



HAL
open science

Dépôt chimique en phase vapeur de BxC sur 4H-SiC : de l'étude thermodynamique à l'hétéroépitaxie

Yamina Benamra

► To cite this version:

Yamina Benamra. Dépôt chimique en phase vapeur de BxC sur 4H-SiC : de l'étude thermodynamique à l'hétéroépitaxie. Matériaux. Université Claude Bernard Lyon 1, 2023. Français. NNT : 2023LYO10241 . tel-04570901

HAL Id: tel-04570901

<https://hal.science/tel-04570901>

Submitted on 7 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE de DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1**

**Ecole Doctorale N° 34
Matériaux**

Discipline : Sciences des matériaux

Soutenue publiquement le 27/11/2023, par :
Yamina Benamra

**Dépôt chimique en phase vapeur
de B_xC sur 4H-SiC : de l'étude
thermodynamique à l'hétéroépitaxie**

Devant le jury composé de :

PINAULT-THAURY Marie-Amandine	CR, CNRS	Rapporteur
LE PETITCORPS Yann	PR, Université de Bordeaux	Rapporteur
EPIFANO Enrica	CR, CNRS	Examinatrice
GOUTAUDIER Christelle	PR, Université Lyon 1	Examinatrice
CHAUSSENDE Didier	DR, CNRS	Examineur
FERRO Gabriel	DR, CNRS	Directeur de thèse
AUVRAY Laurent	MCF, Université Lyon 1	Co-directeur de thèse
ANDRIEUX Jérôme	MCF, Université Lyon 1	Co-directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. Christophe VITON
Vice-président de la Commission Recherche	M. Philippe CASSAGNAU
Direction Générale des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. G. RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : M. P. PAPAREL
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. J-C. MAURIN
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. C. DUSSART
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. J. LUAUTE
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

UFR Biosciences	Directrice : Mme K. GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. G. BODET
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. B. ANDRIOLETTI
Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme R.FERRIGNO
Département Informatique	Directrice : Mme S. BOUAKAZ BRONDEL
Département Mécanique	Directeur : M. M. BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. N. LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Directeur : M. P. CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. M. MASSENZIO
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytechnique Lyon	Directeur : M. E. PERRIN

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chacun des membres du jury : **Marie-Amandine Pinault-Thaury** et **Yann Le Petitcorps** pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de recherche, ainsi que les examinateurs de cette thèse: **Enrica Epifano**, **Christelle Goutaudier** et **Didier Chaussende**.

Je remercie **Arnaud Brioude**, directeur de l'Unité pour m'avoir accueilli au laboratoire ainsi que **Patricia Combier** et le secrétariat pour le soutien administratif.

Je remercie mon encadrement de thèse : **Gabriel Ferro**, **Laurent Auvray** et **Jérôme Andrieux** pour leur temps, leur expertise qui a permis à cette thèse d'aboutir. Merci de m'avoir fait confiance pour ce projet.

De nombreuses collaborations ont permis d'aboutir à ce travail : je remercie **Sandrine Juillaguet** pour les tests de pointe chaude et les essais de photoluminescence, **Sandrine Cottrino** pour les essais sur la presse à chaud, **Bruno Canut** pour la caractérisation RBS, **Maria-Paz Alegre**, **Fernando Lloret**, **Daniel Araújo** et **Marina Gutiérrez** pour les analyses TEM et EELS, **Romain Bachelet** pour les analyses RX, **Marie-Amandine Pinault-Thaury** pour l'analyse SIMS, **Bruno Masenelli** pour les essais de Cathodoluminescence, et **Fabrizio Rocafort** pour les couches épitaxiales 4H-SiC fournies.

Un grand merci à **François Cauwet** pour sa contribution sur les manip de croissance CVD et également pour la maintenance réalisée sur le bâti et le générateur. Je remercie **Yann Jousseau** pour les épi step-bunchées, **Bruno Gardiola** pour l'aide sur la préparation d'échantillons et **Olivier Dezellus** pour m'avoir partagé son expertise et m'avoir guidé pour les calculs thermodynamiques.

Merci à **Myriam Perronnet** et **Thierry Caillot** et tous les enseignants qui m'ont fait confiance pour l'expérience merveilleuse d'enseignement.

Je remercie tous les membres du LMI pour leur accueil chaleureux et en particulier l'ensemble des non-permanents doctorants et stagiaires. Je remercie **Catherine M.**, **Salomé** et **Davy** pour les échanges toujours aussi agréables, **Catherine J.** pour sa bonne humeur.

Un merci tout particulier au bureau des étudiants de l'équipe COM : **Izabel**, Obrigado pelo seu apoio, pelo seu incentivo, por ter me ajudado por 3 anos (!!) e pelas aulas de português. Ter saudades tuas. **Ali**, পরবর্তী মাসগুলির জন্য শুভকামনা, তবে....আমি আপনার আগে আমার খিসিস শেষ করেছি।, **Neil**, बोरोन कार्बाइड का ध्यान रखें, et **Jade** pour ta bonne humeur constante.

Enfin, je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à ce travail, ils se reconnaîtront. Chacune de vos contributions a compté et a été grandement appréciée.

Résumé

Le carbure de bore (B_xC), est une céramique semiconductrice aux propriétés électroniques (gap, mobilités des porteurs...) encore mal connues en raison des difficultés pour l'élaborer sous forme monocristalline (massive ou en couches minces). Pour investiguer sa croissance hétéroépitaxiale, prérequis à la caractérisation de ses propriétés électroniques fondamentales, nous avons sélectionné le 4H-SiC (0001) 4° off comme substrat pour sa compatibilité chimique et cristallographique avec B_xC . La croissance des couches de B_xC a été réalisée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en utilisant le système chimique $BCl_3 + C_3H_8 + H_2$.

La croissance CVD directe de B_xC sur 4H-SiC a systématiquement conduit à l'obtention de dépôts polycristallins, quelle que soit la température. Le développement d'une procédure de croissance en deux étapes, consistant en une boruration de la surface de SiC à $1200^\circ C$ suivie d'une CVD à $1600^\circ C$, a permis pour la première fois l'obtention de couches hétéroépitaxiales de B_xC sur substrat 4H-SiC de polarité Si. Les relations d'épitaxie $B_xC(0001)//4H-SiC(0001)$ et $B_xC[10\bar{1}0]//4H-SiC[10\bar{1}0]$ ont ainsi été déterminées. L'étude fine des premiers instants de la croissance a mis en lumière l'apparition de phases transitoires (Si et siliciure de bore), en lien avec la réactivité du substrat et la diffusion d'espèces en phases solides, pendant la boruration et la montée en température jusqu'à $1600^\circ C$. Ces phases n'impactent pas la reprise de croissance ultérieure. Le mécanisme global identifié, bien que non conventionnel, s'est révélé très robuste et reproductible.

Cette étude expérimentale a été complétée par une approche thermodynamique dans le système ternaire B-Si-C. La base de données thermodynamiques de ce système, issue de données de la littérature, a été évaluée par des résultats expérimentaux obtenus à partir d'un couple de diffusion B-SiC traité à $1700^\circ C$ pendant 8 heures. La séquence réactionnelle identifiée avec ce couple est $SiC / B_xC / SiB_6 / SiB_n \dot{=} B_{ss}$, avec une solubilité de Si dans B_xC mesurée à 1,78-2,18 % at. de Si. La base de données thermodynamique, étendue à la phase gaz (système quinaire B-C-H-Cl-Ar), a permis la détermination de diagrammes de dépôt lesquels ont été comparés aux résultats expérimentaux issus de la CVD.

Mots-clés : Carbure de bore – 4H-SiC – Hétéroépitaxie – CVD – Système B-C-Si – Diagramme de dépôt – Couple de diffusion.

Abstract

« Chemical vapor deposition of B_xC on 4H-SiC: from thermodynamics to heteroepitaxy »

Boron carbide (B_xC), a semiconducting ceramic material, possesses electronic properties (gap, carrier mobility, etc.) that remain poorly understood due to the challenges associated with producing it in a single-crystal form (solid or thin-film). To investigate its heteroepitaxial growth, a prerequisite for characterizing its fundamental electronic properties, we selected a 4H-SiC substrate (0001). The primary criteria for this selection were the chemical and crystallographic compatibility between the two materials. The growth of B_xC layers was explored by CVD with the chemical system BCl₃+C₃H₈+H₂.

Direct CVD growth of B_xC on 4H-SiC has consistently led to polycrystalline deposits at all temperatures. The development of a two-stage growth procedure, consisting of boriding the SiC surface at 1200 °C followed by CVD at 1600 °C, has enabled us for the first time to obtain heteroepitaxial layers of B_xC on Si-polarized 4H-SiC substrates. The epitaxial relationships : B_xC(0001)//4H-SiC(0001) et B_xC[10 $\bar{1}$ 0]//4H-SiC[10 $\bar{1}$ 0] were thus determined. A detailed study of the early stages of growth revealed the appearance of transient phases (Si and silicon borides), linked to substrate reactivity and the diffusion of solid-phase species, during boridation and the temperature rise to 1600 °C. These phases have no impact on the subsequent growth. The overall mechanism identified, although unconventional, demonstrated highly robustness and reproducibility.

This experimental study was complemented by a thermodynamic approach in the ternary system B-Si-C. The thermodynamic database for this system, derived from literature data, was evaluated by experimental results obtained from a B-SiC diffusion couple treated at 1700 °C for 8 hours. The reaction sequence identified with this couple is SiC / B_xC / SiB₆ / SiB_n / B_{ss}, with Si solubility in B_xC measured at 1.78-2.18 % at. Si. The thermodynamic database, extended to the gas phase (quinary system B-C-H-Cl-Ar), enabled the determination of deposition diagrams which were compared with experimental results from CVD.

Keywords : Boron carbide – 4H-SiC – Heteroepitaxy – CVD – B-C-Si system – Deposition diagram – Diffusion couple.

Table des matières

Remerciements	v
Résumé	vi
Abstract	vii
Table des matières	viii
Introduction générale	1
Chapitre 1. Etat de l'art	3
1.1 Le carbure de bore : état de l'art	4
1.1.1 La découverte du carbure de bore.....	4
1.1.2 Principales applications	4
1.1.3 Revue du système binaire B-C	5
1.1.4 Le carbure de bore : structures et compositions	9
1.1.5 Propriétés de B_xC	14
1.1.6 Le carbure de bore pour la capture et la détection de neutrons	19
1.2 Cristallogenèse du carbure de bore	20
1.2.1 Synthèse du matériau massif.....	20
1.2.2 Croissance de films de carbure de bore.....	22
1.3 Caractérisation du carbure de bore	30
1.3.1 Diffraction des rayons X.....	30
1.3.2 Spectroscopie Raman	33
1.4 Vers une hétéroépitaxie $B_xC/4H-SiC$	35
1.4.1 Choix du substrat pour l'hétéroépitaxie de B_xC	35
1.4.2 Structure, polytypes et propriétés du carbure de silicium SiC	37
1.4.3 Revue des hétéroépitaxies et hétérostructures à base de $4H-SiC$	40
1.5 Le système thermodynamique B-C-Si	42
1.5.1 Diagrammes binaires du système ternaire B-C-Si.....	42
1.5.2 Description thermodynamique du ternaire B-C-Si.....	44
1.5.3 Propositions de modélisation du système	45
1.5.4 Objectifs généraux	48
1.5.5 Stratégie de croissance.....	49
1.6 Conclusion	50

Chapitre 2. Méthodes expérimentales	51
2.1 Bâti d'épithaxie de B_xC	52
2.1.1 Réacteur CVD.....	52
2.1.2 Mise en service du bâti CVD : procédure test.....	56
2.2 Techniques de caractérisation de routine des dépôts	58
2.2.1 Analyse morphologique et topographique : outils microscopiques.....	58
2.2.2 Analyse structurale par Diffraction des Rayons X (DRX).....	59
2.2.3 Analyse chimique par spectroscopie Raman.....	60
2.3 Caractérisations spécifiques	60
2.3.1 Attaque chimique ex-situ.....	60
2.3.2 Mesure des épaisseurs de dépôt.....	61
2.3.3 Microscopie Electronique en Transmission (TEM).....	61
2.3.4 Caractérisations DRX avancées.....	61
2.3.5 Analyses élémentaires.....	63
2.4 Préparation et caractérisation d'échantillons spéciaux	64
2.4.1 Préparation des couples de diffusion B/SiC.....	64
2.4.2 Caractérisation des couples de diffusion.....	67
Chapitre 3. Modélisation thermodynamique du dépôt chimique en phase vapeur du carbure de bore	68
3.1 Objectifs et outils pour la modélisation	69
3.1.1 Objectifs des calculs thermodynamiques appliqués à la CVD.....	69
3.1.2 Outils et démarche.....	69
3.2 Diagramme de phase B-C-Si	77
3.2.1 Sections isothermes.....	77
3.2.2 Etendue de la phase B _x C dans le ternaire.....	78
3.3 Evaluation de la base de données : étude du couple de diffusion B-SiC	79
3.3.1 Concept du couple de diffusion.....	80
3.3.2 Caractérisation du couple de diffusion obtenu à 1700 °C.....	81
3.3.3 Caractérisation d'un couple de diffusion obtenu à 1000 °C.....	88
3.3.4 Etude du chemin de diffusion.....	89
3.3.5 Bilan : utilisation de la base de données pour les calculs CVD.....	91
3.3.6 Application de la base de données au calcul de la 1 ^{ère} phase formée.....	91
3.4 Modélisation thermodynamique du dépôt CVD	92
3.4.1 Méthodologie.....	92
3.4.2 Diagramme de dépôts.....	93
3.4.3 Prédiction de la composition de la phase déposée.....	96
3.4.4 Evolution des espèces en équilibre dans la phase gaz.....	97
3.5 Bilan et conclusion du chapitre	100

Chapitre 4. Etude expérimentale du dépôt par CVD de carbure de bore polycristallin	101
4.1 Introduction et objectifs	102
4.2 Influence de la température de dépôt	102
4.2.1 Procédure de croissance.....	102
4.2.2 Influence de la température de croissance sur la morphologie.....	103
4.2.3 Caractérisations en spectroscopie Raman et DRX.....	104
4.2.4 Cinétique de croissance : diagramme d'Arrhenius.....	106
4.3 Influence du rapport C/B dans la phase gaz	108
4.3.1 Morphologie des dépôts.....	108
4.3.2 Caractérisations Raman.....	110
4.3.3 Caractérisations DRX.....	112
4.3.4 Comparaison aux prévisions thermodynamiques.....	114
4.4 Influence de la dilution des précurseurs	117
4.5 Conclusion du chapitre	118
Chapitre 5. Croissance hétéroépitaxiale et optimisation du procédé	120
5.1 Démonstration de l'hétéroépitaxie	121
5.1.1 Procédure de croissance en deux étapes.....	121
5.1.2 Caractérisation du B _x C obtenu.....	123
5.1.3 Analyse phénoménologique de la croissance hétéroépitaxiale.....	133
5.2 Fenêtres expérimentales et optimisation du procédé	154
5.2.1 Les conditions de boruration.....	155
5.2.2 Les conditions de transition.....	161
5.2.3 Optimisation des paramètres de croissance CVD.....	165
5.3 Croissance sur substrat 4H-SiC non standard	173
5.3.1 Substrat step-bunché.....	173
5.3.2 Substrat d'orientation non standard.....	175
5.4 Synthèse des résultats et mécanismes réactionnels	180
5.5 Conclusion du chapitre	186
Conclusion générale et perspectives	188
Bibliographie	x
Valorisation des travaux de recherche	xxx
Annexes	xxxi

Introduction générale

Le carbure de bore (B_xC) est une céramique technique et un semiconducteur, dont les propriétés électroniques (notamment l'énergie de bande interdite qui devrait se situer dans la gamme 1,6-2,2 eV) demeurent largement méconnues, et n'ont jamais fait l'objet de démonstrations expérimentales probantes. Cette lacune est vraisemblablement due aux difficultés rencontrées pour la croissance de monocristaux de B_xC , que ce soit sous forme massive ou de couches minces. Sa croissance cristalline, par exemple par hétéroépitaxie, est donc cruciale pour une détermination expérimentale de ses propriétés électroniques de base, comme l'énergie de bande interdite ou la mobilité des porteurs.

Pour aborder l'hétéroépitaxie de B_xC nous envisageons l'utilisation d'un substrat 4H-SiC, qui est le carbure semiconducteur à grand gap le plus étudié et le plus utilisé, notamment pour la fabrication de composants électroniques de puissance. Ce choix semble judicieux, non seulement en raison de sa compatibilité chimique, thermique et cristallographique avec le B_xC , mais également pour les potentielles applications que des hétérostructures $B_xC/4H-SiC$ pourraient offrir.

Le peu de travaux antérieurs sur le sujet n'ont démontré cette hétéroépitaxie que pour la polarité C du 4H-SiC (orientation $(000\bar{1})$). Or la polarité Si du 4H-SiC (orienté (0001) donc désorienté de 4° vers la direction $[11\bar{2}0]$) étant celle exclusivement utilisée pour la fabrication de composants électroniques, il est essentiel de démontrer l'hétéroépitaxie également sur cette polarité d'importance technologique. Cela constitue l'objectif général de cette thèse. À cette fin, nous avons choisi la technique CVD, maîtrisée au LMI pour l'épitaxie de SiC (de polytype 3C ou 4H) depuis près de 30 ans.

Afin d'atteindre cet objectif, des techniques d'ingénierie d'interface seront nécessaires pour favoriser la nucléation épitaxiale de B_xC sur la face Si du 4H-SiC tout en accommodant le désaccord de maille entre les deux matériaux. La stratégie envisagée implique la création d'une couche tampon (ou buffer) par conversion de la surface du substrat, jouant ainsi le rôle de germe pour la croissance cristalline. La conversion de surface du substrat SiC en B_xC sera réalisée par RCVD (Reactive Chemical Vapor Deposition), impliquant l'exposition à haute température du SiC à un flux de

précurseur du bore (BCl_3). La croissance CVD classique s'effectuera ensuite en utilisant les précurseurs BCl_3 et C_3H_8 .

Ce manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres :

Le **Chapitre 1** constitue une base pour la compréhension du contexte de recherche et des finalités de ce projet de thèse. Il décrit, en particulier, la structure singulière du carbure de bore ainsi que ses propriétés. Un état de l'art de sa croissance, sous diverses formes (amorphe, polycristalline ou monocristalline), est présenté. Enfin, la problématique de l'hétéroépitaxie du carbure de bore est discutée.

Le **Chapitre 2** détaille les outils expérimentaux utilisés pour l'aboutissement de ce travail de recherche. Le lecteur y trouvera une description du bâti expérimental de CVD, des techniques de caractérisation de routine mais aussi une présentation des moyens expérimentaux et de caractérisation plus spécifiques.

Le **Chapitre 3** propose une étude thermodynamique, à l'état solide et gazeux, dans les systèmes B-C-Si et H_2 - C_3H_8 - BCl_3 . Les calculs thermodynamiques, appuyés d'une validation expérimentale de la base de données utilisée, mettront en lumière les équilibres envisageables au sein du système B-C-Si. En outre, ils permettront de cibler les fenêtres expérimentales de dépôt en phase vapeur du B_xC sur 4H-SiC en établissant des diagrammes de dépôt.

Le **Chapitre 4** présente les résultats du dépôt chimique en phase vapeur du carbure de bore (polycristallin) directement sur 4H-SiC (0001) en fonction de la température de dépôt et des flux de précurseurs. Cette étude préliminaire permettra, entre autres, de valider et d'affiner les conclusions du chapitre 3.

Le **Chapitre 5** décrit la croissance hétéroépitaxiale $\text{B}_x\text{C}/4\text{H-SiC}$ en détaillant le procédé de croissance en deux étapes mis en œuvre et les caractérisations structurales et chimiques de l'hétéroépitaxie obtenue. Ce chapitre inclut également une proposition détaillée du mécanisme de croissance du système, qui s'est avéré bien peu conventionnel.

Chapitre 1. Etat de l'art

Ce chapitre constitue une introduction contextuelle au travail de thèse discuté dans ce manuscrit. Il fait l'état de l'art du carbure de bore, matériau au cœur de ce projet, en décrivant sa structure particulière, ses propriétés ainsi que ses voies d'élaboration. Une revue des systèmes hétéroépitaxiaux sur 4H-SiC sera également abordée ainsi qu'une description du système thermodynamique B-C-Si d'après la littérature. Enfin, les objectifs du travail de recherche seront présentés.

1.1 Le carbure de bore : état de l'art

1.1.1 La découverte du carbure de bore

Les premières références à un composé carbure de bore dans la littérature semblent remonter au milieu du XIX^{ème} siècle. En 1858, Deville et Wöhler publient la découverte de ce qu'ils nomment le « bore adamantin »^[1], composé suffisamment dur pour être en mesure de polir du diamant. Un bulletin de la Société chimique de France datant de 1899^[2] rapporte : « *Quel était donc le corps si dur avec lequel on avait réussi à polir le diamant ?* ». Le journal quotidien Stanboul lui réserve même un paragraphe en 1883, titré « Le diamant de bore », et le présente comme un matériau « *qui pourra peut-être être employé pour les machines à perforer la roche [...] à l'industrie d'en trouver l'emploi* ». Hampe précisera des années plus tard qu'il s'agissait en réalité d'un mélange de deux composés : un borure d'aluminium et un boro-carbure d'aluminium^[3].

Joly, en 1883, avec l'aide de Debray, poursuit et précise les travaux préliminaires de Hampe, Deville et Wöhler, en rapportant la synthèse d'un « borure de carbone » de formule « Bo_3C »^[4, 5]. En 1894, le chimiste français, Henri Moissan, propose pour la première fois une voie d'élaboration de ce composé chimique, à partir de la réaction d'oxyde de bore et de carbone^[6].

1.1.2 Principales applications

Sa dureté élevée lui doit l'appellation « Black diamond », et il est alors massivement produit dès le début du XX^{ème} siècle, notamment par la Norton Company pour une utilisation en tant qu'abrasif pour le polissage industriel^[7, 8]. Après la seconde guerre mondiale, le carbure de bore a également trouvé un usage dans le domaine militaire, avec le développement de gilets pare-balles à base de carbure de bore et de Kevlar utilisés durant la guerre du Vietnam, puis de véhicules blindés^[9].

Dès les années 70, le carbure de bore s'est également fait connaître pour son utilisation en tant que matériau absorbant nucléaire pour le contrôle et l'arrêt des réactions dans les réacteurs nucléaires à neutrons rapides et à caloporteur de sodium^[10]. Le drame de Tchernobyl fait connaître ce composé au grand public, puisqu'en avril 1986, ce sont des quantités astronomiques (près de 40 tonnes) de carbure de bore qui sont larguées massivement par des hélicoptères sur les zones sinistrées^[11].

Cette céramique technique réfractaire s'est ensuite rapidement développée dans le domaine de l'aéronautique grâce à sa légèreté et sa grande résistance. Aujourd'hui, le carbure de bore est retrouvé majoritairement dans les industries des céramiques techniques et composites, des abrasifs, de l'aérospatial, de la ballistique et du nucléaire^[12, 13].

1.1.3 Revue du système binaire B-C

Le carbure de bore étant un composé du binaire B-C, cette partie vise à décrire le système thermodynamique B-C, et permet d'introduire la phase carbure de bore.

1.1.3.1 Eléments purs et solutions solides

Dans le binaire B-C, du côté riche en carbone, les phases sont en équilibre avec du carbone pur, graphitique (groupe d'espace : P63/mmc, paramètres de maille : $a=0,246$ nm et $c=0,67$ nm ^[14]). Du côté riche en bore, il existe une solution solide terminale, notée (B) ou B_{ss}, de carbone dans le bore. Rogl ^[15] indique une solubilité maximale de 1,43 % at. de C dans (B) à 2100 °C .

Le bore présente une tendance intrinsèque à s'architecturer en réseau 3D, notamment par le biais d'icosaèdres. L'icosaèdre est une unité structurale à 12 sommets et peut être défini comme la brique structurale du bore pur et des composés à base de bore. Il existe une multitude de polymorphes du bore différant entre eux par l'arrangement des unités icosaédrales, mais seulement trois formes allotropiques ont été rapportées comme pures et stables sous différentes conditions de température et pression ^[16] : le bore α (rhomboédrique), le bore β (rhomboédrique) et le bore γ (orthorhombique). La forme β -rhomboédrique du bore est sa variété allotropique la plus stable à pression atmosphérique et à partir de 1000 K ^[17].

Le bore β cristallise dans un réseau de groupe d'espace $R\bar{3}m$, avec les paramètres de maille $a_{th}=1,014$ nm et $\alpha_{th}=65,35^\circ$ ^[18], où chaque maille contient 105 atomes. Il peut également être décrit par une maille hexagonale (non unitaire) et les paramètres de maille sont alors : $a_{hex}=0,491$ nm et $c_{hex}=1,257$ nm. Une représentation de la structure du bore β est proposée sur la **figure 1**.

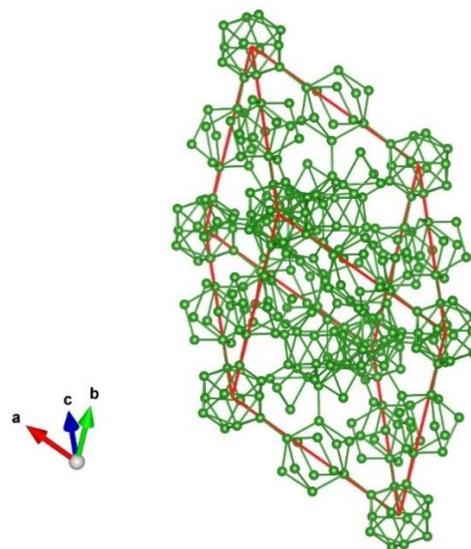


Figure 1 : Représentation 3D de la structure cristallographique du bore β construite à partir du logiciel Vesta, à partir du fichier CIF écrit à partir de ^[18]. La maille rhomboédrique est représentée en rouge.

1.1.3.2 Le carbure de bore : une solution solide étendue

À l'issue de la découverte du carbure de bore, s'est posé la question de sa composition chimique exacte. Joly d'abord, en 1883, trouve une stœchiométrie B_3C [4], tandis que Moissan, en 1894, propose une stœchiométrie B_6C [2].

Ridgway [2] propose une première version simplifiée du diagramme de phase B-C, illustré sur la **figure 2**, et établit par des mesures de Diffraction des Rayons X (DRX) sur plusieurs échantillons, que le carbure de bore est un composé défini de formule chimique B_4C . Il propose alors de décrire le système binaire B-C comme constitué d'un carbure de bore stœchiométrique à 20 % at. de C, définissant 2 domaines biphasés B+ B_4C et B_4C +C de part et d'autre de cette composition.

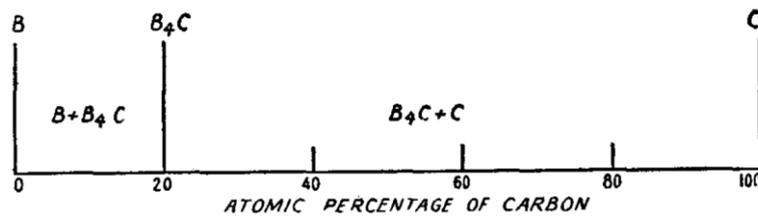


Figure 2 : Diagramme d'équilibre entre phases binaire B-C, proposé par Ridgway [2].

Plus tard Sidwick, Clark et Haord, puis Glaser rapportent l'existence du carbure de bore sur une gamme de composition étendue variant respectivement de BC à B_6C , de B_4C à $B_{6.67}$ et de $B_{20}C$ à $B_{12}C_6$ [19-21]. Samsonov et Shuravlev [22] proposent un diagramme de phase constitué de deux carbures de bore, $B_{13}C_2$ (β) et $B_{12}C_2$ (β'), respectivement à 13,33 et 20 % at. C (**figure 3a**).

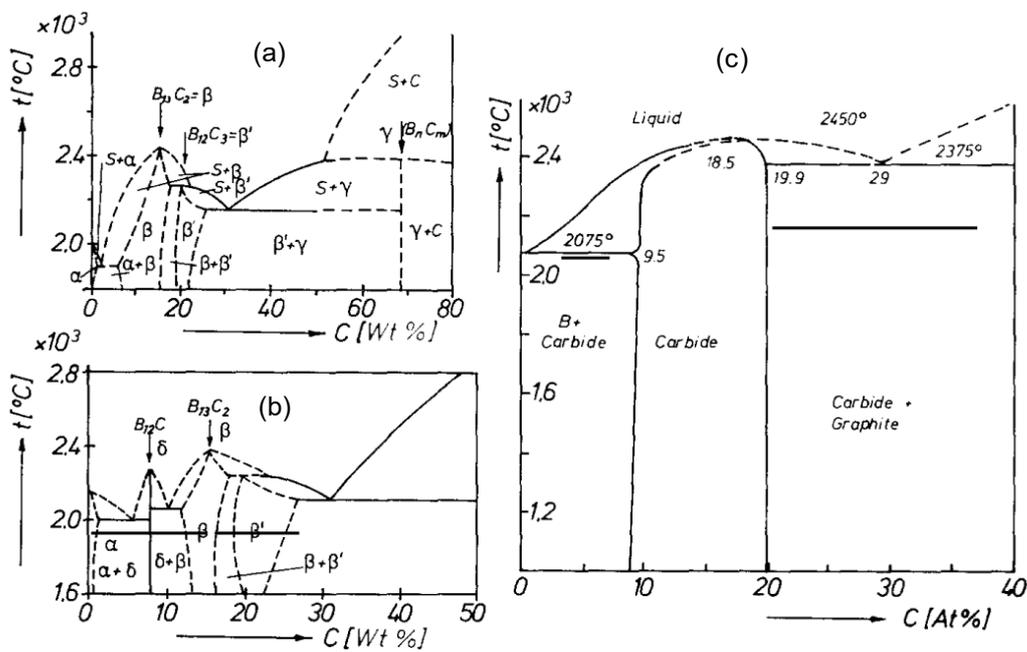


Figure 3 : Diagramme d'équilibres entre phases B-C, d'après (a) Samsonov [22], (b) Zhuravlev [23], et (c) Elliot [24], tous rapportés par Ploog [25].

Ils admettraient pour le premier une fusion congruente, et pour le second une fusion non congruente avec un domaine de composition de solution solide propre à chaque solution β et β' . Un carbure de stœchiométrie $B_{12}C$, de fusion congruente, est mis en évidence par Zhuravlev ^[23] dans le diagramme de phases qu'il propose (**figure 3b**), en plus d'un carbure de type $B_{13}C_2$. Ces travaux sont ensuite contredits par Dollof ^[26], puis affinés par les résultats expérimentaux d'Eliot ^[24] qui concluent à l'existence d'une unique phase B_4C , solution solide intermédiaire à fusion congruente dont la composition varie « approximativement » de 9 à 20 % at. de C (**figure 3c**). Les analyses de Bouchacourt et Kieffer ^[27, 28] corroborent ces résultats. Il convient donc de nommer le carbure de bore « B_xC » pour en définir le caractère de solution solide intermédiaire.

La stœchiométrie de B_xC délimitant le domaine monophasé riche en carbone ne fait pas l'unanimité. Plusieurs auteurs, dont Beauvy ^[29], ont rapporté une stœchiométrie maximale de B_xC égale à 21,6 % at. de C. Mishalus ^[30] confirme également l'existence de cette solution solide intermédiaire, s'étalant sur un domaine de composition allant de 9 à 21,6 % at. de C (aux basses températures). Une détermination en microsonde de la composition d'un monocristal de B_xC ^[31] a montré que la teneur maximale de carbone introduite dans un carbure de bore n'est pas de 21,6 % at. mais de 18,9 % at., ce qui correspond à la stœchiométrie $B_{13}C_3$ soit $B_{4,3}C$. Ces résultats ont été confirmés par Leithe-Jasper dans le cadre d'une synthèse de monocristaux également ^[32]. Cette stœchiométrie, « $B_{4,3}C$ », bien qu'aujourd'hui admise par de nombreux auteurs ^[33] reste sujet à débat puisque se basant exclusivement sur les mesures de Schwetz ^[31] qui semblent incomplètes ^[34]. Même si la composition exacte de la limite haute de solubilité de B_xC ne fait pas consensus, la dénomination particulière « B_4C » couramment employée dans le monde industriel, correspond à une stœchiométrie particulière de la solution solide intermédiaire : celle en équilibre avec le carbone pur sous forme graphitique.

La limite de ce domaine monophasé du côté des fortes teneurs en bore correspondrait alors au composé $B_{11}C$.

L'existence des composés à fusion non congruente $B_{25}C$ et BC_3 a été mis en évidence par des calculs thermodynamiques et confirmée expérimentalement par Milashius et al. ^[30]. Ces composés sont rapportés comme des carbures de bore métastables ^[35, 36], d'où leur absence des diagrammes de phases B-C usuels.

Même si ses compositions limites sont encore sujet à débat, la littérature est au moins unanime sur le fait que le carbure de bore est une solution solide intermédiaire. Dans ce manuscrit, au vu des données de la littérature, nous considérerons les limites aux basses températures, comme variant de 9,2 à 20 % at. de C (soit des stœchiométries variant de $B_{11}C$ à B_4C).

1.1.3.3 Les réactions invariantes

Rogl et al. [15] ont confirmé expérimentalement la présence d'un péritectique aux faibles teneurs en carbone, où il se produit à 2100,6 °C la réaction : $Liq+B_{13}C_2 \rightarrow (B)$ et où la solubilité du C dans (B) est estimée à 1,43 % at. C. Ceci est en contradiction avec les résultats de Milashius [30] (sur lesquels se base Elliot dans sa représentation **figure 3c**), qui propose une transformation eutectique $Liq \rightarrow (B)+B_{13}C_2$ à 2075°C.

Au-delà de 20 % at. de C, et au-dessus de 1235 °C, le système thermodynamiquement stable est un équilibre biphasé entre le carbure de bore (dont la teneur évolue avec la température) et le graphite qui a été identifié aux joints de grains des cristaux de B_4C [37, 38]. Le carbure de bore B_xC à 18,5 % at. de C présente une fusion congruente à 2450 °C [30, 39].

Enfin, au-delà de 19 % at. de C et à haute température, tous les auteurs mentionnent une transformation eutectique $Liq \rightarrow B_xC+C$. Elliot [24], par des analyses RX, propose la température de 2375 °C pour cette transformation, avec une composition du liquide eutectique estimée à 29 % at. de C et une teneur en carbone du B_xC de 19,9 % at. de C (**figure 3c**)

1.1.3.4 Optimisation et modélisation du système thermodynamique

Le travail de modélisation CALPHAD du système thermodynamique B-C fait par Kasper [40], permet le calcul du diagramme de phase. Un exemple de calcul réalisé par Rogl et Bittermann [41] à partir de cette modélisation, est présenté sur la **figure 4a**.

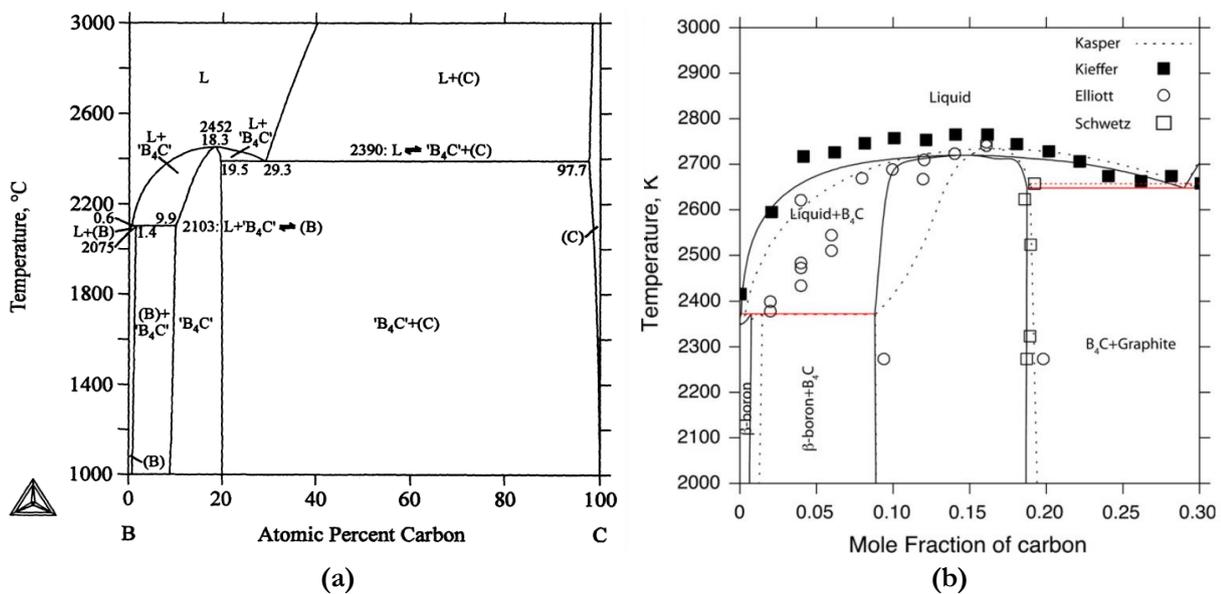


Figure 4 : Diagramme de phase calculé (a) par Rogl et Bittermann [41] d'après les données thermodynamiques rapportées par Kasper [40], et (b) à partir de la modélisation proposée par Saengdeejing (traits pleins) en comparaison avec la modélisation de Kasper (pointillés) [42].

Une modélisation CALPHAD est proposée par Saengdeejing ^[42], basée sur des résultats expérimentaux publiés par d'autres auteurs ^[24, 27, 31]. Le diagramme de phase correspondant, présenté sur la **figure 4b**, montre cette nouvelle modélisation, en comparaison avec celle proposée par Kasper.

Dans la littérature, la modélisation thermodynamique proposée par Kasper est considérée comme la référence pour la description du système B-C. Elle est en très bon accord avec les travaux expérimentaux de Kieffer ^[27], Elliot ^[24] et Schwetz ^[31] comme le montre la **figure 4b**, en particulier s'agissant de la limite haute de solubilité de B_xC , et de la définition du liquidus à partir de 16 % at. de C. Cependant, deux désaccords principaux sont à noter entre les résultats expérimentaux et les différentes modélisations. D'abord, aux compositions en carbone inférieures à 15 % at., une dispersion entre les différentes mesures de Kieffer et Elliot est observée et le liquidus modélisé par Kieffer présente des températures plus élevées que celles prévues par la modélisation de Saengdeejing. Les deux modélisations présentent également une divergence sur le tracé de la limite inférieure de la solution de B_xC : la modélisation de Kasper propose une étendue de B_xC plus resserrée aux températures élevées avec par exemple une solution solide variant de 13 à 19 % at. de C, à 1600 K contre une variation de 9 à 19 % at. de C proposée par Saengdeejing. Une explication à cette divergence est l'utilisation de deux modèles thermodynamiques différents choisis pour décrire la solution solide B_xC (§1.5.3).

1.1.4 Le carbure de bore : structures et compositions

L'existence du carbure de bore sur une large gamme de compositions peut s'expliquer par sa structure particulière et adaptative qui permet d'accommoder les variations de compositions, sans qu'il ne se produise ni séparation de phases ni mécanisme d'occupation interstitielle ^[43]. Cette partie tâchera de décrire la structure cristallographique du B_xC ainsi que son évolution en composition.

1.1.4.1.1 Structure cristallographique générique du carbure de bore B_xC

La structure cristallographique du carbure de bore a largement été étudiée par de nombreux auteurs, principalement entre 1940 et 2000 ^[19, 44-47]. C'est d'abord Clark et Hoard ^[20] qui confirment par des analyses DRX les études préliminaires de Zhdanov et Sevast'Yanov ^[44] et définissent que B_xC cristallise dans un réseau rhomboédrique, dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Des représentations 3D de la structure de B_xC sont proposées sur la **figure 5**. La maille élémentaire rhomboédrique contient 15 atomes (**figure 5a**) : 12 atomes qui participent à la formation d'icosaèdres présents aux sommets de la maille, liés de manière covalente, et 3 atomes formant une chaîne linéaire triatomique au centre du rhomboèdre. Ces derniers, dits atomes inter-icosaédraux, forment une chaîne covalente, dans l'axe (111) de la maille rhomboédrique. Parmi les atomes constituant les

icosaèdres sont distingués : les atomes dits équatoriaux présents à l'intérieur de la maille élémentaire et les atomes dits polaires présents sur les arêtes et donc « partagés » entre plusieurs mailles. La **figure 5b** est une reconstitution 3D de la structure qui permet de visualiser les icosaèdres B_{12} connectés à la chaîne linéaire triatomique. La structure cristalline du carbure de bore peut aussi être décrite grâce aux mailles conventionnelles qui se distinguent des mailles élémentaires par le fait qu'elles contiennent plus d'un nœud, et sont généralement plus simples à manipuler. En l'occurrence, la maille conventionnelle de B_xC est la maille hexagonale, qui est ici trois fois plus volumineuse que la maille rhomboédrique, et contient 45 atomes : une représentation est proposée sur la **figure 5d**. La maille hexagonale est constituée de 4 icosaèdres aux sommets de la maille partagés donc sur 8 mailles, 2 icosaèdres au centre de la maille, 4 chaînes linéaires triatomiques sur les arêtes de la maille suivant l'axe c , et enfin 2 chaînes à l'intérieur de la maille toujours suivant l'axe c . Cette représentation en 3D de la structure de B_xC dans un réseau hexagonal permet d'apprécier la colinéarité des chaînes linéaires avec l'axe c .

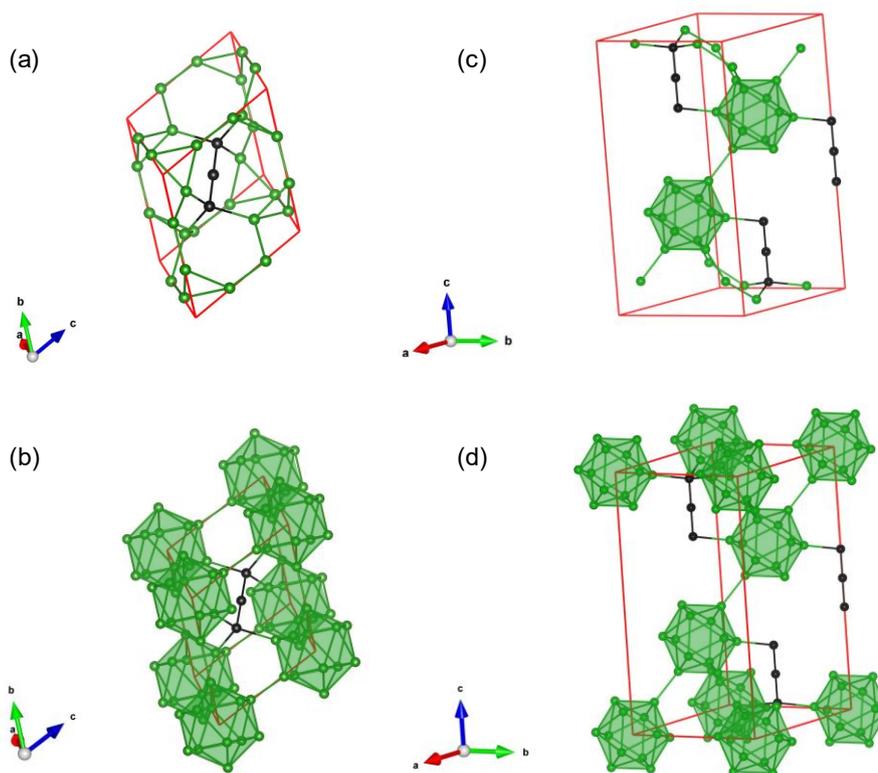


Figure 5 : (a) Représentation schématique de la maille rhomboédrique élémentaire de B_4C et (b) visualisation de la structure formée avec les unités icosaédriques. (c) Représentation de la maille hexagonale élémentaire et (d) de la structure formée avec les unités icosaédriques. Structures 3D réalisées à partir du logiciel Vesta et des fichiers cif's d'après ^[48]. En vert sont représentés les atomes de bore et en noir les atomes de carbone.

