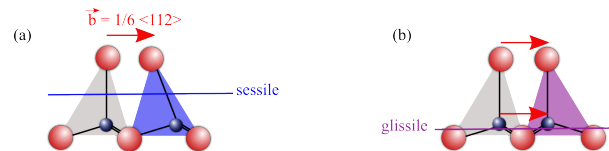


Figure 1.33: Structures résultant du glissement d'une dislocation (a) sessile (b) glissile.

Dans le cas d'une dislocation sessile, seule la position atomique du sommet (une seule liaison Si-C rompue) est modifiée ce qui conduit à une forte distorsion de la liaison C-Si entre le centre et le sommet. Ainsi, en dépit de n'affecter qu'un seul atome, cette configuration n'est pas la plus stable et conduit à une grande différence d'énergie de configuration entre les tétraèdres de SiC situés dans ou en dehors du plan de glissement.

Dans le cas d'une dislocation glissile, l'atome central du tétraèdre et son sommet sont translatés (trois liaisons Si-C rompues). Dans ce cas là, lors de la reconstruction des liaisons, il y a une inversion du tétraèdre de SiC. Les tétraèdres de SiC avant et après le passage de la dislocation sont donc symétriques et on peut supposer que leur énergie est très proche. Ceci explique pourquoi dans le cas de SiC les dislocations sont glissiles et non sessiles, puisqu'elles conduisent à une minimisation de l'énergie nécessaire à la stabilisation de la structure. Quel que soit le type de dislocations (glissile ou sessile), le glissement de partielles est bordé de défauts d'empilement sur leur passage. Le glissement de dislocations ne doit affecter que certaines couches et se répéter de façon périodique afin de conduire au polytype 6H.

Source des dislocations La présence de dislocations au sein d'un cristal peut être due aux conditions de croissance, à la présence de contraintes, d'impuretés ou encore à la présence d'inclusions ... Dans le cas des monocristaux de 3C-SiC elles ont essentiellement deux origines : la présence de macles ou de paroi de double positionnement.

Une portion de cristal maclée contient une grande densité de dislocations. En effet, à titre d'exemple, le schéma 1.34 ci-dessous, met en évidence qu'au niveau de chaque plan contenant des tétraèdres tournés de 180° , il y a présence d'une dislocation. Il est intéressant de noter au passage, qu'une séquence normale suivie de sa séquence maclée constitue une source de germes des polytypes les plus courants, comme le montre la figure 1.34 [1, 149].

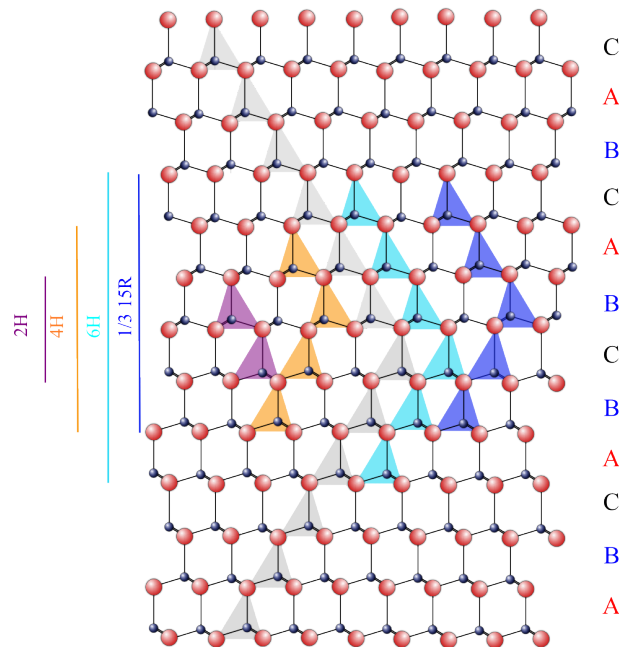


Figure 1.34: *Maclé d'un cristal 3C qui est source de germes des polytypes les plus fréquents (2H, 4H, 6H et 15R).*

La présence de paroi de double positionnement est également générateur d'un grand nombre de dislocations comme l'ont montré Ogbuji *et al.* [149]. En effet, au niveau de la jonction de deux domaines de séquences ...ABCABCABC... et ...ACBACBACB..., il y a l'apparition d'une paroi incohérente (paroi de double positionnement) qui peut être vue comme une rangée de dislocations partielles à chaque plan entre les deux domaines. Par glissement, ces dislocations partielles laissent dans leur sillage de nombreux défauts d'empilement. Ceci est représenté sur la figure 1.22 de la partie 5.1.

Mécanisme de transition par glissement de dislocations partielles Le premier mécanisme de glissement de dislocation périodique est introduit par Powell et Will [142]. Il suggère alors que la transition peut avoir lieu par glissement de dislocations partielles dans le plan de base (soit perpendiculairement à l'axe c). Ce procédé de glissement est propagé dans la direction d'empilement par rotation puis montée de la partielle autour d'une dislocation vis (appelée dislocation de pôle) dont le vecteur de Burgers est parallèle à l'axe (001). La périodicité de ce phénomène de glissement est dépendante du vecteur de Burgers de la dislocation de pôle.

Le vecteur de Burgers de la dislocation de pôle dans le polytype initial est égal au paramètre de maille le long de l'axe c de la phase produite. Lorsqu'un tel mécanisme se produit dans un cristal, des marches atomiques apparaissent au niveau de ses arêtes à l'échelle macroscopique. Ces marches ayant été observées sur des cristaux de 2H-SiC par Powell et Will, ils ont alors confirmé qu'un tel mécanisme était impliqué.

Dans le cas de la transition polytypique 3C-6H, le vecteur de Burgers de la dislocation vis de pôle doit être égal à $2a_{3C-SiC} [111]_c$ dans la structure cubique initiale. Une telle dislocation vis a donc une énergie proportionnelle à $b^2 = 12a_{3C-SiC}^2$. Cette énergie étant relativement élevée un tel vecteur de Burgers est déstabilisant et une dislocation de ce type se dissociera facilement en deux dislocations colinéaires de vecteurs de Burgers $a_{3C-SiC} [111]_c$ d'énergie totale $6a_{3C-SiC}^2$. Une fois dissociée, le vecteur de Burgers de la dislocation de pôle n'est plus adapté à l'obtention d'une structure 6H. Cette observation rend ce mécanisme de transition par dislocation de pôle très peu probable, d'autant plus que les origines de la dislocation de pôle et de la dislocation partielle restent peu claires [55].

Un peu plus tard, un autre mécanisme de transition impliquant le glissement de dislocations partielles a été proposé par Ogbuji et ses collègues au début des années 80 [149] lors d'une étude sur des polycristaux de SiC cubiques. Au cours de ce mécanisme, le passage successif de trois dislocations partielles de Shockley transforme l'empilement cubique en empilement 6H. La nécessité de nucléer et de faire croître trois dislocations partielles différentes sur trois plans successifs semble très peu probable en l'absence de double paroi de positionnement et donc ce mécanisme a été réfuté très rapidement.

Ce sont quelques années plus tard, lors de l'observation de la transition 6H-3C par microscopie électronique en transmission que Pirouz et Yang [55] proposent un mécanisme plus élaboré donnant lieu à la création de trois dislocations partielles sur trois plans successifs. Ce mécanisme est initié par l'épinglement d'une dislocation vis dans le plan de base $\{111\}_c$ qui se dissocie en deux dislocations partielles. Une dislocation partielle est à cœur de Si et l'autre à cœur de C de mobilités différentes. Selon Pirouz, la dislocation la plus mobile est celle à cœur de Si, et sous l'action d'une contrainte de cisaillement critique forme une boucle de fautes d'empilements selon le mécanisme de Frank-Read.

L'extension de cette boucle dans les plans $\{111\}_c$ de la structure permet de fauter progressivement l'ensemble du cristal. Une fois que cette boucle s'est propagée dans un plan, elle ne peut plus réintervenir dans le même plan, puisque cela conduirait à un empilement de type AA qui est interdit.

Le chevauchement des champs de contraintes exercés par les deux dislocations partielles conduit à un mouvement de double glissement dévié qui permet à la dislocation partielle d'atteindre le plan $\{111\}_c$ voisin, dans lequel la boucle de faute peut de nouveau s'étendre au sein du cristal.

Une illustration de ce mécanisme est représentée sur la figure 1.35 sur laquelle nous voyons que la présence d'une dislocation, représentée par une barre verticale, modifie toute la séquence par permutation circulaire des couches (A devient B, B devient C et C devient A). Le glissement de la dislocation partielle sur deux plans voisins successifs, suivi d'une pause sur les trois plans suivants permet de générer une structure 6H à partir du 3C.

En théorie, dans une structure cubique à faces centrées, une boucle de dislocations peut être générée sur tous les plans voisins sans conduire à une séquence interdite. Si cela était le cas nous obtiendrions systématiquement un cristal maclé. Expérimentalement, le glissement dévié n'est pas effectué sur tous les plans puisque la propagation de la boucle de dislocation sur les plans voisins doit surpasser la contrainte générée entre les boucles de dislocations consécutives et la dislocation source. Cette contrainte est présente puisque la boucle de dislocation produite par le mécanisme de Frank-Read a le même vecteur de Burgers que la dislocation source et peut donc empêcher la création d'une nouvelle boucle de dislocation. Tant que la différence entre la contrainte de cisaillement appliquée sur la dislocation source et la contrainte créée par les boucles environnantes reste supérieure à la contrainte de cisaillement critique, la source peut générer de nouvelles boucles de dislocations.

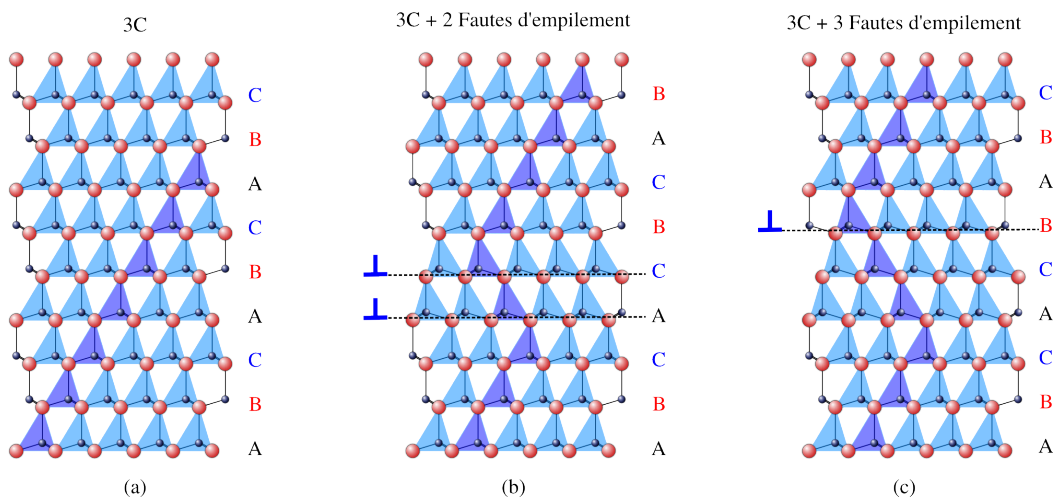


Figure 1.35: *Illustration du mécanisme par glissement de dislocations partielles permettant de passer du polytype 3C au polytype 6H.*

Ainsi, quand les contraintes entre les boucles de dislocations et la dislocation source deviennent trop importantes, certains plans sont sautés et il y a une pause dans le cristal. À partir du moment où le nombre de plans exempts de boucles de dislocations est suffisant pour que la contrainte devienne plus faible, la source peut de nouveau générer de nouvelles boucles de dislocations.

Le nombre de plans n contenant des boucles de dislocations est directement proportionnel à la température. Lors de la génération des boucles de dislocations sur les plans voisins, la contrainte avec la dislocation source diminue au fur et à mesure de l'expansion de cette boucle. La vitesse d'expansion de ces boucles de dislocations est reliée à la température de la façon suivante :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1.4)$$

Ainsi, plus la température est élevée, plus l'expansion des boucles est rapide et plus le nombre de boucles sur des plans consécutifs est important avant que les contraintes entre boucles deviennent trop élevées et empêchent la formation de nouvelles boucles. Une fois que la dislocation source ne génère plus de boucles, l'expansion latérale des boucles se poursuit au sein des bandes maclées. À partir du polytype 3C, la transition vers le 6H serait donc assurée par la présence de boucles de dislocations sur trois plans consécutifs suivi d'une pause de trois plans afin d'abaisser les champs de contraintes entre boucles et de permettre de nouveau la génération de boucles de dislocations [55].

Ce mécanisme présente l'avantage de ne nécessiter que la présence de la dislocation source pour être déclenché. Néanmoins, la régularité de trois couches fautées à la suite suivie d'une pause de trois plans semble tout de même assez fortuite et reste assez difficile à expliquer.

7 Conclusions et problématiques

Au cours de cette étude bibliographique du premier chapitre, la grande variété polytypique de SiC a été mise en évidence. Les principales théories proposées pour expliquer ce phénomène de polytypisme qui permet au SiC de revêtir différentes structures ont été présentées.

Afin de pouvoir utiliser SiC en tant qu'alternative au semi-conducteur qui prédomine actuellement le marché de l'électronique de puissance, le silicium, il est important d'avoir un matériau d'excellente qualité cristalline, sans quoi les propriétés électroniques sont très sévèrement dégradées.

Les valeurs des enthalpies de formation des différents polytypes étant très proches, lors de la croissance de SiC, il s'avère difficile d'obtenir une seule variété polytypique et les cristaux obtenus sont un mélange de plusieurs structures.

Du point de vue des techniques de croissance, pour les polytypes hexagonaux, la croissance par sublimation (PVT) permet l'obtention de larges cristaux d'assez bonne qualité cristalline. Cependant, cette technique ne convient pas pour la croissance du polytype cubique car elle nécessite des températures très élevées supérieures à celle à partir de laquelle le 3C-SiC devient instable (1600°C).

Actuellement, les cristaux de SiC contiennent de nombreux défauts étendus. Certains sont dus à la croissance, d'autres sont liés à la métastabilité du 3C.

La plupart des études de cette transition rencontrées dans la littérature concernent le cas des polycristaux ou des poudres, pour lesquels un mécanisme de transition a été proposé et validé. Le cas des monocristaux n'a été que très peu étudié et l'identification d'un mécanisme de transition de phase ainsi que les cinétiques associées n'en sont encore qu'à leurs prémisses. Ces études font cependant ressortir deux mécanismes de transition possibles : la diffusion locale d'atomes et le glissement de dislocations partielles. Les techniques employées jusqu'alors ne permettent pas d'élucider quel est le mécanisme impliqué dans cette transition.

L'objectif de cette thèse est d'acquérir une meilleure compréhension des mécanismes impliqués lors de la transition de phase 3C-6H. Les informations nécessaires à une description la plus complète de la transition sont requises et reposent tant sur des considérations qualitatives (type de mécanisme) que quantitatives (cinétiques).

D'un point de vue des techniques utilisées, la grande partie de ce travail met à profit les informations obtenues par diffusion diffuse des rayons X haute résolution couplée avec des simulations numériques de différents modèles. L'avantage de la diffusion diffuse est de permettre d'avoir accès à des informations qualitatives et quantitatives tout en étant une technique de caractérisation non destructive. Ce point est très important étant donné la rareté des monocristaux de 3C-SiC disponibles.

Les échantillons sur lesquels les études sont effectuées proviennent de la société Hoya. Leur croissance a été effectuée par CVD sur un substrat ondulé de Si. Afin d'examiner le rôle de différents paramètres, plusieurs lots d'échantillons sont considérés.

Une collaboration étroite a été réalisée avec l'institut Pprime de Poitiers afin d'obtenir des informations structurales très précises des défauts au sein des échantillons en cours de transformation par microscopie électronique en transmission.

Enfin, une analyse très fine des propriétés statistiques des fautes d'empilement est réalisée par la modélisation des structures par des simulations Monte-Carlo.

Techniques expérimentales

Au cours du premier chapitre nous avons souligné la difficulté à synthétiser des monocristaux de 3C-SiC de bonne qualité, puisqu'une transition polytypique s'opère aux températures de croissance. Pendant cette thèse, cette transition a été étudiée afin d'obtenir des informations tant du point de vue qualitatif que quantitatif concernant les mécanismes impliqués lors de cette transformation au sein du cristal.

Dans ce chapitre seront présentées les diverses techniques expérimentales qui ont été utilisées au cours de cette thèse. Nous montrerons que la diffraction des rayons X est un outil particulièrement adapté à l'étude des défauts au sein des matériaux. Après avoir fait un rappel sur la loi de Bragg et les conditions de diffraction dans les cristaux, nous expliciterons les différents modes d'acquisition des données possibles sur le diffractomètre du laboratoire. Nous nous attacherons en particulier aux différentes étapes nécessaires à l'obtention d'une carte de l'espace réciproque. Un avantage indéniable de cette technique est qu'elle est non destructive. Ce point est très important étant donné la rareté des cristaux de 3C-SiC.

Des expériences de microscopie électronique en transmission ont également été entreprises en collaboration avec l'Institut Pprime de Poitiers. Nous présenterons l'appareillage utilisé ainsi que les principes fondamentaux de la diffusion électronique au sein de la matière. Les étapes préliminaires de préparation des échantillons seront décrites ainsi que les conditions d'acquisition des différents types de données (diffraction, image). La méthode d'indexation des clichés de diffraction sera également présentée. Cette technique nous permet de caractériser plus précisément les défauts présents dans les cristaux (vecteur de Burgers des dislocations, orientation des défauts...).

La microscopie de biréfringence sera également brièvement présentée. Les images de microscopie de biréfringence présentées dans ce manuscrit ont été obtenues au LMGP (Laboratoire des matériaux et du génie physique) de Grenoble. Cette technique a mis en évidence des lamelles biréfringentes qui correspondent à des régions d'hexagonalité non nulle (SiC transformé). Le principe de la microscopie de biréfringence sera donc rappelé ainsi que les données obtenues et l'importance de chaque paramètre.

1 Diffusion des rayons X

1.1 Approche théorique de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde très courte. La gamme de longueur d'onde utilisée dans le domaine de la cristallographie est comprise entre 0,5 et 2,5 Å. Lors d'une collision entre un photon X et un atome, deux phénomènes peuvent se produire. Il peut y avoir un choc inélastique (avec perte d'énergie). La longueur d'onde diffusée est alors supérieure à la longueur d'onde incidente. Ce phénomène est la diffusion Compton. Cette variation de longueur d'onde rend les interférences entre les deux faisceaux impossibles et il n'existe pas de relation entre les faisceaux incidents et diffusés. C'est pourquoi cette diffusion inélastique ne sera pas considérée dans la suite de cette étude. Le choc peut également être élastique, c'est-à-dire que les longueurs d'onde incidentes et diffusées sont les mêmes. Ce phénomène de diffusion élastique est appelée diffusion de Thomson.

La diffraction des rayons X par un matériau cristallisé résulte à la fois de la diffusion par chacun des atomes et des phénomènes d'interférences entre les ondes diffusées par ces atomes. Avant d'aborder le cas des interférences de plusieurs ondes, exprimons la diffusion par un seul électron.

Soit un électron (e^-) de charge e et de masse m , situé à l'origine O du repère (X, Y, Z) de la figure 2.1.

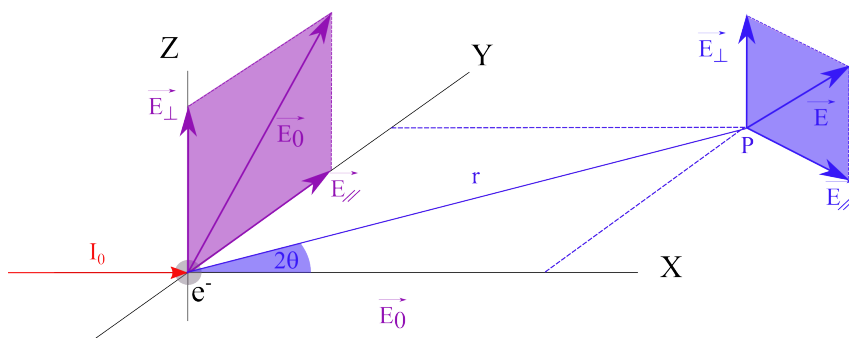


Figure 2.1: Représentation de la diffusion par un électron libre dans le cas d'un faisceau non polarisé.

Lors de l'interaction de l'onde électromagnétique d'amplitude \vec{E}_0 avec l'électron, ce dernier vibre autour de sa position d'équilibre et ré-émet une onde dont l'amplitude est différente de \vec{E}_0 . Thomson a montré que dans le cas d'un faisceau incident non polarisé, l'intensité diffusée par l'électron I_{eTh} en un point P situé à une distance r de l'électron s'exprime de la façon suivante :

$$I_{eTh} = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.1)$$

où $P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ est le facteur de polarisation et I_0 est l'intensité du faisceau incident.

Au sein d'un atome polyélectronique, chaque électron va diffuser une onde et un phénomène d'interférences entre les ondes diffusées par chacun d'entre eux apparaît. La figure 2.2 montre que le trajet optique parcouru par le rayon passant par l'électron 2 est plus long que celui de l'électron 1.

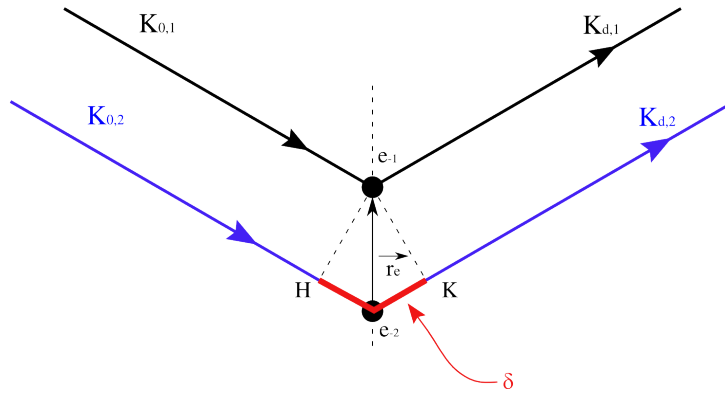


Figure 2.2: Mise en évidence de la différence de trajet optique (différence de marche δ) lorsque deux électrons distants de \vec{r}_e diffusent une onde électromagnétique.

Cette distance supplémentaire est appelée différence de marche et est notée δ . Elle dépend de la distance entre les deux électrons, \vec{r}_e . Par projection de \vec{r}_e sur \vec{K}_0 et \vec{K}_d qui sont respectivement les vecteurs d'ondes des faisceaux incidents et diffractés et en tenant compte que les normes de \vec{K}_0 et de \vec{K}_d sont les mêmes (K) car la diffusion est élastique, nous obtenons l'expression suivante pour la différence de marche :

$$\delta = \frac{\vec{r}_e}{K} \cdot (\vec{K}_d - \vec{K}_0) \quad (2.2)$$

avec $K = \frac{2\pi}{\lambda}$

En considérant cette différence de marche entre les deux centres diffusant et en écrivant les amplitudes sous forme exponentielle, l'amplitude totale diffusée par ces deux électrons est :

$$E_d = E_{d_1} + E_{d_1} \exp\left(\frac{2\pi i \delta}{\lambda}\right) \quad (2.3)$$

qui peut encore s'écrire :

$$E_d = E_{d_1} + E_{d_1} \exp\left(i(\vec{K}_d - \vec{K}_0) \vec{r}_e\right) \quad (2.4)$$

où E_{d_1} est l'amplitude diffusée par un électron isolé.

Cette expression fait apparaître la différence entre les vecteurs d'ondes diffracté et incident, $\vec{K}_d - \vec{K}_0$, qui est le vecteur de diffusion noté \vec{Q} .

Dans le cas d'un système à N électrons, l'amplitude totale détectée est la somme des amplitudes diffusées par chaque électron et l'expression de l'amplitude peut se généraliser de la façon suivante :

$$E = E_{d_1} \sum_{n=0}^{N-1} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_n) \quad (2.5)$$

En réalité, les électrons sont délocalisés au sein d'orbitales atomiques définissant la densité de probabilité de présence des électrons, ρ . L'équation 2.5 doit alors être réécrite sous forme intégrale, qui correspond alors au facteur de diffusion atomique :

$$f = \int_V d^3\vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) \quad (2.6)$$

Cette écriture est celle d'une transformée de Fourier. Le facteur de diffusion atomique est donc la transformée de Fourier de la densité électronique.

Lorsque le phénomène d'interférence se produit au sein d'un cristal, chaque atome de la structure donne lieu à une onde diffusée. Un cristal périodique est constitué d'un empilement de mailles élémentaires dans les trois directions de l'espace et chacune d'elle diffuse. Le facteur de diffusion atomique montre que l'amplitude diffractée par un atome est la somme des amplitudes diffusées par chacun des électrons de cet atome. Ainsi, de façon analogue, l'amplitude diffractée par une maille élémentaire d'une structure périodique pourra s'exprimer de la façon suivante :

$$F = \sum_a f_a \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_a) \quad (2.7)$$

avec f_a le facteur de diffusion atomique des atomes constituant la maille élémentaire. Cette somme sur tous les atomes de la maille élémentaire tient compte de la position \vec{r}_a de chaque atome dans l'unité structurale élémentaire, elle varie donc d'une structure à l'autre. Ce terme F est alors appelé facteur de structure.

Finalement, afin d'obtenir l'amplitude diffusée par un cristal, il faut tenir compte de sa forme et de ses dimensions. Le paramètre prenant en compte la forme et les dimensions du cristal, est appelé facteur de forme (il vaut 1 à l'intérieur du cristal et 0 à l'extérieur), il est noté $\Omega(r_m)$. L'amplitude diffusée par un cristal s'obtient en sommant les contributions des facteurs de structure de chaque maille selon les trois directions cristallographiques, ce que nous pouvons écrire de la façon qui suit :

$$E = \sum_m \Omega(r_m) F_m \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_m) \quad (2.8)$$

avec E l'amplitude diffusée par le cristal, F_m le facteur de structure d'une maille élémentaire et \vec{r}_m la position des mailles au sein du cristal.

Cette expression de l'amplitude correspond au cas du cristal idéal dans lequel les mailles sont exactement à leurs positions dans le réseau cristallin. La présence de déformations au sein du réseau cristallin implique une modification des paramètres de maille. Ainsi, le vecteur position d'une maille n'est plus \vec{r}_m mais $\vec{r}_m + \vec{u}_m$ avec \vec{u}_m vecteur de déplacement de la maille par rapport à sa position idéale et l'expression de l'amplitude pour un cristal réel devient alors :

$$E = \sum_m \Omega(r_m) F_m \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_m) \cdot \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{u}_m) \quad (2.9)$$

Dans le cas d'une onde plane monochromatique, l'intensité est proportionnelle au carré de l'amplitude et s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned} I &= E \cdot E^* \\ &= \sum_m \sum_{m'} \Omega(r_m) \Omega(r_{m'}) F_m F_{m'}^* \exp(i\vec{Q} \cdot (\vec{u}_{m'} - \vec{u}_m)) \exp(i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_{m'} - \vec{r}_m)) \end{aligned} \quad (2.10)$$

De plus, nous considérons que les distorsions au sein d'une maille élémentaire sont assez faibles pour que le même facteur de structure puisse être utilisé pour toutes les mailles. Ainsi, l'écriture finale simplifiée de l'intensité que nous utiliserons par la suite est :

$$I = |F|^2 \sum_m \sum_{m'} \Omega(r_m) \Omega(r_{m'}) \exp(i\vec{Q} \cdot (\vec{u}_{m'} - \vec{u}_m)) \exp(i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_{m'} - \vec{r}_m)) \quad (2.11)$$

Il y a diffraction quand l'amplitude diffractée est maximale. Ainsi, à partir de l'équation 2.9, il y aura diffraction quand :

$$\vec{Q} \cdot \vec{r}_m = n \times 2\pi \quad (2.12)$$

ou encore, en utilisant le vecteur de diffusion $\vec{S} = \vec{Q}/2\pi$, usuel en cristallographie :

$$\vec{S} \cdot \vec{r}_m = n \quad (2.13)$$

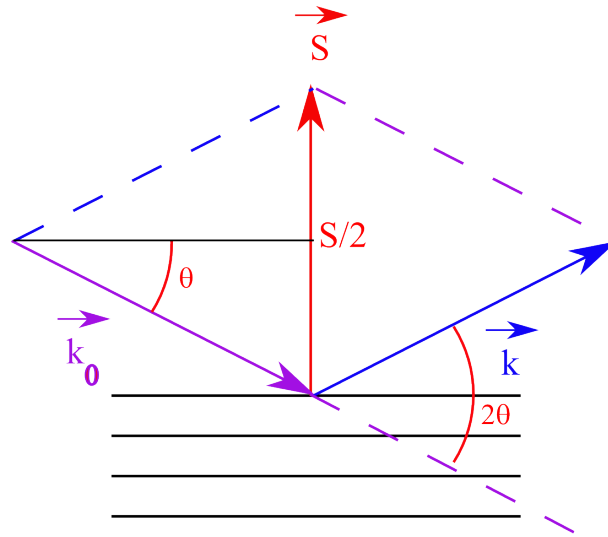


Figure 2.3: Représentation schématique des vecteurs d'onde incident \vec{k}_0 , diffracté \vec{k} et du vecteur de diffusion associé \vec{S} afin d'obtenir les relations liant les vecteurs \vec{S} et \vec{Q} .

Les relations suivantes peuvent être obtenues à l'aide de la figure 2.3 :

$$\sin \theta = \frac{S}{2k} \Rightarrow S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \text{ et donc } Q = 2 \pi S = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

Soit $\vec{r}_m = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ la position de la maille dans le réseau direct et $\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ le vecteur de diffusion dans le réseau réciproque. Il en vient la relation suivante :

$$\vec{S} \cdot \vec{r}_m = hu + kv + lw = n \quad (2.14)$$

qui conduit à la condition de diffraction suivante, qui est la condition de Laüe : pour qu'il y ait diffraction, le vecteur de diffusion \vec{S} doit être un vecteur du réseau réciproque, soit $\vec{S} = \vec{d}^*$. Une représentation géométrique de la condition de diffraction de Laüe est la construction d'Ewald représentée en figure 2.4. La sphère d'Ewald est définie par son centre C et son rayon $R = 1/\lambda = k_0$. La diffusion étant élastique, les vecteurs d'ondes incident \vec{k}_0 et diffracté \vec{k} sont de mêmes normes. Considérons l'extrémité du vecteur \vec{k}_0 comme origine en O du réseau réciproque, dans ce cas la sphère d'Ewald définit le lieu des points de tous les vecteurs de diffusion possibles. La condition de diffraction, correspondant à la coïncidence de S avec un nœud du réseau réciproque, peut alors s'énoncer de la façon suivante : il y a diffraction pour une famille de plan hkl si le nœud de l'espace réciproque associé se trouve sur la sphère d'Ewald.

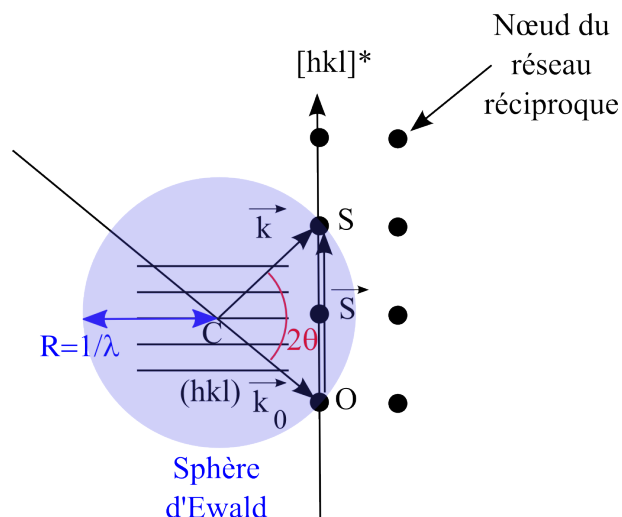


Figure 2.4: Représentation géométrique de la loi de Bragg et des conditions de diffraction par la sphère d'Ewald.

1.2 Description du montage

Les cartes de l'espace réciproque présentées par la suite ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre développé au laboratoire. Un schéma de ce montage est représenté sur la figure 2.5 ci-dessous.

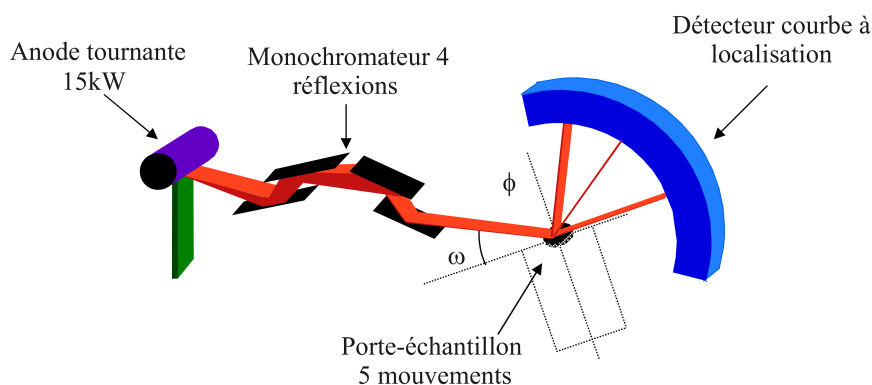


Figure 2.5: Schéma du montage utilisé au laboratoire pour l'acquisition des cartes de l'espace réciproque.

Le plan équatorial (x,z) contient les faisceaux incident et diffracté ainsi que le détecteur. Un générateur à anode tournante de cuivre fonctionnant sous une puissance de 15 kW ($50 \text{ kV} \times 300 \text{ mA}$) délivre un faisceau linéaire de rayons X de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de 10 mm de largeur. Le faisceau divergent est collimaté par un monochromateur de type " Bartels " [150] [151] à quatre réflexions sur des cristaux de germanium (220) réglés de façon à sélectionner la composante $K_{\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$ du doublet K_{α} du cuivre. En sortie du monochromateur, le faisceau présente une divergence équatoriale ($\alpha_0 = 12 \text{ arcsec}$) et une dispersion spectrale ($\Delta\lambda/\lambda = 1,4 \cdot 10^{-4}$) très faibles.

Le faisceau atteint ensuite l'échantillon qui est positionné sur un porte-échantillon comportant cinq mouvements (quatre rotations et une translation) permettant l'orientation des échantillons avec une précision du millième de degré. Chaque mouvement est contrôlé par un moteur pas à pas équipé d'un encodeur optique. Ce porte-échantillon (voir figure 2.6) est placé sur une équerre équipée d'une rotation ω définissant l'angle d'incidence. Une rotation ϕ dont l'axe est situé dans le plan d'incidence, permet de tourner l'échantillon autour de la normale aux plans de réflexion. Une translation d'axe z , montée sur la rotation ϕ permet d'ajuster la hauteur de l'échantillon. Enfin, deux berceaux χ_1 et χ_2 permettent d'amener n'importe quelle famille de plans perpendiculairement à l'axe ϕ .

Les rayons diffractés sont collectés par un détecteur courbe à localisation spatiale de grande ouverture angulaire (120°). Son rayon de courbure est de 250 mm et son ouverture axiale (normale au plan de diffraction) est de 8 mm [152–154]. L'avantage de ce type de détecteur est de permettre la collection des rayons X simultanément sur une large plage angulaire tout en restant fixe. L'enceinte du détecteur est remplie avec un mélange gazeux de 15 % d'éthane et de 85 % d'argon sous une pression de 6,5 bars. Le détecteur fonctionne en mode 8192 canaux de façon à ce que chaque canal couvre une zone angulaire moyenne en 2θ de $0,0146^\circ$ [155].

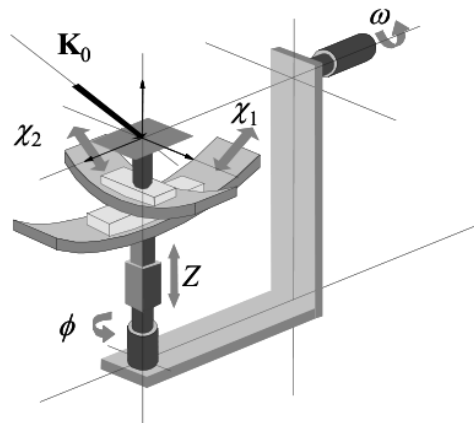


Figure 2.6: Schéma du porte-échantillon avec ses différents mouvements de translation et de rotation.

1.3 Acquisition des données

1.3.1 Positionnement des plans cristallins

Les deux berceaux χ_1 et χ_2 permettent d'amener toute famille de plans en position de diffraction, et ce pour tout azimut ϕ , mais cela implique une procédure de réglage de l'échantillon minutieuse. De plus, en raison de la géométrie du porte-échantillon, des problèmes d'encombrement empêchent les réglages de ces deux berceaux par retournement à 180° autour de l'axe ϕ . Les différentes étapes du réglage permettant d'orienter

précisément les plans cristallins sont rappelés brièvement ici [156].

Introduisons tout d'abord deux repères, l'un attaché au laboratoire et l'autre au cristal. L'axe x du référentiel attaché au laboratoire contient le faisceau incident, l'axe y est le long de l'axe du diffractomètre et l'axe z est choisi de façon à ce que le trièdre soit direct. Le référentiel attaché au cristal a son axe z parallèle à \vec{n} qui est la normale aux plans diffractants. Les axes x et y sont orthogonaux à z et définissent donc le plan cristallographique qui va donner lieu à la diffraction. Trois autres repères sont liés aux mouvements ω , ϕ et χ_1 , de telle façon de permettre le passage du référentiel du laboratoire \vec{V}_{lab} au référentiel du cristal par la série de rotations suivantes :

$$\vec{V}_{lab} \xrightarrow{\Omega} \vec{V}_\omega \xrightarrow{\Phi} \vec{V}_\phi \xrightarrow{X_1} \vec{V}_{\chi_1} \xrightarrow{X_2} \vec{V}_c$$

\vec{V} est un vecteur colonne exprimé dans chaque repère. Ω , Φ , X_1 et X_2 sont les matrices de passage de chacun des mouvements :

$$\Omega = \begin{bmatrix} \cos \omega & 0 & -\sin \omega \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \omega & 0 & \cos \omega \end{bmatrix}, \Phi = \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$$X_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \chi_1 & -\sin \chi_1 \\ 0 & \sin \chi_1 & \cos \chi_1 \end{bmatrix}, X_2 = \begin{bmatrix} \cos \chi_2 & 0 & -\sin \chi_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \chi_2 & 0 & \cos \chi_2 \end{bmatrix}$$

Dans l'hypothèse d'un cristal taillé strictement parallèlement à une famille de plans cristallins et parfaitement monté si tous les angles sont amenés à zéro alors tous ces repères sont confondus. Expérimentalement, les cristaux sont fixés sur le porte-échantillon avec de la colle ce qui induit un mauvais alignement des plans cristallins et conduit \vec{n} à ne pas être en condition de diffraction.

La méthode de réglage consiste à chercher la position de Bragg d'une famille de plans quelconques, par exemple la famille de plans parallèles à la surface. La condition de diffraction s'écrit :

$$\sin \theta = -\vec{u}_0 \cdot \vec{n} \text{ et } \vec{u}_0 = \frac{\vec{K}_0}{K_0},$$

où θ est l'angle de Bragg, $\vec{u}_0 = (100)$ est un vecteur unitaire attaché à la direction du faisceau incident, $\vec{n} = (001)$ est la normale aux plans cristallins et \vec{K}_0 est le vecteur d'onde incident. Dans l'équation précédente, \vec{u}_0 est exprimé dans le référentiel du laboratoire, alors que \vec{n} est exprimé dans le référentiel du cristal.

En utilisant la série de transformations matricielles décrites ci-dessus, la condition de diffraction s'exprime de la façon suivante dans le référentiel du laboratoire uniquement :

$$\vec{u}_{0,lab}^T \cdot \Omega \cdot \Phi \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot \vec{n}_c = -\sin \theta.$$

Cette expression est équivalente à la suivante :

$$\sin \theta = \cos \omega (\cos \phi \sin \chi_2 + \sin \phi \sin \chi_1 \cos \chi_2) + \sin \omega \cos \chi_1 \cos \chi_2.$$

Cette équation admet pour solution :

$$\omega = \sin^{-1} \left(\frac{BC - A\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}}{A^2 + B^2} \right) - \omega_0 \quad (2.15)$$

avec $A = \cos \phi \sin \chi_2 + \sin \phi \sin \chi_1 \cos \chi_2$, $B = \cos \chi_1 \cos \chi_2$, $C = \sin \theta$, et ω_0 correspond à la position du moteur ω pour laquelle l'angle d'incidence sur la famille de plans cristallins est nul. C'est une constante du montage. Ainsi, le réglage $(\omega_0, \chi_{1,c}^0, \chi_{2,c}^0)$ pour lequel l'échantillon est en position de Bragg quelle que soit la valeur de l'angle ϕ peut s'obtenir en résolvant l'équation 2.15 pour au moins trois valeurs expérimentales du couple (ω, ϕ) . Néanmoins, la valeur de l'angle d'incidence mesurée pour laquelle la famille de plans diffracte dépend de la qualité du réglage. Celui-ci sera donc effectué de façon itérative jusqu'à ce que la valeur de ω mesurée soit maintenue constante pour toutes valeurs de ϕ . Un exemple d'ajustement de l'équation 2.15 à un ensemble de points expérimentaux (ω, ϕ) est donné figure 2.7.

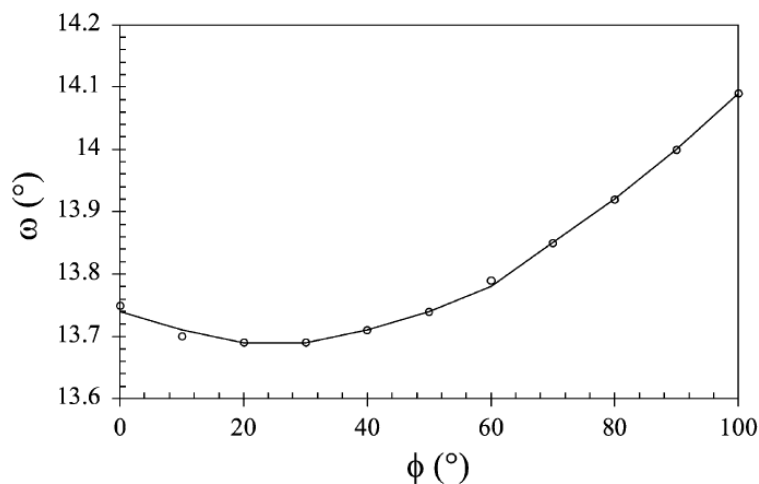


Figure 2.7: Ajustement de l'équation 2.15 aux données expérimentales. D'après [156].

1.3.2 Cartographie de l'espace réciproque avec un détecteur courbe à localisation

Les diffractomètres classiques sont équipés d'un détecteur ponctuel qui intègre l'intensité pour un intervalle de 2θ dépendant de la surface du détecteur. Le diffractomètre utilisé au laboratoire est équipé d'un détecteur courbe à localisation [157, 158]. Ce dernier permet de séparer spatialement les rayons diffractés sur un intervalle de 2θ allant jusqu'à 120° , de manière à ce que pour chaque angle d'incidence ω , la distribution d'intensité mesurée corresponde à l'intersection entre le nœud du réseau réciproque et la sphère d'Ewald.

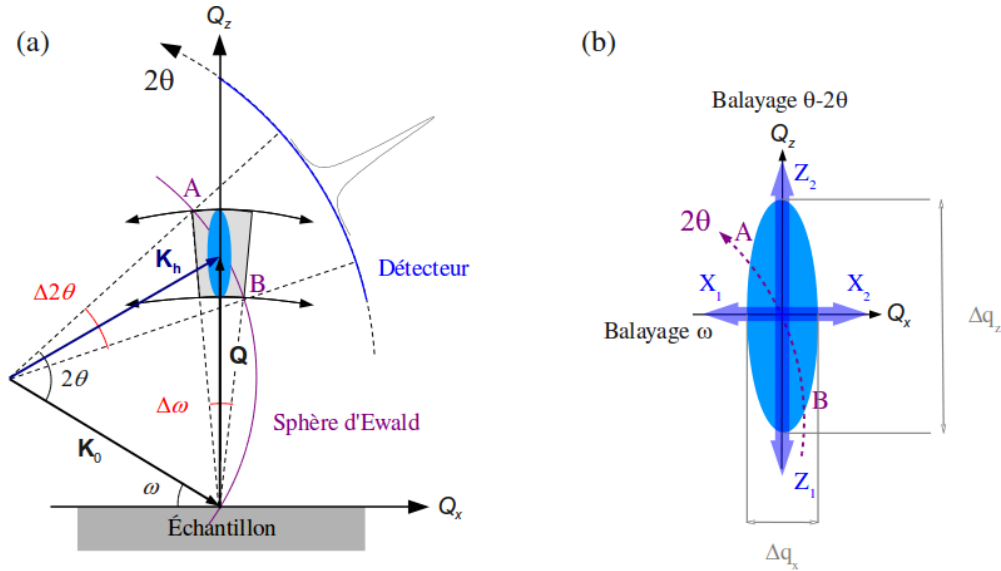


Figure 2.8: (a) Représentation schématique dans l'espace réciproque de l'acquisition des données avec un détecteur courbe à localisation. \vec{K}_0 , \vec{K}_h et \vec{Q} sont respectivement les vecteurs d'onde incident, diffusé et de diffusion. Les paramètres q_x et q_z sont les composantes selon x et selon z du vecteur de diffusion réduit $\vec{q} = \vec{Q} - \vec{h}$, avec \vec{h} le vecteur du réseau réciproque de la réflexion. $\Delta\omega$ représente la largeur couverte par un balayage ω et $\Delta 2\theta$ est la largeur angulaire accessible par un balayage $\theta-2\theta$. (b) Agrandissement au niveau du nœud de l'espace réciproque : Δq_x et Δq_z sont les largeurs des nœuds de l'espace réciproque selon q_x et q_z respectivement. Les canaux du détecteur sont représentés par les pointillés.

Un schéma représentant l'acquisition des données est représenté sur la figure 2.8(a). La vue détaillée du nœud du réseau réciproque sur la figure 2.8(b) montre que la sphère d'Ewald est divisée en petites fractions correspondant aux canaux du compteur. Étant donné que l'ouverture angulaire du détecteur est de 120° et qu'il comporte 8192 canaux, chaque canal correspond à une zone angulaire de $0,0146^\circ$.

Lors de l'acquisition des données avec un détecteur courbe à localisation, l'intensité correspondant à toute l'intersection du nœud du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald est enregistrée. Le gain de temps par rapport aux détecteurs ponctuels est donc très grand puisque la durée d'acquisition est alors réduite à celle d'un seul balayage ω . La cartographie obtenue avec le détecteur courbe à localisation est exprimée dans le repère $(\omega - 2\theta)$. La représentation des données dans un repère $(\omega - 2\theta)$ donne une image déformée des nœuds de l'espace réciproque. La source de cette déformation est due au fait que lors d'un balayage ω , la trajectoire du vecteur \vec{Q} est un arc de cercle centré sur l'origine du réseau réciproque et l'intersection AB de la sphère d'Ewald avec le nœud de l'espace réciproque n'est pas parallèle à l'axe z .

Afin de présenter les cartographies de façon usuelle, il convient de les convertir en unité du réseau réciproque à l'aide des composantes suivant x et z du vecteur de diffusion, Q_x ou Q_z . L'équivalence entre les coordonnées $(\omega - 2\theta)$ et Q_x ou Q_z s'obtient avec les formules suivantes :

$$Q_x = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \sin(\omega - \theta) \quad (2.16)$$

$$Q_z = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \cos(\omega - \theta) \quad (2.17)$$

Les couples de données $(\omega - 2\theta)$ sont interpolés par une triangulation de Delaunay [159]. Le maillage irrégulier correspondant aux données $(\omega - 2\theta)$ (réseau de la figure 2.9(a)) est alors divisé en triangles (représentés en rouge sur la figure 2.9(b)). Les valeurs de l'intensité diffractée au nœud du nouveau maillage carré (Q_x, Q_z) sont obtenues par interpolation linéaire dans chaque triangle comme montré sur la figure 2.9.

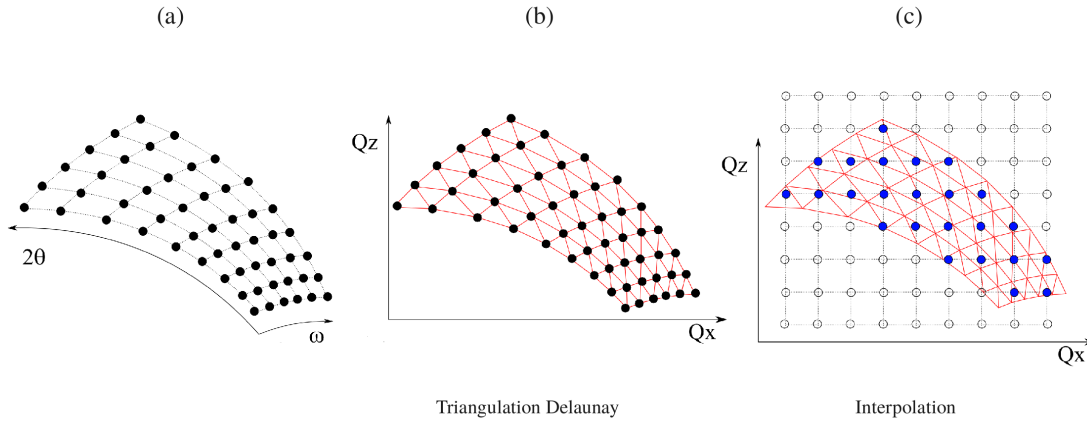


Figure 2.9: Étapes successives lors de l'interpolation des données initialement obtenues dans le repère $(\omega - 2\theta)$ pour les convertir dans le repère (Q_x, Q_z) . (a) Données brutes (b) Étape de triangulation (c) Interpolation.

1.3.3 Zone d'intérêt de l'espace réciproque

Une carte de l'espace réciproque représente l'intensité diffusée dans un plan (Q_x, Q_z) particulier. Q_x est la composante dans le plan du cristal et Q_z sa normale. Les cristaux 3C-SiC étudiés sont orientés $(001)_c$. Pour étudier les fautes d'empilement générées lors de la croissance de SiC dans les plans $\{111\}_c$, la composante Q_z sera positionnée parallèlement à la direction de croissance, soit $[001]_c$. Les différents plans $\{111\}_c$ équivalents dans lesquels les fautes d'empilement sont créées figurent en 2.10(a). Les normales à ces plans sont représentées en 2.10(b). Ces directions sont donc celles dans lesquelles les tiges de diffusion diffuse apparaîtront dans l'espace réciproque lors de la présence de défauts dans les plans respectifs. Les plans de détection qui permettent d'observer les tiges de diffusion diffuse le long des normales aux plans sont représentés en 2.10(c).

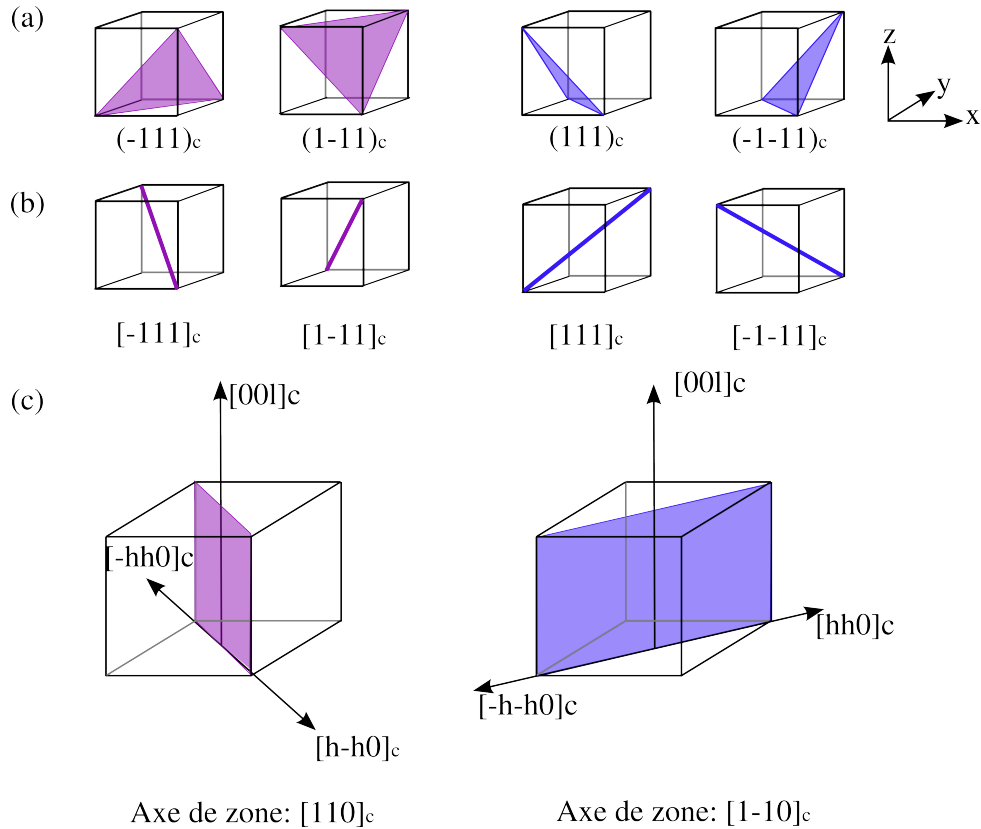


Figure 2.10: (a) Plans $\{111\}_c$ équivalents dans 3C-SiC dans lesquels des fautes d'empilements sont présentes. (b) Normales aux plans correspondants, soient les directions dans lesquelles une diffusion diffuse sera présente dans l'espace réciproque. (c) Représentation du plan de détection permettant de visualiser la diffusion diffuse émanant des deux directions présentées en (b). Ce plan de détection correspond à la carte de l'espace réciproque enregistrée avec indication de l'axe de zone associé.