La structure cristalline des composés à base de bore, et plus particulièrement du B_xC peut être décrite à partir d'unités ou sous-structures, autrement appelés en cristallographie « Fundamental Building Blocks ». Concernant le B_xC , les deux sous-structures sont : i) les icosaèdres, ii) les chaînes

linéaires triatomiques ^[49]. S'agissant de la composition de ces deux sous-structures, elle est directement dépendante de la stœchiométrie du B_xC . En fonction de la teneur en C, les icosaédres peuvent être exclusivement composés de bore, notés B_{12} , ou présentant une substitution en C, notés alors $B_{11}C$. Quant à la chaîne inter-icosaédrale, la combinaison des trois atomes peut être, entre autres: C-C-C, B-C-C ou C-B-C ^[47]. C'est en particulier la nature des atomes qui forment cet enchaînement qui va conditionner la stœchiométrie du carbure de bore.

Au sein d'un icosaèdre, un atome de bore est lié à 5 atomes icosaédraux et 1 atome extra-icosaédral. Une schématisation de l'environnement de chaque atome du carbure de bore est présentée sur la **figure 6**. Les icosaédres sont liés entre eux via des liaisons inter-icosaédrales reliant des atomes de bore en position axiale (atomes bleus). Les atomes icosaédraux en position équatoriale (atomes verts) forment une liaison covalente avec un atome terminal des chaînes linéaires (atomes gris). Un atome terminal des chaînes est ainsi lié à 3 icosaédres via 3 atomes en position équatoriale (atomes verts).

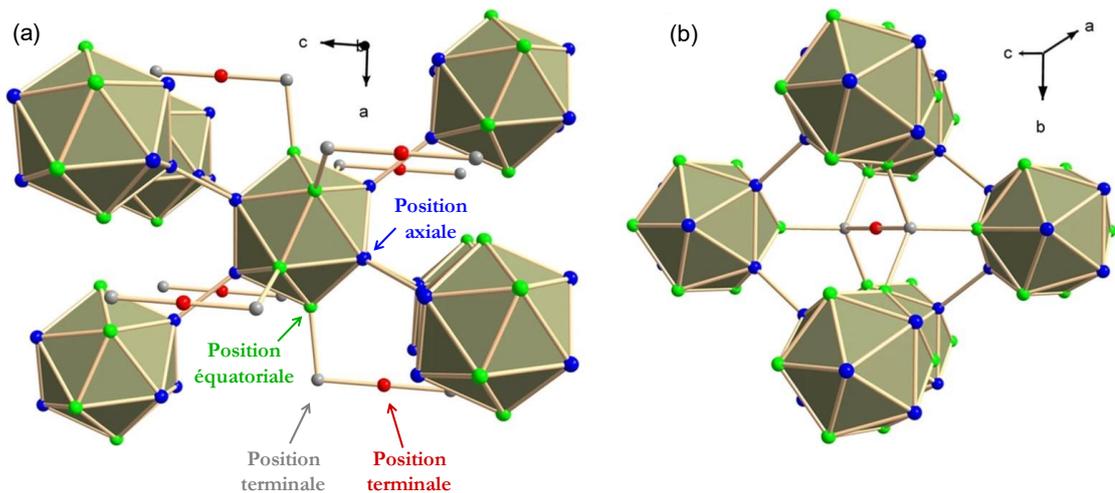


Figure 6 : Représentation (a) du carbure de bore permettant de visualiser l'environnement des atomes équatoriaux et polaires des icosaédres et (b) des atomes de la chaîne inter-icosaédrale ^[50].

1.1.4.1.2 Focus sur la structure particulière d'un B_xC enrichi en carbone, B_4C

Les spécificités structurales de la structure de B_4C , une stœchiométrie théorique particulière du carbure B_xC (contenant 20 % at. de C) sont discutées dans ce paragraphe. La structure cristallographique suit la description générique qui a été faite précédemment mais elle peut être précisée.

Historiquement, les premières descriptions de B_4C étayaient l'hypothèse que la structure était composée d'icosaédres B_{12} , et d'une chaîne linéaire centrale exclusivement carbonée (C-C-C) ^[19, 22]. La structure du carbure de bore était alors notée $B_{12}(C-C-C)$. Emin puis Mauri ^[47, 51], entre autres,

proposent ensuite un modèle utilisant l'unité icosaédrale $B_{11}C$, qui serait énergétiquement plus favorable aux icosaèdres B_{12} . Des calculs ab-initio [49, 52, 53] et des caractérisation en DRX, diffractions des neutrons et NMR [37] confirment et précisent ce modèle, en indiquant que dans le B_4C , un des atomes de bore des icosaèdres en position polaire, est substitué par un atome de carbone : l'icosaèdre est alors noté $B_{11}C^P$. La substitution par le C d'un bore en position polaire sur les icosaèdre est la seule configuration permettant d'éviter la formation d'une liaison C-C, puisqu'une telle liaison n'est pas favorisée dans les carbures de bore [54]. D'un point de vue structurel, cette substitution créerait, en théorie, une distorsion qui diminuerait la symétrie : la structure $B_{11}C^P(C-B-C)$ deviendrait en théorie monoclinique. Cependant, en pratique, cette distorsion n'est pas observée et la structure du B_4C reste rhomboédrique dû au phénomène d'effet de moyenne rhomboédrique [55].

D'abord par des calculs empiriques et ab-initio (calcul de minimisation énergétique des structures) puis par des techniques expérimentales, la composition de la chaîne linéaire de type C-B-C exclusivement a été démontrée [47, 49, 52] confirmant une structure de type $(B_{11}C^P)C-B-C$. Une étude de diffraction de neutrons sur poudre [46] a montré qu'environ 15 % des sites atomiques centraux des chaînes inter-icosaédriques étaient lacunaires. Aussi, il a été démontré par RMN [47], que 5 % des icosaèdres était défectueux et de structure B_{12} ou $B_{10}C_2^P$ et que les 95 % restants sont de structure $B_{11}C^P$.

Par une méthode de calcul quantique, les distances interatomiques du carbure de bore de structure $(B_{11}C^P)C-B-C$ ont été calculées [55]. Dans un icosaèdre, la longueur des liaisons varie de 0,176 à 0,178 nm en fonction de la nature et de la position des atomes. Deux icosaèdres peuvent être reliés par une liaison C-B dont la longueur est de 0,169 nm. Les chaînes linéaires se lient aux icosaèdres via des liaisons C(chaine)-B(icosaèdre) de longueur 0,159 nm. Enfin, au sein d'une chaîne, la liaison C-B est de 0,142 nm. Cette valeur relativement faible peut s'expliquer par le fait que les atomes inter-icosaédriques sont liés par des doubles liaisons qui réduisent donc la distance interatomique [56].

D'autres auteurs [57], présentant un $B_{4,3}C$ comme limite enrichie en carbone de la solution solide, proposent une structure légèrement différente de ce qui a été établi pour B_4C : les icosaèdres seraient de type $B_{11}C^P$, avec 81 % des chaînes inter-icosaédriques de type C-B-C et 19 % de type C-B-B.

1.1.4.1.3 Carbures de bore sous stœchiométrie et modèles de substitution

La structure B_4C riche en carbone ayant été décrite, il est possible maintenant d'étudier comment la structure évolue lorsque B_xC s'appauvrit en carbone. Plusieurs modèles ont été proposés dans la

littérature se basant à la fois sur des calculs ab-initio et des résultats expérimentaux. Il est alors usuellement distingué et décrit le passage de B_4C à $B_{13}C_2$, et le passage de $B_{13}C_2$ vers la limite basse de la solution solide, la stœchiométrie $B_{13}C_2$ étant une stœchiométrie particulière, intermédiaire.

Le modèle le plus communément admis pour le passage de B_4C à $B_{13}C_2$ repose sur des calculs ab-initio et est le suivant : à partir d'une structure $B_{11}C(C-B-C)$ (soit B_4C), le premier phénomène qui se produit lors de l'appauvrissement en C, est la substitution par le bore du carbone icosédral en position axiale, préférentiellement à la substitution d'un C de la chaîne C-B-C [53, 58]. Lorsque tous les C icosédraux ont été substitués par le B, la structure peut être définie comme de type $B_{12}(C-B-C)$ (soit $B_{13}C_2$), et la composition est alors de 13,33 % at. de C [53]. D'autres auteurs proposent un modèle selon lequel la substitution par le bore s'effectue en premier lieu dans les chaînes tri-atomiques [59, 60], pour atteindre une structure uniquement constitué de $B_{11}C(C-B-B)$ à 13,33 % at. de C. Werheit [61, 62], grâce à des analyses IR, établit que la structure $B_{13}C_2$ consiste en fait en un mélange d'icosédres $B_{11}C$ (58 %) et B_{12} (42 %), et de chaînes C-B-C (62 %), C-B-B (19 %) et B-Va-B (19 %), avec Va indiquant la présence d'une lacune atomique. La **figure 7** résume la composition structurale de $B_{13}C_2$ en comparaison avec celle de $B_{4,3}C$ [62].

	$B_{4,3}C$	$B_{13}C_2$	B_8C
B_{12} icosahedra	0	42	26
$B_{11}C$ icosahedra	100	58	74
C-B-C	81	62	7
C-B-B	19	19	77
B-□-B (□, vacancy)	0	19	16

Figure 7 : Concentration des différentes unités structurales retrouvées dans trois carbures de bore de composition $B_{4,3}C$, $B_{13}C_2$, B_8C , d'après Werheit [62].

Shirai [54] de son côté a déterminé par des calculs un modèle selon lequel la stœchiométrie $B_{13}C_2$ est un mélange de $B_{11}C(C-B-C)$, $B_{12}(C-B-C)$, et $B_{12}(B_4)$.

S'agissant du mécanisme substitutionnel lié au passage de $B_{13}C_2$ aux compositions en C inférieures, il persiste encore une absence de consensus. D'après les calculs ab-initio, il semblerait qu'à partir de la structure $B_{12}(C-B-C)$, un B substitue un C terminal de la chaîne linéaire, et conjointement un B central de la chaîne est éliminé, créant une lacune centrale [53]. En effet, selon ce modèle, du côté riche en bore, la structure la plus favorable d'un B_xC le plus pauvre en carbone serait : $B_{12}(B-B-C)$ mais expérimentalement il a été montré que c'est $B_{12}(B-Va-C)$ qui serait la structure la plus favorable. La composition correspondante (7,14 % at. de C) n'étant en pratique jamais atteinte, cela s'expliquerait par le fait que le modèle substitutionnel au niveau des chaînes ne suit pas un modèle de solution idéale [53]. En considérant la structure $B_{11}C(B-B-C)$, certains auteurs

ont conclu que c'est la substitution par le B du C au sein des icosaèdres $B_{11}C$ qui prendrait place pour obtenir une configuration de type $B_{12}(B-B-C)$ à une composition théorique de 6,7 % at. de C [59, 63].

Ce manque de consensus sur les observations expérimentales est probablement essentiellement lié aux nombreuses techniques et conditions de synthèse différentes utilisées. En effet, pour une même stœchiométrie, les synthèses peuvent fournir un matériau de cristallinité, de tailles de grain, de concentrations en défauts et en impuretés très variées.

1.1.4.1.4 Défauts ponctuels structurels

D'après des calculs DFT [64], du côté riche en carbone (structure idéale $B_{11}C(C-B-C)$) le défaut présentant l'énergie de formation la plus basse, au niveau des icosaèdres, est l'existence d'unités $B_{10}C_2^p$, soit une substitution par 2 atomes de carbone. Au niveau des chaînes, le défaut de plus basse énergie de formation est la présence d'une lacune centrale (C-Va-C, C-Va-B), dont la proportion a été estimée en diffraction des neutrons à 15-25 % [46]. D'autres défauts rapportés sont la présence de chaînes B-B voire B-B-B-B [48, 54].

S'agissant des éléments de substitution, mis à part le silicium (dont la solubilité sera discutée plus loin), il est rapporté dans la littérature la substitution du carbone par l'azote avec la formation du composé $B_{13}CN$, décrit $B_{12}(N-B-C)$ [65]. L'oxygène est également rapporté comme un élément substitutif du C dans la structure de B_xC pouvant former le composé $B_8C_{1-x}O_x$ avec $0 < x < 1$, avec une teneur en O maximale trouvée égale à 1,5 % at. [31]. Il a également été mis en évidence l'existence du composé $LiB_{13}C_2$ où les cations Li^+ peuvent occuper des sites interstitiels au niveau des chaînes inter-icosaédrales, avec une occupation de sites de près de 50 % [66].

1.1.5 Propriétés de B_xC

1.1.5.1 Quelques propriétés mécaniques

La rigidité du carbure de bore polycristallin, qui peut être évalué par l'intermédiaire de la mesure du module d'Young, a été déterminée égale à 472 GPa pour une stœchiométrie B_4C (20 % at. C) et 462 GPa pour $B_{5,5}C$ (18,2 % at. C) [67]. Elle est similaire à celle du SiC et du TiC [68, 69], et environ deux fois plus élevée que celle de l'acier. D'autres études proposent des valeurs variant de 441 à 462 GPa pour B_4C [70-72]. Straker et al., rapportent un module de 520 GPa pour des monocristaux de carbure de bore de stœchiométrie B_4C [73]. McClellan rapporte une valeur de module d'Young isotrope de 460 GPa pour un $B_{5,6}C$ monocristallin [74]. Cet auteur a également démontré l'anisotropie des propriétés élastiques du carbure de bore, avec notamment un module d'Young qui atteint 522 GPa suivant l'axe c (0001), pouvant s'expliquer par la rigidité des chaînes linéaires [75].

Le module de cisaillement du carbure de bore varie quant à lui de 132 à 200 GPa selon les études et la stœchiométrie des échantillons [67, 70, 74].

Plusieurs études [70, 76-79] ont rapporté une corrélation entre la composition exacte du B_xC et ses propriétés élastiques, avec une diminution du module d'Young et de cisaillement lors de l'appauvrissement en carbone, résultats cohérents avec les calculs théoriques [80].

La valeur de la ténacité, K_{IC} est de $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, ce qui fait du carbure de bore un matériau très résistant à l'impact, mais fragile. Pour des poudres compressées à chaud et des poudres frittées, la résistance à la fracture est de 3,6 et 3,3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectivement [45]. La résistance à la compression du carbure de bore B_3C est trouvée égale à 83 GPa [81].

Une des propriétés les plus remarquables du carbure de bore est sa grande dureté. Il fait partie de la catégorie des matériaux dits « *superdurs* » (matériaux durs non métalliques) se classant après le diamant et nitrure de bore cubique (c-BN). La dureté Knoop de B_xC varie globalement entre 21 et 32 GPa [45, 82]. La valeur trouvée pour un monocristal est de 33,9 GPa (chargement 1 N selon l'axe a) et 36,8 GPa (chargement 1N selon l'axe c) [83]. La dureté Vickers (H_V) de films minces B_4C déposés par CVD est de 47 GPa sous 0,98 N [84].

La résistance à la fracture tout comme la dureté dépendent de la stœchiométrie de B_xC , avec une évolution quasi-linéaire de ces propriétés mécaniques avec la composition, et des valeurs maximales aux teneurs les plus élevées en carbone [84].

La faible densité du carbure de bore ($2,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [85]) combinée à ses propriétés mécaniques remarquables, en font un matériau avec d'excellentes propriétés spécifiques (E/ρ et H_V/ρ). Cela justifie son utilisation pour sa grande résistance à l'usure, en tant qu'abrasif, dans des outils de découpe, ou son intégration en tant que renfort dans les composites à matrice métallique.

1.1.5.2 Propriétés électriques et thermiques

1.1.5.2.1 La conduction électrique

Il a été montré que la conductivité électrique du carbure de bore augmente avec la température [86-89], indiquant le caractère semiconducteur intrinsèque de B_xC . Le coefficient Seebeck, mesuré sur des échantillons polycristallins, est trouvé positif jusqu'à 2000K et varie globalement de 100 à 300 $\mu\text{V}/\text{K}^{-1}$ en fonction de sa composition et croit avec la température [87, 88]. L'évolution en fonction de la composition présente une allure parabolique et admet un minimum autour de la composition correspondant à $B_{13}C_2$ [90]. Ces mesures suggèrent que la conduction électronique est permise par la propagation de trous, mettant en évidence le caractère semiconducteur de type p du carbure de bore.

La conductivité électrique du carbure de bore a été longtemps expliquée par la théorie du « saut de petit polaron » (*small polaron hopping theory*) [87, 88], largement utilisée pour décrire le transport de charges dans les oxydes et mettant en jeu une énergie d'activation unique. Un polaron est une quasiparticule formée par le couplage entre une particule chargée (électron ou trou) et une déformation de maille dans un cristal quantique, créant un moment magnétique local [91]. Si la charge est un électron alors elle attire les nucléons du cristal quantique tout en repoussant ses électrons, et si la charge est positive elle attire les électrons et repousse les nucléons du cristal. La force attractive ainsi générée crée un puits de potentiel, permettant la localisation de la charge dans un état stabilisé. Dans le cas du carbure de bore, il s'agirait donc de petits polarons formés par des trous [87], se déplaçant de site en site via des sauts assistés par les phonons [92].

Cette théorie a été réfutée par Werheit et al. [62, 93, 94], notamment sur la base d'une étude de photoluminescence, qui décrit le carbure de bore comme un semiconducteur à structure de bandes conventionnelle (voir §1.1.5.2.1), quoique complexifiée par l'existence de nombreux défauts intrinsèques ou de déviations à la structure hypothétique idéale. L'absence d'évolution du coefficient Seebeck avec la température contredit aussi la théorie du « saut de petits polarons » [95].

La teneur en carbone impacte notablement les propriétés électriques. Comme montré sur la **figure 8**, la conductivité électrique est fonction de la température, maximale à haute température quel que soit la composition. De plus la conductivité électrique est minimale pour la stœchiométrie B_4C (20 % at. de C), augmente jusqu'à environ 12 % at. de C et rediminue ensuite [79, 96].

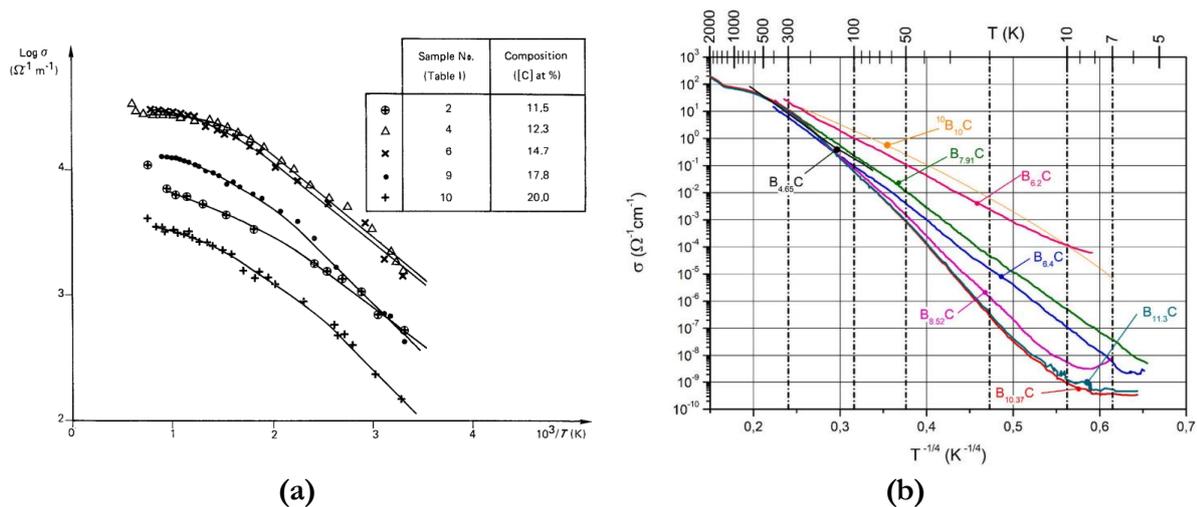


Figure 8 : Evolution de la conductivité électrique du carbure de bore en fonction de sa composition et de la température d'après (a) [88] et (b) [89].

La stœchiométrie $B_{13}C_2$ présente en théorie un comportement métallique [97], néanmoins, expérimentalement, un comportement semiconducteur a été observé sur toute la gamme de compositions de la solution solide. Aussi, la stœchiométrie particulière de $B_{13}C_2$ semble maximiser

les valeurs de conductivité électrique, coefficient Seebeck et de conductivité thermique, tout en présentant la valeur de facteur de mérite la plus élevée. Les calculs DFT montrent que les structures $B_{10,5}C$ et $B_{6,7}C$ présentent également un comportement semiconducteur [98].

1.1.5.2.1 Structure de bandes et énergie de bande interdite

La détermination de l'énergie de la bande interdite du carbure de bore est assez controversée dans la littérature scientifique, du fait de sa complexité structurale. Des calculs DFT proposent par exemple une valeur de 2,68 eV pour $B_{6,5}C$ [92]. Il existe cependant une disparité de valeurs trouvées en fonction du modèle configurationnel choisi pour le calcul. Ainsi, pour B_4C , des valeurs variant de 2 à 3,72 eV sont calculées [100]. Il existe également un écart avec les valeurs déterminées expérimentalement, en particulier du fait de la présence de défauts, désordre substitutionnel et lacunes, créant des niveaux profonds dans la bande interdite.

En 1998, Lee [101] a proposé des valeurs d'énergie de bande interdite extrapolées de mesures d'absorption optique, réalisées sur des dépôts B_xC obtenus par PECVD. Dans toute la gamme de composition (de « $B_{2,4}C$ » à « $B_{50}C$ »), ces valeurs varient de 0,8 à 1,8 eV environ. Cependant, les compositions mesurées par spectroscopie Auger suscitent des interrogations puisqu'elles sortent clairement de la gamme de composition attendue pour B_xC . Ainsi pour des rapports B/C inférieurs à 11, il pourrait être anticipé un co-dépôt de bore en plus d'un B_xC riche en bore, tandis qu'aux rapports $B/C > 4$, un co-dépôt de graphite devrait être identifié.

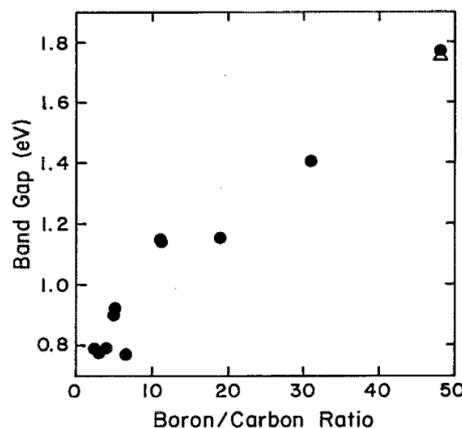


Figure 9 : Energie de bande interdite déterminée à température ambiante de carbure de bore à différentes compositions, d'après [101].

Plus récemment, l'énergie de bande interdite a été déterminée expérimentalement par des mesures optiques : il a été trouvé, pour la teneur en C maximale, une valeur de 2,09 eV [102, 103]. Une étude récente [104] indique l'obtention de carbure de bore amorphe de composition variable, présentant des valeurs d'énergie de bande interdite, mesurées par absorption UV-visible, allant de 2,3 à 3,8 eV.

L'énergie de bande interdite pourrait donc être fortement dépendante de la composition du B_xC , mais la littérature est très pauvre en données expérimentales de mesure directe du gap sur des matériaux de haute qualité cristalline.

En combinant des études de photoluminescence et des calculs ab-initio, Werheit a démontré l'existence de deux niveaux excitoniques à 1,56 et 1,57 eV [103], qui peuvent piéger les électrons. Ils seraient issus de la substitution de bore dans les chaînes linéaires C-B-C et C-B-B et seraient à l'origine des transitions observées en photoluminescence [103, 105]. Finalement, un schéma de bandes « conventionnel » est proposé par Werheit [105] (figure 10). B_xC présente une bande de valence complète et une forte densité de niveaux profonds (densité totale maximale ≈ 1 /maille élémentaire), présentant une large gamme d'énergies, remplis partiellement d'électrons.

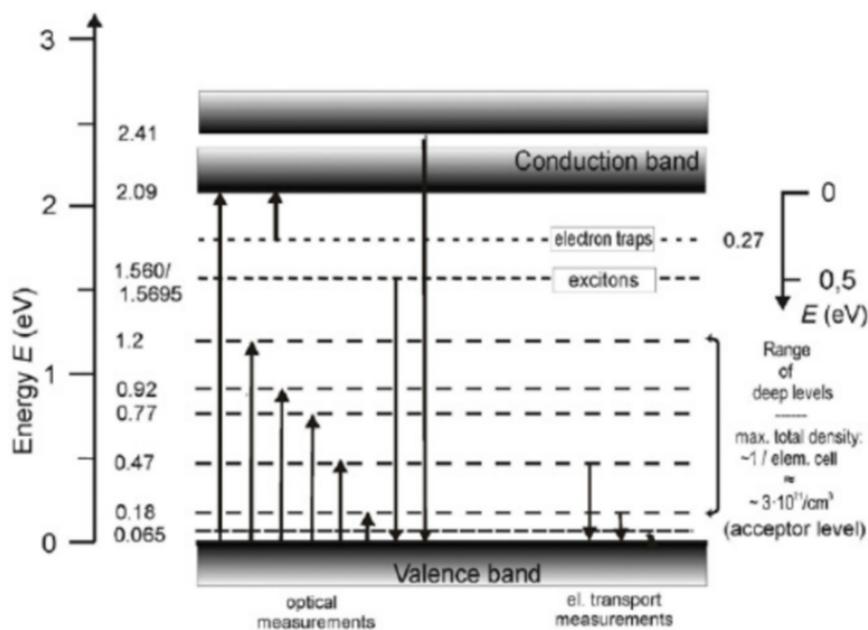


Figure 10 : Schéma de bandes du carbure de bore proposé par Werheit [105].

1.1.5.2.2 Les propriétés thermiques

Le carbure de bore présente, d'une façon assez surprenante, une faible conductivité thermique : environ 30 W/m.K [83] à 20°C , 10 fois plus faible que celle du carbure de silicium et 4 fois inférieure à celle du silicium. Cette faible conductivité thermique, combinée à sa nature de céramique semiconductrice et à un coefficient Seebeck élevé, font du carbure de bore un candidat de choix pour la conversion thermoélectrique à haute efficacité et à haute température [106]. Le phénomène de conduction thermique se produit par le biais de phonons (diffusion de phonons) [88]. Plus précisément, la diffusion thermique se ferait par transfert d'énergie vibrationnelle par le biais des chaînes linéaires [107]. Comme indiqué précédemment, celles-ci sont à 95 % de type C-B-C pour un B_4C : cela crée une homogénéité structurale d'où une analogie avec le type de conduction

thermique retrouvé dans un cristal. Elle est maximale pour B_4C tandis qu'elle décroît pour des teneurs en carbone inférieures [88, 108]. Wood et al [109] expliquent que pour les teneurs maximales en carbone (« B_4C ») les espaces inter-icosaédraux sont totalement remplis par les chaînes C-B-C. La conduction thermique se produit alors par le biais des carbones des chaînes inter-icosaédrales et des carbones contenus dans les icosaèdres. Le matériau se comporte dans ce cas comme un cristal : la conduction thermique est à son maximum et est fortement dépendante de la température. En revanche, pour des teneurs en carbone plus faibles, il existe des lacunes au niveau des chaînes icosaédrales. Ces défauts créent un désordre structural qui diminue la conduction thermique [88, 110].

Le coefficient de dilation thermique déterminé expérimentalement par diffraction des RX est de $5,35 \times 10^{-6} K^{-1}$ suivant l'axe c [111] et est admis constant dans la gamme de température de 298 à 1213 K.

Très peu d'informations sont disponibles sur les autres propriétés du carbure de bore en relation avec son caractère semiconducteur (**tableau 1**).

Tableau 1 : Quelques propriétés électroniques de matériaux semiconducteurs à 300 K [83, 103, 112, 113]

Propriété	Si	4H-SiC	GaN	Diamant	B_xC
Energie de bande interdite (eV)	1,12	3,25	3,45	5,45	2-3,8*
Conductivité thermique ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	1,5	3,7	1,3	20	0,3
Vitesse de saturation ($\times 10^7 cm.s^{-1}$)	1	2	2,5	2,7	-
Mobilité électronique ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	1350	1000	1200	2200	-
Champ de claquage ($MV.cm^{-1}$)	0,25	2,2	2,5	10	-

Ainsi, les valeurs des mobilités des porteurs (électrons et trous) n'ont jamais été rapportées, pas plus que le champ de claquage du matériau ou la vitesse de saturation des électrons en son sein. Le carbure de bore, non intentionnellement dopé synthétisé à ce jour, a manifesté systématiquement une conduction naturelle de type p, avec des signes d'une auto-compensation significative [37]. Mais son dopage intentionnel a, d'une façon générale, été très peu étudié, voire pas du tout pour ce qui concerne sa forme monocristalline (monocristal massif ou couche épitaxiale). Les seules études publiées concernent le dopage de type n de films (amorphes ou nanocristallisés), élaborés par Plasma-Enhanced CVD (PE-CVD), par des métaux de transition (Ni, Co, Fe) [114]. Cette méconnaissance est probablement la principale raison pour laquelle le carbure de bore n'a jusqu'à présent jamais été sérieusement envisagé pour des applications électroniques.

1.1.6 Le carbure de bore pour la capture et la détection de neutrons

L'isotope ^{10}B , dont l'abondance naturelle est de 19,9 %, se caractérise par une section efficace de capture des neutrons thermiques très élevée. Au cours du processus d'absorption des neutrons

par le ^{10}B , du lithium et de l'hélium sont formés [115]. Le carbure de bore est ainsi un puissant absorbeur de neutrons, dont la section efficace de capture neutronique peut en outre être modulée à façon en jouant sur son degré d'enrichissement en ^{10}B . Cette propriété, combinée à sa faible réactivité chimique, sa température de fusion élevée et sa faible activation sous irradiation, font de ce dernier un matériau de choix pour des applications dans le domaine du nucléaire [115]. Ainsi, le carbure de bore constitue-t-il le matériau absorbant des barres de contrôle des Réacteurs à Neutrons Rapides (R.N.R.) et d'une partie des Réacteurs à Eau sous Pression (R.E.P) français. Il est aussi utilisé dans les cages de Faraday (protection des Tokamaks) où le B_4C est déposé sur de l'inox. La problématique scientifique et technique actuelle liée à l'utilisation de B_4C (sous forme de poudres compactées) dans les réacteurs nucléaires est la formation de bulles d'hélium et des phénomènes de microfissuration [116].

La détection de neutrons est une autre application envisagée avec le carbure de bore. En effet, le neutron ayant une charge électrique nulle, sa détection nécessite de le convertir, via une réaction nucléaire, en une particule chargée (parfois en rayons gamma) qui sera plus simple à détecter et collecter. Les neutrons thermiques peuvent être capturés par un noyau atomique et induire une réaction nucléaire. Les particules ionisées ainsi produites peuvent être détectées par la suite. Les détecteurs les plus performants utilisent aujourd'hui de l'Hélium ^3He pour absorber et convertir les neutrons. La rareté de cet isotope et les coûts inabornables qui en découlent rendent urgente l'émergence de solutions alternatives. Le carbure de bore est envisagé comme couche de conversion des neutrons dans de tels dispositifs [117]. Son caractère semiconducteur permet même d'envisager la fabrication de détecteurs semiconducteurs dans lesquels ce matériau jouera à la fois ce rôle de conversion mais aussi la fonction de détection (jonction p- B_xC / n- B_xC). C'est dans ce sens que plusieurs études ont été réalisées, notamment par l'élaboration de détecteurs semiconducteurs constitués d'une jonction en B_xC amorphe déposée sur substrat Si par CVD assistée par plasma [118-121]. Une jonction idéale nécessiterait un matériau monocristallin et de haute pureté [122].

1.2 Cristallogénèse du carbure de bore

Cette partie décrit les différentes voies d'élaboration du carbure de bore rapportées dans la littérature, obtenues sous forme massive ou de couche mince. Deux caractérisations de routine utilisées dans cette thèse seront également décrites : la DRX et la spectroscopie Raman.

1.2.1 Synthèse du matériau massif

1.2.1.1 Voies de synthèse industrielles du carbure de bore

Plusieurs voies de synthèse ont été rapportées pour l'élaboration de carbure de bore [107] : réduction carbothermique, réduction magnésiothermique, synthèse à partir des éléments purs,

synthèse à partir de précurseurs polymériques... La méthode la plus répandue consiste en la réduction carbothermique de l'oxyde de bore (B_2O_3) ou de l'acide borique (H_3BO_3) par le charbon de 1000 à 2000°C [107, 123, 124]. Une voie alternative moins coûteuse énergétiquement, est la réduction d'oxyde de bore en présence de magnésium, permettant une synthèse auto-propagée à haute température (SHS) [125, 126], mais ayant comme inconvénient de produire un B_4C contaminé en borures de magnésium nécessitant alors d'autres étapes de purification. Ces voies de réduction sont les voies les plus largement utilisées industriellement puisque les réactifs sont très peu coûteux en comparaison des éléments purs, notamment le bore. La synthèse directe à partir des éléments purs est donc priorisée pour des applications de pointe, par exemple dans le domaine du nucléaire, où la maîtrise de la quantité d'isotope ^{10}B est nécessaire. Elle s'effectue par préparation de compacts de poudres de B et C, suivi d'un traitement thermique à des températures de 1500°C à 2200°C selon les études [127-129].

1.2.1.2 Elaboration de monocristaux massifs

Le premier procédé d'élaboration de monocristaux de carbure de bore est la technique de la zone flottante, rapportée pour la première fois par Leithe-Jasper et Tanaka [32]. Le principe de la zone flottante repose sur le traitement thermique par chauffe résistif ou inductif, d'un barreau positionné verticalement, dont la fusion, localisée et progressive permet la cristallisation sur un germe monocristallin. Le barreau précurseur de B_4C est généralement obtenu par pressage à chaud de poudres commerciales de carbure de bore, puis traité thermiquement. Cette méthode, reprise par d'autres auteurs [73, 74, 130, 131] a permis l'obtention de monocristaux de couleur noire de composition B_4C ou $B_{4,3}C$, de diamètre 5 à 8 mm et d'une longueur de 60 mm. Les cristaux élaborés par Straker et al. [73] (figure 11) ont présenté une composition mesurée en RX de 20 % at. de C et présentaient une forte densité de fautes d'empilement et de macles.

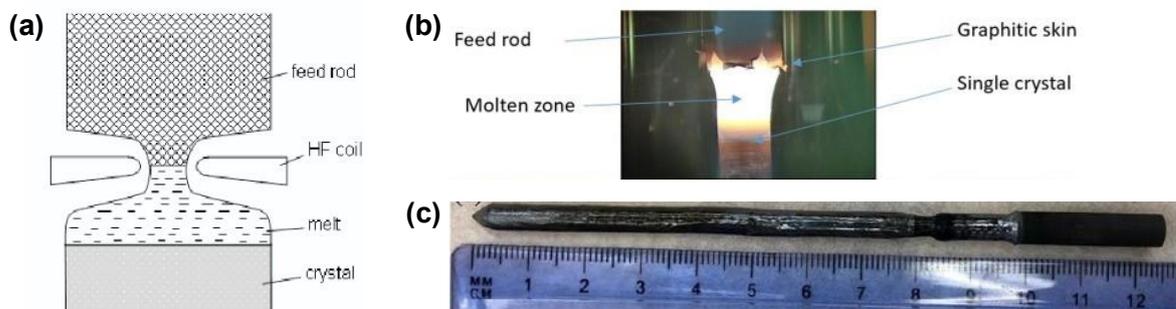


Figure 11 : (a) Représentation schématique de la technique de la zone flottante, (b) croissance d'un monocristal de carbure de bore par zone flottante et (c) monocristal obtenu d'après Straker et al. [73].

L'obtention de monocristaux sous-stoechiométriques [132, 133] est expliquée par Sahu [34] comme étant dû à la perte de C lors du procédé. L'avantage de cette technique est qu'elle ne nécessite pas

l'utilisation de creuset, pour lequel le choix de matériau serait limité du fait des hautes températures nécessaires ($T_{\text{fus}}^{\text{B}_x\text{C}} > 2450^\circ\text{C}$) et du caractère corrosif des liquides riches en bore.

L'autre méthode rapportée dans la littérature pour la croissance de monocristaux est la croissance en solution dans des solvants métalliques (cuivre, palladium ou platine) à partir de poudres [29]. Le carbure de bore est dissout dans le métal fondu à haute température ($>1900^\circ\text{C}$), puis la solution est refroidie lentement pour permettre la nucléation à partir d'un germe monocristallin et la croissance du carbure de bore. Cette méthode, peu développée, permet la synthèse de monocristaux pouvant atteindre jusqu'à 4 mm dans leur dimension la plus longue. Aselage [29] rapporte que la composition des monocristaux est trouvée proche de B_4C , indépendamment de la composition des poudres utilisées (analyses RX). Une étude plus récente indique l'obtention de B_xC à 19,2 % at. de C [134].

Pour les deux procédés rapportés ci-avant, la contamination des cristaux B_4C par l'oxygène était très prononcée et aucune caractérisation structurale détaillée n'a été présentée.

1.2.2 Croissance de films de carbure de bore

1.2.2.1 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Présentation de la technique

La CVD, ou dépôt chimique en phase vapeur, est un procédé qui permet de déposer des couches minces de matériaux sur une surface (substrat) par le biais de réactions chimiques homogènes (en phase vapeur) et/ou hétérogènes (vapeur-solide). Par cette technique, les réactifs chimiques, appelés précurseurs, sont introduits dans une chambre réactionnelle (réacteur), puis transportés vers le substrat, via un gaz vecteur, pour finalement réagir, par activation thermique (ou autre), pour former le dépôt solide.

La CVD est une technique de dépôt de haute qualité qui permet un contrôle précis de la composition, de l'épaisseur et de la morphologie des couches déposées. Elle offre de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques de dépôt telles que le dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou le dépôt électrolytique. Ainsi, la CVD peut être utilisée pour déposer de très nombreux matériaux et alliages de manière conforme sur des substrats de formes complexes, tels que des surfaces courbes ou des structures en trois dimensions. La gamme d'épaisseurs de couches est très large, de quelques nm à quelques centaines de μm , avec une grande précision et reproductibilité, ce qui est essentiel pour les applications en microélectronique par exemple. Par ailleurs, la CVD permet d'obtenir des couches de très haute pureté, en optimisant la pureté du gaz vecteur et des précurseurs, et offre en outre une grande souplesse dans la réalisation et le contrôle de leur dopage.

Cette technique, du fait de sa mise en œuvre relativement simple et de sa grande versatilité, que ce soit au niveau des paramètres expérimentaux (précurseurs, etc.) ou des caractéristiques finales des matériaux, s'est établie comme la référence pour la production de films dans de nombreuses applications industrielles. Elle est couramment employée dans le domaine de la microélectronique pour la création de couches épitaxiales d'hétérostructures semiconductrices, mais aussi pour la formation de couches isolantes, de couches de passivation et de barrières d'oxydation. En outre, elle est également utilisée dans la fabrication de matériaux de structure intégrant des revêtements protecteurs destinés à des environnements d'exploitation exigeants, où la résistance à l'usure, à l'érosion et à l'oxydation à haute température est d'importance cruciale.

Il existe différents types de CVD, dont la catégorisation s'effectue généralement soit par le type d'activation des précurseurs, soit par la nature de ces précurseurs. En CVD conventionnelle, les précurseurs sont décomposés thermiquement (pyrolyse). Le réacteur peut-être à murs froids ou chauds, selon le mode de chauffe et la présence ou non d'un dispositif de refroidissement. Un schéma de ces deux types de réacteurs est proposé sur la **figure 12**. Dans les deux cas, la CVD peut s'effectuer à pressions atmosphérique (APCVD) ou à basse pression (LPCVD).

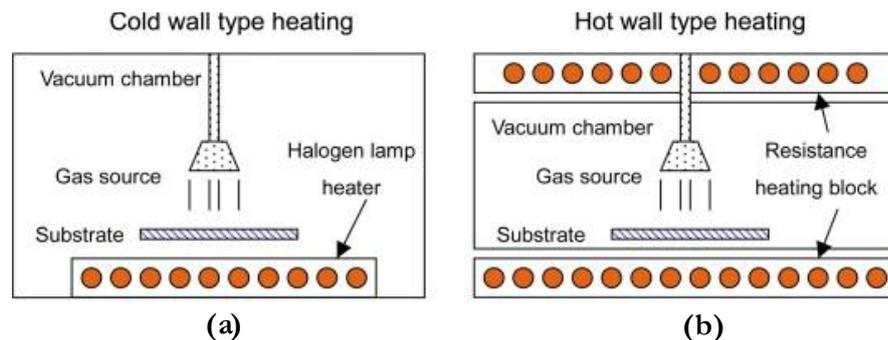


Figure 12 : Représentation schématique d'un dispositif CVD (a) avec réacteur à murs chauds et (b) à murs froids.

Les autres types d'activation de la décomposition des précurseurs les plus courants sont les activations plasma (PACVD, PECVD) et laser (LACVD). Une distinction peut aussi être faite selon le type de précurseurs utilisé. Ainsi, la MOCVD utilise des précurseurs organométalliques alors que la HCVD utilise des précurseurs halogénés.

La CVD est un processus où une ou plusieurs espèces gazeuses réagissent sur une surface solide pour former un dépôt. Les différentes étapes qui doivent se produire dans chaque processus CVD peuvent être simplifiées comme suit ^[135] : (i) les gaz réactifs sont transportés dans le réacteur dans un gaz porteur, (ii) les espèces réactives diffusent à travers une couche limite au-dessus de la surface de croissance, (iii) les espèces sont transportées jusqu'à la surface par diffusion et y sont adsorbées, (iv) décomposition des espèces, (v) diffusion des atomes à la surface et fixation sur un site de

nucléation ou de croissance du film, (vi) les sous-produits gazeux sont désorbés hors de la couche limite. La **figure 13** schématise ces différentes étapes.

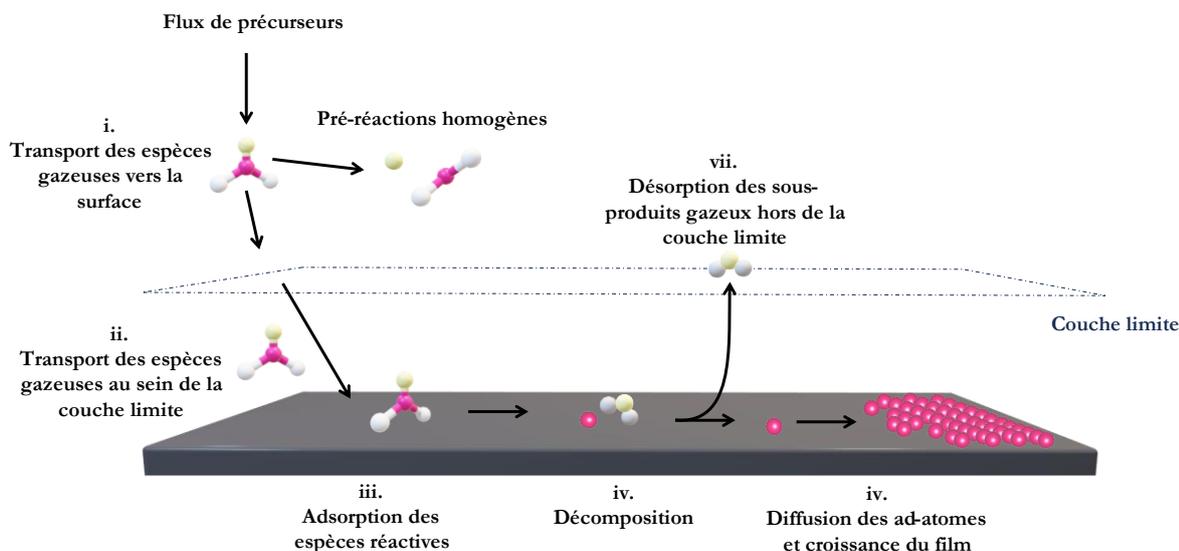


Figure 13 : Schématisation illustrant le principe général de la croissance en phase vapeur.

S'agissant de la croissance du film, différents modes de croissance cristalline peuvent être rencontrés. Dans le cas d'une croissance épitaxiale, la croissance par avancée de marche (step-flow), la croissance par chevauchement de marches (step-bunching) et la nucléation 2D. Le mode step-flow se caractérise par des bords de marche qui agissent comme des puits de potentiel pour les adatoms, favorisant une croissance régulière de marches monoatomiques. Le mode step-bunching intervient lorsque la croissance régulière devient instable, formant des macromarches. La nucléation 2D se produit lorsque les adatoms ne peuvent pas diffuser vers les bords de marche, favorisant la formation d'îlots 2D sur les terrasses. Le choix du mode dépend souvent de la désorientation du substrat, qui peut augmenter la densité de marches disponibles à la surface, favorisant ainsi la croissance par avancée de marche.

La vitesse de croissance du film en dépôt chimique en phase vapeur est limitée soit par la cinétique de réaction à la surface du substrat, soit par le transport de masse des réactifs vers le substrat et des sous-produits hors de la couche limite, soit par le débit de précurseurs. Parmi ces trois facteurs, c'est le plus lent qui détermine la vitesse de dépôt. En fonction de l'étape limitant le procédé, 3 régimes de croissance sont définis comme suit ^[136] :

- Croissance limitée par la cinétique des réactions chimiques (**zone I**) : aux températures les plus basses, la croissance du dépôt est limitée par la cinétique des réactions en surface. Ces réactions étant thermiquement activées, la vitesse de dépôt augmente de manière exponentielle avec la température et suit une loi d'Arrhenius.

- Croissance limitée par le transport de masse soit la diffusion des espèces à travers la couche limite (**zone II**) : aux températures plus élevées, la cinétique des réactions devient plus rapide que la collecte des réactifs à la surface du substrat. Le facteur limitant est alors la diffusion des espèces actives à travers la couche limite, qui dépend peu de la température.
- Lorsque la température est encore augmentée (**zone III**), une baisse du taux de dépôt est observée. L'origine de cette baisse est la décomposition du précurseur par les parois très chaudes du réacteur et la formation de particules en phase gazeuse qui épuise la concentration des réactifs.

Un diagramme d'Arrhenius, présenté sur la **figure 14**, permet d'apprécier les trois régimes décrits.

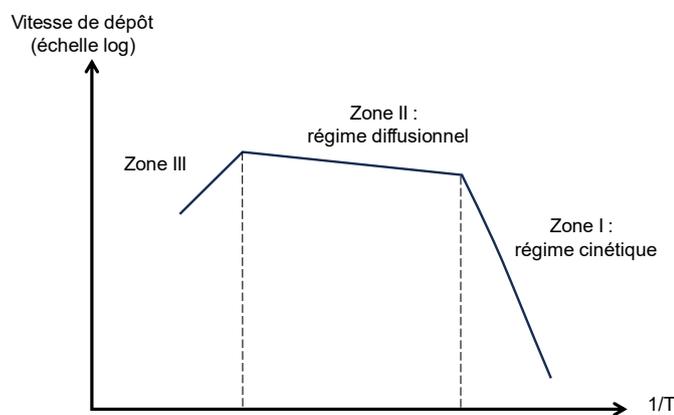


Figure 14 : Schématisation des régimes de croissance rencontrés dans un process CVD.

1.2.2.1.1 La CVD du carbure de bore

Le dépôt en phase vapeur du carbure de bore a été largement étudié depuis le milieu du XX^{ème} siècle. Il est classiquement rapporté que le carbure de bore B_xC peut être obtenu par CVD à haute température (1000-1600°C), en utilisant comme précurseurs un mélange d'halogénures de bore et de méthane ou de tétrachlorométhane (CCl_4) [137]. Mais, une multitude de techniques (CVD standard [25, 82, 138-148], PACVD/PECVD [149-152], LACVD [153-155]), conditions expérimentales et précurseurs ont été étudiées en pratique. Le **tableau 2** résume les principales conditions expérimentales, ainsi que certaines caractéristiques des dépôts obtenus pour diverses études rapportées dans la littérature.

La plupart du temps, les précurseurs de bore et de carbone sont gazeux à température ambiante. Pour le précurseur du bore, le trichlorure de bore BCl_3 est le plus couramment utilisé [82, 138-143, 155-157], car il s'agit de l'halogénure de bore le plus accessible et le moins cher, mais le BBr_3 est également mentionné dans la littérature [25, 149]. Les boranes comme BH_3 , B_2H_6 ou B_5H_9 ont également été

utilisés [151, 158] malgré leur haute toxicité. Le méthane CH_4 est le précurseur du carbone le plus largement étudié [25, 82, 138, 139, 142, 143, 147-149, 151, 153-155, 157]. D'autres hydrocarbures comme C_2H_4 [159], C_2H_6 ou C_2H_2 , et le trichlorure de carbone ont également été utilisés [141, 156]. Une seule étude mentionne la mise en œuvre de l'association de précurseurs $\text{BCl}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ [140] qui est celle qui sera employée dans ce travail de thèse. Enfin, l'utilisation d'un précurseur monosource comme le triéthylborane (TEB), ou le triméthylborane (TMB) a suscité l'intérêt ces dernières années [144-146, 160], puisqu'ils permettent de s'affranchir de l'utilisation de dérivés chlorés (pouvant être corrosifs pour l'installation) ou de boranes (très toxiques). Cependant, la proportion de B et de C dans la phase gazeuse est fixe et donc impossible à modifier sans l'ajout d'un autre précurseur, ce qui limite énormément les paramètres d'optimisation.

La variété de techniques de dépôt et conditions expérimentales rend délicate l'extraction de tendances générales pour le dépôt en phase vapeur du carbure de bore. La température à laquelle s'effectue la transition entre dépôt amorphe et polycristallin, par exemple, diffère selon les études. Même si la tendance générale semble être qu'en dessous de 1100°C le dépôt est amorphe, certaines études rapportent l'obtention de polycristal dans ces gammes de températures. C'est le cas en utilisant par exemple la LACVD sur une gamme de température estimées de 527 à 807°C . Ainsi, des dépôts amorphes de carbures de bore ont été réalisés par : PACVD à basse température à 600°C [149] et CVD à 800 - 1050°C [82].

S'agissant de la stœchiométrie du dépôt, dans la plupart des études le carbure de bore obtenu est un B_4C . Lee [101] rapporte la dépendance entre la composition de l'atmosphère gazeuse et la composition du film déposé : en faisant varier le ratio $p(\text{B}_5\text{H}_9)/p(\text{CH}_4)$ de 0,1 à 10 (soit un rapport C/B variant de 0,5 à 50), la composition du dépôt varie de B_{50}C à $\text{B}_{4,7}\text{C}$. Pour le système $\text{BCl}_3/\text{CH}_4/\text{H}_2$, Conde [154] rapporte également l'obtention de films de composition variant globalement de 9 à 19 % at. de C lorsque le rapport C/B est varié d'environ 0,18 à 0,41. Dans le cas du couple de précurseur $\text{BCl}_3/\text{CCl}_4$, aucune dépendance entre le ratio molaire C/B et la composition du dépôt n'a été mise en évidence [141, 156] et dans ces études c'est une stœchiométrie proche de B_4C qui est obtenue.

Parmi les différents substrats utilisés, l'utilisation de deux substrats monocristallins semiconducteurs doit être soulignée : Si [144, 160] et 4H-SiC [146]. Cette étude de dépôt sur 4H-SiC est la seule ayant mis en évidence une relation d'épitaxie entre 4H-SiC et B_4C . Ce point particulier sera discuté plus loin.

Tableau 2 : Conditions de dépôt en phase vapeur du carbure de bore rapportées dans la littérature.

Technique de dépôt	Substrat	Précurseurs	Atmosphère	Température	Pression	Composition déposée	Morphologie/ Cristallinité	Réf.
CVD standard	Graphite	$\text{BCl}_3, \text{CCl}_4$	H_2	1550°C	Non indiqué		cristaux $>1400^\circ\text{C}$, amorphe $<1400^\circ\text{C}$	[156]
	Ta / BN	$\text{BBr}_3, \text{CH}_4$	H_2	$900-1800^\circ\text{C}$	Non indiqué	B_xC	cristaux	[25]
	Tungstène	$\text{BCl}_3, \text{CH}_4$	H_2	$1000-1400^\circ\text{C}$	Non indiqué	B_4C	polycristallin	[138]
	Non indiqué	$\text{BCl}_3, \text{CH}_4$	H_2	$1127-1627^\circ\text{C}$	Non indiqué	B_xC	polycristallin	[139]
	Graphite (fibres)	$\text{BCl}_3, \text{C}_3\text{H}_8$	H_2	$850-1000^\circ\text{C}$	0,13-40kPa	B_xC	amorphe	[140]
	Graphite	$\text{BCl}_3, \text{CCl}_3$	H_2	$1250-1275^\circ\text{C}$	Non indiqué	B_4C	microcristallin	[141]
	Mo revêtu de bore	$\text{BCl}_3, \text{CH}_4$	H_2	1127°C	6,7 kPa	B_xC	polycristallin	[142]
	Carbone	$\text{BCl}_3, \text{CH}_4$	H_2	$727-1527^\circ\text{C}$	100 kPa	B_xC	polycristallin	[143]
	Graphite	$\text{BCl}_3, \text{CH}_4$	H_2	$800-1050^\circ\text{C}$	12 kPa	B_xC	amorphe	[82]
	Si	TEB	H_2/Ar	425 to 550 °C	5 kPa	B_5C	amorphe	[144]
	Si	TMB	H_2/Ar	$700-1100^\circ\text{C}$	5 kPa	ambigu	amorphe <1000 , cristallisé au-delà	[145]
	4H-SiC	TEB	H_2	$1100-1500^\circ\text{C}$	7 kPa	B_4C (+C aux hautes T)	cristallisé, orienté	[146]
	Bore	$\text{BCl}_3, \text{CH}_4$	H_2	$1027-1227^\circ\text{C}$	6.7 kPa	B_{13}C_2	Non indiqué	[147]
	Fibres de carbone	$\text{BCl}_3, \text{CH}_4, \text{C}_3\text{H}_6$	H_2	$950-1000^\circ\text{C}$	1 kPa	Non indiqué	polycristallin	[148]
	Non indiqué	$\text{BCl}_3, \text{CH}_4$	H_2	$950-1000^\circ\text{C}$	Non indiqué	B_xC	Non indiqué	[157]
LACVD	Silice fondue	$\text{BCl}_3, \text{CH}_4$	H_2/Ar	$1000-1600^\circ\text{C}$	Non indiqué	B_xC	polycristallin	[153]
	Si	$\text{BCl}_3, \text{CH}_4$	H_2	$527-807^\circ\text{C}$	Non indiqué	B_xC	polycristallin	[159]
	Silice fondue	$\text{BCl}_3, \text{CH}_4$	H_2/Ar	$500-1150^\circ\text{C}$	13,3 kPa	15-22 % at. C	polycristallin	[155]
PACVD	Graphite, alliages	$\text{BBr}_3, \text{CH}_4$	H_2	$<600^\circ\text{C}$	Non indiqué	B_xC	amorphe	[149]
PECVD	Si	$\text{B}_5\text{H}_9, \text{CH}_4$	Non indiqué	400°C	Non indiqué	B_xC	microcristallin	[151]

1.2.2.2 Dépôt du carbure de bore par PVD

Des couches de carbure de bore peuvent être également obtenues par dépôt physique en phase vapeur (PVD), que ce soit par les variantes de pulvérisation cathodique magnétron [161-164], par pulvérisation par faisceau d'ions [165, 166], par pulvérisation plasma [167], par déposition par laser pulsé [168, 169], et par évaporation assistée par faisceau d'ions [170].

La composition du dépôt peut être ajustée en fonction de la stœchiométrie de la cible puisqu'il devrait exister une corrélation directe entre la composition du dépôt et celle de la source [171], même si expérimentalement des pertes de bore sont à mentionner aux rapports C/B faibles [169]. Par ces techniques, la température de dépôt varie de la température ambiante à quelques centaines de °C, par conséquent ce sont des dépôts amorphes qui sont généralement obtenus.

1.2.2.3 Elaboration de couches épitaxiales de B_xC

Il existe très peu d'études qui rapportent l'obtention de couches épitaxiales de carbure de bore, quel que soit le substrat utilisé. L'obtention de couches monocristallines de B_xC reste un défi du fait d'une combinaison de facteurs comme sa structure cristalline non conventionnelle, les hautes températures nécessaires à sa croissance et le choix d'un substrat adapté. En 1991, Kervalishvili a rapporté l'obtention de couches cristallines texturées de B₄C sur différents substrats (NaCl, saphir) via un procédé de pulvérisation laser [172] : de 27 à 347 °C ce sont des dépôts amorphes qui sont obtenus sur NaCl, puis de 447 à 477 °C ces dépôts sont texturés. La relation d'épitaxie (1010)B₄C// (1010)NaCl a été proposée. Déposés sur saphir (1 $\bar{1}$ 02) chauffé à 1027 °C, une couche de 200 nm de B₄C orienté (11 $\bar{2}$ 1) a été obtenue. En dessous de cette température des dépôts polycristallins et amorphes sont formés.

Plus récemment, deux groupes de recherche ont rapporté l'élaboration de couches épitaxiales de B_xC sur substrat de SiC. En 2020 d'abord, c'est Norimatsu et son équipe [173] qui décrit pour la première fois une relation épitaxiale entre un film de B_xC et du α -SiC (4H ou 6H). Ces derniers rapportent la croissance de couches monocristallines épitaxiales d'une dizaine de nanomètres de B_xC sur substrat orienté (000 $\bar{1}$) (face C du SiC) par deux techniques différentes. La première technique utilisée de dépôt thermique en phase vapeur (*Thermal Vapor Deposition*, TVD) consiste à chauffer à 1200-1500°C, dans le même creuset, une poudre source de carbure de bore de haute pureté et le substrat SiC, l'ensemble maintenu sous vide secondaire. Le bore et le carbone sublimés en zone source forment le dépôt sur le substrat. Une couche continue peut être obtenue à 1500°C. Des couches épitaxiales ont été également obtenues via un dépôt par ablation laser pulsée (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) d'une cible de B_xC polycristallin, le substrat SiC étant maintenu à 1400-1600°C. Aucune fissure au niveau de l'interface n'a été rapportée. La relation épitaxiale

déterminée par analyse RHEED et HRTEM est la suivante : $(0001)_{B_4C} // (0001)_{SiC}$ et $[11\bar{2}0]_{B_4C} // [11\bar{2}0]_{SiC}$ (**figure 15**). Sur la base de calculs DFT, Norimatsu et al. suggèrent que l'épitaxie est rendue possible (en dépit du désaccord de maille gigantesque) par le fait que les deux matériaux s'accommodent à l'échelle de multiples de leurs mailles élémentaires. Ainsi, le désaccord est-il réduit à moins de 1 % entre $6 \times a_{B_4C}$ et $11 \times a_{SiC}$.

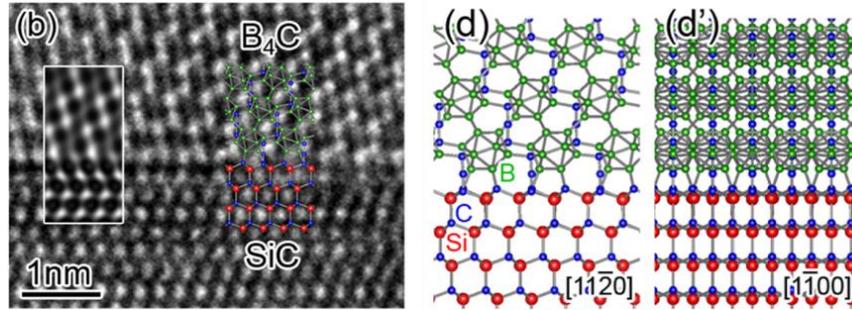


Figure 15 : Image HRTEM de l'interface $B_xC/4H-SiC$ et modélisation de l'interface vue selon les directions $[11\bar{2}0]$ et $[1\bar{1}00]$, d'après Norimatsu et al. [173].

Les mêmes auteurs rapportent que c'est du B_xC polycristallin qui est systématiquement obtenu lorsqu'un substrat 6H-SiC orienté (0001) (face Si) est utilisé. L'observation que la face Si serait défavorable à l'épitaxie a aussi été rapportée par Souqui et al. [146]. Cette étude, publiée en 2022, décrit l'obtention de couches épitaxiales micrométriques de B_xC sur 4H-SiC face C, déposées par CVD entre 1300 et 1500°C à partir d'un précurseur mono-source, le triéthylborane (TEB), dilué dans le dihydrogène. À 1300 et 1400°C, les dépôts épitaxiaux ne sont que partiellement couvrants, constitués d'îlots percolés.

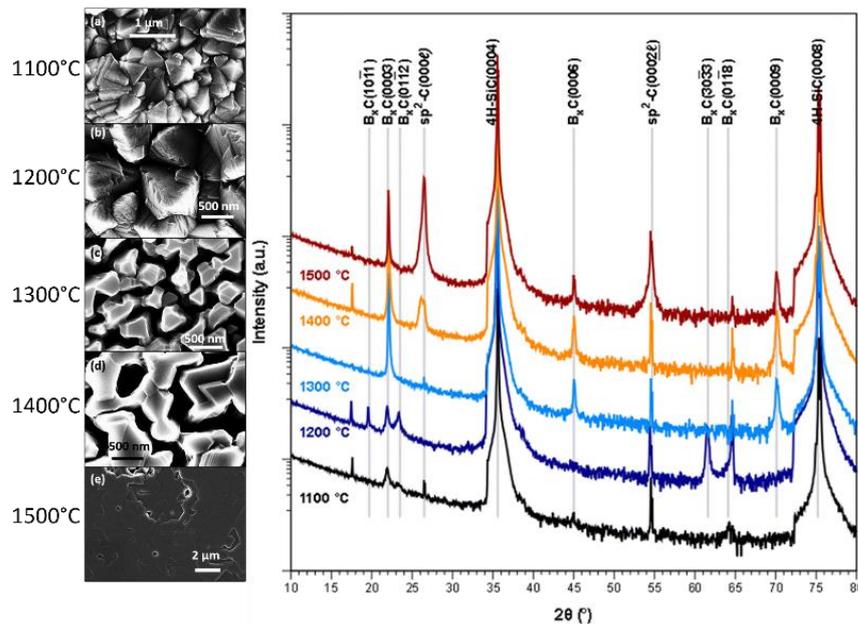


Figure 16 : Image MEB et diffractogrammes de RX de dépôts de B_xC sur 4H-SiC face C obtenus par CVD et rapportés par Souqui et al. [146].

À 1500°C, un film continu est obtenu, mais les caractérisations MEB et DRX mettent en évidence la présence d'un co-dépôt de graphite, qui se forme dès 1400°C (**figure 16**). Par ailleurs, un maillage du B_xC est mis en évidence par DRX avec l'observation de 6 pôles séparés de 60 ° sur la figure de pôle du dépôt obtenu à 1300 °C.

En conclusion, ce n'est que sur la face C du 4H-SiC que l'hétéroépitaxie de B_xC semble être la moins compliquée à obtenir, quelle que soit la technique utilisée. Comme il sera discuté plus loin, c'est la face Si du 4H-SiC qui est exclusivement utilisée en microélectronique ce qui incite grandement à tenter (et réussir) l'hétéroépitaxie sur cette polarité afin d'élargir les potentialités d'applications en électronique, par exemple avec des hétérostructures à base de B_xC/4H-SiC.

1.3 Caractérisation du carbure de bore

Deux techniques de caractérisation sont particulièrement utilisées pour les caractérisations de routine du carbure de bore, qu'il soit synthétisé sous forme massive ou de couches minces : la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. Comme ces techniques seront également employés dans ce manuscrit, ce paragraphe vise donc à présenter des éléments de la littérature les concernant et appliquées au carbure de bore.

1.3.1 Diffraction des rayons X

1.3.1.1 Signature du carbure de bore en DRX

L'analyse par diffraction des RX du carbure de bore a été largement employée dès la découverte de ce matériau afin de déterminer sa structure cristalline [174, 175]. Les positions angulaires des réflexions du carbure de bore ont été déterminées expérimentalement pour B₄C [176, 177] et pour B₁₀C [76]. Le **tableau 3** reprend les données prises comme référence pour B₄C d'après [177] et pour B₁₀C d'après [76].

Tableau 3 : Position des principaux pics de diffraction rapportés pour B₄C [177] et B₁₀C [76] (K_α, Cu, λ=0,154 nm).

(hkl)	(hkl) hexagonal	B ₄ C (20 % at. C)			B ₁₀ C (9 % at. C)		
		d (nm)	2θ(°)	I (%)	d (nm)	2θ(deg)	I (%)
(101)	(10 $\bar{1}$ 1)	0,453	19,57	11	0,45	19,72	14
(003)	(0003)	0,405	21,90	23	0,403	22,02	21
(012)	(01 $\bar{1}$ 2)	0,381	23,34	48	0,378	23,50	49
(110)	(11 $\bar{2}$ 0)	0,282	31,70	10	0,28	31,90	11
(104)	(10 $\bar{1}$ 4)	0,258	34,72	60	0,256	34,96	64
(021)	(02 $\bar{2}$ 1)	0,239	37,53	100	0,238	37,82	100
(205)	(20 $\bar{2}$ 5)	0,172	53,09	8	0,171	53,48	11

Un exemple de diffractogramme expérimental pour trois compositions différentes est présenté sur la **figure 17**. Il a été montré expérimentalement un décalage vers les bas angles des pics des réflexions caractéristiques du carbure de bore ^[178] avec l'appauvrissement en carbone dans B_xC , corrélé à l'augmentation des paramètres de mailles (voir 1.3.1.2). Glaser et al. ^[21] rapportent une variation d'environ $0,35^\circ$ sur les 2θ mesurés pour les pics des réflexions $(10\bar{1}4)$ et $(02\bar{2}1)$, sur toute la gamme de compositions de la solution solide.

Il a été montré que la présence de défauts dans la structure du carbure de bore peut engendrer la création de pics de diffraction supplémentaires. L'existence de macles dans l'échantillon analysé semble être corrélé notamment à un pic apparaissant vers 23° entre le doublet des réflexions des plans (0003) et $(10\bar{1}2)$ ^[179]. Ce pic pourrait être également expliqué par la présence de lacunes dans les chaînes linéaires ou par la présence de maille monoclinique du carbure de bore, puisque c'est un pic retrouvé dans les diffractogrammes calculés des structures $B_{11}C(C-Va-C)$ et $B_{11}C(C-B-C)_{\text{monoclinique}}$ ^[55].

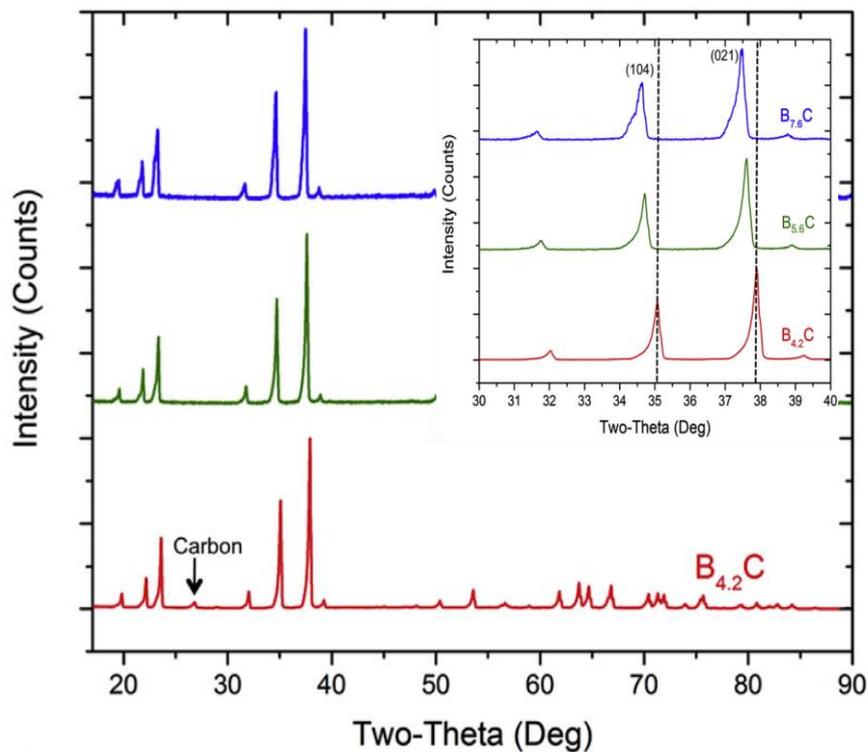


Figure 17 : Diffractogrammes expérimentaux de trois échantillons $B_{4.2}C$ (rouge), $B_{5.6}C$ (vert) et $B_{7.6}C$ (bleu) mesurés par Xie et al. ^[178]. L'image insérée montre une vue resserrée sur une gamme d'angle de 30 à $40^\circ(2\theta)$.

1.3.1.2 Evolution des paramètres de maille avec la composition

La versatilité des structures du carbure de bore (composition globale et compositions des sous-structures, icosaèdres et chaînes linéaires) rend impossible l'attribution d'un seul paramètre de

maille général pour le carbure de bore, puisqu'il existe une corrélation entre la composition et les paramètres de maille. En effet comme rapporté notamment par Bouchacourt ^[28] (**figure 18a**) et Aselage ^[176] (**figure 18b**), les paramètres de maille a et c de la maille hexagonale du carbure de bore varient en fonction de la composition.

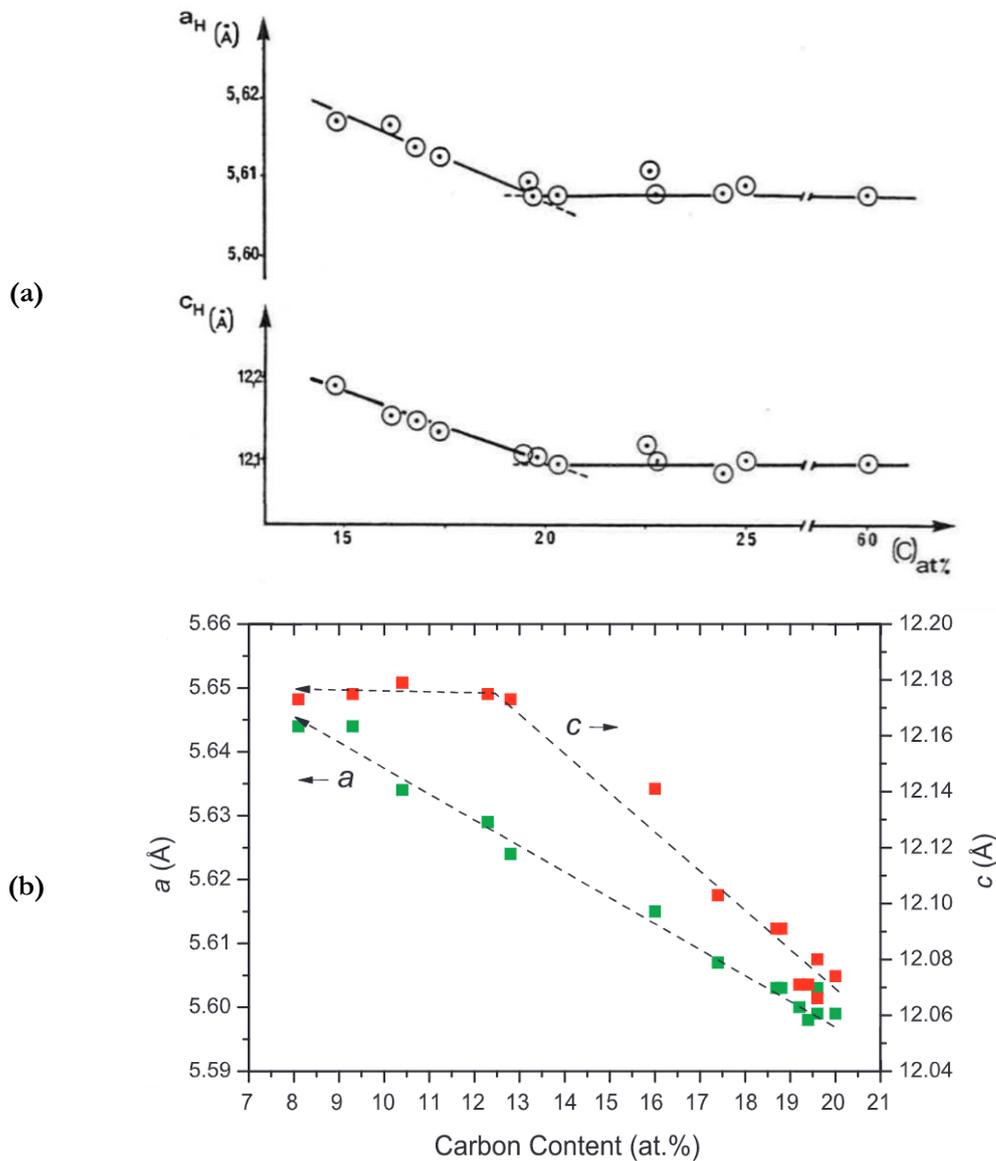


Figure 18 : Evolution des paramètres de maille a et c de la maille hexagonale du carbure de bore en fonction de la teneur en C, **(a)** mesurés par Bouchacourt ^[28], et **(b)** données expérimentales d'Aselage et al. ^[176], rapportées par Domnich ^[37].

Bouchacourt ^[28] présente une diminution des deux paramètres de maille a et c à mesure que la composition en C de B_xC augmente (**figure 18a**). Au-delà de 20 % at. de C, la limite de solubilité ayant été atteinte, la stœchiométrie de B_xC en équilibre avec C reste inchangée d'où la stabilisation des valeurs de paramètres de maille. Une tendance plus fine est proposée par Aselage où il peut être observé sur la **figure 18b** que si le paramètre a évolue de manière monotone sur toute la gamme

de compositions, le paramètre c est constant de 8 à 13 % at. de C environ et diminue ensuite jusqu'à 20 % at. de C. Cette composition transitoire de 13 %, correspond environ à une stœchiométrie $B_{13}C_2$ et met donc en évidence le mécanisme substitutionnel différent en-dessous et au-dessus de cette composition.

Les paramètres de maille expérimentaux et calculés rapportés dans la littérature sont résumés dans le **tableau 4**. Il est important de noter que le procédé de synthèse du carbure de bore, la présence éventuelle d'impuretés et la méthode de mesure des paramètres de maille et de détermination des compositions exactes impactent fortement les données récoltées. Il existe donc une grande dispersion de ces données dans la littérature ^[184].

Tableau 4 : Paramètres de maille du carbure de bore mesurés et calculés, rapportés dans la littérature.

B_xC	Maille hexagonale		Maille rhomboédrique		Technique
	a (nm)	c (nm)	a (nm)	α (°)	
B_4C	0,56	1,212	0,519	65,18	RX ^[19]
	0,5604	1,2098	0,5165	65,71	RX ^[180]
	0,5601	1,2073	0,5163	65,732	RX ^[181]
	0,5583	1,202	0,5142-0,5182	65,607-65,758	Calc. ^[58]
	0,5599	1,2076	0,5163	65,681	RX ^[76]
	0,5599	1,2074	-	-	RX ^[176]
	-	-	0,5155	65,679	Neutrons ^[46]
	0,5592	1,2059	-	-	Neutrons ^[182]
	0,5535	1,1905	0,510-0,513	64,9-65,9	Calc. ^[52]
	0,5617	1,2099	-	-	RX ^[183]
	0,5601	1,2082	-	-	RX ^[184]
$B_{13}C_2$	0,5633	1,2164	0,5198	65,62	RX ^[185]
	-	-	0,5186	65,605	RX ^[186]
	0,5653	1,2156	-	-	RX ^[48]
$B_{11,2}C$	0,5641	1,216	0,52	65,699	RX ^[76]
B_9C	0,5646	1,2157	-	-	Neutrons ^[182]
$B_{8,1}C$	0,5621	1,2215	0,5207	65,337	RX ^[76]
$B_{6,7}C$	0,5627	1,2147	-	-	Neutrons ^[182]
$B_{5,4}C$	0,5614	1,2143	0,5186	65,55	RX ^[76]
$B_{5,25}C$	0,5612	1,2116	-	-	Neutrons ^[182]
$B_{3,16}C$	0,5594	1,1977	-	-	RX ^[187]

1.3.2 Spectroscopie Raman

Les spectres théoriques du carbure de bore obtenus par spectroscopie Raman, ont pu être calculés grâce à la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.P.T.) ^[188]. Cela permet notamment d'attribuer chaque pic à chaque type/mode de vibration du réseau de B_xC .

Dans les spectres Raman expérimentaux du carbure de bore, dont un exemple est présenté sur le **figure 19a**, deux zones de fréquences de vibration sont distinguées ^[105, 154, 178, 189-191]. En dessous de 600 cm^{-1} les pics sont relativement fins et sont caractéristiques des chaînes triatomiques. Au-

delà de 600 cm^{-1} , les pics sont plus larges et l'élargissement est significatif du désordre apporté par la substitution du C dans les icosaédres (en comparaison aux pics fins du spectre du bore).

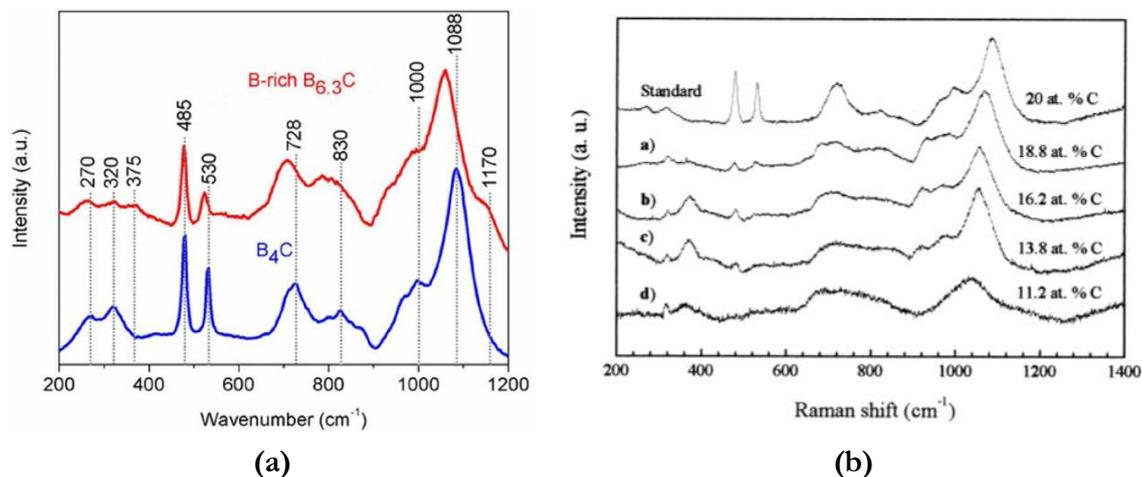


Figure 19 : Spectres Raman mesurés sur **(a)** des échantillons $B_{6,3}C$ et B_4C rapportés par Chauhan [192], et **(b)** des dépôts de B_xC de différentes compositions, rapportés par Conde [154].

Le pic intense retrouvé entre 1060 et 1080 cm^{-1} est lié à la vibrations des icosaédres (« breathing mode ») [189, 193]. Les deux principaux pics observés associés aux chaînes se situent à 480 et 533 cm^{-1} et sont attribués spécifiquement aux chaînes C-B-C [191]. Plus précisément, il s'agit respectivement de la rotation des chaînes perpendiculairement à leur axe, et à un mode de libration des chaînes [178]. À 270 et 320 cm^{-1} deux pics sont observés expérimentalement mais pas systématiquement, et ne correspondent à aucun mode de vibration calculé [49, 54] : ils sont attribués aux phonons acoustiques activés par le désordre [52]. Un mode de stretching des chaînes C-B-B à 375 cm^{-1} est également rapporté [178] mais est retrouvé principalement dans les carbures de bore riche en bore.

Les principaux types de vibration rapportés pour le carbure de bore sont résumés dans le **tableau 5**. Conde et al. [154] a montré l'évolution des spectres Raman de différents dépôts de B_xC de composition allant de 11 à 20% at. de C (**figure 19b**), et a montré plusieurs tendances. D'abord le duo de pic à 480 et 533 cm^{-1} , attribués aux chaînes linéaires, sont plus fins et intenses en augmentant la teneur en C. Cette observation expérimentale est corrélée à la théorie structurale selon laquelle la concentration de chaînes C-B-C diminue en diminuant la teneur en C [62]. Xie et al. [178] indique que du fait de l'origine vibrationnelle différente de ces deux pics, il convient de découpler leur évolution. Ainsi il précise que le pic à 485 cm^{-1} est décalé vers les hautes fréquences en diminuant la teneur en C de B_xC , tandis que le pic à 530 cm^{-1} voit sa fréquence diminuer. L'intensité des bandes à 270 et 320 cm^{-1} augmente avec la teneur en B dans B_xC [194]. Le pic large à 1088 cm^{-1} observe quant à lui un décalage vers les plus basses fréquences de vibration lorsque la teneur en C diminue, ainsi qu'un élargissement du pic, significatif d'une substitution par le B au

seins des icosaèdres [191]. Globalement, un élargissement général de l'ensemble des pics est observé en diminuant la teneur en C dans B_xC a été rapporté [178, 189].

Tableau 5 : Principaux mode de vibrations Raman du carbure de bore [49, 52, 54, 189, 191, 193].

(cm ⁻¹)	Type de vibration
270	<i>(Defect modes)</i>
320	
481	Chaînes C-B-C (<i>Stretching mode, rotation</i>)
533	Chaînes C-B-C (<i>Libration mode</i>)
695-763	Icosaèdres
825-830	Icosaèdres B ₁₂
950-1030	Icosaèdre B ₁₁ C (<i>Breathing mode</i>) et chaînes C-B-C
1088	

La présence de Si en tant qu'élément de Si dans B_xC peut être observé en Raman avec notamment l'observation d'un pic à 250 cm⁻¹ associé à la substitution du Si dans les chaînes linéaires [195] et d'un pic à 686 cm⁻¹ [196]. Il est également rapporté le décalage du pic de 1090 à 1070 cm⁻¹ et une diminution de l'intensité du pic à 483 cm⁻¹ [197].

1.4 Vers une hétéroépitaxie B_xC/4H-SiC

Pour exploiter le carbure de bore dans des applications telles que l'électronique, il est essentiel de connaître ses propriétés semiconductrices de manière plus poussée. Cela se fait généralement à partir de matériau monocristallin de haute qualité cristalline et de haute pureté. Quand les cristaux massifs font défaut (voir §1.2.1.2), la recherche s'oriente habituellement vers la croissance hétéroépitaxiale sur substrat hôte, si possible disponible commercialement et de haute qualité cristalline. Ce type d'élaboration présente sa part d'inconvénients mais aussi d'avantages, selon le substrat choisi. Ces différents aspects seront discutés dans les parties qui suivent.

1.4.1 Choix du substrat pour l'hétéroépitaxie de B_xC

1.4.1.1 Critères de sélection

La sélection du meilleur substrat hôte pour l'hétéroépitaxie de B_xC nécessite d'estimer en amont la compatibilité entre la couche et le substrat. Cette compatibilité se décline du point de vue :

- Chimique : stabilité (non-réactivité) entre la couche et le substrat. Idéalement pour B_xC, un carbure ou un borure.
- Thermique : comme vu dans la partie 1.2, les températures d'élaboration du carbure de bore cristallin sont élevées (>1200°C), ainsi le substrat choisi doit être suffisamment réfractaire pour que la croissance à suffisamment haute température puisse être envisagée. La différence de coefficient de dilatation thermique (CTE) entre la couche et

le substrat est également à considérer, car pouvant générer au refroidissement des contraintes résiduelles pouvant aller jusqu'à la fracture de la couche.

- Cristallographique : il est essentiel que le matériau déposé présente une compatibilité structurale (type de réseau cristallin et symétrie) avec le substrat. De plus, les paramètres de maille doivent être le moins éloignés possible pour espérer une bonne qualité cristalline.

1.4.1.2 Différents substrats disponibles et sélection du meilleur candidat

En vue de développer l'hétéroépitaxie de B_xC, l'objectif est de trouver un substrat compatible, répondant aux critères énoncés précédemment. Pour cette sélection, il est d'abord nécessaire de se restreindre aux matériaux présentant une température de fusion supérieure à 1200 °C, puisque la croissance des dépôts est prévue par CVD haute température : cela exclut des matériaux comme Ge, GaAs ou InP... Ainsi il advient que les substrats développés industriellement et disponibles dans le commerce répondant à cette exigence sont : le saphir, le SiC, le diamant, le silicium, l'AlN, le GaN et le ZnO. Le **tableau 6** synthétise les différentes propriétés d'intérêt pour la sélection du substrat approprié, comme les propriétés thermiques et cristallographiques.

Un premier constat est que la compatibilité cristallographique peut être aisément respectée, puisque mis à part le diamant et le Si, tous les substrats cristallisent dans un réseau hexagonal. S'agissant de la compatibilité thermique, il faudra exclure le silicium qui présente une température de fusion trop basse pour les températures de croissance visées.

Tableau 6 : Quelques propriétés d'intérêt des principaux substrats commerciaux disponibles dans l'industrie ^[198, 199].