Les données expérimentales recueillies dans le plan de détection représenté en violet (respectivement en bleu) sur la figure 2.10 (c) comprennent principalement la diffusion diffuse dans les directions $[-111]_c$ et $[1-11]_c$ (respectivement $[111]_c$ et $[-1-11]_c$). Néanmoins, du fait de l'absence de collimation du faisceau incident dans le plan perpendiculaire au plan de détection, une partie des tiges de diffusion diffuse $[111]_c$ et $[-1-11]_c$ (respectivement $[-111]_c$ et $[1-11]_c$), est également projetée dans le plan de détection représenté en violet (respectivement bleu). Cette projection donne lieu à une tige verticale de dimension réduite. Dans le cas des échantillons 3C qui ont crû sur un substrat ondulé de Si, les cartes de l'espace réciproque obtenues avec un axe de zone $[110]_c$ ou $[1-10]_c$ ne sont pas équivalentes et nous expliquerons pourquoi au cours du prochain chapitre.

Grâce à la littérature [1, 138, 140, 141, 143, 160], nous savons que le 3C-SiC contenant des fautes d'empilements tend à se transformer en 6H à partir de 1900°C. Le polytype 3C-SiC étant le seul à cristalliser dans un système cubique, il est plus judicieux de se positionner dans un système hexagonal lors de l'étude de transitions de phases au sein du 3C-SiC.

Les repères des systèmes cubiques (en vert) et hexagonaux (en rouge) sont représentés sur la figure 2.11.

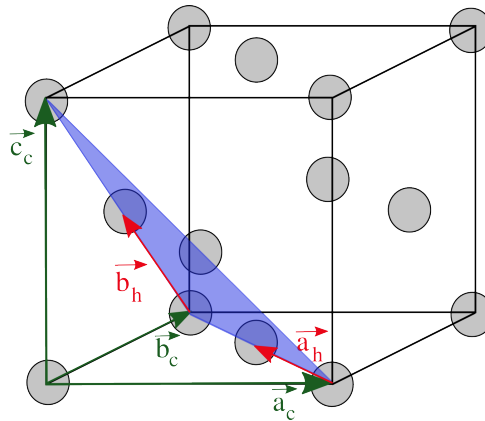


Figure 2.11: Mise en évidence des relations liant les coordonnées entre les axes du réseau cubique \vec{a}_c, \vec{b}_c et \vec{c}_c (en vert) et du réseau hexagonal \vec{a}_h, \vec{b}_h et \vec{c}_h (en rouge). D'après [161].

L'axe \vec{c}_h est normal au plan $(111)_c$ (en bleu). Les relations suivantes entre les vecteurs du système cubique $(\vec{a}_c, \vec{b}_c, \vec{c}_c)$ et hexagonal $(\vec{a}_h, \vec{b}_h, \vec{c}_h)$ peuvent être établies :

$$\begin{aligned} \vec{a}_h &= \frac{-\vec{a}_c + \vec{b}_c}{2} \\ \vec{b}_h &= \frac{-\vec{b}_c + \vec{c}_c}{2} \\ \vec{c}_h &= \vec{a}_c + \vec{b}_c + \vec{c}_c \end{aligned} \quad (2.18)$$

ce qui amène aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} H &= \frac{-h + k}{2} \\ K &= \frac{-k + l}{2} \\ L &= h + k + l \end{aligned} \quad (2.19)$$

où H, K et L sont les coordonnées du système hexagonal et h, k, l sont celles du réseau cubique.

Les réseaux directs des structures 3C (a) et 6H (c) ainsi que leurs réseaux réciproques associés ((b) et (d)) sont représentés sur la figure 2.12. Les cercles décrivant les nœuds du réseau réciproque ont un diamètre proportionnel au facteur de structure de la réflexion considérée. En utilisant les relations de l'équation 2.19 l'axe $[001]_h$ équivaut à la direction $[111]_c$ et les deux réseaux peuvent être juxtaposés. Cette juxtaposition des réseaux réciproques cubiques (en gris) et hexagonaux (en rouge) est représentée sur une carte de l'espace réciproque avec pour axe de zone $[110]_c$ sur la figure 2.13.

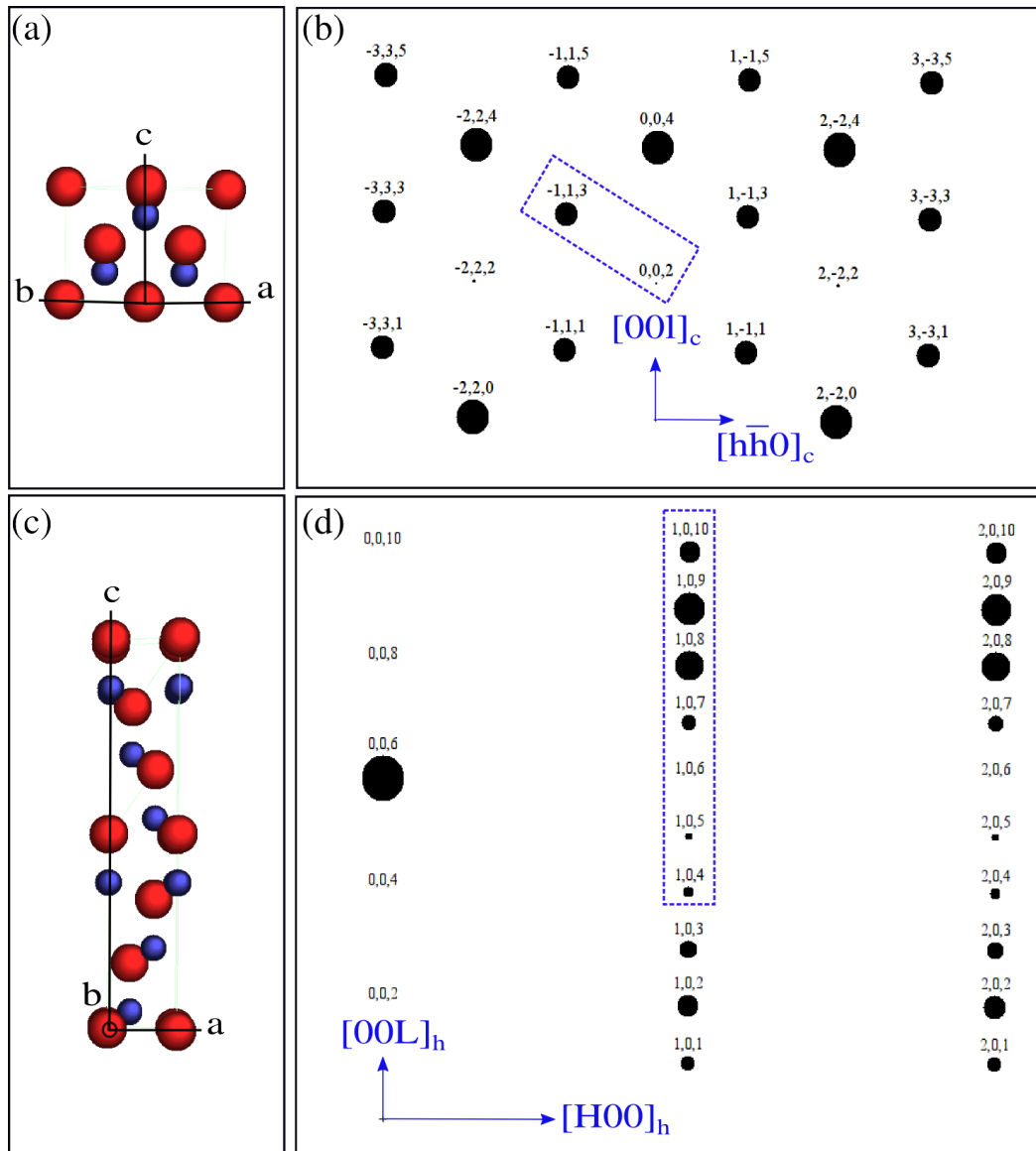


Figure 2.12: (a) Réseau direct de 3C-SiC et (b) coupe du réseau réciproque associée avec pour axe de zone $[110]_c$ (c'est-à-dire que le réseau réciproque est projeté parallèlement à $[110]_c$). (c) Réseau direct du 6H-SiC et (d) coupe du réseau réciproque associée avec pour axe de zone $[010]_h$. Les rectangles en pointillés bleus correspondent aux zones de l'espace réciproque sondées dans les deux réseaux lors de la réalisation d'une carte incluant les nœuds $(002)_c$ et $(-113)_c$.

La rangée $[00L]_h$ contenant les nœuds de diffraction du type $(00N)_h$ où N est un multiple de 3, ne permet pas de suivre la transition. En effet, ces nœuds satisfont la condition d'extinction selon laquelle lorsque des défauts sont présents dans les plans $\{111\}_c$, les réflexions du type $h+k+l = 3n$ ne sont pas affectées [161]. Ceci provient du fait que ces réflexions correspondent à des cas dans lesquels les vecteurs du réseau réciproque et le vecteur déplacement des mailles par rapport à leur position idéale sont orthogonaux. Ces conditions d'extinction seront également retrouvées lors de l'expression de la distribution d'intensité de la diffusion diffuse dans le chapitre suivant. De plus, si nous observons la figure 2.14, nous remarquons que cette zone se situe dans une des deux zones de Laüe, qui ne sont accessibles qu'en transmission.

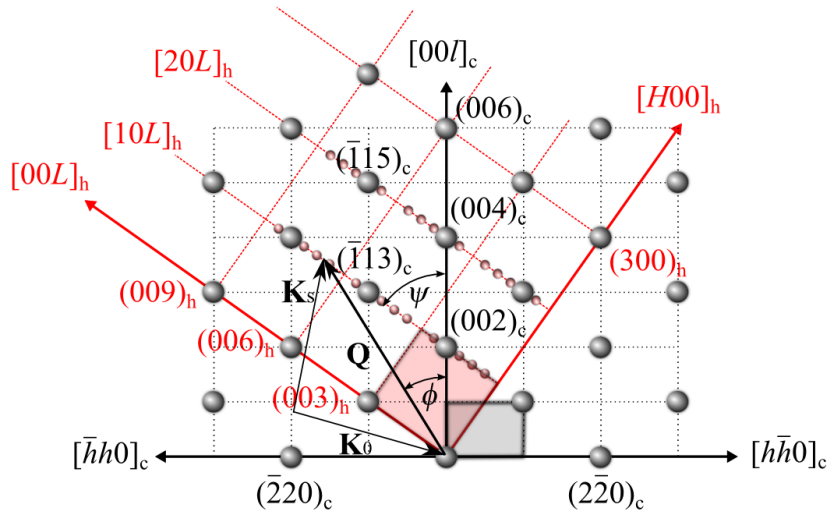


Figure 2.13: Représentation schématique des réseaux réciproques cubique (noir) et hexagonal (rouge). \vec{K}_0 et \vec{K}_s sont respectivement les vecteurs d'onde incident et diffusé. ϕ est l'angle d'asymétrie c'est-à-dire l'angle entre le vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{K}_s - \vec{K}_0$ et la normale à la surface du cristal, $[001]_c$. Les réflexions du 3C-SiC sont représentées par des sphères grises. La direction reliant les nœuds $(002)_c$ et $(-113)_c$ du réseau cubique correspond à la rangée $[10L]_h$ du réseau hexagonal.

La rangée hexagonale suivante de la figure 2.13, soit la $[10L]_h$, contient à la fois des réflexions provenant de la phase 6H et les réflexions $(002)_c$ et $(-113)_c$ de la phase 3C. De plus, cette zone est accessible en mode réflexion.

La rangée $[20L]_h$ est aussi incluse dans la sphère de résolution. Néanmoins, nous pouvons remarquer sur la figure 2.12 que l'intensité correspondant à la tache $(004)_c$ est très élevée, ceci est dû à son grand facteur de structure. Une telle intensité pourrait provoquer une saturation du détecteur et être néfaste à l'acquisition ainsi qu'au traitement des données (le montage ne disposant pas de système de filtrage automatique). De plus, l'accès au nœud $(004)_c$ nécessite un angle d'incidence de $44,98^\circ$.

Or, pour des raisons d'encombrement, la configuration de l'enceinte sous-vide dans laquelle est placé l'échantillon ne permet l'accès qu'à des réflexions dont l'angle d'incidence est inférieur à 35° . Compte tenu de ces observations, dans la suite de ce travail, toutes les cartes présentées seront des portions de l'espace réciproque contenant la rangée $[10L]_h$. La figure 2.14 montre qu'en faisant varier l'angle d'incidence ω entre 1 et 31° , la sphère d'Ewald couvre la zone indiquée en jaune-orangé de façon à ce qu'en un seul balayage en ω une large zone de l'espace réciproque contenant à la fois les nœuds $(002)_c$ et $(-113)_c$ du réseau cubique soit sondée. Les demi-sphères grises sont des portions non accessibles en réflexion mais uniquement en transmission (zone de Laüe), c'est-à-dire pour des angles d'incidence (demi-sphère de gauche) ou d'émergence du faisceau négatifs (demi-sphère de droite). Un balayage de l'espace réciproque ω avec un pas angulaire du centième de

degré et un temps de pose de 10 secondes pour chaque valeur d'angle d'incidence, permet d'obtenir une telle carte de l'espace réciproque en seulement huit heures.

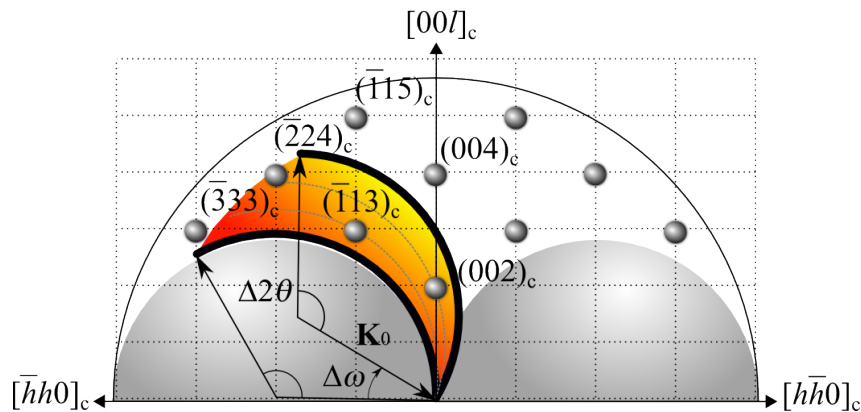


Figure 2.14: Représentation schématique de la portion de l'espace réciproque de 3C-SiC sondée (axe de zone $[110]_c$). Les nœuds de l'espace réciproque accessibles sont représentés par les sphères grises. La plus grande demi-sphère est la sphère de résolution qui limite l'aire accessible avec la longueur d'onde des rayons X utilisés. Les deux demi-sphères grises correspondent aux zones de Laüe et ne sont accessibles qu'en transmission (angle d'incidence ou d'émergence négatif). La portion rouge-orangée est la zone de l'espace réciproque enregistrée quand le faisceau incident (\vec{K}_0) est contenu dans une plage angulaire entre $\omega=1^\circ$ et $\omega=31^\circ$. Les arcs de cercle de 120° en gras, correspondent à la portion de la sphère d'Ewald associée à l'ouverture angulaire du détecteur courbe à localisation. Les portions d'arc en pointillés indiquent la position de la sphère d'Ewald quand les plans $(-113)_c$ et $(002)_c$ sont en conditions de diffraction.

Au cours de ce paragraphe, la prise en compte des zones accessibles de l'espace réciproque et la juxtaposition des réseaux réciproques du 3C-SiC et du 6H-SiC ont permis de voir quelle zone était pertinente pour l'étude de la transition. L'objet du paragraphe suivant est de présenter des cartes de l'espace réciproque pour un cristal 3C-SiC non transformé et pour un cristal transformé.

1.4 Description des cartes de l'espace réciproque

Une carte de l'espace réciproque d'un cristal très peu transformé est présentée en figure 2.15(a). L'observation globale de la carte de l'espace réciproque fait apparaître deux pics de Bragg intenses qui correspondent aux réflexions $(002)_c$ et $(-113)_c$ du 3C. En se concentrant sur l'intensité à proximité d'un nœud particulier : la réflexion $(002)_c$ par exemple, différentes tiges de diffusion diffuse sont distinguées. Leurs origines vont être explicitées. Afin de bien visualiser ces tiges de diffusion diffuse, un agrandissement du nœud $(002)_c$ de la carte du cristal non transformé est présenté en (b) de la figure 2.15. La tige de très faible intensité parallèle à la direction $[00L]_c$ est due à la projection partielle de la diffusion diffuse dans les directions normales au plan du détecteur qui sont intégrées dans le signal à cause de la faible résolution latérale du faisceau incident. La

tige d'intensité parallèle à la direction 2θ , située le long de la sphère d'Ewald est due à la fonction de transfert du détecteur à localisation [155]. Les deux autres tiges de diffusion diffuse font un angle de 55° avec la normale à la surface du cristal (direction $[001]_c$). Cela correspond à l'angle entre la direction $(001)_c$ et $(111)_c$, ainsi la présence de cette diffusion diffuse peut être attribuée à des défauts plans situés dans les plans $\{111\}_c$. L'intensité de ces tiges de diffusion diffuse est très faible ce qui signifie que la densité de fautes dans le cristal est faible. L'extraction de la distribution d'intensité le long de la rangée $[10L]_h$ permet d'obtenir des informations sur la transition de phase [162] qui s'opère dans les monocristaux de 3C-SiC à hautes températures. Le profil d'intensité obtenu le long de la rangée $[10L]_h$ entre les nœuds $(002)_c$ et $(-113)_c$ est donnée en 2.15(c). Les pics de Bragg de la phase 3C en $L=2$ (pour le nœud $(002)_c$) et en $L=5$ (pour le nœud $(-113)_c$) sont très intenses et une diffusion diffuse extrêmement faible est présente entre ces pics.

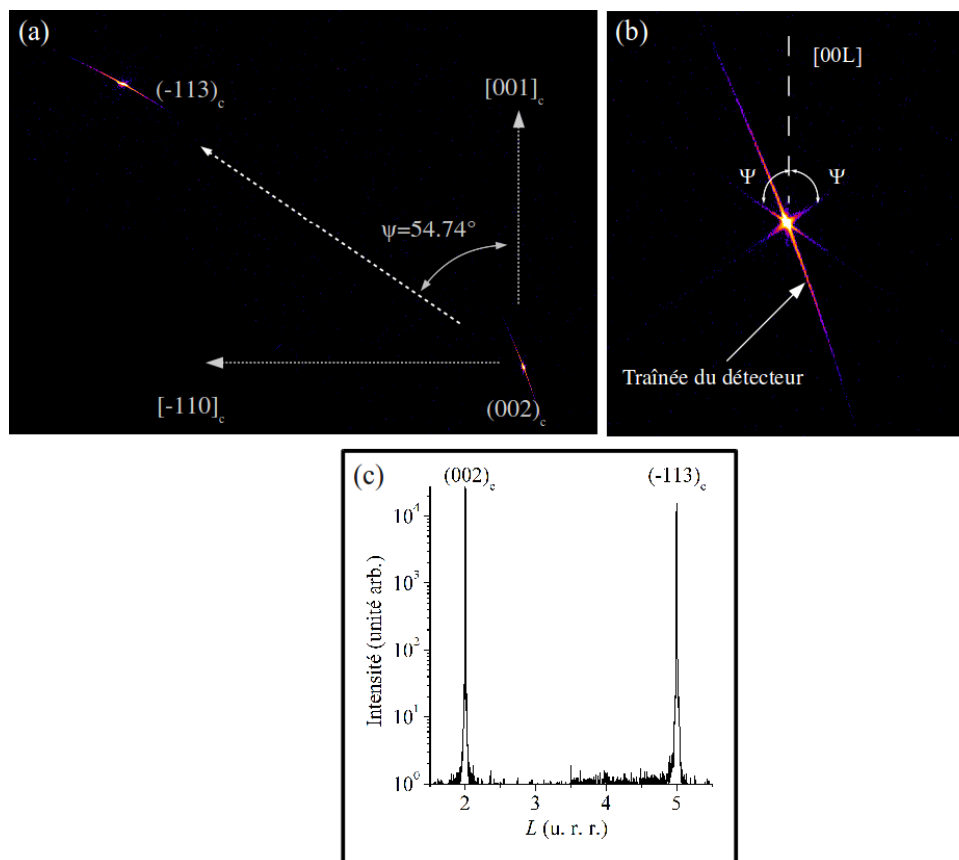


Figure 2.15: (a) Carte de l'espace réciproque obtenue pour un cristal 3C-SiC non transformé. Les réflexions $(002)_c$ et $(-113)_c$ sont indiquées. L'angle ψ correspond à l'angle entre les directions $[001]_c$ et $[-111]_c$. (b) Agrandissement du nœud $(002)_c$ de la carte du cristal non transformé mettant en évidence les différentes tiges de diffusion diffuse.

Une carte de l'espace réciproque obtenue pour un cristal 3C-SiC après recuit à haute température est présentée sur la figure 2.16(a). La différence la plus notable par rapport à la carte de l'espace réciproque précédente est la présence d'une tige de diffusion diffuse très intense le long de la rangée $[10L]_h$ entre les réflexions $(002)_c$ et $(-113)_c$ du 3C-SiC. Cette diffusion diffuse intense est présente de part et d'autre de l'axe $[001]_c$ avec un angle

d'environ 55° et correspond à des défauts plans présents dans les plans $(-111)_c$ et $(1-11)_c$. Les réflexions $(002)_c$ et $(-113)_c$ subsistent ce qui montre que la phase 3C est toujours présente dans le cristal.

Le profil d'intensité présenté sur la figure 2.16(c), correspond à l'extraction de la tige de diffusion diffuse de l'échantillon recuit. Les pics de Bragg du 3C sont toujours présents mais moins intenses et le reste de l'intensité est réparti en diffusion diffuse intense. La diffusion diffuse n'est pas répartie de façon homogène. En effet, elle est très faible autour de $L=3$, qui correspond au nœud $(106)_h$ pour lequel il y a extinction. Le reste de la diffusion diffuse est relativement bien structuré et présente des maxima autour des positions $L=2,5$; $3,5$; 4 et $4,5$. À l'aide de la figure 2.12, ces maxima peuvent être attribués aux pics de diffraction de la phase 6H à savoir respectivement les nœuds $(105)_h$, $(107)_h$, $(108)_h$, et $(109)_h$. Ces maxima, correspondant aux pics de Bragg de la future phase 6H, seront qualifiés de pseudo-pics qui émergent au cours de la transition et qui sont d'autant plus proches de la position de Bragg du 6H que la transition est à un état d'avancement élevé. Un tel profil d'intensité dans lequel la diffusion diffuse est d'intensité élevée et structurée témoigne d'une forte corrélation spatiale des fautes d'empilement.

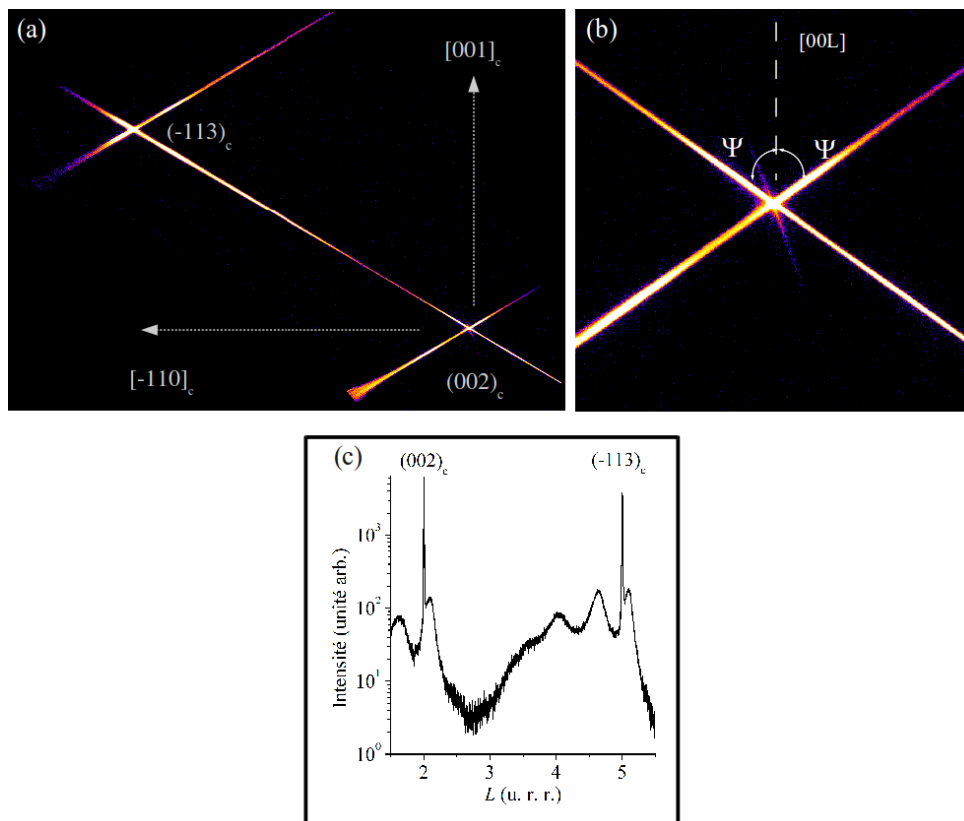


Figure 2.16: (a) Carte de l'espace réciproque pour un cristal de 3C-SiC désordonné. Apparition d'une diffusion diffuse intense correspondant aux réflexions de la phase hexagonale. (b) Agrandissement du nœud $(002)_c$ de la carte du cristal transformé mettant en évidence les différentes tiges de diffusion diffuse.

2 Microscopie électronique en transmission

Le principe de l'imagerie en microscopie électronique en transmission (MET) repose sur la formation de différents types de contrastes (de diffraction, de phase, chimique) créés par les ondes/particules électroniques de haute énergie (plusieurs dizaines ou centaines de kV) après interaction avec les atomes d'un échantillon très mince (quelques dizaines de nm). Par opposition à la diffraction des rayons X (DRX) qui fournit des informations moyennées sur un volume macroscopique, la MET permet l'étude locale d'une structure. La MET conventionnelle est un outil d'analyse structurale dans une gamme d'échelle allant du micromètre au nanomètre, tandis que la microscopie électronique haute résolution permet d'atteindre des informations jusqu'à l'ordre de l'Angström, soit l'échelle atomique. Ces deux techniques (MET et DRX) sont donc complémentaires. La MET permet d'obtenir des informations locales à la fois dans le réseau direct (mode image) et dans le réseau réciproque (mode diffraction) et de caractériser ainsi des microstructures de défauts plans, linéaires ou ponctuels. Dans le paragraphe qui suit, une présentation de la préparation des échantillons nécessaire pour l'observation par MET sera décrite. Suivra une description des appareillages utilisés ainsi que des principes de fonctionnement de la MET conventionnelle et de la MET haute résolution.

2.1 Préparation de lames minces

L'observation d'échantillons en MET nécessite une préparation spécifique. En effet, à cause de la faible pénétration des électrons dans la matière, il est nécessaire d'amincir les échantillons initialement sous forme de massif ou de film afin de les rendre transparents aux électrons. Cet amincissement doit être réalisé de façon à ce que la rugosité de l'échantillon soit la plus faible possible. Pour faire de la MET haute résolution sur des matériaux constitués d'éléments tels que SiC, l'épaisseur doit être inférieure à 30 nm, alors qu'une épaisseur de l'ordre de 100 nm est suffisante pour la microscopie conventionnelle. Cette limite d'épaisseur est une contrainte rédhibitoire pour les observations. De plus, l'échantillon aminci doit présenter un diamètre maximum de 3 mm afin d'être adapté aux dimensions du porte-objet du MET. Les observations de MET peuvent être effectuées selon deux directions : en vue plane ou en vue transverse. Dans les deux cas, nous obtenons des images projetées sur toute l'épaisseur de l'échantillon. La vue plane (par exemple suivant la direction de croissance de la couche de SiC) fournit des informations sur la taille et la distribution des grains et des défauts dans le plan de la lame mince. La vue transverse (suivant une direction perpendiculaire à la direction de croissance) permet d'évaluer la qualité de l'interface et de visualiser l'évolution des défauts cristallins durant la croissance. Cette préparation est très spécifique selon que l'on veuille réaliser des vues planes ou transverses. Les étapes-clés de la préparation de lames minces sont détaillées dans ce paragraphe.

2.1.1 Découpe à la scie diamantée

Dans notre cas, les monocristaux de 3C-SiC étudiés ont des dimensions de l'ordre de $5 * 5 \text{ mm}^2$. Un premier découpage à la scie diamantée est effectué. Afin que la taille de l'échantillon après les diverses étapes de polissage soit adaptée à la taille du porte-objet du MET, nous découpons un échantillon de l'ordre de $2,5 \text{ mm}^2$.

Section plane (plane view) Dans le cas d'une section plane, l'amincissement est fait de telle sorte que la direction de croissance de l'échantillon $[001]_c$ soit normale aux surfaces polies. Les surfaces polies sont représentées en bleu sur la figure 2.17.

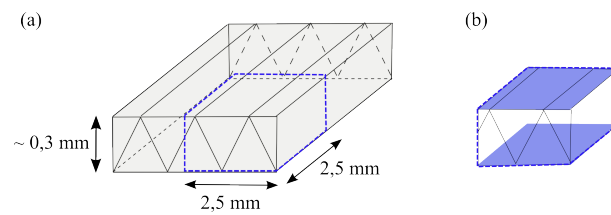


Figure 2.17: Schéma d'une section plane.

Section transverse (cross-section) Dans le cas des coupes transverses, les différentes étapes de préparation sont représentées sur la figure 2.18. Dans un premier temps, trois lamelles de 0,5 mm de large sont découpées à la scie diamantée. La position des plans de découpe est indiquée en violet sur la figure 2.18(a). Dans un second temps, les lamelles obtenues sont assemblées de la façon indiquée en (b) et (c) sur la même figure. L'encart (d) indique les faces qui seront ensuite polies dans l'étape suivante.

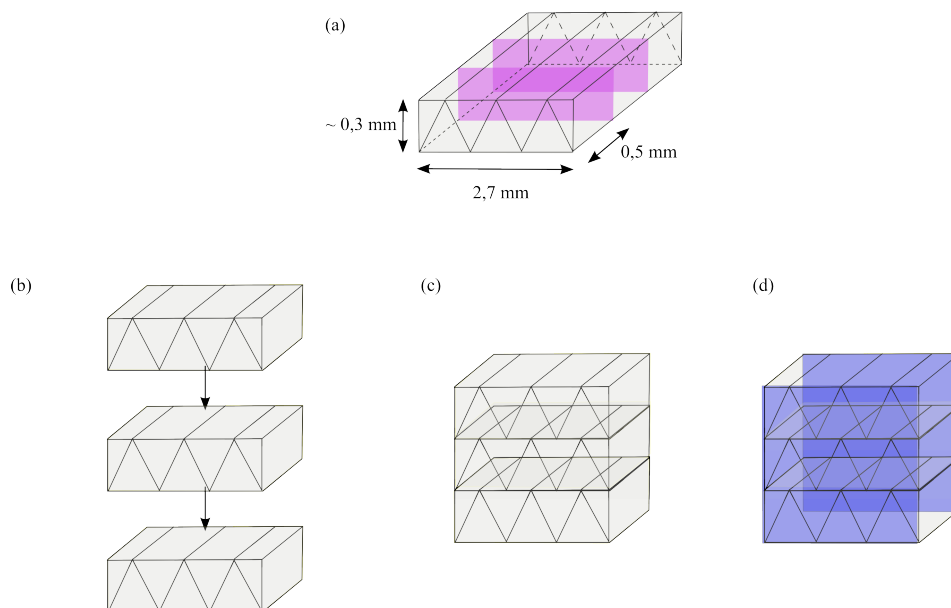


Figure 2.18: Étapes de découpe et d'assemblage lors de la préparation d'une coupe transverse.

2.1.2 Polissage mécanique de l'échantillon

Après découpage, l'échantillon est fixé avec de la résine sur un morceau de pyrex que nous positionnons sur un tripode afin d'assurer la planéité de l'échantillon. Puis nous procédons au polissage d'une première face jusqu'à obtenir une épaisseur d'environ $100\ \mu\text{m}$. Un contrôle régulier de cette surface est important afin d'éliminer les rayures au fur et à mesure et d'obtenir une surface bien lisse et brillante (poli miroir). Le polissage est réalisé à l'aide d'un plateau tournant sur lequel sont déposés des papiers abrasifs diamantés dont la taille de grains varie entre $30\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$. La vitesse de la polisseuse est adaptée en fonction de la rugosité des disques. Afin d'éviter un échauffement de l'échantillon et d'évacuer au fur et à mesure les grains et les particules arrachés, un filet d'eau est dirigé en permanence sur le disque.

Pour éviter une éventuelle contamination par des résidus de résine utilisée pour coller l'échantillon sur le pyrex, nous nous assurerons qu'il ne repasse pas au même endroit du disque, en déplaçant régulièrement le tripode. Une fois que la première face présente un bel aspect, nous retournons la lame et nous passons à l'amincissement et au polissage de l'autre face jusqu'à atteindre une épaisseur de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ à $20\ \mu\text{m}$ afin de réduire au maximum la durée du polissage ionique ultérieur. L'épaisseur de l'échantillon ainsi que son état de surface sont contrôlés régulièrement par microscopie en réflexion. La lame mince peut être collée sur une grille de microscopie en cuivre ou en molybdène à l'aide d'une résine (M-Bond) qui durcit sous l'effet de la chaleur, préalablement à l'étape de l'amincissement ionique.

2.1.3 Préparation de la grille de microscopie

La grille sur laquelle est collé l'échantillon est mise durant environ 1 heure dans un four à 100°C afin de s'assurer de la bonne cohésion de l'échantillon sur la grille.

2.1.4 Amincissement ionique

Deux faisceaux d'ions argon accélérés par une tension de $2,5\ \text{kV}$ pulvérisent la surface de la lame mince avec une incidence rasante comprise entre 8° et 5° . Au point d'impact du faisceau, les atomes et molécules superficiels de la lame mince sont progressivement éjectés. La vitesse d'amincissement dépend de la structure cristalline de l'échantillon, de l'énergie et de l'angle d'incidence des ions et de la densité électronique du faisceau. Selon ces conditions, cette vitesse peut varier entre 1 et $18\ \mu\text{m} / \text{heure}$ (voir figure 2.19). L'amincissement ionique est terminé lorsque nous constatons à l'aide d'un microscope optique l'apparition dans l'échantillon d'un trou bordé de franges d'interférences.

L'appareillage utilisé pour l'amincissement des lames minces est le "PIPS 691 GATAN" (Precision Ion Polishing System). Il est constitué d'une enceinte connectée à des pompes à vide, contenant de l'argon à très faible pression (de l'ordre de $10^{-2}\ \text{Pa}$ durant l'amincissement), d'un porte-échantillon rotatif et de deux canons à ions.

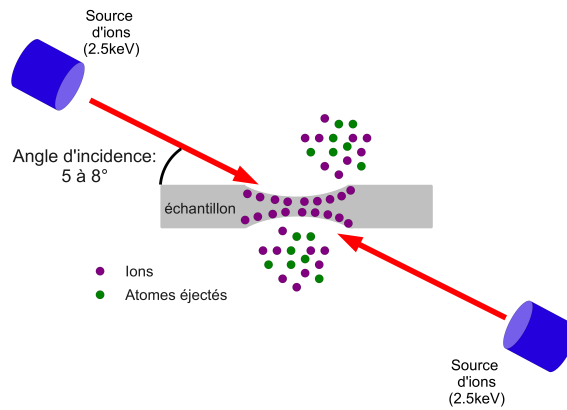


Figure 2.19: *Illustration du polissage ionique.*

2.2 Description d'un microscope électronique en transmission

Une fois la lame mince obtenue, elle est positionnée sur le porte-échantillon double inclinaison du MET. Les micrographies présentées dans la suite de ce manuscrit ont été obtenues à l'Institut Pprime de Poitiers (UPR3346 CNRS) avec un MET JEOL 200CX (représenté sur la figure 2.20) et un MET JEOL 2200FS. La figure 2.21 présente les différents éléments qui constituent un MET. Nous allons décrire ci-après le rôle de chacun d'entre eux.



Figure 2.20: *Photo du microscope électronique en transmission JEOL 200CX.*

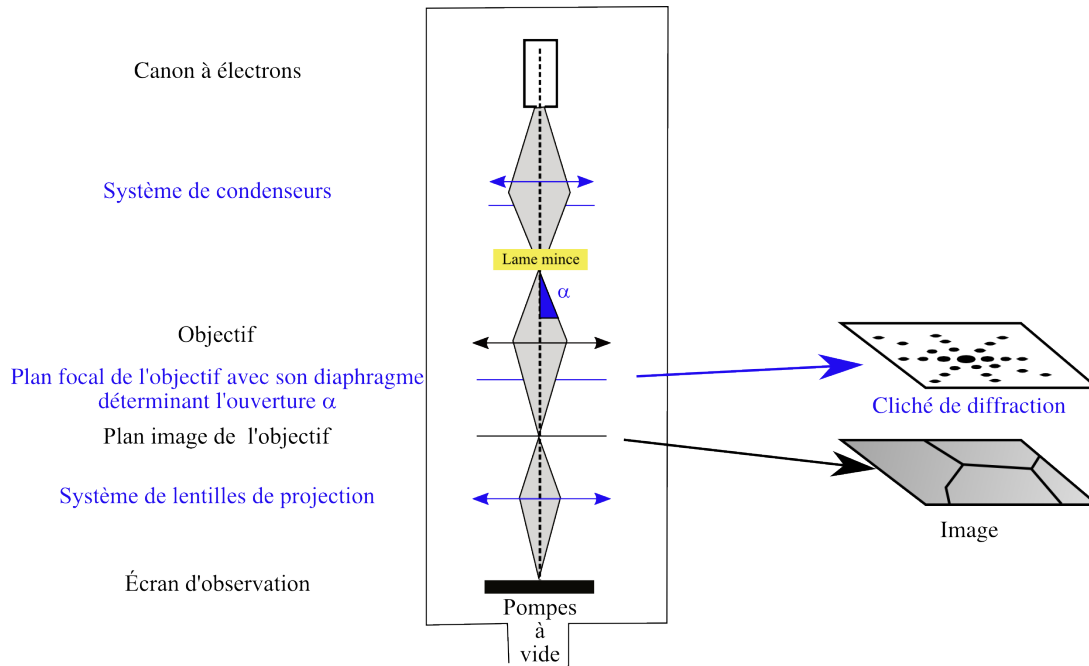


Figure 2.21: *Éléments d'un microscope électronique en transmission.*

2.2.1 Source d'électrons

La production des électrons est assurée dans le canon à électrons au sommet de la colonne optique. Le canon à électrons peut être de nature thermoionique (JEOL 200CX) ou à émission de champ (JEOL 2200FS). Il est composé d'une source d'électrons, d'un système de lentilles magnétiques et d'un accélérateur d'électrons. Dans le cas du JEOL200CX, il s'agit d'un canon thermoionique dans lequel la source d'électrons est un filament de tungstène chauffé entre 1500 et 2000°C.

Le système wehnelt-anode, équivalent à un ensemble de deux lentilles respectivement convergente et divergente, transforme les électrons émis en un faisceau électronique dont l'énergie est déterminée par la tension de polarisation de l'anode délivrée par un générateur de haute tension (jusqu'à plusieurs centaines de kV), et provenant d'une section minimale (10 à 50 μm de diamètre) appelée cross-over, située entre le wehnelt et l'anode accélératrice.

Les électrons ainsi émis ont une très faible longueur d'onde (2,5 pm à 200 kV) par rapport à la lumière visible, ce qui permet d'avoir une résolution bien meilleure qu'en microscopie optique. La résolution des meilleurs MET actuels est de l'ordre de l'Angström. Étant donné que les électrons interagissent fortement avec la matière, ils interagissent aussi avec les molécules de l'air, c'est pourquoi la colonne est maintenue en permanence sous un vide poussé, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} Pa.

2.2.2 Focalisation des électrons sur la lame mince

Les électrons issus du canon à électrons sont accélérés par une différence de potentiel puis focalisés sur la lame mince par un système de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes. Cette focalisation des électrons assure l'arrivée d'un faisceau d'électrons quasi monocinétiques sur l'échantillon. Après interaction électrons-échantillon, un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés apparaissent en sortie de la lame mince. Les faisceaux convergent dans le plan focal image de l'objectif où un diagramme de diffraction de l'échantillon est formé par la trace des points ou des disques de convergence des différents faisceaux. Les faisceaux traversent ensuite le système lentille/diaphragme objectifs qui permet d'obtenir une image intermédiaire de l'échantillon de petites dimensions. Cette image est alors reprise par des lentilles de projection dont le rôle est de former une image finale agrandie sur l'écran d'observation fluorescent situé à la base de la colonne. Le grandissement peut être changé et la mise au point ajustée en modifiant respectivement les courants d'excitation des projecteurs et de l'objectif. Les lentilles contenues dans la colonne sont de type magnétique et produisent un champ magnétique de l'ordre du Tesla.

2.2.3 Limite de résolution optique : les aberrations

La caractéristique principale d'un microscope électronique est sa résolution. C'est la plus petite distance entre deux points de l'objet que le microscope permet de résoudre dans l'image. Les lentilles permettent de faire des images électroniques de l'objet avec l'avantage de pouvoir modifier la distance focale des images. Néanmoins, la finesse de focalisation est limitée par certains défauts des lentilles électroniques. Les aberrations les plus importantes sont celles qui ne s'annulent pas sur l'axe optique qui sont appelées distorsions. Les principales aberrations rencontrées sont l'aberration sphérique, l'astigmatisme, l'aberration chromatique et l'aberration de diffraction.

Aberrations de sphéricité L'aberration sphérique est due à une différence de focalisation des électrons par la lentille objectif selon leur distance par rapport à l'axe optique. L'image d'un point est alors un disque de rayon r_s' dans le plan de Gauss, correspondant à un disque de rayon r_s dans le plan objet (voir figure 2.22(a)). r_s et r_s' sont liés l'un à l'autre par le grandissement g selon la relation : $r_s = r_s'/g$. Le coefficient d'aberration sphérique C_s est alors défini de la façon suivante :

$$r_s = C_s \alpha^3 \quad (2.20)$$

où α est l'angle d'ouverture de l'objectif. Pour minimiser ce type d'aberration, il faut un angle d'ouverture α de l'objectif très faible, ceci est permis à l'aide du diaphragme objectif. De plus, les microscopes électroniques à haute résolution récents sont équipés d'un correcteur qui permet de compenser l'aberration sphérique.

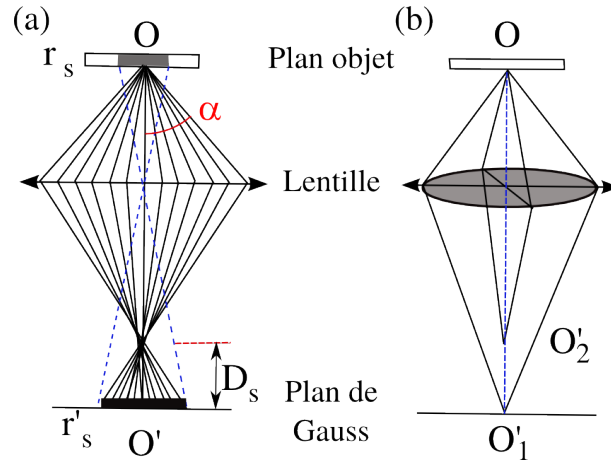


Figure 2.22: *Aberrations géométriques d'une lentille : (a) Aberration sphérique avec mise en évidence de la défocalisation de Scherzer (D_s), (b) Astigmatisme.*

Aberration de diffraction Une autre aberration est due à l'ouverture de l'objectif, il s'agit de l'aberration de diffraction qui est liée à la diffraction au niveau du diaphragme d'ouverture. Ainsi, l'image d'un point n'est pas un point mais une tache appelée tache d'Airy. Le diamètre de la tache est donné par la formule suivante, où α est l'angle d'ouverture :

$$d = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}$$

Une diminution de la valeur de d améliore la résolution du microscope. Par observation de l'expression ci-dessus, d peut être diminué en utilisant une faible longueur d'onde λ , en augmentant l'angle d'ouverture α ou en augmentant l'indice de réfraction n . En microscopie électronique en transmission, les objectifs sont de faibles ouvertures et l'indice de réfraction du vide est égal à 1. Ainsi, la résolution ne peut être améliorée qu'en utilisant une faible longueur d'onde des électrons λ . Dans le cas des électrons, les angles d'ouvertures sont faibles et $n=1$, ainsi l'expression de la distance de résolution se simplifie de la façon suivante :

$$d = \frac{0,61\lambda}{\alpha}$$

L'expression du rayon du disque de confusion s'exprime donc de la façon suivante :

$$r_d = \frac{0,61\lambda}{2\alpha} \quad (2.21)$$

En comparant les expressions de l'aberration de sphéricité 2.20 et de l'aberration de diffraction 2.21, nous remarquons que ces deux phénomènes varient en sens inverse selon l'angle d'ouverture α . En effet, une augmentation de l'angle d'ouverture α réduit l'aberration de diffraction mais est au désavantage de l'aberration de sphéricité. La variation du rayon du disque de confusion de l'aberration instrumentale totale tenant compte à la fois de l'aberration de diffraction et de l'aberration de sphéricité s'exprime

de la façon suivante :

$$r_{tot} = \sqrt{(r_d^2 + r_s^2)} \quad (2.22)$$

r_{tot} passe par un minimum pour des valeurs très proches de r_d et de r_s . La condition $r_d = r_s$ conduit à l'ouverture et à la résolution de Rayleigh d'après les équations 2.20 et 2.21 nous pouvons obtenir :

$$\alpha = \left(\frac{0,61\lambda}{2C_s} \right)^{1/4} \Rightarrow d = 0,82\lambda^{3/4}C_s^{1/4} \quad (2.23)$$

Le minimum de confusion est obtenu pour une certaine défocalisation par rapport à la focalisation de Gauss. Scherzer propose une expression de la défocalisation :

$$D_s = -1,2\sqrt{C_s\lambda}$$

Cette expression conduit à l'ouverture (α) et à la résolution (d) de Scherzer les plus favorables qui s'expriment de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{4}{3} \left(\frac{0,61\lambda}{2C_s} \right)^{1/4} \Rightarrow d = 0,66\lambda^{3/4}C_s^{1/4}$$

La résolution de Scherzer est la résolution ponctuelle optique. Il s'agit de la résolution ponctuelle limite qui peut être obtenue avec une longueur d'onde et une aberration sphérique données.

Astigmatisme L'astigmatisme représente le fait qu'une lentille électromagnétique ne possède pas une symétrie de révolution parfaite : sa distance focale est différente pour deux plans perpendiculaires entre eux, passant par l'axe optique. Cela se manifeste sur les images par une surfocalisation dans une direction et une sous-focalisation dans la direction perpendiculaire comme représenté sur la figure 2.22(b). Ce phénomène est facilement corrigé par un stigmatiseur et ne limite donc pas la résolution.

Aberration chromatique L'aberration chromatique est liée à la dispersion de l'énergie ΔE des électrons incidents. Elle représente la variation de la distance focale en fonction de la longueur d'onde des électrons. En effet, la focale d'une lentille électromagnétique étant proportionnelle à l'énergie des électrons incidents, toute dispersion d'énergie du faisceau d'électrons se traduit par un disque de confusion dans le plan de focalisation. Le rayon r_c de ce disque permet de définir l'aberration chromatique de la lentille par la relation :

$$r_c = C_c \alpha \frac{\Delta E}{E_0}$$

où C_c est le coefficient d'aberration chromatique, α l'angle d'ouverture de l'objectif, E_0 l'énergie des électrons incidents et ΔE la dispersion de l'énergie. Cette dispersion en énergie des électrons a deux origines : l'une instrumentale et l'autre physique.

L'origine instrumentale est liée à la dispersion propre au canon et à la variation de la tension d'accélération. L'origine physique concerne la perte d'énergie des électrons lors de l'interaction avec la lame mince. Pour limiter les phénomènes d'aberrations chromatique, il convient de limiter la dispersion d'énergie du faisceau incident. Cela est possible si l'on dispose d'une source d'électrons avec une faible dispersion en énergie, si la tension d'accélération est stabilisée et si l'épaisseur de la lame mince est faible [163,164].

2.3 Microscopie conventionnelle

En variant la focalisation du système de projection (lentilles situées après l'objectif), nous pouvons obtenir sur l'écran, le film photographique ou la caméra du MET soit une image, soit un diagramme de diffraction.

2.3.1 Mode image

Une image de l'objet est obtenue en focalisant les lentilles intermédiaires et de projection sur le plan image (ou plan de Gauss) de la lentille objectif. L'aberration de sphéricité est réduite par l'insertion d'un diaphragme dans le plan focal arrière de l'objectif. Suivant la position du diaphragme par rapport au diagramme de diffraction, nous pouvons obtenir différents contrastes : des images en champ clair ou en champ sombre. Nous observons alors un contraste de diffusion ou de diffraction.

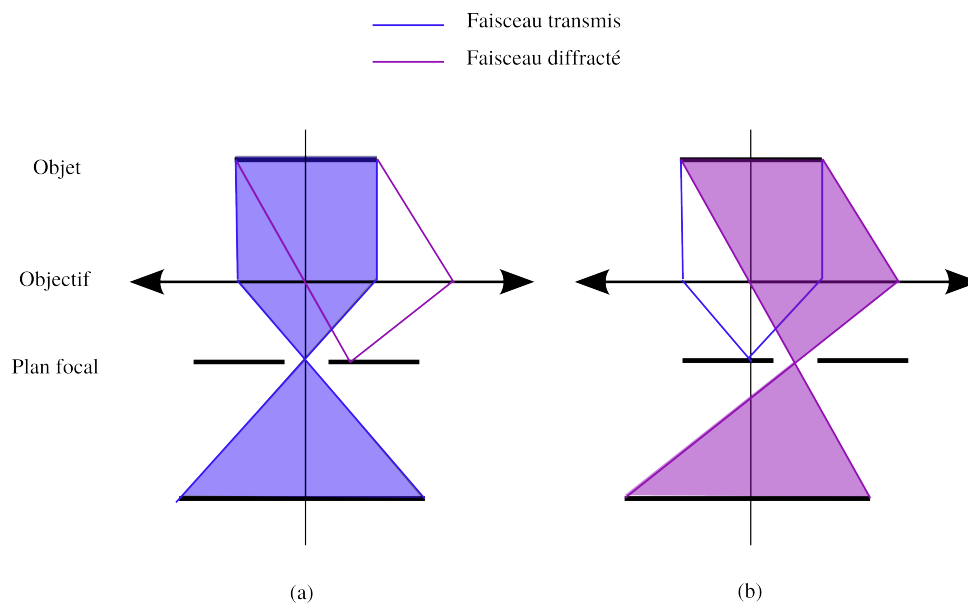


Figure 2.23: Configurations permettant d'acquérir des images en champ (a) clair (b) sombre.

Des images en champ clair sont obtenues quand le diaphragme est centré sur le faisceau direct comme indiqué sur la figure 2.23(a). Seul le faisceau direct est sélectionné et contribue à la formation de l'image. Toutes les parties cristallisées de la lame mince apparaissent donc sombres sur fond clair.

Des images en champ sombre (figure 2.23(b)) sont obtenues quand le diaphragme est positionné de façon à sélectionner le faisceau diffracté d'un cristal. Dans ce cas, seuls les rayons qui correspondent à la réflexion hkl contribuent à la formation de l'image. L'observation des coupes en mode image nous permet d'observer les fautes d'empilements et les dislocations.

2.3.2 Mode diffraction

Dans le réseau réciproque, la condition de diffraction exacte d'une famille de plans (hkl) est vérifiée quand le vecteur de diffusion correspond à un vecteur du réseau réciproque, soit lorsque les extrémités des vecteurs \vec{k}_0 (vecteur d'onde du faisceau d'électrons incident) et \vec{k} (vecteur d'onde du faisceau d'électrons diffracté) sont des nœuds du réseau réciproque.

La forte interaction des électrons avec le cristal ainsi que la faible épaisseur de la lame mince conduit à un relâchement des conditions de diffraction. L'intensité diffractée ne s'annule pas immédiatement lorsque nous nous écartons de la condition de diffraction exacte de la famille de plan (hkl). Cela est d'autant plus accentué que la lame mince est fine. Ce relâchement se traduit donc par une présence de diffraction lorsque l'angle d'incidence est compris entre $\theta \pm \Delta\theta$. Ce relâchement des conditions de diffraction implique que les spots diffractés prennent l'aspect de bâtonnets allongés. Ainsi, un faible éloignement des conditions de Bragg conduit à une diminution de l'intensité de la famille de plans (hkl) correspondante qui apparaît tout de même dans le cliché de diffraction.

La longueur d'onde des électrons utilisée en microscopie électronique est de l'ordre de $2,5 \times 10^{-3}$ nm, ce qui est beaucoup plus petit que la longueur d'onde utilisée lors de la diffraction des rayons X (1,54 Å dans le cas de la raie K_α du cuivre). Cette différence est à l'origine d'un très grand rayon de courbure de la sphère d'Ewald ($R = 1/\lambda$), par rapport aux paramètres du réseau réciproque. Ainsi, dans le cas de la MET de nombreux nœuds de l'espace réciproque se retrouvent en position de diffraction pour une orientation donnée. Il n'est alors pas nécessaire dans le cas de la diffraction des électrons d'orienter le cristal en permanence sous le faisceau pour amener les différents nœuds du réseau réciproque en position de réflexion. Ces caractéristiques, permettent en incidence normale d'obtenir le diagramme de diffraction observé dans le plan perpendiculaire au faisceau incident puisque c'est une section plane de l'espace réciproque de diffraction passant par l'origine (figure 2.24).