Propriétés	Saphir Al ₂ O ₃	4H-SiC	Diamant	Si	2H-AlN	2H-GaN	ZnO
Nature chimique	Oxyde	Carbure	Carbure		Nitrure	Nitrure	Oxyde
Température de fusion (°C)	2050	2730	3550	1410	2200	2500	1975
Coefficient de dilatation thermique à 300 K (10 ⁶ C ⁻¹)	8,1	3,3 (a) 3,16(c)	0,8	2,6	4,2 (a) 5,3(c)	5,6 (a) 3,17 (c)	2,9
Energie de gap (eV)	9	3,3	5,5	1,1	6,2	3,4	3,4
Groupe d'espace (symétrie)	R $\bar{3}c$ (rhomboédrique)	P6 ₃ mc (hexagonal)	Fd $\bar{3}m$ (cubique)	Fd $\bar{3}m$ (cubique)	P6 ₃ mc (hexagonal)	P6 ₃ mc (hexagonal)	P6 ₃ mc (hexagonal)
Paramètres de maille (nm)	a _{hex} =0,48 c _{hex} =1,30	a _{hex} =0,31 c _{hex} =1,01	a _{cub} =0,36	a _{cub} =0,54	a _{hex} =0,31 c _{hex} =0,50	a _{hex} =0,32 c _{hex} =0,52	a _{hex} =0,25 c _{hex} =0,53

Considérant les autres critères, seul le 4H-SiC répond à ceux de la compatibilité chimique et thermique. Ce n'est donc pas étonnant que les seuls résultats de croissance hétéroépitaxiale de B_xC de la littérature aient été obtenus sur ce substrat. Néanmoins, le système $B_xC/4H-SiC$ se caractérise par des désaccords de paramètres de maille et de CTE importants entre ces matériaux. La stratégie entreprise dans cette thèse pour les accommoder sera présentée au paragraphe 1.5.5.

1.4.2 Structure, polytypes et propriétés du carbure de silicium SiC

1.4.2.1 Présentation des différentes structures du SiC

Dans le système binaire Si-C, l'unique composé pouvant se former à partir de ces deux éléments est le carbure de silicium SiC ^[200]. L'unité cristallographique de base du SiC est le tétraèdre régulier formé par 4 atomes de silicium aux sommets et un atome de carbone en son centre, formant une unité SiC_4 , ou inversement formant une unité CSi_4 (**figure 20**). La tétravalence du Si et du C leur confère dans cette structure une hybridation type sp^3 . Sa structure globale est présentée comme une alternance de bicouches composées de tétraèdres. Ces bicouches constituent des plans compacts et s'empilent, selon l'axe c ou axe $[0001]$.

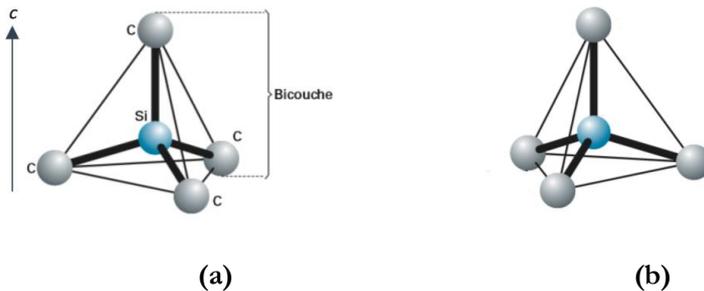


Figure 20 : Tétraèdres de SiC dits (a) gauche et (b) droit.

Comme montré sur la **figure 20**, un tétraèdre peut admettre deux « conformations » : gauche ou droite, où une simple rotation de 60° , autour de l'axe c , permet de passer de l'une à l'autre. La variation de l'orientation relative des tétraèdres d'une couche à l'autre a pour effet de pouvoir stabiliser différentes structures cristallines du SiC.

Cette capacité à exister sous plusieurs structures cristallines (polymorphisme) est une des particularités du carbure de silicium. Plus précisément, le phénomène rencontré dans le cas du SiC est le polytypisme, qui est un cas particulier de polymorphisme. Par définition, deux polytypes sont composés des mêmes modules (bicouches, tétraèdres...) mais ils se distinguent par la façon dont sont empilés ces modules (dite séquence d'empilement) ^[201, 202]. Finalement, les polytypes sont des polymorphes dont l'empilement ne diffère que dans une direction de l'espace (ici l'axe c).

Les différents polytypes du SiC sont parfois répertoriés sous les noms génériques de β -SiC et α -SiC ^[203]. β -SiC, appelé 3C-SiC, cristallise dans le groupe d'espace cubique $F\bar{4}3m$, tandis que

l'appellation α -SiC inclut les structures hexagonale $P6_3mc$ (SiC type H) et rhomboédrique $R3m$ (SiC type R). Cette notation n'est pas complète dans le sens où elle ne mentionne pas la séquence d'empilement. C'est pourquoi la notation de Ramsdell est la plus communément utilisée pour décrire les polytypes du carbure de silicium. Elle attribue à chaque structure la combinaison de deux lettres « NX », où N est le nombre de bicouches qui constitue chaque enchaînement élémentaire, et X indique la symétrie (X=C, H ou R respectivement pour cubique, hexagonal et rhomboédrique) [202, 204]. Il existe plus de 200 polytypes du carbure de silicium [205]. La **figure 21** présente les structures cristallographiques des polytypes les plus stables.

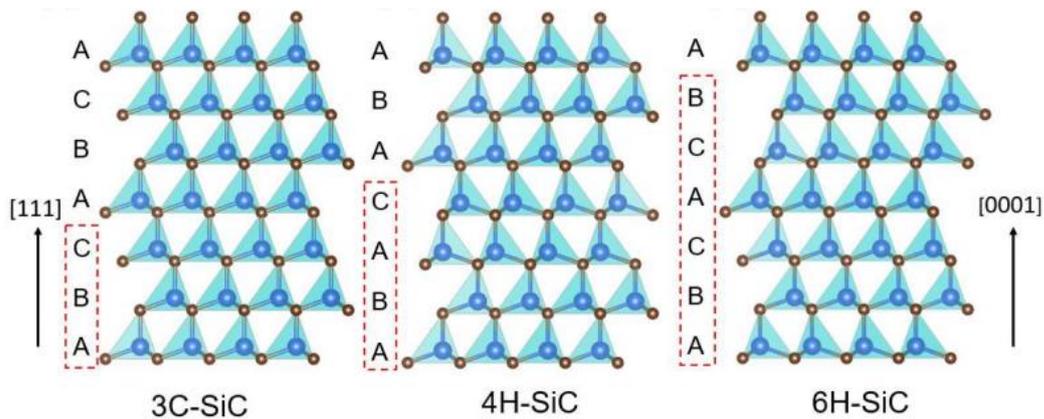


Figure 21 : Structures cristallographiques des polytypes de carbure de silicium les plus communément rencontrés : 3C, 4H et 6H.

Vis-à-vis de la disponibilité commerciale de substrats monocristallins, le 4H-SiC est clairement en avance sur les autres polytypes avec des tailles de substrats pouvant atteindre 150 mm (200 mm en démonstration) loin devant le 6H-SiC (75 à 100 mm) et le 3C-SiC (pas de substrats massifs mais uniquement des couches minces sur silicium). La forte croissance de la filière 4H pour des applications en électronique de puissance a favorisé le développement sur ce matériau essentiellement. C'est donc le polytype de choix pour une étude sur l'hétéroépitaxie sur substrat SiC.

1.4.2.2 Spécificités du 4H-SiC

Comme expliqué précédemment, la notation de Ramsdell « 4H » désigne une maille de type hexagonale associée à une périodicité de quatre bicouches de SiC suivant l'axe c. Plus précisément, il s'agit d'un empilement de type ABCB, ou de manière équivalente ABAC [206]. Le 4H-SiC s'inscrit dans le groupe d'espace $P6_3mc$ [207], ses paramètres de maille sont : $a=1,307$ nm et $c=1,005$ nm [208].

Sur l'échelle de Mohs, la dureté du carbure de silicium se situe entre le saphir (Al_2O_3) et le diamant, avec une valeur variant de 9,2 à 9,3 selon la nature du polytype [209]. Snead et al. rapportent

un module d'Young et une ténacité respectivement de 460 GPa et 3 MPa.m^{1/2} [207], ce qui fait du SiC un matériau rigide et fragile.

Le SiC est un semiconducteur à largeur de bande interdite (gap) élevée et indirecte dont la valeur à température ambiante varie selon les polytypes, de 2,39 eV pour le 3C à 3,26 eV pour le polytype 4H [113]. Ce grand gap permet au 4H-SiC de conserver des concentrations de porteurs intrinsèques très basses, même à haute température [210], lui ouvrant logiquement des applications hautes températures. Il possède un fort champ de claquage électrique de 5.10⁶ V.cm⁻¹ [113, 204], soit une valeur plus de dix fois plus importante que pour le silicium. Cette caractéristique est fondamentale puisqu'elle permet l'utilisation du 4H-SiC dans des composants à hautes tensions, notamment par l'augmentation de la densité de courant à l'état passant. Enfin, le carbure de silicium est parmi les semiconducteurs les plus conducteurs thermiquement (devant Si, GaAs et GaN, mais derrière le diamant). Avec une conductivité thermique de 3,6 à 4,9 W.cm⁻¹K⁻¹ [204], ce matériau réduit les problèmes d'auto-échauffement des composants électroniques, en favorisant la dissipation thermique. Enfin il présente un coefficient de dilatation thermique de 4.10⁻⁶ °C⁻¹ à 300 K [211].

Ces propriétés remarquables en font donc un matériau de choix dans plusieurs domaines, en particulier dans la microélectronique puisque ses performances sont aujourd'hui reconnues pour les applications haute puissance, haute fréquence et haute température.

Vis-à-vis des autres polytypes, le 4H-SiC montre tout son intérêt pour une utilisation dans des composants de puissance et se démarque des autres polytypes par ses meilleures performances. En outre, l'énergie de bande interdite, l'intensité du champ de claquage et la mobilité des porteurs du 4H-SiC dépassent largement ceux des autres polytypes (3,25 eV, 3x10⁶ V.cm⁻¹ et 800cm²/V.s respectivement) [212, 213]. La vitesse de saturation, mesurée parallèlement à l'axe *c*, est de 2x10⁷ cm.s⁻¹ [214], soit environ deux fois plus que le silicium. En pratique, une vitesse de saturation importante permet de réduire le temps de commutation entre l'état passant et l'état bloquant.

Actuellement, seuls des substrats monocristallins de SiC 4H ou 6H sont disponibles (d'assez bonne de qualité), pour la fabrication de composants fonctionnels. Le 4H-SiC présente des performances excédant celles du 6H en particulier en environnement hostile. Vis-à-vis des autres semiconducteurs à grand gap concurrents (Diamant, GaN) le 4H-SiC se présente comme étant un excellent compromis entre performance et qualité ce qui explique son intérêt scientifique grandissant et sa maturité technologique et commerciale.

Le 4H-SiC est retrouvé dans une multitude de dispositifs électroniques : diodes (PIN, Schottky...) ou transistors (bipolaires, FETs, MOSFETs, JFET, MESFET). Ces dispositifs ne font

intervenir que le 4H-SiC comme semiconducteur, ce qui limite aux homojonctions les possibilités d'innovation. Pour envisager des hétérojonctions à base de 4H-SiC, il est nécessaire de maîtriser l'hétéroépitaxie d'un autre semiconducteur sur le 4H-SiC. C'est ainsi le sujet de cette thèse mais ce n'est pas le premier essai d'hétéroépitaxie sur 4H-SiC qui peut être trouvé dans la littérature. Les parties suivantes feront une brève revue sur cette thématique pour essayer d'en tirer des tendances et/ou des informations pertinentes.

1.4.3 Revue des hétéroépitaxies et hétérostructures à base de 4H-SiC

Plusieurs systèmes hétéroépitaxiaux à base de 4H-SiC ont été rapportés dans la littérature. Trois exemples ont été sélectionnés, ayant mené à la caractérisation électrique des hétérojonctions ainsi fabriquées.

1.4.3.1 ZnO/4H-SiC

Malgré la relativement grande différence de paramètre de maille selon l'axe a , qui est d'environ 5,5 % pour ce système ^[215], des couches hétéroépitaxiales de ZnO sur 4H-SiC(0001) ont été obtenues par ablation laser pulsée (Pulsed Laser Ablation, PLD) ^[215-217] ou par ALD (Atomic Layer Deposition) ^[218, 219]. Les deux matériaux cristallisant dans des structure hexagonales (2H wurtzite pour le ZnO), la correspondance directe des structures est obtenue après hétéroépitaxie, sans rotation de la maille de ZnO vis-à-vis de celle du 4H-SiC ^[220, 221]. Les relations épitaxiales entre ZnO et 4H-SiC sont ainsi les suivantes : $[0001]_{\text{ZnO}} // [0001]_{\text{4H-SiC}}$ et $[10\bar{1}0]_{\text{ZnO}} // [10\bar{1}0]_{\text{4H-SiC}}$, soit une correspondance directe entre les deux mailles.

Plusieurs tentatives d'hétérojonctions ZnO/4H-SiC ont été rapportées ^[216, 218, 222], sans qu'elles permettent leur intégration dans des composants fonctionnels. Récemment, des propriétés intéressantes ont été mesurées sur des diodes n-ZnO/p-4H-SiC ^[223], avec notamment une amélioration du facteur d'idéalité et du courant de fuite, par rapport à ce qui avait été précédemment rapporté sur ce type de diode ^[224]. La fabrication de TFTs (thin film transistors) de ZnO sur 4H-SiC a également été rapportée et est en cours d'optimisation ^[215].

1.4.3.2 GaN/4H-SiC

Le cas du GaN (2H wurtzite) sur 4H-SiC est a priori plus favorable en termes de différences de paramètres de mailles selon a (de l'ordre de 3,1 %) ^[225]. Des couches hétéroépitaxiales de GaN peuvent être obtenues par exemple par MOCVD, variante de la MBE (épitaxie par jet moléculaire) utilisant des précurseurs organo-métalliques ^[226], ou par épitaxie en phase vapeur (EPV) ^[225]. Gkanatsiou et al. ^[227] rapportent les relations épitaxiales suivantes entre GaN et 4H-SiC :

$[0001]_{4H-SiC} // [0001]_{GaN}$, $[1\bar{1}00]_{4H-SiC} // [1\bar{1}00]_{GaN}$ et $[11\bar{2}0]_{4H-SiC} // [11\bar{2}0]_{GaN}$, autrement dit une correspondance directe des deux mailles.

Des HBTs (Transistor Bipolaire à Hétérojonction) GaN/SiC ont pu être élaborés sur substrats 6H-SiC [228, 229] et 4H-SiC [230]. Les résultats sont encore décevants en raison de gains en courant trop faibles et/ou de courants de fuite trop importants. Des HBTs à base d'AlGaN sur 4H-SiC ont également été envisagés [231].

1.4.3.3 Si/4H-SiC

Le système hétéroépitaxial Si/4H-SiC a été beaucoup étudié car potentiellement très prometteur pour tirer profit de la technologie silicium et pour fabriquer des composants plus performants. Cependant le système hétéro-épitaxial est complexe car nécessitant non seulement d'adapter la maille cubique (diamant) du Si à celle hexagonale du SiC mais aussi le désaccord de maille élevé, de l'ordre de 20 %, entre Si et 4H-SiC [232]. Malgré cette contrainte cristallographique, des couches hétéro-épitaxiales de Si sur 4H-SiC ont pu être obtenues par évaporation thermique [233], MBE [234, 235], ou encore par cristallisation de silicium amorphe (cristallisation catalysée par l'aluminium) [232]. Les relations épitaxiales ont été mises en évidence par Fissel et al. et sont : $(111)_{Si} / (0001)_{4H-SiC}$ et $(110)_{Si} / (0001)_{4H-SiC}$.

Basée sur ces tentatives d'hétéroépitaxie, la fabrication d'HETT (Heterojunction Tunneling Transistor) [236], ainsi que de diodes n-n et n-p a été démontrée [234], mais ces composants se sont avérés très peu performants et peu fiables [237].

1.4.3.4 Conclusions

En conclusion, il n'y a pas encore de dispositif électronique performant basé sur une hétérojonction avec le 4H-SiC. La qualité cristalline insuffisante des couches, en lien avec la problématique d'hétéroépitaxie désaccordée en maille, est à l'origine des principales limitations actuelles. Au niveau purement matériau, il peut être constaté que les relations épitaxiales avec le plan [0001] du 4H-SiC se fait généralement via les plans de haute densité atomique, [0001] pour les structures hexagonales et [111] voire [110] pour celles cubiques. Dans le cas de B_xC sur 4H-SiC, tous deux de symétrie hexagonale, une relation épitaxiale selon les plans (0001) pourrait être attendue. C'est d'ailleurs ce qui est reporté dans la littérature mais avec une dépendance à la polarité du germe de 4H-SiC (1.2.2.3). Ce point sera discuté plus loin dans le manuscrit. Enfin, dans les trois exemples cités précédemment, la littérature ne mentionne aucun problème de réactivité chimique entre la couche et le substrat SiC, probablement parce que les systèmes chimiques sont à l'équilibre aux températures d'élaboration.

Dans le cas du carbure de bore, l'étude du système thermodynamique B-C-Si, dont une revue de la littérature est présentée dans le prochain paragraphe, permettra de donner des indications sur la stabilité d'une éventuelle interface B_xC/SiC .

1.5 Le système thermodynamique B-C-Si

Afin d'étudier l'hétéroépitaxie $B_xC/4H-SiC$ d'un point de vue thermodynamique (stabilité, équilibre), il convient d'étudier le système thermodynamique B-C-Si. Le ternaire B-C-Si et les équilibres de phases mis en jeu dans ce système ont joué un rôle important dans le développement de céramiques réfractaires légères et des matériaux durs [238]. Ce système a suscité un grand intérêt notamment pour l'étude des mécanismes de frittage du SiC avec le bore et le carbone, et pour l'utilisation du silicium comme agent de frittage du carbure de bore [239].

1.5.1 Diagrammes binaires du système ternaire B-C-Si

1.5.1.1 Le binaire B-C

Le diagramme binaire B-C a été décrit en détail au paragraphe 1.1.3.

1.5.1.2 Le binaire Si-C

Le système thermodynamique Si-C est un système assez simple, comme le montre la **figure 22a**, qui a été étudié par plusieurs auteurs [200, 240-243].

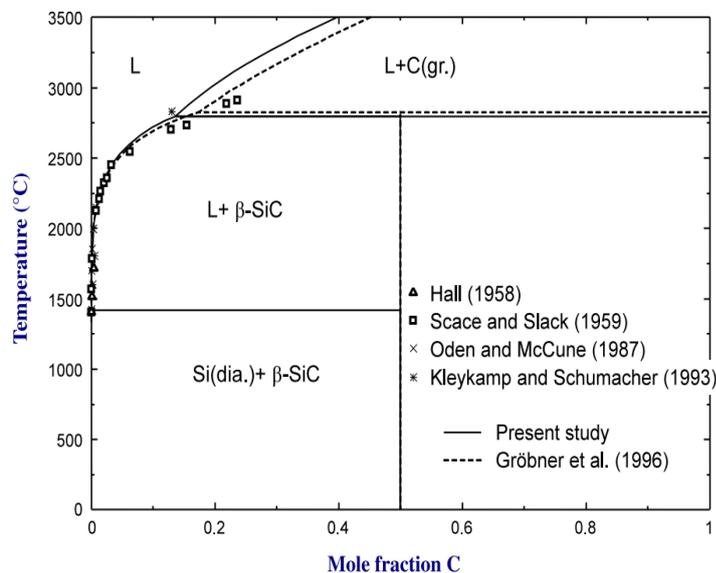


Figure 22 : Diagramme de phase du binaire Si-C, modélisé par Paek et al. [244].

Il se forme dans ce système le carbure de silicium, SiC, composé défini contenant 50 % at. de C. Ce composé se décompose par une transformation non-congruente de type péritectique à 2830°C [243], donnant un liquide riche en silicium (13 % at. de Si) et du carbone solide. La phase

Liquide est stable jusqu'à 1413°C où la transformation eutectique $\text{LIQ} \leftrightarrow \text{Si}(\text{diamant}) + \text{SiC}$ est observée. Il est à noter que la solubilisation du C dans la phase Liquide reste négligeable jusqu'à environ 2000°C. L'optimisation thermodynamique du système Si-C proposée par Gröbner en 1996 [240] est prise comme référence par de nombreux auteurs et est illustré sur la **figure 22b**. Plusieurs réévaluations du système ont été proposés par d'autres auteurs [244-246]. Les écarts entre ces modélisations et celle de Gröbner sont principalement autour de la description du liquidus. Il est à noter que les différentes optimisations ne prennent pas en compte les différents polytypes de SiC décrits au paragraphe 1.4.2.1.

1.5.1.3 Le binaire B-Si

Dans le système binaire B-Si, deux composés définis stables sont rapportés : SiB_3 et SiB_6 . SiB_3 cristallise dans un réseau rhomboédrique du groupe d'espace $R\bar{3}m$, et admet les paramètres de maille : $a=0,632$ nm et $c=1,27$ nm [247]. Il se décompose à 1270 °C via une réaction péritectoïde, donnant SiB_6 et une solution solide de Si enrichie en B. Le SiB_6 cristallise dans un réseau orthorhombique du groupe d'espace $Pnmm$, avec comme paramètres de maille : $a=1,440$ nm, $b=1,832$ nm et $c=0,991$ nm [247, 248]. Il présente une fusion non congruente de type péritectique à 1850°C et forme un liquide riche en B (65 % at. de B) et la solution solide intermédiaire SiB_n [249].

Du côté riche en bore, la solution solide intermédiaire SiB_n (groupe d'espace $R\bar{3}m$, $a=1,101$ nm, $c=2,386$ nm [247]) est observée sur une gamme de composition estimée entre 3 et 6,7 % at. de Si, ce qui donne une valeur n comprise entre 13,9 et 32,3 [250]. Armas [249] a validé l'existence de cette solution solide de 1,6 à 5,4 % at. de Si par des mesures de liquidus à haute température couplée à des analyses RX. Viala et al. [251], de leur côté, admettent, à l'issue d'expérience de diffusion de B dans Si à 1400 et 1600 °C, l'existence d'une solution solide de bore enrichie en silicium B(ss) uniquement (groupe d'espace $R\bar{3}m$, $a=1,093$ nm, $c=2,382$ nm [247]) existant jusqu'à 5,4 à 6 % at. de Si en fonction de la température. L'ensemble de la littérature, dont les modélisations du système B-Si, semble prendre les données d'Armas comme référence s'agissant de l'existence d'une solution solide SiB_n .

SiB_n se décomposerait par transformation péritectique à 2020 °C, pour former un liquide riche en B (89 % at. de B) et une solution solide de B enrichie en Si (B_{ss}) [249]. Une réaction eutectique est également rapportée à 1385°C pour une teneur en bore de la phase Liquide de 18 % at. de B ($\text{L} \leftrightarrow (\text{Si}) + \text{SiB}_6$).

Plusieurs modélisations du système B-Si ont été proposées [252-254] dont celle de Chen en 2009, présentée sur la **figure 23**.

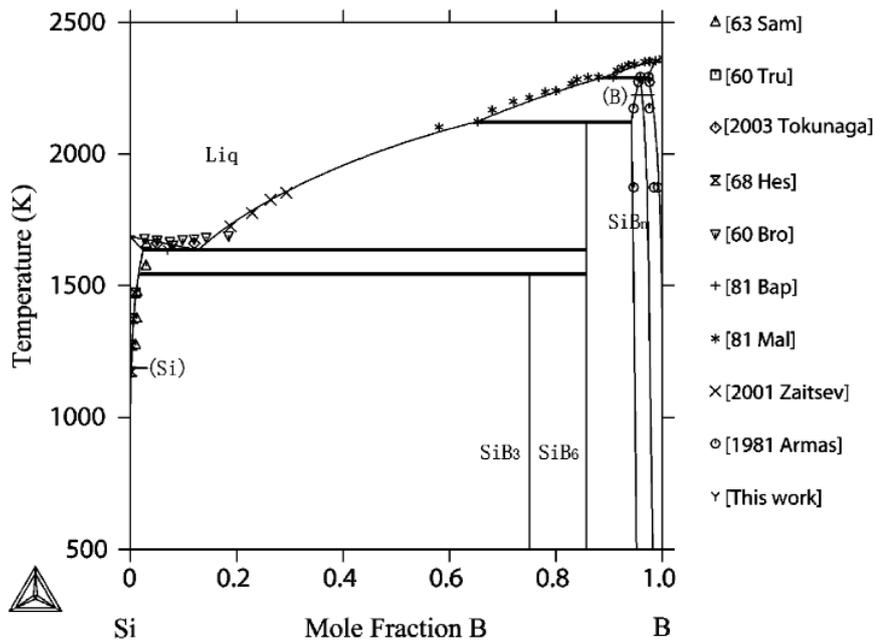


Figure 23 : Diagramme de phase du binaire B-Si, modélisation proposée par Chen et al. [255].

1.5.2 Description thermodynamique du ternaire B-C-Si

Contrairement aux autres systèmes ternaires B-C-X, aucun composé ternaire stable n'est mis en évidence dans la littérature dans le système ternaire B-C-Si à P_{atm} [27, 238, 247]. Ainsi les phases de ce ternaire sont les phases décrites dans les trois binaires B-C, B-Si et Si-C. Néanmoins, deux composés présentent des solubilités étendues dans le ternaire : le carbure de bore B_xC présente une solubilité en Si, et le carbure de silicium SiC admet une solubilité en B.

1.5.2.1 Solubilité en Si du carbure de bore

Les données de la littérature concernant la solubilité du Si dans B_xC sont limitées. Il a été rapporté que le Si se substitue préférentiellement au carbone dans les chaînes linéaires C-B-C [239, 256, 257], une position plus favorable que les sites B, ou même au sein des icosaèdres [258]. Il semblerait que la substitution au sein des chaînes soit thermodynamiquement plus favorable qu'une substitution au sein des icosaèdres [259]. Cependant une étude expérimentale indique que le Si occuperait des positions interstitielles entre les icosaèdres et les chaînes linéaires [260].

Telle et al. [239] ont déterminé expérimentalement que la solubilité maximale de Si dans B_xC était de $2,5 \pm 0,3$ % at. de Si à 2050 °C, alors que Kieffer propose une valeur de 4,3 % at. de Si à 2000 °C [27].

Werheit [254] indique que l'incorporation de Si dans B_xC (à hauteur de 2 % at. de Si) n'est pas neutre vis-à-vis de son comportement électronique. Il indique que le coefficient Seebeck du B_xC demeure positif (indiquant donc que la conduction de type p est conservée), bien qu'il soit

largement supérieur que dans le B_xC pur (sans Si), suggérant donc une amélioration de ses propriétés thermoélectriques.

1.5.2.2 Solubilité de B dans SiC

Le SiC présente une solubilité en bore, dépendante du polytype. Pour β -SiC (3C-SiC), les valeurs de solubilités sont inférieures à 0,2 % wt. de B à 2450-2500 °C [261-263]. Gao et al. [264] rapporte que la solubilité dépend du site substitutionnel. Dans 4H-SiC, la solubilité du bore à 1700 °C a été rapportée égale à $1,9 \cdot 10^{19}$ at/cm³. [265], soit moins de 0,02 % at. de B.

Des études de résonance de spin électronique, réalisées par Woodbury et Ludwig [266], permettent la proposition d'un modèle substitutionnel où B se substitue à C dans 3C-SiC. De leur côté, More et al. [267] ont étudié la littérature [261, 262, 268] et ont spécifié que la contraction de la maille cristalline de 3C-SiC lors de l'incorporation de bore suggère que B se substitue à Si. Tajima [269] rapporte que B se substitue à Si et C. Plus tard, il a été démontré que le B s'incorpore majoritairement en site Si dans le 6H-SiC, et probablement également dans les autres polytypes [270].

L'incorporation de B dans le SiC a un impact direct sur ses propriétés électroniques puisque c'est un dopant de type p du SiC [271]. Mais son comportement est très complexe puisque le niveau d'énergie dans le gap, associé à cet accepteur, dépend du site d'incorporation. Par exemple, dans 4H-SiC, lorsque le B est substitué au Si, il forme un niveau peu profond, alors qu'il donne un niveau plus profond lorsqu'il est substitué au C [264, 272].

1.5.2.3 Le ternaire B-C-Si

Les résultats expérimentaux de l'étude des équilibres entre phases du système B-C-Si ont été rapportés pour la première fois par Kieffer et al. [27], qui a précisé que la phase B_xC contenant du Si était principalement en équilibre avec le SiC, SiB_6 et SiB_n (aussi avec B_{ss} et C...) à 1700 °C (**figure 24a**) et 1900 °C. L'optimisation thermodynamique du système B-C-Si a ensuite été proposée par plusieurs auteurs [40, 238, 241, 247, 273]. Dans la plupart de ces études, la solubilité du Si dans le B_xC n'est pas prise en compte dans la modélisation malgré la mise en évidence expérimentale [27, 239] ou par le calcul [258].

1.5.3 Propositions de modélisation du système

Récemment, une description thermodynamique du système B-Si-C a été proposée par Chen et al. [255], sur la base des descriptions des systèmes binaires de Kasper et al. (B-C) [40] et de Gröbner et al. (C-Si), [240] auxquelles ils ont ajouté une réévaluation du système binaire B-Si. La base de données thermodynamique de Chen conduit, par exemple, à la section isotherme calculée à 1700 °C, proposée sur la **figure 24b**.

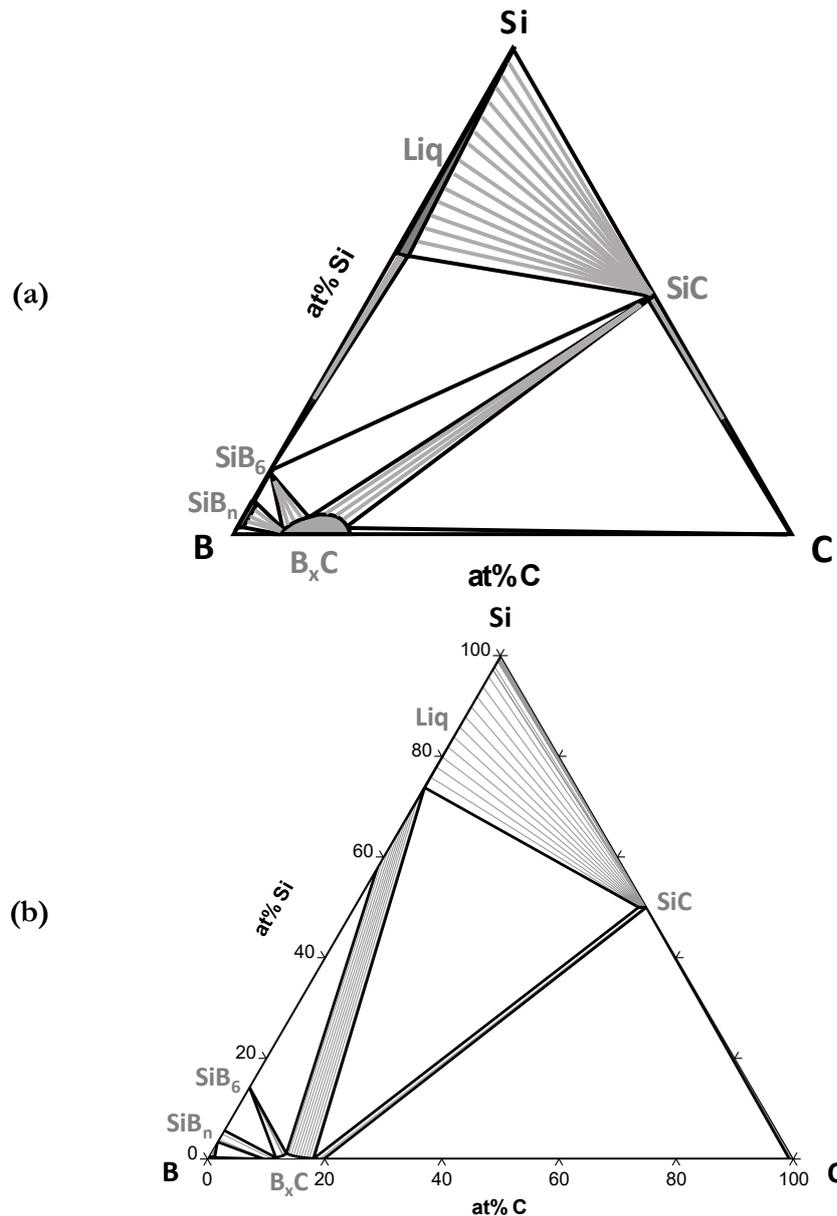


Figure 24 : (a) Proposition de section isotherme à 1700 °C du système ternaire B-C-Si redessinée d'après Kieffer et al. [27] et (b) Section isotherme calculée à 1700 °C du système ternaire B-C-Si d'après l'optimisation thermodynamique de Chen et al. [255].

Dans la modélisation du système B-C-Si par Chen, la solution solide de B dans SiC est définie selon un modèle substitutionnel de type $(\text{Si})_1(\text{C},\text{B})_1$ avec le bore occupant les positions du carbone. En se basant sur la structure cristalline de B_xC et des résultats de Werheit et al. [256], le modèle utilisé par Chen pour décrire B_xC est un modèle à deux sous-réseaux qui distingue les briques fondamentales de la structure cristalline de B_xC , à savoir i) les icosaèdres et ii) les chaînes linéaires triatomiques. Ce modèle est noté : $(\text{B}_{11}\text{C}, \text{B}_{12})_1(\text{CBC}, \text{CBB}, \text{BVaB}, \text{SiSi})_1$. D'après cette modélisation, la solubilité maximale du Si dans B_xC , environ 1,2 % at. de Si à 1700 °C, est atteinte lorsque le B_xC est en équilibre avec la phase liquide. Ce résultat de calcul diffère du travail expérimental de

Kieffer et al. ^[27] s'agissant de la valeur de solubilité du Si dans le B_xC et de la nature des équilibres entre phases.

Il est important de rappeler que la modélisation de $B_xC(Si)$ par Chen se base sur la description thermodynamique faite par Kasper, qui a choisi de décrire B_xC avec un modèle à deux sous-réseaux, mais d'autres auteurs proposent d'autres modèles. Saal et al. ^[53] décrit B_xC avec une modèle en 5 sous réseaux, selon : $(B)_{11}(B,C)_1(B,C,Va)_1(B,Va)_1(B,C,Va)_1$. Cette description, plus complexe, perd la signification cristallographique introduite par Kasper. Cependant, Saengdeejing et al. ^[42] reprend le modèle à 5 sous réseaux de Saal dans sa modélisation du système B-C, conduisant à des calculs admettant un écart avec ce qui est prévu par Kasper (**figure 4d**). La justification de ce choix est démontré sur la **figure 25** où les calculs d'activités de B et C dans la solution solide B_xC sont comparés entre le modèle à 2 sous réseaux (Kasper ^[40]) et celui à 5 sous réseaux (Saal ^[53]), ce dernier présentant une meilleure description des activités en lien avec les mesures expérimentales de Froment ^[274]. Dans ce sens, la modélisation de $B_xC(Si)$ proposée par Chen pourrait être reconsidérée en se basant sur un modèle à 5 sous réseaux afin de corriger le désaccord sur la teneur en Si dans B_xC entre le modèle de Chen et les mesures expérimentales. De même, Chen propose de décrire la solution solide SiB_n avec un modèle à trois sous réseaux $(B)_{61}(Si)(B,Si)_8$, mais certains auteurs proposent une description avec un modèle stœchiométrique, avec une fonction G dépendante d'une variable n ^[252, 254]. Cependant ce travail d'optimisation sort du cadre de cette thèse et nous nous limiterons à valider les équilibres entre phases pour justifier l'utilisation de la modélisation de Chen plutôt que celle de Kieffer.

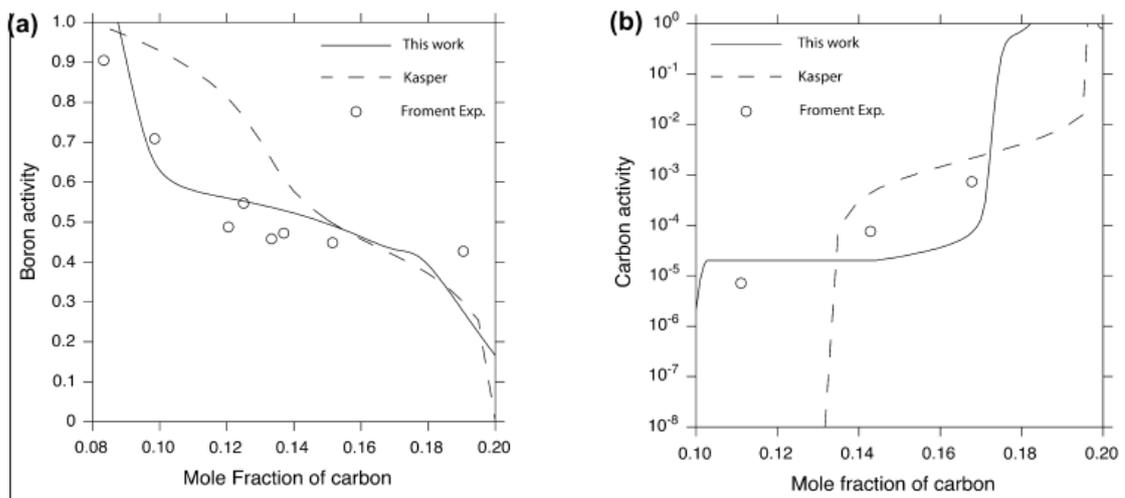


Figure 25 : Activités (a) du B et (b) du C calculées à partir de la modélisation de Saengdeejing et al. ^[42], en comparaison avec la modélisation de Kasper et al. ^[40] et des valeurs expérimentales de Froment ^[274].

1.5.4 Objectifs généraux

Les semiconducteurs, pièces fondamentales dans l'industrie de la microélectronique, sont soumis aux contraintes d'optimisation des performances toujours plus poussées, dans un contexte scientifique et économique de plus en plus compétitif. Parmi les carbures semiconducteurs, l'unique matériau développé tant scientifiquement que techniquement (et industriellement) est le SiC, et en particulier le 4H-SiC. Ce dernier s'est inscrit récemment comme une alternative crédible au silicium pour des applications spécifiques mais au fort développement actuel. De plus sa disponibilité commerciale sous forme de larges plaques monocristallines le rend de plus en plus attractif comme germe et/ou support pour d'autres matériaux.

Comparativement, le carbure de bore (B_xC) est une céramique technique très développée dans l'industrie mais ne peut encore être considéré comme un semiconducteur à fort potentiel. Pour progresser dans cette direction, il vaudra d'abord mieux connaître ses propriétés électroniques (§1.1.5.2). Ce retard de développement, au regard de son année de découverte, est probablement dû aux difficultés rencontrées pour l'élaboration de monocristaux, que ce soit sous forme massive ou de couches minces (§1.2).

Une étape préliminaire incontournable est donc la maîtrise de son dépôt sous forme de couche mince épitaxiale sur un substrat compatible chimiquement et cristallographiquement. Comme vu au paragraphe 1.4.1, le substrat « idéal » pour son hétéroépitaxie semble être le 4H-SiC.

La réalisation d'hétéroépitaxies $B_xC/4H-SiC$, au-delà de permettre l'investigation du carbure de bore en termes de propriétés électroniques, pourrait permettre, par la création de cette hétérojonction particulière, d'étendre la famille des composants à base de 4H-SiC et ainsi envisager d'accroître leurs performances.

L'hétéroépitaxie de B_xC sur 4H-SiC a été très récemment démontrée et rapportée dans la littérature, mais uniquement sur du 4H-SiC face C (orienté selon le plan $(000\bar{1})$) [146, 173]. Industriellement, la face C n'est quasiment pas utilisée pour fabriquer des composants électroniques à base de 4H-SiC, essentiellement en raison de la difficulté à contrôler sur cette face les faibles dopages à l'azote en dessous de $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Or, ces bas niveaux de dopage sont essentiels pour la tenue en (forte) tension de ces composants. Ainsi, c'est bien la face Si du 4H-SiC qui a le plus de potentiel applicatif et la démonstration de l'hétéroépitaxie de B_xC sur cette face reste encore à faire. L'emploi de la CVD, technique de croissance plus conventionnelle que la PLD ou la TVD (utilisée par Norimatsu et al. [173]), pourrait permettre une meilleure compréhension des mécanismes de croissance tout en offrant une approche plus facilement transférable à l'industrialisation en cas de succès.

L'objectif principal de cette thèse est donc la démonstration et la maîtrise du dépôt hétéroépitaxial du carbure de bore par CVD sur substrat 4H-SiC face Si. Cela passera par l'étude du système chimique et la compréhension des mécanismes mis en jeu.

1.5.5 Stratégie de croissance

De manière purement théorique, le désaccord de maille entre B_xC et 4H-SiC est très important, de l'ordre de 82 % pour le paramètre a (**tableau 7**). Cependant, Norimatsu et al. [173] ont démontré que ce désaccord pouvait descendre en dessous de 1% en considérant plusieurs mailles élémentaire ($6 \times a_{B_4C}$ et $11 \times a_{SiC}$). Cette valeur plus raisonnable permet d'envisager plus sereinement cette hétéroépitaxie. Cependant, malgré cela, l'hétéroépitaxie n'a toujours pas été démontrée sur la face Si du 4H-SiC. Une stratégie de croissance différente pourrait permettre de contourner la difficulté.

Tableau 7 : Comparaison des propriétés du B_4C et du 4H-SiC.

	B_4C	4H-SiC
Énergie de bande interdite (eV)	2,09	3,25
Groupe d'espace	$R\bar{3}m$	$P6_3mcc$
Paramètres de maille (nm)	$a_{hex}=0,56$ $c_{hex}=1,21$	$a_{hex}=0,31$ $c_{hex}=1,01$
Désaccord de paramètre de maille (par rapport à l'axe a de 4H-SiC)	82 %	
Coefficient de dilatation thermique ($10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	5,35	4
Désaccord de dilatation thermique	34 %	

Une des voies envisagées pour contourner le problème du désaccord de maille est la création de couches tampons ou *buffer*, en relation épitaxiale avec le substrat de 4H-SiC, en amont de la croissance de la couche. Cela permet en théorie de créer une zone de transition qui a pour but d'initier la croissance épitaxiale et éventuellement accommoder les désaccords de maille et les contraintes.

Cette démarche, classique pour des hétéroépitaxies à fort désaccord de maille, a déjà été mise en œuvre dans l'équipe *Couches Minces* du LMI, pour le système 3C-SiC sur Si [275, 276]. Pour cette hétéroépitaxie, la procédure optimisée en deux étapes comprend la carburation du substrat de Si (à 1150 °C) pour former un buffer épitaxial de 3C-SiC (par conversion de la surface du substrat sous flux de C_3H_8), suivie ensuite par l'épaississement de la couche épitaxiale par CVD conventionnelle à plus haute température (1350 °C).

Cette expertise au LMI a inspiré un procédé similaire, schématisé sur la **figure 26**, pour la croissance hétéroépitaxiale de B_xC sur 4H-SiC. Ce procédé consisterait donc en une « boruration » de la surface de 4H-SiC par réaction avec BCl_3 , (qualifiée de CVD réactive ou RCVD) afin de

former une fine couche monocristalline de B_xC . Ensuite une étape de CVD à plus haute température permettrait la reprise de la croissance épitaxiale de la couche.