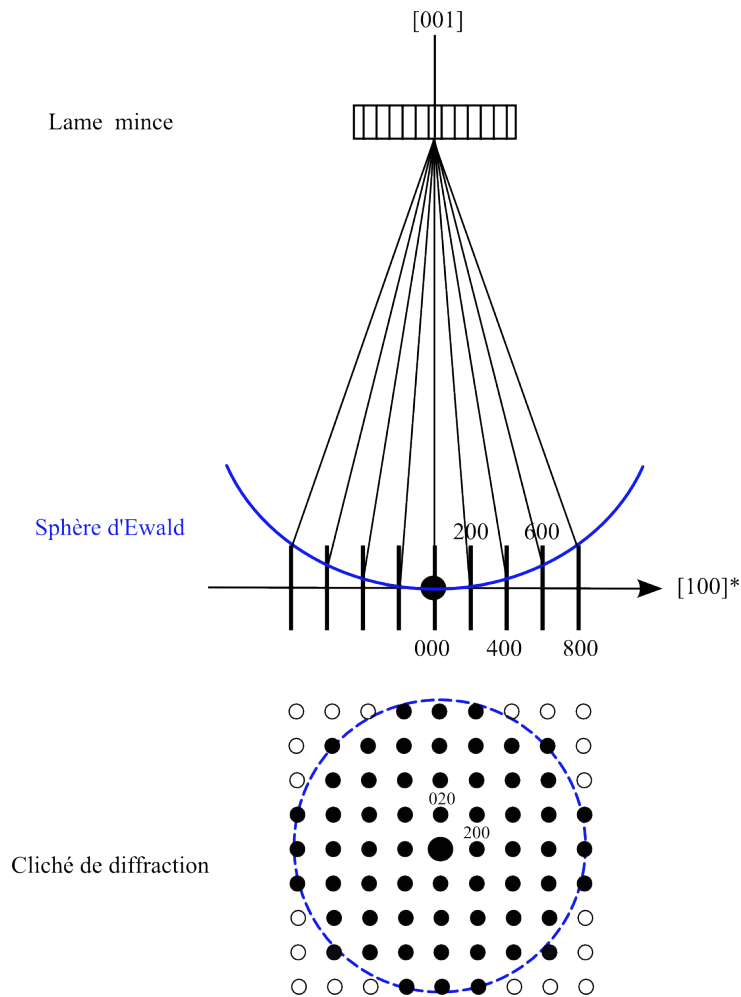


Figure 2.24: Représentation de la sphère d'Ewald en microscopie électronique en transmission, des bâtonnets de diffraction dus au relâchement des conditions de diffraction et du cliché de diffraction obtenu en incidence normale.

La figure 2.25 représente un schéma de diffraction des électrons. L'examen de cette figure nous permet d'obtenir une relation entre la distance réticulaire d_{hkl} et la distance mesurée D_{hkl} sur le cliché de diffraction.

La distance entre l'échantillon et l'écran est appelée longueur de chambre et est notée L . De cette distance dépend la distance entre les taches de diffraction, plus L est grande plus la distance entre les taches augmente. Les relations suivantes peuvent être établies par observation du schéma 2.25 :

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{R}{L} \quad (2.24)$$

De plus, θ étant faible, l'approximation des petits angles conduit à $\text{tg } 2\theta \sim 2\sin \theta$. Ainsi avec combinaison de la loi de Bragg, nous obtenons :

$$2\sin\theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}} = \frac{R}{L} \quad (2.25)$$

et nous avons ainsi une relation directe entre la distance mesurée sur le cliché de diffraction entre deux taches et la distance interréticulaire :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (2.26)$$

ou encore :

$$D_{hkl} \cdot d_{hkl} = 2 \cdot \lambda L \quad (2.27)$$

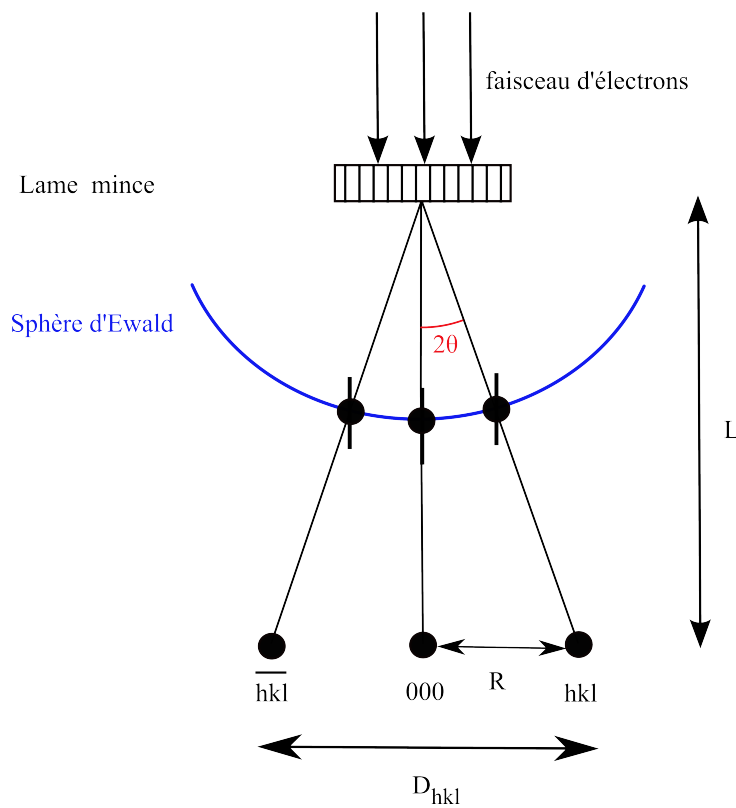


Figure 2.25: Figure mettant en évidence les relations existantes entre la sphère d'Ewald et le cliché de diffraction.

Dans cette dernière équation, le terme λL ne dépend que des conditions expérimentales puisque L est égale au produit du grandissement dû aux lentilles situées après la lentille objectif par la focale de l'objectif. Ainsi, une fois cette constante expérimentale déterminée, la mesure de la distance entre deux taches de diffraction D permet d'accéder à la distance interréticulaire.

L'indexation complète d'un cliché de diffraction se fait alors en plusieurs étapes consécutives comme illustrées sur le schéma 2.26 :

1. Mesurer les distances D_{hkl} entre deux réflexions symétriques par rapport à la tache centrale et les classer par valeurs croissantes $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$.
2. Dédire à partir de la suite $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$ les distances interréticulaires $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$ vérifiant l'équation 2.27. Notons que : $D_1 \leq D_2 \leq D_3 \leq \dots D_n$ et $d_1 \geq d_2 \geq d_3 \geq \dots d_n$.
3. Attribuer à chaque distance interréticulaire les indices de Miller h, k, l en s'assurant que l'équation :

$$\vec{g}_3 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 \quad (2.28)$$

est vérifiée. Cela peut aussi s'exprimer par l'égalité suivante :

$$\begin{bmatrix} h_3 \\ k_3 \\ l_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_1 + h_2 \\ k_1 + k_2 \\ l_1 + l_2 \end{bmatrix}$$

4. Mesurer les angles entre les vecteurs \vec{g}_i et \vec{g}_j du réseau réciproque et vérifier qu'ils correspondent bien aux angles calculés entre les plans $h_i k_i l_i$ et $h_j k_j l_j$ de la structure étudiée.
5. Déterminer les indices u, v et w du vecteur $\vec{N} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ sachant que \vec{N} est perpendiculaire aux vecteurs \vec{g}_1, \vec{g}_2 et \vec{g}_3 . Les composantes du vecteur sont donc obtenues par le produit vectoriel suivant :

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \vec{g}_1 \wedge \vec{g}_2 = \begin{bmatrix} l_2 k_1 - l_1 k_2 \\ h_2 l_1 - h_1 l_2 \\ k_2 h_1 - k_1 h_2 \end{bmatrix}$$

La direction $[uvw]$ du réseau direct représente l'axe de zone.

L'analyse de ces clichés permet d'obtenir des informations sur la symétrie du cristal et donc sur les propriétés structurales du matériau.

Les images obtenues par microscopie électronique en transmission sont couplées avec les clichés de diffraction correspondant aux zones observées afin d'identifier le polytype SiC présent.

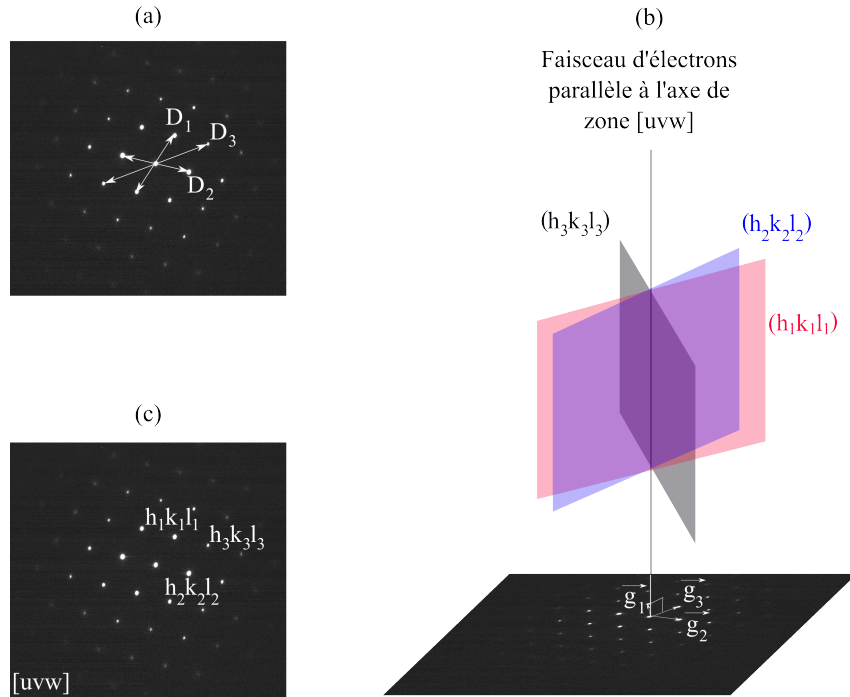


Figure 2.26: Étapes nécessaires à l'indexation d'un cliché de diffraction.

2.4 Microscopie haute résolution

Lorsque la distance de résolution devient inférieure ou égale aux paramètres du réseau cristallin, un contraste de structure se superpose au contraste de diffraction. Nous sommes alors dans le domaine de la microscopie à résolution structurale ou à haute résolution.

Une image haute résolution est obtenue par sélection, à l'aide du diaphragme de contraste (diaphragme objectif), d'un ensemble de faisceaux diffractés autour du faisceau transmis qui vont participer à la formation de l'image. Comme l'image est formée avec le faisceau transmis et quelques faisceaux de part et d'autre de ce dernier, la microscopie haute résolution est en fait une technique qui s'apparente au mode d'observation en champ clair.

Des paramètres tels que la défocalisation et l'astigmatisme influencent de manière significative la qualité de l'image et il est donc important de veiller à bien les ajuster lors des observations.

Le principe de la haute résolution est d'amener l'ensemble des ondes diffractées à interférer entre elles. Nous obtenons alors une figure d'interférences permettant de visualiser les colonnes atomiques des plans responsables de la diffraction. Les maxima et minima d'intensité présentent une périodicité pour les cristaux.

Néanmoins, il est à noter que cette périodicité n'est pas directement liée à l'arrangement atomique au sein de la structure observée. La distribution des points blancs et des points noirs de l'image ne correspond pas à la position exacte des colonnes

atomiques. Une bonne interprétation d'une image en haute résolution doit être faite par l'intermédiaire de simulations numériques du contraste.

La connaissance précise des conditions expérimentales (épaisseur de la lame, qualité de son orientation en s'aidant de la diffraction, caractéristiques du microscope (tension accélératrice, défocalisation de l'image)) nous permet de simuler l'image obtenue. Ces simulations relient l'image à la distribution des atomes dans la structure. Cette reconstruction étant basée sur des phénomènes d'interférences, elle conduit à une distribution de régions claires (contributions en phases) et sombres (contribution en opposition de phase) qui peut être corrélée à l'arrangement des colonnes atomiques, ce qui permet une description locale à cette échelle [164].

Pour que les images soient de qualité, il est nécessaire que les atomes soient alignés selon la direction du faisceau incident formant des colonnes. La distance entre ces colonnes doit être au plus égale à la limite de résolution du microscope pour assurer la bonne interprétation des images. Il faut donc se positionner en orientation d'axe de zone pour déduire des informations sur la structure cristalline.

En mode haute résolution, nous visualisons les plans atomiques correspondants aux réflexions sélectionnées à condition que la distance interréticulaire entre ces plans soit compatible avec la résolution du microscope. Dans notre cas, le microscope utilisé pour l'acquisition des images haute résolution est le JEOL 2200 FS. Les électrons sont délivrés par un canon à émission de champ (FEG) dont la tension d'accélération est de 200 kV. La résolution point-point de cet instrument est de 0,23 nm. Le JEOL 2200FS est muni d'un filtre en énergie (Ω) qui permet de séparer les électrons élastiques des électrons inélastiques, ces derniers étant source de bruit dans les images ou les clichés de diffraction. Dans ce travail, une fenêtre de filtrage élastique de 10 à 20 eV autour du pic zéro de pertes d'énergie a été systématiquement appliquée.

La MET haute résolution permet de mettre en évidence l'ordre à longue distance et de visualiser la séquence atomique, afin de voir l'arrangement des fautes d'empilement au sein du cristal.

3 Microscopie de biréfringence

3.1 Principe

La biréfringence désigne la propriété physique d'un matériau dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope. Dans un milieu biréfringent, l'indice de réfraction varie selon les directions de propagation et de polarisation du rayon lumineux. Lorsque le rayon lumineux traverse le cristal, il est divisé en deux et il y a un phénomène de double réfraction. Cette double réfraction est liée à deux indices différents : l'indice ordinaire n_0 et l'indice extraordinaire noté n_e . Le rayon ordinaire suit les lois de Descartes et son indice de réfraction est indépendant de la direction observée. Par contre, le rayon extraordinaire

ne subit pas les lois de Descartes et son indice ne dépend pas de l'angle d'incidence. L'indice ordinaire est l'indice de réfraction de la polarisation perpendiculaire à l'axe d'anisotropie du matériau alors que l'indice extraordinaire est l'indice de réfraction de la polarisation parallèle à l'axe d'anisotropie.

3.2 Condition de biréfringence

En considérant notre matériau localement biréfringent, lorsqu'une onde lumineuse se propage dans un tel matériau, elle se décompose en deux ondes polarisées selon deux directions perpendiculaires particulières. Ces deux ondes sont soumises à des indices optiques différents ($n_1 > n_2$) et se propagent donc à des vitesses différentes. L'axe lent désigne la direction selon laquelle la propagation est la plus lente (n_1) et l'axe rapide l'autre direction correspondant à l'indice n_2 . La loi de la biréfringence s'écrit alors de la façon suivante :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n L$$

Avec Δn la variation de l'indice de réfraction ($n_1 - n_2$). L l'épaisseur traversée par la lumière et δ le déphasage [165]. La biréfringence représente en fait le retard, soit la différence entre les vitesses des rayons lents et rapides qui traversent le cristal anisotrope. Il existe cependant une direction privilégiée pour laquelle l'indice est indépendant de la direction de polarisation. Cette direction est appelée axe optique du milieu. Selon les réseaux cristallins, il peut y avoir un ou deux axes privilégiés. Les cristaux du système hexagonal font partie des matériaux biréfringents uniaxes alors que les cristaux de symétrie cubique ne présentent pas de phénomène de biréfringence.

La biréfringence sera maximale sur les sections parallèles à l'axe optique où la plus petite valeur du rayon rapide et la plus grande valeur du rayon lent sont obtenues. À l'inverse, sur les sections perpendiculaires, la biréfringence sera minimale puisque le retard est quasi-nul car seul le rayon rapide est présent. Ces sections sont alors en extinction. La biréfringence varie donc entre ces deux valeurs selon l'orientation de la section du cristal, mais aussi de l'épaisseur de la lame mince.

La structure cubique du SiC étant isotrope, elle ne présente aucun phénomène de biréfringence. Néanmoins, la présence de défauts cristallins s'accompagne de champs de contraintes qui déforment le réseau et donnent lieu à une variation anisotrope d'indice optique qui sera mise en évidence par microscopie de biréfringence. Cette biréfringence ne sera observée que si les axes de biréfringence coïncident avec les axes principaux des contraintes [165, 166].

3.3 Appareillage

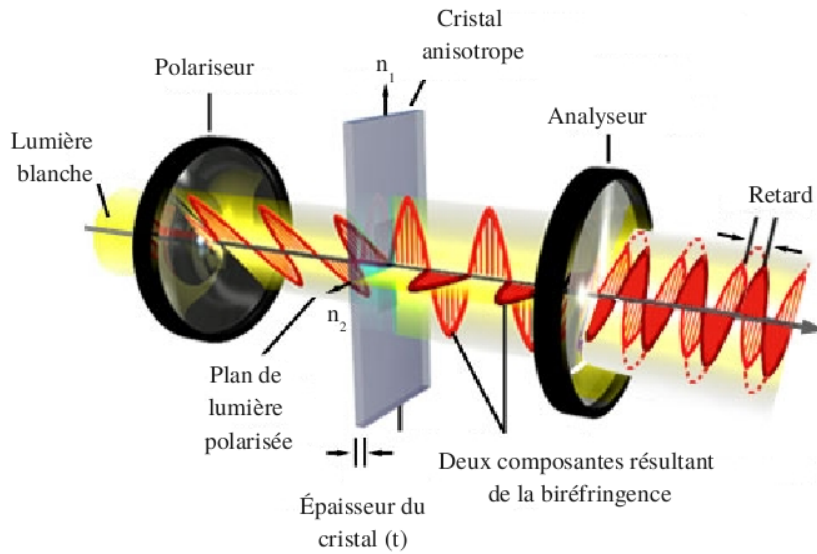


Figure 2.27: *Illustration des deux rayons lumineux émergents d'un cristal anisotrope suite au passage des différents composants du microscope.*

Le système d'imagerie de microscopie de biréfringence utilisé est constitué d'un microscope polarisant équipé d'un polariseur tournant piloté par ordinateur et d'un analyseur circulaire. Pour différents angles du polariseur, l'intensité transmise après passage par le système polariseur-échantillon-analyseur (voir figure 2.27) est mesurée pour tout point de l'échantillon. Les valeurs de transmission I , de déphasage ($\text{retard}|\sin \delta|$) et d'orientation ϕ peuvent être obtenues. L'enregistrement de ces trois quantités est assuré par une caméra CCD pour chaque pixel et des images en fausses couleurs sont reconstruites par la suite. Chaque terme permet d'accéder à des informations différentes. Lors de l'étude de champs de contraintes, c'est l'amplitude de biréfringence ($\sin \delta$) qui permet de visualiser leur répartition au sein du cristal. Le contraste présent sur cette image est dû à la déformation du réseau. L'orientation des contraintes autour du défaut peut être déduite par les valeurs de l'orientation optique ϕ . Enfin, la valeur de transmission est utile dans le cas d'échantillon dopés pour déterminer la valeur du dopage des échantillons [167].

Une biréfringence induite par la présence de défauts cristallins sera détectée en microscopie de biréfringence uniquement si le champ de contrainte est supérieur à la résolution du microscope optique. Dans notre cas, la résolution du microscope utilisé est de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$.

Étude de la transition 3C-6H : Approche analytique

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur l'instabilité des monocristaux de 3C-SiC. Il est fondamental d'avoir des informations qualitatives et quantitatives à propos de la transition polytypique (3C-6H) afin de pouvoir la limiter et permettre la production de monocristaux de 3C-SiC de bonne qualité.

Avant toute chose, les échantillons utilisés seront présentés. Nous nous attachons en particulier à détailler leur croissance sur un substrat ondulé de Si. Cette technique de croissance permet de réduire la densité des défauts présents au sein du cristal mais elle conduit à une anisotropie de leur répartition. Les lots d'échantillons, de différentes qualités cristallines ont été recuits à différentes températures pendant des durées diverses.

Ensuite, un tour d'horizon bibliographique sur l'étude des fautes d'empilement par diffraction des rayons X est proposé. Chacune de ces études est basée sur la même approche. L'expression de l'intensité diffusée issue de cette approche est détaillée dans le cas d'un cristal de type zinc-blende contenant des fautes d'empilement. Les défauts peuvent être répartis de manière aléatoire ou être corrélés. Littérature à l'appui, l'effet de fautes simples réparties aléatoirement sur le profil de diffraction est examiné. La corrélation spatiale des défauts et plus précisément les types de corrélation envisagés dans la littérature pour la transition 3C→6H au sein de monocristaux de SiC sont traités en détails. La simulation des profils expérimentaux avec les deux mécanismes proposés, la diffusion locale d'atomes et le glissement de dislocations partielles, permet de déterminer le mécanisme le plus adapté.

Nous présentons les résultats obtenus avec le modèle de simulation choisi. Les différents lots d'échantillons utilisés permettent d'étudier l'influence de plusieurs paramètres sur la transition 3C→6H : la température de recuit, la durée de recuit et la qualité cristalline des cristaux.

Afin de caractériser de manière plus locale les monocristaux de SiC, des observations

en MET ont été effectuées. Cette technique complémentaire à la diffusion diffuse des rayons X, permet d'obtenir des informations structurales et de caractériser plus précisément les dislocations, notamment avec la détermination de leurs vecteurs de Burgers.

Enfin, au cours de la discussion et de la conclusion les informations obtenues par diffusion diffuse des rayons X et MET permettent de proposer des hypothèses sur le mécanisme de transition 3C-6H au sein des monocristaux de 3C-SiC.

1 Présentation des échantillons 3C-SiC

Les échantillons de 3C-SiC utilisés étaient commercialisés par la société HAST. Ils ont une taille de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, une épaisseur d'environ $250 \text{ }\mu\text{m}$ et sont orientés (001)_c.

1.1 Synthèse

Lors de la croissance de SiC, plusieurs types de défauts sont générés (cf Chapitre 1). De nombreuses techniques de croissance ont été mises en œuvre afin d'améliorer la qualité cristalline des échantillons en diminuant la densité de défauts.

Les cristaux que nous utilisons ont été obtenus par CVD (Chemical vapor deposition) sur des substrats ondulés de silicium [31, 168]. L'utilisation d'un tel substrat permet de s'affranchir simultanément des parois d'antiphase ainsi que d'une partie des fautes d'empilement. Comme indiqué sur la figure 3.1 (a) la croissance hétéroépitaxiale de 3C-SiC sur le Si ondulé permet, grâce à la géométrie du substrat, d'éliminer les parois d'antiphase. Concernant les fautes d'empilement, cette technique permet de réduire la densité de fautes d'empilement puisque les fautes à terminaison C sont stoppées lorsqu'elles se rencontrent. Par contre les fautes à terminaison Si se prolongent jusqu'à la surface de la couche de 3C-SiC. Une fois la croissance terminée, l'ensemble couche/substrat est retourné (figure 3.1 (b)) afin de supprimer le substrat ondulé de Si et de récupérer la couche de 3C-SiC. Cette technique de croissance a été utilisée pour la première génération des cristaux produits par HAST.

Un peu plus tard, une deuxième génération de cristaux a vu le jour puisque la société HAST a développé une technique permettant d'éliminer les fautes d'empilement à terminaison Si. Cette étape est appelée "Switch back epitaxy" et consiste à convertir les fautes à terminaison Si en fautes à terminaison C. Ceci est effectué en réalisant une croissance homoépitaxiale sur la face arrière. C'est au cours de cette homoépitaxie que les fautes initialement à terminaison Si sont converties en terminaison C et donc auto-annihilées lors de la croissance quand elles se croisent [31]. Ces cristaux n'ont pas été utilisés dans cette étude.

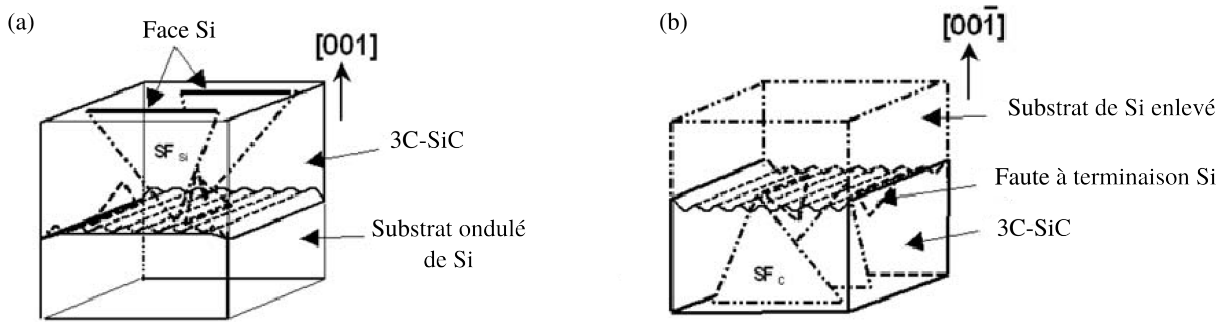


Figure 3.1: *Illustration des étapes de la technique de croissance sur substrat ondulé de silicium permettant de diminuer la densité de fautes d'empilement. (a) Couche de 3C-SiC (001) obtenue par croissance hétéroépitaxiale sur un substrat ondulé de Si; (b) Le substrat ondulé de Si est enlevé. D'après [46]*

Le substrat ondulé de Si comporte des tranchées parallèles aux directions $[1 -1 0]_c$, ce qui réduit significativement la densité des défauts (parois d'antiphase et fautes d'empilement) qui se développent dans les plans $(-1-11)_c$ et $(111)_c$ lors de la croissance hétéroépitaxiale de 3C-SiC. Ce type de croissance génère des monocristaux à forte anisotropie.

1.2 Caractéristiques des échantillons

La première anisotropie est due au fait que l'annihilation des défauts se fait progressivement pendant la croissance. La région proche de l'interface SiC/Si est riche en défauts [169] (parois d'antiphase, macles, fautes d'empilement) dont la densité diminue au fur et à mesure que nous nous approchons de la surface SiC pour atteindre une bien meilleure qualité cristalline [123]. Dans la suite de ce manuscrit, la face correspondant à l'interface SiC/Si est appelée "face inférieure" ou encore "face substrat". À l'inverse, la face de croissance est mentionnée en tant que "face supérieure" ou "face CVD".

Le deuxième type d'anisotropie est dû au substrat ondulé. En effet, la présence de tranchées orientées dans la direction $[1-10]_c$ induit un mécanisme d'annihilation efficace uniquement pour les fautes d'empilement présentes dans les plans $(111)_c$ et $(-1-11)_c$ alors que celles situées dans les plans $(-111)_c$ et $(1-11)_c$ ne sont pas affectées. Ainsi, sur la zone supérieure de croissance de 3C-SiC, la densité de fautes est supérieure le long de la direction $[1-10]_c$ ($6.4 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$) par rapport à la direction $[110]_c$ ($1.4 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$) [170]. La direction $[1-10]_c$ a donc une plus forte densité de défauts et sera qualifiée de direction "haute densité" de défauts pour la distinguer de l'azimut "basse densité" de défauts correspondant à la direction $[110]_c$.

Pour illustrer cette anisotropie des échantillons, les cartes de l'espace réciproque obtenues pour un cristal recuit sont regroupées sur la figure 3.2. L'évolution de la diffusion diffuse pour les deux faces (CVD et substrat) et les deux azimuts (faible et haute densités

de fautes) peut alors être comparée.

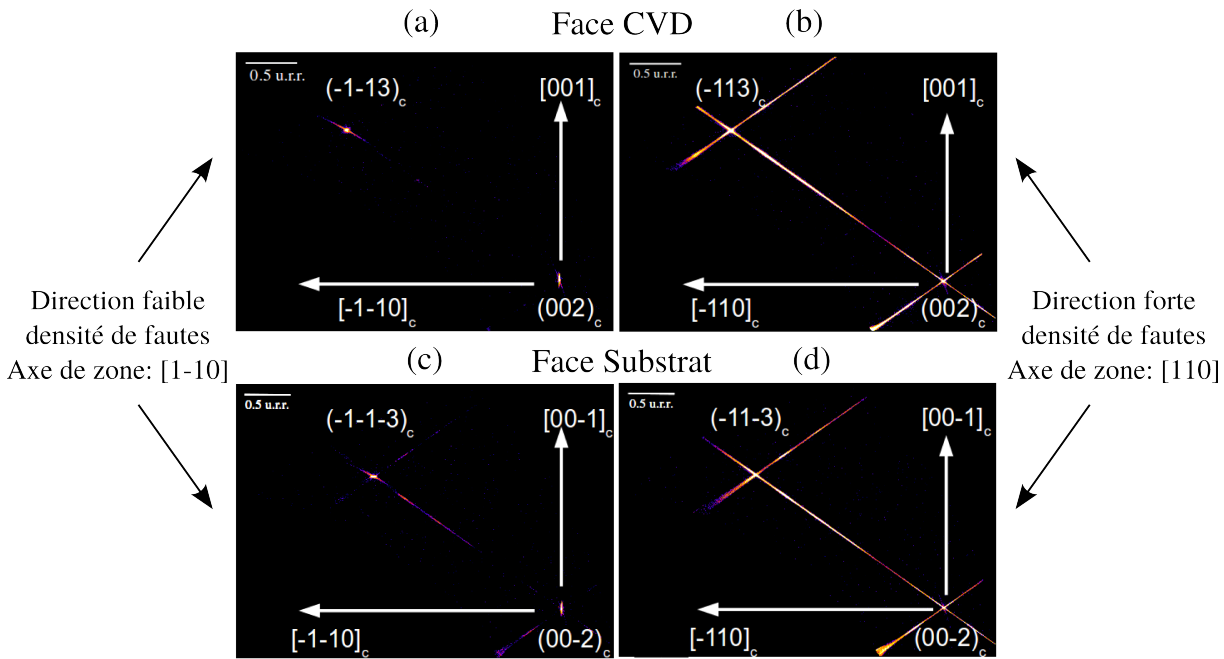


Figure 3.2: Cartes de l'espace réciproque d'un échantillon fortement transformé pour les faces CVD et substrat et les directions faibles et fortes densités de défauts. (a) face CVD faible densité (b) face CVD haute densité (c) face substrat faible densité (d) face substrat haute densité.

Dans la direction faible densité de fautes, l'observation des cartes (a) et (c) de la figure 3.2, met en évidence une diffusion diffuse plus intense sur la face substrat. Cela est en accord parfait avec le premier type d'anisotropie décrit ci-dessus qui implique que la densité des défauts est diminuée au cours de l'épaississement du cristal.

De même l'augmentation de l'intensité de la diffusion diffuse est clairement visible lorsque nous passons de l'azimut faible densité (cartes (a) et (c)) à l'azimut haute densité (cartes (b) et (d)) de défauts, que ce soit pour la face CVD ou pour la face substrat. Ces observations permettent d'illustrer le deuxième type d'anisotropie dû à l'inégale élimination des défauts au niveau des marches du substrat ondulé de silicium.

1.3 Conditions de recuit

La transition de phase au sein des monocristaux de 3C-SiC semble prendre place à partir de 1900°C [1]. Afin d'obtenir des informations sur cette transition, plusieurs échantillons ont été recuits pendant des durées et à des températures différentes. La figure 3.3 présente le réacteur utilisé pour les recuits des échantillons. L'échantillon est positionné, face CVD vers le haut, sur un support en graphite d'environ 2 mm. La mesure de la température est effectuée juste en-dessous du support graphite ce qui assure une valeur de la température très proche de celle de l'échantillon. La transition 3C-6H est initiée en effectuant les recuits sous une pression de 500 mbar d'argon. Après le recuit, les échantillons sont recouverts d'une fine couche de graphite. Cette couche est supprimée avant les mesures de diffraction en immergeant l'échantillon dans un bain de KOH fondu à 500°C pendant 30 secondes.

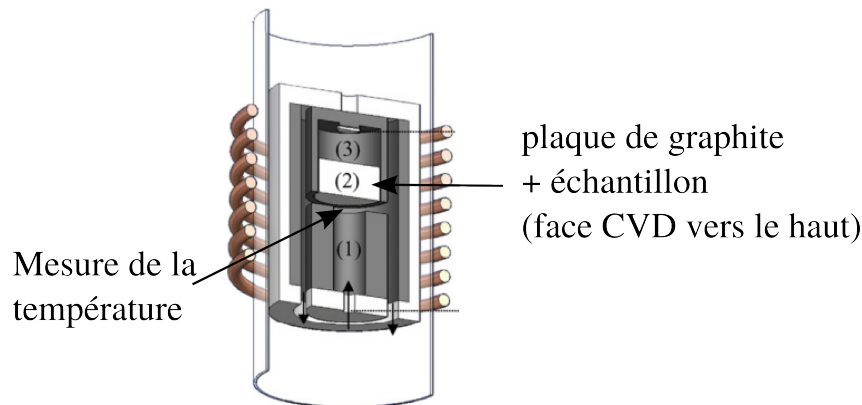


Figure 3.3: Schéma du réacteur utilisé pour le recuit des échantillons de 3C-SiC.

Trois lots d'échantillons ont été utilisés :

- **Influence de la température de recuit** : Quatre échantillons issus du même wafer ont été recuits pendant 5 heures à 1700, 1800, 1900 et 2100°C. Cela permettra, *in fine*, d'obtenir l'énergie d'activation de la transition.
- **Influence de la durée du recuit** : Une série d'échantillons, provenant du même wafer ont été recuits à 2000°C pendant 1, 2, 4 et 8 heures. Un échantillon non recuit fait également partie de cette série afin d'avoir une cinétique la plus complète possible.
- **Influence de la qualité initiale du cristal** : Trois échantillons provenant de différents wafers, et présentant différentes qualités cristallines, ont été recuits. Deux d'entre eux ont été recuits à une température inférieure à 2000°C et le troisième à 2000°C. Le rôle de la qualité initiale des cristaux sur la transition sera alors discuté.

Avant de présenter les résultats obtenus par diffusion diffuse des rayons X et par MET sur ces échantillons, un point bibliographique sur les avancées de l'étude des fautes d'empilement par diffusion diffuse des rayons X est effectué.

2 Étude des fautes d'empilement par diffusion diffuse des rayons X

La première approche théorique exprimant l'intensité diffractée par des structures contenant des fautes d'empilement est suggérée par Landau en 1937 [171]. Il fournit alors les formules de l'intensité diffractée par des cristaux constitués de domaines lamellaires de largeurs variables, décalés les uns par rapport aux autres. Lifshitz [172] étend l'approche de Landau en considérant différents types de couches dont l'espacement entre chacune d'elles varie. C'est en 1942 que l'approche des "équations aux différences" est introduite par Wilson. Il montre alors que la probabilité d'avoir une couche d'un type donné, à une position précise, est reliée aux probabilités de présence du même type de couche sur les plans voisins. Cette technique a été initialement mise en application pour décrire les profils de diffraction au sein de cobalt hexagonal contenant des macles [173]. L'approche des "équations aux différences" permet à Christian [174] d'examiner l'influence de la présence de fautes simples (intrinsèques) au sein d'une structure 2H. Gevers [175] tire profit des études menées par Wilson et Christian et présente une étude dans laquelle il considère à la fois la présence de macles et de fautes intrinsèques. Toujours au sein d'empilements compacts hexagonaux, Lele [176–182] évalue l'influence de différents types de fautes d'empilements sur les profils de diffraction.

Le développement de ces calculs d'intensité a également été effectué pour des structures cubiques à faces centrées. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'expression de l'intensité diffractée par une structure contenant un seul type de défaut ou la présence simultanée de différents types de fautes. Parmi ces auteurs, peuvent être cités pour l'étude des fautes simples (intrinsèques) Warren, Paterson et Lele [181, 183–185]. Les fautes doubles (extrinsèques) ont fait l'objet d'étude de Johnson [186] et de Warren [187]. Le cas des triples fautes a été mené par Sato [188].

Concernant l'intervention de plusieurs types de défauts dans les structures, nous pouvons évoquer l'étude de l'effet de la présence simultanée de fautes simples et de fautes doubles présentée par Warren [187]. Par ailleurs, Holloway [189] propose une expression de l'intensité diffractée par un réseau cubique à faces centrées contenant à la fois des fautes intrinsèques, extrinsèques et des macles.

Dans le cadre de l'étude de transitions polytypiques, des modèles dans lesquels les fautes d'empilements ne sont pas réparties de façon aléatoire ont été proposés. À titre d'exemple, peut être cité Sebastian, qui s'est attaché à l'étude de la transition 3C \rightarrow 6H par l'insertion de micro-macles [190]. Kabra *et al.* [114] comparent les profils d'intensité obtenus en supposant la présence de fautes triples seules ou la coexistence de doubles et triples fautes. Enfin, la transition 2H \rightarrow 6H en supposant un mécanisme par déplacement de couches a été proposé par Pandey *et al.* [147].

2.1 Diffusion diffuse le long de $[10L]_h$ pour une structure de type zinc-blende

Dans ce paragraphe nous rappelons brièvement les bases théoriques pour l'étude des fautes d'empilement, en nous basant plus particulièrement sur le formalisme de Warren [161]. Les hypothèses émises pour obtenir l'expression de l'intensité diffusée par un cristal contenant des défauts d'empilement sont les suivantes :

- Le pouvoir de diffusion est le même pour toutes les couches,
- le cristal est considéré exempt de distorsion,
- les défauts s'étendent à travers tout le cristal,
- la présence de fautes ne modifie pas la distance interréticulaire entre les couches.

Dans un empilement compact de couches $\{111\}_c$ si certaines couches ne sont pas à leur position théorique elles constituent un défaut d'empilement. Le développement de l'expression de l'intensité [161] qui va suivre fait appel aux relations entre les coordonnées du système cubique et du système hexagonal données dans le chapitre 2.

Dans le système de coordonnées hexagonal (a_h, b_h, c_h) , a_h et b_h sont contenus dans le plan de la couche, et c_h est normal aux couches $\{111\}_c$. Le repère hexagonal (a_h, b_h, c_h) définit une maille élémentaire contenant trois couches avec un atome par couche¹, ainsi la distance entre deux plans successifs dans la direction $\{111\}_c$ est $c_h/3$. La position de l'atome m_1m_2 dans la couche m_3 peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\vec{r}_{m_1m_2m_3} = m_1 \cdot \vec{a}_h + m_2 \cdot \vec{b}_h + m_3 \cdot \vec{c}_h/3 + \vec{\delta}(m_3) \quad (3.1)$$

Le déplacement $\vec{\delta}(m_3)$ est contenu dans le plan de la couche défini par les vecteurs \vec{a}_h et \vec{b}_h . Reprenons l'expression de l'intensité obtenue dans le chapitre 2 page 53 :

$$I = |F|^2 \sum_m \sum_{m'} \Omega(R_m) \Omega(R_{m'}) \exp\left(i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_{m'} - \vec{r}_m)\right) \quad (3.2)$$

L'expression de \vec{r}_m de l'équation 3.1 est remplacée dans l'équation 3.2. De plus, les couches sont considérées comme des parallélogrammes de dimensions $N_1 \cdot \vec{a}_h$ et $N_2 \cdot \vec{b}_h$, où N_1 et N_2 sont respectivement le nombre de mailles élémentaires dans les directions \vec{a}_h et \vec{b}_h . En introduisant le terme :

$$\Psi^2 = |F|^2 \cdot \sum_{m_1=0}^{N_1-1} \exp\left(i\vec{Q} \cdot m_1 \vec{a}_h\right) \cdot \sum_{m_2=0}^{N_2-1} \exp\left(i\vec{Q} \cdot m_2 \vec{b}_h\right) \quad (3.3)$$

avec F le facteur de structure d'une couche, l'intensité peut s'écrire de la façon suivante :

1. Un atome par couche dans le cas des empilements compacts classiques. Dans le cas de SiC, chaque couche contient en réalité une "molécule" SiC dont la liaison est parallèle à \vec{c}_h .

$$I = \Psi^2 \sum_{m_3} \sum_{m'_3} \Omega(m_3) \Omega(m'_3) \exp \left(i \vec{Q} \cdot [(m_3 - m'_3)c_h/3 + \vec{\delta}(m_3) - \vec{\delta}(m'_3)] \right) \quad (3.4)$$

En réécrivant le vecteur de diffraction \vec{Q} en fonction des vecteurs du réseau réciproque nous obtenons :

$$\vec{Q} = 2\pi(H\vec{a}_h^* + K\vec{b}_h^* + L\vec{c}_h^*) \quad (3.5)$$

L'introduction des abréviations suivantes :

$$\begin{aligned} m &= m_3 - m'_3 \\ \delta(\vec{m}) &= \delta(\vec{m}_3) - \delta(\vec{m}'_3) \\ \phi(m) &= \vec{Q} \cdot \delta(\vec{m}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

conduit alors à l'expression de l'intensité qui suit :

$$I(L) = \Psi^2 \sum_{m_3} \sum_{m'_3} \Omega(m_3) \Omega(m'_3) \exp(i\phi(m)) \cdot \exp\left(2\pi i m \frac{L}{3}\right) \quad (3.7)$$

En prenant la valeur $\langle \exp(i\phi(m)) \rangle$ comme étant la moyenne de $\exp(i\phi(m))$ pour les m -ièmes paires voisines et en désignant par N_m le nombre de couches ayant un m -ième voisin, la double somme peut être simplifiée en une somme simple sur toutes les mailles :

$$I(L) = \Psi^2 \sum_{m=-\infty}^{+\infty} N_m \langle \exp(i\phi(m)) \rangle \cdot \exp\left(2\pi i m \frac{L}{3}\right) \quad (3.8)$$

où

$$N_m = \sum_{m'_3} \Omega(m'_3) \Omega(m'_3 + m) \quad (3.9)$$

Enfin, si le cristal est considéré de taille infinie, le nombre de couches N_m est très grand et le terme N_m peut être considéré comme une constante incluse dans le préfacteur Ψ^2 .

Au final, l'expression de l'intensité diffusée le long de la rangée $[10L]_h$ pour un cristal cubique à faces centrées contenant des fautes d'empilement est :

$$I(L) = \Psi^2 \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \langle \exp(i\phi(m)) \rangle \cdot \exp\left(2\pi i m \frac{L}{3}\right) \quad (3.10)$$

Remarquons la présence du terme L/N dans la dernière exponentielle, avec $N=3$ puisque la maille hexagonale (correspondant à 3C) comporte trois plans cristallins par période. Dans le cas de l'étude de fautes d'empilement dans d'autres polytypes l'expression de l'intensité diffractée est la même à l'exception de la valeur N selon le nombre de plans contenus par période ($N=2$ pour le 2H, $N=4$ pour le 4H, $N=6$ pour le 6H, ...).

Dans l'expression 3.10 la présence de fautes d'empilement affecte uniquement le terme $\langle \exp(i\phi(m)) \rangle$. Ainsi, lors de la détermination de l'effet des fautes d'empilement sur le profil de diffraction, tout le problème réside dans la détermination de ϕ_m qui est la différence de phase entre deux couches distantes de m couches.

Soit un empilement parfait de type ...ABCABC... considéré dans un réseau hexagonal de base $(\vec{a}_h, \vec{b}_h, \vec{c}_h)$. Les vecteurs positions des atomes présents sur les sites A, B et C sont respectivement : $(0,0,0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{-1}{3}, \frac{1}{3})$ et $(\frac{-1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3})$. La différence de phase de la m -ième couche par rapport à la couche initiale est de la forme $2\pi\delta$ avec δ le vecteur déplacement de la couche m par rapport à la couche initiale. En tenant compte des positions possibles des atomes A, B et C, le terme δ (qui ne contient pas le déphasage dû aux différences d'altitudes des atomes, cf équation 3.1) peut s'écrire sous la forme :

$$\delta = \frac{H - K}{3} q_m \quad (3.11)$$

Dans l'expression 3.11, q_m est le déplacement de la couche m par rapport à la couche d'origine, H et K sont les indices hexagonaux. La différence de phase $\phi(m)$ peut donc s'exprimer sous la forme :

$$\begin{aligned} \phi(m) &= 2\pi\delta \\ &= \frac{2\pi}{3}(H - K)q_m \end{aligned} \quad (3.12)$$

Dans le cas d'un empilement cubique à faces centrées contenant des fautes d'empilement, il y a trois types de paires de couches possibles, à savoir : A-A (équivalent à B-B et C-C), A-B (équivalent à B-C et C-A) et A-C (équivalent à C-B et B-A), qui conduisent respectivement à trois valeurs distinctes de q_m : 0, 1 et -1. Ainsi, ϕ_m peut prendre une des trois valeurs suivantes : 0, $(2\pi/3)(H - K)$ et $(-2\pi/3)(H - K)$ selon le nombre, la distribution et la géométrie des fautes apparaissant jusqu'à la m -ième couche. Pour un cristal parfait la différence de phase de la m -ième couche par rapport à la couche initiale vaut $m \cdot (2\pi/3)(H - K)$. Les réflexions pour lesquelles $H - K$ est un multiple de 3 ne sont pas affectées par la présence de défauts puisque ce cas conduit à une différence de phase nulle.

L'étude des effets des défauts d'empilement dans une structure compacte sur les profils de diffraction revient à évaluer la valeur moyenne des différences de phases :

$$J_m = \langle \exp(i\phi_m) \rangle \quad (3.13)$$

J_m est appelé fonction de corrélation de paires. Soit $P(\phi_m)$ la probabilité d'obtenir la différence de phase ϕ_m parmi m couches, il vient alors :

$$J_m = \sum P(\phi_m) \exp(i\phi_m) \quad (3.14)$$

et la somme parcourt toutes les valeurs possibles de ϕ_m . La probabilité $P(\phi_m)$ est fonction de la fraction de fautes d'empilement α dans le cristal.

L'étape clé dans l'expression de l'intensité diffractée réside donc dans la détermination des probabilités associées à chaque différence de phases. Que les fautes soient réparties de façon aléatoire ou corrélées, le cheminement suivi est toujours le même pour déterminer les valeurs des J_m . Cependant des solutions ne peuvent être obtenues que dans un nombre limité de cas simples.

Dans le cas de corrélation entre les défauts, la détermination de ces probabilités est fonction de la longueur d'interaction (S) des défauts. En effet, lorsque les défauts sont corrélés, la présence d'une faute sur une couche m conditionne la présence ou l'absence de fautes (selon le type de corrélation choisi) sur les S couches suivantes. Plus cette longueur d'interaction S est grande, plus la détermination des probabilités associées à chaque différence de phases est complexe.

Dans la description des étapes suivies en vue d'obtenir les différences de phase, une longueur d'interaction entre les défauts de trois couches a été considérée dans l'exemple ci-dessous. Les étapes successives sont alors les suivantes :

1. Préciser la structure initiale (polytype initial) dont l'enchaînement correspondra à un cristal sans faute. Émettre une hypothèse quant au mécanisme de transformation.
2. Élaborer un arbre de probabilités décrivant l'enchaînement possible sur trois couches consécutives (de $(m-2)$ à m), en assignant la probabilité α (fraction de fautes) à chaque branche de l'arbre n'étant pas conforme à l'empilement de la structure de départ.
3. Exprimer les deux probabilités P_m^A et P_{m-1}^A qui sont respectivement les probabilités de trouver une couche de type A au niveau m et au niveau $(m-1)$ selon les probabilités d'apparition des couches A (P_{m-2}^A), B (P_{m-2}^B) et C (P_{m-2}^C) à la couche $(m-2)$ et de la fraction de faute α .
4. Par combinaison des équations donnant P_m^A et P_{m-1}^A et en utilisant la certitude que la couche $(m-2)$ est nécessairement de type A, B ou C ($P_{m-2}^A + P_{m-2}^B + P_{m-2}^C = 1$), obtenir une équation liant P_m^A , P_{m-1}^A et P_{m-2}^A à la fraction de faute α . Cette équation finale obtenue est appelée "équation aux différences", terme initialement introduit par Paterson [183].
5. Les solutions de cette équation finale permettent d'obtenir les valeurs de J_m pour un modèle donné.

Chaque calcul impliqué dans la résolution de ces équations dépend du type de défauts considérés. Ainsi, tous les cas ne seront pas passés en revue. Le lecteur intéressé par le détail des calculs est invité à se référer aux publications de Paterson [183] et de Lele

[178–182, 191] dans lesquelles les arbres de probabilités et les résolutions détaillées de l'équation liant P_m^A , P_{m-1}^A et P_{m-2}^A à la fraction de faute α sont donnés pour différentes structures et différentes longueurs de corrélations. Les calculs présentés dans la suite de ce manuscrit ont été implémentés en Python en utilisant les bibliothèques Numpy et Scipy.

2.2 Exemple : fautes réparties aléatoirement

Le cas des fautes aléatoirement distribuées a été l'un des premiers résolu [183] et est particulièrement simple puisque l'intensité le long de la rangée $[10L]_h$ admet une expression analytique :

$$I(L) = \frac{\frac{3}{2}\alpha(1-\alpha)}{1 - \frac{3}{2}\alpha(1-\alpha) - \sqrt{[1 - 3\alpha(1-\alpha)] \cos 2\pi n[(L/3) + (1/2) - (\theta/2\pi)]}} \quad (3.15)$$

avec $\theta = \arctan \sqrt{3}(1 - 2\alpha)$. Dans cette expression, α est la probabilité qu'une faute soit située sur un plan compact.

La figure 3.4 représente le profil d'intensité obtenu dans le cas de fautes simples aléatoirement distribuées pour différentes valeurs de α .

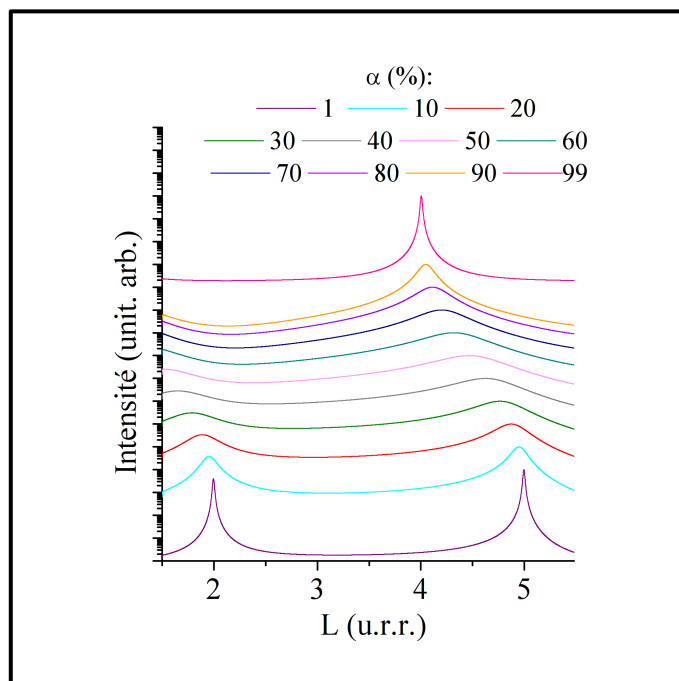


Figure 3.4: Profil d'intensité le long de la rangée $[10L]_h$ calculé pour un cristal 3C contenant des fautes simples réparties de façon aléatoire dans le cristal pour différentes valeurs de probabilité de fautes d'empilement α . Pour $\alpha = 1$ et 99 % et pour $10 \% < \alpha < 90 \%$ avec un pas de 10 %.

Nous remarquons sur la figure 3.4 que l'insertion aléatoire de fautes d'empilement conduit à la fois à un élargissement des pics de diffraction et à l'apparition de diffusion diffuse entre les pics de Bragg du 3C. De plus, à mesure que α augmente, nous observons un

déplacement des pics. L'élargissement du pic est maximal pour $\alpha = 50 \%$ qui correspond au cristal le plus désordonné. En effet, au-delà de 50 %, la largeur des pics diminue progressivement et la position du pic initialement présent à $L=5$ tend vers $L=4$ qui correspond à un cristal 3C maclé (...ACBACB...) parfait (soit un cristal 3C présentant des fautes d'empilement à chaque plan).

L'étude de ce cas simple, montre que les effets sur le profil de diffraction sont multiples : décalage des pics, élargissement des réflexions, apparition de diffusion diffuse. Les effets des fautes d'empilement sur le profil de diffraction sont fonction de leur distribution (aléatoire ou non), de leur proportion (faible densité, densité élevée) ainsi que du type de fautes. Dans le cadre de transitions polytypiques, les fautes d'empilements sont nécessairement corrélées afin de donner une structure finale bien précise. L'étude des fautes spatialement corrélées dans la transition 3C-6H fait l'objet de la suite de ce chapitre.

3 Étude quantitative de fautes spatialement corrélées

La transition 3C-6H s'opère par la génération et l'extension de fautes d'empilement au sein du cristal soumis à des températures élevées. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que si nous supposons que les fautes sont réparties de façon aléatoire, le cas correspondant à une probabilité de faute maximale conduit simplement à une structure 3C-SiC maclée. Afin d'obtenir une structure hexagonale à partir d'une structure cubique, les fautes d'empilement ne peuvent pas être réparties de façon aléatoire : une corrélation spatiale des fautes est nécessaire. Le but de cette partie est de voir quels sont les effets de la présence de défauts spatialement corrélés sur le profil de diffraction le long de la rangée $[10L]_h$. Une étude fine du signal de diffusion diffuse, en supposant un mécanisme donné, permet d'avoir des informations à la fois sur le mécanisme impliqué dans la génération des fautes et sur leur densité dans le cristal.

3.1 Calcul de l'intensité diffractée

Afin de pouvoir tirer des informations quantitatives, telles que l'avancée de la transition 3C-6H au sein des monocristaux, à partir de la simulation des données expérimentales, il est nécessaire de décrire précisément l'intensité diffractée notamment en prenant en compte l'effet des facteurs expérimentaux sur le profil de diffraction.

Dans le cadre de la théorie cinématique de la diffraction, la distribution d'intensité le long de la rangée $[10L]_h$, tenant compte des paramètres expérimentaux tels que P , facteur de polarisation, et V , volume irradié, peut s'exprimer de la façon suivante [161] :

$$I(L) = k \cdot P \cdot V \cdot \int dL' \cdot R(L') \cdot I_s \cdot (L - L') + b \quad (3.16)$$

I_S est l'intensité diffractée par le cristal et sera discutée en détails dans 3.1.2. Intéressons nous dans un premier temps aux paramètres expérimentaux.

3.1.1 Paramètres expérimentaux : bruit de fond, facteur d'échelle, résolution, volume irradié et polarisation

Dans l'équation 3.16, k et b correspondent au facteur d'échelle et au "bruit de fond" du compteur et leurs valeurs dépendent des conditions expérimentales (intensité du faisceau incident, durée d'acquisition,...).

Le facteur d'échelle k permet de faire correspondre les maxima des intensités expérimentales et calculées :

$$k = \frac{I_{exp,L=2}(max)}{I_{cal,L=2}(max)} \quad (3.17)$$

Le bruit de fond du compteur est, quant à lui, très faible (environ un coup / canal / heure). En pratique, b est ajusté manuellement de manière à avoir le meilleur accord possible.

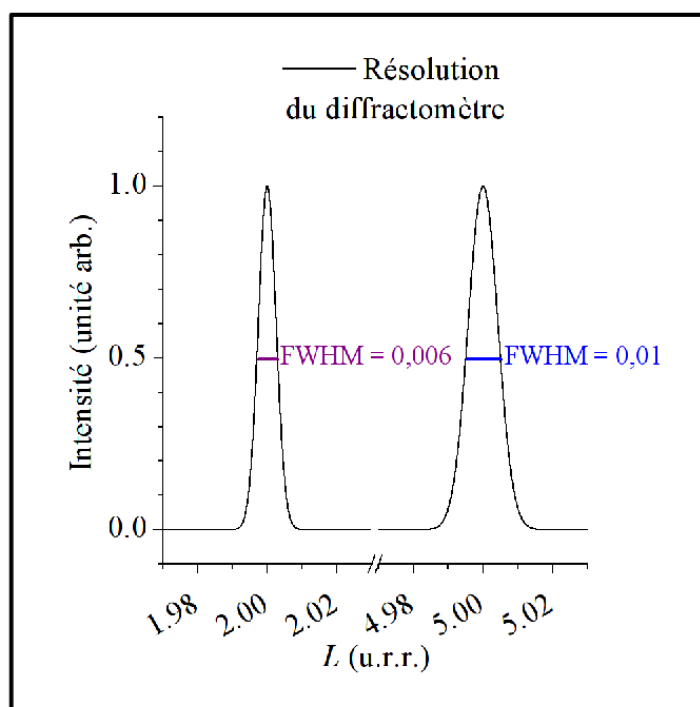


Figure 3.5: Représentation de la résolution du diffractomètre qui est décrite par une fonction de Gauss de largeur à mi-hauteur 0,006 proche de $L=2$ et 0,01 proche de $L=5$.

La résolution du diffractomètre [155] est bien décrite par une Gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de 0,006 à proximité du pic de Bragg à $L=2$ et de 0,01 proche de la réflexion de Bragg à $L=5$ (figure 3.5). Les largeurs de ces Gaussiennes ont été estimées à partir de la largeur des pics cohérents d'un monocristal de 3C-SiC non transformé.

L'effet de l'élargissement des pics de diffraction dû à la résolution du diffractomètre n'est visible que dans le cas de pics de diffraction très fins tels que ceux provenant

de la diffraction par un cristal parfait. Dans le cas d'un cristal contenant des défauts, l'élargissement induit par les défauts est beaucoup plus prononcé que celui dû à la résolution du diffractomètre, ainsi la distribution d'intensité de la diffusion diffuse n'est pas affectée par la résolution du diffractomètre [192]. Néanmoins, dans un souci de rigueur dans nos calculs, la totalité du signal est convoluée par la fonction de résolution.

Considérons maintenant l'effet du volume irradié (V) par le faisceau de rayons X. Soit dI , l'intensité diffractée par un élément de volume $dV = Sdz$ situé à une profondeur z de la surface du cristal (schéma 3.6). La surface S irradiée est liée à la section transverse du faisceau incident S_0 et à l'angle d'incidence ω selon la relation, $S = \frac{S_0}{\sin \omega}$.

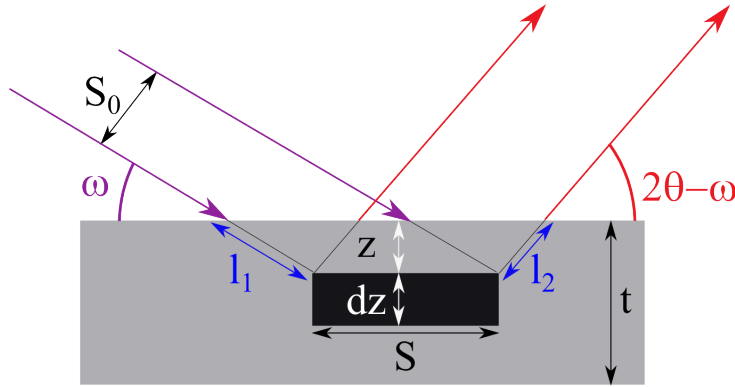


Figure 3.6: Géométrie de diffraction en considérant la diffraction par un volume élémentaire $dV = Sdz$ localisé à une profondeur z par rapport à la surface du cristal. S_0 est la section transverse du faisceau et t l'épaisseur du cristal. $l_1 + l_2$ est la distance parcourue par le faisceau dans le cristal.

La loi de Beer-Lambert donne la relation suivante :

$$dI \propto I_0 \exp[-\mu(l_1 + l_2)]dV \quad (3.18)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident, μ est le coefficient d'absorption linéaire et $l_1 + l_2$ est le chemin parcouru par le faisceau dans le cristal. L'intégration de l'équation 3.18 sur l'épaisseur t du cristal conduit à l'expression du volume irradié effectif, c'est-à-dire tenant compte de l'absorption, suivante :

$$V = \frac{S}{\mu} \cdot \frac{\sin(\theta + \varphi)}{\sin(\theta + \varphi) + \sin(\theta - \varphi)} \cdot \left(1 - \exp \left\{ -\mu t \left[\frac{1}{\sin(\theta + \varphi)} - \frac{1}{\sin(\theta - \varphi)} \right] \right\} \right) \quad (3.19)$$

où $\varphi = \theta - \omega$ est l'angle d'asymétrie avec θ l'angle de Bragg et ω l'angle d'incidence du faisceau [192].

La polarisation du faisceau qui atteint le détecteur est déterminée par les différentes réflexions de Bragg rencontrées sur son trajet entre la source et le détecteur. En s'appuyant sur la formule donnée par Warren [161] et en l'adaptant au cas d'un monochromateur de Ge(220) à quatre réflexions, le facteur de polarisation peut s'exprimer de la façon suivante :

$$P = \frac{1 + \cos^8 \theta_{Ge(220)} \cos^2 \theta}{2} \quad (3.20)$$

L'évolution relative du volume irradié et du facteur de polarisation pour L compris entre 1,5 et 5,5 est donnée sur la figure 3.7. L'évolution du volume irradié est très rapide. En effet, ce facteur est doublé entre $L=1,5$ et $L=3,5$. À l'inverse, l'influence du facteur de polarisation est très limitée, puisque cette quantité évolue peu sur la gamme de L considérée.

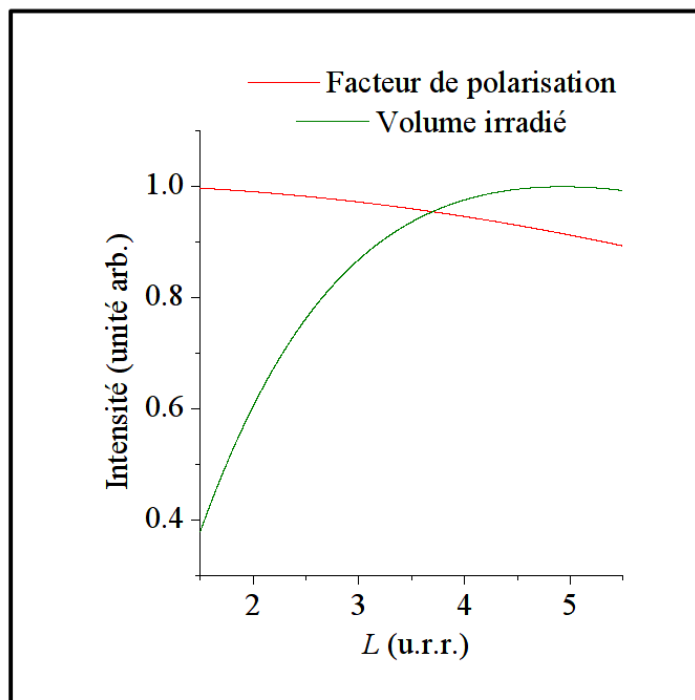


Figure 3.7: Évolution du volume irradié (en vert) et du facteur de polarisation (en rouge) pour $1,5 < L < 5,5$. Les valeurs ont été normalisées à un maximum de 1.

3.1.2 Intensité diffractée par le cristal

Une des hypothèses émise pour obtenir les solutions de l'équation 3.10 est que les fautes sont réparties de façon homogène dans le cristal. Lors de l'étude bibliographique (1^{er} chapitre), nous avons au contraire mentionné que la transition n'affecte pas tout le volume du cristal mais seulement certaines régions qui coexistent avec du 3C-SiC pur. Ces bandes de SiC transformé ne sont pas du 6H pur mais plutôt du 3C-SiC désordonné. Dans la littérature, cette présence de bandes plus ou moins transformées a été mise en évidence par spectroscopie Raman sur des cristaux semblables à ceux utilisés dans cette thèse [193]. Néanmoins, afin de vérifier la coexistence de bandes de SiC transformé et

de 3C-SiC pur au sein de nos monocristaux, nous les avons observés par microscopie de biréfringence. Le réseau cubique d'un monocristal parfait de 3C-SiC ne présentant aucun phénomène de biréfringence, cette méthode se prête bien à la mise en évidence d'une augmentation de l'hexagonalité au sein du cristal [194].

Deux échantillons d'une épaisseur de $50\mu\text{m}$ ont été préparés (découpe et polissage mécanique) et observés. Deux découpes différentes ont été réalisées : une section transverse parallèle aux tranchées du substrat (direction $[1-10]_c$) (figure 3.8(a)) et une section plane (figure 3.8(b)), c'est-à-dire du plan $(001)_c$, de la face CVD. De larges lamelles de biréfringence élevée qui correspondent à des régions d'hexagonalité non nulle apparaissent sur la figure 3.8. Il s'agit de zones de SiC cubique partiellement transformé. Ces zones transformées prennent leur origine sur la face CVD mais ne se propagent pas jusqu'à la face inférieure.

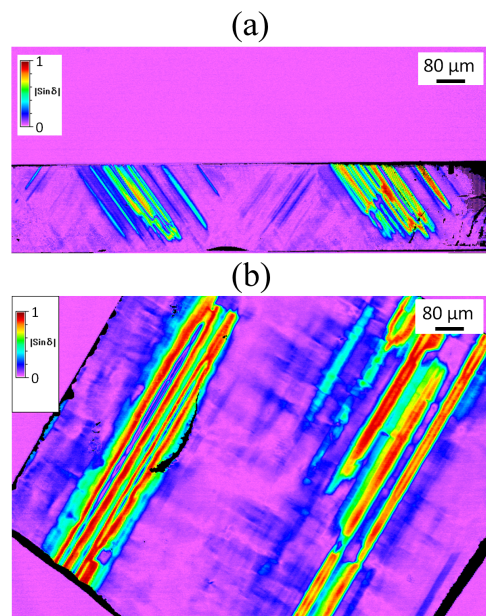


Figure 3.8: Images obtenues par microscopie optique de biréfringence d'un monocristal de 3C-SiC partiellement transformé. (a) Vue en section transverse (b) Vue plane. δ représente l'amplitude de la biréfringence ($\delta=0$ correspond à des régions cubiques et $\delta > 0$ à des zones d'hexagonalité non nulle, autrement dit à des régions partiellement transformées).

Le signal de diffraction d'un cristal subissant une telle transition est donc constitué de la superposition de la diffusion cohérente I_c provenant des zones non transformées du cristal et d'une diffusion diffuse I_d émanant des bandes de SiC transformé. L'intensité diffractée par l'échantillon peut donc s'exprimer de la façon suivante :

$$I_s(L) = x_t \cdot I_d(L) + (1 - x_t) \cdot I_c(L) \quad (3.21)$$

où x_t est la fraction volumique transformée du cristal.

La diffusion cohérente I_c peut être calculée précisément en supposant un domaine mosaïque de forme et de dimensions particulières. Dans notre cas, des parallélépipèdes cubiques de largeur comprise entre 500 nm et 6 μm (variant selon l'échantillon et le taux de transformation) [123, 195] permettent un accord parfait avec les données expérimentales. Ainsi, l'utilisation de ce modèle permet d'accéder à deux informations distinctes :

- la fraction volumique du cristal affectée par la transition (x_t),
- et le taux de transformation au sein des zones transformées du cristal (τ) qui apparaît dans le terme I_d .

En nous basant sur les travaux de Kabra *et al.* [114] et d'Holloway [189], il est possible d'écrire l'intensité le long de la rangée $[10L]_h$ sous la forme suivante :

$$I_d(L) = C\psi^2 I_c + 2(1 - C)\psi^2 \Re \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\sum_{n=1}^{N-1} \sum_{m=0}^{n-1} a_{N-n} J_{n-m} \exp[-2\pi i (N - m) L/3] - a_0 J_0}{\sum_{n=0}^N a_n \exp[-2\pi i n \frac{L}{3}]} \right\} \quad (3.22)$$

où :

- Les expressions des J_n (et des coefficients a_n associés) sont obtenues à partir de $P(\phi_m)$, probabilité d'obtenir la différence de phase ϕ_m entre deux couches séparées par m voisines. Elles dépendent du taux de transformation τ ($\tau = 0$ pour une phase cubique parfaite, $\tau = 1$ pour une phase hexagonale pure) et du mécanisme impliqué dans la transformation.
- La constante C , comprise entre 0 et 1, dépend du mécanisme de transformation et de la densité de fautes.
- ψ^2 est proportionnel au facteur de structure d'une bicouche de SiC. Lorsque la diffusion diffuse du cristal est enregistrée le long de la rangée $[10L]_h$, la sphère d'Ewald parcourt une large zone de l'espace réciproque. Le facteur de structure ne peut pas être considéré constant sur cette large gamme de valeurs de L .

En considérant la structure SiC comme un empilement de tétraèdres le long de l'axe c de la maille hexagonale et en prenant pour motif élémentaire, une bicouche de SiC, le facteur de structure peut s'exprimer de la façon suivante :

$$F_{SiC} = f_C + f_{Si} \exp\left(-2\pi i \frac{L}{4}\right) \quad (3.23)$$

Dans l'équation 3.23, f_C et f_{Si} sont les facteurs de diffusion atomiques de C et Si et dépendent de l'angle de diffraction θ et de la longueur d'onde λ . Ils ont été calculés à partir des équations données par Waasmaier et Kirfel [196] et incluent également les facteurs de dispersion.

L'évolution du facteur de structure de SiC en fonction de L est donnée sur la figure 3.9. La figure fait ressortir le fait que le facteur de structure subit des variations non négligeables quand L évolue entre 1,5 et 5,5. C'est pourquoi, sa prise en compte dans

l'expression de la diffusion diffuse est nécessaire pour en extraire des informations quantitatives.

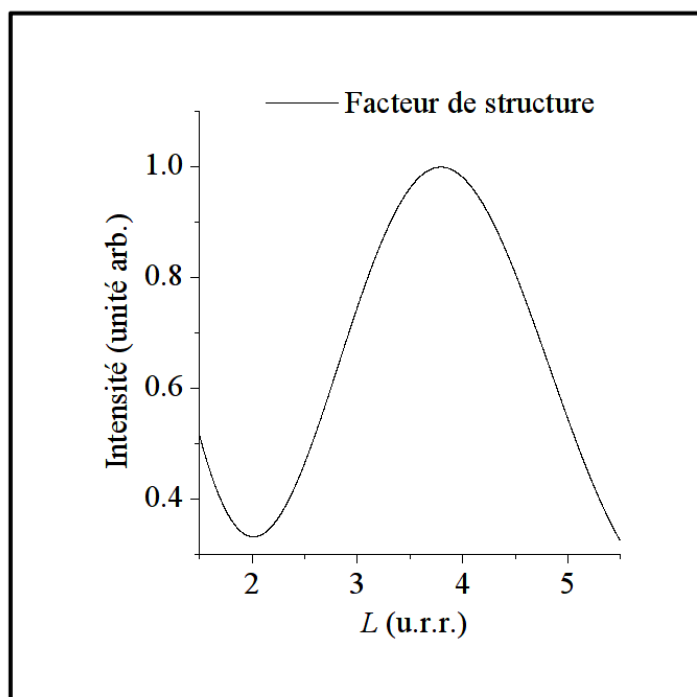


Figure 3.9: *Évolution relative de la contribution du facteur de structure le long de la rangée $[10L]_h$. La valeur maximale a été normalisée à 1.*

Le terme I_d a été résolu dans la littérature pour deux mécanismes supposés intervenir dans la transition 3C-6H : la diffusion locale d'atomes et le glissement de dislocations partielles. L'objet des paragraphes qui suivent est donc de donner les solutions de cette équation pour les deux mécanismes et de comparer les profils de diffusion obtenus afin de déterminer le mécanisme impliqué dans la transition.

3.2 Mécanisme par diffusion locale d'atomes

Le passage de la structure 3C d'empilement ...ABCABC... à la structure 6H de séquence ...ABCACB... peut s'effectuer par la présence d'une triple faute qui affecte trois plans successifs comme indiqué sur l'arbre de probabilité 3.10. L'obtention d'une séquence 6H à partir d'une séquence 3C ne nécessite ainsi qu'une seule étape si elle implique une triple faute. Une interprétation physique de ce mécanisme proposée par Jagodzinski [160] et Krishna et Marshall [143] en 1971 suppose la création d'une faute triple par une diffusion locale d'atomes de Si et de C, et une réorganisation d'une séquence ABC en ACB.

Soit τ la probabilité que trois couches successives de la structure initiale de 3C-SiC soient affectées par une triple faute. Par définition d'une triple faute, si une faute simple est générée à la couche N avec une probabilité τ , alors les couches $N+1$ et $N+2$ sont affectées avec une probabilité de 1. À l'inverse, la présence de fautes sur les couches $N+3$ à $N+5$ est interdite pour garantir la formation de la phase 6H quand $\tau=1$.

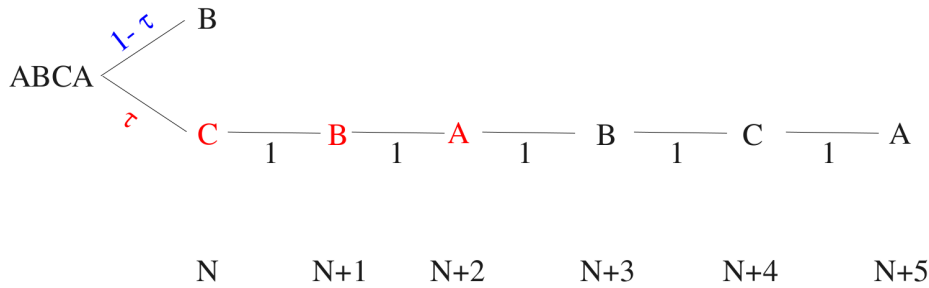


Figure 3.10: Arbre de probabilité pour un mécanisme impliquant des triples fautes. β représente la probabilité de présence d'une triple faute. D'après [114].

L'approche de Lele [191] permet de résoudre l'équation caractéristique de ce mécanisme issue de cet arbre de probabilité et conduit à $C=[(1+2\tau)/(1+5\tau)]^2$ et $N=5$ ainsi qu'aux coefficients (a_n) et fonctions de corrélation de paires (J_n) suivants :

$$\begin{aligned}
 a_0 &= \tau\omega^2 & J_0 &= [6\omega^2\tau + 3\tau^2(1 + \omega + 8\omega^2)]/D_1, \\
 a_1 &= \tau\omega & J_1 &= [-3\omega^2\tau + 3\tau^2(\omega - 4\omega^2 - 2)]/D_1, \\
 a_2 &= \tau & J_2 &= [3\tau^2(1 - \omega)^2]/D_1, \\
 a_3 &= \tau\omega^2 & J_3 &= [3\tau^2(1 + \omega - 2\omega^2)]/D_1, \\
 a_4 &= \tau\omega & J_4 &= [3\tau^2(\omega + \omega^2 - 2)]/D_1, \\
 a_5 &= 1 & & \\
 D_1 &= [\omega(1 + 5\tau)]^2 & \omega &= \exp(2\pi i/3)
 \end{aligned}$$

3.3 Mécanisme par glissement de dislocations partielles

Un mécanisme impliquant le glissement de dislocations partielles a été suggéré par Kabra *et al.* [114]. Selon ces auteurs, lorsqu'une faute est insérée au niveau de la couche N avec une probabilité τ , la couche $N+1$ contient également une faute (avec une probabilité de 1) car la présence de fragments contenant des fautes isolées, équivaut à des portions de polytype 2H qui sont très instables aux températures auxquelles la transition s'effectue. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 4. Au niveau de la couche $N+2$ la probabilité de fautes est de nouveau déterminée par τ . Si une faute apparaît à la couche $N+2$, nécessairement, les trois couches qui suivent ne doivent pas contenir de fautes, afin de former le polytype 6H quand $\tau = 1$.

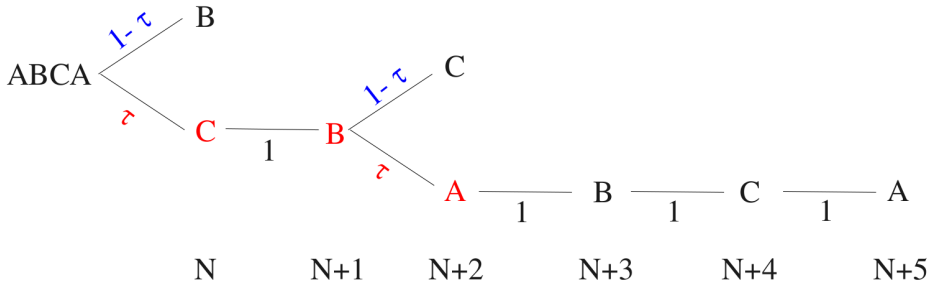


Figure 3.11: *Arbre de probabilité pour un mécanisme par glissement de dislocations partielles. α représente la probabilité de faute pour un mécanisme de transition 3C \rightarrow 6H en deux étapes. D'après [114].*

Ce mécanisme implique l'existence de doubles et triples fautes, alors qu'au paragraphe précédent nous ne considérons que des triples fautes. Il s'agit là de la principale différence entre ces deux mécanismes. En particulier, si Kabra *et al.* [114] évoquent le glissement de dislocations partielles, ils ne donnent aucune information quant à leur origine et à leur nécessaire multiplication. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement. La résolution de l'équation issue de l'arbre de probabilité 3.11 aboutit aux coefficients suivants : $C=0$ et $N=6$ et :

$$\begin{aligned}
 a_0 &= -\tau^2 & J_0 &= 1, \\
 a_1 &= -\omega\tau(1-\tau) & J_1 &= (-2\tau + \tau^2\omega^2 + \omega)/D_2, \\
 a_2 &= a_3 = a_4 = 0 & J_2 &= (\tau + \omega^2 + \tau^2\omega)/D_2, \\
 a_5 &= -\omega(1-\tau) & J_3 &= (1-\tau)^2/D_2, \\
 a_6 &= 1 & J_4 &= (1-\tau)(\omega - 2\tau\omega + \tau)/D_2, \\
 & & J_5 &= \{(1-\tau)[\omega^2(1-3\tau) + 2\tau(\omega - \tau)] - \tau^2(1+2\tau)\}/D_2, \\
 D_2 &= (1+\tau)^2 + 2\tau & \omega &= \exp(2\pi i/3)
 \end{aligned}$$

3.4 Influence des paramètres τ et x_t sur le profil de diffraction pour les deux modèles

Comme deux paramètres interviennent dans la transition, la fraction volumique transformée et le taux de transformation au sein des zones transformées, la transition peut évoluer de deux manières : soit par augmentation du taux de transformation au sein d'une zone partiellement transformée (τ) soit par une croissance des régions transformées qui s'étendent sur des zones de 3C pur (x_t). Afin de bien visualiser la signification de ces deux paramètres, la figure 3.12 permet de les mettre en évidence. Le taux de transformation global est donné par le produit $\tau \times x_t$. Pour que la transition soit complète, les deux mécanismes doivent intervenir simultanément.

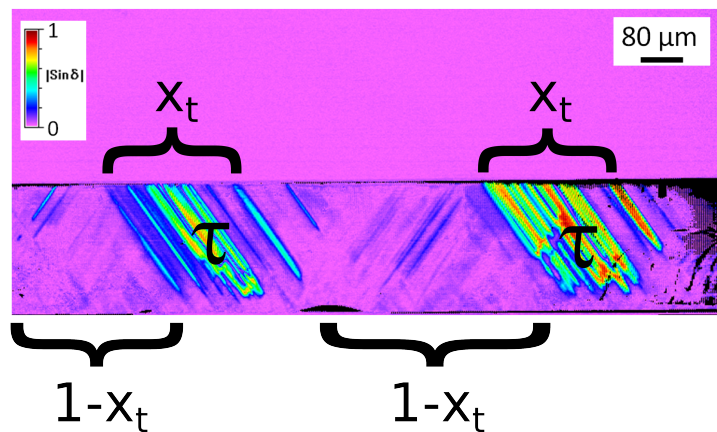


Figure 3.12: Mise en évidence des deux paramètres considérés au cours de la transition : x_t est la fraction volumique du cristal affectée par la transition et τ est le taux de transformation au sein des zones transformées. τ est nul pour une phase 3C pure et τ est égal à 100 % pour une phase 6H pure.

Des simulations du profil d'intensité avec les deux modèles présentés précédemment sont représentées sur la figure 3.13. La figure 3.13(a) est la diffusion obtenue pour le modèle par diffusion locale d'atomes, l'encart (b) correspond au modèle par glissement de dislocations partielles. Dans chaque figure l'encart (1) a été obtenu pour une fraction volumique de cristal transformée (x_t) croissante et un taux de transformation (τ) constant (fixé à 20 %). Les encarts (2) quant à eux, présentent les profils d'intensité obtenus pour une fraction volumique (x_t) de cristal transformé constante mais un taux de transformation (τ) croissant.

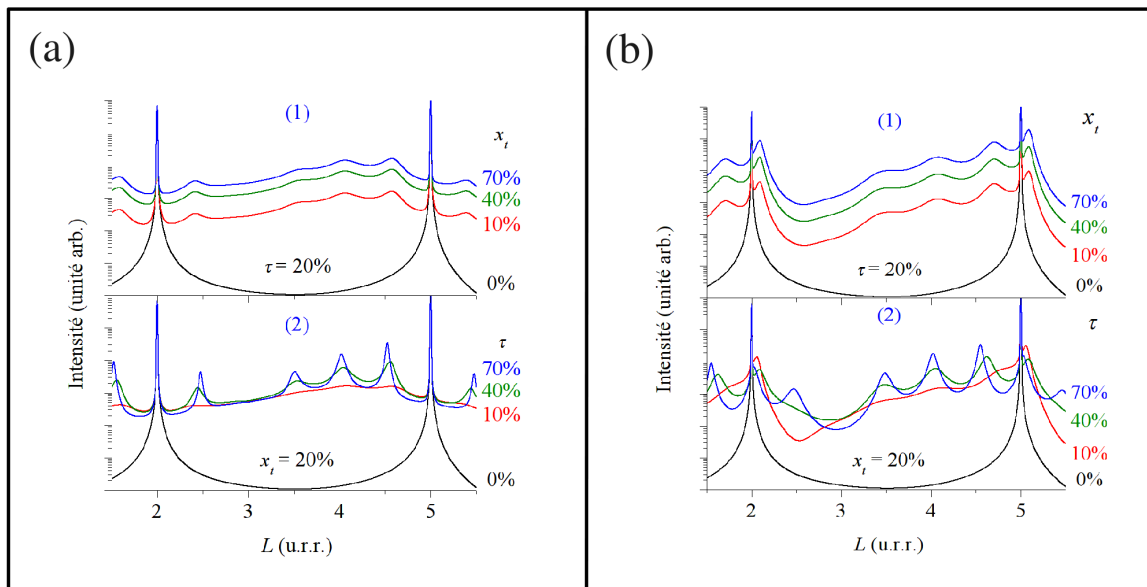


Figure 3.13: *Courbes de diffusion diffuse simulées avec le modèle (a) par diffusion locale d'atomes et (b) par glissement de dislocations partielles. Mise en évidence de l'influence de (1) la fraction volumique de cristal transformée x_t et de (2) taux de transformation τ sur les profils de diffraction des rayons X. Les courbes ont été normalisées à la même valeur maximale. Une augmentation de x_t se manifeste par une augmentation de l'intensité de la diffusion diffuse, alors qu'une augmentation de τ conduit à une structuration de la diffusion diffuse.*

Dans le cas où l'un des deux paramètres (τ ou x_t) est nul, seule la diffusion cohérente est présente et les pics de Bragg sont localisés à $L=2$ et à $L=5$. À partir du moment où un des deux coefficients est non nul, une diffusion diffuse apparaît entre les deux pics de Bragg dans la zone de L comprise entre 2 et 5. Les pics de Bragg restent tout de même présents puisque certaines parties du cristal ne sont pas affectées par la transition et restent donc sous forme de 3C-SiC pur.

L'observation de la figure 3.13 montre que pour un taux de transformation fixé, l'expansion volumique des régions transformées se manifeste par une augmentation de l'intensité de diffusion diffuse accompagnée d'une diminution concomitante de l'intensité de la diffusion cohérente. La forme de la distribution d'intensité diffuse elle, n'est pas modifiée. À fraction volumique de cristal transformé constante, les encarts (2) montrent que le profil de diffraction devient de plus en plus structuré lorsque τ augmente. Des pseudo-pics apparaissent dans la diffusion diffuse et préfigurent les réflexions de Bragg de la phase hexagonale. À mesure que le taux de transformation augmente, leurs positions tendent vers celles de la phase 6H. Nous pouvons remarquer un comportement différent de l'évolution de la position de ces pseudo-pics selon le mécanisme considéré. De même, la forme de la diffusion diffuse diffère significativement. Cette différence de comportement permet d'une part d'envisager la détermination du mécanisme impliqué dans la transition,

et d'autre part, par un ajustement précis des courbes calculées aux données, de déterminer le taux de transformation et la fraction volumique de cristal transformé.

3.5 Comparaison aux données expérimentales

La figure 3.14 présente une courbe expérimentale correspondant à un échantillon peu transformé. Les courbes bleue et rouge sont obtenues par simulation en utilisant respectivement les modèles par diffusion locale d'atomes et par glissement de dislocations partielles. Précisons que pour chaque modèle, les courbes présentées correspondent à celles obtenues avec le meilleur ajustement des paramètres τ et x_t . En accord avec les profils simulés précédemment, les pics intenses et étroits situés à $L=2$ et à $L=5$ sont les pics de Bragg de la phase 3C provenant des régions du cristal non transformées. L'intensité localisée entre les pics de Bragg correspond à la diffusion diffuse émanant des régions transformées du cristal.

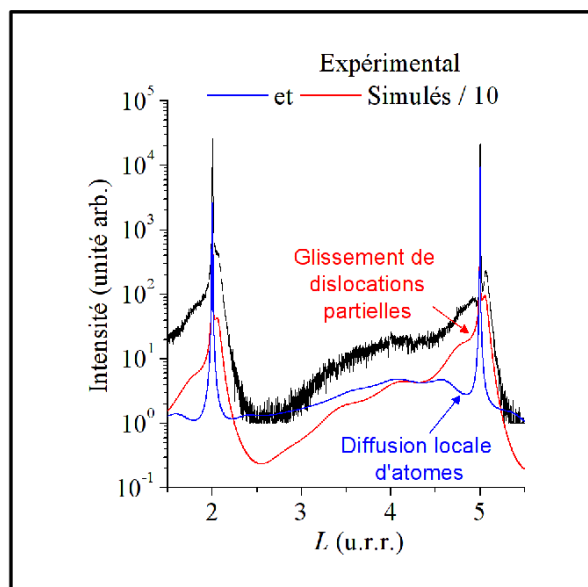


Figure 3.14: *Profils d'intensité expérimental (en noir) et simulés. Le profil bleu est le meilleur profil obtenu avec le modèle impliquant la diffusion locale d'atomes. Le profil rouge est la meilleure simulation en considérant que le mécanisme s'opère par glissement de dislocations partielles. Les profils simulés ont été décalés d'une décade par rapport au profil expérimental afin de faciliter la lecture.*

Nous pouvons remarquer sur la figure 3.14 que le modèle impliquant le glissement de dislocations partielles permet de bien décrire le profil expérimental sur toutes les valeurs de L considérées. À l'inverse, le modèle supposant une transition 3C-6H par diffusion locale d'atomes s'ajuste mal au profil expérimental. Plus précisément, les épaulements de part et d'autre des pics de Bragg à $L=2$ et $L=5$ ainsi que le minimum de diffusion diffuse à $L=2,5$ sont très bien reproduits avec le mécanisme par glissement de dislocations partielles, contrairement au mécanisme de diffusion locale. Par la suite, nous avons donc analysé toutes nos données à l'aide de ce modèle. À titre d'exemple la figure 3.15 regroupe

les profils de diffraction obtenus après des recuits de 5 heures entre 1700 et 2100°C (en noir) ainsi que les simulations (en rouge) obtenues.

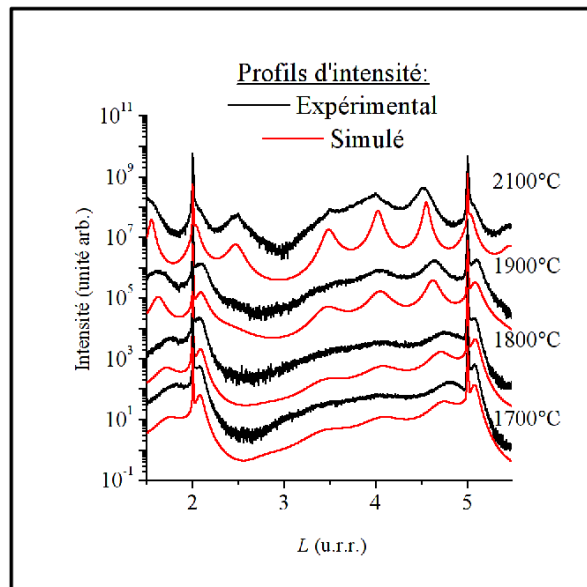


Figure 3.15: *Distribution d'intensité diffusée le long de la rangée $[10L]_h$ expérimentale (en noir) et simulée (en rouge) pour des échantillons recuits à 1700, 1800, 1900 et 2100°C pendant 5 heures. Les courbes simulées ont été décalées verticalement des courbes expérimentales par soucis de clarté.*

Nous constatons qu'une augmentation de la température de recuit des échantillons conduit à la fois à une extension de la fraction volumique de cristal affectée par la transformation (augmentation de l'intensité de diffusion diffuse) et à une augmentation du taux de transformation (structuration de la diffusion diffuse) au sein de ces zones transformées. Le modèle utilisé s'adapte très bien aux données expérimentales et nous permet donc d'obtenir la fraction volumique du cristal transformé, qui est comprise entre 36 % et 56 % ainsi que le taux de transformation qui passe de 15 % à 70 %. L'ensemble des résultats obtenus pour tous les cristaux et toutes les orientations sont compilés dans les tableaux 3.1, 3.2 et 3.3 suivants. Dans ces tableaux, lorsque la valeur de τ est nulle (c'est-à-dire cristal non transformé), les valeurs de x_t n'ont pas de signification et ne sont donc pas déterminées. Toutes les valeurs obtenues pour les échantillons, utilisées par la suite pour déterminer les énergies d'activation, les cinétiques de transition, ainsi que l'influence de la qualité du cristal sont indiquées. Pour rappel, la direction $[1-10]_c$ est la direction haute densité de défauts alors que $[110]_c$ est la direction faible densité. Ces résultats sont discutés dans la partie suivante.

Influence de la température					
Conditions de recuit		1700°C,5h (Hoya 2-1)	1800°C,3h+2h (Hoya 3-2)	1900°C,5h (BOU 568)	2100°C,5h (BOU 567)
Face Substrat					
[1-10] _c	τ	6,5	7,0	12,0	60,0
	x_t	1,099	6,250	16,667	45,455
	$\tau.x_t$	0,071	0,438	2,0	27,27
[110] _c	τ	0	0	0	90
	x_t	-	-	-	3,226
	$\tau.x_t$	-	-	-	2,903
Face CVD					
[1-10] _c	τ	15,0	19,0	40,0	70,0
	x_t	35,714	20,408	47,619	55,556
	$\tau.x_t$	5,357	3,878	19,048	38,889
[110] _c	τ	0	0	0	0
	x_t	-	-	-	-
	$\tau.x_t$	-	-	-	-

Tableau 3.1: *Tableau de synthèse des différents taux de transformation (en %) obtenus pour les échantillons utilisés pour déterminer l'énergie d'activation.*

Influence de la durée du recuit						
Conditions de recuit		Non recuit (Hoya 9)	2000°C,1h (Hoya 5)	2000°C,2h (Hoya 6)	2000°C,4h (Hoya 7)	2000°C,8h (Hoya 8)
Face Substrat						
[1-10] _c	τ	0	75	80	85	90
	x_t	-	0,332	1,961	2,439	4,762
	$\tau.x_t$	-	0,249	1,569	2,073	4,286
[110] _c	τ	0	70	70	80	82
	x_t	-	0,398	0,498	0,662	1,449
	$\tau.x_t$	-	0,279	0,349	0,530	1,188
Face CVD						
[1-10] _c	τ	5	65	70	75	80
	x_t	0,332	11,111	16,667	16,667	33,333
	$\tau.x_t$	0,017	7,222	11,667	12,5	26,667
[110] _c	τ	0	70	70	80	80
	x_t	-	0,474	0,552	0,990	2,439
	$\tau.x_t$	-	0,332	0,386	0,792	1,951

Tableau 3.2: *Tableau de synthèse des différents taux de transformation (en %) obtenus pour les échantillons utilisés pour déterminer la cinétique de transition.*

Influence de la qualité initiale des cristaux							
Conditions de recuit	1900°C,1h (Hoya 1b-1)	1900°C,1h +1800°C,2h (Hoya 1b-2)	Vierge (Hoya 2-0)	1700°C,5h (Hoya 2-1)	Vierge (Hoya 9)	2000°C,2h (Hoya 6)	
Face Substrat							
[1-10] _c	τ	5	1	1	6,5	0	80
	x_t	0,498	0,990	2,439	1,099	-	1,961
	$\tau.x_t$	0,025	0,01	0,024	0,071	-	1,569
[110] _c	τ	0	0	0	0	0	70
	x_t	-	-	-	-	-	0,498
	$\tau.x_t$	-	-	-	-	-	0,349
Face CVD							
[1-10] _c	τ	1	1	10	15	5	70
	x_t	4,762	4,762	16,667	35,714	0,332	16,667
	$\tau.x_t$	0,048	0,048	1,667	5,357	0,017	11,667
[110] _c	τ	0	0	0	0	0	70
	x_t	-	-	-	-	-	0,552
	$\tau.x_t$	-	-	-	-	-	0,386

Tableau 3.3: Tableau de synthèse des différents taux de transformation (en %) obtenus pour les échantillons utilisés pour étudier l'influence de la qualité cristalline.

4 Résultats

4.1 Cinétique de la transition

Les échantillons utilisés au cours de cette partie sont les suivants : un échantillon non recuit et quatre monocristaux recuits à 2000°C pendant 1, 2, 4 et 8 heures afin de promouvoir la transition 3C-6H. Pour obtenir des informations en termes de cinétique sur la transition, les profils de diffraction de ces échantillons après recuit ont été extraits dans plusieurs directions. L'ajustement des profils avec le modèle présenté précédemment nous donne accès aux valeurs de τ et de x_t . La figure 3.16(a) montre l'évolution de τ et l'encart (b) celle de x_t pour des durées de recuit croissantes.

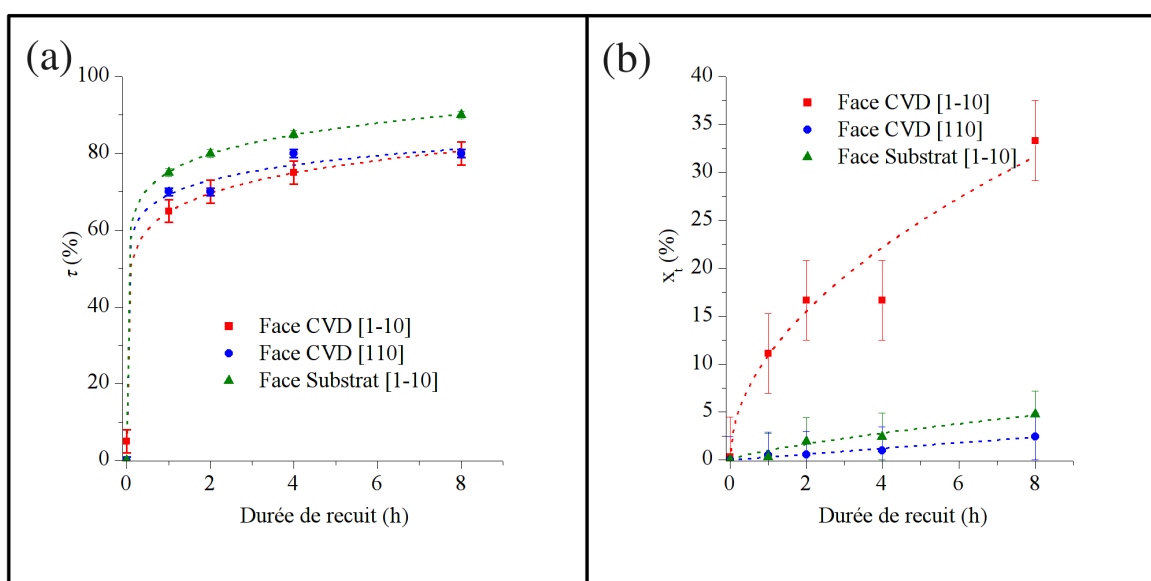


Figure 3.16: Évolution du taux de transformation τ (a) et de la fraction volumique x_t (b) en fonction de la durée du recuit à 2000°C. Les carrés rouges correspondent à la face CVD dans la direction haute densité de fautes $[1-10]_c$. Les cercles bleus à la face CVD dans la direction basse densité de fautes $[110]_c$. Les triangles verts à la face substrat. Les lignes en pointillés sont une simulation des données par une loi de puissance.

Examinons tout d'abord l'évolution du taux de transformation (τ). Nous remarquons que dans tous les cas, l'évolution est semblable : le taux augmente rapidement et atteint une valeur comprise entre 75 et 90 % selon les cas après les 8 heures de recuit à 2000°C. Les données ont été ajustées avec une loi de puissance de la forme kt^n , avec k la vitesse de croissance et n l'exposant cinétique. Nous obtenons un n quasi constant (varie entre 0,08 et 0,11), c'est-à-dire que l'augmentation du taux de transformation ne dépend ni de la densité initiale de défauts (direction $[1-10]_c$ ou $[110]_c$), ni de la qualité cristalline (face CVD ou substrat).

Concernant l'évolution de la fraction volumique transformée, x_t , nous remarquons un comportement différent selon les cas. En effet, la cinétique la plus rapide est obtenue

pour la face CVD dans la direction haute densité de fautes ($[1-10]_c$), cas dans lequel la fraction volumique transformée atteint 33 % après 8 heures de recuit à 2000°C. La cinétique la plus lente est obtenue pour l'azimut faible densité de fautes $[110]_c$ pour la face CVD. La fraction volumique atteint seulement 2,5 % après le recuit le plus long. Dans cette direction, comme la densité de défauts est plus faible, le cristal reste faiblement transformé, même pour des durées de recuit importantes. Sur la face substrat, la fraction volumique de cristal affectée par la transition est également très faible avec un maximum de 4,7 % après 8 heures de recuit. Dans ce cas-là, la densité de défauts est très élevée et plusieurs types de défauts coexistent (forte mosaïcité, parois d'antiphase et macles). Cette forte présence de défauts empêche probablement le mouvement des dislocations et donc l'expansion des fautes d'empilements. Ce phénomène de blocage des dislocations est confirmé par les observations en microscopie de biréfringence en transmission présentées en figure 3.8 page 100, sur laquelle nous constatons que les zones transformées ne se propagent pas jusqu'à l'interface.

Les données correspondant à l'azimut faible densité de la face substrat n'ont pas été représentées sur ce graphique, puisque pour certaines d'entre elles les taux de transformation sont nuls (voir tableau 3.2) rendant le nombre de points expérimentaux trop faibles pour être interprétés.

4.2 Détermination des énergies d'activation

Certains échantillons ont été recuits pendant 5 heures à différentes températures : 1700, 1800, 1900 et 2100°C. Les profils d'intensité de ce lot d'échantillons nous permettent d'accéder aux énergies d'activation des mécanismes impliqués dans la transition. La simulation de chacun des profils d'intensité obtenus dans la direction haute densité de défauts nous a permis d'obtenir le taux de transformation, τ , et la fraction volumique, x_t , dont les valeurs ont été reportées sur la figure 3.17 en fonction de la température de recuit. Sur les tracés d'Arrhénius de la figure 3.17, $\ln(x)$ (où x correspond soit à τ soit à x_t) est tracé en fonction de l'inverse de la température exprimée en Kelvins. La pente de ce tracé correspond à $-E_a/k$ où E_a est l'énergie d'activation.

L'encart (a) de la figure 3.17 correspond aux valeurs obtenues pour la face CVD. Nous remarquons une forte différence d'énergie entre le mécanisme correspondant à l'augmentation du taux de transformation (mécanisme 1) et le mécanisme correspondant à une croissance des zones transformées (mécanisme 2). En effet, l'énergie d'activation du mécanisme 1 est de 1,51 eV alors que celle du mécanisme 2 est trois fois moindre, avec seulement 0,54 eV. L'ordre de grandeur de ces valeurs est conforme aux valeurs d'énergie obtenues expérimentalement pour activer le glissement de dislocations partielles au sein de polytypes hexagonaux [197,198]. Concernant le polytype cubique, des résultats obtenus par simulations numériques [199,200] sont proches de nos résultats obtenus par diffusion diffuse des rayons X. Nous reviendrons sur ce point dans la partie discussion.

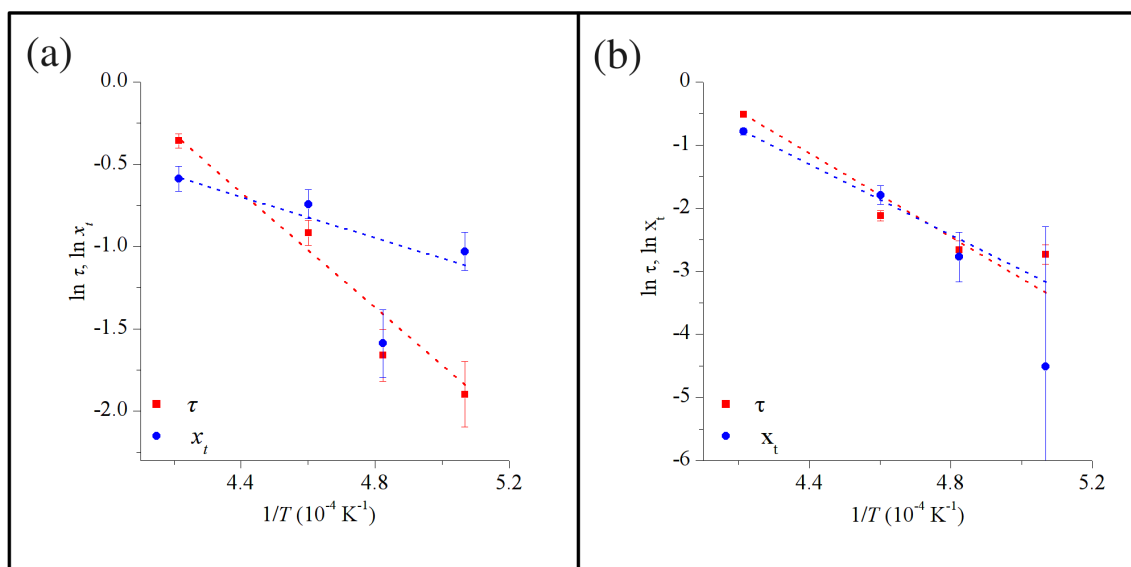


Figure 3.17: Tracé d'Arrhénius du taux de transformation τ (carré) et de la fraction volumique x_t (cercles) pour la face (a) CVD et la face (b) substrat.

Les lignes d'interpolation des deux mécanismes se croisent à une température proche de 2000°C. Jusqu'à 2000°C, le mécanisme prépondérant est celui correspondant à une expansion des zones partiellement transformées (augmentation de x_t) qui s'opère avec une cinétique lente. À partir de 2000°C, le mécanisme prépondérant est celui correspondant à une augmentation du taux de transformation (τ) et ce mécanisme s'effectue avec une cinétique rapide.

Sur la face substrat, la figure 3.17(b), met en évidence que les énergies d'activation sont semblables pour les deux mécanismes, avec 2,8 eV pour τ et 2,4 eV pour x_t . Les valeurs élevées de ces énergies d'activation peuvent être expliquées par le fait que la face substrat, correspondant à l'interface Si/SiC, est beaucoup plus riche en défauts structuraux (macles, parois d'antiphase,...) susceptibles d'empêcher le mouvement des dislocations par épinglage. Une énergie supplémentaire est donc requise pour assurer le détachement des dislocations de ces défauts structuraux. Ceci corrobore nos conclusions de la partie précédente concernant l'épinglage des dislocations.

Ici encore, comme pour les échantillons utilisés pour déterminer la cinétique du mécanisme de transition, seul l'azimut haute densité de fautes est considéré. Certaines valeurs des taux de transformation de la direction faible densité de défauts sont nulles et rendent l'interprétation des résultats impossible du fait d'un trop faible nombre de points (voir tableau 3.1).

La mise en relation des résultats obtenus jusqu'ici montre que la transition implique deux mécanismes.

- Le premier, intervient en-dessous de 2000°C, durant lequel il y a une expansion des zones transformées, qui s'effectue lentement,
- le deuxième, à partir de 2000°C, au cours duquel prédomine l'augmentation du taux de transformation (c'est-à-dire une multiplication des fautes d'empilement) qui s'opère avec une cinétique rapide.

Le premier mécanisme suggère qu'un cristal de bonne qualité (c'est-à-dire présentant pas ou peu de fautes d'empilement) reste stable s'il est recuit à des températures inférieures à 2000°C. À l'inverse, ce même cristal recuit au-delà de 2000°C devrait se transformer. La partie suivante est consacrée à cet aspect.

4.3 Influence de la qualité initiale des cristaux

La figure 3.18(a) présente les profils d'intensité obtenus pour les cristaux avant et après recuit à des températures inférieures à 2000°C. Les profils de diffraction obtenus pour un échantillon vierge de bonne qualité cristalline initiale avant (encart (a) courbe (1)) et après (encart (a) courbe (2)) recuit sont représentés. La première observation notable est que malgré les deux heures de recuit à 1800°C suivies d'une heure de recuit à 1900°C, le cristal de bonne qualité cristalline reste non transformé et le profil est quasi-identique à celui obtenu avant recuit. Les taux de transformation obtenus sont quasi-nuls dans les deux cas.

Pour un cristal contenant initialement des défauts (taux de transformation global de 1,667 %), les profils de diffraction avant et après recuit sont donnés sur les courbes (3) et (4). Dans ce cas-là, il est clair que la transformation se poursuit puisque le taux de transformation atteint 5,357 % après un traitement thermique de 5 heures à seulement 1700°C. Notons au passage, que le cristal s'est transformé malgré une température de recuit inférieure à celle à laquelle le cristal de bonne qualité ne s'est pas transformé.

La figure 3.18(b) présente les profils d'intensité obtenus pour les cristaux avant et après recuit à 2000°C. Nous remarquons que malgré une qualité cristalline initiale très bonne, un recuit de deux heures à 2000°C conduit à un taux de transformation global d'environ 12 %.

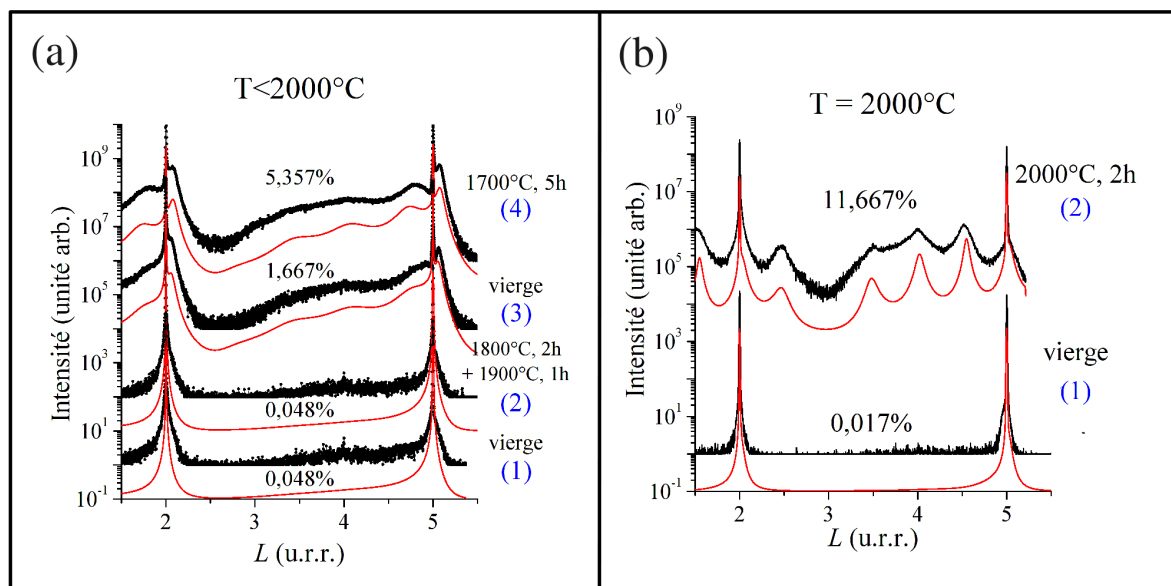


Figure 3.18: *Profils d'intensité expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour des cristaux de différentes qualités cristallines initiales après recuit. L'encart (a) concerne des recuits en-dessous de 2000°C alors que les recuits des profils de diffraction figurant en (b) ont été effectués à 2000°C. Au-dessus de chaque profil est indiqué le taux de transformation global : $\tau \times x_t$ obtenu par simulation.*

L'ensemble de ces observations corrobore les conclusions tirées précédemment. En effet, si le recuit est effectué à une température inférieure à 2000°C, deux cas sont à considérer :

- le cristal est de très bonne qualité cristalline et aucune transformation n'est observée,
- le cristal comporte des défauts et le recuit va initier l'expansion des boucles de dislocations.