Deux précurseurs distincts du B et du C sont ainsi envisagés pour la croissance de B_xC : BCl_3 et C_3H_8 . L'étude de ce couple de précurseurs pour la CVD du carbure de bore n'ayant pas été rapporté à notre connaissance dans la littérature (au-delà de 1000 °C, ce travail de thèse sera accompagné d'une étude thermodynamique de la CVD du carbure de bore avec ces précurseurs. Il sera notamment étudié les fenêtres expérimentales, en température et en flux, optimales pour le dépôt.

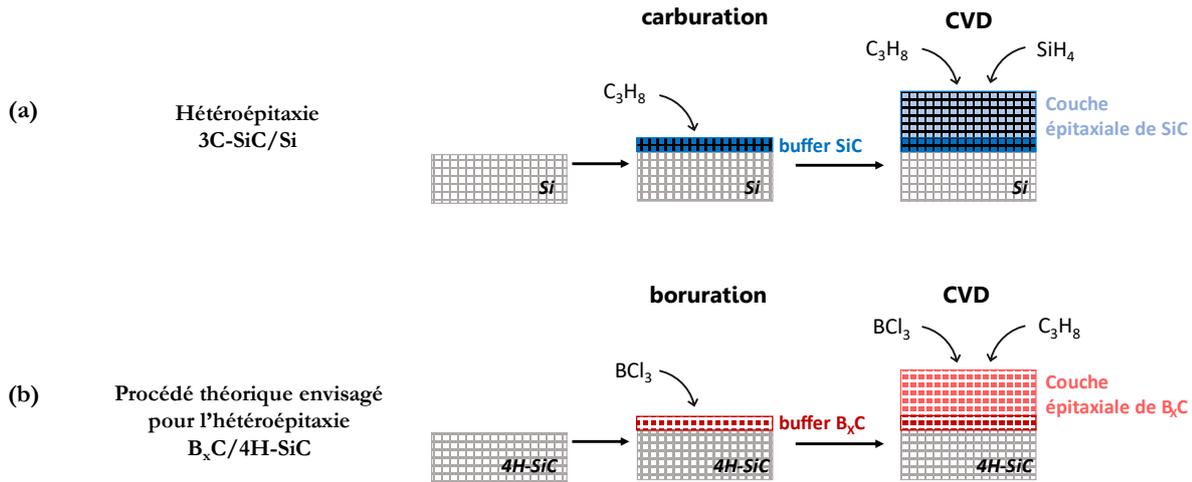


Figure 26 : Schéma (a) du procédé en deux étapes de l'élaboration de couches hétéroépitaxiales de 3C-SiC/Si, d'après [275, 276], et (b) procédé théorique transposé au système $B_xC/4H-SiC$.

Enfin, même si la différence de coefficients de dilatation thermique (tableau 7) est potentiellement préoccupante, les difficultés liées à ce paramètre sont difficilement anticipables, tout d'abord parce que la littérature ne mentionne pas clairement de problèmes de fissuration et /ou de forte contrainte, et aussi car il existe de nombreuses stratégies pour mitiger la contrainte dans les couches. En pratique, ce n'est que si l'hétéroépitaxie est réussie, que les problèmes liés à la contrainte d'origine thermique pourront être estimés.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre introductif, nous avons présenté le matériau carbure de bore et ses principales applications. Ses propriétés semiconductrices sont encore largement inconnues, en lien avec les difficultés de croissance cristalline de ce matériau réfractaire. En s'appuyant sur les résultats de la littérature, nous avons ciblé l'hétéroépitaxie sur substrat 4H-SiC par CVD comme potentielle solution à l'élaboration de couches minces monocristallines de B_xC . Pour essayer de contourner les difficultés liées à l'emploi de la face Si du 4H-SiC, nous avons proposé une stratégie de croissance inspiré du système hétéroépitaxial 3C-SiC/Si. L'étude expérimentale sera complétée par une étude thermodynamique du système B-C-Si.

Chapitre 2. Méthodes expérimentales

Ce chapitre présente les moyens expérimentaux d'élaboration et de caractérisation des dépôts et des échantillons spécifiques mis en œuvre et analysés dans cette thèse. Après une présentation du bâti d'épitaxie CVD expérimental, un bref descriptif des techniques de caractérisation de routine et spécifiques sera présenté. L'élaboration de couples de diffusion sera également explicitée, ainsi que la méthodologie de caractérisation.

2.1 Bâti d'épitaxie de B_xC

2.1.1 Réacteur CVD

La croissance de carbure de bore est réalisée dans un bâti expérimental conçu et monté en interne au laboratoire, spécialement dédié aux dépôts de carbures (B_xC , SiC) de haute pureté. Sa conception a été grandement inspirée du bâti d'épitaxie de SiC fonctionnant depuis de nombreuses années au LMI (le réacteur en quartz est d'ailleurs en tout point identique et interchangeable entre les deux bâtis). L'installation CVD est présentée sur la **figure 27**. Le réacteur CVD est un réacteur vertical à paroi froide en quartz de 70 mm de diamètre et fonctionnant à la pression atmosphérique.

Le sas d'introduction

Pour garantir la haute pureté des dépôts et éviter la contamination du réacteur, le système de chargement et déchargement des substrats dans le réacteur est constitué d'un sas d'introduction (élément n°9 de la **figure 27**) fonctionnant sous vide primaire. Il permet de charger les échantillons sur le porte échantillon qui est disposé à l'extrémité d'une canne de transfert horizontale (élément n°7). Cette dernière permet de translater le porte échantillon du sas vers l'embase du réacteur, isolés l'un et l'autre par une vanne tiroir (élément n°10). Le sas est purgé par des cycles de pompage/remplissage à l'argon purifié (N_2 est à éviter car l'azote est un dopant n du SiC) lors des étapes de chargement et déchargement des échantillons, afin d'éliminer la pollution atmosphérique. Un suscepteur en graphite recouvert de SiC, de 40 mm de diamètre, est utilisé comme porte-échantillon. Les cannes horizontale et verticale permettent sa translation dans le réacteur et son positionnement centré à hauteur des spires de chauffe.

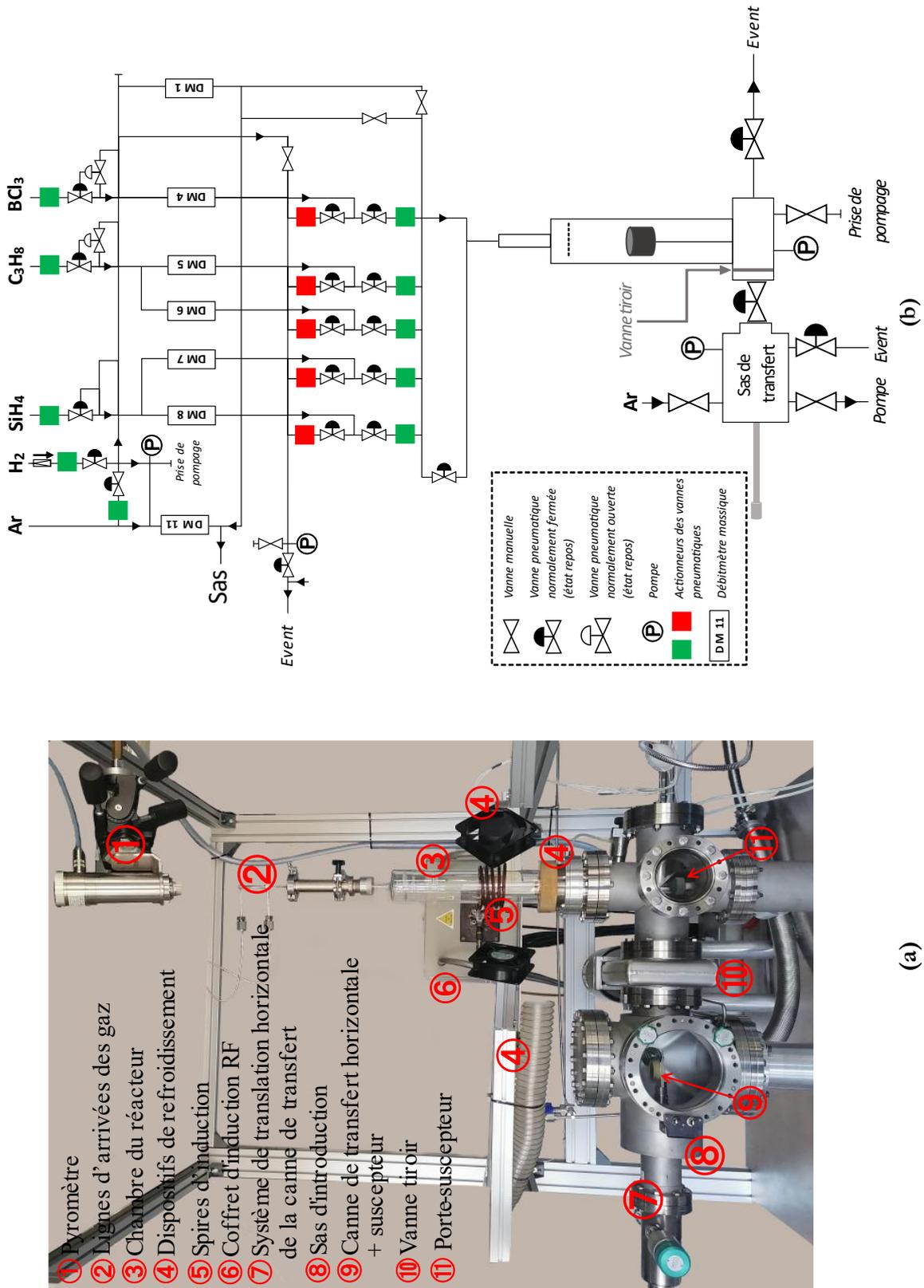


Figure 27 : (a) Photographie légendée du bâti expérimental CVD et (b) schéma de distribution des lignes de gaz.

Le système de chauffe et de refroidissement

La chauffe localisée du suscepteur est réalisée par induction par le biais d'un générateur de radiofréquences haute puissance (Celes, 50kW, 15-20 kHz). La température est mesurée directement sur le suscepteur par pyrométrie optique^a (Fluke Process Instruments, Endurance Series) couplé à un régulateur (Eurotherm 2404) pour assurer le contrôle de la chauffe. La gamme de température exploitable est d'environ 650 °C à 1750 °C. Lors de la chauffe, différents systèmes de refroidissement (circulation d'eau à la base du réacteur, ventilateurs et soufflerie sur les parois) garantissent un refroidissement suffisant du réacteur. En fin d'expérience, le refroidissement de l'échantillon jusqu'à température ambiante s'effectue de manière naturelle sous le flux de gaz vecteur H₂ pendant 30 min à 16.10³ sccm^b (16 slm)^c. L'utilisation fréquente de températures dépassant 1400 °C affecte la durée de vie du suscepteur de deux manières :

- Il se recouvre progressivement d'un dépôt de B_xC qui rugosifie sa surface et modifie donc le transfert de chaleur vers l'échantillon,
- La couche de SiC recouvrant le suscepteur (250 µm d'épaisseur) est rapidement attaquée en dessous des échantillons par un phénomène de transport de proximité assisté par H₂. Ce phénomène nous est bien connu car observé depuis longtemps dans le bâti dédié au SiC.

La mise à nu du graphite du suscepteur modifie sensiblement les conditions de croissance par un apport supplémentaire et non contrôlé de C en phase gazeuse sous l'effet de l'attaque par H₂ à haute température. De ce fait, nous essayons de positionner les échantillons à des endroits différents à chaque expérience pour augmenter la durée de vie du suscepteur. Malgré cela, nous sommes amenés à changer régulièrement ce suscepteur.

Les précurseurs et autres gaz

L'argon et l'hydrogène sont respectivement utilisés comme gaz de purge (sas) et gaz vecteur entraînant les précurseurs. Conditionnés sous forme de cadres de 9 bouteilles de 200 bars et de pureté 99.999% (Alphagaz 1TM), ils passent chacun dans un purificateur en ligne (NuPure III Omni) à cellule chauffée (300-400 °C) permettant d'abaisser le taux d'impuretés jusqu'à quelques ppb (O

^a Une calibration en température du pyromètre a été réalisée en effectuant des essais de fusion avec deux étalons : le germanium ($T_f^{Ge}=938$ °) et le silicium ($T_f^{Si}=1414$ °). Les températures de fusion expérimentales, mesurées par le pyromètre ont été de 945 et 1402 °C respectivement pour le Ge et le Si. La valeur pyrométrée présente donc un écart avec la température réelle au maximum de 12 °C.

^b Sccm : Standard Cubic Centimeters per Minute.

^c Slm : Standard Liter per minute.

et N compris). Le trichlorure de bore (BCl₃, dilué à 1% dans Ar^a, pureté 99,999%, LindeGas), le propane (C₃H₈, dilué à 5% dans H₂, pureté initiale >99,95 %, Air Liquide, repurifié à travers un purificateur en ligne Omicron) et le silane (SiH₄, dilué à 1% dans H₂, pureté 99,999 %, Air Liquide) sont utilisés comme précurseurs pour le bore, le carbone et le silicium respectivement. La gamme de débits exploitables pour chaque précurseur est récapitulé dans le **tableau 8**.

Tableau 8 : Pureté, composition et gamme de débits des précurseurs utilisés.

Gaz	Fournisseur	Pureté	Dilution	Gamme de débits (sccm)
Propane C ₃ H ₈	Air Liquide	>99,95 %	5 % dans H ₂	0,1 - 25
Trichlorure de bore BCl ₃	LindeGas	99,999 %	1 % dans Ar	0,5 - 10
Silane SiH ₄	Air Liquide	99,999 %	1 % dans H ₂	0,025 - 10

La distribution des gaz

L'H₂ (16 slm) entraîne tous les précurseurs vers le sommet du réacteur (**figure 27**, élément n°2), sauf pour le BCl₃ qui est introduit séparément en raison de sa réactivité potentielle avec les autres précurseurs. Le mélange des gaz est homogénéisé grâce à une grille située en partie haute de la chambre du réacteur. Au total, 6 débitmètres massiques (série 5850E et 5850TR de Brooks Instruments) ont permis la commande et la régulation des débits dans le réacteur et l'évent. Le propane et le silane sont commandés par deux débitmètres différents, ce qui permet de couvrir une plus large gamme de débits pour chacun des précurseurs. Cela servira notamment lors de la procédure de calibration 3C-SiC/Si décrite plus loin. La ligne « évent » permet de préparer les débits de précurseurs avant leur introduction dans la ligne réacteur : une simple commutation des vannes pneumatiques permet de basculer un débit de l'évent vers le réacteur. À la fin de la croissance, les débits des précurseurs sont reconfigurés vers l'évent juste avant le refroidissement. Les sorties de gaz (du réacteur, des lignes d'évent et du sas) sont redirigées vers trois bains de retraitements :

- (1) Huile lourde permettant d'isoler le réacteur des vapeurs des autres bains,
- (2) Bromate de sodium acidifiée à l'acide sulfurique (bain oxydant),
- (3) Soude.

La combinaison des bains (2) et (3) permet, en particulier, de neutraliser les dérivés chlorés (HCl, BHCl₂...) et les hydrures (B₂H₆) issus de la décomposition du BCl₃.

^a Le mélange BCl₃+H₂ n'étant pas stable sur le long terme, un gaz de fond inerte comme l'Ar est utilisé pour le stockage de BCl₃.

Les substrats et leur préparation

Sauf étude spécifique, tous les dépôts ont été effectués sur la face (0001) Si, désorientée de 4° (vers la direction $[11\bar{2}0]$) par rapport à l'axe c, de substrats 4H-SiC de chez SiCrystal. Ils sont dopés de type n (azote) avec un dopage de quelques 10^{18} à 10^{19}cm^{-3} . Les échantillons utilisés sont principalement des carrés de $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ dont l'épaisseur varie globalement de 250 à 350 μm selon les substrats.

Avant leur utilisation, les échantillons sont dégraissés au méthanol pendant 10 minutes dans un bain ultrasonique. Ils sont ensuite séchés à l'argon.

Chaque procédure de dépôt est précédée d'une étape de recuit in-situ permettant un nettoyage complémentaire de la surface ainsi que sa désoxydation. Cette étape s'effectue le plus souvent sous H_2 à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes.

2.1.2 Mise en service du bâti CVD : procédure test

Comme précisé précédemment, le bâti CVD employé dans cette thèse a été spécialement monté pour cette étude sur la croissance de carbure de bore. Cependant, la première expérience de dépôt de couche mince n'a pas été dédiée à ce matériau mais au SiC. En effet, nous avons estimé que le meilleur moyen de s'assurer du bon fonctionnement de ce réacteur était d'appliquer des procédures de croissance tests employées classiquement dans le bâti SiC puisqu'il a servi de modèle à ce nouveau bâti. Ces croissances tests correspondent à l'homoépitaxie du 4H-SiC et à l'hétéroépitaxie du 3C-SiC sur Si(100). En dehors du démarrage du bâti, ces tests ont été régulièrement effectués comme « contrôle » après certaines interventions sur le bâti comme le changement du réacteur ou d'une bouteille de gaz précurseur, l'utilisation d'un suscepteur neuf voire pour le redémarrage après une certaine période d'inactivité du bâti. À un stade plus avancé de la thèse, c'est la croissance hétéroépitaxiale de B_xC sur 4H-SiC qui est également devenue un test de croissance. Si le réacteur en quartz a vu l'air avant la croissance test (démarrage initial, changement du réacteur), le dégazage des parois au pistolet chauffant (associé au test de fuite) n'est pas suffisant car les parois vont être chauffées à plus haute température en cours de croissance et donc potentiellement dégazer plus d'impuretés. Il est donc préférable de réaliser un « culottage » du réacteur. En pratique, cela consiste à effectuer un recuit du suscepteur à $1500\text{ }^\circ\text{C}$ sous $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ (afin de limiter l'attaque du revêtement en SiC) pendant une heure.

La croissance hétéroépitaxiale de 3C-SiC sur substrat de Si(100) est présentée ici pour illustrer le fonctionnement standard du réacteur. Après nettoyage ultrasonique au méthanol (comme décrit précédemment), le substrat de Si est introduit dans le sas de transfert, sur le suscepteur, lui-même

placé sur la canne de transfert. Le sas est alors fermé puis purgé à l'argon : 3 cycles de pompage (vide primaire) et remplissage (jusqu'à pression atmosphérique) sont réalisés, puis le sas est mis en balayage sous 3 slm d'Ar. Pour effectuer le transfert du sas vers le réacteur, celui-ci est également mis en balayage sous un flux d'H₂ de 8 slm. La vanne tiroir est alors ouverte, puis le porte échantillon est translaté vers le réacteur d'abord via la canne horizontale, puis par la canne verticale. Sa position est ajustée au niveau des spires à induction. Une fois la canne horizontale retirée, la vanne tiroir est refermée. Le balayage d'H₂ dans le réacteur est alors ajusté à son débit de fonctionnement qui est de 16 slm.

La procédure de croissance adaptée au bâti est présentée sur la **figure 28**.

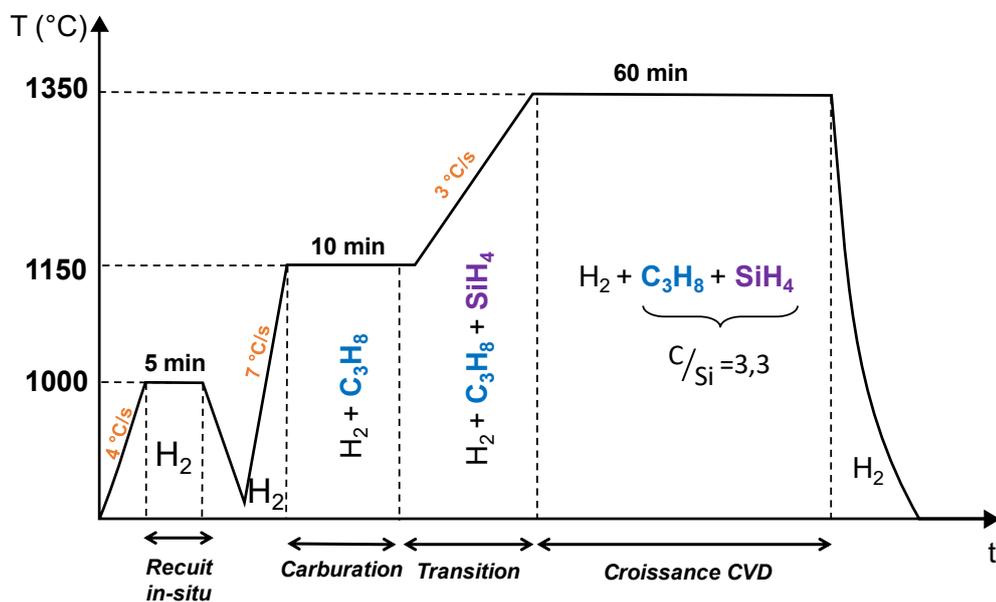


Figure 28 : Schématisation de la procédure simplifiée de croissance hétéroépithaxiale de 3C-SiC sur Si.

Le profil de chauffe est programmé via le régulateur. Différents flux pour chaque précurseur sont utilisés lors de la croissance, optimisés pour chaque étape. Nous ne rentrerons pas dans ces détails ici (voir référence [\[276\]](#) pour plus d'information). Les flux des différents précurseurs balayent l'évent avec les débits visés pendant au moins 5 min avant d'être envoyés dans le réacteur au moment voulu. La procédure commence par un recuit in situ sous atmosphère réductrice (H₂) à 1000 °C. Ce dernier permet l'élimination de l'oxyde natif présent en surface du substrat de Si. La deuxième étape (carburation par RCVD) permet l'élaboration de la couche tampon de SiC. Elle s'effectue à 1165°C sous flux de propane dilué dans le gaz vecteur H₂. Lors de la transition entre la RCVD et la CVD, le flux de propane doit être abaissé et le silane introduit pour éviter toute attaque du buffer par l'H₂ avant la reprise de croissance par CVD. De cette manière, la couche de SiC est légèrement épaissie pendant la transition en température, ce qui limite l'exodiffusion du Si à partir

du substrat. Enfin, la croissance par CVD du 3C-SiC s'effectue à 1350 °C sous flux de propane et de silane avec un rapport C/Si de 3,3 en phase gazeuse. À l'issue de la procédure de dépôt, le retour à température ambiante s'effectue sous débit d'hydrogène seul. Le déchargement de l'échantillon s'effectue selon les mêmes étapes que celle décrite pour le chargement, mais en sens inverse. .

Cette procédure, réalisée dans le bâti conçu pour la croissance du B_xC , a permis de valider son bon fonctionnement. La morphologie du dépôt obtenu (**figure 29a**) correspond parfaitement à celle d'un dépôt équivalent obtenu dans un réacteur spécialement dédié à la croissance du SiC présentant une configuration similaire (**figure 29b**). La rugosité extraite d'un scan AFM de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ (non présenté ici) est trouvée égale à 18 nm. La vitesse de croissance est d'environ $2,3 \mu\text{m}/\text{h}$.

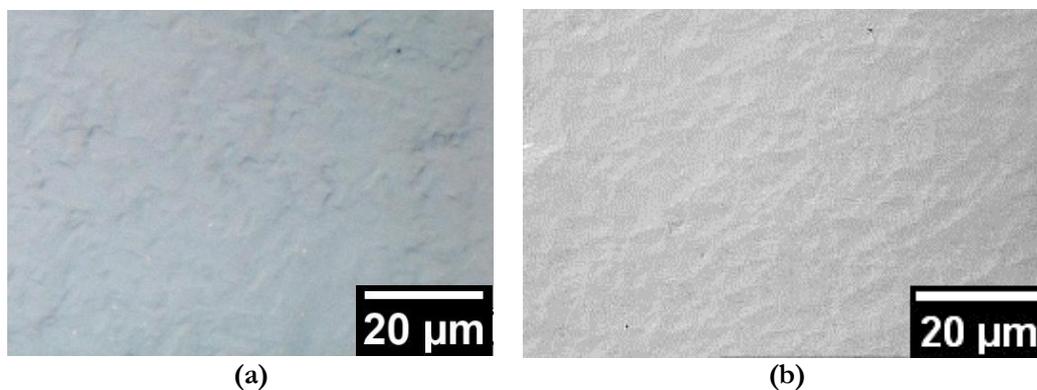


Figure 29 : Morphologies de surface typique de couches hétéroépitaxiales de 3C-Si/Si obtenues dans (a) le réacteur décrit pour la croissance de B_xC et (b) le réacteur dédié à la croissance de SiC au LMI.

2.2 Techniques de caractérisation de routine des dépôts

Cette partie présente les méthodes de caractérisation utilisées quasi-systématiquement pour tous les dépôts réalisés, avec une description des conditions d'analyse employées. L'objectif de ces techniques de routine est la caractérisation morphologique, chimique et structurale des couches déposées.

2.2.1 Analyse morphologique et topographique : outils microscopiques

Microscopie optique

Les observations optiques ont été réalisées au moyen d'un microscope à contraste interférentiel Nomarski (Olympus BX60), pour une première observation basique et globale de la morphologie de surface. Même si la résolution reste assez limitée pour caractériser finement cette morphologie, les différents grossissements disponibles (maximum $\times 1000$) permettent de se faire une première idée de l'état de la surface. Cela est utile notamment pour comparer des échantillons entre eux mais aussi pour juger de l'homogénéité des dépôts en complément d'une observation visuelle. Il est ainsi

aisé de relever par exemple des effets de bords (inhomogénéités morphologiques entre le centre et la périphérie du dépôt).

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Une analyse plus fine de la morphologie des dépôts est réalisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), disponible au Centre Technologique des Microstructures (CT μ) de l'Université Lyon 1. L'appareillage utilisé est un microscope à canon à émission de champ (FEI Quanta 250 FEG) fonctionnant sous haut vide. Classiquement, les conditions d'acquisition des images ont été : une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 5 keV, une distance de travail de 10 mm et une taille de sonde de 3,0 μm . Les échantillons étant conducteurs, aucune préparation particulière n'a été nécessaire pour l'observation surfacique des couches. Nous avons utilisé un détecteur à électrons secondaires (SE) pour l'obtention d'un contraste topographique et un détecteur à électrons rétrodiffusés (BSE) pour l'observation d'un contraste chimique. En utilisant le détecteur BSE il est possible de discriminer des phases constituées d'éléments lourds (par exemple Si) ou légers (B, C) : plus la zone sondée est claire, plus les éléments rétrodiffusent sont lourds.

Microscopie à Force Atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique (AFM) a été utile de manière complémentaire pour l'observation plus fine de la surface et la détermination de valeurs quantitatives (hauteurs de certains objets, rugosité moyenne surfacique (RMS) des dépôts). Les images AFM ont été enregistrées grâce au microscope Nano-Observer[®] commercialisé par CSI. Les analyses se sont faites à l'air en utilisant la configuration de contact intermittent (*tapping*). Le logiciel Gwyddion (version 2.58) a été utilisé pour le traitement des images et l'extraction des valeurs de RMS.

2.2.2 Analyse structurale par Diffraction des Rayons X (DRX)

Au cours de cette thèse, plusieurs diffractomètres ont dû être utilisés. Tous correspondent à un montage Bragg-Brentano, en configuration θ - 2θ et utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda=0,154$ nm) :

- Diffractomètre Philipps PANalytical X'Pert PRO, équipé d'un détecteur de type X'celerator. Un pas de $0,016$ $^{\circ}2\theta$ a été utilisé avec un temps de comptage par pas de 0,5 s.
- Diffractomètre Bruker D2 PHASER Benchtop, fonctionnant avec un détecteur LYNXEYE XE. Un pas de $0,016$ $^{\circ}2\theta$ a été utilisé avec un temps de comptage par pas de 0,5 s.
- Diffractomètre Bruker D8 Advance (CDHL, Lyon 1) qui utilise le détecteur LYNXEYE XE. Un pas de $0,01024$ $^{\circ}2\theta$ a été employé avec un temps de comptage par pas de 0,19 s.

La caractérisation DRX des dépôts sur 4H-SiC présentait deux objectifs. Le premier était la détermination structurale de la phase déposée, en l'occurrence confirmer le dépôt de B_xC , et/ou

identifier une autre phase déposée. Un deuxième objectif était de déterminer si le dépôt présentait une orientation cristalline préférentielle et si possible identique à celle du substrat (hétéroépitaxie). Bien que la désorientation de 4° des substrats 4H-SiC(0001) rende délicate l'analyse par DRX en θ - 2θ conventionnelle, elle reste cependant un outil puissant pour la détermination d'une corrélation entre l'orientation du dépôt et celle du substrat. Pour ce faire, il est nécessaire d'optimiser la position de l'échantillon dans le plan. Cela a été fait manuellement par rotation de la manière suivante : l'échantillon est placé sur le porte-échantillon, et un scan rapide est effectué autour de l'angle de diffraction du plan (0004) du 4H-SiC situé à $35,7^\circ 2\theta$. L'échantillon est tourné progressivement, en faisant régulièrement des scans, jusqu'à ce que le signal du substrat soit observé très intense. Si la couche est hétéroépitaxiale (ou fortement orientée avec la même direction de désorientation que le substrat), alors son signal ressortira de manière intense également. Le diffractogramme sur toute la gamme angulaire peut alors être lancée.

2.2.3 Analyse chimique par spectroscopie Raman

Des informations chimiques et structurales sur les dépôts ont pu être obtenues grâce à la spectroscopie Raman, qui exploite la propriété de la diffusion inélastique de la lumière dans la matière. Le spectromètre Raman utilisé dans cette thèse est un LabRAM ARAMIS de chez Horiba (accessible au sein de la plateforme CECOMO, Lyon 1). Il est équipé d'un laser He-Ne ($\lambda=633$ nm) et d'une diode laser ($\lambda=473$ nm). Sauf si spécifié différemment, toutes les mesures ont été effectuées à 473 nm, réglé à une puissance de 100 % à partir d'un objectif $\times 50$, en utilisant un réseau à 1800 traits/mm, un temps d'acquisition de 30 à 120 secondes, et en réalisant deux acquisitions par spectre. La gamme spectrale a été choisie de 200 à 1300 cm^{-1} , gamme d'intérêt pour l'identification de carbure de bore. Tous les échantillons ont été analysés sous air, l'échantillon étant simplement déposé sur la platine du microscope optique couplé au spectromètre.

2.3 Caractérisations spécifiques

Les caractérisations ou techniques décrites dans ce paragraphe sont des analyses qui n'ont pas été faites systématiquement mais seulement sur quelques échantillons d'intérêt.

2.3.1 Attaque chimique ex-situ

Afin d'identifier et/ou simplement éliminer certaines phases riches en silicium, une attaque chimique acide peut être effectuée sur les dépôts, le SiC et le B_xC_y étant résistants. Les échantillons sont placés dans un mélange HF/HNO₃(1:3) et laissés à température ambiante pendant 48 à 72 heures avant d'être soigneusement rincés à l'eau puis à l'éthanol et séchés.

2.3.2 Mesure des épaisseurs de dépôt

Pour la mesure des épaisseurs de dépôts, il a été nécessaire d'employer une méthode destructrice d'observation. L'échantillon à étudier est clivé en son centre à l'aide d'une pointe diamant. Il est disposé verticalement dans un plot d'enrobage grâce à des clips de maintien en aluminium, la zone d'intérêt (centre du dépôt) placée face au fond du plot. L'échantillon est enrobé dans une résine acrylique (mélange 1:1 de résine KMU et catalyseur KMU). Le polissage des échantillons a été opéré par une polisseuse PRESI (modèle MECAPOL P230). Un premier polissage à l'eau avec un disque abrasif en SiC est effectué, suivi d'un polissage à l'aide de différents draps et suspensions diamant de 9, 3 et 1 μm de taille de grains. Une finition à la silice colloïdale est ensuite effectuée pour obtenir une surface polie-miroir. Entre chaque étape de polissage, le plot est rincé à l'eau puis nettoyé à l'éthanol dans un bain ultrasonique pendant 1 minute.

À l'issue de ces étapes de polissage, le plot est désenrobé (bain acétone, ultrasons, pendant plusieurs heures) : l'échantillon est alors récupéré, nettoyé (acétone puis éthanol) et séché. Pour l'observation de la tranche au MEB, le dépôt est disposé sur un support vertical.

2.3.3 Microscopie Electronique en Transmission (TEM)

Les caractérisations en Microscopie Electronique en Transmission (TEM) ont été réalisées par des collaborateurs de l'Université de Cádiz. Le microscope utilisé est un FEI TALOS F200X, travaillant avec une tension d'accélération de 200 kV permettant d'atteindre des résolutions de 0,25 nm pour le TEM et 0,16 nm pour le HR-TEM. Les lames minces pour l'observation TEM en coupe transverse ont été obtenues à l'aide de la technique de faisceau d'ions focalisés (FIB) à double faisceau, préparées avec un SEM-FIB Helios NanoLab 650, utilisant des ions Ga^+ pour l'amincissement des lames.

2.3.4 Caractérisations DRX avancées

Des caractérisations DRX plus poussées, dédiées à l'analyse spécifique de couches hétéroépitaxiales ont été menées à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL, en collaboration avec R. Bachelet). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Smartlab[®] (Rigaku), qui fonctionne avec une source à anode tournante en cuivre (K_α , $\lambda=0,15418$ nm). Différents mouvements de rotation peuvent être exploités, permettant l'acquisition de ω -scan, φ -scan, et figures de pôles. La nomenclature des angles et la schématisation des mouvements sont représentées sur la **figure 30**.

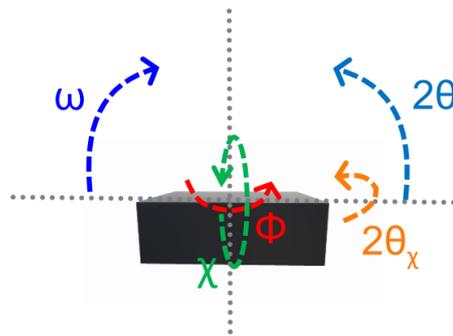


Figure 30 : Représentation schématique des 5 axes de rotation couramment exploités pour les mesures réalisées avec le diffractomètre Smartlab de l'INL.

Dans une configuration classique en θ - 2θ Bragg Bentano, l'angle d'incidence et de détection du faisceau diffracté sont variés simultanément en respectant un mouvement dit de 2:1. Une analyse en ω - 2θ , fait varier les deux angles d'incidence et de détection du faisceau diffracté. Un scan en ω - 2θ , est finalement la sommation de l'intensité récolté à chaque 2θ sur toute la gamme de ω .

La configuration standard en θ - 2θ , caractérisation de routine, ne permet pas d'avoir accès aux données relatives à la mosaïcité. La mosaïcité hors du plan (c'est-à-dire diffraction des plans parallèle à la surface), est associé au « tilt » que peut présenter un plan diffractant par rapport à sa position idéale. En pratique, un scan de l'angle du faisceau incident (ω) autour de l'angle de diffraction de la réflexion d'intérêt (2θ) est réalisé, ce qui permet de récolter la distribution du signal diffracté. Plus le pic est fin (largeur à mi-hauteur faible) plus la mosaïcité est faible et l'orientation des plans parfaite.

Un φ -scan, réalisé en fixant l'angle ω , permet de sonder des plans perpendiculaires à la surface de l'échantillon (**figure 31**), absents des diffractogrammes en configuration classique. Il permet d'obtenir une information sur la mosaïcité dans le plan (diffraction des plans perpendiculaires à la surface) et est ainsi sensible aux phénomènes de maillage (twist).

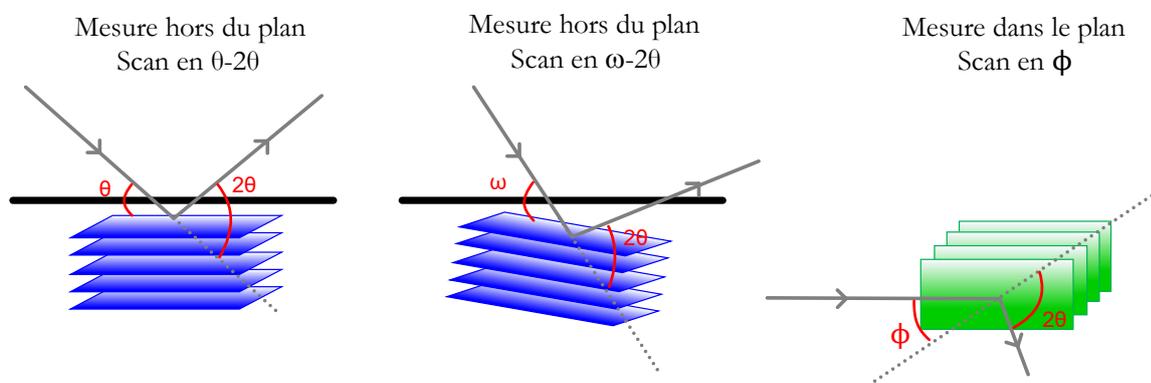


Figure 31 : Représentation schématique des plans sondés dans les différents types de scan DRX.

2.3.5 Analyses élémentaires

Les éléments B et C étant légers et voisins dans le tableau périodique, l'analyse élémentaire de chacun de ces éléments dans une matrice contenant les deux n'est pas triviale. Ce paragraphe présente quelques techniques testées pour la quantification élémentaire de nos dépôts de B_xC.

Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS)

L'EDS est une technique d'analyse élémentaire de la matière, qui repose sur l'émission de photons X à la suite de l'excitation de la matière sous un faisceau électronique. Pour les analyses EDS réalisées sur la surface des dépôts, l'appareillage utilisé est un MEB ZEISS Merlin VP couplé à un détecteur EDX (tension d'accélération de 5 keV, distance de travail de 10 mm, temps d'acquisition de 30 s). Des analyses EDS sur les tranches de dépôts ont été également réalisées grâce au FEI TALOS F200X couplé à un système EDS Super X (collaboration, Université de Cádiz).

Les éléments B et C étant voisins, leurs énergies de désexcitation sont très proches ($K_{\alpha}(B)=0,183$ keV, $K_{\alpha}(C)=0,277$ keV). L'extraction de données quantitatives précises en EDS nécessite une méthodologie de mesure (dont une préparation d'échantillon) et de traitement de données très rigoureuse (préparation surfacique de l'échantillon, utilisation de standards...). Dans ce manuscrit, l'exploitation de l'EDS pour l'analyse de nos échantillons a permis une analyse qualitative et une quantification préliminaire. Pour une quantification précise, nous avons donc été emmenés à recourir à d'autres techniques d'analyse élémentaire.

Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

La technique EELS se base sur l'interaction inélastique des électrons avec la matière pour remonter à l'identification élémentaire. C'est une technique d'analyse ponctuelle, dite de « nanoanalyse », très sensible à la contamination de surface, notamment de l'oxydation surfacique des échantillons. Des mesures EELS ont été réalisées grâce au spectromètre GATAN couplé au FEI TALOS F200X (Université de Cádiz) décrit dans le paragraphe 2.3.3. Il atteint une résolution spectrale de 0,75 eV.

Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Le SIMS est une technique d'analyse élémentaire de la matière qui consiste à bombarder un échantillon solide avec des ions très énergétiques, ce qui provoque l'émission d'ions secondaires à partir de sa surface. Ces ions secondaires érodés sont ensuite récoltés, séparés en masse et comptabilisés pour déterminer la composition élémentaire de l'échantillon. Cette technique permet d'obtenir un profil de composition en fonction de la profondeur d'analyse.

Des tests ont été faits sur l'appareil IMS7f CAMECA (M.A. Pinault Thauray, laboratoire GEMaC, Université Paris Saclay). L'échantillon est pulvérisé avec un faisceau d'ions primaires Cs^+ , présentant une énergie d'impact de 15 keV. La surface sondée est de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$. Nous avons été confrontés à l'absence d'échantillon témoin permettant de calibrer l'érosion et le comptage des ions secondaires dans une matrice identique. De ce fait, ces analyses n'ont donné que des informations qualitatives, notamment sur l'évolution en profondeur des éléments dans les couches de B_xC .

Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La RBS (Rutherford BackScattering Spectroscopy) est une technique d'analyse élémentaire qui exploite le phénomène d'interactions d'ions incidents avec un solide à un angle de 180° , en mesurant l'énergie des ions rétrodiffusés lors de collisions inélastiques. En pratique, l'échantillon analysé en RBS est bombardé par un faisceau d'ions légers (généralement H^+ ou He^+) très énergétique et l'analyse énergétique des particules rétrodiffusées corrélée à la position en z des atomes ciblées, permet d'obtenir des profils de composition des différents éléments du dépôt. Les mesures RBS ont été réalisées au sein de la plateforme SAFIR (Système d'Analyse par Faisceau d'Ions Rapides, Jussieu) par un collaborateur du laboratoire INL (B. Canut). Les mesures ont été effectuées avec une énergie de faisceau ionique $^1\text{H}^+$ de 1,5 MeV et une détection opérée à 165° .

Contrairement aux techniques précédentes, la RBS peut permettre de discriminer les éléments légers entre eux et d'obtenir une quantification élémentaire (limite de détection basse de l'ordre de 0,1 à 1 % at.) sans avoir recours à l'utilisation de standards de compositions connues. C'est donc un outil puissant pour notre étude.

2.4 Préparation et caractérisation d'échantillons spéciaux

Dans cette partie sont présentés les procédés de réalisation des couples de diffusion B/SiC (étudiés dans le **Chapitre 3**), ainsi que la méthode de préparation des échantillons pour leur caractérisation.

2.4.1 Préparation des couples de diffusion B/SiC

Matières premières

Les couples de diffusion B/SiC sont constitués d'un assemblage de plaquettes de SiC et de bore. Pour le bore, les plaquettes ont été obtenues en découpant à la scie à fil diamantée un échantillon massif de bore pur (Laboratoires Koch-Light, pureté $>99,8\%$). Ces tranches de 1 à 2 mm d'épaisseur ont été polies miroir sur les deux faces. Pour le SiC, nous avons utilisé les mêmes substrats de 4H-SiC que pour l'étude de la croissance CVD, d'une épaisseur de $350 \mu\text{m}$. L'oxyde

natif a été éliminé par nettoyage HF/HNO₃ pendant 1 minute avant l'assemblage. Nous avons adapté les dimensions latérales des plaquettes constituant chaque assemblage au type d'appareillage utilisé pour les traitements thermiques.

Préparation du couple de diffusion traité à 1000 °C pendant 6 mois

Pour ce couple de diffusion, nous avons utilisé un assemblage de 3 morceaux de substrats 4H-SiC positionnés de part et d'autre d'une plaquette de bore d'1 mm d'épaisseur et 8 mm de diamètre. Le tout a été placé dans un creuset cylindrique en acier inoxydable 304L. Ceci a été fait sous flux d'argon, dans un montage de type fretté, où un piston cylindrique en acier a été au préalable refroidi à l'azote liquide avant la fermeture du creuset. Le creuset monté a été ensuite placé dans une ampoule en silice, scellée sous argon. Un traitement thermique de 6 mois à 1000 °C a été effectué dans un four résistif horizontal. À la fin de ce traitement thermique, le creuset cylindrique a été trempé à l'eau.