À partir de 2000°C, quelle que soit la qualité initiale du cristal, de nouvelles fautes d'empilement sont générées dans le cristal.

Si nous comparons ces résultats à la littérature, nous constatons qu'ils sont contradictoires aux observations de Jepps et Page [1] sur des échantillons polycristallins pour lesquels la transition est systématiquement observée au-dessus de 1600°C. Néanmoins, cette différence peut probablement être expliquée par le fait que dans le cas de polycristaux, la présence de surfaces et de joints de grains jouent certainement le rôle de source de défauts plans et permettent donc d'activer la transition polytypique même à des températures inférieures à 2000°C.

5 Observation des échantillons SiC en MET

L'étude des échantillons par diffusion diffuse des rayons X a permis de déterminer le mécanisme par lequel la transition se produit. En effet, le chapitre bibliographique fait état de deux mécanismes distincts envisagés : le glissement de dislocations partielles ou la diffusion locale d'atomes. La simulation des profils expérimentaux par ces deux modèles nous a permis de déterminer sans ambiguïté que la transition s'opère par un mécanisme impliquant le glissement de dislocations partielles.

Dans le but d'examiner très localement les défauts présents dans les échantillons SiC recuits, des observations ont été effectuées en MET. Cette technique est complémentaire du reste de notre étude puisqu'elle va nous permettre de confirmer la présence de dislocations et de les caractériser plus précisément. Les images ainsi que les clichés de diffraction associés obtenus par MET sont présentés dans la partie qui suit.

5.1 Présentation des échantillons

Nous avons choisi trois types d'échantillons :

- un échantillon non recuit présentant très peu de défauts,
- un échantillon recuit 5 heures à 1700°C puis 2 heures à 1800°C faiblement transformé et
- un échantillon recuit 8 heures à 2000°C très transformé.

Les profils de diffusion de chacun de ces échantillons sont présentés en figure 3.19 (courbes noires). Les courbes rouges sont les profils simulés. Ces simulations nous ont permis dans chaque cas d'évaluer la fraction volumique du cristal affectée par la transition, x_t , et le taux de transformation au sein de ces zones, τ .

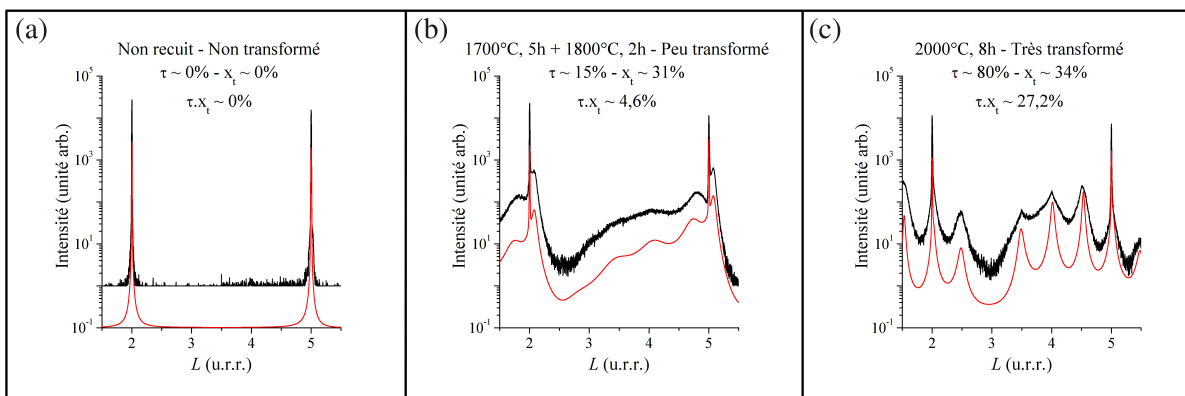


Figure 3.19: *Profils de diffraction obtenus pour les échantillons sélectionnés pour des observations en MET. Les courbes noires correspondent aux profils expérimentaux alors que les rouges sont les profils simulés. (a) Échantillon non recuit, non transformé, (b) échantillon recuit en dessous de 2000°C, peu transformé et (c) échantillon recuit à 2000°C très transformé. Les courbes simulées ont été décalées d'une décade par soucis de clarté.*

Nous avons donc :

- un échantillon dont le taux de transformation global est quasiment nul,
- un échantillon intermédiaire, recuit en-dessous de 2000°C, caractérisé par une fraction volumique affectée par la transition d'environ 31 % et un taux de transformation de 15 %, soit un taux de transformation global de 4,6 %,
- l'échantillon le plus transformé présente une fraction volumique transformée très proche du précédent (environ 34 %) mais un taux de transformation très élevé avec une valeur de 80 %.

Des préparations ont été effectuées en vue plane et en coupe transverse. La figure 3.20 présente l'aspect des lames minces en section plane (a) ou en section transverse (b) observées à l'aide d'un microscope en lumière polarisée. Les zones claires correspondent à des zones de 3C non transformées et les autres zones correspondent à du 3C désordonné. Sur la section transverse présentée en (b), ayant pour axe de zone $[110]_c$, apparaissent les plans $\{111\}_c$ dans lesquels les défauts se développent. L'axe de zone $[110]_c$ permet d'avoir accès aux défauts présents au sein des plans $(-111)_c$ et $(1-11)_c$ soient ceux dans lesquels la densité de fautes d'empilement est la plus élevée.

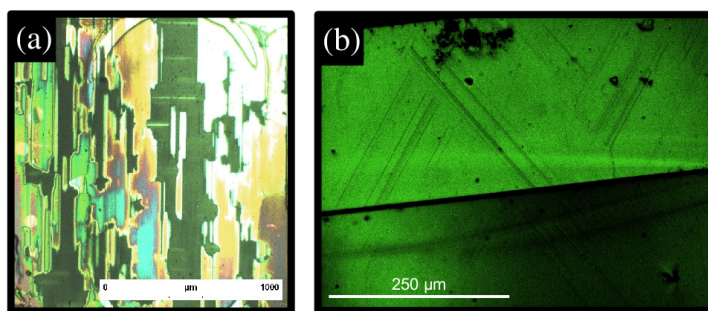


Figure 3.20: Observation en microscopie en lumière polarisée des lames minces (a) section plane (b) section transverse.

5.2 Imagerie des défauts

5.2.1 Échantillon non recuit

Des images de MET issues d'une section plane de l'échantillon non recuit sont présentées sur la figure 3.21. Alors que les rayons X nous amenaient à conclure que ces cristaux sont exempt de fautes, cette image met en évidence quelques fautes d'empilement qui apparaissent sous forme de bandes, désignées par des flèches blanches sur la figure 3.21(a).

La figure 3.21(b) est un agrandissement de la zone cerclée de la figure (a). Nous remarquons que certaines fautes d'empilement sont visibles alors que d'autres sont hors contraste. Ces fautes d'empilement sont localisées dans des plans $\{111\}_c$ différents. Elles sont bordées par des dislocations partielles et s'étendent le long de directions $\langle 110 \rangle_c$.

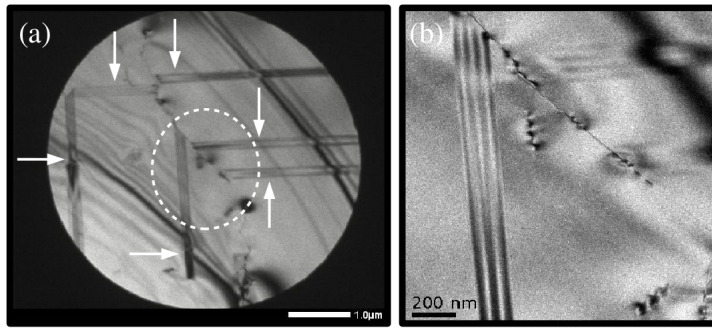


Figure 3.21: Images en champ clair de bandes de fautes d'empilement présentes dans l'échantillon non recuit.

Une autre image ainsi que les clichés de diffraction associés provenant également de l'échantillon non recuit sont présentés en 3.22.

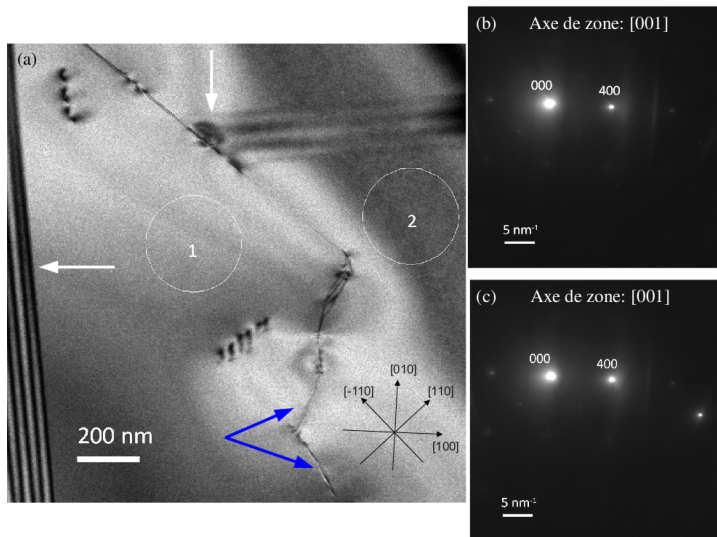


Figure 3.22: (a) Observation par MET en coupe plane des défauts existants au sein de l'échantillon non recuit avec les clichés de diffraction obtenus de part et d'autre du défaut (b) en zone cerclée 1 et (c) en zone cerclée 2.

Deux types de défauts peuvent être identifiés dans la figure 3.22(a). Des bandes de fautes d'empilement (flèches blanches) et d'autres types de défauts (flèches bleues). Les diagrammes de diffraction obtenus de part et d'autre du défaut sont présentés sur les figures 3.22(b) (zone cerclée 1) et 3.22(c) (zone cerclée 2). Nous remarquons que les clichés de diffraction obtenus de part et d'autre du défaut sont similaires. La différence entre les deux provient de l'écart à la diffraction exacte. Comme nous l'avons expliqué au cours du chapitre 2, l'épaisseur très fine des lames minces conduit à un relâchement des conditions de diffraction. Ceci implique que les nœuds du réseau réciproque \vec{r}_g^* prennent l'aspect de bâtonnets allongés. Ainsi, un faible écart \vec{s} à la position \vec{r}_g^* permet tout de même l'excitation d'une réflexion. Le vecteur de diffusion \vec{g} s'exprime donc de la façon suivante : $\vec{g} = \vec{r}_g^* + \vec{s}$ où \vec{s} est l'écart à la diffraction. Plus l'écart à la diffraction est élevé, plus l'intensité est diminuée puisque nous sommes éloignés du pic de Bragg. En comparant les clichés de diffraction 3.22(b) et 3.22(c), nous pouvons dire que l'écart à la

diffraction \vec{s} est plus important sur le cliché (b) que sur le (c) puisque l'intensité du nœud 400 est plus faible sur le cliché (b). Ainsi, ces défauts non clairement identifiés (repérés par des flèches bleues) peuvent être des sous-joints de grain ou d'autres types de défauts qui induisent une très faible désorientation de part et d'autre du défaut. Cette image et ces clichés de diffraction associés montrent que la faible densité de défauts d'empilement observée dans cet échantillon n'altère pas le réseau cristallin de la phase 3C-SiC.

5.2.2 Échantillon recuit en-dessous de 2000°C

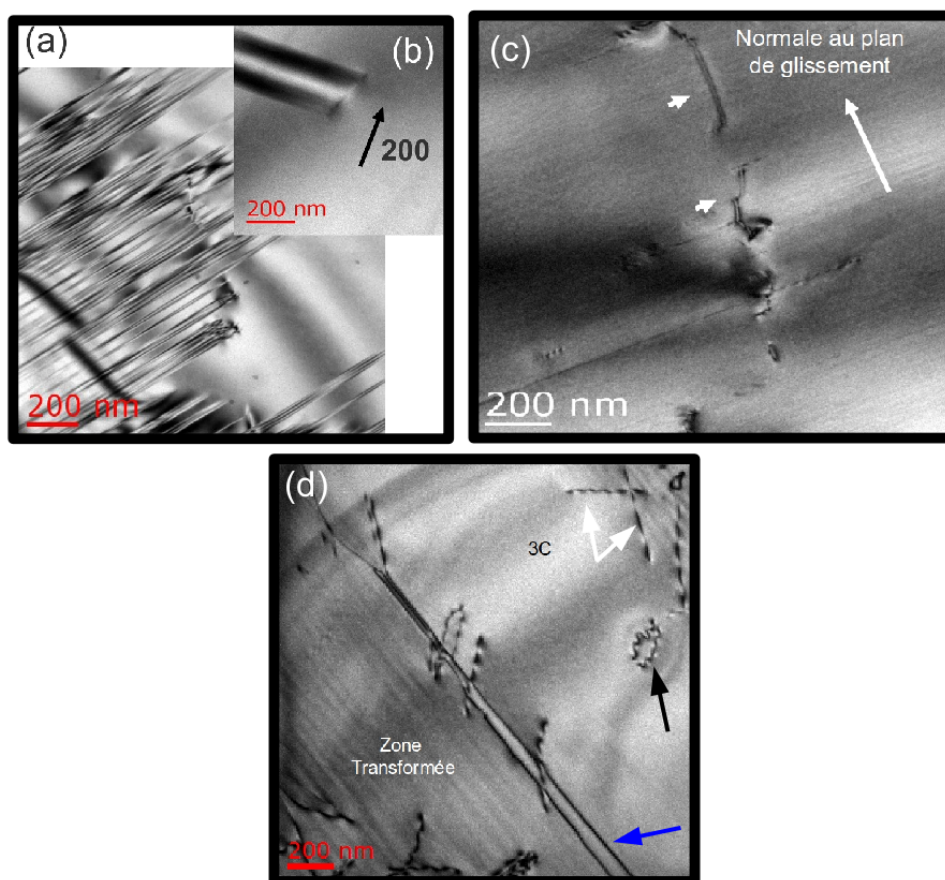


Figure 3.23: (a) Image en champ clair d'une région de densité élevée en fautes d'empilement dans les plans $\{111\}_c$ de l'échantillon 3C-SiC recuit en-dessous de 2000°C. (b) Agrandissement d'un défaut d'empilement et de la dislocation partielle la bordant (c) Image en champ clair d'une autre zone présentant des segments de dislocations orientés presque perpendiculairement au plan $\{111\}_c$ (flèches blanches). (d) Image en champ clair de courtes dislocations partielles (flèches blanches) et de longues dislocations (flèche bleue) situées à l'interface entre une zone transformée et une zone non transformée. Les flèches noires pointent vers deux dislocations partielles dissociées dans la zone de 3C-SiC non transformée.

Les figures 3.23(a) et (b) sont des images MET de sections transverses de l'échantillon 3C-SiC peu transformé avec pour axe de zone $[110]_c$. Une zone dense en fautes d'empilement se trouvant dans les plans $\{111\}_c$ et s'étendant dans le cristal le long des

directions $\langle 110 \rangle_c$ est visible en 3.23(a) . La figure 3.23(b) est un agrandissement de l'extrémité d'une faute d'empilement.

Identification du vecteur de Burgers Les champs de contraintes générés par la présence de dislocations peuvent être visualisés en MET. Lorsque les plans à proximité des dislocations sont en condition de diffraction, les dislocations apparaissent sous forme de lignes sombres dans une image en champ clair. En tenant compte de ces phénomènes, il est possible de caractériser les dislocations grâce au critère d'invisibilité des dislocations. L'extinction de l'image d'une dislocation signifie que les plans réflecteurs, caractérisés par \vec{g} ne sont pas distordus par cette dislocation. En d'autres termes, cela implique que le produit scalaire $\vec{g} \cdot \vec{b}$ est nul. Ainsi, la direction du vecteur de Burgers peut être obtenue si le contraste de dislocation disparaît pour deux vecteurs \vec{g}_1 et \vec{g}_2 non parallèles. En effet, le vecteur de Burgers sera obtenu par le produit vectoriel $\vec{g}_1 \wedge \vec{g}_2$ [201–204]. Dans le cas où les plans réflecteurs sont courbés (par exemple par la présence d'une dislocation coin de direction \vec{u}), une condition d'extinction supplémentaire apparaît : $\vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u}) = 0$. La figure 3.24 regroupe des vues de la faute présentée dans la figure 3.23 (b) pour différentes valeurs d'inclinaison de l'échantillon dans le MET permettant d'éteindre ou de rendre visible les défauts d'empilement et les dislocations.

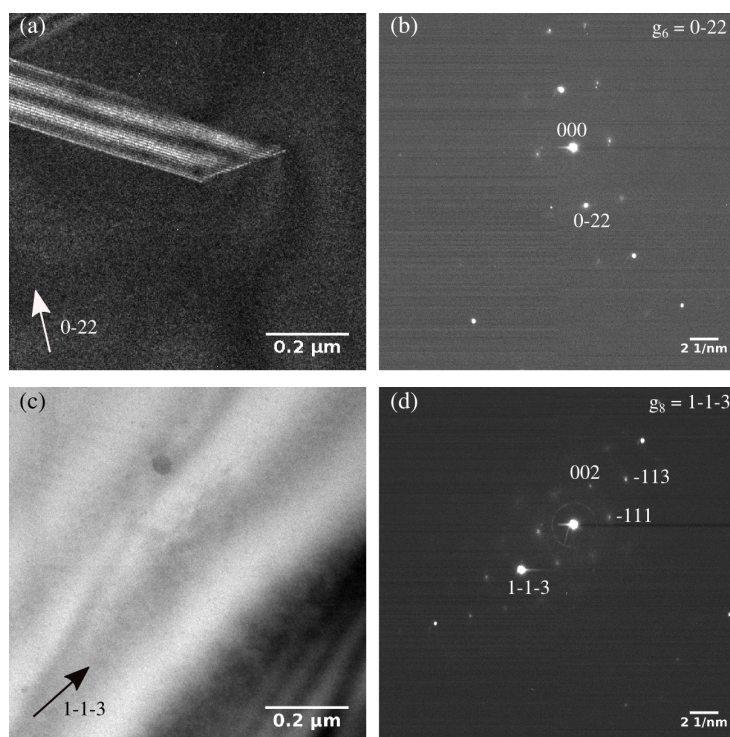


Figure 3.24: Images obtenues pour différentes valeurs de tilt en X afin d'éteindre ou de rendre visible les défauts d'empilement et les dislocations. (a) Fautes d'empilement et dislocation visibles (b) Cliché de diffraction associé : $g = 0-22$. (c) Fautes d'empilement et dislocation éteintes (d) Cliché de diffraction associé : $g = 1-1-3$.

La dislocation ainsi que les fautes d'empilement sont visibles sur la figure 3.24(a). Le vecteur \vec{g} correspondant est 0-22 et peut être déterminé à partir du cliché de diffraction 3.24(b). Sur l'encart (c) de la même figure, l'inclinaison est telle que la dislocation et les défauts d'empilement sont simultanément hors contraste. Le cliché de diffraction associé donné en (d) montre que le vecteur \vec{g} qui correspond est 1-1-3.

La figure 3.25 présente plusieurs vecteurs \vec{g} pour lesquels les défauts d'empilement sont hors contraste alors que la dislocation est visible.

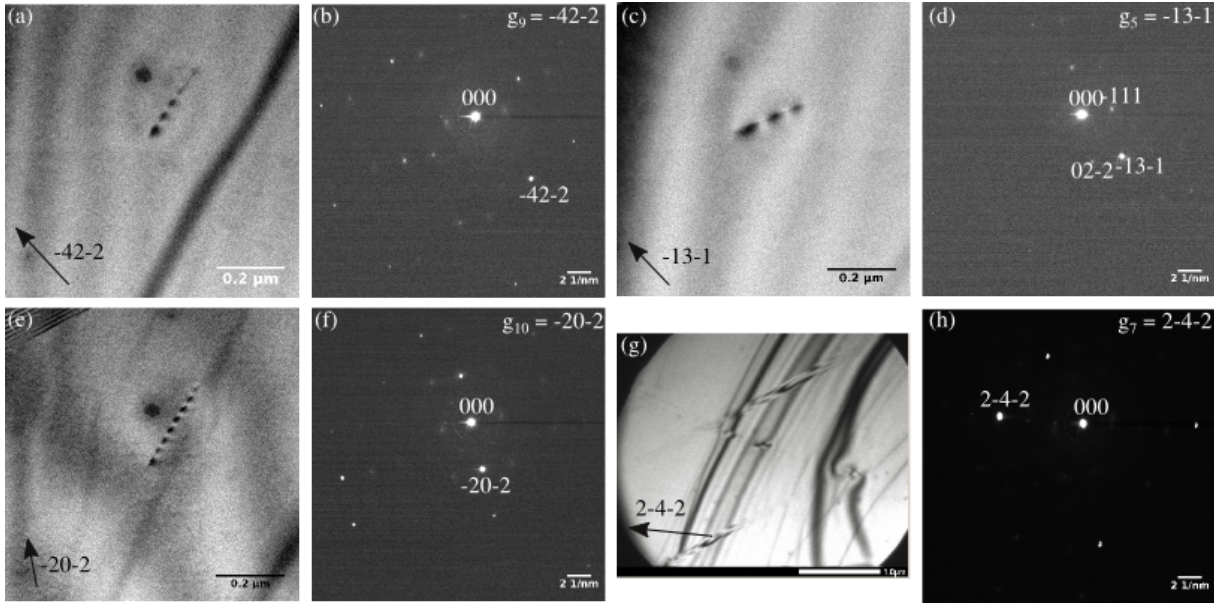


Figure 3.25: Différentes valeurs de \vec{g} pour lesquelles les fautes d'empilement sont éteintes et la dislocation est visible.

L'analyse des images et des clichés de diffraction associés présentés dans les figures 3.24 et 3.25 donne un vecteur de Burgers $1/6[2-11]$ pour cette dislocation. Les fautes d'empilement sont présentes dans le plan $(-1-11)_c$. Ce vecteur de Burgers correspond à celui d'une dislocation partielle dans le 3C-SiC. En effet, de telles dislocations résultent de la dissociation d'une dislocation parfaite en deux partielles de Shockley selon l'équation :

$$\frac{1}{2} \langle 1 - 10 \rangle \longrightarrow \frac{1}{6} \langle 2 - 11 \rangle + \frac{1}{6} \langle 1 - 2 - 1 \rangle \quad (3.24)$$

La figure 3.23(c) met en évidence des segments de dislocations situés en dehors du plan de glissement $\{111\}_c$. Ces segments de dislocations, indiqués par des flèches blanches, sont presque perpendiculaires au plan de glissement, il s'agit très probablement de dislocations résiduelles, ce qui conforte l'intervention du mécanisme proposé par Pirouz et Yang [55] pour la génération des défauts d'empilement. De plus, une dislocation en cours de dissociation est visible sur la figure 3.23(d) et est indiquée par les flèches noires.

5.2.3 Échantillon recuit à 2000°C

Une image en champ clair de l'échantillon très transformé recuit 8 heures à 2000°C est présentée en 3.26. Nous remarquons la coexistence de deux bandes très transformées, A1 et A3, et d'une zone non transformée, A2. Des clichés de diffraction ont été effectués dans ces trois zones et sont regroupés sur la même figure.

Attachons nous tout d'abord à l'examen de la zone A2 non transformée. Deux clichés de diffraction sont présentés. Le cliché supérieur a été obtenu pour des valeurs nulles des tilts X et Y du porte-échantillon. Pour le cliché inférieur l'échantillon a été orienté de façon à positionner les plans des fautes "debout", soit normaux au plan image. Cela correspond à une inclinaison du porte-échantillon de $-4,1^\circ$ selon X et de $-2,4^\circ$ selon Y. Il apparaît que quelle que soit l'orientation des plans contenant les défauts d'empilement, l'indexation des clichés de diffraction conduit au réseau cubique.

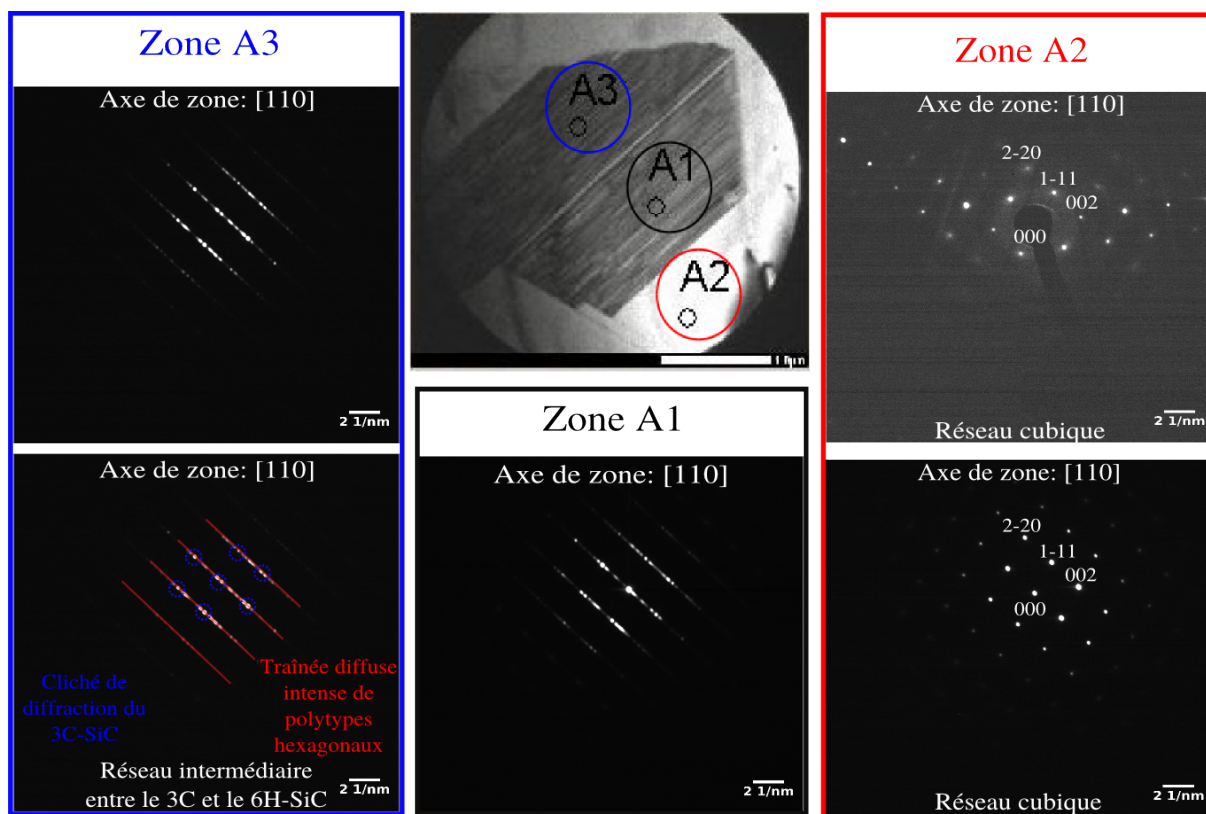


Figure 3.26: Image en champ clair d'une zone comportant une forte densité de défauts. Les zones A1 et A3 sont situées au sein de bandes transformées alors que la zone A2 est dans du cristal 3C-SiC non transformé. Les clichés de diffraction de chaque zone sont présentés. Le cliché supérieur de la zone A2 a été obtenu pour des valeurs nulles des tilts en X et en Y du porte-échantillon. Pour le cliché inférieur l'échantillon a été orienté de façon à positionner les plans des fautes debout (Tilt X=-4,1°; Tilt Y=-2,4°). Les clichés de diffraction des zones A1 et A3 ont été obtenus en mettant les plans de fautes debout. On voit clairement l'apparition d'une traînée diffuse entre les réflexions du 3C-SiC qui sont maintenues dans les deux cas au sein des zones transformées. Pour la zone A3, le cliché inférieur a été annoté pour repérer les réflexions du 3C-SiC (en bleu) et la traînée de diffusion diffuse (en rouge).

Au sein des zones transformées A1 et A3, les clichés de diffraction présentés ont été obtenus avec le porte-échantillon tilté dans les mêmes conditions que le cliché inférieur de la zone A2, afin d'avoir les plans de fautes normaux au plan image. Le cliché de la zone A2 sert donc de référence et peut être comparé aux clichés équivalents des zones transformées (A1 et A3). Les clichés de diffraction des zones A1 et A3 sont semblables et présentent les caractéristiques suivantes :

- le cliché de diffraction comporte toujours les réflexions du réseau cubique,
- l'apparition de tiges de diffusion diffuse entre les réflexions du 3C-SiC est visible.

L'analyse de la répartition d'intensité le long de la tige de diffusion diffuse permet de calculer les distances interréticulaires. Les calculs effectués sur plusieurs tiges de diffusion diffuse conduisent à des valeurs de $1,5 \pm 0,3$ nm. Après comparaison de cette valeur aux distances interréticulaires des polytypes hexagonaux de SiC, nous remarquons que cette valeur est plus proche des distances interréticulaires des plans $\{001\}$ du 6H que des autres polytypes. Ainsi, comme indiqué sur le cliché de diffraction inférieur de la zone A3, les clichés de diffraction obtenus dans les zones très transformées peuvent être interprétés comme résultant de la superposition des contributions du 3C $\langle 110 \rangle$ et du 6H $\langle 001 \rangle$ que l'on a pu identifier. Jusqu'alors, des polytypes hexagonaux différents du 6H n'ont pas été identifiés le long de la tige de diffusion diffuse.

6 Discussion

Les observations réalisées en MET confirment la présence de dislocations partielles au sein des monocristaux de 3C-SiC. Cela est donc en accord parfait avec les conclusions tirées des observations obtenues par diffusion des rayons X. La mise en relation des résultats obtenus par MET et par diffusion diffuse des rayons X va nous permettre de proposer un mécanisme de transition.

Au vu des résultats précédents, la transition 3C-6H nécessite la multiplication et l'expansion de fautes d'empilement. Pirouz et Yang [55] ont proposé un mécanisme qui nous semble compatible avec nos observations. Selon eux, une dislocation vis épinglée dans un plan de base (111) se dissocie en deux dislocations partielles (figure 3.27 (a)) avec deux cœurs de nature différentes (un cœur de dislocation purement Si et un purement C) qui leur confèrent deux mobilités distinctes. Il est souvent suggéré dans la littérature [119,205] que les dislocations partielles de type glissile à cœur de Si sont les plus mobiles.

Sous l'action d'une contrainte de cisaillement, la partielle mobile forme une boucle de dislocation analogue à un mécanisme de Frank-Read (figures 3.27 (b),(c)). Étant une dislocation partielle elle borde donc une faute d'empilement. Contrairement à une source classique de Frank-Read, une deuxième expansion de la boucle au sein du même plan est interdite puisque cela conduirait à la succession de deux couches de même type (AA par exemple) qui est en désaccord avec les règles d'empilement des couches.

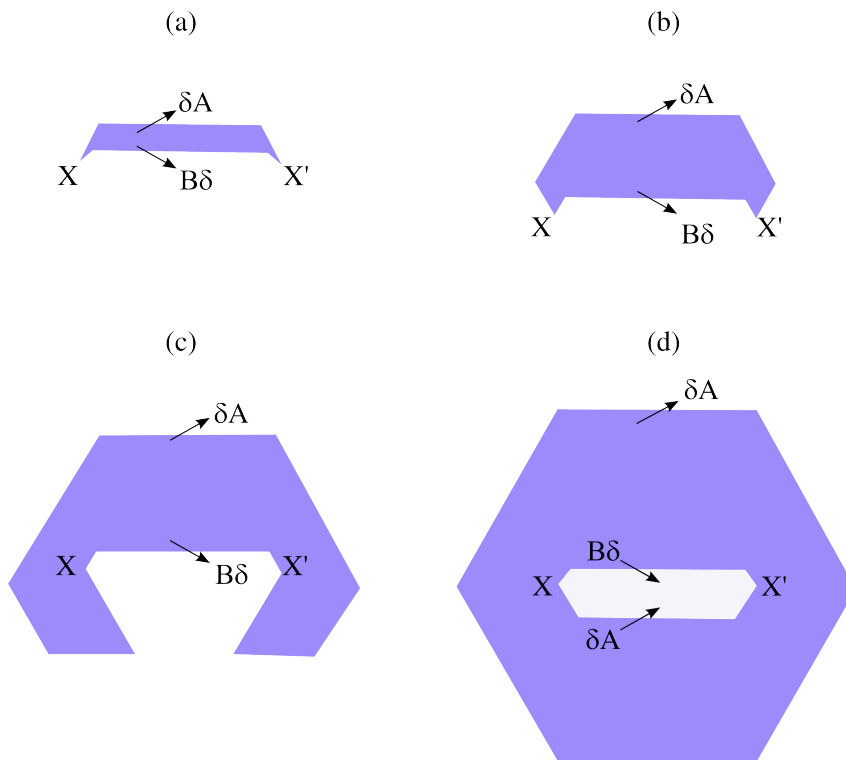


Figure 3.27: *Expansion d'une dislocation vis dissociée, épinglée dans le plan de base de SiC, à une température à laquelle la mobilité des deux parties est très différente. δA et $B\delta$ sont respectivement des dislocations partielles à cœur de Si et de C. La dislocation partielle à cœur de Si s'étend alors que celle à cœur de C reste immobile. D'après [55].*

Lors de la recombinaison des deux partielles (figure 3.27(d)) leurs champs de contraintes viennent à se chevaucher. Un mouvement de double glissement dévié de la dislocation sur un plan $(111)_c$ voisin permet de minimiser l'énergie associée à ces contraintes et une nouvelle boucle de dislocation peut être générée. Comme précisé par Pirouz et Yang [55], lors de la description du mécanisme, si un tel procédé est répété de façon périodique, tout type d'empilement peut être obtenu à partir d'un polytype cubique initial. Dans le cas de la transition 3C-6H comme indiqué sur la figure 3.28, trois fautes doivent être présentes sur trois plans d'affilé et cela doit se produire tous les six plans cristallins de la structure. Cela assure le passage d'un enchaînement $\dots ABCABCABCABC\dots$ à $\dots ABCA|C|B|ABCA|C|B|\dots$ (les barres verticales symbolisent l'emplacement des fautes d'empilement dans l'enchaînement). Quand la dislocation vis initiale (située dans le plan $(111)_c$ de base) procède au double glissement dévié, elle laisse une dislocation résiduelle dans le plan sur lequel s'opère le double glissement dévié.

Nous avons observé de telles dislocations figure 3.23 ce qui va également dans le sens du mécanisme de Pirouz et Yang.

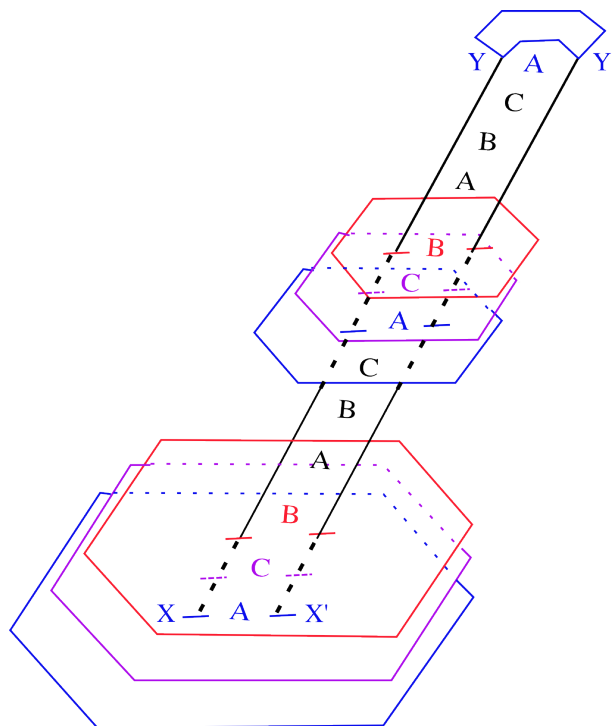


Figure 3.28: *Illustration du mécanisme impliqué dans la transition 3C-6H selon Pirouz [55]. Le schéma est basé sur la formation d'une boucle de dislocation comme illustrée figure 3.27 suivi d'un mécanisme de double glissement dévié de la dislocation vis. XXX'X' est la dislocation résiduelle laissée dans les plans de glissement $\{111\}_c$.*

Dans sa formulation initiale, le déclenchement d'un tel mécanisme nécessite la présence d'une contrainte de cisaillement afin de surpasser la force d'attraction entre les deux dislocations partielles (due à l'énergie positive d'une faute d'empilement). Cela est sans doute nécessaire dans le cas de la transition inverse (6H-3C), mais ne l'est pas dans le cas de la transition 3C-6H puisque l'énergie de fautes d'empilement dans 3C-SiC est négative comme l'ont montré plusieurs études [206–208], ce qui induit une force de répulsion entre les deux dislocations partielles. Par conséquent, la présence seule d'une température élevée devient suffisante pour produire une boucle de fautes d'empilements dans le cristal.

Il nous est à présent possible d'interpréter nos résultats à la lumière de ce mécanisme. Lors de la détermination des énergies d'activation, les courbes obtenues sur la figure 3.17 mettent en évidence l'intervention de deux mécanismes distincts selon la température.

En-dessous de 2000°C, le mécanisme prédominant, dont l'énergie d'activation associée est de 0,54 eV, correspond à une augmentation volumique de la part de cristal transformé (x_t). En se référant au mécanisme proposé par Pirouz et Yang, nous pouvons supposer que cette énergie correspond à l'apport énergétique nécessaire à l'expansion des boucles de dislocations existantes dans les plans de glissement du cristal. Cette valeur est plus faible que celles rencontrées dans la littérature pour le SiC. En effet, qu'il s'agisse d'expériences

menées sur des polytypes hexagonaux [197, 198] ou de simulations numériques [199, 200] pour le 3C-SiC, toutes les énergies d'activation obtenues sont supérieures à nos résultats. Une énergie d'activation de 0,61 eV a été relevée dans la publication de Savini *et al.* [209] pour des dislocations partielles glissiles (90°) à cœur carbone en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce qui est assez proche de la valeur que nous avons obtenue. Cependant, étant donné la dispersion assez grande des résultats obtenus au cours des différentes études, il n'est pas possible, d'avoir une identification précise du type de dislocation (nature du cœur et type de reconstruction des cœurs).

À partir de 2000°C , le tracé Arrhénius figure 3.17 met en évidence l'intervention d'un autre mécanisme qui conduit à l'augmentation du taux de transformation. L'énergie impliquée dans ce mécanisme est de l'ordre de 1,51 eV. En se basant sur le mécanisme proposé par Pirouz et Yang, nous pouvons déduire que l'évolution du taux de transformation est directement reliée à la création de nouvelles fautes d'empilement générées lors du mécanisme de double glissement dévié des dislocations. Cette valeur est en excellent accord avec celle obtenue par Käckell *et al.* à l'aide de calculs *ab initio* basés sur la théorie fonctionnelle de densité [206]. Cette énergie correspond donc à celle nécessaire pour activer le mouvement de double glissement dévié.

Du point de vue des cinétiques, la figure 3.16 met en évidence deux évolutions bien distinctes des deux paramètres τ et x_t . La création de nouvelles boucles de dislocations (mécanisme 1) s'effectue très rapidement, puisque la valeur de τ atteint une valeur avoisinant les 80 % après deux heures de recuit à 2000°C . Cette valeur de 80 % est très élevée et témoigne que les zones du cristal transformées sont très proches du polytype 6H. Le tracé de la cinétique présente un palier de saturation aux alentours de 90 %. Ceci est probablement lié au fait que deux bandes distinctes de cristal de 3C-SiC transformé qui se propagent dans deux plans $(111)_c$ distincts (par exemple $(111)_c$ et $(-1-11)_c$) ne peuvent pas se croiser puisqu'elles correspondent à deux orientations différentes de la phase 6H, ainsi l'expansion d'une des deux bandes est alors arrêtée et une seule peut s'étendre. De plus l'origine des bandes de cristal transformé est complètement aléatoire dans le volume du cristal lors de la coalescence de deux domaines transformés, la continuation parfaite de l'empilement au travers des domaines est peu probable, de sorte que la conversion complète du 3C-SiC en 6H-SiC est improbable [210].

Concernant les cinétiques associées au mécanisme 2, les valeurs des fractions volumiques de cristal transformé en cours de recuit évoluent bien plus lentement, comme le révèle la figure 3.16(b). De plus, la valeur maximale obtenue n'est que de 33 %. Ainsi, même pour les monocristaux dans lesquels la transition est la plus avancée, 67 % du cristal demeure du 3C-SiC pur. Cette cinétique extrêmement lente, peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la fraction volumique implique le glissement des dislocations partielles dans les plans $(111)_c$ et que cela représente plusieurs centaines de μm , longue distance au cours de laquelle les dislocations peuvent être épinglées par des défauts structuraux et donc l'expansion volumique être stoppée.

7 Conclusions

Les études menées au sein de ce chapitre nous ont permis de lever l'ambiguïté de la littérature concernant le mécanisme impliqué dans la transition 3C-6H. Cela a été possible grâce à l'examen des profils de diffraction des échantillons recuits et à leur simulation par deux modèles analytiques. La transition implique donc le glissement de dislocations partielles. L'observation de dislocations partielles en MET au sein de nos échantillons nous permet de confirmer le mécanisme que nous proposons.

La simulation des profils de diffraction de plusieurs échantillons nous a permis de déterminer les cinétiques ainsi que les énergies d'activation impliquées dans le mécanisme. Les tracés d'Arrhénius mettent en évidence une température limite (2000°C) à laquelle s'opère un changement de mécanisme.

De plus, l'étude de la qualité initiale des cristaux permet de valider les conclusions apportées par les études cinétiques et les tracés d'Arrhénius. À savoir : en-dessous de 2000°C, un cristal initialement exempt de défauts restera stable, puisque c'est la zone de température dans laquelle l'expansion des boucles de dislocations domine. Au-dessus de 2000°C, quelle que soit la qualité cristalline initiale du cristal, la génération de boucles de dislocations sera initiée et donc la transition polytypique enclenchée. Les étapes qui prennent place lors de la transition 3C-6H sont récapitulées sur le schéma 3.29.

Au départ (figure 3.29(a)), nous sommes en présence d'un cristal de 3C-SiC comportant des fautes d'empilement. L'évolution du cristal en cours de transition est fonction de la température de recuit. À des températures inférieures à 2000°C, il se produit une expansion des zones partiellement transformées (flèches bleues de la figure). La cinétique de ce mécanisme est relativement lente et l'énergie d'activation nécessaire est de 0,54 eV. Dès 2000°C, la création de nouvelles boucles de dislocations est activée (flèches rouges de la figure). La cinétique de ce mécanisme est très rapide et l'énergie d'activation impliquée est de 1,51 eV. La transition débute en divers endroits du cristal. Lorsque deux domaines transformés se rencontrent, leur expansion est stoppée (figure 3.29(c)). Nous sommes donc en présence d'un cristal dans lequel coexistent des zones 3C et des zones en cours de transformation vers une structure 6H.

Néanmoins, les résultats obtenus jusqu'ici découlent de modèles analytiques simplifiés impliquant des hypothèses plus ou moins restrictives. En particulier, le cristal est considéré infini et sans microdéformation. Un échantillon recuit comporte des microdéformations dont il faut tenir compte. Afin de voir si d'autres mécanismes de transition sont envisageables, nous devons nous affranchir des hypothèses restrictives des modèles analytiques. Cela est possible par une approche Monte-Carlo de la problématique et fait l'objet du dernier chapitre.

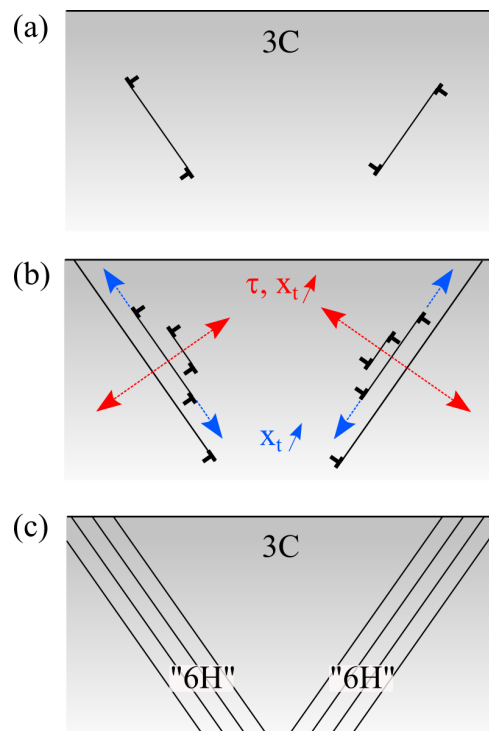


Figure 3.29: Schéma bilan du mécanisme envisagé pour la transition 3C-6H. (a) Cristal 3C contenant des fautes d'empilement. (b) L'expansion des boucles de dislocation conduit à l'augmentation de x_t alors que la création de nouvelles fautes d'empilement à partir de 2000°C contribue à augmenter le taux de transformation. (c) Une fois que les boucles ont réalisé leur expansion et que deux domaines transformés se rencontrent, l'expansion est stoppée. Le cristal comporte alors des zones 3C et "6H" qui coexistent.

Étude de la transition 3C-6H : Approche Monte-Carlo

*C*e dernier chapitre a pour objectif de déterminer la façon dont sont arrangés les défauts d'empilement au sein de la structure SiC désordonnée. Les études présentées dans les chapitres précédents ont montré que le cristal en cours de transition comporte des doubles et des triples fautes. Le mécanisme de transition implique le glissement dévié de dislocations partielles comme suggéré par Pirouz et Yang [55]. De telles dislocations ont été observées au sein des monocristaux par MET ce qui nous permet de valider le mécanisme proposé. Néanmoins, l'approche analytique sur laquelle nous nous sommes basés jusque-là contient des limitations intrinsèques. En effet, seuls un nombre limité de modèles ont été résolus analytiquement et cette approche ne permet pas d'explorer tous les mécanismes envisageables.

Afin de contourner les obstacles des approches analytiques, une résolution numérique par une approche Monte-Carlo de la transition 3C-6H nous permet une plus grande liberté du point de vue des paramètres considérés. À titre d'exemple, nous pouvons tenir compte de microdéformations de réseau en cours de transition, ce qui n'était pas permis analytiquement. Cette approche nous permet de plus une investigation systématique des différentes situations envisagées, en variant le type de fautes présents et leur arrangement spatial. Pour chaque situation, une comparaison aux courbes expérimentales sera effectuée.

Un avantage supplémentaire d'une résolution Monte-Carlo est d'avoir accès à la structure des cristaux à chaque moment de la transition. Cela permet de compléter notre étude en calculant les énergies des polytypes désordonnés par une approche de type interaction ANNNI (Axial next-nearest-neighbour Ising). In fine, l'obtention des énergies des cristaux en cours de transition permet de rationaliser le comportement observé expérimentalement, notamment en termes d'énergie de fautes d'empilement.

1 Brève revue bibliographique

La principale motivation au développement de calculs Monte-Carlo est une plus grande souplesse en s'affranchissant des hypothèses restrictives imposées par les approches analytiques. Cependant, l'inconvénient majeur est que l'approche Monte-Carlo est beaucoup plus lente car elle suppose une résolution numérique de l'équation de l'intensité diffractée. Néanmoins, le développement d'ordinateurs de plus en plus puissants et le choix d'un langage de programmation performant permet de réduire les durées de calculs et rend l'approche Monte-Carlo accessible.

Les premières simulations Monte-Carlo des défauts d'empilement ont été proposées par Berliner et Werner [211] en 1986 au sein de cristaux de lithium. La validité de ce modèle est vérifiée par comparaison avec les intensités issues des expressions analytiques de Warren [161]. L'approche Monte-Carlo a permis de caractériser l'effet du désordre intervenant le long de la rangée $[111]_c$ dans le réseau cubique à faces centrées d'une part, puis au sein d'un réseau 9R d'autre part. Cette étude a été complétée sur des poudres de lithium et de sodium [212] en adaptant le modèle initialement proposé pour des monocristaux [211]. Enfin, en 1994 Berliner et Gooding [213] ont étudié le désordre au sein de composés du type Ni_xAl_{1-x} .

Nikolin et Babkevich se sont consacrés à l'étude de fautes aléatoires [162] ou non [214] dans des empilements compacts. Initialement, aucune comparaison avec des profils expérimentaux n'a été effectuée. Seules des comparaisons aux modèles analytiques ont été effectuées. Une application à la transformation 2H-3C étudiée par le couplage diffraction / simulations Monte-Carlo, au sein d'alliage Co/C a été proposée par Babkevich *et al.* [215].

Shrestha *et al.* [216, 217] se sont intéressés aux transitions 2H-3C. Les profils d'intensité ont été calculés à plusieurs stades de la transition afin de voir l'apparition de pics supplémentaires ainsi que les élargissements des pics. Les défauts sont insérés dans le cristal soit de manière globale soit de manière séquentielle (couche par couche). Les simulations ont permis de décrire des profils expérimentaux de monocristaux de Co, de Co-Ni [216] et de ZnS [217].

Dans une série de publications, Gosk [218–221] utilise l'approche Monte-Carlo pour calculer les profils de diffraction le long de la rangée $[10L]_h$ des états intermédiaires lors de transitions polytypiques à partir des structures 3C [218], 2H [219], 4H [220] et 6H [221]. Pour cela, il génère le désordre au sein de ces structures en insérant des fautes de façon aléatoire ou de façon corrélée. De plus, il varie le nombre de fautes consécutives et la longueur de la zone sans fautes. Au cours de ces études, aucune comparaison avec des profils expérimentaux n'est effectuée.

2 Simulations Monte-Carlo

2.1 Principes utilisés

La génération des cristaux numériques nécessite une notation simple. Dans un empilement compact, cubique à faces centrées, de séquence ...ABCABC..., chaque lettre correspond à différentes possibilités de positions latérales (perpendiculaire à la direction d'empilement) de la couche. La position latérale peut être décrite par un nombre entier de fois le vecteur $r_{AB} = -1/3 \vec{a} + 1/3 \vec{b}$. Les lettres A, B et C correspondent respectivement aux déplacements $0\vec{a}+0\vec{b}$, $-1/3\vec{a}+1/3\vec{b}$ (cette situation correspond au spin "+1" du codage basé sur la notation de Hägg présenté ci- après) et $-2/3 \vec{a}+2/3 \vec{b}$ ou encore $+1/3 \vec{a}-1/3 \vec{b}$ (cette situation correspond au spin "-1" du codage basé sur la notation de Hägg présenté ci-après).

Dans l'approche Monte-Carlo, la représentation des empilements compacts est matérialisée par un code binaire. La plupart du temps, deux types de codes binaires [71] sont utilisés :

- coder chaque couche selon son environnement cubique ou hexagonal. Une couche est en configuration hexagonale si les couches situées immédiatement au-dessus et au-dessous sont dans des positions équivalentes. Elle est dans un environnement cubique si les couches voisines immédiates sont dans des configurations différentes.
- coder chaque couche à l'aide de la notation de Hägg. À chaque paire de couches, un signe "+1" est attribué pour les séquences du type AB, BC et CA et un signe "-1" est assigné pour les paires AC, CB et BA.

Dans ce travail, le code binaire issu de la notation de Hägg a été choisi. Ainsi, à titre d'exemple, une séquence 3C, ...ABCABC... sera symbolisée par "111111" et un empilement 6H, ...ABCACB... s'écrira "111-1-1-1". L'avantage de cette notation est que le symbole attribué à chaque couche du cristal est équivalent aux spins utilisés dans l'approche ANNNI pour les calculs d'énergie.

Les différentes étapes du calcul sont regroupées sur la figure 4.1. La première étape consiste à calculer I_d , diffusion diffuse émanant des zones transformées d'un cristal en cours de transition. Pour cela une structure initiale de 3C-SiC parfaite de N couches, dans laquelle le passage d'une couche à la suivante s'effectue toujours par une translation de spin positif est créée. Les paramètres ajustables à ce stade sont la taille du cristal déterminée en précisant le nombre de couches N . σ est l'écart-type de la distribution de N , supposée Gaussienne.

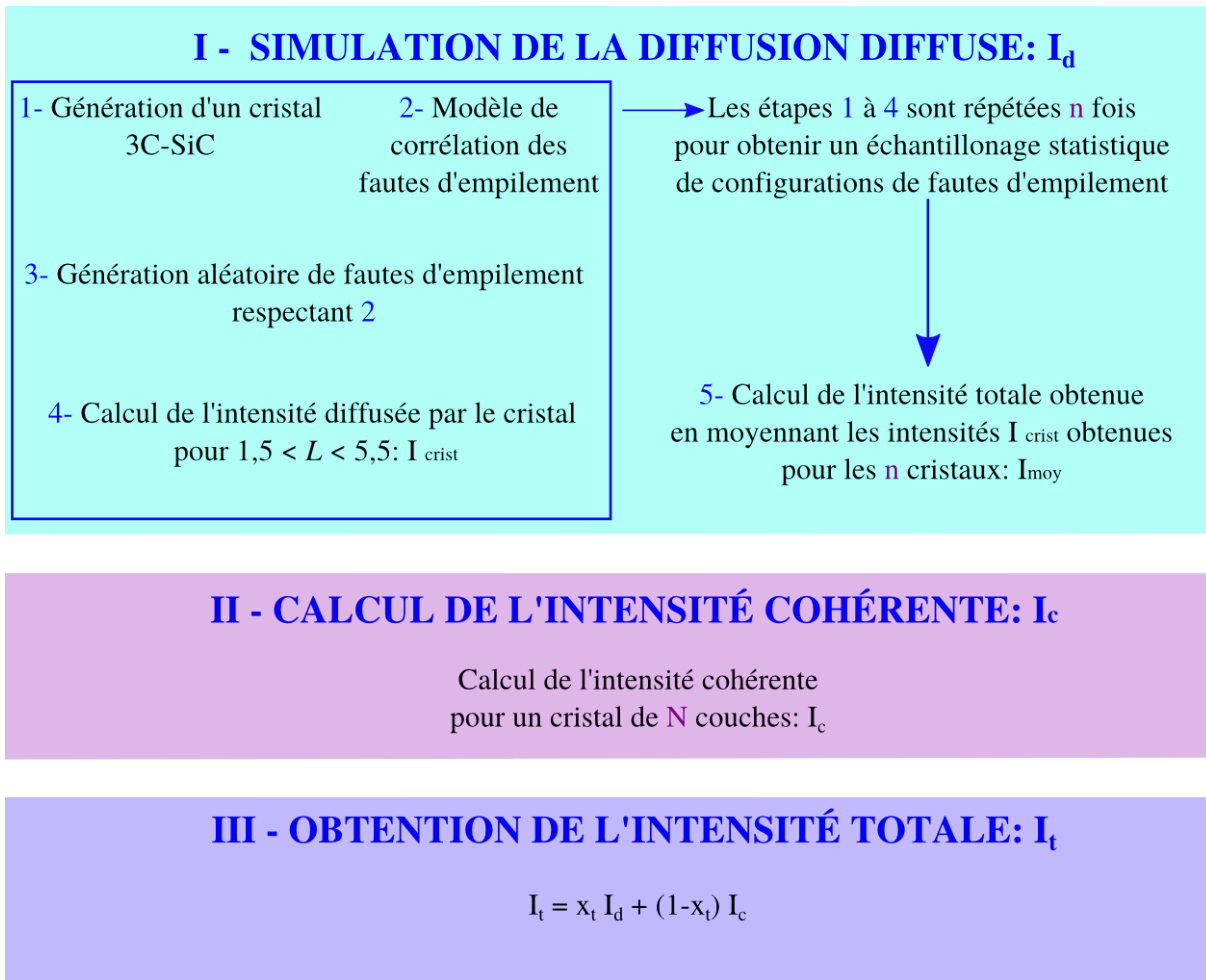


Figure 4.1: Représentation schématique des différentes étapes suivies au cours d'une simulation Monte-Carlo. La diffusion diffuse émanant des zones transformées et l'intensité cohérente provenant des zones non transformées sont calculées séparément. L'intensité totale est obtenue en ajoutant les deux contributions et en ajustant la valeur de x_t qui est la fraction volumique de cristal transformée. Les variables ajustables sont mises en évidence en violet.

À partir de cette structure 3C parfaite, une hypothèse sur la corrélation spatiale des fautes d'empilement est émise. Les fautes d'empilement sont insérées de façon séquentielle en respectant les conditions de corrélation imposées entre les défauts. Pour cela, nous définissons le nombre de couches contenant des fautes d'empilement par le taux de transformation noté τ et à chaque couche nous tirons un nombre aléatoire x compris entre 0 et 1. Si $x < \tau$, alors la couche comportera une faute d'empilement. Dans le cas contraire la couche reste dans sa configuration de 3C initiale et le tirage est réitéré à la couche suivante jusqu'à atteindre la dernière couche.

L'amplitude le long de la rangée $[10L]_h$ d'un cristal contenant des fautes d'empilement peut s'écrire de la façon suivante :

$$E = \sum_m \exp\left(2\pi i \cdot \frac{L(1+\varepsilon)}{3} \cdot m\right) \exp\left(2\pi i \cdot \frac{(1+\varepsilon)}{3} \cdot \sum_{n \leq m} \sigma_n\right) \quad (4.1)$$

où m est l'indice de la couche, ε l'écart au paramètre de maille moyen et σ_n le "spin" de la couche (c'est-à-dire +1 ou -1).

En pratique, l'intensité mesurée est la somme incohérente des intensités émanant de différentes régions du cristal, caractérisées par des configurations de fautes d'empilement différentes. Ainsi, la distribution d'intensité résultante le long de la rangée $[10L]_h$ doit être vue comme la superposition d'intensités calculées pour plusieurs variantes possibles de la répartition des fautes d'empilement. L'intensité calculée sera donc moyennée sur un échantillon statistique constitué de n cristaux. La figure 4.2 met en évidence qu'une augmentation de n engendre une diminution du rapport signal/bruit.

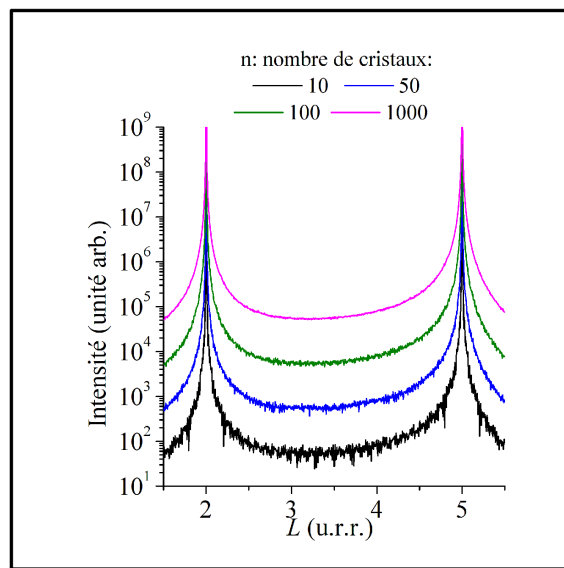


Figure 4.2: Diffraction obtenue pour différentes valeurs de n (nombre de cristaux). Les courbes ont été obtenues pour des cristaux de 1000 couches avec un écart-type de $N/4$.

Lors de la simulation de courbes expérimentales, la valeur de n pourra ainsi être ajustée de manière à reproduire le rapport signal/bruit expérimental.

En dernier lieu, l'intensité totale, I_t , est obtenue en sommant les contributions provenant des zones transformées qui modifient la diffusion diffuse (I_d) et des zones non transformées qui donnent lieu au terme d'intensité cohérente I_c .

$$I_t = x_t \cdot I_d + (1 - x_t) \cdot I_c \quad (4.2)$$

où x_t est la fraction volumique affectée par la transition (cf chapitre 3).

Comme dans le chapitre précédent, les calculs ont été implémentés en Python en utilisant les bibliothèques Numpy et Scipy.

2.2 Influence des différents paramètres sur le profil d'intensité

Au cours de ce paragraphe, nous examinons l'influence des différents paramètres constitutifs du modèle : la taille du cristal, la fluctuation de la taille du cristal, les microdéformations, et enfin les paramètres liés à la transition τ et x_t .

2.2.1 Influence de la taille du cristal

La taille du cristal est donnée à l'aide du paramètre N qui est le nombre de plans présents dans le cristal.

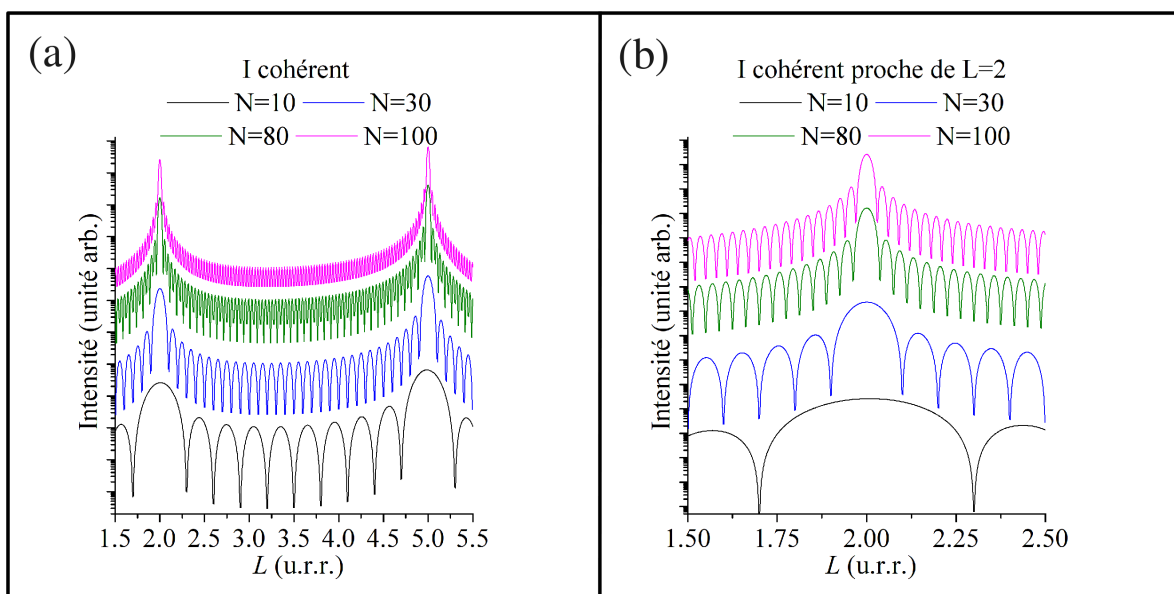


Figure 4.3: Influence de N sur le profil de diffraction (a) pour $1,5 < L < 5,5$ et (b) à proximité du pic de Bragg à $L=2$.

L'évolution du profil de diffraction pour différentes valeurs de N est donnée en figure 4.3(a). Nous remarquons que les profils obtenus pour N plans comportent deux maxima principaux situés au niveau des pics de Bragg ($L=2$ et $L=5$) et $N-2$ maxima secondaires. L'augmentation du nombre de plans du cristal conduit ainsi à multiplier le nombre de franges entre les deux pics de Bragg. Plus N est élevé, plus les franges sont resserrées et le pic de Bragg est étroit. Ces franges, directement liées à la taille du cristal, sont dénommées franges d'épaisseur. Un agrandissement à proximité du pic de Bragg ($L=2$) est effectué en 4.3(b). Les caractéristiques observées sont celles d'une fonction de la forme $\frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x}$, ce qui est un résultat connu de très longue date.

2.2.2 Fluctuation du nombre de plans

Les dimensions des cristallites au sein d'un cristal ne sont pas uniformes. En effet, un cristal comporte plusieurs blocs mosaïques, désorientés les uns par rapport aux autres, qui constituent des domaines au sein desquels la diffraction est cohérente. Pour tenir compte de cette variation de taille des domaines diffractant, nous avons supposé une

distribution aléatoire Gaussienne de la taille des cristallites. Les profils d'intensité obtenus pour différentes valeurs de l'écart-type σ de la Gaussienne sont représentés sur la figure 4.4(a) sur toute la gamme de L considérés et un agrandissement autour du pic de Bragg ($L=2$) est présenté en 4.4(b).

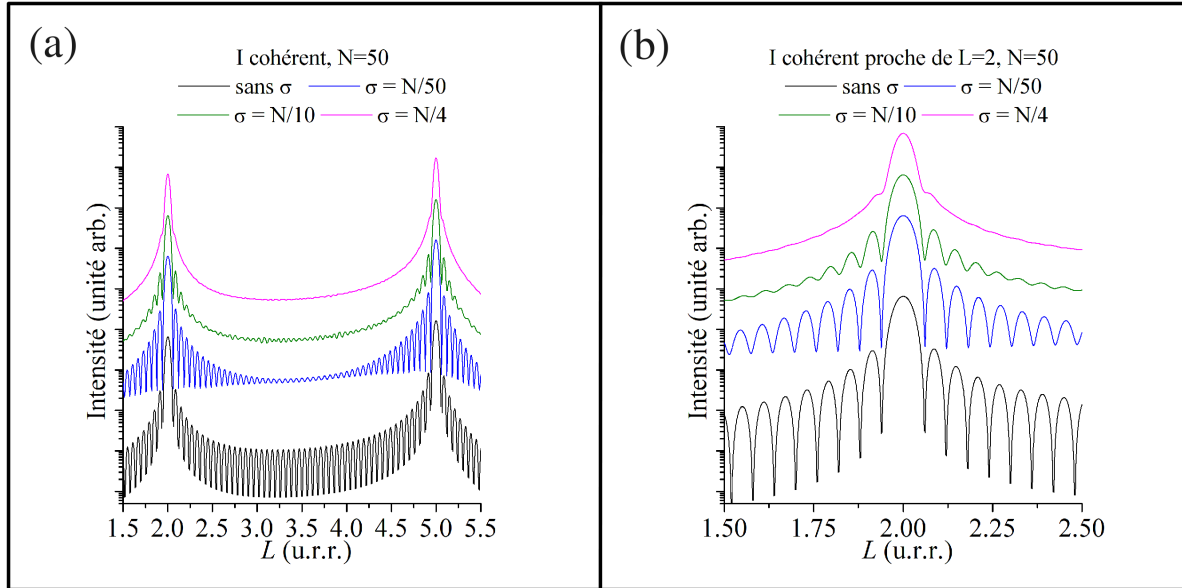


Figure 4.4: *Prise en compte d'une dispersion Gaussienne en taille des cristallites. Profil de diffraction pour (a) $1,5 < L < 5,5$ et (b) agrandissement au niveau du pic de Bragg pour différents écart-types σ . La dimension moyenne des cristaux est de 50 plans.*

Les profils de diffraction de la figure 4.4 mettent en évidence qu'une augmentation des fluctuations du nombre de plans cristallins conduit rapidement à un amortissement des franges d'épaisseur. L'effet est d'autant plus prononcé à mesure que nous nous écartons des pics de Bragg et affecte tous les pics ($L=2$ et $L=5$, par exemple) de la même façon. Remarquons que la largeur des pics reste inchangée. Expérimentalement, les profils de diffraction obtenus ne comportent pas de franges d'épaisseur, cela signifie que les fluctuations du nombre de plans des cristallites sont importantes. Dans la suite de ce travail nous prendrons donc $\sigma = N/4$.

2.2.3 Influence des microdéformations

Nous désignons par microdéformations des fluctuations locales des paramètres de maille. Ces fluctuations sont induites par l'existence de défauts structuraux, dans le cas présent, elles proviennent très probablement de la présence de dislocations partielles. Nous décrivons cet effet en autorisant chaque cristal à avoir un paramètre de maille a tel que :

$$a = a_0(1 + \varepsilon) \quad (4.3)$$

ε variant aléatoirement d'un cristal à l'autre. Le choix de la distribution des microdéformations affecte fortement la forme des profils. Le cas présenté sur la figure

4.5 ci-dessous a été obtenu avec une distribution Gaussienne des microdéformations.

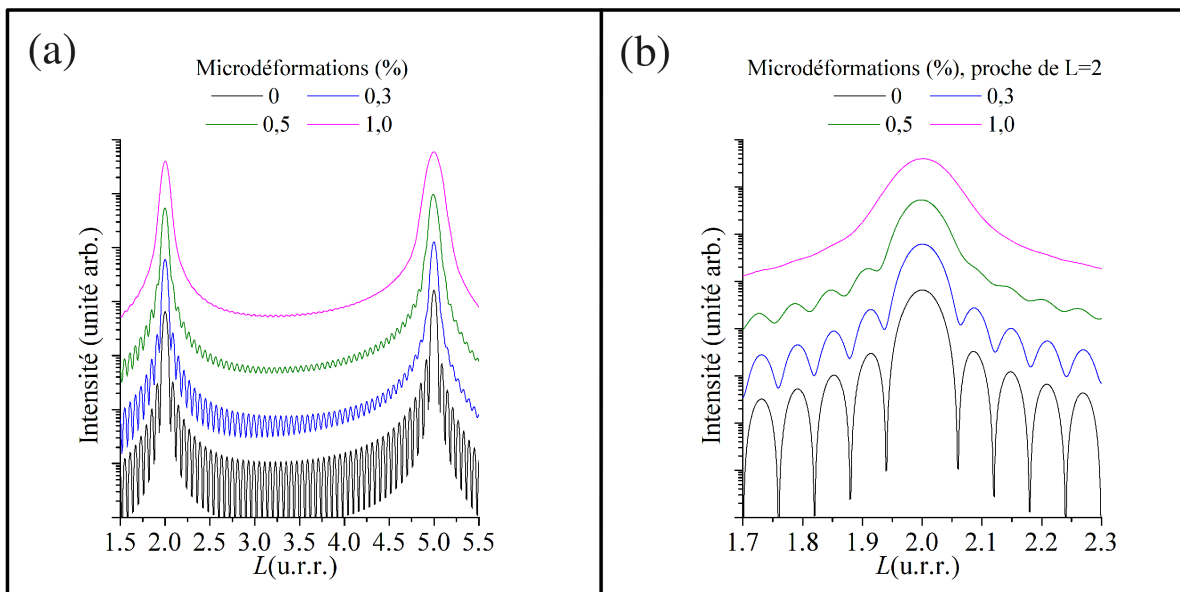


Figure 4.5: Représentation de l'influence des microdéformations sur le profil de diffraction pour (a) $1,5 < L < 5,5$ et (b) agrandissement au niveau du pic de Bragg ($L=2$). Les courbes ont été obtenues pour 50 plans pour différentes valeurs de microdéformations entre 0 et 1,0 %.

L'augmentation du terme de microdéformation ε produit un net élargissement du pic et des franges. L'ensemble du profil est affecté et, contrairement au cas précédent, l'effet augmente avec L comme nous pouvons le remarquer sur la figure 4.5(a). C'est pourquoi nous évaluerons la part des microdéformations au sein des cristaux en observant leur effet sur les pics à grands L (en l'occurrence, $L=5$). Les courbes à proximité du pic de Bragg, données en 4.5(b) montrent que sans microdéformation, les profils présentent des franges très prononcées qui proviennent de l'épaisseur finie du cristal (N constant). Ces franges sont d'égale épaisseur et leur période vaut $2\pi/N$. À partir de 1 % de microdéformations, les franges sont complètement supprimées.

2.2.4 Influence de τ et de x_t

Afin d'étudier l'influence du taux de transformation (τ) et de la fraction volumique (x_t), nous avons effectué des simulations Monte-Carlo pour un modèle de corrélation qui donne du 3C quand τ est nul et du 6H quand τ vaut 1. Nous n'explicitons pas ici le détail du mécanisme (ceci fera l'objet d'un paragraphe ultérieur) puisque l'influence de τ et de x_t est similaire quelque soit le mécanisme choisi.

Les courbes présentées sur la figure 4.6 ont toutes été obtenues pour 1000 cristaux de dimensions de 1000 plans avec un écart-type sur leur dimension de $\sigma = N/4$.

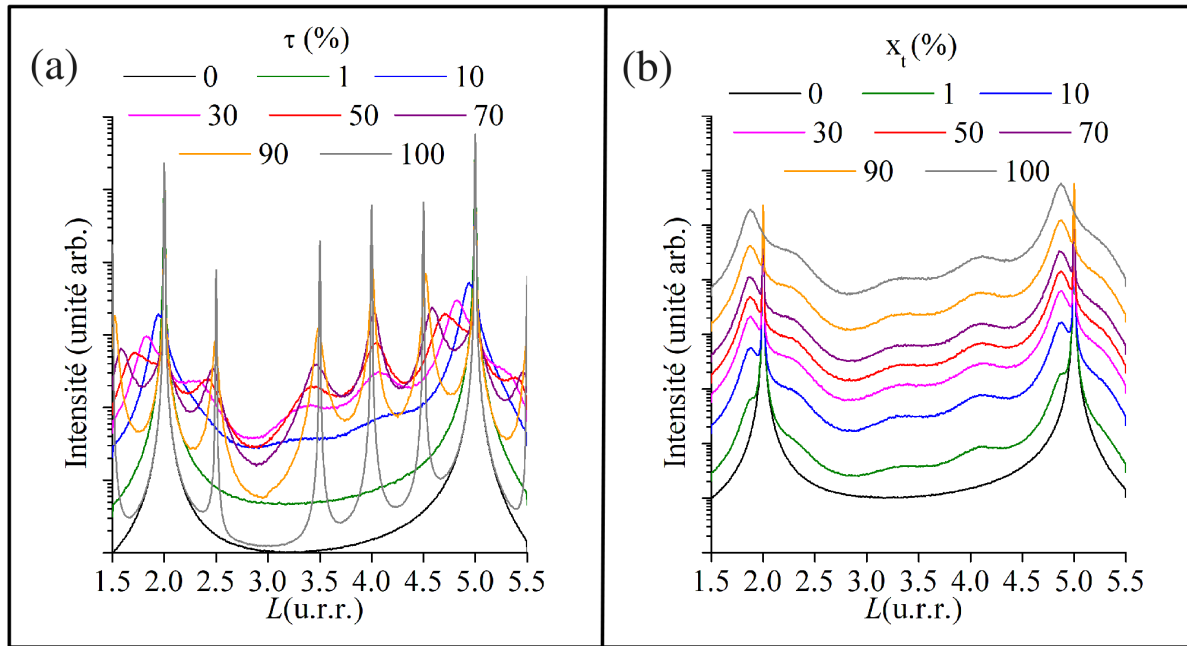


Figure 4.6: *Influence des différents paramètres liés à l'avancement et à la fraction volumique de la transition au sein des cristaux.* (a) *Influence de τ avec x_t constant fixé à 20 %.* (b) *Influence de x_t avec τ constant fixé à 20 %.*

Les courbes en 4.6(a) montrent l'influence du taux de transformation sur les profils de diffraction et celles en 4.6(b) la contribution de x_t . Les observations sont bien évidemment conformes à celles obtenues avec l'approche analytique dans le chapitre précédent. En bref, l'augmentation du taux de transformation (τ) n'affecte que la structuration de la diffusion diffuse alors que l'augmentation de la fraction volumique (x_t) engendre une augmentation de l'intensité diffuse mais ne modifie aucunement la forme des profils.

2.2.5 Ajustement aux profils expérimentaux

L'examen de l'influence des paramètres sur les profils de diffusion diffuse nous permet d'établir une procédure d'ajustement des courbes expérimentales. Dans un premier temps, le nombre de cristaux, n , sera ajusté afin de reproduire le rapport signal/bruit expérimental.

La taille du cristal, introduite dans le programme par le nombre de plans N considérés, sera ajustée en fonction de la largeur observée des pics de Bragg. Une valeur de l'écart-type σ sera choisie afin de supprimer complètement les franges, puisque ces dernières ne sont pas observées expérimentalement.

La valeur du taux de transformation, τ , sera ajustée afin que le profil simulé ait la même structuration que le profil expérimental. En particulier, après ajustement, la position des pics de diffusion diffuse doit être la plus proche possible des pics observés. Pour les cristaux

recuits à hautes températures et très transformés, nous augmentons éventuellement la valeur des microdéformations afin d'adapter la largeur des pics de diffusion diffuse à grandes valeurs de L .

Lors de l'ajout de la part de diffusion diffuse et de la part de diffusion cohérente, la valeur de x_t est ajustée afin d'obtenir un rapport diffus/cohérent conforme aux valeurs observées.

2.3 Profils des différents polytypes

Les profils de diffraction des polytypes 3C, 2H, 4H, 6H et 15R ont été simulés et sont regroupés sur la figure 4.7. Les valeurs de L diffèrent selon le polytype considéré. En effet, un polytype 2H, par exemple, comporte trois fois moins de couches qu'un polytype 6H dans une maille élémentaire.

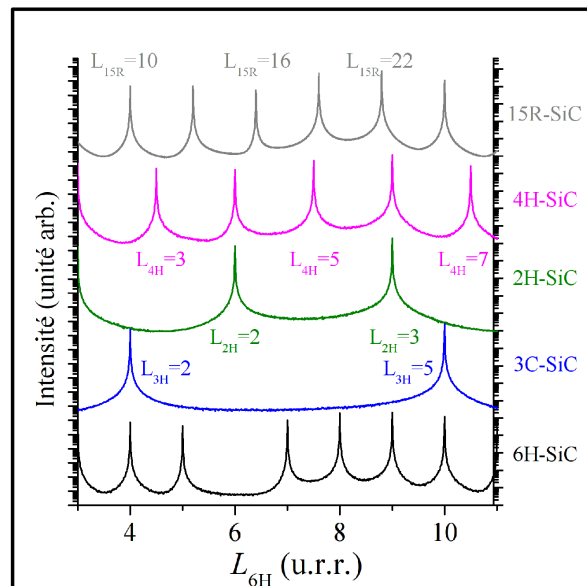


Figure 4.7: Profils de diffraction simulés pour les polytypes 3C, 2H, 4H, 6H et 15R avec indication de l'équivalence des valeurs de L des pics de Bragg pour chaque polytype.

Les valeurs de L des polytypes 3C, 2H, 4H et 15R peuvent donc être exprimées en fonction des valeurs de L du polytype 6H :

$$\begin{aligned}
 L_{3C} &= \frac{L_{6H}}{2} \\
 L_{2H} &= \frac{L_{6H}}{3} \\
 L_{4H} &= \frac{2}{3}L_{6H} \\
 L_{15R} &= \frac{15}{6}L_{6H}
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

La graduation de l'axe L est celle de 6H, mais pour chaque polytype les valeurs de L

correspondantes aux pics de Bragg sont indiquées. L'observation de la figure 4.7 montre que la position des pics de Bragg des polytypes 2H, 4H et 15R ne correspond pas à la position des pseudo-pics qui émergent au cours de la transition, cela nous permet de confirmer que la transition qui s'opère est bien celle du 3C au 6H et qu'il n'y a pas d'autres polytypes en présence.

2.4 Cas de fautes d'empilement réparties aléatoirement

Afin de valider l'utilisation de notre programme, nous avons comparé les résultats obtenus dans le cas des fautes d'empilement aléatoires. Les cristaux sont générés de façon séquentielle à partir d'un cristal 3C parfait selon le code suivant :

```
def seq_randomSF(tau, cristal):
    N = len(cristal)
    n = 0
    while n <= N-1:
        if (random.uniform(0,1) <= tau):
            cristal[n] = -1
        n += 1
    return cristal
```

1000 cristaux sont ainsi générés et les résultats comparés avec l'approche analytique décrite au chapitre 3. Les profils de diffraction obtenus pour des défauts répartis aléatoirement pour différentes valeurs de τ sont représentés sur la figure 4.8.

Nous remarquons que l'accord entre les données issues du modèle analytique (triangles) et celles résultant de l'approche Monte-Carlo est excellent. De manière analogue à l'approche analytique, la présence de fautes réparties de façon aléatoire conduit à un élargissement des pics, à une augmentation progressive de la diffusion diffuse et à un déplacement des pics vers $L=4$ correspondant à un cristal 3C maclé.

3 Étude numérique de la transition 3C-6H

Dans le cas d'une transition polytypique, le passage d'une structure bien définie 3C (...+ + + + + ...) à une structure 6H (...+ + + - - ...) nécessite une mise en ordre des fautes d'empilement. Cette mise en ordre peut se produire de diverses manières. Les différents cas possibles sont explorés dans ce paragraphe.

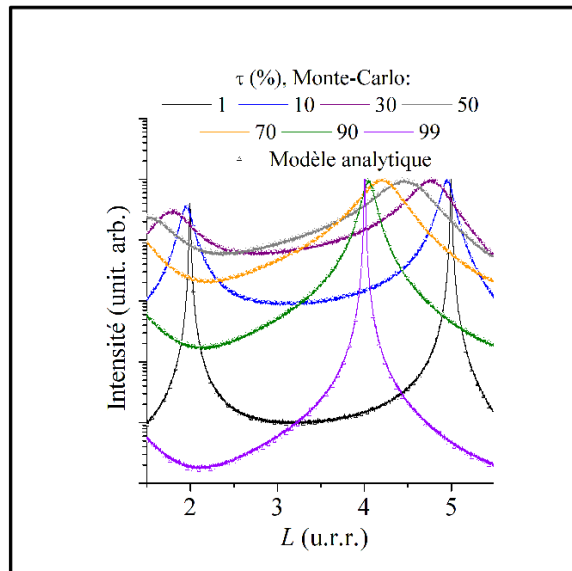


Figure 4.8: *Évolution de la diffusion diffuse dans le cas d'une répartition aléatoire des fautes d'empilements pour différentes valeurs de taux de transformation. Les courbes en traits pleins sont issues de l'approche Monte-Carlo et pour chaque τ les données analytiques (cf. chapitre 3) correspondantes ont été reportées avec des triangles.*

3.1 Transition avec triples fautes seules

Le modèle le plus simple venant à l'esprit est un modèle de transition au cours duquel les fautes d'empilement sont toujours groupées par trois et suivies d'une zone exempte de fautes d'empilement d'au moins trois plans. Soit τ la probabilité d'occurrence d'une triple faute, l'arbre de probabilité de ce mécanisme est donné figure 4.9. Afin de simplifier les désignations des différents cas possibles, nous introduisons la nomenclature suivante : le cas d'une triple faute suivies de trois plans sans fautes sera condensé avec la notation 33. Le premier chiffre correspond au nombre de fautes d'empilement consécutives et le deuxième au nombre de plans constituant la zone sans fautes.

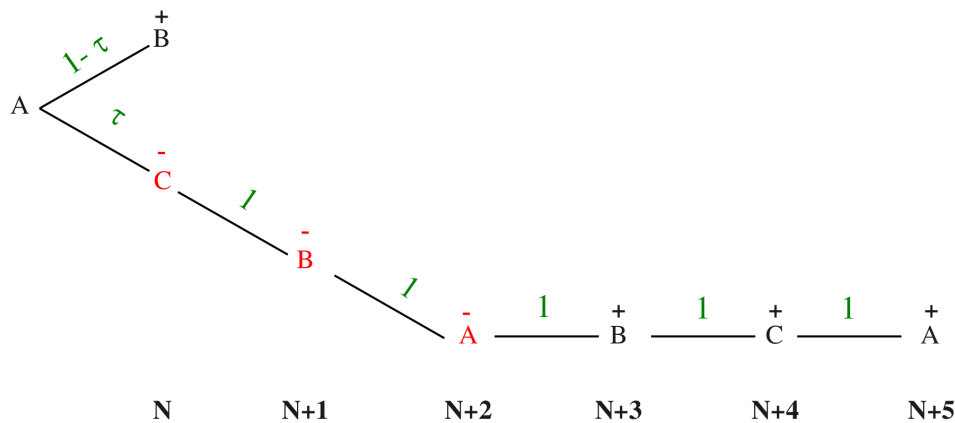


Figure 4.9: *Arbre de probabilité correspondant à une transition impliquant des triples fautes.*

Le code Python correspondant à ce mécanisme est donné ci-dessous :

```
def cristal33(tau,cristal):
    N=len(cristal)
    n=0
    while n<=N-3:
        if (random.uniform(0,1)<=tau):
            cristal[n]=cristal[n+1]=cristal[n+2]=-1
            n+=6
        else: n+=1
    return cristal
```

Le modèle 33 correspond au cas dans lequel la transition s'effectue en une seule étape. Ce cas est l'exact analogue de celui évoqué dans le chapitre précédent dans lequel la transition prend place par diffusion locale d'atomes. Les paramètres de simulation utilisés pour obtenir ces profils sont :

- Une dimension de cristal de 1000 plans,
 - un écart-type sur la taille des cristaux de $N/4$,
 - un nombre de cristaux fixé à 1000,
 - la valeur du taux de transformation τ varie entre 0 et 100 % avec un pas de 10 %.
- Afin d'apprécier l'allure de la diffusion diffuse lors de l'initiation de la transition (insertion des premières fautes d'empilement) et en fin de transition (cristal quasi 6H), les valeurs de 1 et de 99 % pour τ sont également tracées.

Les profils de diffraction obtenus pour ce mécanisme sont donnés sur la figure 4.10(a). Cette figure montre que les pics de la phase 6H apparaissent au cours de la transition. Dès les très faibles valeurs de τ un minimum d'intensité survient à $L=3$. Les pics de Bragg à $L=2$ et à $L=5$ ne sont pas déplacés et restent très fins, seule leur intensité diminue. Ce maintien des pics cohérents est le résultat de la conservation d'une structure 3C de part et d'autre de la triple faute. En effet, une séquence contenant une triple faute s'écrit ...ABCA[CBA]BC... dans laquelle la séquence entre crochets symbolise la triple faute. La séquence en dehors des crochets demeure une structure 3C parfaite. L'ordre à longue distance est donc préservé.

La figure 4.10(b) présente la meilleure simulation obtenue pour un cristal recuit 5h à 1900°C. Nous avons choisi un échantillon suffisamment transformé afin que la structuration due à la transformation soit visible sur le profil. La simulation présente des minima d'intensité de part et d'autre des pics de Bragg ($L=2$ et $L=5$), ainsi qu'à $L=3$, absents expérimentalement. Des maxima d'intensité sont visibles sur la courbe simulée à $L=2,5$ et $5,5$ et sont en désaccord avec le profil expérimental. Enfin, la position des trois maxima simulés dans la zone $3,5 < L < 5,5$ ne correspond pas au profil expérimental. Il est clair que ce mécanisme n'est pas du tout adapté au profil expérimental.

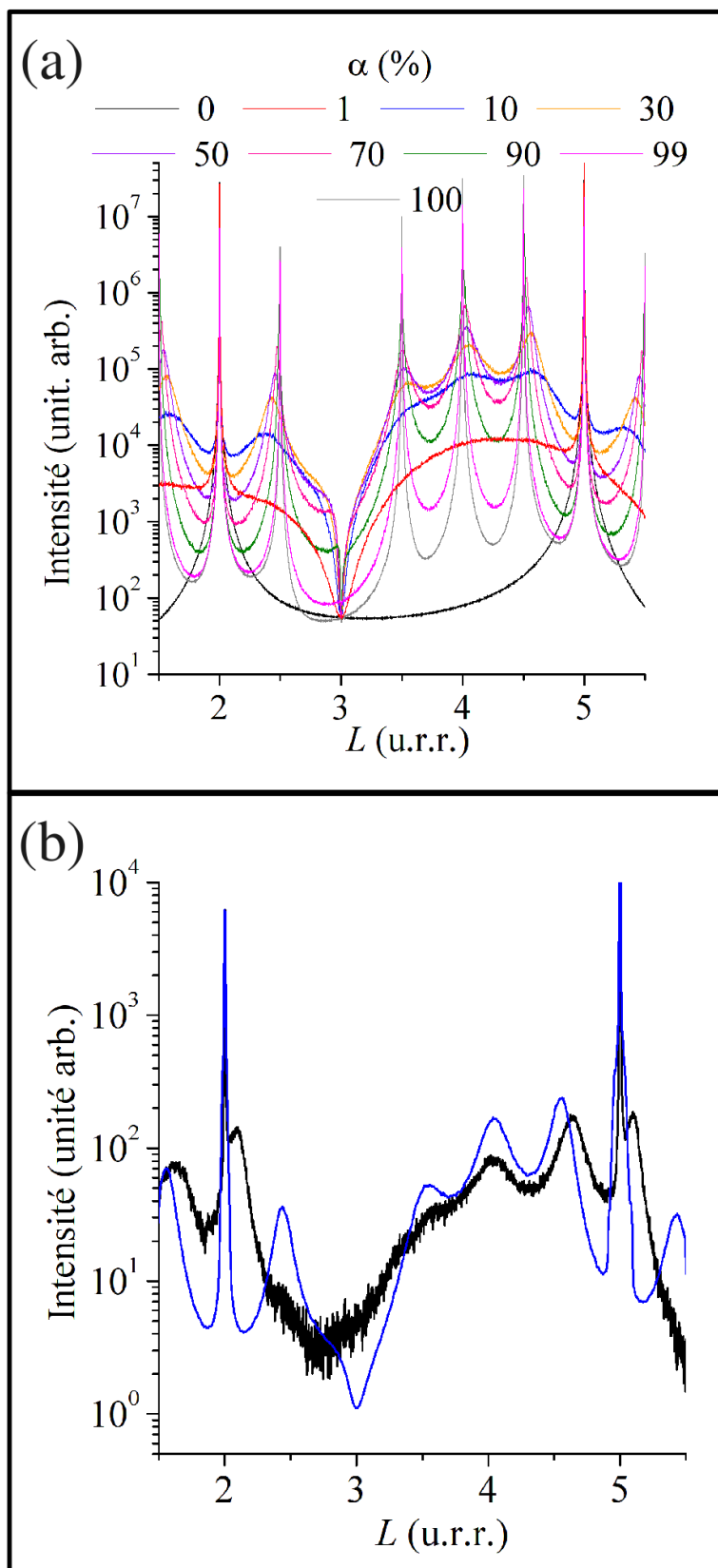


Figure 4.10: (a) Évolution des profils de diffraction pour le modèle 33 pour des taux de transformation compris entre 0 et 100 %. (b) Meilleure simulation obtenue pour le cas d'un cristal traité 5 h à 1900°C.

3.2 Transition avec doubles et triples fautes

Le deuxième cas que l'on peut alors envisager est celui dans lequel les défauts sont des doubles et triples fautes. Ce cas correspond en fait au mécanisme par glissement de dislocations partielles envisagé par Kabra [114]. L'arbre de probabilité associé à ce modèle de transition est présenté en figure 4.11.

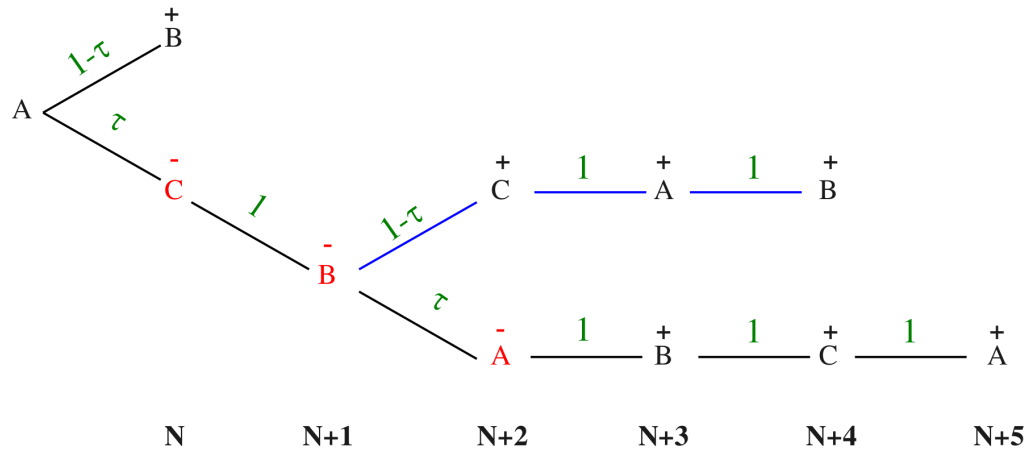


Figure 4.11: *Arbre de probabilité correspondant à une transition impliquant des doubles et des triples fautes.*

Nous vérifions bien que pour $\tau=0$ tous les spins sont +1 (3C) et que pour $\tau=1$ la séquence est -1-1-1111 qui correspond à une maille 6H. Pour des valeurs intermédiaires des fragments -1-1 (doubles fautes) et -1-1-1 (triples fautes) coexistent.

La portion de programme correspondante est donnée ci-dessous :

```
def cristal3323(tau,cristal):
    N=len(cristal)
    n=0
    while n<=N-3:
        if (random.uniform(0,1)<=tau):
            cristal[n]= cristal[n+1]=-1
            if (random.uniform(0,1)<=tau):
                cristal[n+2]=-1
                n+=6
            else:
                n+=5
        else:
            n+=1
    return cristal
```

Les profils de diffraction obtenus pour ce mécanisme sont représentés sur la figure 4.12(a). Les paramètres de simulation utilisés pour obtenir ces courbes sont les mêmes que précédemment. Cette fois-ci, la séquence comportant une double faute s'écrit ...ABCA[CB]C... et la séquence de part et d'autre de la double faute ne correspond plus à 3C, de sorte que l'ordre à longue distance est rompu. C'est pourquoi, les pics cohérents à $L=2$ et à $L=5$ sont éteints et remplacés par des pics larges dont la position varie. Au fur et à mesure que τ augmente, la structuration est accentuée et les pics se déplacent. Lorsque la valeur de τ se rapproche de la phase 6H ($\tau > 50\%$), les pics deviennent de nouveau de plus en plus fins et atteignent leurs positions définitives.

La meilleure simulation obtenue pour un échantillon recuit 5 heures à 1900°C est présentée en figure 4.12(b). La courbe bleue a été obtenue en considérant une fraction volumique de cristal affectée par la transition de 49 % (x_t), un taux de transformation de 35 % (τ) et 0,6 % de microdéformations (ε). Ce mécanisme permet un accord quasi parfait entre expérience et simulations. Ce résultat corrobore les conclusions du chapitre 3 dans lequel nous avons montré que la transition s'effectue par glissement de dislocations partielles qui peuvent affecter deux ou trois plans consécutifs.

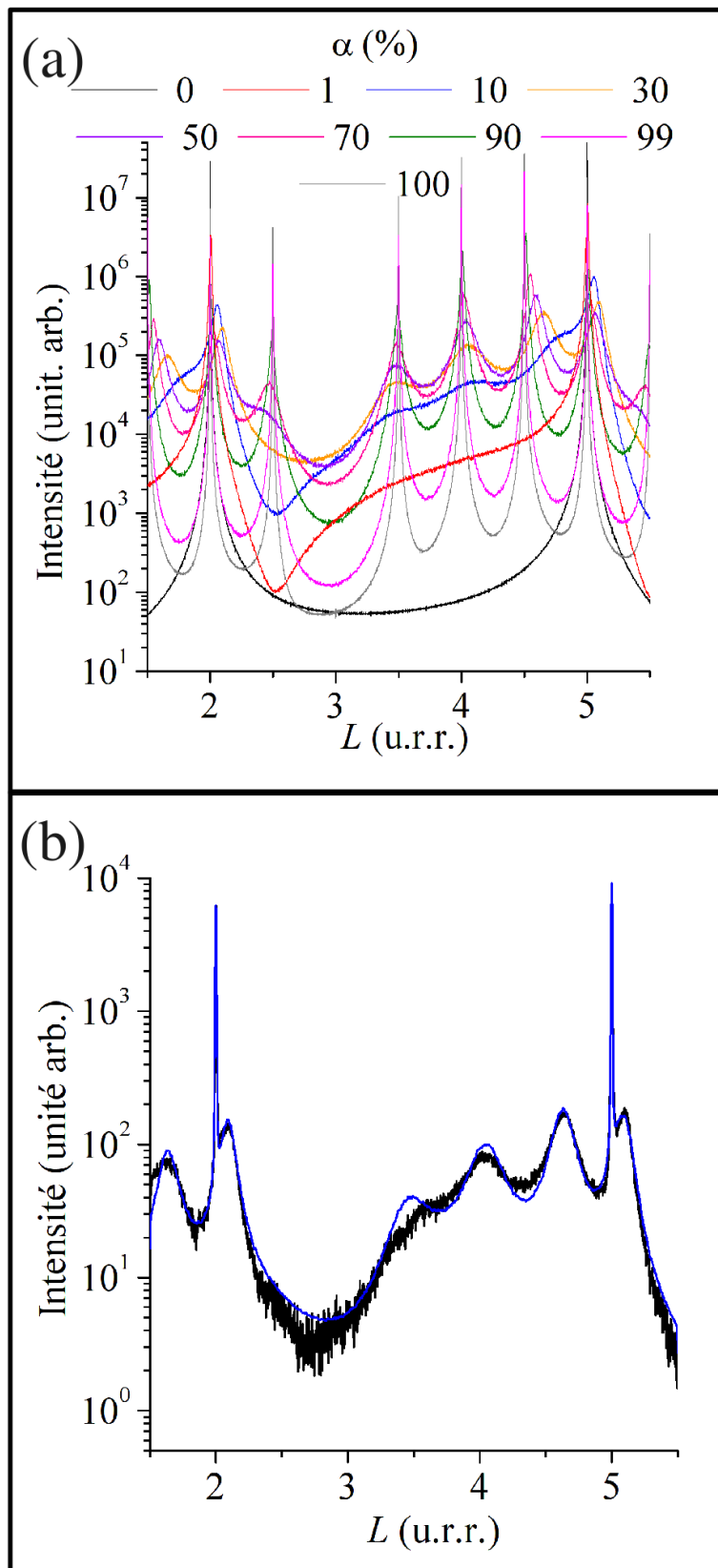


Figure 4.12: (a) Évolution des profils de diffraction pour le modèle contenant des fautes doubles et triples pour des taux de transformation compris entre 0 et 100 %. (b) Meilleure simulation obtenue pour le cas d'un cristal traité 5 h à 1900°C.

L'origine de la zone sans fautes est directement liée au glissement de dislocations partielles dans le cristal. Comme précisé par Pirouz et Yang [55] la formation d'une boucle de dislocation nécessite une contrainte de cisaillement suffisante. Cette boucle peut ensuite effectuer un double glissement dévié pour passer aux plans voisins. Si aucune restriction n'était présente quant au glissement dévié d'une partielle, une fois le mécanisme initié, le glissement s'effectuerait sur tous les plans et conduirait systématiquement au cristal maclé. En réalité, la formation d'une boucle de dislocation exerce une contrainte sur la dislocation source. Le glissement dévié d'une partielle sur un plan voisin n'est permis que si les contraintes dues aux boucles environnantes sont suffisamment faibles. Si l'abaissement des contraintes n'est pas suffisant, la boucle de dislocation saute des plans (ces plans constituent la zone sans fautes) et affectera le plan à partir duquel les champs de contrainte entre les boucles de dislocations sont suffisamment affaiblis.

Dans le cas de la transition 3C-6H, une zone sans fautes de trois plans suite à une triple faute est exigée comme indiqué sur l'arbre de probabilité 4.11. Néanmoins, pour les situations intermédiaires aucune restriction n'est imposée par le mécanisme pour les doubles fautes. Ainsi, après les doubles fautes il est possible d'envisager une longueur de zone sans fautes différente de trois plans. Compte-tenu du fait que les champs de contrainte exercés par une double faute sont inférieurs à ceux générés par les triples fautes, nous pouvons considérer une zone sans fautes inférieure à trois plans.

Le premier cas que nous allons aborder est celui d'une zone sans fautes constituée d'un seul plan. L'évolution de la diffusion diffuse est illustrée sur le graphique 4.13(a).

L'insert (b) de la figure 4.13 montre la meilleure simulation obtenue avec ce mécanisme. Il est clair que la simulation est de moins bonne qualité que dans le cas précédent. En particulier, un épaulement, non présent expérimentalement, apparaît autour de $L=2,5$. La présence de trois maxima à $L=3,5$; 4 et 4,5 est préservée par contre le modèle ne permet pas d'obtenir une forme de diffusion diffuse conforme au profil expérimental. Enfin, ce modèle atténue les épaulements proches des pics de Bragg.

Examinons à présent le cas d'une zone sans fautes constituée de deux plans suite à une double faute. Les profils de diffraction obtenus sont présentés sur la figure 4.14(a). La meilleure combinaison de paramètres permettant de simuler la courbe expérimentale donne le profil présenté en 4.14(b). Aux faibles valeurs de L , nous remarquons que la simulation est de qualité similaire à celle obtenue avec une zone sans fautes de trois plans. Néanmoins, il n'est pas possible d'avoir un bon accord sur toute la gamme de L . De plus, il apparaît un épaulement au niveau de $L=3$ qui est absent expérimentalement et la forme de la diffusion diffuse entre $L=3$ et 4,5 est moins proche de l'expérience que celle obtenue avec une zone sans fautes de trois plans.

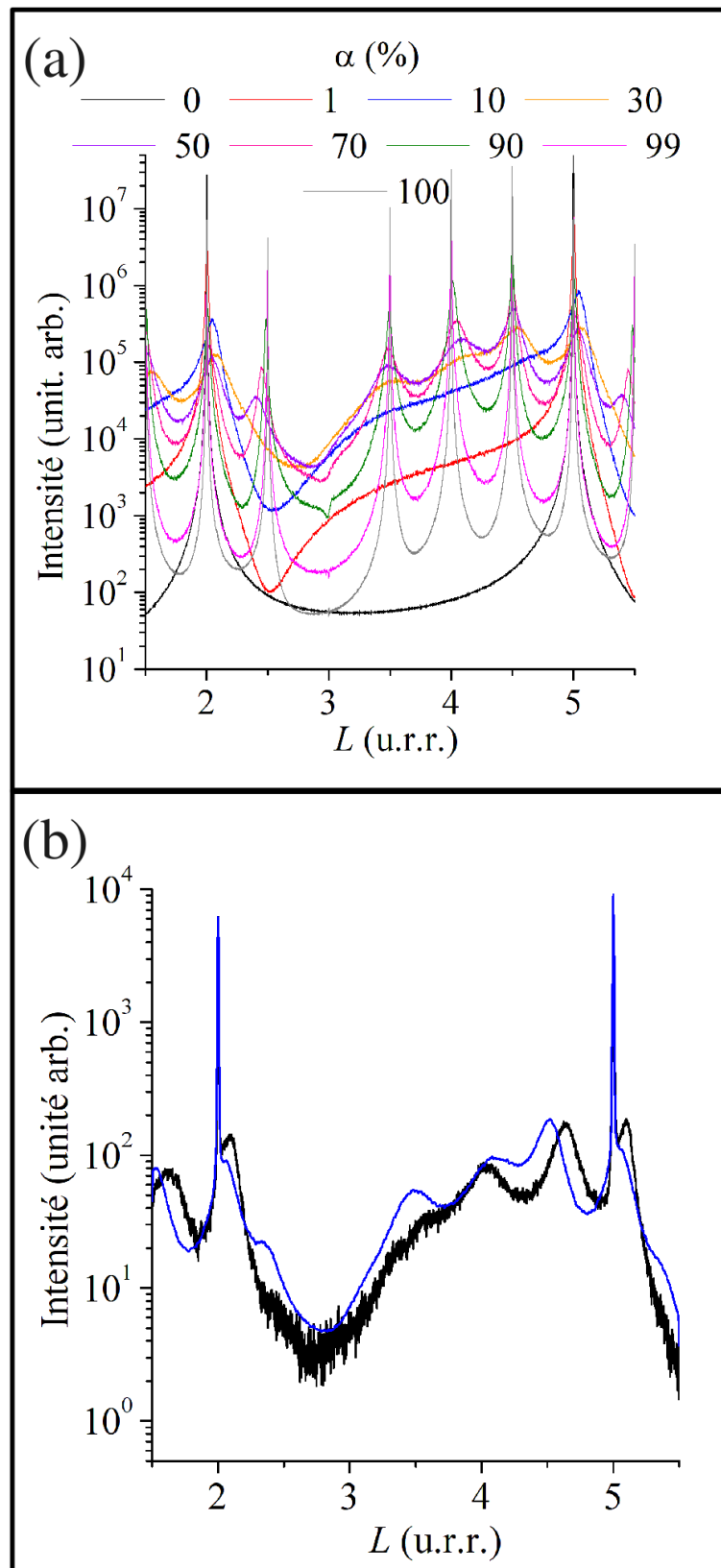


Figure 4.13: (a) Évolution des profils de diffraction pour le modèle contenant des fautes doubles (suivies d'une zone sans fautes d'un seul plan) et triples pour des taux de transformation compris entre 0 et 100 %. (b) Meilleure simulation obtenue pour le cas d'un cristal traité 5 h à 1900°C.

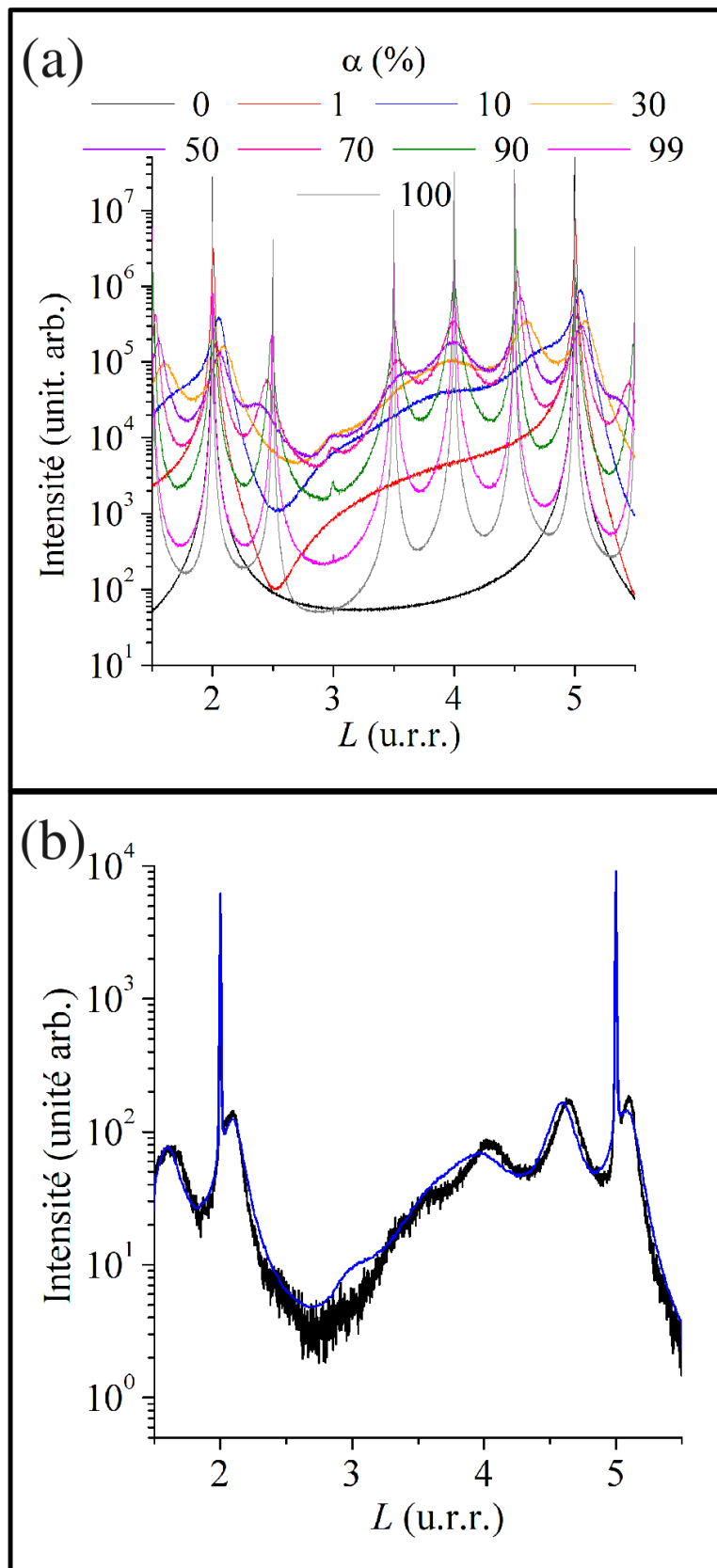


Figure 4.14: (a) Évolution des profils de diffusion diffuse pour le modèle contenant des fautes doubles (suivies d'une zone sans fautes de deux plans) et triples pour des taux de transformation compris entre 0 et 100 %. (b) Meilleure simulation obtenue pour le cas d'un cristal traité 5 h à 1900°C.