Préparation du couple de diffusion traité à 1700 °C pendant 8 heures

Ce couple de diffusion a été réalisé par pressage uniaxial à chaud d'un assemblage de plaquettes de bore et de SiC pour permettre le contact et la réactivité entre elles. Le traitement thermique a été effectué à l'aide d'une presse Goliath Stein Heurtey Physitherm disponible au Laboratoire Matéis de Lyon. Elle permet de chauffer jusqu'à 2100 °C et d'appliquer une pression uniaxiale jusqu'à 100 kN. Des moules en graphite de 30 mm de diamètre ont été utilisés pour contenir l'assemblage. Des substrats sacrificiels de SiC ont été utilisés comme barrière de diffusion du carbone à partir du moule en graphite. L'assemblage a consisté en l'empilement de 2 plaquettes de SiC de part et d'autre d'une plaquette de bore de 1,9 mm d'épaisseur. Les dimensions latérales de ces plaquettes sont d'environ 1,5×2 cm. La séquence d'empilement de l'assemblage illustré sur la **figure 32** est SiC_{sacrificiel}/SiC_{réactif}/B/SiC_{réactif}/SiC_{sacrificiel}.

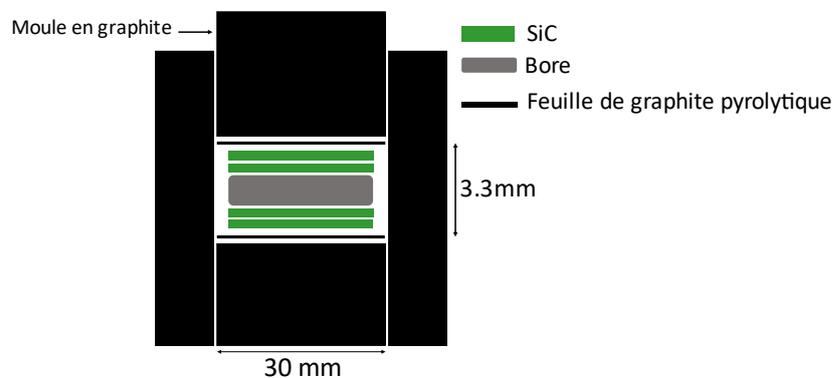


Figure 32 : Représentation schématique de l'assemblage en sandwich de SiC et de bore dans le moule graphitique utilisé pour effectuer le traitement par pressage à chaud.

Un traitement thermique de 8 heures à 1700 °C sous 17 MPa dans une atmosphère d'argon résiduel a été effectué. Le programme suivi pour réaliser le traitement thermique est représenté sur la **figure 33**.

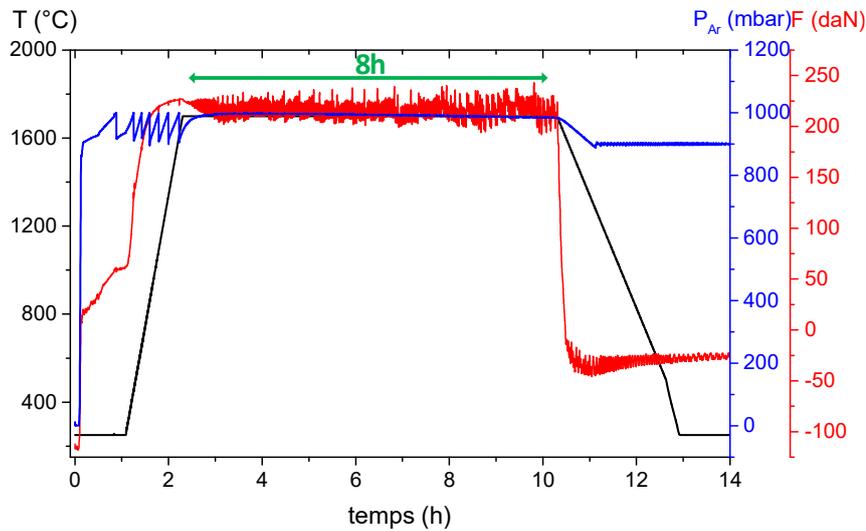


Figure 33 : Profil en température, pression résiduelle en Ar et force appliquée, au cours du traitement thermique.

Préparation des échantillons pour la caractérisation

Des coupes transversales des deux couples de diffusion ont été préparées pour la caractérisation MEB-EDS afin d'analyser les interfaces réactives.

Une découpe au centre des échantillons a été réalisée à la scie à fil diamanté. Pour le couple à 1000 °C, il a été nécessaire de trancher directement le creuset, puis d'extraire l'échantillon. Ensuite, les coupes ont été enrobées dans une résine acrylique (mélange 1:1 de résine KMU et catalyseur KMU). Le polissage des échantillons a été réalisé avec la polisseuse PRESI (modèle MECAPOL P230) selon des étapes de polissage récapitulées dans le **tableau 9**.

Tableau 9 : Etapes de polissage pour la préparation de l'échantillon pour l'observation des tranches.

Etape	Support de polissage	Liquide abrasif	Force des pistons (daN)	Vitesse de rotation (trs/min)	Durée des cycles (min)
Pré-polissage	Disque abrasif	eau	1,5	200	-
Polissage 9µm	Drap tissé 9µm	suspension diamant polycristallin 9µm	1,5	220	20
Polissage 3µm	Drap tissé 3µm	suspension diamant polycristallin 3µm	1,5	220	20
Polissage 1µm	Drap tissé 1µm	suspension diamant polycristallin 1µm	1,5	220	8
Finition à la silice	Drap SiO ₂	suspension silice à 1/3	1,5	220	1

L'étape de pré-polissage a été très longue du fait de la dureté des matériaux constitutifs des couples. Entre chaque étape, les plots de résine ont été nettoyés et rincés. À la fin du polissage, les plots ont été stockés dans une enceinte sous vide secondaire, afin de désorber les molécules de solvants, puis laqués à l'argent.

2.4.2 Caractérisation des couples de diffusion

Caractérisations MEB-EDS

Le MEB utilisé pour la caractérisation des couples de diffusion est un FEI Quanta 250 FEG (CTμ, Lyon). Avant analyse, un nettoyage plasma est réalisé pour réduire la contamination de surface des échantillons. Des standards bore, SiC et B₄C ont été utilisés pour la quantification en utilisant la méthode de standardisation PAP. Les conditions de mesures EDS sont une tension d'accélération de 5 keV, une distance de travail de 10 mm, un spot de 5.0 μm et un temps d'acquisition de 30 s.

Caractérisation par microsonde électronique de Castaing

La microsonde électronique de Castaing est une technique de spectroscopie du rayonnement X émis sous un bombardement électronique et dont la détection s'effectue par un détecteur à dispersion de longueur d'onde (détecteur WDS, Wavelength Dispersive spectroscopy). En comparaison, la résolution spectrale en WDS est bien plus élevée que la résolution énergétique en EDS. Ce type d'analyse a été réalisé au Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTCC, INP, Grenoble). L'appareil est un modèle Cameca SX100 qui possède un canon à filament de tungstène. Les mesures ont été effectuées avec une tension d'accélération de 15 kV, un temps de comptage de 30 s et un courant de faisceau de 50 nA ont été utilisés. Des monochromateurs TAP, PC3 et PC2 ont été utilisés pour la quantification respective de Si, B et C. Des standards TiB₂ et SiC ont été utilisés pour la calibration des éléments B, C et Si. Pour la quantification des corrections ZAF ont été appliquées afin de s'affranchir du phénomène de fluorescence secondaire (effet de matrice) ^[277].

Les représentations graphiques des compositions mesurées, présentées dans le **Chapitre 3**, sont données en pourcentages massiques avec les incertitudes liée à la statistique de comptage (précision d'une mesure) ou en pourcentages atomiques avec les incertitudes liée aux statistiques de mesure (moyenne et écart-type calculés).

Chapitre 3. Modélisation thermodynamique du dépôt chimique en phase vapeur du carbure de bore

Une étude thermodynamique du dépôt chimique en phase vapeur du carbure de bore a été réalisée pour étudier la dépendance entre les conditions expérimentales, en température et en flux de précurseurs, et la nature de la phase déposée. Les calculs ont été faits à partir du logiciel ThermoCalc, qui se base sur la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram). L'étude de couples de diffusion B/SiC a permis de discuter des équilibres entre phases et de valider l'utilisation de la base de données de Chen et al.. Cette base de données a été étendue au système B-C-Si-H-Ar-Cl et elle a permis d'établir des diagrammes de dépôt CVD, entre autres résultats obtenus.

3.1 Objectifs et outils pour la modélisation

Cette partie permet de présenter les outils calculatoires utilisés pour la modélisation thermodynamique (concepts, logiciel, base de données) ainsi que la méthodologie utilisée pour entreprendre les calculs présentés dans cette thèse.

3.1.1 Objectifs des calculs thermodynamiques appliqués à la CVD

En appui de la démarche expérimentale d'obtention et d'optimisation des dépôts réalisés dans cette thèse, des calculs thermodynamiques sont entrepris pour formaliser les conditions expérimentales favorables en CVD. En particulier l'objectif est de définir une fenêtre expérimentale pour l'obtention de carbure de bore par CVD et par CVD réactive (RCVD). Plus loin dans le manuscrit, sera évalué la concordance entre les prévisions thermodynamiques et les résultats expérimentaux.

Dans un procédé de dépôt chimique en phase vapeur, la nature du dépôt est forcément conditionnée par la composition de la phase gazeuse. Pour expliquer les tendances expérimentales observées lors de la croissance, la construction de diagrammes de dépôt est une démarche couramment utilisée dans le cadre d'une étude expérimentale de CVD [\[278-281\]](#). Cela permet de déterminer quelle(s) phase(s) thermodynamiquement stable(s) va/vont être déposée(s) sous certaines conditions de dépôt, en calculant les phases en équilibre avec la phase gazeuse et en déterminant le domaine de stabilité de chacune d'elles. Les paramètres sont généralement la température, la pression du système, les pressions partielles ou la dilution des précurseurs.

Dans un système où plusieurs phases condensées peuvent être déposées, il est important de définir le domaine de stabilité de chaque phase en condition de dépôt puisque cela permet de définir une zone d'intérêt et de s'affranchir de co-dépôt, en excluant les domaines multiphasiques. De plus, dans le cas d'une solution solide comme le carbure de bore, il est intéressant de pouvoir prévoir, si possible, la composition du dépôt en fonction des conditions de CVD. Ce paramètre sera donc en particulier étudié.

3.1.2 Outils et démarche

3.1.2.1 La méthode CALPHAD

La modélisation d'un système thermodynamique permet la description de son état à l'équilibre (nature et quantités des phases en équilibre, propriétés thermodynamiques par exemple) lorsque qu'il a été fixé en termes de température, pression et composition.

Afin de modéliser des systèmes thermodynamiques, une des méthodologies largement utilisées est la méthode CALPHAD [\[282\]](#), acronyme pour *CAL*culat*ion of PHA*se *Diagrams*. Il s'agit d'une

méthodologie de modélisation numérique qui se base sur le calcul de l'énergie de Gibbs (G) de toutes les phases d'un système grâce à différents formalismes d'écriture des énergies de Gibbs. Les fonctions des énergies de Gibbs sont des fonctions mathématiques polynomiales exprimant l'énergie en fonction de la température et de différents paramètres (coefficients). La mise en équation des fonctions thermodynamiques, soit l'ajustement des différents paramètres, constitue un processus dit d'optimisation thermodynamique d'un système. Cette optimisation se base à la fois sur des résultats expérimentaux et des calculs ab-initio.

Un calcul de type CALPHAD nécessite alors deux outils : un logiciel de minimisation de l'énergie de Gibbs et une base de données thermodynamiques qui répertorie les fonctions thermodynamiques (G) utiles à la description de chaque constituant et chaque phase du système étudié.

3.1.2.2 Le logiciel de calcul

Dans cette thèse, les calculs sont réalisés via ThermoCalc ^[283] (versions 2021a et 2022a) qui est un logiciel de minimisation de l'énergie libre de Gibbs globale, se basant sur la méthode CALPHAD et utilisant un code de calcul propre.

3.1.2.3 Base de données

La justesse d'un calcul thermodynamique est directement liée à fiabilité de la base de données, et plus particulièrement à la description des fonctions G des phases : son choix est donc fondamental. Il existe deux types de bases de données ^[284] : les *end-user* et les bases de données compilées. Les bases de données type *end-user* sont généralement construites spécifiquement pour une application ou un système thermodynamique donné, tandis que les bases de données compilées regroupent une multitude de systèmes et sont, par conséquent, moins spécifiques.

3.1.2.3.1 Constitution d'une base de données

Une base de données thermodynamique est un fichier texte qui peut être lu par les logiciels de calculs thermodynamiques (fichier type tdb, *thermodynamic data base*), où les éléments suivants sont retrouvés, listés :

- Les éléments chimiques constitutifs de la base de données,
- Les phases ainsi que leur constitution (qualitative et quantitative). La constitution (éléments ou espèces) de chaque phase est directement corrélée au modèle thermodynamique utilisé pour la décrire. Ce point sera détaillé plus loin.
- Les espèces (*species*) : cela peut être des atomes ou des groupements d'atomes spécifiques utilisés pour décrire une phase condensée (par exemple B_{12} pour un icosaèdre de B_xC) ou gazeuse (C_3H_8).

- La description des fonctions des énergies de Gibbs de tous les éléments purs du système dans leur état standard (SER, *Standard Element Reference*). La connaissance des états SER des éléments et leurs fonctions est fondamentale puisqu'elles sont la référence pour le calcul de la plupart des calculs thermodynamiques de base (énergie de Gibbs des solutions, activités...). En pratique c'est la différence $G_i^{SER} - H_i^{SER}$ notée $G_i^{H^{SER}}$ qui est utilisée comme énergie de référence. Elles sont retrouvées dans les bases de données sous l'appellation « GHSER ».
- Les fonctions des énergies de Gibbs de toutes les phases retrouvées dans les unaires, les binaires, les ternaires des éléments décrits dans la base de données. L'expression numérique des fonctions G est un polynôme, fonction de la température, où sont retrouvés les coefficients d'optimisation de chaque phase ainsi que les fonctions enthalpiques des états standards. Il est également indiqué l'intervalle de température dans lequel la fonction est définie.

3.1.2.3.2 Modèles thermodynamiques

Comme introduit précédemment, la description de l'énergie de Gibbs de chaque phase s'effectue selon un formalisme d'écriture de la fonction G qui s'appuie sur différents modèles thermodynamiques. Le choix du formalisme est guidé par la nature de la phase modélisée ^[284].

Les modèles décrits dans les paragraphes suivants sont les modèles utilisés pour la description des corps purs, des composés stœchiométriques, des solutions ordonnées et désordonnées. Ce sont ces modèles qui seront retrouvés dans la base de données plus loin dans le manuscrit.

Les corps purs

La fonction de l'enthalpie de Gibbs des corps purs s'exprime grâce à un polynôme dépendant de la température et de l'enthalpie de l'état de référence de chaque constituant (H_i^{SER}). Les variables A, B, C, D, E, F, etc... sont des coefficients numériques calculés ou optimisés :

$$G(T) = A + BT + CT \ln(T) + DT^2 + ET^3 + F^{-1} - H_i^{SER} \text{ (eq. 1)}$$

Ce type de fonctions de l'énergie de Gibbs sont retrouvées dans les bases de données sous l'appellation « FONCTION GHSER $_i$ ».

Les composés stœchiométriques

Dans le cas d'un composé stœchiométrique, l'expression est similaire à celle des corps purs, à la différence près qu'il convient de pondérer les enthalpies standards à la composition élémentaire. Cette énergie de Gibbs, qui sera notée « PARAMETER G(X $_i$ Y $_j$;i;j) » dans la base de donnée, s'exprime :

$$G(T) = A + BT + CT \ln(T) + \sum_i D_i T^i - \sum_i x_i H_i^{SER} \quad (\text{eq. 2})$$

Les solutions désordonnées

Dans le cas des solutions désordonnées (liquide ou solution solide présentant un unique sous-réseau), l'énergie de Gibbs est dépendante de la composition x_i de la solution. Ainsi la modélisation de l'énergie de Gibbs est plus complexe et suit le formalisme CEF (*Compound Energy Formalism*). L'énergie de Gibbs comporte alors 3 termes : un terme de référence, un terme d'idéalité, et un terme d'excès :

$$G^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi - \sum_i x_i H_i^{SER} \quad (\text{eq. 3})$$

Dans le cas d'une solution désordonnée de substitution, comme un liquide par exemple, le terme de référence, ${}^{ref}G^{liq}$, est finalement la différence (pondérée à chaque composition) entre l'enthalpie de Gibbs de chaque élément dans la phase liquide ($G_i^{liq}(T)$) et l'enthalpie de référence :

$${}^{ref}G^{liq} = \sum_i x_i (G_i^{liq}(T) - H_i^{SER}) \quad (\text{eq. 4})$$

Le terme d'idéalité correspond à une composante d'entropie configurationnelle d'un mélange idéal, et est exprimée par une formule de Bragg-Williams :

$${}^{id}G^{liq} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (\text{eq. 5})$$

Enfin, le terme d'excès traduit l'effet de mélange et s'exprime par un formalisme de Redlich-Krister :

$${}^{ex}G^{liq} = x_A x_B \sum_n {}^n L_{A,B} (x_A - x_B)^n \quad (\text{eq. 6}) ;$$

avec : ${}^n L_{A,B} = {}^n a_{A,B} + {}^n b_{A,B} T$, les paramètres d'interactions, appelés paramètres de Redlich-Krister. Plusieurs ordres, en général de 0 à 2, sont utilisés pour décrire le plus précisément une phase.

En pratique, dans la base de données, le terme $G_i^{liq}(T) - H_i^{SER}$ est appelé « FUNCTION GLIQi », et les paramètres de Redlich-Krister sont nommés « PARAMETER G(LIQUID,i,j ;n).

Les solutions ordonnées : modèle en sous-réseau

Le dernier modèle décrit dans ce manuscrit est le modèle en sous-réseau développé notamment par Sundman ^[285]. Il est utilisé pour la description de solutions solides présentant plus d'un sous-réseau. Un préliminaire est donc la définition des différents sous-réseaux en précisant leur constitution respective et le rapport d'occupation. Par exemple, en considérant une phase décrite par $(A,B)_m(C,D)_n$, celle-ci est constituée de 2 sous-réseaux où A, B, C et D en sont les différentes

espèces/éléments constitutifs (cela peut être également une lacune). Il s'agit donc de définir les fonctions de Gibbs pour chaque « combinaison » de ce modèle (aussi appelée « *end-member* »).

L'expression générale de l'énergie de Gibbs est la même que celle définit dans l'équation 3 pour décrire les solutions désordonnées. Les différents termes appliqués au modèle de sous-réseaux sont les suivants :

$${}^{ref}G^\varphi = Y_A^{(1)}Y_C^{(2)}G_{A:C}^\varphi + Y_A^{(1)}Y_D^{(2)}G_{A:D}^\varphi + Y_B^{(1)}Y_C^{(2)}G_{B:C}^\varphi + Y_B^{(1)}Y_D^{(2)}G_{B:D}^\varphi \quad (\text{eq. 7})$$

$${}^{id}G^\varphi = RT[m(Y_A^{(1)}\ln(Y_A^{(1)})) + Y_B^{(1)}\ln(Y_B^{(1)})] + n(y_C^{(2)}\ln(y_C^{(2)})) + Y_D^{(2)}\ln(Y_D^{(2)})] \quad (\text{eq. 8})$$

$${}^{ex}G^\varphi = Y_A^{(1)}Y_B^{(1)}y_C^{(2)}L_{A,B:C} + Y_A^{(1)}Y_B^{(1)}y_D^{(2)}L_{A,B:D} + Y_A^{(1)}Y_C^{(2)}Y_D^{(2)}L_{A:C,D} + Y_B^{(1)}Y_C^{(2)}Y_D^{(2)}L_{B:C,D} + Y_A^{(1)}Y_B^{(1)}Y_C^{(2)}Y_D^{(2)}L_{A,B:C,D} \quad (\text{eq. 9}),$$

Avec : $L_{A,B:C} = Y_A^{(1)}Y_B^{(1)}Y_C^{(2)} + \sum_n [{}^nL_{A,B:C} (Y_A^{(1)} - Y_B^{(1)})^n]$, $G_{x:y}^\varphi$ les énergies de Gibbs des différents end-membres de la phase φ , et $Y_a^{(1)}$ correspond à la fraction de sites occupée par l'espèce a dans le sous-réseau 1.

Ce sont les expressions de $G_{x:y}^\varphi$ et les paramètres de Redlich-Krister qui sont explicités dans les bases de données.

3.1.2.3.3 Choix de la base de données pour le système B-C-Si

Les bases de données existantes et accessibles via le logiciel ThermoCalc, sont des bases de données compilées qui ne permettent pas une description fiable du système B-C-Si. Par exemple, la **figure 34**, montre des sections isothermes calculées à 1600 °C du système B-C-Si, à partir de différentes bases de données.

La section isotherme calculée avec la base de données SSUB3 (**figure 34a**) n'est clairement pas adaptée puisque la phase B_xC est considérée comme une phase stœchiométrique de composition 20% at. de C. Les éléments purs (Si, B et C) n'admettent aucune solubilité dans les binaires ni dans les ternaires : elle n'est clairement pas appropriée puisqu'elle ne tient pas en compte des interactions entre les espèces du système. De même, avec une base de données dédiée aux aciers par exemple (TCFE12, **figure 34b**), il est possible que la description de binaires soit juste (ici B-C et Si-C sont cohérents) mais l'extrapolation au ternaire n'est pas correcte puisque la base de données ne tient pas compte des interactions dans le ternaire. Cela est notamment observable au niveau de la solution B_xC qui est bien étendue dans le binaire B-C mais dont la solubilité en Si n'est pas modélisée, et également l'absence de modélisation des siliciures de bore dans le binaire B-Si.

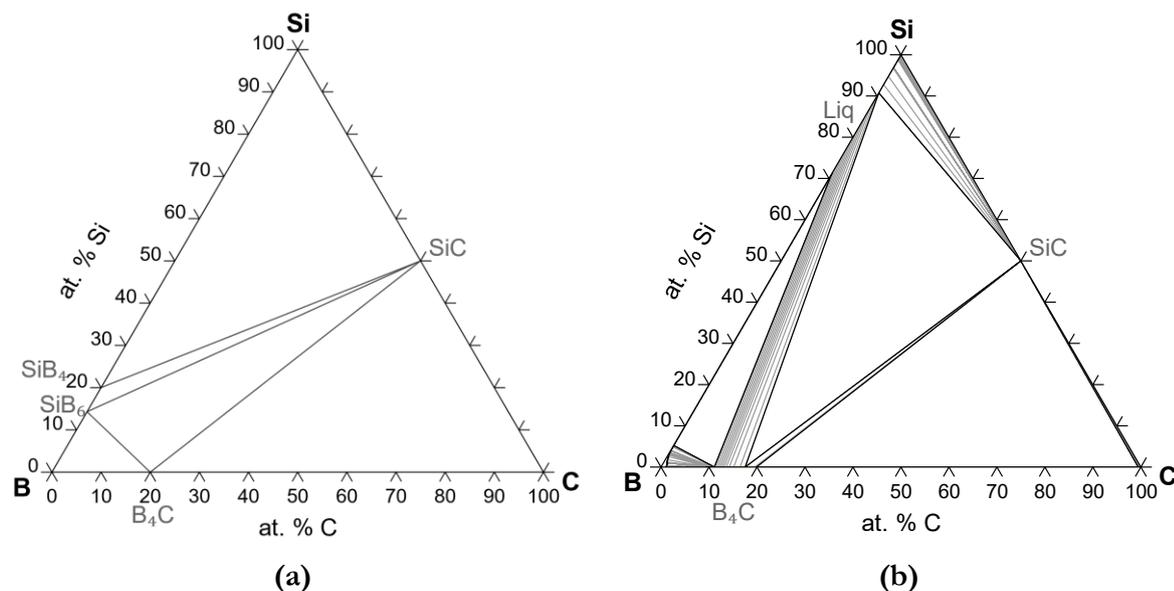


Figure 34 : Section isotherme du système B-C-Si calculée à 1600 °C à partir de la base de données **(a)** SSUB3 et **(b)** TCFE12.

Au vu de la spécificité du système B-C-Si, la solution est d'élaborer une base de données propre à cette étude (*end user*).

3.1.2.3.4 Compilation de la base de données B-C-Si à partir de données de la littérature

Une base de données peut être aisément créée si le système a déjà été rapporté et que ses fonctions thermodynamiques ont été modélisées et explicitées dans la littérature.

L'évaluation la plus récente (2009) du système B-C-Si, réalisée par Chen et al., a été choisie dans cette thèse pour compiler la base de données, les auteurs ne l'ayant pas mis en *OpenSource*. Chen et al. se base sur la description des systèmes B-C et Si-C faites par Kasper [40] et Gröbner [240] respectivement, les fonctions thermodynamiques des phases de ces systèmes ont donc été extraites de ces références.

Neuf phases sont décrites dans la base de données B-C-Si : liquide, diamant, graphite, bore β -rhomboédrique, B_4C , SiC, SiB_n , SiB_3 et SiB_6 . Pour chaque phase, le nombre de sous-réseaux, la constitution et la stœchiométrie de chaque sous-réseau ont été précisés selon le modèle choisi par les auteurs. Par exemple pour la phase B_4C , le modèle choisi consiste en la description de la phase avec 2 sous-réseaux présentant un ratio 1:1, dont la nomenclature de la structure est : « $B_{12}, B_{11}C : B_2, CB_2, C_2B, Si_2$ ». Les espèces B_{12} , $B_{11}C$, B_2 , CB_2 , C_2B , et Si_2 constitutives de chaque sous-réseau doivent être explicitées dans la base de données en les définissant en tant que « *species* ».

Les fonctions relatives aux éléments purs, décrivant leur état de référence, sont issues de la base de données PURE de SGTE [286]. Il s'agit des fonctions GHSER pour le B, le C et le Si. De cette

même base de données sont également extraites les fonctions G des systèmes unaires, décrivant pour chaque système unaire les différentes phases théoriques. Pour le système unaire du bore, les fonctions G de la phase diamant-B est extraite de Chen ^[255], et celle du graphite-B de Gröbner ^[240]. Les fonctions thermodynamiques des phases des système B-C, C-Si, B-Si et B-C-Si décrites par Gröbner ^[240], Kasper ^[40] et Chen ^[255], sont rapportées dans le **tableau 10**. Il est à mentionner que ni Kasper ni Chen n'indiquent de paramètres de Redlich-Krister pour la phase B_xC dans le binaire et le ternaire

3.1.2.3.5 Extension de la base de données à la phase gaz : système B-C-Si-H-Ar-Cl

Dans le cadre de la modélisation du dépôt chimique en phase vapeur, il convient d'étendre la base de données B-C-Si, décrivant les phases condensées, à la phase gazeuse représentative de la phase vapeur en CVD. La croissance de carbure de bore nécessite l'utilisation de deux précurseurs, le propane C₃H₈ et le trichlorure de bore BCl₃, dilués respectivement dans l'H₂ et l'Ar. Ce mélange gazeux impose donc le travail dans un système à 6 éléments B, C, Si, Cl, H et Ar.

L'ajout de la phase gaz nécessite la description de cette phase gaz et par conséquent de ses espèces constitutives, ainsi que les fonctions des énergies de Gibbs et les différents paramètres associés. Ces données ont été tirées d'une base de données de référence SGTE SSUB (substances database). Cette base de données, libre d'accès sur ThermoCalc, répertorie les données thermodynamiques des espèces gazeuses et est notamment utilisée lorsque la description d'une phase gaz est nécessaire.

En définissant les 6 éléments du système, la phase gaz décrite contient alors 119 espèces gazeuses : « B10H14, B14SI1, B1C1, B1C2, B1CL1, B1CL1H1, B1CL1H2, B1CL2, B1CL2H1, B1CL3, B1H1, B1H2, B1H3, B2, B2C1, B2CL4, B2H6, B4C1, B4SI1, B5H9, B6SI1, C12CL2H10SI1, C1CL1, C1CL1H1, C1CL1H2, C1CL1H3, C1CL2, C1CL2H1, C1CL2H2, C1CL2H4SI1, C1CL3, C1CL3H1, C1CL3H3SI1, C1CL4, C1H1, C1H2, C1H3, C1H4, C1SI1, C1SI2, C2, C2CL1, C2CL1H1, C2CL1H3, C2CL1H5, C2CL1H7SI1, C2CL2, C2CL2H2_1_1C2H2CL2, C2CL2H2_CIS, C2CL2H2_TRANS, C2CL2H4, C2CL2H6SI1, C2CL3, C2CL3H1, C2CL3H3, C2CL4, C2CL4H2, C2CL5, C2CL5H1, C2CL6, C2H1, C2H2, C2H3, C2H4, C2H5, C2H6, C2H8SI1, C2SI1, C3, C3CL1H9SI1, C3H1, C3H4_1, C3H4_2, C3H6, C3H6_2, C3H8, C4, C4H1, C4H10_1, C4H10_2, C4H12SI1, C4H2, C4H4, C4H4_1_3, C4H6_1, C4H6_2, C4H6_3, C4H6_4, C4H6_5, C4H8, C4H8_1, C4H8_2, C4H8_3, C4H8_4, C4H8_5, C5, C60, C6CL1H5, C6CL2H6SI1, C6CL3H5SI1, C6H6, CL1H1, CL1H1SI1, CL1H3SI1, CL1SI1, CL2, CL2H2SI1, CL2SI1, CL3H1SI1, CL3SI1, CL4SI1, H1SI1, H2, H2SI1, H3SI1, H4SI1, H6SI2, SI2, SI3 ».

Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques utilisés pour la modélisation du système B-C-Si, d'après l'évaluation de Kasper ^[40], Gröbner ^[240] et Chen ^[255].

	Liquide	Substitutionnel, Redlich-Kristen	$L_{B,C}^{0,Liquid} = -67045.16 + 4.46969T$; $L_{B,C}^{1,Liquid} = -36682.57 + 2,44551T$
	Bore rhomboédrique (β)	Sous-réseaux : $(B)_{93}(B,C)_{12}$	$G_{B_{93}:C_{12}}^{0,\beta B} = 1000000 + 93G_B^{0,\beta B} + 12G_C^{0,Graphite}$; $L_{B:B,C}^{0,\beta B} = -2769690.3$
	Graphite	Substitutionnel, Redlich-Kristen	$G_B^{0,Graphite} = 10000 - 2T + G_B^{0,\beta B}$; $L_{B,C}^{0,Graphite} = 34385.95 + 8.6792T$
B-C	B_4C	Sous-réseaux : $(B_{12}, B_{11}C)_1(B_2, C_2B, B_2C)_1$	$G_{B_{11}C:B_2}^{0,B_4C} = -170978.12 + 22.909095T + 13G_B^{0,\beta B} + G_C^{0,Graphite}$
			$G_{B_{12}:B_2}^{0,B_4C} = 10000 + 22.909095T + 14G_B^{0,\beta B}$
			$G_{B_{11}C:B_2C}^{0,B_4C} = -304040.52 + 22.909095T + 13G_B^{0,\beta B} + 2G_C^{0,Graphite}$
			$G_{B_{12}:B_2C}^{0,B_4C} = -169978.12 + 22.909095T + 14G_B^{0,\beta B} + G_C^{0,Graphite}$
			$G_{B_{11}C:C_2B}^{0,B_4C} = -347121.82 + 22.909095T + 12G_B^{0,\beta B} + 3G_C^{0,Graphite}$
			$G_{B_{12}:C_2B}^{0,B_4C} = -294040.52 + 22.909095T + 13G_B^{0,\beta B} + 2G_C^{0,Graphite}$
	Liquide	Substitutionnel, Redlich-Kristen	$L_{Si,C}^{0,Liquid} = 25645.0 - 6.38115T$
C-Si	Diamant	Substitutionnel, Redlich-Kristen	$L_{Si,C}^{0,Diamond} = 93386.8$
	SiC	Stœchiométrique : $(Si)(C)$	$G_{Si:C}^{0,SiC} = -88584.0 + 271.1462T - 41.2795T \ln T - 0.00436266T^2 + 800000T^{-1} + 0.0000002T^3$
	Si_4C_3 (métastable)	Stœchiométrique : $(Si)_4(C)_3$	$G_{Si:C}^{0,Al_4C_3} = -135043.9 + 949.0118T - 144.4781T \ln T - 0.01526931T^2 + 2800000T^{-1} + 0.0000007T^3$
	Liquide	Substitutionnel, Redlich-Kristen	$L_{B,Si}^{0,Liquid} = 11008.088 - 6.45944029T$
	Diamant	Substitutionnel, Redlich-Kristen	$G_B^{0,Diamond} = G_B^{0,\beta B} + 20$; $L_{Si,B}^{0,Diamond} = 65655.0752 - 15.6289638T$
B-Si	Bore rhomboédrique (β)	Sous-réseaux : $(B)_{93}(B,C)_{12}$	$G_{B:Si}^{0,\beta B} = -461741.918 + 93G_B^{0,\beta B} + 12G_{Si}^{0,Diamond}$; $L_{B:B,Si}^{0,\beta B} = -44.5T$; $L_{B:B,Si}^{1,\beta B} = -233627$
			$G_{B:Si:B}^{0,SiB_n} = -254754.232 + 86.5471T + G_{Si}^{0,Diamond} + 69G_B^{0,\beta B}$
			$G_{B:Si:Si}^{0,SiB_n} = -652194.127 + 275.666T + 9G_{Si}^{0,Diamond} + 61G_B^{0,\beta B}$
			$L_{B:Si:Si}^{0,SiB_n} = -1589069.02 + 400.9447T$
			$G_{Si:C}^{0,SiB_6} = -22809.0246 + 7.30171747T + 0.143G_{Si}^{0,Diamond} + 0.857G_B^{0,\beta B}$
			$G_{Si:C}^{0,SiB_3} = -19986.103 + 6.3911152T + 0.25G_{Si}^{0,Diamond} + 0.75G_B^{0,\beta B}$
B-C-Si	B_4C	Sous-réseaux : $(B_{12}, B_{11}C)_1(B_2, C_2B, B_2C, Si_2)_1$	$G_{B_{11}C:Si_2}^{0,B_4C} = -200000 + 22.909095T + 11G_B^{0,\beta B} + 2G_{Si}^{0,Diamond} + G_C^{0,Graphite}$
			$G_{B_{12}:Si_2}^{0,B_4C} = -100000 + 22.909095T + 12G_B^{0,\beta B} + 2G_{Si}^{0,Diamond}$
			$G_{Si:B}^{0,SiC} = 30000 + G_B^{0,\beta B} + G_{Si}^{0,Diamond}$
	SiC	Stœchiométrique : $(Si)_1(B,C)_1$	

Les fonctions G ajoutées correspondent aux paramètres de la phase gaz dans les systèmes B-Cl, C-Cl, Cl-H, Cl-Si, H-Si, C-Si, B-Si, B-H, C-H, B-Cl-H, C-Cl-H, C-H-Si, Cl-H-Si, C-Cl-H-Si. Pour cette phase gaz, la fonction de Gibbs la définissant, présente une dépendance à la pression. En considérant le gaz comme un mélange d'espèces gazeuses présentant un comportement proche de l'idéalité, la fonction de Gibbs est :

$$G_m^{gaz}(T) = \sum_i x_i {}^0G_i^{gaz}(T) + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Avec x_i la fraction molaire de l'espèce gazeuse i dans la phase gazeuse. Les fonctions des énergies de Gibbs de chaque espèce dans le gaz, ${}^0G_i^{gaz}(T)$, sont indiquées dans la base de données par la nomenclature PARAMETER G(GAS,i ;0).

3.2 Diagramme de phase B-C-Si

La compilation de la base de données permet le calcul de sections isothermes du système B-C-Si à différentes températures et permet notamment d'apprécier l'évolution des équilibres dans le système et en particulier l'extension de la phase B_xC dans le ternaire.

3.2.1 Sections isothermes

La **figure 35** montre les sections isothermes du système B-C-Si calculées à 800, 1200, 1600 et 2000 °C. Dans la section calculée à 800 °C, les phases stables sont : B, C, Si, SiC, B_xC , SiB_n , SiB_6 et SiB_3 . À plus haute température, la disparition du SiB_3 (qui se produit à environ 1270 °C) ainsi que l'apparition d'une phase liquide autour de 1380 °C modifient l'allure de la section isotherme, mais les équilibres restent articulés autour de la phase B_xC . En augmentant la température les principaux changements sont l'extension des phases SiC et B_xC dans le ternaire, ainsi que l'enrichissement en B puis en C du liquide. À 2000 °C, ayant dépassé sa température de fusion, la phase SiB_6 n'est plus stable. À 800 et 1200 °C, 5 équilibres biphasés sont identifiés par les conodes (B_xC+SiC , B_xC+SiB_6 , B_xC+SiB_n , (B)+ B_xC et SiC(B)+Si) ainsi que 6 domaines triphasés : Si+SiC+ SiB_3 , SiC+C+ B_xC , $B_xC+SiC+SiB_6$, $SiB_3+SiC+SiB_6$, $B_xC+SiB_6+SiB_n$ et $B_xC+SiB_n+(B)$.

À 1600 °C deux équilibres biphasés impliquant le liquide se forment alors : SiC+Liq et B_xC +Liq. Lorsque la température augmente encore, l'extension en composition du liquide entraîne un élargissement des domaines biphasés SiC+Liq et B_xC +Liq. Cette modélisation permet d'extraire une valeur de solubilité maximale à 1600 °C d'environ 1,6 % at de B dans le SiC. A 2000 °C, cette solubilité maximale du bore dans le SiC est de 0,9 % at.

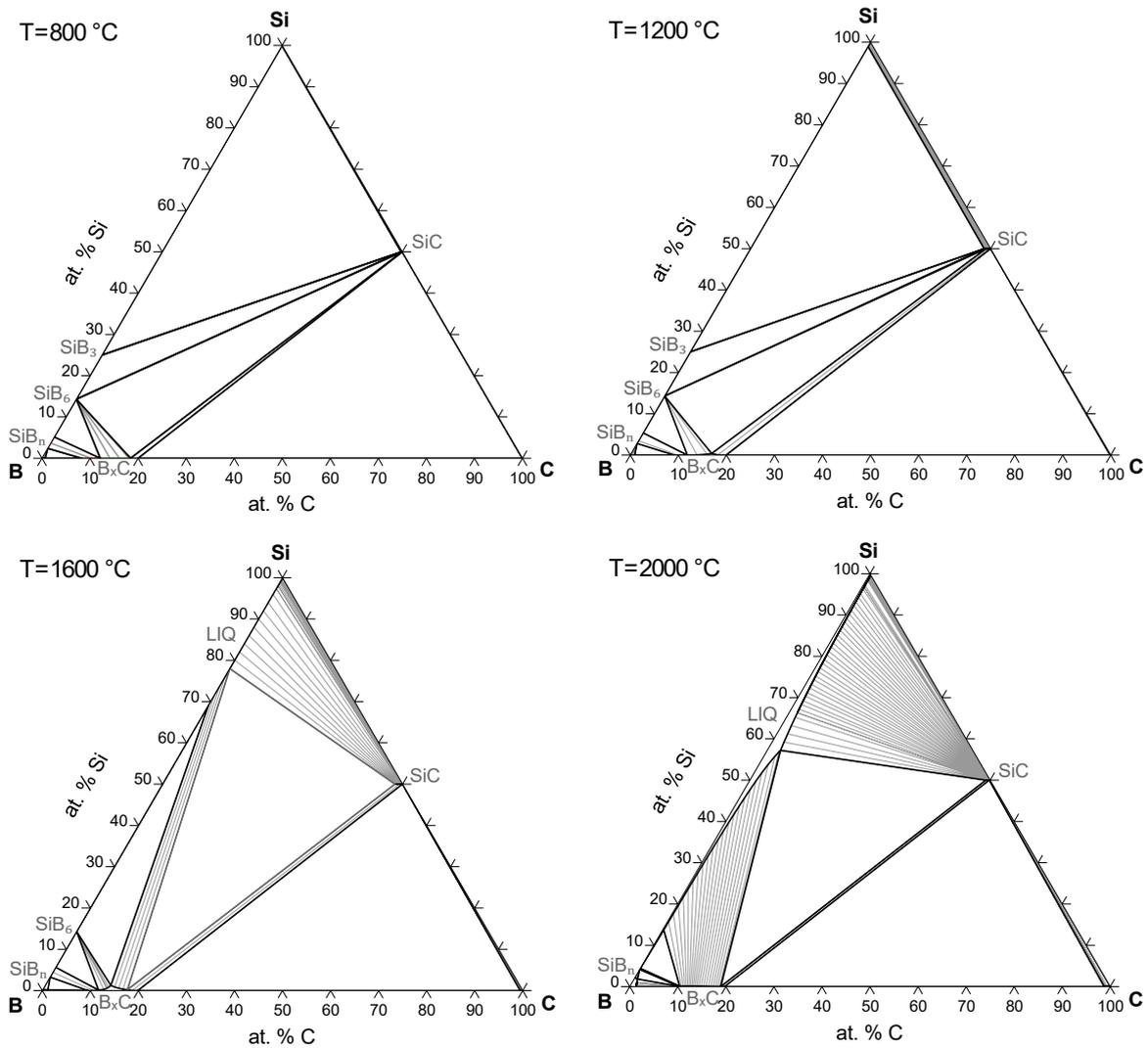


Figure 35 : Sections isothermes calculées à 800, 1200, 1600 et 2000 °C.

En comparaison, une différence majeure avec la modélisation proposée par Kieffer ^[2] est que dans cette dernière, le B_xC n'est pas en équilibre avec la phase liquide à 1700 °C (figure 24a).

3.2.2 Etendue de la phase B_xC dans le ternaire

Un des changements qui se produit dans le système en augmentant la température est l'extension de la phase B_xC dans le ternaire. Des zooms sur les compositions de 8 à 22 % at. de C et de 0 à 2,5 % at. de Si sont présentées sur la figure 36 et permettent d'évaluer les solubilités en Si de B_xC aux différentes températures de calculs.

À 800 °C le calcul montre que la solubilité en Si est quasi nulle et est de l'ordre de 0,007 % at. au maximum lorsque le B_xC est à 18,4 % at. de C. A 1200 °C c'est à 16,7 % at. de C que le B_xC atteint sa solubilité maximale en Si avec environ 0,37 % at. Comme montré sur la figure 36, le domaine d'existence de B_xC dans le ternaire s'élargit fortement à 1600 °C et la solubilité en Si maximale atteinte est de 1,3 % at., avec une composition atomique d'environ 13,6 % de C atteinte.

À plus haute température (2000 °C) un rétrécissement du domaine de stabilité de B_xC est observé avec une chute significative de la solubilité en Si qui passe sous les 0,16 % at.

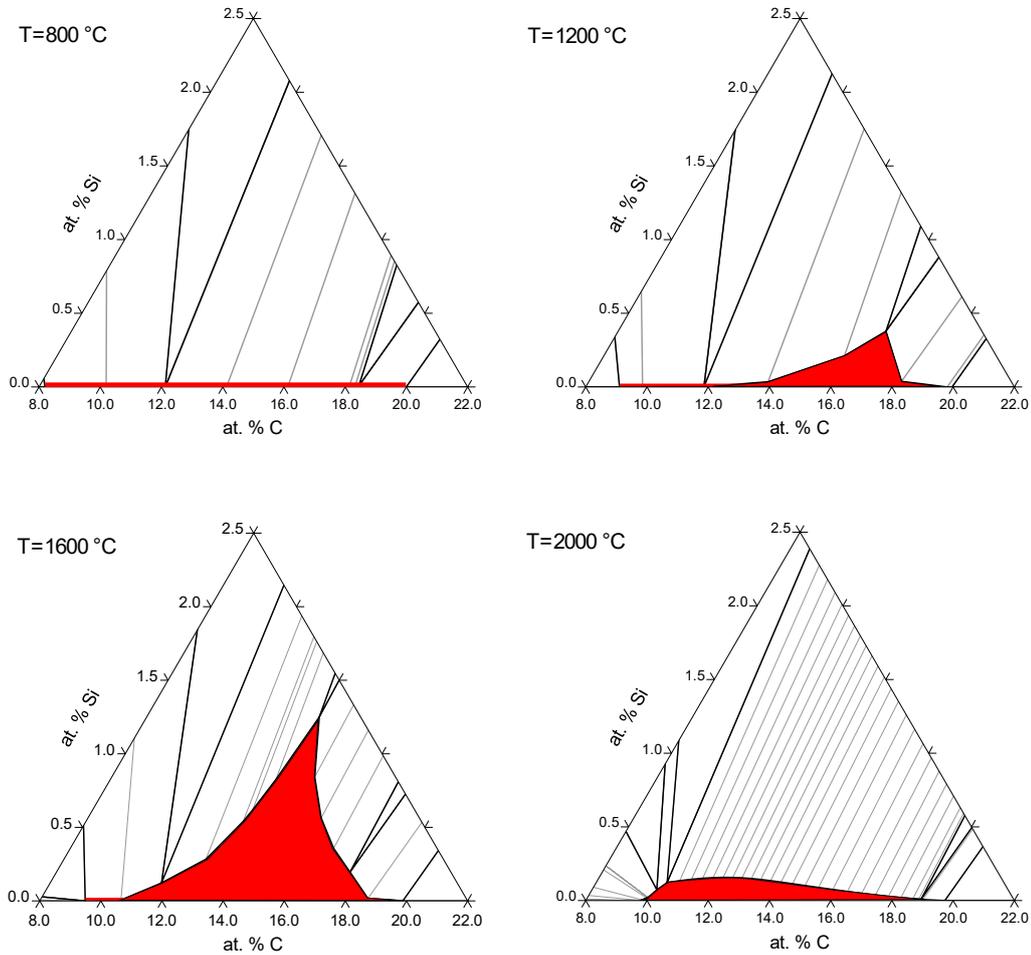


Figure 36 : Sections isothermes calculées à 800, 1200, 1600 et 2000 °C zoomées sur le domaine d'existence de la phase B_xC rempli en rouge

Dans cette modélisation la phase B_xC , en équilibre avec SiC , serait uniquement un B_xC proche de la stœchiométrie B_4C et exempt de silicium, ce qui est en désaccord avec la proposition de modélisation de Kieffer ^[27], où le B_xC en équilibre avec SiC admet une certaine solubilité en Si. Dans la représentation de Kieffer, le domaine d'équilibre de B_xC dans le ternaire est plus étendu dans la modélisation de Kieffer, impliquant donc un domaine d'équilibre B_xC+C plus large.

3.3 Evaluation de la base de données : étude du couple de diffusion B-SiC

L'évaluation de Chen se base principalement sur des données expérimentales tirées de la littérature, et viennent surtout ajuster la modélisation du liquidus autour du pseudo-binaire B_4C/SiC à haute température (<2500 K). Il est donc légitime de questionner la justesse de la modélisation,

notamment de la phase B_xC , au vu du manque de données expérimentales. De plus, l'absence de consensus sur l'étendue de la phase B_xC dans le ternaire et sur les différentes compositions en équilibre avec les phases du système B-C-Si motive une étude expérimentale permettant de confirmer ces équilibres et de préciser certaines valeurs de compositions (limites de solubilités...)

L'étude d'un couple de diffusion est un moyen expérimental couramment utilisé pour déterminer les équilibres entre phase dans un système multi-constitué et étudier les phénomènes de diffusion des différents éléments au sein des phases [287].

Dans le cas de l'étude du système ternaire B-C-Si, il a été choisi d'étudier le couple de diffusion B/SiC, qui n'a jamais été rapporté dans la littérature à notre connaissance.

3.3.1 Concept du couple de diffusion

Une définition simple d'un couple de diffusion peut être la suivante : il s'agit de l'accolement intime de deux phases, hors équilibre thermodynamique, dont un traitement thermique suffisamment long va conduire à la mise à l'équilibre de l'interface par le développement d'une séquence réactionnelle par diffusion. Les phases formées à l'interface et constitutives de la séquence réactionnelle sont à l'équilibre deux à deux et leur succession dessine sur le diagramme d'équilibre un cheminement montrant l'évolution des compositions au sein du couple : c'est le chemin de diffusion. Il convient de faire une distinction entre le chemin de diffusion qui est une prévision thermodynamique des phases formées et le chemin de réaction qui est observé expérimentalement. Une schématisation de ce concept appliqué à un système ternaire A-B-C est proposée sur la **figure 37**.

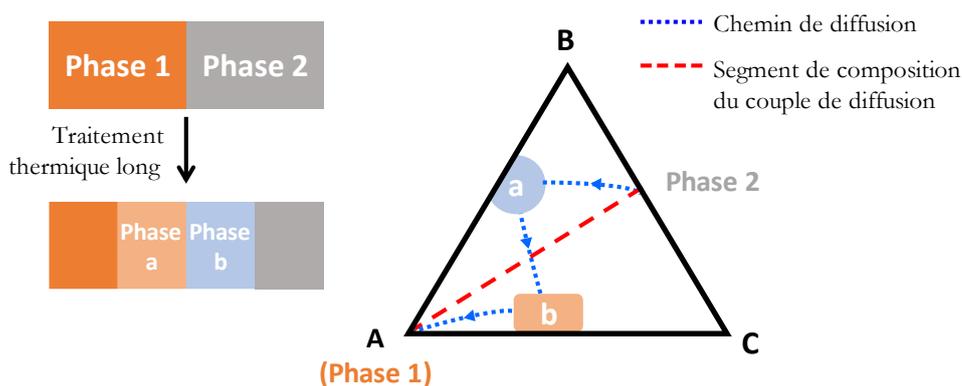


Figure 37 : Schématisation d'un couple de diffusion entre une phase 1 et 2, ayant développé une séquence réactionnelle constituée des phases a et b. Le couple de diffusion est représenté sur la section isotherme du système A-B-C par les pointillés rouge indiquant la ligne de composition globale, tandis que le chemin de diffusion est représenté en pointillés bleus.

L'étude des couples de diffusion permet d'une part d'exclure la possibilité de formation de certaines phases, et d'autre part de prédire la formation de certaines phases et leur séquence

temporelle de formation. C'est donc un outil très puissant puisqu'une seule expérience permet d'apporter une multitude d'informations sur un système.

L'étude des chemins de diffusion appliquée à un couple de diffusion peut permettre de prévoir la séquence réactionnelle à l'équilibre. Le concept de chemin de diffusion se base sur trois règles énoncées par Kirkaldy et al. [288] :

- L'équilibre thermodynamique local en tout point au sein du couple de diffusion doit être respecté. En pratique, deux phases en contact doivent être à l'équilibre thermodynamique,
- La loi de conservation de masse au sein du couple doit être vérifiée,
- La diffusion des constituants doit se faire selon un gradient d'activité négatif.

Une application de ces concepts à l'étude du couple de diffusion B/SiC sera proposée plus loin dans le manuscrit.

3.3.2 Caractérisation du couple de diffusion obtenu à 1700 °C

Un couple de diffusion B/SiC obtenu par traitement thermique à 1700 °C pendant 8 heures à 17 MPa est étudié dans cette partie. Les procédures d'élaboration du couple de diffusion et de préparation pour la caractérisation ont été détaillé dans la partie 2.4 du Chapitre 2.

3.3.2.1 Identification de la séquence réactionnelle par EDS

Une vue d'ensemble du couple de diffusion B/SiC est présentée dans la **figure 38a**, ainsi qu'un zoom sur l'interface réactive supérieure sur la **figure 38b** (SiC-sup).

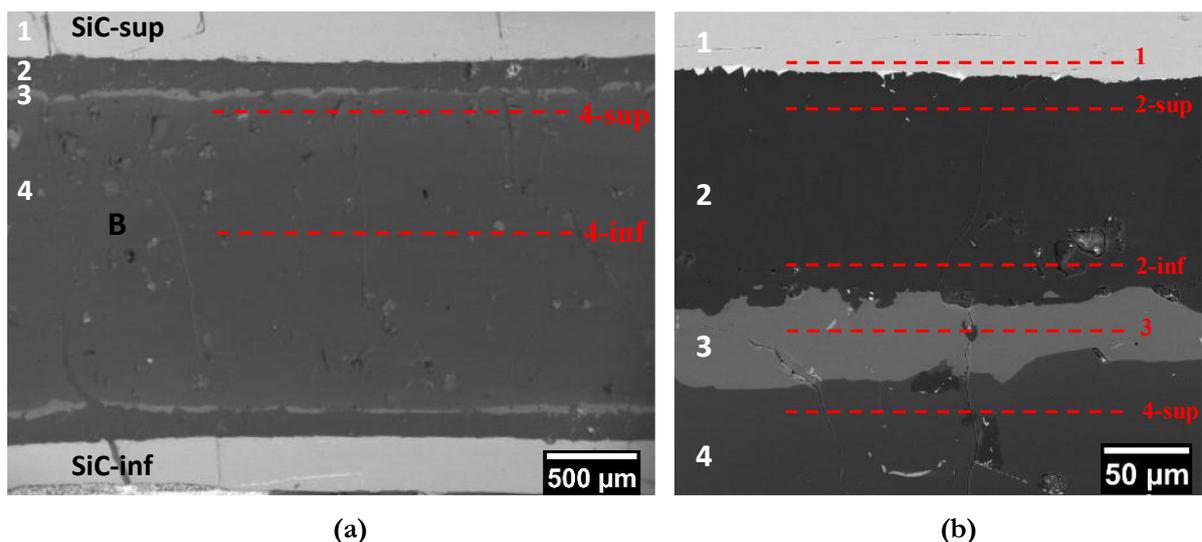


Figure 38 : Images MEB en contraste BSE (a) d'une coupe transversale du couple de diffusion à 1700 °C et (b) zoom sur la zone supérieure du couple de diffusion B/SiC.

Le contraste en tons de gris observé sur les images enregistrées en électrons rétrodiffusés (BSE) met en évidence le contraste chimique entre les couches et confirme ainsi la réactivité entre le bore et le SiC. Les deux couches en gris très clair en haut et en bas du couple sont identifiées en EDS comme étant du SiC (indiqués SiC-sup et SiC-inf, respectivement, dans la **figure 38a**). Entre les deux couches de SiC, une interface réactive symétrique est identifiée, due à l'assemblage en sandwich. Ceci démontre le contact intime à l'échelle atomique de B/SiC pendant l'étape de traitement thermique à haute température. De multiples fissures ont été observées dans le couple de diffusion et ont été supposées se former lors du refroidissement en raison de la différence de coefficients de dilatation thermique [111, 211] et du comportement fragile du B et du SiC.

Les analyses EDS se sont focalisées sur l'interface SiC/B supérieure. Les couches obtenues par réactivité semblent homogènes en termes de contraste chimique et de microstructure. Elles sont donc considérées comme des couches monophasées, ce qui est confirmé par l'EDS, dont un bilan des résultats élémentaires quantitatifs est présenté dans le **tableau 11**. La quasi-planéité des interfaces est un indicateur d'un équilibre biphasé. L'interface a été sondée au travers du couple de diffusion, en traversant de manière perpendiculaire les interfaces réactionnelles, dans une zone comportant le moins de fissures et porosités possible. En plus de séries de pointés verticaux, des séries de pointés horizontaux (lignes pointillées rouges, **figure 38**) ont été réalisés au sein de chaque couches et interfaces, afin de déterminer les compositions statistiques de chaque phase en équilibre. Aucune contamination par l'oxygène, ni aucun autre élément d'impureté contaminant, n'ont été détecté de manière significative en EDS dans les différentes couches.

Tableau 11 : Mesures EDS statistiques effectuées dans les différentes couches identifiées dans le couple de diffusion B/SiC traité à 1700 °C pendant 8 heures.

Couche sondée	Composition atomique (% at.)			Phase identifiée
	B	C	Si	
1	-	50,6 ± 1,0	49,4 ± 1,0	SiC
2 (sup.)	83,2 ± 0,4	14,7 ± 0,4	2,1 ± 0,1	B _x C(Si)
2 (inf.)	85,1 ± 0,5	12,4 ± 0,5	2,5 ± 0,1	B _x C(Si)
3	85,1 ± 0,2	-	14,9 ± 0,2	SiB ₆
4 (sup.)	94,1 ± 0,1	-	5,9 ± 0,1	SiB _n
4 (cent.)	99,5	-	0,5	B _{ss}

Les profils de composition globale en éléments B, C et Si du couple de diffusion sont présentés dans la **figure 39**. Le SiC en équilibre avec B_xC s'est avéré stœchiométrique : aucune teneur en bore à une concentration significative, n'y a été détectée dans la limite de détection de l'analyse EDS.

Une solution solide de B dans le SiC est mentionnée dans la littérature [27, 255, 261-263, 268, 289, 290], mais dans notre étude, aucune teneur en bore n'a été détecté dans le SiC dans les limites de mesure EDS. Ce résultat est en accord avec les travaux de Kieffer [27], qui rapportent qu'à 1700 °C aucune teneur en B n'a été détectée dans le SiC par des mesures RX et microsonde. Ainsi, la solubilité expérimentale du bore dans le SiC doit être bien inférieure à 1 % at.. Les données expérimentales sur la solubilité du bore dans SiC à ces températures sont limitées et la littérature rapporte plutôt un fort dopage par le bore. Linnarson et al. [265] notamment propose une valeur expérimentale de solubilité du bore à 1700 °C égale à $1,9 \cdot 10^{19}$ at/cm³, soit moins de 0,02 % at. de B. Cela est en contradiction avec la modélisation de Chen qui prévoit une extension du SiC dans le ternaire jusqu'à 1,4 % at. de B à cette température.

Au contact direct avec SiC, une couche d'environ 140 μm de B_xC est identifiée. Ces deux phases sont donc à l'équilibre thermodynamique. Au contact de B_xC, et donc également en équilibre avec lui, une fine couche de SiB₆ stœchiométrique (30-50μm) a été identifiée, sans aucune détection de carbone. En réalisant une ligne de pointés au sein de la couche 4 sur sa partie supérieure (ligne 4 sur la **figure 38**), une phase de siliciure de bore (SiB_n) est observée en équilibre avec SiB₆, avec une composition mesurée de 5,9 % at. de Si (94,1 % at. de B), et aucun C détecté. La ligne 4' sur la **figure 38a**), correspondant au milieu du couple de diffusion, présente une composition de 0,5 % at. de Si (99,5 % at. de B). Cela correspond à une solution solide de bore présentant une solubilité en Si tellement proche de la limite de détection en EDS que cette zone peut être considérée comme du bore pur.

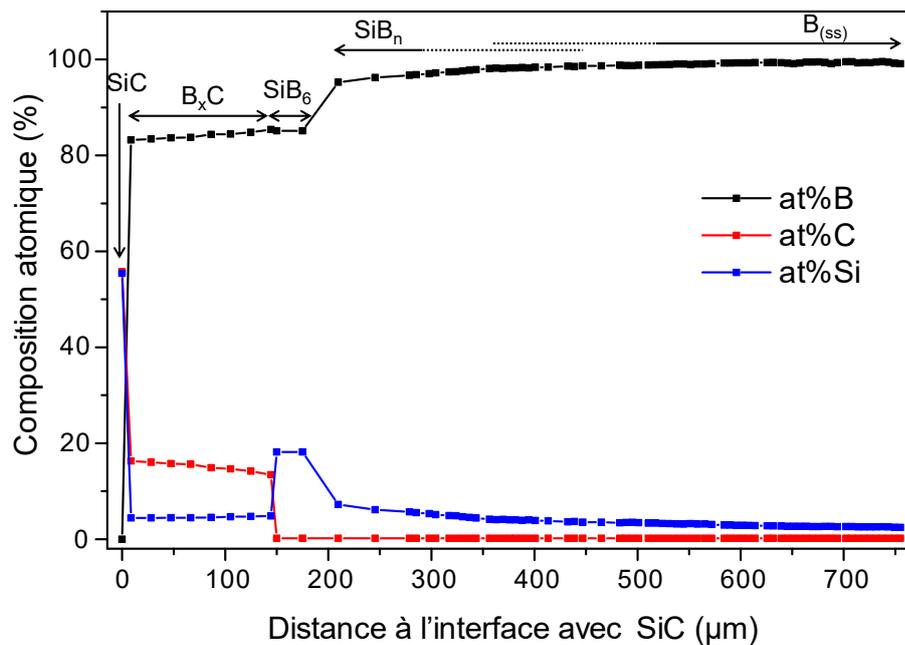


Figure 39 : Profils de composition atomique de B, C et Si mesurés par EDS à travers le couple de diffusion depuis SiC vers B

Les analyses EDS étant limitantes pour discriminer de manière précise le bore et le carbone, et donc aller plus loin dans la détermination exacte des compositions des solutions solides, il a été choisi de réaliser des mesures EPMA (*Electron Probe Micro Analysis*) en se focalisant sur les couches de B_xC , SiB_n , et B_{ss} .

3.3.2.2 Caractérisation de la couche B_xC en EPMA

Des mesures EPMA au niveau de la couche B_xC ont révélé que la teneur en C varie de $13,72 \pm 0,20$ % at. proche de SiC à $12,41 \pm 0,15$ % at. proche de SiB_6 . Les profils de compositions de Si sont montrés sur la **figure 40**. Le B_xC présente une certaine solubilité en Si avec des compositions moyennes trouvées égales à $1,78 \pm 0,07$ % et $2,18 \pm 0,17$ % at. de Si respectivement aux interfaces SiC et SiB_6 . Plusieurs lignes de pointés à travers la couche ont été réalisés et ont montré un gradient de composition en Si. Ces résultats montrent une augmentation significative de la teneur en Si dans B_xC depuis le SiC vers le SiB_6 .

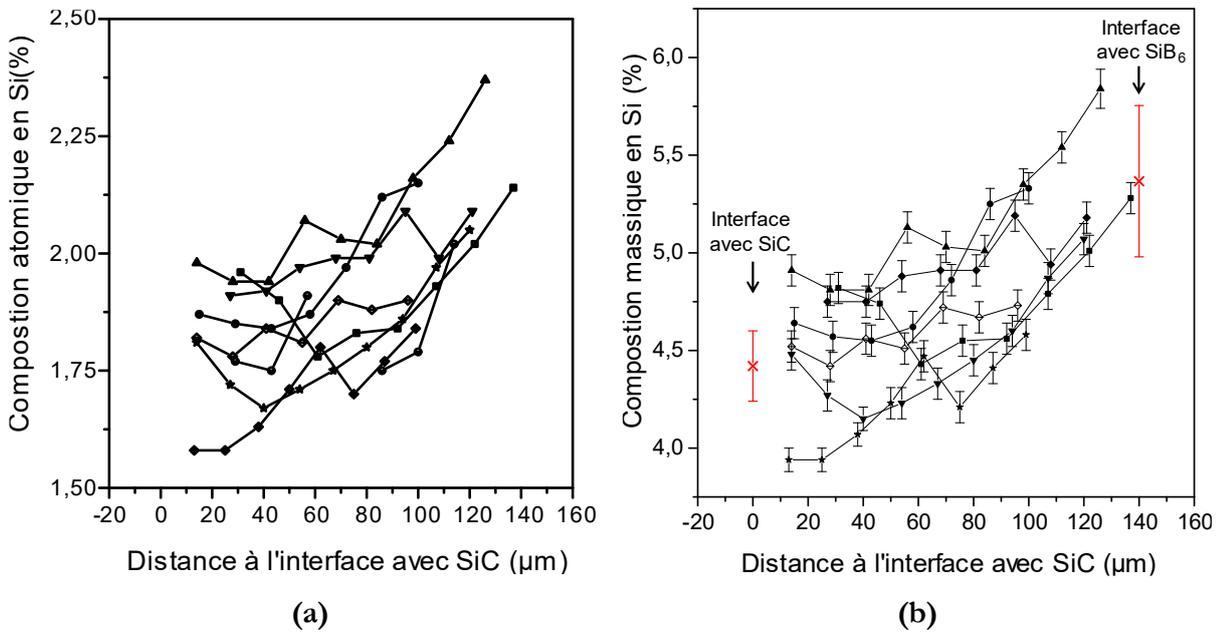


Figure 40 : Evolution de la composition **(a)** atomique et **(b)** massique de Si mesurée en EPMA de B_xC à travers la couche depuis l'interface en équilibre avec SiC. Les lignes noires représentent les différentes lignes de pointés réalisés, et l'intervalle de confiance à 95 % de chaque mesure est précisé par les barres d'erreur noires. Les croix rouges indiquent les compositions moyennes calculées aux interfaces et les barres d'erreur associées correspondent aux écart-types de mesure.

La teneur en Si mesurée en microsonde variant de 1,78 à 2,18 % at., cela dépasse les limites de solubilité du Si dans le B_xC à 1700°C prédites par la modélisation de Chen soit 1,1 % at. maximum et moins de 0,01 % at. en considérant un équilibre avec un SiC stœchiométrique (sans solubilité en bore) [255]. Même si aucun résultat expérimental n'est rapporté concernant la solubilité à 1700 °C, la valeur expérimentale trouvée est en très bon accord avec la valeur de 2,5 % at. de Si trouvée à 2050 °C par Telle et al. [239] et est bien inférieure aux 4,3 % at. de Si mesurés par Kieffer [27]. Ce

paramètre n'est pas inclus dans la modélisation, qui utilise un modèle de sous-réseau basé sur la description de la structure proposée par Werheit [256]. L'augmentation de la teneur en Si dans B_xC depuis SiC à SiB_6 , pourrait être concordante avec les prévisions de la modélisation de Chen. En effet la gamme de teneurs en Si du B_xC en équilibre avec SiB_6 varie de 0,3 à 1,1 % at. tandis qu'elle varie d'environ 0 à 0,09 % at. en équilibre avec SiC. Ainsi, la composition en Si augmente inévitablement du SiC vers SiB_6 .

3.3.2.3 Caractérisation de l'équilibre SiB_n/B_{ss} en EPMA

Afin de déterminer les limites de solubilités des solutions solides SiB_n et B_{ss} , une série de pointés au travers de la zone correspondant à SiB_n/B_{ss} a été effectué depuis l'interface SiB_6 , avec une distance entre chaque point de 7 μm . La **figure 41** présente l'évolution de la composition en Si dans la couche SiB_n .

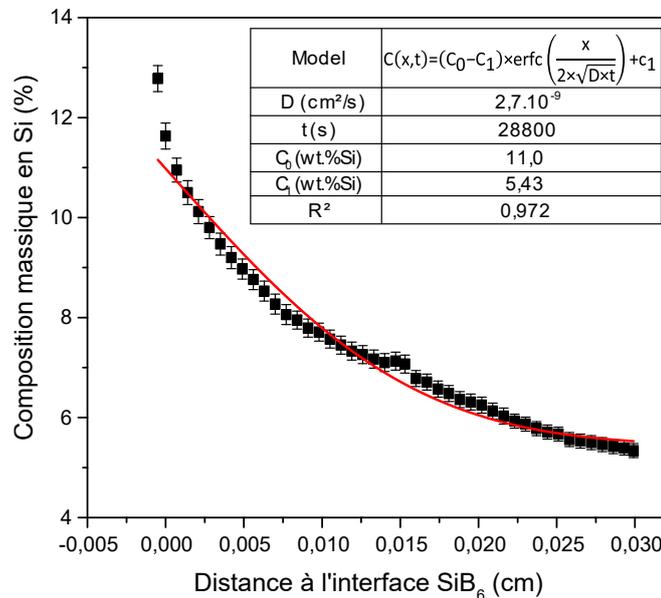


Figure 41 : Evolution de la composition massique de Si mesurée en EPMA au sein de la couche SiB_n et B_{ss} depuis l'interface avec SiB_6 . Les barres d'erreur sur chaque point correspondent à l'intervalle de confiance à 95 % de chaque mesure.

Les résultats montrent que la composition du SiB_n en équilibre avec SiB_6 est de 5,3 % at. de Si, ce qui correspondrait donc à la limite haute de solubilité de SiB_n . Ce résultat expérimental est en accord avec la limite de solubilité de Si dans SiB_n à 1600°C, qui a été rapportée égale à $5,4 \pm 0,4$ % at. de Si par Armas et al. [249] et à 5,6 % at. de Si par Viala et al. [251]. Cette valeur expérimentale est aussi en bon accord avec la modélisation de Chen, qui prévoit une limite supérieure de solubilité d'environ 5,7 % at. de Si à 1700 °C [255].

La composition en Si à travers la couche SiB_n présente une décroissance monotone depuis l'interface SiB_6 vers le bore pur. Une modélisation du profil de diffusion au sein de la couche SiB_n

a été réalisée en utilisant une dérivée de la seconde loi de Fick appliquée au cas de solution solide qui s'étend de C_0 à C_1 : $C(x,t) = (C_0 - C_1) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \times t}}\right) + c_1$, avec C_0 et C_1 les compositions limites de la solution solide, x la position, t le temps de traitement, D le coefficient de diffusion et erfc la fonction d'erreur complémentaire. La modélisation réalisée sur le début du profil de diffusion, présentée sur la **figure 41**, permet d'extraire une valeur de coefficient de diffusion de Si dans SiB_n de l'ordre de $2,7.10^{-9}$ cm/s.

S'agissant de la solution solide de bore, les mesures réalisées en microsonde ne permettent pas d'observer une variation franche de la composition, dont la différence aurait été attribuée à la largeur d'un domaine biphasé $\text{SiB}_n + \text{B}_{(ss)}$. En effet, comme modélisé par Chen et al. (**figure 42**), SiB_n (à 2,9 % at. de Si) est en équilibre avec une solution solide de B enrichie en Si ($\text{B}_{(ss)}$, à 0,55 % at. de Si). Un tel équilibre biphasé ($\text{SiB}_n \leftrightarrow \text{B}_{(ss)}$) devrait se matérialiser dans l'échantillon par une interface ou par un saut net de composition dans le profil de composition mesuré. Ce domaine biphasé a cependant été supposé « très étroit » par Armas et al. puisque les analyses DRX n'ont pas permis de l'observer [249]. Aucune interface plane n'a été observée dans l'image contrastée BSE, étant donné la faible différence de contraste Z entre SiB_n et $\text{B}_{(ss)}$. Dans le cadre des mesures effectuées en microsonde, il est impossible d'attribuer des limites d'existence du domaine biphasé $\text{SiB}_n/\text{B}_{(ss)}$.

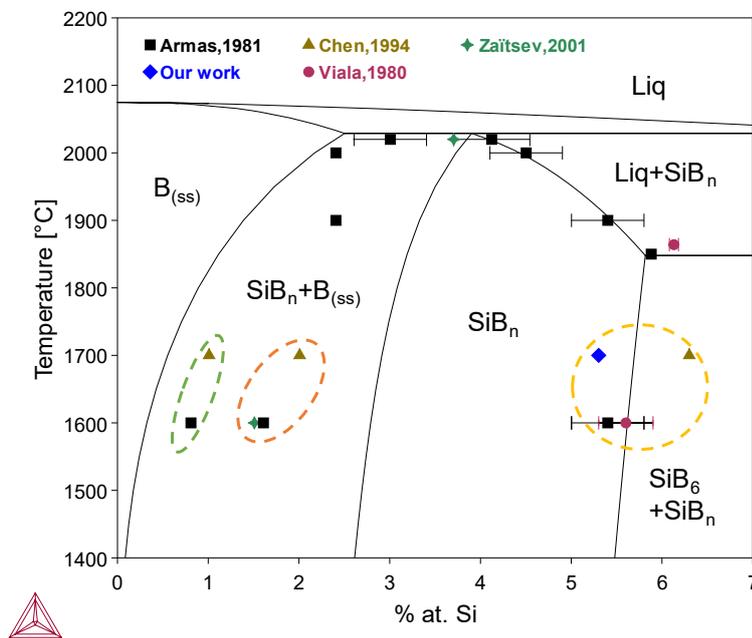


Figure 42 : Diagramme de phase du binaire B-Si (lignes pleines) calculé à partir de Chen et al. [253]. Les limites de solubilité expérimentales trouvées dans cette étude sont représentées par les losanges bleus. Les données expérimentales de [249, 251, 291] et des données calculées à partir de [253] sont également indiquées. Les points entourés en pointillés verts indiquent les limites expérimentales trouvées pour la limite basse de $\text{B}_{(ss)}$. Les données expérimentales correspondant respectivement à la limite basse et haute de la solution solide SiB_n sont entourés en pointillés oranges et jaunes.

3.3.2.4 Chemin de réaction

Les compositions des phases expérimentales identifiées dans le couple de diffusion ont été rapportées dans la section isotherme à 1700 °C, et un chemin de réaction observé est proposé : $\text{SiC} / \text{B}_x\text{C} / \text{SiB}_6 / \text{SiB}_n \dot{=} \text{B}_{ss}$ (**figure 43a,b**). À partir des points expérimentaux trouvés pour la solubilité du Si dans B_xC , d'une part en équilibre avec SiC et d'autre part avec SiB_6 , l'hypothèse d'un domaine d'existence de B_xC plus étendue dans le ternaire est proposée. Une schématisation de ce nouveau domaine d'existence est proposée sur la **figure 43c**.

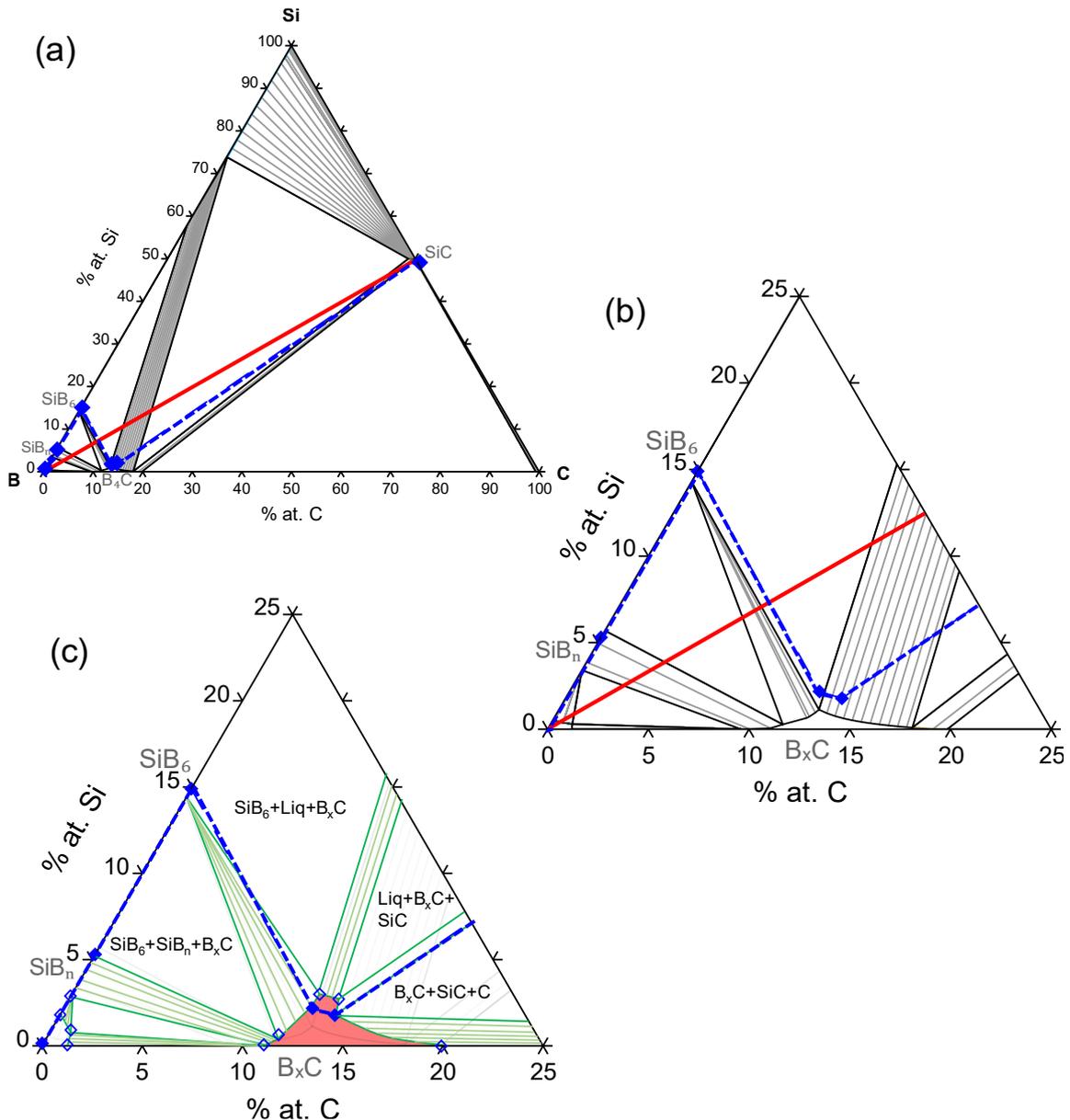


Figure 43 : (a) Section isotherme du système B-C-Si calculée à 1700 °C avec l'illustration du chemin de réaction expérimental en pointillés bleus et la ligne de composition globale en rouge (b) zoom sur les compositions riches en bore, et (c) et proposition schématique du domaine d'existence de la phase B_xC , ajustés avec les valeurs expérimentales trouvées (losanges bleus). Les losanges vides bleus seraient les points expérimentaux à confirmer.

3.3.3 Caractérisation d'un couple de diffusion obtenu à 1000 °C

La température de 1000 °C étant très basse pour le système étudié, la durée du traitement thermique a été allongée à 6 mois pour laisser suffisamment de temps à la diffusion pour opérer. L'interface réactionnelle observée au sein de ce couple de diffusion est montrée sur la **figure 44**. La phase intermédiaire, épaisse de 10 μm environ, qui apparait en gris foncé entre le SiC et le B confirme la réactivité du couple de diffusion.

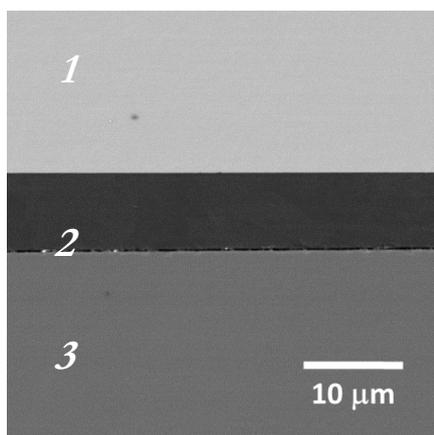


Figure 44 : Image MEB en contraste BSE d'une coupe transversale du couple de diffusion B/SiC après un traitement thermique de six mois à 1000 °C.

Des lignes de pointés au travers de l'interface réactionnelle ainsi qu'aux interfaces entre chaque couche, ont été effectuées pour obtenir les compositions statistiques des phases en équilibre. Les résultats des mesures EDS sont résumés dans le **tableau 12**.

Tableau 12 : Mesures EDS statistiques effectuées dans les différentes couches identifiées dans le couple de diffusion B/SiC traité à 1000 °C.

Couche sondée	Composition atomique (% at.)					Phase identifiée
	B	C	Si	O	Mn	
1	-	51,5 \pm 0,8	48,5 \pm 0,8	trace	-	SiC
2	84,2 \pm 0,5	10,6 \pm 0,8	0,25 \pm 0,03	3,8 \pm 0,8	1,1 \pm 0,2	B _x C
3	86,1 \pm 0,1	1,5 \pm 0,1	0,11 \pm 0,02	9,5 \pm 0,1	2,78 \pm 0,04	B

La phase formée entre le bore et le SiC à 1000 °C après six mois est du B_xC. Une contamination par l'oxygène et le magnésium a été observée tant dans le bore (9,5 % at. O et 2,8 % at. Mn) que dans le B_xC (3,8 % at. O; 1,1 % at. Mn), liées vraisemblablement aux conditions expérimentales d'élaboration de ce couple de diffusion (utilisation d'un creuset en acier inoxydable). Une série de pointés (avec une distance moyenne entre pointé EDS de 1 μm) a été réalisée à travers la couche de B_xC, mais aucune évolution claire de la composition n'a été observée dans la limite de détection des mesures EDS.

3.3.4 Etude du chemin de diffusion

Afin de confirmer que le chemin réactionnel expérimental correspond à un chemin de diffusion, il convient d'évaluer si les règles du chemin de diffusion énoncées par Kirkaldy [288] sont respectées.

Règle de l'équilibre thermodynamique local

La séquence réactionnelle est constituée de couches homogènes séparées par des interfaces planes et dont la séquence est SiC / B_xC / SiB₆ / SiB_n ÷ B_{ss}. Cette structure stratifiée ainsi que les interfaces planes suggèrent donc un équilibre biphasé entre chaque phases deux à deux [288]. Cela est confirmée par les calculs thermodynamiques puisque les équilibres biphasés SiC+B_xC, B_xC+SiB₆, SiB₆+SiB_n et SiB_n+B peuvent être lus sur la section isotherme. La première règle de l'équilibre thermodynamique local est donc respectée.

Règle de la conservation de masse

La composition locale en tout point du couple de diffusion est donnée par le chemin de réaction (ou de diffusion) tandis que la composition globale du système est un point situé sur le segment reliant les deux membres du couple. Pour respecter la conservation de la matière, et comme le système est fermé, le gain en matière d'un élément doit être compensé pour que la composition globale réelle du système s'aligne avec la composition globale théorique. En pratique, cela signifie que le chemin de diffusion doit couper au moins une fois le segment reliant les deux membres du couple de diffusion, pour garantir la conservation de masse. Ainsi, si un gain important de la composition en un certain élément dans une phase est observé, il doit être compensé dans la séquence de phases par un déficit de la composition de cet élément dans une phase. C'est le cas ici puisque le chemin de réaction associé à la séquence SiC / B_xC / SiB₆ / SiB_n ÷ B_{ss} (en pointillés bleus sur la **figure 43**) intercepte une fois la ligne de composition globale reliant les membres du couple (ligne rouge sur la **figure 43**). Par conséquent, il peut être considéré que cette 2^{ème} règle énoncée par Kirkaldy est respectée.

Règle de la diffusion des éléments en gradient d'activité négatif

Cette règle énonce que chaque élément i diffusant doit suivre un gradient d'activité négatif au sein du couple de diffusion. En d'autres termes, la diffusion se produit dans la direction dans laquelle l'activité de l'élément diffusant est décroissante. Pour que la séquence SiC / B_xC / SiB₆ / SiB_n ÷ B_{ss} respecte la règle du gradient de diffusion il faudrait donc que les conditions suivantes soient respectées :

- $a_{\text{SiC}}^{\text{B}} < a_{\text{B}_x\text{C}}^{\text{B}} < a_{\text{SiB}_6}^{\text{B}} < a_{\text{SiB}_n}^{\text{B}} < a_{\text{B}_{ss}}^{\text{B}}$,
- $a_{\text{B}_{ss}}^{\text{C,Si}} < a_{\text{SiB}_n}^{\text{C}} < a_{\text{SiB}_6}^{\text{C}} < a_{\text{B}_x\text{C}}^{\text{C}} < a_{\text{SiC}}^{\text{C}}$, et

- $a_{B_{ss}}^{Si} < a_{SiB_n}^{Si} < a_{SiB_6}^{Si} < a_{B_xC}^{Si} < a_{SiC}^{Si}$, avec a_i^i l'activité de l'élément i dans la phase φ .

Comme l'activité s'exprime par : $a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}\right)$ (avec μ_i^0 le potentiel chimique de i du corps pur), le tracé du potentiel chimique équivaut au tracé du diagramme d'activité en échelle logarithmique. En pratique, dans un système ternaire, le potentiel chimique de i est tracé en fonction d'une variable de composition définie par $U = \frac{x_j}{(x_j + x_k)}$ avec x_j et x_k les compositions atomiques des éléments j et k du système ternaire. Les calculs thermodynamiques montrent que l'activité du bore dans la séquence de phases diminue depuis le bore vers le SiC (**figure 45a**) tandis que l'activité du carbone augmente (**figure 45b**).

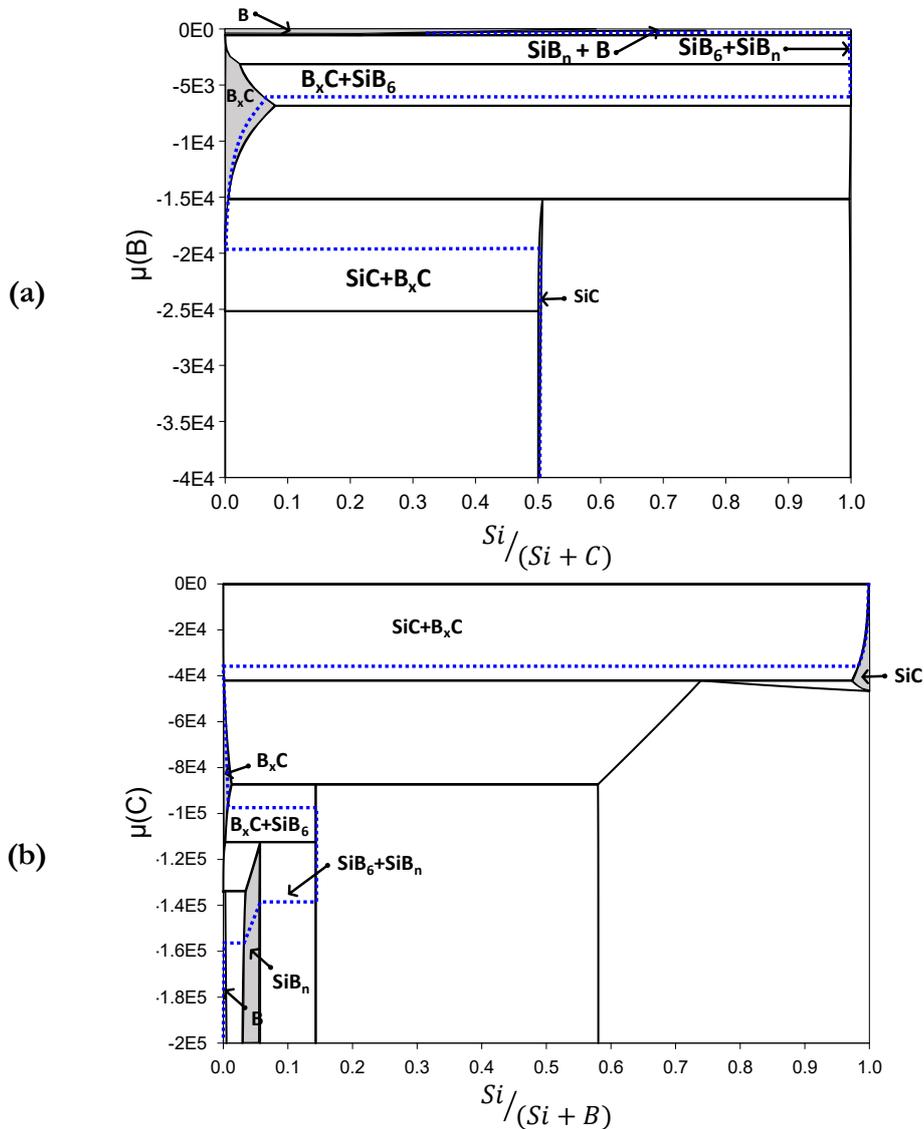


Figure 45 : Potentiels chimiques du B **(a)** et du C **(b)** calculés le long de la ligne de composition du B/SiC à 1700 °C, d'après l'évaluation de Chen et al. Les lignes pointillées bleues représentent l'évolution du potentiel chimique du B le long du chemin de réaction observé.