Nous avons testé un grand nombre de cas. Il s'avère qu'aucun ne présente un meilleur accord que celui pour lequel la zone sans fautes est de trois plans.

3.3 Transition avec simples, doubles et triples fautes

Le cas le plus général possible est celui où les trois types de défauts (simples, doubles et triples) peuvent être présents simultanément. Ce cas est d'autant plus intéressant que le modèle analytique du chapitre précédent ne nous a pas permis de tester cette éventualité. L'arbre de probabilités relatif à ce mécanisme de transition figure en 4.15.

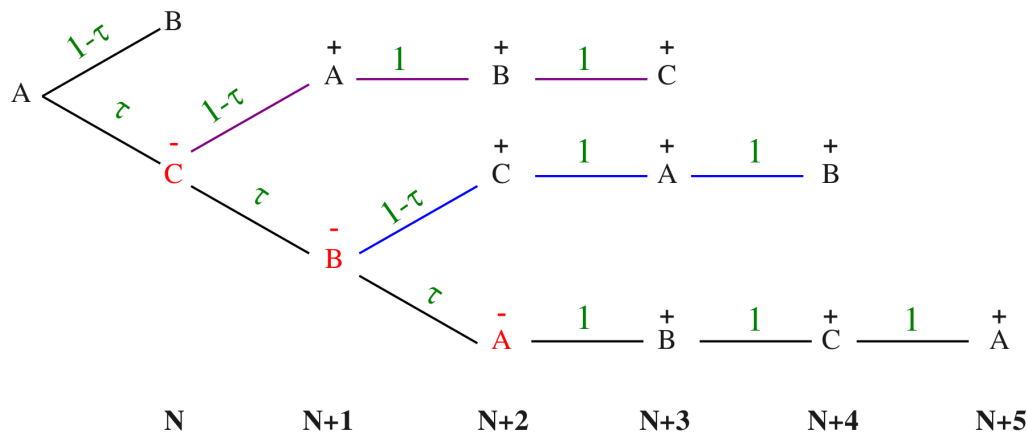


Figure 4.15: Arbres de probabilité dans le cas où les défauts présents peuvent être des simples, doubles ou triples fautes.

La portion de programme de ce mécanisme est indiqué ci-dessous :

```
def cristal332313(tau,cristal):
    N=len(cristal)
    n=0
    while n<=N-3:
        if (random.uniform(0,1)<=tau):
            cristal[n]=-1
            if (random.uniform(0,1)<=tau):
                cristal[n+1]= -1
                if (random.uniform(0,1)<=tau):
                    cristal[n+2]= -1
                    n+=6
                else:
                    n+=5
            else:
                n+=4
        else: n+=1
    return cristal
```

Les calculs sont toujours effectués dans les mêmes conditions que les cas précédents ($n=1000$ cristaux, $N=1000$ plans et $\sigma=N/4$). Les courbes de diffraction obtenues pour ce modèle, pour des taux de transformation croissants, sont représentées sur la figure 4.16(a).

La première différence remarquable sur la figure 4.16(a) est la modification de la diffusion diffuse aux faibles valeurs de τ due à la présence des fautes simples. Ceci se manifeste par un fond diffus et symétrique qui reste beaucoup plus faible en intensité que dans les mécanismes testés précédemment. La simulation d'un profil expérimental est présenté en 4.16(b). Ce mécanisme est en fort désaccord avec le profil expérimental. En effet, des maxima apparaissent juste avant les pics de Bragg alors qu'expérimentalement nous observons des minima. Un maximum apparaît vers $L=2,5$, absent dans les données. Enfin, trois maxima apparaissent aux grandes valeurs de L mais ne sont pas conformes aux pics d'intensité expérimentaux. Ce dernier exemple illustre bien que la transition 3C-6H n'implique pas la présence de fautes simples.

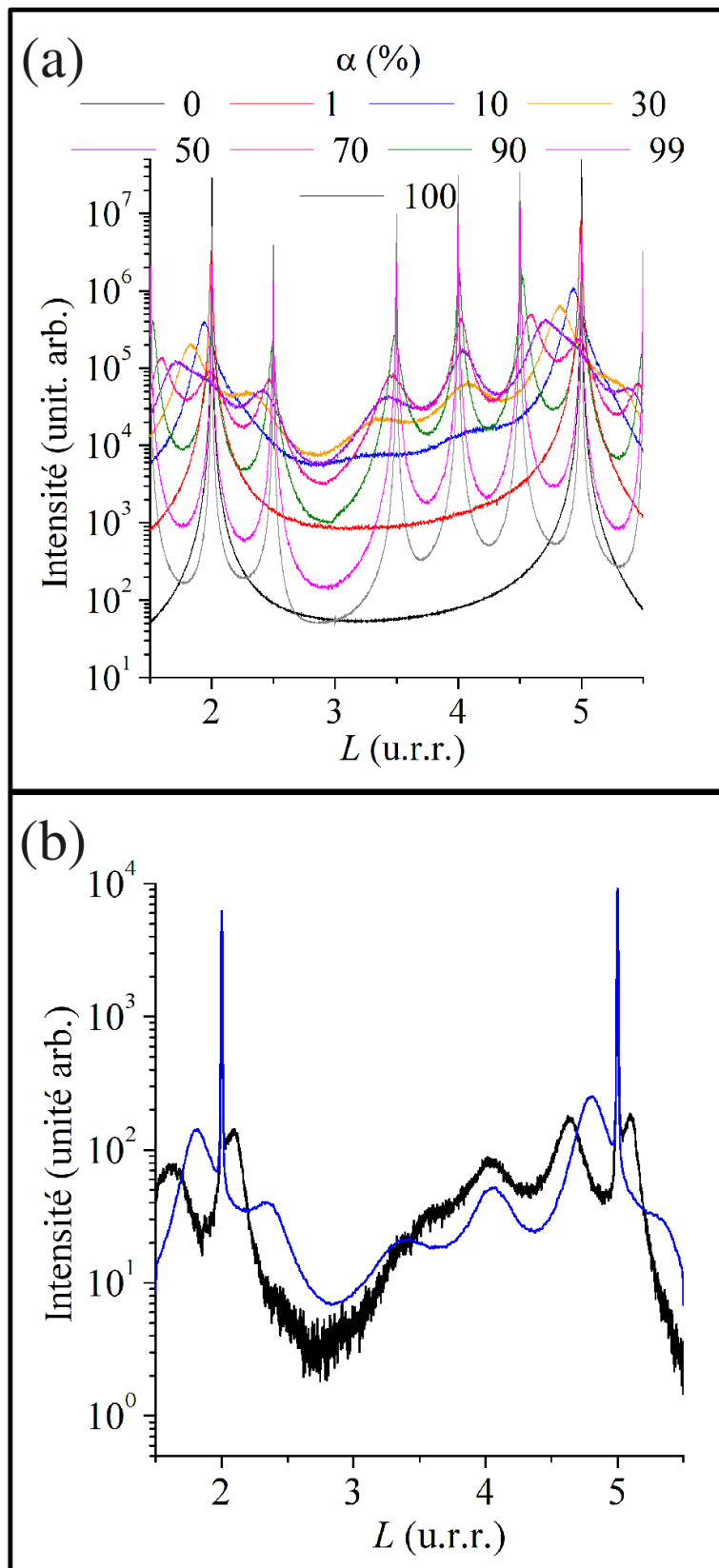


Figure 4.16: (a) Évolution des profils de diffusion diffuse pour le modèle 33-23-13 pour des taux de transformation compris entre 0 et 100 %. (b) Meilleure simulation obtenue pour le cas d'un cristal traité 5 h à 1900°C.

3.4 Simulations des courbes expérimentales

L'étude précédente montre que la transition implique la présence de doubles et de triples fautes avec une zone sans fautes de trois plans. Ce paragraphe présente les simulations effectuées sur des cristaux traités à différentes températures et différentes durées. La figure 4.17 présente les courbes expérimentales et celles obtenues par simulation Monte-Carlo.

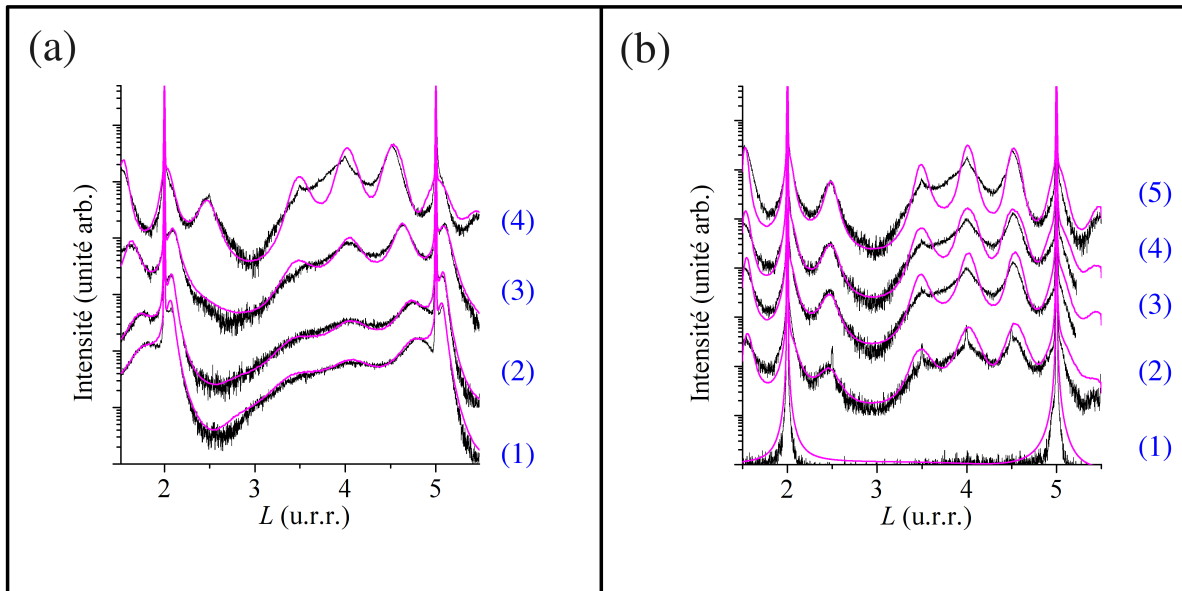


Figure 4.17: (a) Profils expérimentaux (noir) et simulés (rose) pour des échantillons recuits pendant 5 heures à (1) 1700°C (2) 1800°C (3) 1900°C (4) 2100°C (b) Profils expérimentaux (noir) et simulés (rose) pour des échantillons (1) non recuit et recuits à 2000°C pendant (2) 1 h (3) 2 h (4) 4 h (5) 8 h.

La figure 4.17 met en exergue que le modèle permet une simulation quasi parfaite des profils de diffraction aux faibles taux de transformation. Les simulations restent très correctes à fort τ dans la région des faibles valeurs de L . L'accord modèle/profils expérimentaux est moins satisfaisant aux valeurs élevées de L . Nous avons souligné, au début de ce chapitre, que le paramètre des microdéformations ε a une influence plus prononcée aux valeurs de L élevées. Nous avons opté pour un modèle Gaussien des microdéformations qui ne semble manifestement pas correspondre. Dans l'avenir, l'obtention d'une simulation parfaite aux grandes valeurs de L requerra une description plus précise des effets dus aux microdéformations.

4 Énergie des polytypes en cours de transition

4.1 Principe du modèle d'interaction ANNNI

Les études des parties précédentes nous ont permis de montrer que la transition implique des doubles et des triples fautes. L'objectif de cette partie est de tenter d'apporter une explication à cette répartition des défauts en se basant sur l'énergie des polytypes en cours de transition.

L'énergie d'un polytype de N couches peut s'exprimer de la façon suivante [79] :

$$NE_{cristal} = NE_0 - \sum_{i,n} J_n \sigma_i \sigma_{i+n} \quad (4.5)$$

où E_0 est l'énergie du cristal sans interaction entre les couches, un pseudo-spin σ_i est assigné à chaque couche et vaut $+1$ ou -1 selon le signe du vecteur de translation. Le pseudo-spin attribué sera "1" quand le passage d'une couche à la suivante s'effectue selon la permutation $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow A$ correspondant à un vecteur de translation $[1/3, -1/3, 0]$. Dans le cas de la permutation inverse : $A \rightarrow C, B \rightarrow A, C \rightarrow B$, le vecteur de translation impliqué est $-[1/3, -1/3, 0]$ ce qui correspond à un pseudo-spin "1". Les termes J_n représentent l'énergie d'interaction avec les $n^{\text{ièmes}}$ plans voisins. N est le nombre de couches du cristal considérées. À partir des termes d'interaction entre les plans voisins au quatrième ordre (J_4), les valeurs deviennent négligeables et l'équation 4.5 peut être simplifiée de la façon suivante, qui tient compte uniquement des interactions jusqu'à la troisième couche :

$$NE_{cristal} = NE_0 - \sum_{i,n} J_1 \sigma_i \sigma_{i+1} + J_2 \sigma_i \sigma_{i+2} + J_3 \sigma_i \sigma_{i+3} \quad (4.6)$$

Certains auteurs tiennent compte de la constante d'interaction entre quatre spins consécutifs. L'ajout de cette constante a été suggérée par Cheng *et al.* [79]. L'énergie d'un cristal incluant cette constante s'exprime alors de la façon suivante :

$$NE_{cristal} = NE_0 - \sum_{i,n} J_1 \sigma_i \sigma_{i+1} + J_2 \sigma_i \sigma_{i+2} + J_3 \sigma_i \sigma_{i+3} - K \sum \sigma_i \sigma_{i+1} \sigma_{i+2} \sigma_{i+3} \quad (4.7)$$

Selon les cas, nous utiliserons l'une ou l'autre de ces formulations. De plus, l'énergie des polytypes sera exprimée relativement à $3C$: $\Delta E = E_{cristal} - E_{3C}$.

4.2 Détermination des paramètres d'interaction J_n et K

Le principe général consiste à calculer par une approche théorique l'énergie de quelques polytypes et, à l'aide des expressions 4.6 ou 4.7 d'en déduire les valeurs des termes J et K . Nous illustrons cette approche à l'aide d'un exemple.

Les valeurs des énergies obtenues par Bernstein *et al.* [222] sont le résultat de calculs issus d'un modèle "tight-binding". Cette approche permet d'obtenir les structures électroniques de bandes ainsi que l'énergie totale des polytypes considérés. L'énergie totale d'un système est considérée comme la somme des énergies des états électroniques occupés. Cette méthode de calcul conduit aux valeurs d'énergie des polytypes de SiC suivantes exprimées en meV/paire de SiC : -4,2 pour le 4H, -3,2 pour le 6H, 4,6 pour le 2H, -0,9 pour le 9R et -3,6 pour le 15R.

Si nous exprimons la différence d'énergie de ces polytypes par rapport au polytype 3C (polytype de référence dans l'étude de la transition 3C-6H) en utilisant la formule 4.7, nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} E_{2H} - E_{3C} = 2J_1 + 2J_3 \\ E_{4H} - E_{3C} = J_1 + 2J_2 + J_3 \\ E_{6H} - E_{3C} = \frac{2}{3}J_1 + \frac{4}{3}J_2 + 2J_3 + \frac{4}{3}K \\ E_{9R} - E_{3C} = \frac{4}{3}(J_1 + J_2 + K) \\ E_{15R} - E_{3C} = \frac{4}{5}(J_1 + 2J_2 + 2J_3 + K) \end{cases} \quad (4.8)$$

Le terme d'interaction K n'apparaît qu'à partir du polytype 6H car la somme des interactions à quatre voisins est nulle pour les polytypes 2H et 4H. La résolution du système 4.8, conduit aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} J_1 &= \frac{3}{8}[E_{2H} - E_{3C} - E_{6H} + E_{9R}] \\ J_2 &= -\frac{1}{8}[2E_{2H} + 2E_{3C} - 4E_{4H}] \\ J_3 &= \frac{1}{8}[E_{2H} - E_{3C} + 3E_{6H} - 3E_{9R}] \\ K &= \frac{1}{8}[-E_{2H} - E_{3C} + 3E_{6H} - 4E_{4H} + 3E_{9R}] \end{aligned} \quad (4.9)$$

Comme les équations du système 4.9 comportent seulement quatre inconnues, seules les énergies de quatre polytypes (autres que 3C) sont utilisées. Nous avons ainsi accès aux valeurs de J_n et de K à partir des valeurs des énergies de chaque polytype. L'énergie du polytype 3C est considérée comme nulle puisque c'est le polytype de référence lors de cette étude. La résolution de l'équation 4.9 conduit aux valeurs suivantes :

- . $J_1 = 2,5875$ meV/SiC
- . $J_2 = -3,25$ meV/SiC
- . $J_3 = -0,2875$ meV/SiC
- . $K = -0,0125$ meV/SiC

Le polytype 15R permet de vérifier les valeurs des constantes obtenues par la résolution

de l'équation. L'énergie de 15R calculée à partir de ANNNI vaut -3,6 meV/SiC ce qui est conforme à la valeur théorique donnée au début de ce paragraphe.

Sans considérer le terme d'interaction entre quatre couches consécutives K , le système devient :

$$\begin{cases} E_{2H} - E_{3C} = 2J_1 + 2J_3 \\ E_{4H} - E_{3C} = J_1 + 2J_2 + J_3 \\ E_{6H} - E_{3C} = \frac{2}{3}J_1 + \frac{4}{3}J_2 + 2J_3 \end{cases} \quad (4.10)$$

La résolution du système 4.10, conduit aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} J_1 &= \frac{1}{4}[2E_{2H} - E_{3C} + 2E_{4H} - 3E_{6H}] \\ J_2 &= -\frac{1}{4}[E_{2H} + E_{3C} - 2E_{4H}] \\ J_3 &= -\frac{1}{4}[E_{3C} + 2E_{4H} - 3E_{6H}] \end{aligned} \quad (4.11)$$

Les valeurs des coefficients obtenues sont :

- . $J_1 = 2,6$ meV/SiC
- . $J_2 = -3,25$ meV/SiC
- . $J_3 = -0,3$ meV/SiC

Les valeurs des énergies des polytypes 9R et 15R obtenues sans considérer la constante K s'élèvent respectivement à -0,867 et -3,601 meV/SiC. Nous constatons que lorsque la constante d'interaction à quatre spins n'est plus considérée, l'accord avec la valeur théorique pour le polytype 15R est maintenu, toutefois, la valeur du polytype 9R est sous-estimée puisque sa valeur théorique est de -0,9 meV/SiC. Quand cela sera possible, nous utiliserons donc la formule 4.7 avec le terme K .

Dans la littérature, de nombreux auteurs se sont intéressés à la détermination des paramètres J et K afin de mener des investigations d'ordre énergétique. Les résultats obtenus pour neuf auteurs sont regroupés dans le tableau 4.1. Nous remarquons que les valeurs diffèrent beaucoup d'un auteur à l'autre. L'origine de ces différences provient des techniques utilisées pour obtenir l'énergie des polytypes. Limpijumnong et ses collègues [112] se sont basés sur des calculs initialement développés par Methfessel [223]. La technique FP-LMTO (Full-potential linear muffin-tin orbital method) est une implémentation particulière de la DFT, théorie de la fonctionnelle de densité, au sein de l'approximation de la densité locale (LDA). Nous ne détaillerons pas cette technique ici. Les valeurs des termes J et K ont été obtenues à partir des polytypes 2H, 4H, 6H, 9R et 15R.

Les valeurs des énergies obtenues par Rutter et Heine [224] découlent de calculs *ab initio*. Grâce aux valeurs des polytypes 4H, 6H et 2H, ils ont accès aux valeurs des termes J mais pas au terme d'interaction K .

La méthode des pseudopotentiels à norme conservée a été utilisée par Cheng *et al.* [79]. L'obtention de l'énergie des polytypes 6H, 4H, 2H et d'un polytype moins courant dont la notation de Zhdanov est <1122> leur permet d'obtenir les paramètres J et K .

Un peu plus tard, Cheng et ses collègues [225] ont recalculé les valeurs des constantes d'interaction J_n en tenant compte des faibles relaxations de la position des atomes lors de l'insertion de fautes d'empilement afin de minimiser l'énergie des différentes structures. En effet, lors de l'insertion des fautes d'empilement, les angles et les longueurs des liaisons dans le tétraèdre SiC sont légèrement différentes de celles du tétraèdre de la structure 3C-SiC afin d'accommoder au mieux les distorsions de réseaux.

Des études *ab initio* menées par l'équipe de Käckell [128, 226] basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'approximation locale de la densité permettent de calculer l'énergie nécessaire à la formation des différents polytypes de SiC. Les calculs ont été réalisés pour quatre polytypes : 3C, 2H, 4H et 6H donc la valeur de K n'est pas accessible.

Iwata et ses collègues [131] ont obtenus des valeurs légèrement différentes pour les paramètres d'interaction en utilisant la même méthode de détermination que Käckell. Karch *et al.* [227] ont utilisés une approche reposant sur la théorie de la fonctionnelle de densité avec l'approximation locale de la densité pour l'énergie d'échange et de corrélation. L'énergie de trois polytypes différents leur permet d'avoir accès aux paramètres d'interaction jusqu'au troisième voisin.

Les énergies des polytypes obtenues par Park [228] découlent de calculs *ab initio* de potentiels.

Le tableau 4.1 ci-après rassemble les valeurs obtenues selon les auteurs en prenant en considération le terme K ou pas.

Auteurs [Réf.]	Sans interaction K			Avec interaction K			
	J_1	J_2	J_3	J_1	J_2	J_3	K
Bernstein [222]	2,6	-3,25	-0,3	2,5875	-3,25	-0,2875	-0,0125
Rutter [224]	3,45	-2,7	-0,45	-	-	-	-
Limpijumnong [112]	3,075	-2,55	-0,375	3,5625	-2,55	-0,8625	0,4875
Cheng [79]	5,55	-3,42	-0,6	5,34	-3,42	-0,39	-0,21
Käckell [128]	1,18	-2,34	-0,32	-	-	-	-
Cheng [225]	4,8	-2,9025	-0,455	-	-	-	-
Karch [227]	2,74145	-2,58505	-0,15645	-	-	-	-
Iwata [131]	1,9097	-2,3059	-0,3959	-	-	-	-
Park [228]	2	-3,4	-0,2	-	-	-	-

Tableau 4.1: Résumé des termes d'interaction obtenus selon les auteurs (exprimés en meV par paire de SiC).

4.3 Énergie des différents polytypes de SiC

À partir des valeurs des termes d'interaction obtenus pour différents auteurs, nous avons calculé l'énergie des différents polytypes de SiC qui figurent en 4.18.

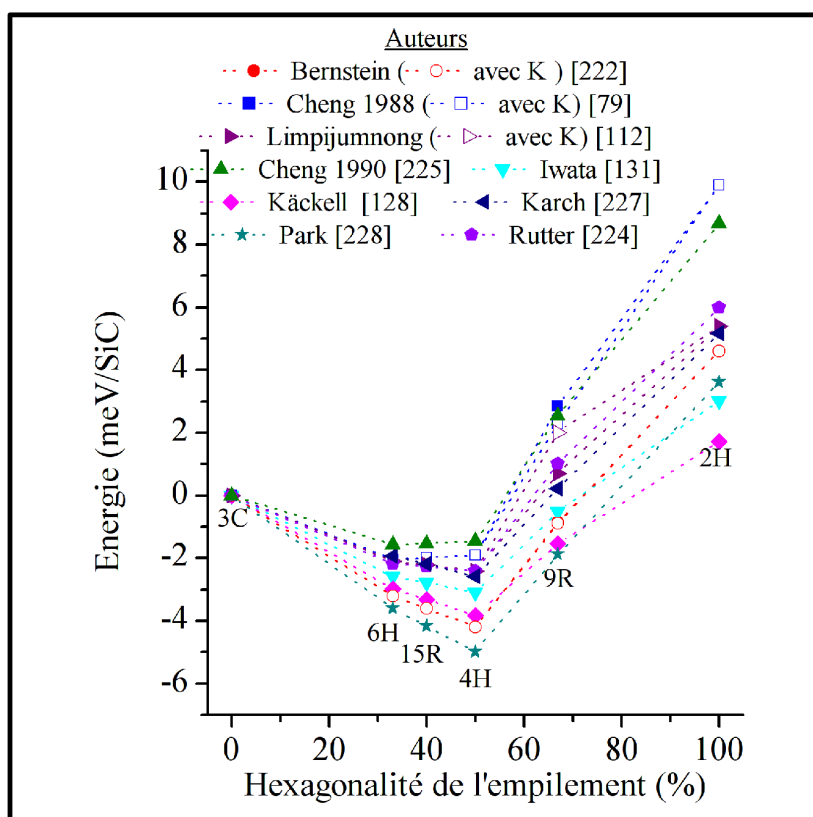


Figure 4.18: Énergies des principaux polytypes de SiC calculées pour différents auteurs en considérant les trois premiers termes d'interaction J_1 à J_3 avec (symboles vides) ou sans (symboles pleins) le terme d'interaction à 4 spins K .

Nous pouvons remarquer que malgré les différences absolues des valeurs de J selon les auteurs, l'évolution de l'énergie des différents polytypes par rapport au 3C est similaire. En effet, le polytype 2H est toujours la forme la moins stable avec une énergie relative au 3C légèrement positive. Le polytype 9R a une valeur d'énergie relative au 3C légèrement positive ou négative. Ces deux polytypes sont les moins stables parmi ceux que nous considérons. Les valeurs des J_n obtenues par Cheng ne permettent pas de différencier les énergies des polytypes 6H, 15R et 4H qui sont très proches. Par contre, pour les autres auteurs, le classement des polytypes par ordre de stabilité croissante évolue toujours dans le sens 6H, 15R puis 4H.

Si nous désignons par "bande", le nombre de couches successives de mêmes spins, un polytype 2H ne comporte que des bandes d'une seule couche, le polytype 9R est constitué de bandes d'une et de deux couches. Nous pouvons remarquer sur la figure 4.18 que quelle que soit la référence considérée, les énergies des polytypes 2H et 9R sont les plus élevées. La seule caractéristique commune qui les distingue de tous les autres polytypes considérés, est de comporter des bandes d'une seule couche du même spin, comme indiqué en gras

dans la séquence de spins du polytype 9R : '+ - -+ - -+ - -'. Concernant le polytype 2H de séquence '+ - + - + -', il est constitué exclusivement de bandes monocouches. À l'inverse les polytypes 6H, 15R et 4H comportent uniquement des bandes de deux ou trois couches successives. L'absence de bande monocouche rend ces trois polytypes plus stables que le 3C. Ce résultat suggère que la présence de bandes d'une seule couche au sein d'une structure est déstabilisant du point de vue énergétique, alors que les bandes de deux ou trois couches sont favorables et stabilisent la structure. Nous explicitons ce point dans le paragraphe suivant.

4.4 Énergie de fautes multiples

Afin de valider l'hypothèse émise précédemment, à savoir que la présence de bande monocouches est déstabilisante, nous avons calculé l'énergie de défauts d'empilement composés de n fautes consécutives. Les cristaux contenant n fautes successives, avec n compris entre 1 et 5, ont été générés et les énergies résultantes sont résumées sur la figure 4.19.

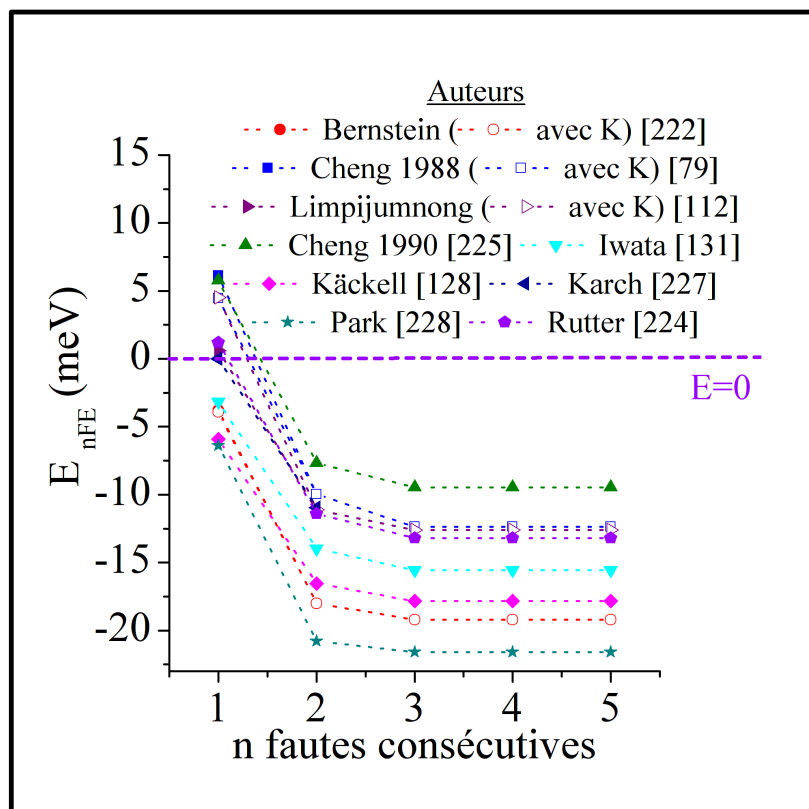


Figure 4.19: Énergie de défauts d'empilement composés de n fautes consécutives.

La figure 4.19 fait ressortir la même tendance globale quel que soit l'auteur considéré. Nous pouvons remarquer que la présence d'une seule faute d'empilement au sein d'un cristal est la configuration la moins favorable énergétiquement. Selon les différents auteurs, les résultats sont partagés sur le coût énergétique d'une faute d'empilement isolée : pour

certaines elles sont défavorables (énergie légèrement positive), alors que pour d'autres, la présence d'une seule faute d'empilement stabilise la structure (énergie faiblement négative). En revanche, il est clair, quels que soient les auteurs, que les doubles ou triples fautes sont énergétiquement favorisées.

La présence de triples fautes conduit à une stabilisation par rapport aux doubles fautes. Néanmoins cette stabilisation est faible puisque le gain énergétique obtenu lors du passage d'une structure contenant une double faute d'empilement à une structure contenant une triple faute est seulement de l'ordre de 0,125 meV. Enfin, cette figure fait ressortir qu'au-delà de trois fautes successives, l'ajout de fautes supplémentaires ne conduit ni à une stabilisation ni à une déstabilisation de la structure. Ceci est simplement dû au fait que dans l'approche ANNNI les interactions sont limitées à trois voisins. Nous pouvons d'ores et déjà noter que ces résultats vont dans le sens des observations de diffraction des rayons X, à savoir que la transition implique la présence de doubles et de triples fautes.

4.5 Énergie des polytypes en cours de transition

Afin de calculer l'énergie des polytypes en cours de transition, nous avons utilisé les cristaux numériques générés pour le calcul des intensités diffractées. En effet, les cristaux constitués de pseudo-spins ± 1 sont directement compatibles avec l'approche ANNNI. Les figures 4.20 et 4.21 présentent l'évolution de l'énergie en cours de transition pour trois mécanismes différents. Les mécanismes de transition sont toujours symbolisés par des nombres dont le premier chiffre est le nombre de fautes d'empilement consécutives et le second le nombre de plans qui constituent la zone sans fautes. Ainsi, pour rappel, la notation 33 signifie que les cristaux sont exclusivement constitués de fragments de trois couches de spins "+" suivies de trois couches de spins "-". Le tableau 4.2 récapitule les différents cas possibles envisagés. Des symboles vides sont utilisés lorsque le terme d'interaction à quatre spins n'est pas considéré et des "+" lorsqu'il l'est (pour trois auteurs seulement : Bernstein *et al.* [222], Cheng *et al.* [79] et Limpijumnong *et al.* [112]). Dans ces figures, trois mécanismes sont comparés :

- celui impliquant que des fautes triples (33),
- celui impliquant à la fois des fautes triples et doubles (33-23),
- celui impliquant des fautes triples, doubles et simples (33-23-13).

Quels que soient les auteurs considérés, les tendances sont semblables. Examinons chacun des mécanismes étudiés.

La présence de fautes simples (33-23-13) rend la stabilisation des cristaux en cours de transition beaucoup plus difficile. En effet, les courbes rouges, qui correspondent à ce mécanisme, sont caractérisées par une diminution d'énergie en cours de transition beaucoup moins prononcée que pour les autres mécanismes. Pour certains auteurs [79, 112, 225] la présence de fautes simples conduit même à une augmentation de l'énergie à faible taux de transformation interdisant ainsi la transformation. Ce simple résultat permet d'expliquer l'absence de simples fautes observée par DRX.

Notations	Séquence de spin
33	- - - + + +
13	- + + +
21	- - +
22	- - + +
23	- - + + +

Tableau 4.2: *Notations et séquences de spins correspondantes utilisées dans les différents mécanismes.*

Les énergies des cristaux en cours de transition contenant des fautes triples (33) ou des fautes triples et doubles (33-23) sont très proches l'une de l'autre pour tous les auteurs. Les différences d'énergie entre ces deux mécanismes sont très faibles, même si souvent c'est le mécanisme 33-23 (c'est-à-dire celui identifié par diffraction des rayons X) qui présente la décroissance d'énergie la plus rapide. Les valeurs d'énergie présentées ont été calculées à l'aide des paramètres J et K donnés dans le tableau 4.1, ces mêmes paramètres ayant été obtenus à partir des énergies de polytype calculées par différents auteurs. Les auteurs ne donnent en général pas la précision de leurs calculs, il nous est impossible de déterminer l'incertitude sur nos propres calculs. De fait, il est difficile d'affirmer si la faible différence observée entre ces deux mécanismes est significative ou non. Enfin, rappelons que les énergies des polytypes ont toutes été évaluées à 0 K. Ainsi, même si nous observons en général pas de bouleversement dans la hiérarchie des polytypes [84], il est possible que la température favorise le mécanisme 33-23 déterminé ici.

De manière analogue à la partie précédente nous avons également examiné les situations où la longueur de la zone exempte de faute est amenée à varier. Plus précisément nous avons abordé les cas suivants : 33-21, 33-22 et 33-23.

Les figures 4.22 et 4.23 présentent les résultats obtenus. Pour la plupart des auteurs, le mécanisme 33-21 est le moins favorable. Pour tous les auteurs, il semble que le cas 33-22, c'est-à-dire lorsque la zone sans faute ne compte que deux plans, soit le plus favorable puisqu'il présente la baisse d'énergie la plus rapide. Étonnamment, ce cas avait été exclu lors de l'analyse des profils de diffraction puisque les simulations obtenues étaient de piètre qualité. Il y a probablement plusieurs raisons à ce désaccord. Comme précédemment tous ces calculs sont réalisés à 0 K, le rôle de la température n'est donc pas à exclure. Enfin, il n'est pas à exclure que l'approche ANNNI est peut-être un modèle trop simpliste pour aborder la question du polytypisme de SiC dans des détails aussi précis.

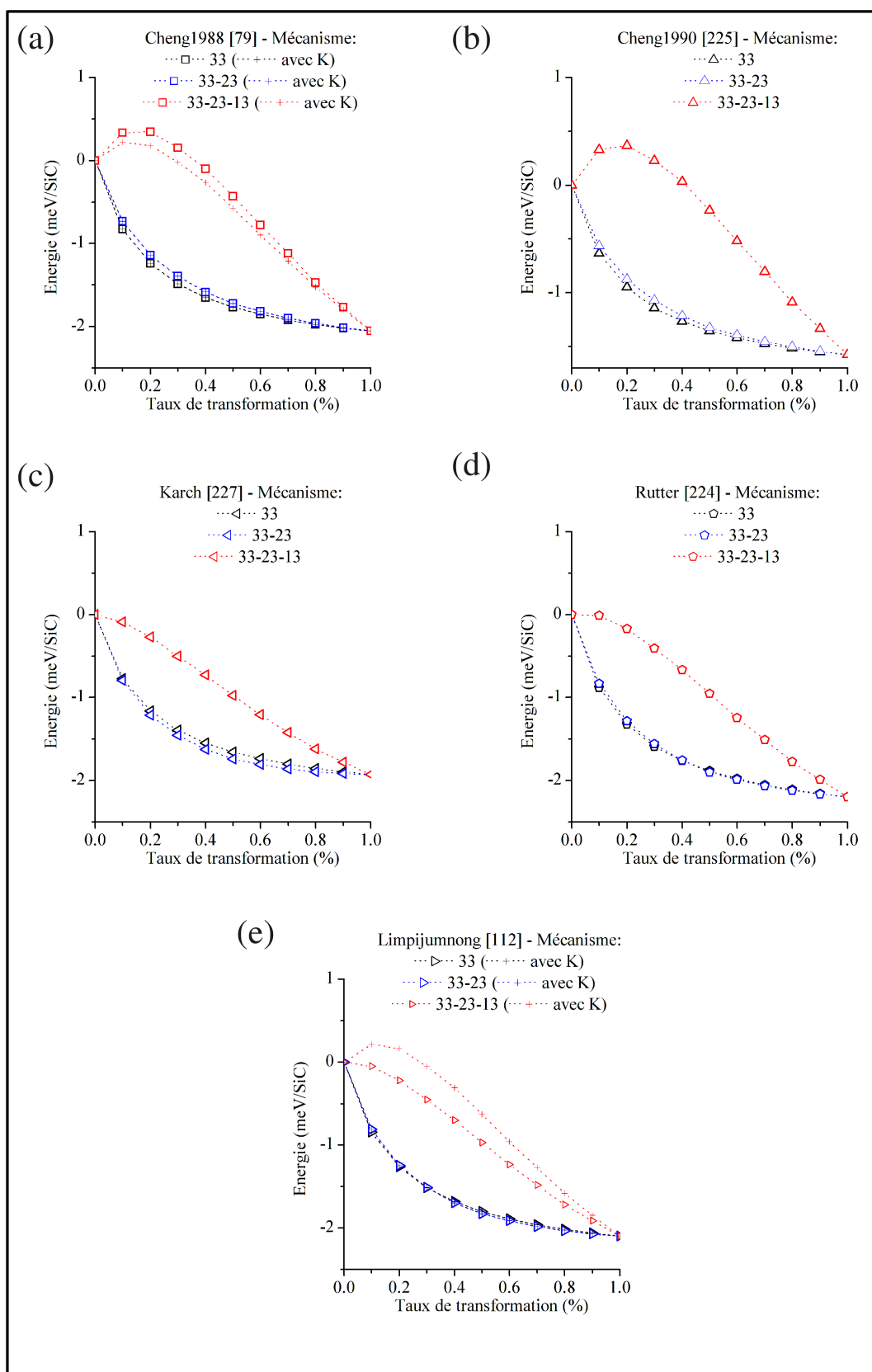


Figure 4.20: Évolution de l'énergie des cristaux intermédiaires de la transition 3C-6H pour trois mécanismes : 33, 33-23 et 33-23-13 avec (symboles "+") ou sans (formes vides) le terme d'interaction à 4 spins pour 5 auteurs différents.

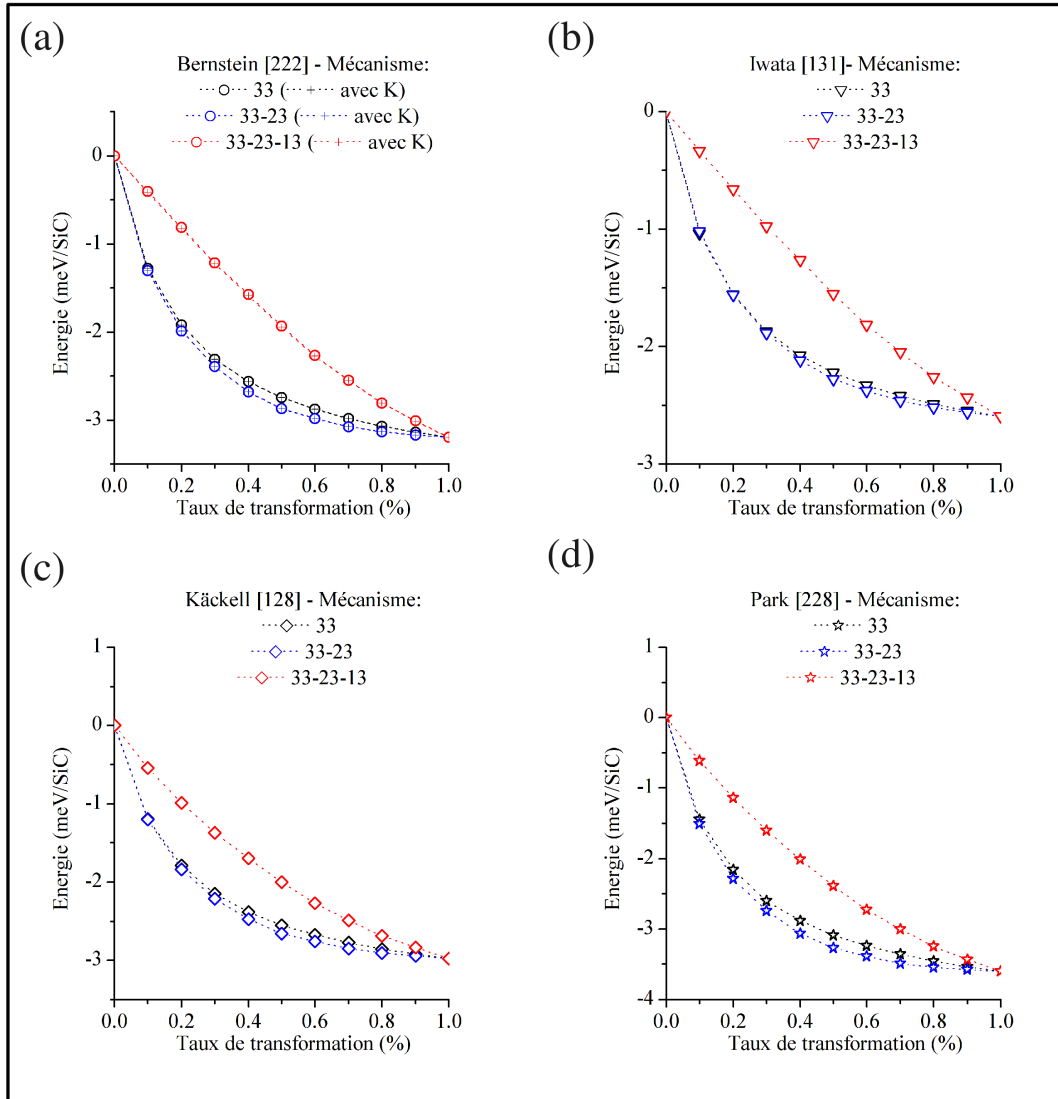


Figure 4.21: Évolution de l'énergie des cristaux intermédiaires de la transition 3C-6H pour trois mécanismes : 33, 33-23 et 33-23-13 avec (symboles "+") ou sans (formes vides) le terme d'interaction à 4 spins pour 4 auteurs différents.

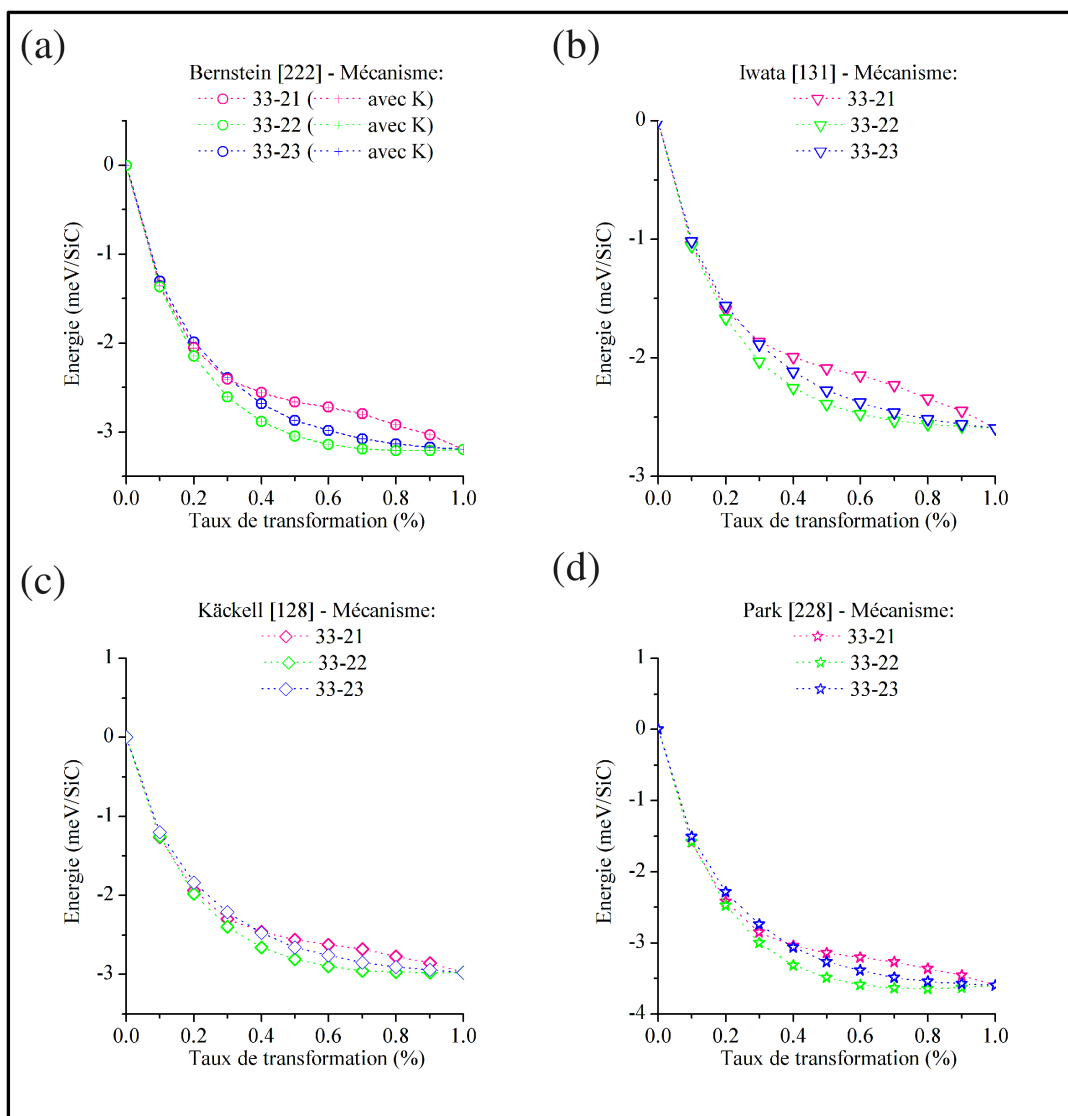


Figure 4.22: Évolution de l'énergie des cristaux intermédiaires de la transition 3C-6H pour trois mécanismes, comportant des fautes doubles ou triples, en variant la zone sans fautes de un à trois plans : 33-21, 33-22 et 33-23 avec (symboles "+") ou sans (formes vides) le terme d'interaction à 4 spins pour 4 auteurs différents.

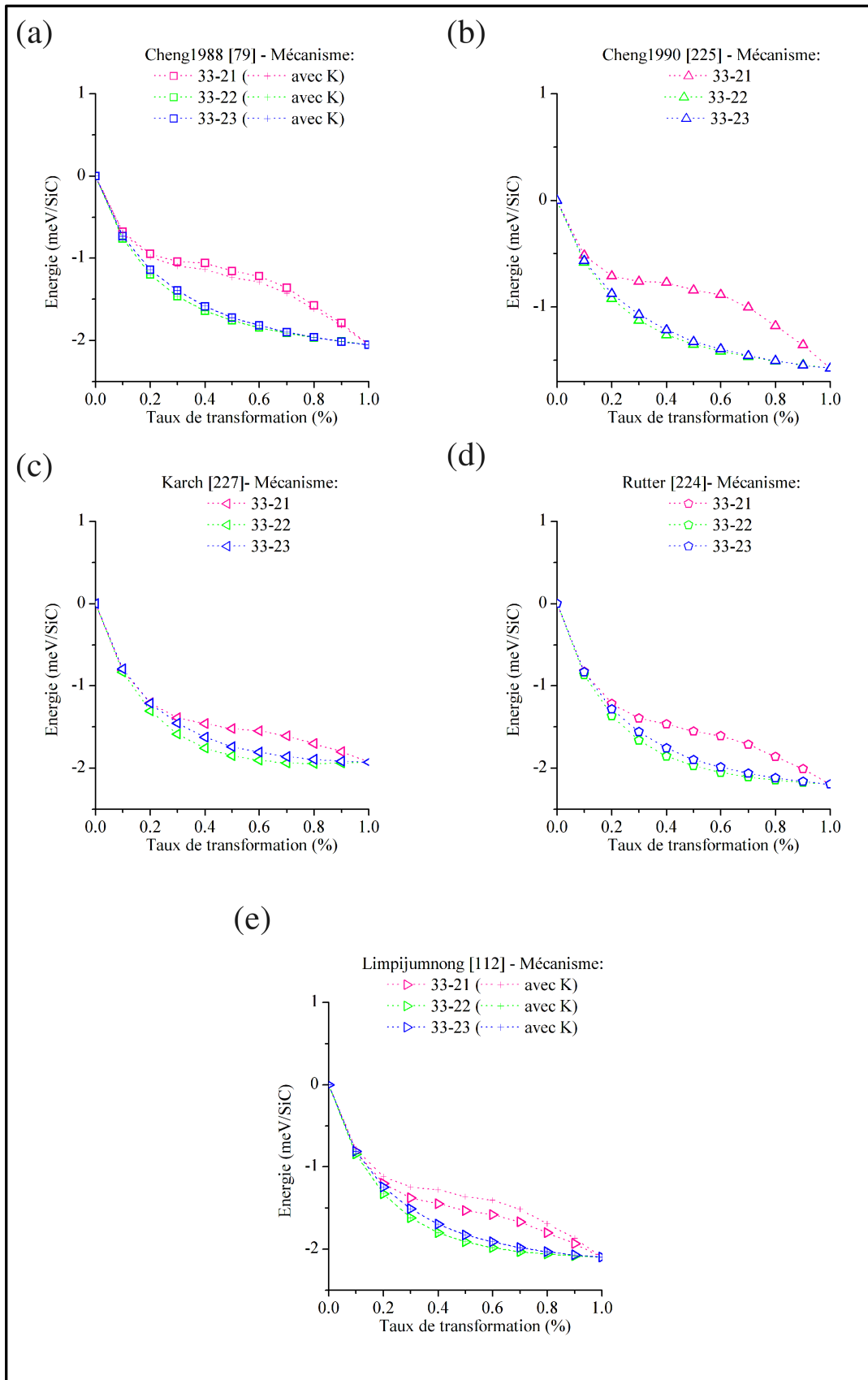


Figure 4.23: Évolution de l'énergie des cristaux intermédiaires de la transition 3C-6H pour trois mécanismes, comportant des fautes doubles ou triples, en variant la zone sans fautes de un à trois plans : 33-21, 33-22 et 33-23 avec (symboles "+") ou sans (formes vides) le terme d'interaction à 4 spins pour 5 auteurs différents.

5 Conclusions

Les simulations Monte-Carlo mises en œuvre au cours de ce chapitre nous permettent d'examiner un grand nombre de configurations de défauts. Cette liberté du point de vue des mécanismes testés n'est pas permise par les approches analytiques en raison des hypothèses parfois restrictives sur lesquelles elles sont basées.

La comparaison de différentes configurations aux profils de diffraction expérimentaux nous permet de conclure que la transition s'opère par une mise en ordre de doubles et de triples fautes. Il ressort également que les fautes simples sont absentes du mécanisme de transition. Une étude plus précise de la configuration des fautes nous montre que tous les défauts d'empilement (doubles et triples fautes) sont systématiquement bordés par une zone sans fautes de trois plans.

Afin de comprendre la raison de cette répartition des fautes d'empilement, les calculs d'énergie des cristaux en cours de transition ont été réalisés par une approche ANNNI. Les résultats obtenus mettent en évidence que le mécanisme comportant des fautes simples est défavorable du point de vue de l'énergie. À l'inverse, les mécanismes comportant des fautes doubles et triples ou uniquement des fautes triples sont les plus favorables. Cette tendance peut-être expliquée à partir de l'énergie des fautes : à partir de deux fautes consécutives l'énergie est négative (stabilisante) alors que l'énergie d'une faute simple est positive ou très faiblement négative. Toutes les fautes (doubles ou triples) sont bordées par une zone sans fautes. Alors que la DRX semble indiquer que cette zone sans faute à une épaisseur de trois plans, le modèle ANNNI semble privilégier une épaisseur de deux plans pour les doubles fautes. Les raisons exactes de ce désaccord ne sont pas encore claires, même si des hypothèses ont pu être formulées.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif d'appréhender, par diffraction des rayons X, les mécanismes qui interviennent lors de la transition polytypique 3C-6H au sein de monocristaux de SiC. Cette étude a été menée par deux approches différentes : une approche analytique et une approche Monte-Carlo.

La présence de défauts conduit à l'élargissement et au déplacement des pics de Bragg ainsi qu'à l'apparition d'une diffusion diffuse intense autour des pics de Bragg. La nature du déplacement et la forme de la diffusion diffuse sont directement associées aux types de défauts. C'est pourquoi dans la première partie de ce travail, nous avons mis à profit la cartographie de l'espace réciproque de monocristaux en cours de transition afin de caractériser le type de défauts qui interviennent et comment ils s'organisent. À partir des cartes de l'espace réciproque, l'étude de l'intensité le long de la rangée $[10L]_h$, qui constitue l'une des directions dans laquelle l'effet des fautes d'empilement au sein d'une structure cubique à faces centrées est visible, permet une étude approfondie de leur répartition et de leur densité. Une fois les profils de diffraction expérimentaux obtenus, nous les avons simulés à l'aide de deux modèles analytiques correspondant à deux mécanismes de transition. L'un correspond à un mécanisme par diffusion locale d'atomes et s'effectue en une seule étape, l'autre implique le glissement de dislocations partielles et s'effectue en deux étapes. L'adaptation de ces deux modèles aux données expérimentales nous a permis de déterminer sans ambiguïté le mécanisme intervenant dans la transition : il s'agit du glissement de dislocations partielles. Dans la littérature, le mécanisme n'avait pas été clairement identifié puisque plusieurs auteurs arrivaient à des conclusions différentes. La diffraction des rayons X haute résolution et plus particulièrement la cartographie de l'espace réciproque, nous ont permis d'élucider ce désaccord.

Afin de confirmer que ce sont bien des dislocations partielles qui sont impliquées dans la transition, nous avons effectué des observations en MET pour des échantillons plus ou moins transformés. Nous avons ainsi pu observer la présence de fautes d'empilement et de dislocations. La détermination du vecteur de Burgers nous informe de la présence de dislocations partielles de Shockley. Ces observations sont en accord total avec le mécanisme présupposé par l'étude analytique de la transition. Littérature à l'appui, nous avons ainsi suggéré que le mécanisme présent dans la transition 3C-6H, peut s'apparenter au mécanisme proposé par Pirouz et Yang impliquant le glissement de dislocations partielles.

Un avantage majeur de la DRX est de pouvoir être une technique quantitative. En effet, l'ajustement précis des modèles aux données observées, donne accès à la fois à la fraction volumique de cristal affectée par la transition et au taux de transformation. Les simulations ont été effectuées pour des échantillons recuits à différentes températures et pendant différentes durées. Cela nous permet d'avoir accès aux cinétiques de transition. Il ressort de ces résultats que la transition implique deux mécanismes différents selon la température. À des températures en-deçà de 2000°C, c'est l'expansion des boucles de dislocations existantes qui domine la transition. Cette étape est caractérisée par une cinétique lente et une énergie d'activation de 0,54 eV. Elle conduit donc à augmenter la fraction volumique du cristal transformé. Au-delà de 2000°C, c'est le mécanisme de double glissement dévié qui domine. Cette étape aboutit donc à une multiplication des boucles de dislocations, soit à une augmentation du taux de transformation au sein des zones désordonnées. Ce mécanisme a une cinétique rapide et une énergie d'activation de 1,51 eV. Afin de valider les étapes de ce mécanisme, nous avons en effet vérifié que des cristaux de bonne qualité cristalline initiale (très peu de dislocations) ne se transforment pas en-dessous de 2000°C, mais que les mêmes cristaux sont bel et bien affectés par la transition au-dessus de 2000°C. L'approche analytique de la transition polytypique 3C-6H nous a permis d'obtenir de nombreuses informations tant sur le mécanisme que sur les cinétiques de la transition.

Afin de s'affranchir de certaines des hypothèses restrictives des modèles analytiques, nous avons également abordé la problématique par une approche numérique de type Monte-Carlo. Cette seconde approche nous permet en particulier de définir plus finement la configuration des défauts en cours de transition et également d'ajouter des microdéformations au réseau cristallin. La présence de ces microdéformations sont justifiées par les champs de contrainte des dislocations. Nous avons ainsi généré des "cristaux numériques" et calculé la distribution d'intensité diffractée pour différentes configurations qui nous ont permis de conclure que la transition s'opère par une mise en ordre de doubles et triples fautes (à l'exclusion de fautes simples) et que ces fautes sont bordées par une zone exempte de défauts d'au moins trois plans.

Un atout indéniable à l'utilisation de "cristaux numériques", assimilés à une séquence de spins, est la possibilité d'approfondir nos résultats par des considérations d'ordre énergétique par une approche ANNNI (Axial next-nearest-neighbour Ising). Les calculs des énergies de fautes nous ont ainsi conduit à des valeurs positives (ou très faiblement négatives) pour les fautes simples. Ceci apporte une explication au fait que lors des simulations Monte-Carlo, les mécanismes comportant des fautes simples n'aient pas permis de décrire les profils expérimentaux. À l'inverse, les fautes doubles et triples contribuent à la stabilisation (énergie relative au 3C négative) des cristaux. En toute rigueur, la méthode ANNNI ne permet pas de différencier les mécanismes impliquant uniquement des fautes triples de celui permettant à la fois la présence de fautes doubles et triples puisque les énergies sont très proches (même si une préférence pour ce dernier est observée). Le rôle des hautes températures nécessaires à la transition n'est sans doute pas étranger à cette situation (rappelons que les calculs ANNNI sont réalisés à 0K).

En résumé, la mise en relation des résultats obtenus par approche analytique et Monte-Carlo ainsi que les observations en MET nous ont permis d'identifier le mécanisme impliqué au cours de la transition 3C-6H. C'est le glissement de dislocations partielles qui intervient et la dissipation des champs de contraintes induits par les boucles de dislocations nécessite une zone sans fautes de trois plans après les doubles fautes. Suite aux fautes triples, la zone sans fautes est nécessairement de trois plans afin d'assurer la transition vers le polytype 6H.

Enfin, plusieurs perspectives peuvent être envisagées à ce travail :

- Des observations en MET haute résolution pourraient être très fructueuses afin de déterminer la nature des cœurs des dislocations (atome Si ou C), ce qui détermine leurs mobilités,*
- la MET haute résolution pourrait également être très utile afin de caractériser l'arrangement des atomes à proximité d'une interface entre une zone 3C et une zone transformée, et permettrait d'affiner les modèles élaborés dans ce travail,*
- une approche plus fine dans la détermination de l'énergie des polytypes pourrait peut-être lever certaines incertitudes qui sont apparues lors de la confrontation des résultats issus de la DRX et ceux issus de l'approche ANNNI,*
- enfin, il serait intéressant de considérer l'effet potentiel des dopants sur la stabilisation des polytypes et sur les transitions polytypiques.*

Références bibliographiques

- [1] N.W. JEPPS et T.F. PAGE : Polytypic transformations in silicon carbide. *Progress In Crystal Growth And Characterization*, 7:259, 1983.
- [2] Technology : Microelectronics. *III-Vs Review*, 14:10, 2001.
- [3] J.B. CASADY, J.D. CRESSLER, W.C. DILLARD, R.W. JOHNSON, A.K. AGARWAL et R.R. SIERGIEJ : Direct current characterization of depletion-mode 6H-SiC MOSFETs from 294 to 723 K. *Solid-State Electronics*, 39:777, 1996.
- [4] J.J. BERZELIUS : Untersuchungen über die flusfspathfäure und deren merkwürdigften verbindungen. *Annalen der physik und Chemie*, 1:169, 1824.
- [5] E. G. ACHESON : Production of artificial crystalline carbonaceous materials. *Patent US492767*, 1892.
- [6] H. MOISSAN : Étude du siliciure de carbone de la météorite de cañon diablo. *Compte-Rendu des Séances de l'Académie des Sciences, Paris*, 140:405, 1905.
- [7] I. LEUNG, W. GUO, I. FRIEDMAN et J. GLEASON : Natural occurrence of silicon carbide in a diamondiferous kimberlite from fuxian. *Nature*, 346:352, 1990.
- [8] S. DI PIERRO, E. GNOS, B. H. GROBETY, T. ARMBRUSTER, S. M. BERNASCONI et P. ULMER : Rock-forming moissanite (natural α -silicon carbide). *American Mineralogist*, 88:1817, 2003.
- [9] R.B. TRUMBULL, J.S. YANG, P.T. ROBINSON, S. DI PIERRO, T. VENNEMANN et M. WIEDENBECK : The carbon isotope composition of natural SiC (moissanite) from the Earth's mantle : New discoveries from ophiolites. *Lithos*, 113:612, 2009.
- [10] A.A. SHIRYAEV, W.L. GRIFFIN et E. STOYANOV : Moissanite (SiC) from kimberlites : Polytypes, trace elements, inclusions and speculations on origin. *Lithos*, 122:152, 2011.
- [11] H. J. ROUND : A note on carborandum. *Electrical World*, 19:309, 1907.
- [12] W. SHOCKLEY : Circuit element utilizing semiconductive material. *Patent number 2569347*, 25 Sept. 1951.

- [13] W. SHOCKLEY, M. SPARKS et G.K. TEAL : p-n junction transistors. *Physical Review*, 83:151, 1951.
- [14] J.R. O'CONNOR et J. SMILTENS : Silicon carbide, a high temperature semiconductor : proceedings. In *Proceedings of the First International Conference on Silicon Carbide*. Symposium Publications Division, Pergamon Press, 1960.
- [15] J. A. LELY : Darstellung von einkristallen von siliciumcarbide und beherrschung von art und menge der eingebauten verunreinigungen. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 32:229, 1955.
- [16] W.E. NELSON, F.A. HALDEN et A. ROSENGREEN : Growth and properties of β -SiC single crystals. *Journal of Applied Physics*, 37:333, 1966.
- [17] Y. M. TAIROV et V. F. TSVETKOV : Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 43:209, 1978.
- [18] S. NISHINO, J. ANTHONY POWELL et H. A. WILL : Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices. *Applied Physics Letters*, 42:460, 1982.
- [19] K. SHIBAHARA, S. NISHINO et H. MATSUNAMI : Antiphase-domain-free growth of cubic SiC on Si(100). *Applied Physics Letters*, 50:1888, 1987.
- [20] W.S. YOO, S. NISHINO et H. MATSUNAMI : Single crystal growth of hexagonal SiC on cubic SiC by intentional polytype control. *Journal of Crystal Growth*, 99:278, 1990.
- [21] W.S. YOO et H. MATSUNAMI : Polytype-controlled single-crystal growth of silicon carbide using 3C \rightarrow 6H solid-state phase transformation. *Journal of Applied Physics*, 70:7124, 1991.
- [22] Y. M. TAIROV : Growth of bulk SiC. *Materials Science and Engineering B*, 29:83, 1995.
- [23] S.N. GORIN et L.M. IVANOVA : Cubic silicon carbide (3C-SiC) : Structure and properties of single crystals grown by thermal decomposition of methyl trichlorosilane in hydrogen. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 202:221, 1997.
- [24] J. TAKAHASHI et N. OHTANI : Modified-Lely SiC crystals grown in [1-100] and [11-20] directions . *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 202:163, 1997.
- [25] J. TAKAHASHI, N. OHTANI, M. KATSUNO et S. SHINOYAMA : Sublimation growth of 6H- and 4H-SiC single crystals in the [1-100] and [11-20] directions. *Journal of Crystal Growth*, 181:229, 1997.
- [26] Y. GAO, J. H. EDGAR, J. CHAUDHURI, S. N. CHEEMA, M. V. SIDOROV et D. N. BRASKI : Low-temperature chemical-vapor deposition of 3C-SiC films on Si(1 0 0) using SiH₄-C₂H₄-HCl-H₂. *Journal of Crystal Growth*, 191:439, 1998.

- [27] U. KAISER, S. B. NEWCOMB, W. M. STOBBS, M. ADAMIK, A. FISSEL et W. RICHTER : A transmission electron microscopy investigation of SiC films grown on Si(111) substrates by solid-source molecular beam epitaxy. *Journal of Materials Research*, 13:3571, 1998.
- [28] Y. CHEN, K. MATSUMOTO, Y. NISHIO, T. SHIRAFUJI et S. NISHINO : Heteroepitaxial growth of 3C-SiC using HMDS by atmospheric CVD. *Materials Science and Engineering B*, 61:579, 1999.
- [29] R. YAKIMOVA et E. JANZÉN : Current status and advances in the growth of SiC. *Diamond and Related Materials*, 9:432, 2000.
- [30] Z. CHEN, J. MA, G. LU, T. LEI, M. YU, L. HANG et X. FENG : Liquid phase epitaxial growth of 3C-SiC films deposited on Si. *Diamond and Related Materials*, 10:1255, 2001.
- [31] H. NAGASAWA, K. YAGI et T. KAWAHARA : 3C-SiC hetero-epitaxial growth on undulant Si(0 0 1) substrate. *Journal of Crystal Growth*, 237:1244, 2002.
- [32] S. NISHINO, C. JACOB, Y. OKUI, S. OHSHIMA et Y. MASUDA : Lateral over-growth of 3C-SiC on patterned Si(1 1 1) substrates. *Journal of Crystal Growth*, 237:1250, 2002.
- [33] A. TANAKA, N. SHIOZAKI et H. KATSUNO : Synthesis and growth of 3C-SiC crystals from solution at 950°C. *Journal of Crystal Growth*, 237:1202, 2002.
- [34] K. FUJIHIRA, T. KIMOTO et H. MATSUNAMI : Growth and characterization of 4H-SiC in vertical hot-wall chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 255:136, 2003.
- [35] Y. NARITA, T. INUBUSHI, M. HARASHIMA, K. YASUI et T. AKAHANE : Initial stage of 3C-SiC growth on Si(0 0 1)-2 × 1 surface using monomethylsilane. *Applied Surface Science*, 216:575, 2003.
- [36] H. MATSUNAMI : Technological breakthroughs in growth control of silicon carbide for high power electronic devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43:6835, 2004.
- [37] E. K. POLYCHRONIADIS, A. ANDREADOU et A. MANTZARI : Some recent progress in 3C-SiC growth. A TEM characterization. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 6:47, 2004.
- [38] Y. ABE, J. KOMIYAMA, S. SUZUKI et H. NAKANISHI : SiC epitaxial growth on Si(0 0 1) substrates using a BP buffer layer. *Journal of Crystal Growth*, 283:41, 2005.
- [39] A. FREUDENBERG, J. WOLLWEBER, R. NITSCHKE, V. ALEX et J. DOERSCHEL : Sublimation growth of 3C-SiC on 6H-SiC seeds. *Journal of Crystal Growth*, 275:467, 2005.

- [40] P. LU, J.H. EDGAR, O.J. GLEMOCKI, P.B. KLEIN, E.R. GLASER, J. PERRIN et J. CHAUDHURI : High-speed homoepitaxy of SiC from methyltrichlorosilane by chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 285:506, 2005.
- [41] T. UJIHARA, S. MUNETOH, K. KUSUNOKI, K. KAMEI, N. USAMI, K. FUJIWARA, G. SAZAKI et K. NAKAJIMA : Crystal quality of a 6H-SiC layer grown over macrodefects by liquid-phase epitaxy : a Raman spectroscopic study. *Thin Solid Films*, 476:206, 2005.
- [42] C. ZGHEIB, L.E. MCNEIL, P. MASRI, C. FÖRSTER, F.M. MORALES, T. STAUDEN, O. AMBACHER et J. PEZOLDT : Ge-modified Si(100) substrates for the growth of 3C-SiC (100). *Applied Physics Letters*, 88:211909, 2006.
- [43] D. CHAUSSENDE, P.J. WELLMANN et M. PONS : Status of SiC bulk growth processes. *Journal of Physics D*, 40:6150, 2007.
- [44] N. BOUTAREK, M. BONDA, D. CHAUSSENDE et R. MADAR : Experimental investigation of different configurations for the seeded growth of SiC crystals via a VLS mechanism. *Crystal Research and Technology*, 43:374, 2008.
- [45] D. CHAUSSENDE, F. MERCIER, A. BOULLE, F. CONCHON, M. SOUEIDAN, G. FERRO, A. MANTZARI, A. ANDREADOU, E.K. POLYCHRONIADIS, C. BALLOUD, S. JUILLAGUET, J. CAMASSEL et M. PONS : Prospects for 3C-SiC bulk crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 310:976, 2008.
- [46] H. NAGASAWA, M. ABE, K. YAGI, T. KAWAHARA et N. HATTA : Fabrication of high performance 3C-SiC vertical MOSFETs by reducing planar defects. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 245:1272, 2008.
- [47] T. UJIHARA, R. MAEKAWA, R. TANAKA, K. SASAKI, K. KURODA et Y. TAKEDA : Solution growth of high-quality 3C-SiC crystals. *Journal of Crystal Growth*, 310:1438, 2008.
- [48] H. ZHENG, J. SU, Z. FU, G. LI et X. LI : Heteroepitaxial growth and characterization of 3C-SiC films on on-axis Si (1 1 0) substrates by LPCVD. *Ceramics International*, 34:657, 2008.
- [49] R. ANZALONE, A. SEVERINO, G. D'ARRIGO, C. BONGIORNO, G. ABBONDANZA, G. FOTI, S. SADDOW et F. La VIA : Heteroepitaxy of 3C-SiC on different on-axis oriented silicon substrates. *Journal of Applied Physics*, 105:084910, 2009.
- [50] K.-S. KIM et G.-S. CHUNG : Growth and characteristics of polycrystalline 3C-SiC films for extreme environment micro/nano-electromechanical systems. *Sensors and Actuators A*, 155:125, 2009.
- [51] A. SEVERINO et F. La VIA : Microtwin reduction in 3C-SiC heteroepitaxy. *Applied Physics Letters*, 97:181916, 2010.
- [52] T. UJIHARA, K. SEKI, R. TANAKA, S. KOZAWA, ALEXANDER, K. MORIMOTO, K. SASAKI et Y. TAKEDA : High-quality and large-area 3C-SiC growth on 6H-

- SiC(0 0 0 1) seed crystal with top-seeded solution method. *Journal of Crystal Growth*, 318:389, 2011.
- [53] R. VASILIAUSKAS, M. MARINOVA, M. SYVÄJÄRVI, R. LILJEDAHL, G. ZOULIS, J. LORENZZI, G. FERRO, S. JUILLAGUET, J. CAMASSEL, E. K. POLYCHRONIADIS et R. YAKIMOVA : Effect of initial substrate conditions on growth of cubic silicon carbide. *Journal of Crystal Growth*, 324:7, 2011.
- [54] K. JÄRRENDAHL et R. F. DAVIS : Materials Properties and Characterization of SiC. *Semiconductors and Semimetals*, 52:1, 1998.
- [55] P. PIROUZ et J. W. YANG : Polytypic transformations in SiC : The role of TEM. *Ultramicroscopy*, 51:189, 1993.
- [56] D. J. SMITH, N. W. JEPPE et T. F. PAGE : Observations of silicon carbide by high resolution transmission electron microscopy. *Journal of Microscopy*, 114:1, 1978.
- [57] L. S. RAMSDELL : Studies on silicon carbide. *American Mineralogist*, 32:64, 1947.
- [58] G. HÄAG : Some notes on MX_2 layer lattices with close-packed X atoms. *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, 16B:1, 1943.
- [59] G. S. ZHDANOV et Z. V. MINERVINA : On the cristalline structure of SiC VI and on the geometrical theory of silicon carbide structures. *Journal of Physics-USSR*, 10:422, 1946.
- [60] G. S. ZHDANOV et Z. V. MINERVINA : Analysis of the crystal structure of SiC V (51-layered packing). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l' URSS*, 48:182, 1945.
- [61] G. S. ZHDANOV : The numerical symbol of close-packing of spheres and its application in the theory of close-packings. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l' URSS*, 48:39, 1945.
- [62] L. PAULING : *Nature of the Chemical Bond*. Cornell University, 1945.
- [63] R.W.G. WYCKOFF : *Crystal structures*. Crystal Structures. Interscience Publishers, 1948.
- [64] H. JAGODZINSKI : Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten. *Acta Crystallographica*, 2:201, 1949.
- [65] H. JAGODZINSKI : Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. II. Berechnung der fehlgeordneten dichtesten Kugelpackungen mit Wechselwirkungen der Reichweite 3. *Acta Crystallographica*, 2:208, 1949.
- [66] H. JAGODZINSKI : Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. III. Vergleich der Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen. *Acta Crystallographica*, 2:298, 1949.

- [67] C. RAFFY, J. FURTHMÜLLER et F. BECHSTEDT : Properties of hexagonal polytypes of group-IV elements from first-principles calculations. *Physical Review B*, 66:752011, 2002.
- [68] H. BAUMHAUER : Über die kristalle des carborundums. *Zeitschrift für Kristallographie*, 50:33, 1912.
- [69] H. BAUMHAUER : Über die verschiedenen modifikationen des carborundums und die erscheinung der polytypie. *Zeitschrift für Kristallographie*, 55:249, 1915.
- [70] F.C. FRANK : The growth of carborundum : Dislocations and polytypism. *Philosophical Magazine Series 7*, 42:1014, 1951.
- [71] A. R. VERMA et P. KRISHNA : *Polymorphism and polytypism in crystals*. John Wiley & Sons, Inc., 1966.
- [72] G.C. TRIGUNAYAT : A survey of the phenomenon of polytypism in crystals. *Solid State Ionics*, 48:3, 1991.
- [73] H. JAGODZINSKI : Polytypism in SiC crystals. *Acta Crystallographica*, 7:300, 1954.
- [74] W. WELTNER JR. : On polytypism and internal rotation. *The Journal of Chemical Physics*, 51:2469, 1969.
- [75] R.J. ELLIOTT : Phenomenological discussion of magnetic ordering in the heavy rare-earth metals. *Physical Review*, 124:346, 1961.
- [76] J. SMITH, J. YEOMANS et V. HEINE : New theory of polytypism. *Proceedings of NATO Advanced Studies Institutes on Modulated Structure Materials E*, 83:95, 1984.
- [77] P. KÄCKELL, B. WENZHEN et F. BECHSTEDT : Electronic properties of cubic and hexagonal SiC polytypes from *ab initio* calculations. *Physical Review B*, 50:10761, 1994.
- [78] F. BECHSTEDT, P. KÄCKELL, A. ZYWIETZ, K. KARCH, B. ADOLPH, K. TENELSEN et J. FURTHMÜLLER : Polytypism and properties of silicon carbide. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 202:35, 1997.
- [79] C. CHENG, R. J. NEEDS et V. HEINE : Inter-layer interactions and the origin of SiC polytypes. *Journal of Physics C*, 21:1049, 1988.
- [80] G.D. PRICE et J. YEOMANS : The application of the ANNNI model to polytypic behaviour. *Acta Crystallographica*, B40:448, 1984.
- [81] R. J. ANGEL, G. D. PRICE et J. YEOMANS : The energetics of polytypic structures : further applications of the ANNNI model. *Acta Crystallographica Section B*, 41:310, 1985.
- [82] M. E. FISHER et W. SELKE : Infinitely many commensurate phases in a simple Ising model. *Physical Review Letters*, 44:1502, 1980.
- [83] W. SELKE et M.E. FISHER : Monte Carlo study of the spatially modulated phase in an Ising model. *Physical Review B*, 20:257, 1979.

-
- [84] A. ZYWIEZ, K. KARCH et F. BECHSTEDT : Influence of polytypism on thermal properties of silicon carbide. *Physical Review B*, 54:1791, 1996.
- [85] W. F. KNIPPENBERG : Growth phenomena in silicon carbide. *Philips Research Reports*, 18:161, 1963.
- [86] Y. INOMATA, A. INOUE, M. MITOMO et H. SUZUKI : Relation between growth temperature and the structure of SiC crystals grown by the sublimation method. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 76:313, 1968.
- [87] Y. M. TAIROV et V. F. TSVETKOV : *Growth of polytypic crystals*. Springer-Verlag, Berlin, West Ger, 1984.
- [88] M. ANIKIN et R. MADAR : Temperature gradient controlled SiC crystal growth. *Materials Science and Engineering B*, 46:278, 1997.
- [89] S.K. LILOV : Thermodynamic analysis of phase transformations at the dissociative evaporation of silicon carbide polytypes. *Diamond and Related Materials*, 4:1331, 1995.
- [90] M.A. FANTON, Q. LI, A.Y. POLYAKOV, M. SKOWRONSKI, R. CAVALERO et R. RAY : Effects of hydrogen on the properties of SiC crystals grown by physical vapor transport : Thermodynamic considerations and experimental results. *Journal of Crystal Growth*, 287:339, 2006.
- [91] T. FURUSHO, S.K. LILOV, S. OHSHIMA et S. NISHINO : Crystal growth of silicon carbide in hydrogen atmosphere by sublimation close space technique. *Journal of Crystal Growth*, 237:1235, 2002.
- [92] A. FISSEL : Thermodynamic considerations of the epitaxial growth of SiC polytypes. *Journal of Crystal Growth*, 212:438, 2000.
- [93] N.W. THIBAUT : Morphological and structural crystallography and optical properties of silicon carbide. Part II : Structural crystallography and optical properties. *American Mineralogist*, 29:327, 1944.
- [94] G. S. ZHDANOV et Z. V. MINERVINA : On the superperiodicity in carborundum crystals. *Journal of Physics-USSR*, 9:244, 1945.
- [95] G. S. ZHDANOV et Z. V. MINERVINA : X-ray investigations of carborundum. *Acta physicochimica URSS*, 20:386, 1945.
- [96] D. LUNDQVIST : On the crystal structure of silicon carbide and its content of impurities. *Acta Chemica Scandinavica*, 2:177, 1948.
- [97] A. HAYASHI : The effect of impurity and temperature on the polytypism of silicon carbide. *Journal of the Mineralogical Society of Japan*, 4:363, 1960.
- [98] J.-M. BIND : Phase transformation during hot-pressing of cubic SiC. *Materials Research Bulletin*, 13:91, 1978.
- [99] T.P. CHOW et M. GHEZZO : SiC power devices. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 423:9, 1996.
-

- [100] P.G. NEUDECK : Progress in silicon carbide semiconductor electronics technology. *Journal of Electronic Materials*, 24:283, 1995.
- [101] H. MORKOÇ, S. STRITE, G.B. GAO, M.E. LIN, B. SVERDLOV et M. BURNS : Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *Journal of Applied Physics*, 76:1363, 1994.
- [102] M.E. LEVINSHTEĪN et S.L. RUMYANTSEV : *Properties of Advanced Semiconductor Materials : GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Wiley-Interscience, 2001.
- [103] C. BUTTAY, D. PLANSON, B. ALLARD, D. BERGOGNE, P. BEVILACQUA, C. JOUBERT, M. LAZAR, C. MARTIN, H. MOREL, D. TOURNIER et C. RAYNAUD : State of the art of high temperature power electronics. *Materials Science and Engineering : B*, 176:283, 2011.
- [104] J. CAMASSEL, S. CONTRERAS et J-L. ROBERT : SiC materials : a semiconductor family for the next century. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*, 1:5, 2000.
- [105] P.G. NEUDECK, W. HUANG et M. DUDLEY : Breakdown degradation associated with elementary screw dislocations in 4H-SiC p+ n junction rectifiers. *Solid-State Electronics*, 42:2157, 1998.
- [106] P. G. NEUDECK et A. J. POWELL : Performance limiting micropipe defects in silicon carbide wafers. *IEEE Electron Device Letters*, 15:63, 1994.
- [107] M. WILLANDER, M. FRIESEL, Q.-U. WAHAB et B. STRAUMAL : Silicon carbide and diamond for high temperature device applications. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 17:1, 2006.
- [108] M. Y. TAIROV et V. F. TSVETKOV : Handbook on Electro technical Materials. *Eds. YV Koritskii, VV Pasyukov, and BM Tareev*, 3:446.
- [109] Y.M. TAIROV et V.F. TSVETKOV : Progress in controlling the growth of polytypic crystals. *Progress In Crystal Growth And Characterization*, 7:111, 1983.
- [110] N. OHTANI, T. FUJIMOTO, M. KATSUNO, T. AIGO et H. YASHIRO : Growth of large high-quality SiC single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 237:1180, 2002.
- [111] V. HEINE, C. CHENG et R.J. NEEDS : A computational study into the origin of SiC polytypes. *Materials Science and Engineering B*, 11:55, 1992.
- [112] S. LIMPIJUMNONG et W.R.L. LAMBRECHT : Total energy differences between SiC polytypes revisited. *Physical Review B*, 57:12017, 1998.
- [113] W.M. VETTER et M. DUDLEY : Characterization of defects in 3C-silicon carbide crystals. *Journal of Crystal Growth*, 260:201, 2004.
- [114] V.K. KABRA, D. PANDEY et S. LELE : A diffraction approach for the study of the mechanism of 3C to 6H transformation in SiC. *Journal of Materials Science*, 21:1654, 1986.

- [115] D. CHAUSSENDE, M. UCAR, L. AUVRAY, F. BAILLET, M. PONS et R. MADAR : Control of the supersaturation in the CF-PVT process for the growth of silicon carbide crystals : Research and applications. *Crystal Growth and Design*, 5:1539, 2005.
- [116] D. CHAUSSENDE, L. LATU-ROMAIN, L. AUVRAY, M. UCAR, M. PONS et R. MADAR : Large area DPB free (111) β -SiC thick layer grown on (0001) α -SiC nominal surfaces by the CF-PVT method. *Materials Science Forum*, 483:225, 2005.
- [117] L. LATU-ROMAIN, D. CHAUSSENDE, P. CHAUDOUËT, F. ROBAUT, G. BERTHOMÉ, M. PONS et R. MADAR : Study of 3C-SiC nucleation on (0 0 0 1) 6H-SiC nominal surfaces by the CF-PVT method. *Journal of Crystal Growth*, 275:e609, 2005.
- [118] D. CHAUSSENDE, E. BLANQUET, F. BAILLET, M. UCAR et G. CHICHIGNOUD : Thermodynamic aspects of the growth of SiC single crystals using the CF-PVT process. *Chemical Vapor Deposition*, 12:541, 2006.
- [119] P. PIROUZ : Polytypic transformations in SiC. *Diffusion and Defect Data Part B : Solid State Phenomena*, 56:107, 1997.
- [120] W.T. READ : *Dislocations in crystals*. McGraw-Hill, 1953.
- [121] J. WEERTMAN, J.R. WEERTMAN, A. MAITRE et H. THIVENT : *Théorie élémentaire des dislocations*. Masson et Cie, 1970.
- [122] H.S. KONG, J.T. GLASS et R.F. DAVIS : Chemical vapor deposition and characterization of 6H-SiC thin films on off-axis 6H-SiC substrates. *Journal of Applied Physics*, 64:2672, 1988.
- [123] A. BOULLE, D. CHAUSSENDE, F. CONCHON, G. FERRO et O. MASSON : Characterization of stacking faults in thick 3C-SiC crystals using high-resolution diffuse X-ray scattering. *Journal of Crystal Growth*, 310:982, 2008.
- [124] Y. ISHIDA, T. TAKAHASHI, H. OKUMURA et S. YOSHIDA : Investigation of antiphase domain annihilation mechanism in 3C-SiC on Si substrates. *Journal of Applied Physics*, 94:4676, 2003.
- [125] W. R. L. LAMBRECHT et B. SEGALL : Electronic-structure study of the (110) inversion domain boundary in SiC. *Physical Review B*, 41:2948, 1990.
- [126] D. HULL et D.J. BACON : *Introduction to dislocations*. Butterworth-Heinemann, 2011.
- [127] H. IWATA, U. LINDEFELT, S. ÖBERG et P.R. BRIDDON : Theoretical study of planar defects in silicon carbide. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14:12733, 2002.
- [128] P. KACKELL, J. FURTHMÜLLER et F. BECHSTEDT : Stacking faults in group-IV crystals : An ab initio study. *Physical Review B*, 58:1326, 1998.
- [129] D. MÉNDEZ, A. AOUNI, F.M. MORALES, F.J. PACHECO, D. ARAÚJO, E. BUSTARRET, G. FERRO et Y. MONTEIL : Defect morphology and strain of CVD grown 3C-SiC layers : Effect of the carbonization process. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 202:561, 2005.

- [130] U. KAISER, I.I. KHODOS, M.N. KOVALCHUK et W. RICHTER : Partial dislocations and stacking faults in cubic SiC. *Crystallography Reports*, 46:1005, 2001.
- [131] H. IWATA, U. LINDEFEIT, S. ÖBERG et P.R. BRIDDON : Theoretical calculation of stacking fault energies in silicon carbide. *Materials Science Forum*, 389:439, 2002.
- [132] A. R. KIEFFER, P. ETTMAYER, E. GUGEL et A. SCHMIDT : Phase stability of silicon carbide in the ternary system Si-CN. *Materials Research Bulletin*, 4:153, 1969.
- [133] N.W. JEPPS et T.F. PAGE : The 6H-3C "reverse" transformation in silicon carbide compacts. *Journal of the American Ceramic Society*, 64:177, 1981.
- [134] S. MARTIN : *Aspects of the hot-pressing of silicon carbide*. Thèse de doctorat, University of Cambridge, 1981.
- [135] K. A. SCHWETZ et A. LIPP : The effect of boron and aluminium sintering additives on the properties of dense sintered alpha silicon carbide. In *Proceeding 10th International Conference 'Science of Ceramics' held at Berchtesgaden, W. Germany, Sept. 1-4, 1979. Edited by H. Hausner. Bad Honnef, Deutsche Keramische Gesellschaft, 1980.*, 1979.
- [136] N. W. JEPPS : *Polytypism and polytype transformations in silicon carbide*. Thèse de doctorat, University of Cambridge, 1979.
- [137] N. W. JEPPS et T. F. PAGE : Electron microscopy of interfaces between transforming polytypes in silicon carbide. *Journal of Microscopy*, 116:159, 1979.
- [138] G.A. BOOTSMA, W.F. KNIPPENBERG et G. VERSPUI : Phase transformations, habit changes and crystal growth in SiC. *Journal of Crystal Growth*, 8:341, 1971.
- [139] E.D. WHITNEY : Polymorphism in silicon carbide. *Nature*, 199:278, 1963.
- [140] H.N. BAUMANN JR : The relationship of α and β silicon carbide. *Journal of The Electrochemical Society*, 99:109, 1952.
- [141] P. KRISHNA, R.C. MARSHALL et C.E. RYAN : The discovery of a 2H-3C solid state transformation in silicon carbide single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 8:129, 1971.
- [142] J.A. POWELL et H.A. WILL : Low-temperature solid-state phase transformations in 2H silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 43:1400, 1972.
- [143] P. KRISHNA et R.C. MARSHALL : Direct transformation from the 2H to the 6H structure in single-crystal silicon carbide. *Journal of Crystal Growth*, 11:147, 1971.
- [144] P. KRISHNA et R.C. MARSHALL : The structure, perfection and annealing behaviour of SiC needles grown by a VLS mechanism. *Journal of Crystal Growth*, 9:319, 1971.
- [145] M. HUNDHAUSEN, R. PÜSCHE, J. RÖHRL et L. LEY : Characterization of defects in silicon carbide by Raman spectroscopy. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 245:1356, 2008.

- [146] S. INAMOTO, J. YAMASAKI, H. TAMAKI et N. TANAKA : Atomic arrangement at the 3C-SiC/Si(001) interface revealed utilising aberration-corrected transmission electron microscope. *Philosophical Magazine Letters*, 91:632, 2011.
- [147] D. PANDEY, S. LELE et P. KRISHNA : X-ray diffraction from one-dimensionally disordered 2H crystal undergoing solid state transformation to the 6H structure. I. The layer displacement mechanism. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 369:435, 1980.
- [148] J.P. HIRTH et J. LOTHE : *Theory of dislocations*. McGraw-Hill, 1968.
- [149] L. U. OGBUJI, T. E. MITCHELL et A. H. HEUER : The β - α transformation in polycrystalline SiC : III - The thickening of α plates. *Journal of the American Ceramic Society*, 64:91, 1981.
- [150] J. H. BEAUMONT et M. HART : Multiple Bragg reflection monochromators for synchrotron X radiation. *Journal of Physics E*, 7:823, 1974.
- [151] W.J. BARTELS : Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution X-ray diffractometer. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1:338, 1982.
- [152] J. BALLON, V. COMPARAT et J. POUXE : The blade chamber : a solution for curved gaseous detectors. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research*, 217:213, 1983.
- [153] P. DENIARD, M. EVAÏN, J. M. BARBET et R. BREC : The Inel X-ray position sensitive detector : a study of D-spacing accuracy and exposure time. *Materials Science Forum*, 79:363, 1991.
- [154] M. EVAÏN, P. DENIARD, A. JOUANNEAUX et R. BREC : Potential of the INEL X-ray position-sensitive detector : a general study of the Debye-Scherrer setting. *Journal of Applied Crystallography*, 26:563, 1993.
- [155] A. BOULLE, O. MASSON, R. GUINEBRETIERE, A. LECOMTE et A. DAUGER : A high-resolution X-ray diffractometer for the study of imperfect materials. *Journal of Applied Crystallography*, 35:606, 2002.
- [156] A. BOULLE, O. MASSON, R. GUINEBRETIERE et A. DAUGER : Miscut angles measurement and precise sample positioning with a four circle diffractometer. *Applied Surface Science*, 180:322, 2001.
- [157] A. BOULLE, O. MASSON, R. GUINEBRETIERE et A. DAUGER : X-Ray diffraction from epitaxial oxide layers grown from sol-gel. *Thin Solid Films*, 434:1, 2003.
- [158] O. MASSON, A. BOULLE, R. GUINEBRETIERE, A. LECOMTE et A. DAUGER : On the use of one-dimensional position sensitive detector for X-ray diffraction reciprocal space mapping : Data quality and limitations. *Review of Scientific Instruments*, 76:063912, 2005.
- [159] B. DELAUNAY : Sur la sphère vide. *Bulletin of academy of sciences of the URSS*, 6:793, 1934.

- [160] H. JAGODZINSKI : Transformation from cubic to hexagonal silicon carbide as a solid-state reaction. *Kristallografiya*, 16:1235, 1971.
- [161] B. E. WARREN : *X-ray Diffraction*. New-York : Addison-Wesley, 1969.
- [162] B. I. NIKOLIN et A. Yu. BABKEVICH : The Monte-Carlo simulation of random stacking faults in close-packed structures. *Acta Crystallographica Section A*, 45:797, 1989.
- [163] J.P. EBERHART : *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod, 1997.
- [164] D.B. WILLIAMS et C.B. CARTER : The transmission electron microscope. *Transmission Electron Microscopy*, 2009.
- [165] F. MERCIER : *Cristallogenèse de carbure de silicium cubique en solution à haute température*. Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [166] D. CHAUSSENDE : *Cristallogénèse du carbure de silicium cubique : de nouvelles approches sur d'anciens sujets*. Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université de Grenoble, 2010.
- [167] M.A. GEDAY, W. KAMINSKY, J.G. LEWIS et A.M. GLAZER : Images of absolute retardance $L \Delta n$, using the rotating polariser method. *Journal of Microscopy*, 198:1, 2000.
- [168] H. NAGASAWA, K. YAGI, T. KAWAHARA et N. HATTA : Reducing planar defects in 3C-SiC. *Chemical Vapor Deposition*, 12:502, 2006.
- [169] E. POLYCHRONIADIS, M. SYVÄJÄRVI, R. YAKIMOVA et J. STOEMENOS : Microstructural characterization of very thick freestanding 3C-SiC wafers. *Journal of Crystal Growth*, 263:68, 2004.
- [170] A. BOULLE, D. CHAUSSENDE, L. LATU-ROMAIN, F. CONCHON, O. MASSON et R. GUINEBRETIERE : X-ray diffuse scattering from stacking faults in thick 3C-SiC single crystals. *Applied Physics Letters*, 89:091902, 2006.
- [171] L. LANDAU : The scattering of X-rays by crystals with variable lamellar structure. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 12:579, 1937.
- [172] M. LIFSCHITZ : On the theory of scattering of X-rays by crystals of variable structure. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 12:623, 1937.
- [173] A.J.C. WILSON : Imperfections in the structure of cobalt. II. Mathematical treatment of proposed structure. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 180:277, 1942.
- [174] J.W. CHRISTIAN : A note on deformation stacking faults in hexagonal close-packed lattices. *Acta Crystallographica*, 7:415, 1954.
- [175] R. GEVERS : The diffraction of X-rays by close-packed crystals containing both "growth stacking faults" and "deformation or transformation stacking faults". *Acta Crystallographica*, 7:337, 1954.

-
- [176] S. LELE : X-ray diffraction from hexagonal close-packed crystals with deformation stacking faults. I. Effect of solute segregation at faults in alloys. *Acta Crystallographica*, A 25:351, 1969.
- [177] S. LELE : X-ray diffraction from hexagonal close-packed crystal with deformation stacking faults. II. Effect of change in layer spacing at faults. *Acta Crystallographica*, A 26:344, 1970.
- [178] S. LELE : X-ray diffraction from close-packed structures with stacking Faults. I. hcc crystals. *Acta Crystallographica*, A 30:509, 1974.
- [179] S. LELE : X-ray diffraction from close-packed structures with stacking faults. II. hhc crystals. *Acta Crystallographica*, A30:689, 1974.
- [180] S. LELE : X-ray diffraction from close-packed structures with stacking faults. III. hhcc crystals. *Acta Crystallographica*, A30:693, 1974.
- [181] S. LELE, B. PRASAD et T. R. ANANTHARAMAN : X-ray diffraction from double hexagonal close-packed crystals with deformation stacking faults. *Acta Crystallographica*, A 25:471, 1969.
- [182] S. LELE : X-ray diffraction by stacking faults in H.C.P. or F.C.C. crystals. *Acta Crystallographica*, A 25:551, 1969.
- [183] M.S. PATERSON : X-ray diffraction by face-centered cubic crystals with deformation faults. *Journal of Applied Physics*, 23:805, 1952.
- [184] B.E WARREN et E.P WAREKOIS : Stacking faults in cold worked alpha-brass. *Acta Metallurgica*, 3:473, 1955.
- [185] B.E. WARREN : X-ray studies of deformed metals. *Progress in Metal Physics*, 8:147, 1959.
- [186] C.A. JOHNSON : Diffraction by face-centered cubic crystals containing extrinsic stacking faults. *Acta Crystallographica*, 16:490, 1963.
- [187] B. E. WARREN : Single- and double-deformation faults in face-centered cubic crystals. *Journal of Applied Physics*, 34:1973, 1963.
- [188] SATO : Triple fault in face-centred cubic crystals. *Acta Crystallographica*, 20:150, 1966.
- [189] H. HOLLOWAY : Diffraction by faulted close-packed lattices : An analytic solution for systems without long-range correlation of stacking symbols. *Journal of Applied Physics*, 40:4313, 1969.
- [190] M.T. SEBASTIAN et P. KRISHNA : X-ray diffraction from a SiC crystal undergoing the 3C - 6H solid state transformation by non-random microtwinning. *Physica Status Solidi (a)*, 84:401, 1984.
- [191] S. LELE : X-ray diffraction from faulted close-packed structures. Analytic solution for integrated intensities. *Acta Crystallographica*, A36:584, 1980.
-

- [192] A. BOULLE, D. DOMPOINT, I. GALBEN-SANDULACHE et D. CHAUSSENDE : Quantitative analysis of diffuse X-ray scattering in partially transformed 3C-SiC single crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 43:867, 2010.
- [193] R. PÜSCHE, M. HUNDHAUSEN, L. LEY, K. SEMMELROTH, F. SCHMID, G. PENSL et H. NAGASAWA : Temperature induced polytype conversion in cubic silicon carbide studied by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 96:5569, 2004.
- [194] D. CHAUSSENDE, F. MERCIER, R. MADAR et M. PONS : Comparative study of differently grown 3C-SiC single crystals with birefringence microscopy. *Materials Science Forum*, 600:71, 2009.
- [195] A. BOULLE, F. CONCHON et R. GUINEBRETIERE : Reciprocal-space mapping of epitaxial thin films with crystallite size and shape polydispersity. *Acta Crystallographica A*, 62:11, 2006.
- [196] D. WAASMAIER et A. KIRFEL : New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. *Acta Crystallographica A*, 51:416, 1995.
- [197] A.V. SAMANT, M.H. HONG et P. PIROUZ : The relationship between activation parameters and dislocation glide in 4H-SiC single crystals. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 222:75, 2000.
- [198] H. IDRISSE, B. PICHAUD, G. REGULA et M. LANCIN : 30° Si (g) partial dislocation mobility in nitrogen-doped 4H-SiC. *Journal of Applied Physics*, 101:113533, 2007.
- [199] P.K. SITCH, R. JONES, S. BERG et M.I. HEGGIE : Ab initio investigation of the dislocation structure and activation energy for dislocation motion in silicon carbide. *Physical Review B*, 52:4951, 1995.
- [200] A.T. BLUMENAU, C.J. FALL, R. JONES, S. ÖBERG, T. FRAUENHEIM et P.R. BRIDDON : Structure and motion of basal dislocations in silicon carbide. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 68:174108, 2003.
- [201] G. THOMAS et M.J. GORINGE : *Transmission electron microscopy of materials*. Wiley-Interscience, 1979.
- [202] C.B. CARTER et M.G. NORTON : *Ceramic materials*. Springer, 2007.
- [203] B. FULTZ et J.M. HOWE : *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Verlag, 2002.
- [204] L. REIMER et H. KOHL : *Transmission electron microscopy : physics of image formation*. Springer Verlag, 2008.
- [205] P. PIROUZ, J.W. YANG, J.A. POWELL et F. ERNST : The role of dislocations in the 3C - 6H SiC polytypic transformation. Numéro 117, page 149, 1991.
- [206] P. KÄCKELL, J. FURTHMÜLLER et F. BECHSTEDT : Polytypic transformations in SiC : An ab initio study. *Physical Review B*, 60:13261, 1999.
- [207] H.P. IWATA, U. LINDEFELT, S. ÖBERG et P.R. BRIDDON : Energies and electronic properties of isolated and interacting twin boundaries in 3C-SiC, Si, and diamond. *Physical Review B*, 68:113202, 2003.

- [208] U. LINDEFELT, H. IWATA, S. ÖBERG et P.R. BRIDDON : Stacking faults in 3C-, 4H-, and 6H-SiC polytypes investigated by an ab initio supercell method. *Physical Review B*, 67:155204, 2003.
- [209] G. SAVINI, M.I. HEGGIE et S. ÖBERG : Core structures and kink migrations of partial dislocations in 4H-SiC. *Faraday Discussions*, 134:353, 2007.
- [210] D. DOMPOINT, A. BOULLE, I. GALBEN-SANDULACHE, D. CHAUSSENDE, L.T.M. HOA, T. OUISSE, D. EYIDI, J.L. DEMENET, M.F. BEAUFORT et J. RABIER : Kinetics of the 3C-6H polytypic transition in 3C-SiC single crystals : A diffuse X-ray scattering study. *Journal of Applied Physics*, 110:053508, 2011.
- [211] R. BERLINER et S. A. WERNER : Effect of stacking faults on diffraction : The structure of lithium metal. *Physical Review B*, 34:3586, 1986.
- [212] R. BERLINER, O. FAJEN, H. G. SMITH et R. L. HITTERMAN : Neutron powder-diffraction studies of lithium, sodium, and potassium metal. *Physical Review B*, 40:12086, 1989.
- [213] R. BERLINER et R. J. GOODING : The diffraction patterns of crystals with layer defects. *Acta Crystallographica A*, 50:98, 1994.
- [214] A. Yu. BABKEVICH et B. I. NIKOLIN : Application of the Monte-Carlo technique to the investigation of one-dimensionally disordered structures. *Computer Physics Communications*, 73:139, 1992.
- [215] A. Yu. BABKEVICH, F. FREY, V. GRAMLICH et W. STEURER : X-Ray Investigation of a Co-0.25 wt % C Alloy : Stacking Disorder in the Martensite Phase and Reverse H.C.P. to F.C.C. Martensitic Transformation. *Physica Status Solidi (a)*, 154:517, 1996.
- [216] S. P. SHRESTHA, V. TRIPATHI, V. K. KABRA et Dhananjai PANDEY : Monte-Carlo study of the evolution of diffuse scattering and coherent modulation during h.c.p. to f.c.c. martensitic transition-I. Infinitely strong repulsive interaction model. *Acta Materialia*, 44:4937, 1996.
- [217] S. P. SHRESTHA et Dhananjai PANDEY : Monte-Carlo study of the evolution of diffuse scattering and coherent modulation during h.c.p. to f.c.c. martensitic transition-II. Domain growth kinetics by spinodal process. *Acta Materialia*, 44:4949, 1996.
- [218] J.B. GOSK : Investigation of One-Dimensionally Disordered Structures of $A^{ii}B^{vi}$ Crystals by Monte-Carlo Technique. I. The 3C Disordered Structure and the 3C Structure with Different Kinds of Stacking Faults. *Crystal Research and Technology*, 35:101, 2000.
- [219] J.B. GOSK : Investigation of One-Dimensionally Disordered Structures of $A^{ii}B^{vi}$ Crystals by Monte-Carlo Technique. II. 2H Structure with Different Kinds of Stacking Faults. *Crystal Research and Technology*, 36:197, 2001.

- [220] J. B. GOSK : Investigation of one-dimensionally disordered structures of $A^{ii}B^{vi}$ crystals by Monte-Carlo technique III. 4H structure with different kinds of stacking faults. *Crystal Research and Technology*, 38:160, 2003.
- [221] J. B. GOSK : Modelling diffraction patterns from one-dimensionally disordered structures of $A^{ii}B^{vi}$ crystals by Monte-Carlo Technique IV. The 6H structure with different kinds of stacking faults. *Crystal Research and Technology*, 45:465, 2010.
- [222] N. BERNSTEIN, H.J. GOTSIS, D.A. PAPACONSTANTOPOULOS et M.J. MEHL : Tight-binding calculations of the band structure and total energies of the various polytypes of silicon carbide. *Physical Review B*, 71:075203, 2005.
- [223] M. METHFESSEL : Elastic constants and phonon frequencies of Si calculated by a fast full-potential linear-muffin-tin-orbital method. *Physical Review B*, 38:1537, 1988.
- [224] M.J. RUTTER et V. HEINE : Energetics of stacking boundaries on the {0001} surfaces of silicon carbide. *Journal of Physics Condensed Matter*, 9:8213, 1997.
- [225] C. CHENG, V. HEINE et R. J. NEEDS : Atomic relaxation in silicon carbide polytypes. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2:5115, 1990.
- [226] P. KACKELL, B. WENZIEN et F. BECHSTEDT : Influence of atomic relaxations on the structural properties of SiC polytypes from ab initio calculations. *Physical Review B*, 50:17037, 1994.
- [227] K. KARCH, G. WELLENHOFER, P. PAVONE, U. RÖSSLER et D. STRAUCH : Structural and electronic properties of SiC polytypes. *Proceedings of the 22nd International Conference on the Physics of Semiconductors. Singapore : World Scientific*, 1:401, 1994.
- [228] C. H. PARK, B.-H. CHEONG, K.-H. LEE et K.J. CHANG : Structural and electronic properties of cubic, 2H, 4H, and 6H SiC. *Physical Review B*, 49:4485, 1994.

Étude de la transition 3C-6H au sein de monocristaux de 3C-SiC : approche par diffusion diffuse des rayons X

Résumé : Ce travail concerne l'étude de la transition polytypique 3C-6H au sein de monocristaux de 3C-SiC. Dans cet objectif, la diffraction des rayons X haute résolution et plus précisément la cartographie de l'espace réciproque a été mise en œuvre. L'analyse de la distribution d'intensité le long de directions particulières, pour des monocristaux recuits dans différentes conditions, donne accès à des informations qualitatives et quantitatives sur la transition.

Dans un premier temps, nous avons fait appel à une approche analytique de la transition. La simulation des profils de diffraction à l'aide de deux modèles permet de déterminer le mécanisme de transition qui a été de plus confirmé par des observations complémentaires en MET (Microscopie électronique en transmission). Les cinétiques obtenues permettent de préciser que la transition s'effectue en deux étapes.

Dans un second temps, une approche Monte-Carlo a été développée afin de s'affranchir des limitations de l'approche analytique. Les simulations des profils de diffraction expérimentaux pour différentes configurations nous permettent de valider que la transition s'opère par mise en ordre de doubles et de triples fautes. Ce résultat a de plus été rationalisé à l'aide de calculs d'énergie des polytypes en cours de transition par une approche de type ANNNI (Axial next-nearest-neighbour Ising).

Mots clés : SiC, transition 3C-6H, diffraction des rayons X, diffusion diffuse, défauts, dislocations, MET, Monte-Carlo, ANNNI.

Study of the 3C-6H transition in 3C-SiC single crystals : approach using diffuse X-ray scattering

Abstract : This work deals with the study of the 3C-6H polytypic transition in 3C-SiC single crystals. We used high-resolution X-ray diffraction and reciprocal space mapping. The analysis of the diffuse scattering intensity distribution along selected directions, for single crystals annealed in various conditions, allows to obtain qualitative and quantitative informations regarding the transition.

Firstly, we used an analytical approach to study the transition. The simulation of the diffuse scattering with two analytical models allow to determine the transformation mechanism which has been further confirmed by complementary TEM (Transmission electron microscopy) observations. The transition kinetics obtained allow to conclude that the transition involves two different mechanisms.

Secondly, a Monte-Carlo approach has been used so as to overcome the limitations of the analytical study. The simulation of the experimental diffraction profiles for different configurations allow us to conclude that the transition involves the ordering of double and triple stacking faults. Finally, the stacking faults organization has been rationalized by energy calculations of crystals within an ANNNI interaction scheme.

Keywords : SiC, 3C-6H transition, X-ray diffraction, diffuse scattering, defects, dislocations, TEM, Monte-Carlo, ANNNI.

SPCTS - UMR CNRS n°7315
Centre Européen de la Céramique
12, rue Atlantis - 87060 LIMOGES