Ceci démontre que B et C sont tous deux des constituants qui diffusent à travers un gradient d'activité négatif. Par conséquent, le chemin de réaction observé dans le couple de diffusion B/SiC à 1700 °C peut être considéré comme un chemin de diffusion. Il convient de noter que la diffusion du Si ne respecte pas le gradient d'activité négative de B_xC à SiB_6 . Par conséquent, le constituant Si peut être considéré comme une espèce spectatrice. Cependant, la formation de SiB_6 est probablement plus favorable que la formation de liquide, ce qui implique une augmentation plus importante de l'activité du silicium lorsque le système a atteint l'équilibre thermodynamique.

3.3.5 Bilan : utilisation de la base de données pour les calculs CVD

Des couples de diffusion entre le B et le SiC ont été réalisés à 1000 °C et 1700 °C. L'analyse de l'interface réactive à 1700 °C a révélé la séquence réactionnelle suivante : $SiC / B_xC / SiB_6 / SiB_n \dot{=} B_{ss}$, confirmant ainsi les équilibres proposés par la modélisation de Chen et al.. La couche de B_xC présentait un gradient de composition en Si allant de 1,78 % et 2,18 % at. de Si ce qui est supérieur aux prévisions thermodynamiques. Aussi d'après nos résultats la solubilité de B dans SiC semble surestimée dans la modélisation. Il peut être conclu que la modélisation de Chen et al. est tout a fait suffisante pour effectuer des calculs thermodynamiques appliqués à la CVD, même si une réévaluation du système serait nécessaire pour une modélisation plus précise de la composition et des équilibres des phases autour de la phase B_xC .

3.3.6 Application de la base de données au calcul de la 1^{ère} phase formée

Au-delà de la séquence spatiale discutée jusqu'à présent au travers de la détermination de la séquence réactionnelle du couple de diffusion, une séquence temporelle peut être proposée en déterminant la première phase formée. En effet, l'interface entre B et SiC présente un équilibre local métastable qui va évoluer en température. D'après les équilibres thermodynamiques suggérés par la section isotherme à 1700 °C du système B-C-Si, SiC pourrait être en équilibre avec C, B_xC , ou une phase liquide avec une teneur maximale de 27 % at. de B.

Lee et al. ^[292] énonce comme premier critère de formation la phase ayant la force motrice la plus élevée dans l'état d'équilibre local à l'interface. La force motrice peut être définie simplement comme la différence entre l'énergie de Gibbs de l'interface métastable B/SiC et l'énergie de Gibbs d'une phase susceptible de se former. La phase dont la formation est la plus probable est celle qui maximise cette différence énergétique, tout en étant moins énergétique que l'état métastable. Par convention dans ThermoCalc les valeurs de force motrice données sont positives lorsque l'énergie de Gibbs calculée pour une phase donnée est inférieure à l'énergie de Gibbs du mélange métastable. Ainsi, la phase dont la force motrice calculée est maximale est celle qui est la plus susceptible de se former. La **figure 46** présente les calculs de la force motrice à 1700 °C.

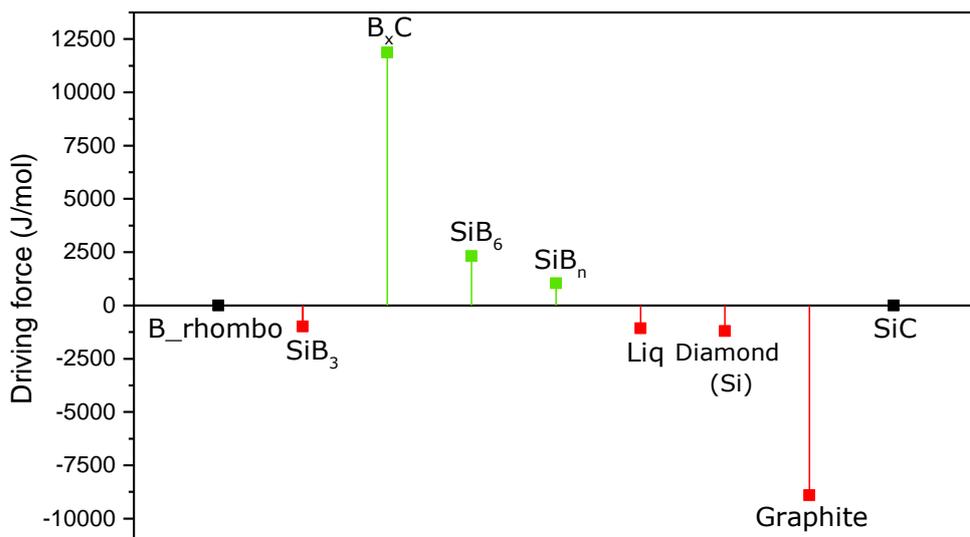


Figure 46 : Calcul des forces motrices pour la formation des différentes phases du système ternaire B-C-Si lorsque le B et le SiC réagissent à 1700 °C, d'après l'évaluation de Chen et al.

B_xC est la phase qui présente la force motrice de formation la plus élevée devant les autres phases stables du système ternaire B-C-Si, ce qui signifie que B_xC pourrait être la première phase à se former à l'interface entre le SiC et le bore. Le résultat du calcul à 1000 °C (non montré ici) présente la même tendance et corrobore l'observation expérimentale d'une phase B_xC entre B et SiC après 6 mois de traitement thermique à 1000 °C (§3.3.3). Ce résultat réaffirme le bon accord de la modélisation de Chen et al. par rapport aux résultats expérimentaux.

3.4 Modélisation thermodynamique du dépôt CVD

La base de données écrite et validée permet de réaliser un certain nombre de calculs thermodynamiques appliqués au dépôt en phase vapeur du B_xC. La méthodologie des calculs sera explicitée avant la présentation des résultats de calculs.

3.4.1 Méthodologie

Lorsqu'un calcul est réalisé uniquement avec des phases condensées, la définition du système se résume à définir les éléments présents dans le système. En revanche dans le cas d'un calcul de diagramme de dépôt, les variables d'entrées selon lesquelles le calcul va être réalisé, sont les fractions molaires des précurseurs BCl₃ et C₃H₈ dans la phase gaz. L'équivalence dans la base de données de ces deux précurseurs sont des « *species* » retrouvées dans la définition de la phase gaz. Ces « *species* » sont donc définies en tant que « *components* » pour pouvoir être utilisées comme variables dans les calculs.

Un paramètre important est qu'il doit y avoir une correspondance exacte entre le nombre d'éléments et le nombres de composants définis. Dans notre cas nous devons travailler dans le

système quinaire B-C-H-Ar-Cl. Par conséquent cinq composants doivent être définis. Naturellement, les deux précurseurs et les deux gaz de dilution sont définis : BCl_3 , C_3H_8 , H_2 et Ar. Comme il n'y a que 4 gaz introduits dans la phase gazeuse lors de la croissance, un 5^{ème} composant doit être ajouté dans la définition du système de manière factice pour que le calcul puisse être fait. Par commodité, il est usuel de définir une espèce gazeuse dont la formation est attendue, mais d'en définir une fraction molaire initiale très faible. Dans cette étude c'est le HCl qui a été choisi comme 5^{ème} composant, puisque c'est un produit de réaction connu du précurseur BCl_3 [293, 294].

Le calcul de diagramme de dépôt ne s'est pas restreint à la fenêtre expérimentale des flux de précurseurs du bâti CVD, mais a été élargi pour avoir une vision plus globale des équilibres mis en jeu. Pour avoir une idée néanmoins des ordres de grandeurs, des flux de références sont utilisés comme point de départ du calcul. Le **tableau 10**, montre les correspondances entre les flux expérimentaux et les fractions molaires des différentes espèces dans la phase gaz.

Tableau 13 : Tableau d'équivalence des débits expérimentaux et des fractions molaires des espèces gazeuses.

Espèce gazeuse	Débit (sccm)	Débit (mol/min)	Fraction molaire de l'espèce gazeuse dans la phase gaz
H_2	15750	$7,06 \cdot 10^{-1}$	$9,84 \cdot 10^{-1}$
C_3H_8	2,5	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$
BCl_3	2,5	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$
Ar	247,5	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$

En considérant ce système, les phases condensées susceptibles de se former sont : bore amorphe, B_xC , bore β , graphite et liquide.

Tous les calculs réalisés dans cette étude partent du postulat que le dépôt en phase gazeuse s'opère dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamiques

3.4.2 Diagramme de dépôts

3.4.2.1 Application à 1600 °C

Il a été choisi d'étudier le diagramme de dépôt à 1600 °C, puisqu'il s'agit d'une température proche de la limite haute de température (≈ 1750 °C) exploitable pour la CVD du carbure de bore dans notre réacteur, et majoritairement étudiée dans le cadre de cette thèse. Le diagramme de dépôt en phase vapeur du système $\text{BCl}_3/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{Ar}$ calculé à 1600 °C et à pression atmosphérique est proposé dans la **figure 47**.

Les domaines où les phases condensées coexistent en équilibre avec la phase gazeuse sont représentés en fonction des fractions molaires des précurseurs BCl_3 et C_3H_8 dans la phase gazeuse.

Les courbes qui délimitent ces domaines de stabilité thermodynamique pour chaque phase sont appelées « Zero Phase Fraction » (ZPF). Chaque ZPF définit le domaine de composition où la phase correspondante présente une fraction nulle, mais est en équilibre thermodynamique. Pour illustrer ce concept, en considérant par exemple la phase graphite, sa ZPF est la courbe noire représentée dans la **figure 47**. Lorsque les fractions molaires de C_3H_8 sont faibles, la phase graphite n'est pas stable. Au niveau de sa ZPF exactement, la phase graphite apparaît mais en quantité nulle. En s'éloignant de la ZPF vers les plus grandes fractions de C_3H_8 , le graphite est stable et sa quantité augmente (par rapport à la taille globale du système) en suivant la règle des leviers.

Dans ce calcul effectué à 1600 °C, le domaine monophasé gazeux, retrouvé aux basses fractions molaires, définit une zone de non-dépôt, où la fraction de précurseurs n'est pas suffisante pour permettre une saturation en B et/ou en C dans la phase gazeuse et donc permettre un dépôt. Ainsi, il apparaît qu'en dessous de 0,0014-0,007 % de BCl_3 et 0,04% de C_3H_8 dans la phase gazeuse, aucune phase condensée ne peut se former.

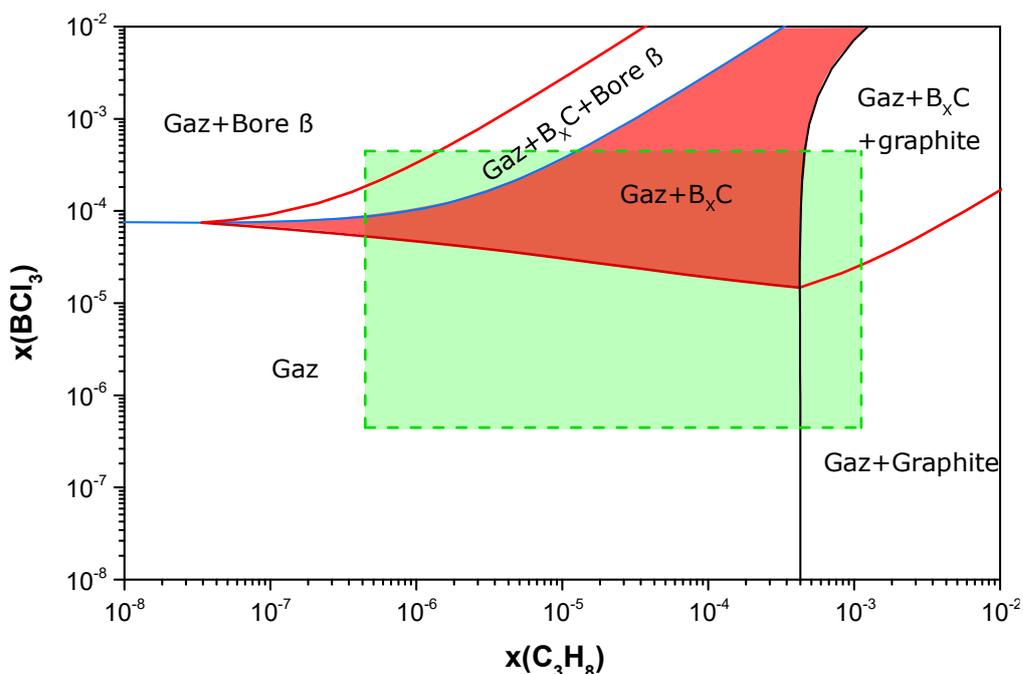


Figure 47 : Diagramme de dépôt en phase vapeur du système BCl_3/C_3H_8 calculé à 1600 °C à P_{atm} . La ligne rouge délimite la zone d'existence de la phase B_xC . La fenêtre expérimentale correspondant aux limites d'utilisation en flux du réacteur est représentée par le carré vert. La surface rouge correspond à l'équilibre biphasé $Gaz+B_xC$. La ZPF du B_xC est illustrée par la courbe rouge, celle du bore par la courbe bleue et celle du graphite par la courbe noire.

La ligne délimitant la zone d'existence de la phase B_xC , ou ZPF, est représentée en rouge dans la **figure 47**. La formation de carbure de bore est donc envisageable dès que la fraction molaire de BCl_3 dépasse 0,0014 %. Le domaine d'équilibre bi-phasé $Gaz+B_xC$ (surface rouge, **figure 47**) montre la zone d'obtention du carbure de bore par CVD sans co-dépôt (ni de bore ni de C), et

constitue la zone d'intérêt de notre étude. Ce domaine est très restreint aux faibles fractions molaires de C_3H_8 mais s'élargit à mesure que celle-ci augmente. De plus, ce domaine se rétrécit également aux fortes teneurs en bore dans la phase gazeuse. Pour une fraction molaire de BCl_3 donnée (supérieure à 0014%), un excès de C, au-delà de 0,04 % de C_3H_8 , conduit à un co-dépôt de graphite, puisque le calcul indique un équilibre triphasé Gaz+ B_xC +Graphite à ces compositions globales. À contrario, un déficit en C peut conduire à un co-dépôt de bore voire à un dépôt uniquement composé de bore.

La superposition sur le diagramme de dépôt de la fenêtre expérimentale correspondant aux limites de fonctionnement des débitmètres des précurseurs (en vert sur la **figure 47**), permet d'apprécier les conditions expérimentales qui pourraient permettre un dépôt de B_xC sans co-dépôt. Si toute la gamme de débit de propane peut globalement être utilisée pour parvenir à un dépôt de B_xC , le débit de BCl_3 doit approximativement être supérieur à 0,25-0,8 sccm (en fonction du débit de C_3H_8).

3.4.2.2 Diagrammes de dépôt à plus basse température

À plus basse température, le diagramme de dépôt calculé à 1200 °C (**figure 48**) montre que le domaine d'équilibre entre le gaz et le B_xC s'étend significativement, en particulier au détriment du domaine d'existence du graphite. Il pourrait être ainsi avantageux de diminuer la température expérimentale pour réduire la probabilité de formation de co-dépôt de graphite.

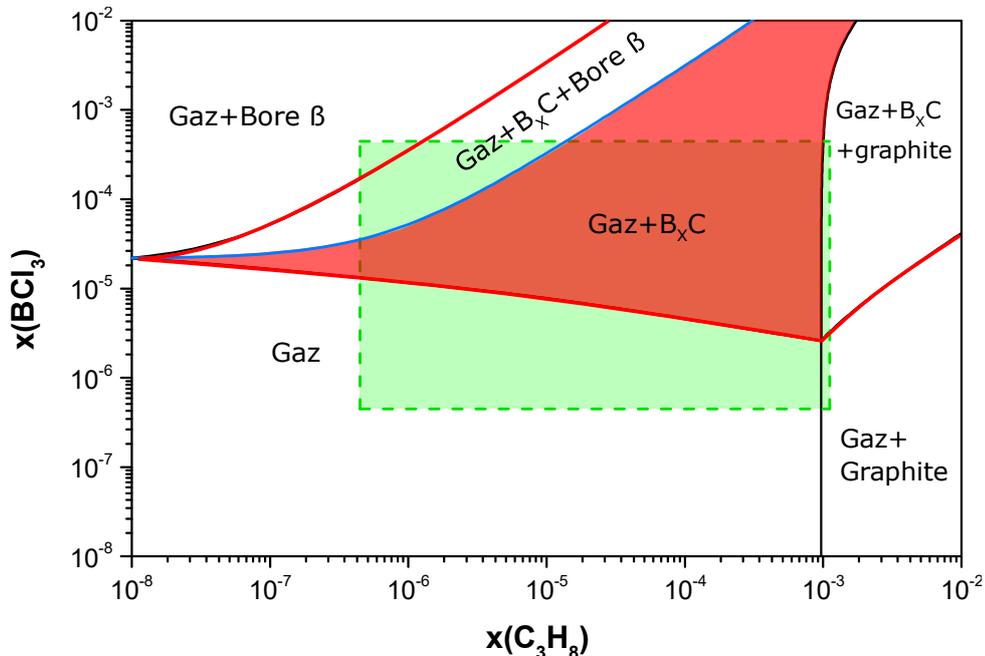


Figure 48 : Diagramme de dépôt en phase vapeur du système BCl_3/C_3H_8 calculé à 1200 °C à P_{atm} . La ligne rouge délimite la zone d'existence de la phase B_xC . La fenêtre expérimentale correspondant aux limites d'utilisation en flux du réacteur est représentée par le carré vert. La surface rouge correspond à l'équilibre biphasé Gaz+ B_xC . La ZPF du B_xC est illustrée par la courbe rouge, celle du bore par la courbe bleue et celle du graphite par la courbe noire.

3.4.3 Prédiction de la composition de la phase déposée

Il est possible de prévoir la composition du B_xC en équilibre avec la phase gaz en réalisant des calculs d'équilibre à partir de la composition élémentaire de l'atmosphère gazeuse initiale. L'évolution de la teneur en C du B_xC en fonction du rapport C/B dans la phase gazeuse, qui est un paramètre clé dans le process CVD, est présenté sur la **figure 49** pour une température fixée à 1600 °C. Le calcul a été réalisé pour 3 débits différents de BCl_3 : 0,5, 2,5 et 10 sccm, qui correspondent donc à des facteurs de dilution de ce précurseur de 32000, 6400 et 1600 respectivement.

Globalement la composition du B_xC en équilibre avec le gaz évolue peu aux rapports $C/B > 5$, puisque la teneur maximale en C est atteinte à partir de $C/B = 6$ lorsque le flux de BCl_3 utilisé est de 2,5 ou 10 sccm. Il diminue ensuite brusquement en-dessous de $C/B = 1$ environ, pour atteindre, à $C/B = 0,1$, une composition de 10,2 % at. de C avec 10 sccm de BCl_3 et 12,8 % at. de C avec 2,5 sccm de BCl_3 . Quand le dépôt est réalisé avec 0,5 sccm de BCl_3 , l'évolution de la composition est plus progressive. Cependant, pour ce flux de BCl_3 , les équilibres calculés avec des rapports $C/B \leq 1$ ne conduisent pas à la formation par le calcul d'un B_xC en équilibre avec le gaz (aucune phase solide formée dans ces conditions). Ainsi travailler avec un débit de 2,5 sccm permettra, d'après ces calculs, d'avoir accès à une gamme de composition de B_xC plus élargie qu'en travaillant à 0,5 sccm.

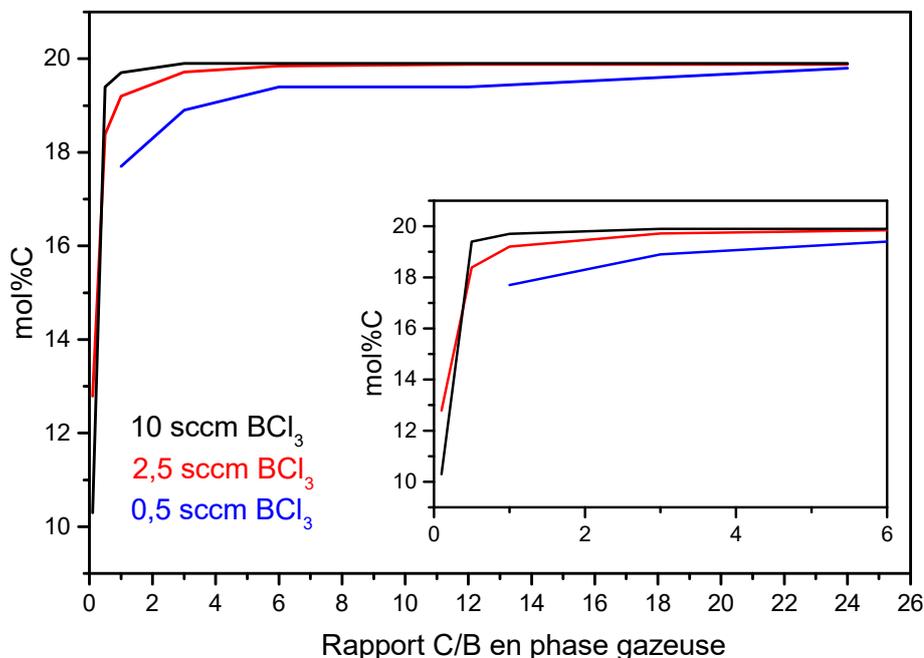


Figure 49 : Evolution de la composition molaire du B_xC calculée en équilibre avec la phase gazeuse à 1600 °C en fonction du rapport C/B dans la phase gazeuse. Calcul obtenu avec différents flux de BCl_3 : 0,1, 2,5 et 10 sccm.

3.4.4 Evolution des espèces en équilibre dans la phase gaz

3.4.4.1 Evolution avec la température de dépôt

Il est possible d'étudier plus spécifiquement la composition du gaz en équilibre avec le B_xC formé, en se focalisant sur les espèces prédominantes dans la phase gaz dans des conditions données.

Tout d'abord les fractions de précurseurs restant dans la phase gaz ont été calculées et le résultat est montré sur la **figure 50**. La première observation est que les précurseurs BCl_3 et C_3H_8 sont retrouvés à des fractions molaires inférieures 10^{-8} sur toute la gamme de température étudiée, ce qui correspond donc à une décomposition quasi-totale de ces molécules. Ces espèces gazeuses ne sont donc pas stables thermodynamiquement dans la phase gaz à cette température (d'après la modélisation).

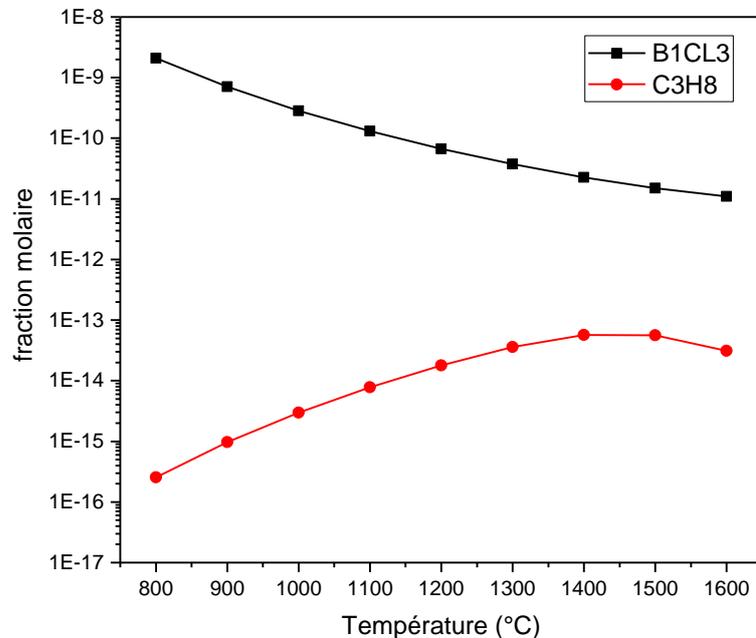


Figure 50 : Evolution de la fraction molaire des précurseurs gazeux BCl_3 et C_3H_8 non décomposés, calculée à différentes températures dans des conditions de dépôt de 2,5 sccm de BCl_3 et un rapport $C/B=6$.

La composition de la phase gaz en équilibre avec le B_xC a été étudiée et l'évolution des fractions molaires des espèces majoritaires ($>10^{-8}$) en fonction de la température de dépôt est représentée sur la **figure 51**. Les espèces H_2 et Ar n'ont pas été indiqués sur le graphique : ils présentent une fraction molaire environ constante quel que soit la température, égale respectivement à 0,98 et 0,015. Parmi les espèces majoritaires, plusieurs familles chimiques peuvent être distinguées : les dérivés chlorés, les hydrocarbures et les borohydrures.

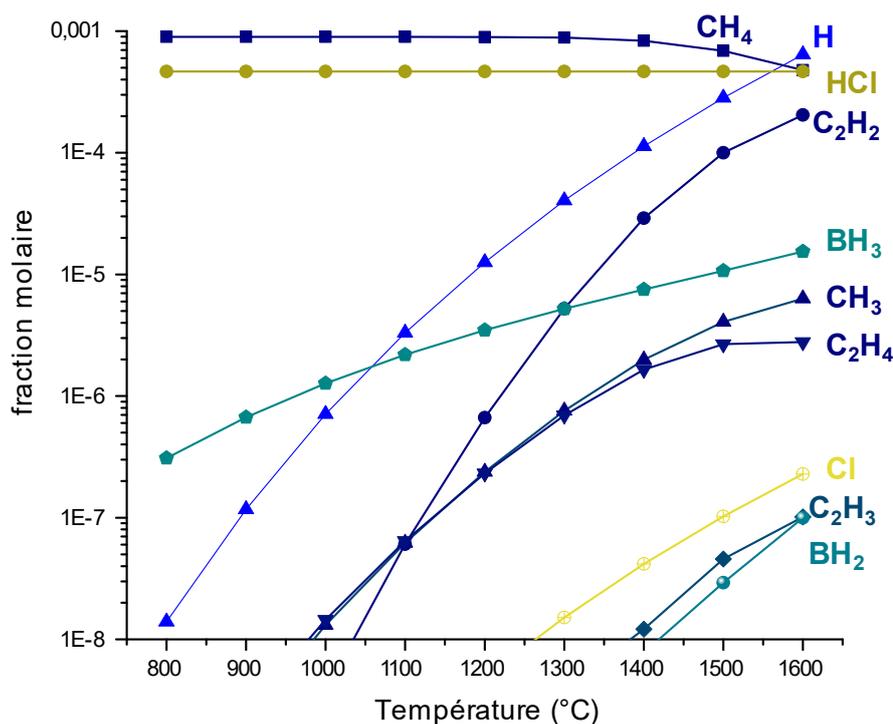


Figure 51 : Evolution des espèces majoritaires dans la phase gaz, calculée à l'équilibre en fonction de la température de dépôt. Calcul réalisé dans des conditions de débits de 2,5 sccm de BCl_3 et un rapport $\text{C/B}=6$.

Le propane et le HCl sont les deux espèces majoritaires jusqu'à 1500 °C (exceptés H_2 et Ar, gaz vecteurs). Au-delà c'est l'hydrogène sous forme de radical et CH_4 qui sont les espèces majoritaires. La fraction de HCl est constante sur toute la gamme de température étudiée.

S'agissant des autres espèces gazeuses, globalement, 3 domaines de température peuvent être distingués. D'abord, au-dessus de 1300 °C, les espèces C_2H_2 et H sont prédominantes et le premier dérivé boré retrouvé est le BH_3 . Sont ensuite présents en fraction moindre des hydrocarbures C_2H_3 et C_2H_4 . D'environ 1050 à 1300 °C, la même tendance est observée à la nuance près que BH_3 devient prédominant devant C_2H_2 . Enfin, aux températures inférieures, c'est BH_3 qui est prédominant avec une fraction molaire qui dépasse celle de l'H. La forte diminution de la fraction molaire de Cl en passant de 1600 à 800 °C est probablement à corrélérer au degré de décomposition de BCl_3 , qui est plus faible aux basses températures (**figure 50**).

3.4.4.2 Evolution avec le rapport C/B dans la phase gaz

Pour une température fixée à 1600 °C et un flux de BCl_3 de 2,5 sccm, les fractions molaires des espèces majoritaires ($>10^{-8}$, valeur seuil prise en référence à ^[294]) sont représentées sur la **figure 52** en fonction du rapport C/B en phase gaz. Les espèces H_2 , Ar et H n'ont pas été indiqués sur le graphique : ils présentent une fraction molaire environ constante quel que soit le rapport C/B,

égale respectivement à 0,98, 0,015 et $6,4 \cdot 10^{-4}$. Les précurseurs BCl_3 et C_3H_8 sont retrouvés à des fractions molaires inférieures à 10^{-10} .

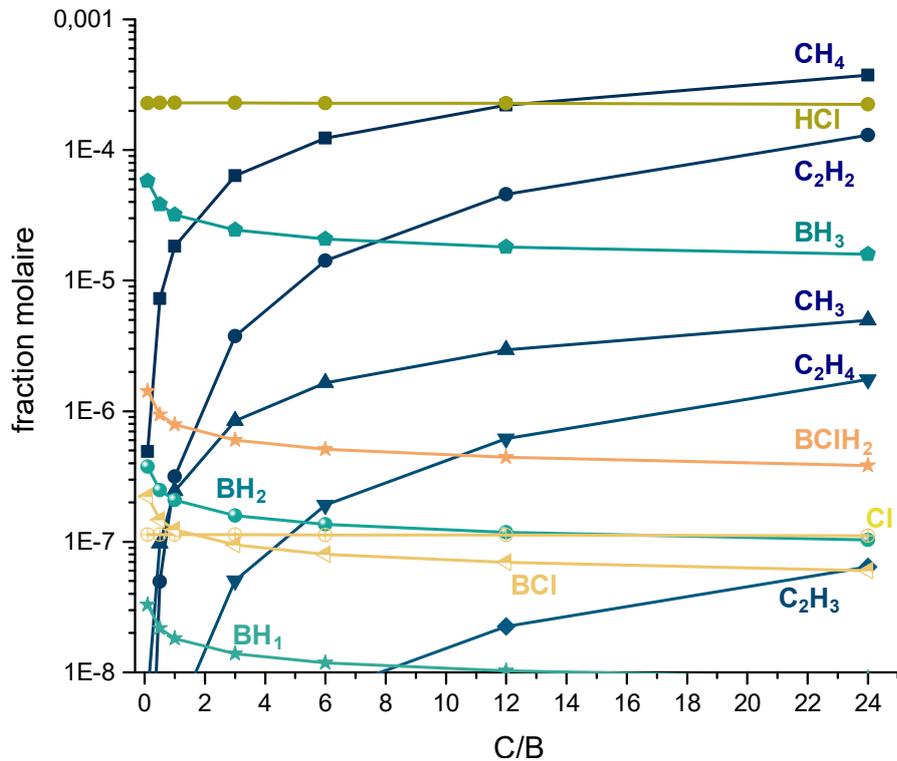


Figure 52 : Evolution des espèces majoritaires dans la phase gaz, calculée à l'équilibre à 1600 °C et dans des conditions de dépôt à 2,5 sccm de BCl_3 , en fonction du rapport C/B

Diverses tendances se dessinent en fonction du rapport C/B. En général, les fractions de tous les composés carbonés (CH_4 , C_2H_2 , CH_3 , C_2H_4 et C_2H_3) augmentent avec ce rapport, tandis que la fraction des composés borés (BH_3 , BH_2 , BH_1) diminue. Lorsque le rapport C/B se situe entre 24 et 12, les espèces prédominantes sont, dans l'ordre, CH_4 , HCl et C_2H_2 . Ensuite, la première espèce borée notable est le radical BH_3 . À des rapports C/B plus élevés (>12), l'espèce CH_4 devient prédominante par rapport à HCl , ce qui pourrait expliquer la formation, dans ces conditions, d'un co-dépôt de graphite en équilibre avec le B_xC et le gaz. En revanche, en dessous du rapport 12, la tendance s'inverse : HCl devient majoritaire devant deux espèces carbonées, CH_4 et C_2H_2 . Pour des rapports C/B compris entre 2 et 8, BH_3 devient la composante majeure devant C_2H_2 . Lorsque le rapport C/B est inférieur à 2, la proportion de BH_3 dans la phase gazeuse prédomine par rapport à CH_4 . Cette augmentation de la teneur en B dans la phase gazeuse explique l'obtention d'un B_xC sous-stœchiométrique (voir **figure 49**). Dans ces conditions de croissance, à une température de 1600 °C et un flux de BCl_3 de 2,5 sccm, le B_xC obtenu reste riches en C à partir de $\text{C}/\text{B}=2$, ce qui est corrélé à l'obtention d'un B_xC riche en C sur une large plage de C/B.

3.5 Bilan et conclusion du chapitre

Les résultats de l'étude du couple de diffusion apportent de nouvelles informations sur la réactivité interfaciale entre le B et le SiC et confirment les calculs thermodynamiques prévoyant la formation de B_xC à l'interface avec SiC, que ce soit à 1000 ou 1700 °C.

Les équilibres thermodynamiques prévus par la modélisation de Chen ont été confirmés par le biais de l'étude d'un couple de diffusion B/SiC, le chemin de réaction expérimental et les compositions des différentes phases ont été proposées. Il pourrait être suggéré d'affiner plus précisément la modélisation autour de B_xC (et SiB_n dans le binaire B-Si) via un processus d'optimisation CALPHAD, puisque la solubilité en Si dans le B_xC notamment dépasse celle prévue par le calcul.

Les fonctions décrites par Chen ont donc été jugées très cohérentes pour la construction d'une base de données étendue aux espèces gazeuses pour les calculs thermodynamiques appliqués à la CVD malgré l'écart observé entre la modélisation et les résultats expérimentaux s'agissant de l'étendue du domaine de stabilité de B_xC (voir **Chapitre 4**).

Des diagrammes de dépôt en phase vapeur ont pu être calculés grâce à une base de données écrite et rassemblant la description des phases condensées et phase gaz. Ces diagrammes ont pu situer une fenêtre de compositions gazeuses initiale pour lesquelles le dépôt B_xC sans co-dépôt (excès de B ou de graphite) est réalisable. Cette fenêtre calculée est favorablement située par rapport à celle d'utilisation du réacteur CVD. La phase B_xC pourrait donc être aisément obtenue expérimentalement sous des conditions de température et flux très variables, permettant une versatilité des conditions de croissance. L'étude de la composition de la phase condensée a montré une évolution de la composition du B_xC en faisant varier le rapport C/B dans la phase gazeuse.

Chapitre 4. Etude expérimentale du dépôt par CVD de carbure de bore polycristallin

L'étude expérimentale du dépôt chimique en phase vapeur du carbure de bore est présentée dans ce chapitre. L'objectif de cette étude préliminaire était de déterminer la fenêtre de conditions expérimentales permettant la croissance CVD de B_xC , sans co-dépôt de B ou de C, directement sur substrat 4H-SiC face Si, c'est à dire sans la présence d'une couche intermédiaire d'adaptation (couche tampon). Par cette procédure de croissance dite "directe", au cours de laquelle les précurseurs du B et du C sont injectés simultanément à haute température, et sur cette polarité du 4H-SiC, l'obtention de dépôts polycristallins était attendue.

Nous étudierons l'évolution de la morphologie de surface et de la vitesse de dépôt en fonction des différents paramètres CVD, principalement la température et la composition gazeuse. Une comparaison aux prévisions thermodynamiques est également présentée.

4.1 Introduction et objectifs

Le réacteur CVD, décrit au **Chapitre 2**, a été spécialement conçu pour le dépôt de carbures, et en particulier pour le dépôt de carbure de bore. La qualification de ce réacteur pour l'épitanie de semiconducteurs s'est effectuée en réalisant quelques dépôts préliminaires, comme l'hétéroépitanie de 3C-SiC/Si ou l'homoépitanie de 4H-SiC, en appliquant des procédures « standard » maîtrisées au LMI. Cependant, aucun dépôt de B_xC n'y avait été effectué avant le début de ce travail de thèse.

Ainsi, une première étape incontournable a été de réaliser une étude paramétrique (température, flux de précurseurs, rapport C/B) de la CVD de B_xC sur 4H-SiC (face Si), dont les résultats sont rapportés dans les prochaines parties. Cette étude de "CVD directe" sur substrat 4H-SiC, qui conduit systématiquement à des dépôts de B_xC polycristallins, constitue un préliminaire à l'élaboration de couches monocristallines. En première approche, nous avons mis en œuvre des flux de précurseurs (BCl_3 , C_3H_8) correspondants à des rapports de dilution du même ordre de grandeur que ceux utilisés, dans le même réacteur, pour SiH_4 et C_3H_8 lors de l'épitanie du 3C- ou 4H-SiC. Nous nous sommes également appuyés sur les diagrammes de dépôt présentés au **Chapitre 2**.

L'épaisseur des dépôts obtenus, leur morphologie, leur orientation cristalline et l'évolution de leur composition seront en particulier les caractéristiques évaluées.

4.2 Influence de la température de dépôt

4.2.1 Procédure de croissance

Compte tenu de la très haute température de fusion du carbure de bore, il est nécessaire d'effectuer l'épitanie à des températures élevées (> 1000 °C) pour garantir des mobilités de surface suffisantes des adatoms de B et de C. Pour cette raison, et en nous référant à la littérature (§1.2.2.1.1), nous avons exploré des températures de dépôt (T_{CVD}) comprises entre 1200 °C et 1600 °C.

Dans un premier temps, nous avons fait varier la température de dépôt du carbure de bore, par intervalles de 50 °C, à flux de précurseurs constants. Comme nous le verrons plus loin, pour favoriser l'obtention de couches continues de B_xC (et pouvoir ainsi aisément mesurer leur épaisseur), le ratio C/B en phase gazeuse a été choisi assez élevé ($C/B=6$), en fixant des débits de 2,5 sccm de BCl_3 et 5 sccm de C_3H_8 . La procédure de croissance directe du carbure de bore utilisée pour cette étude est présentée sur la **figure 53**. L'introduction des précurseurs ne s'est effectuée que 5 min après le début du palier en température (T_{CVD}). Ce temps de recuit sous H_2 joue un

double rôle : i) permettre l'élimination de l'oxyde natif, et un etching superficiel de la surface du substrat et ii) s'assurer également que la température en surface du substrat soit bien stabilisée à sa valeur cible avant le commencement de la croissance CVD. Pour simplifier la retranscription des résultats, ne seront détaillées dans ce manuscrit que les caractérisations (MEB, Raman, DRX) des dépôts effectués à $T_{\text{CVD}} = 1200, 1300, 1400, 1500$ et 1600 °C.

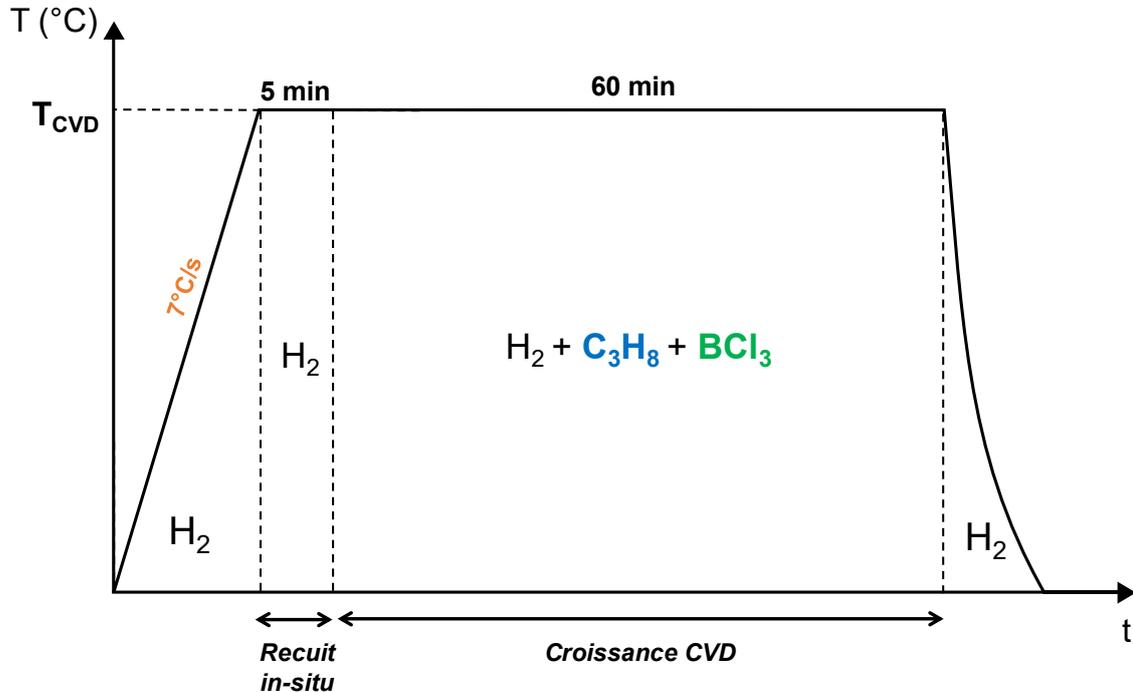


Figure 53 : Procédure de croissance directe de carbure de bore.

4.2.2 Influence de la température de croissance sur la morphologie

Les dépôts obtenus par CVD directe à $\text{C/B}=6$ sont tous couvrants et homogènes en termes de morphologie, quelle que soit la température de dépôt, comme montré sur la **figure 54**.

L'augmentation de la température a pour conséquence une augmentation de la taille des grains constitutifs des dépôts, comme il est usuellement rapporté en CVD conventionnelle. Cela est dû à l'augmentation de la mobilité atomique, phénomène thermiquement activé, qui favorise l'élargissement des grains déjà formés au détriment de la germination de nouveaux grains. Ainsi, à 1200 °C, la taille moyenne apparente des grains est d'environ $0,4 \mu\text{m}$ et augmente jusqu'à $\approx 3 \mu\text{m}$ à 1600 °C (pour les plus gros). Une transition au niveau de la morphologie semble se produire entre 1300 °C et 1400 °C, puisque les grains passent de forme plus ou moins pyramidale de moins d' $1 \mu\text{m}$ à 1300 °C à des grains aux formes indéfinies de plusieurs μm à $T_{\text{CVD}} \geq 1400$ °C.

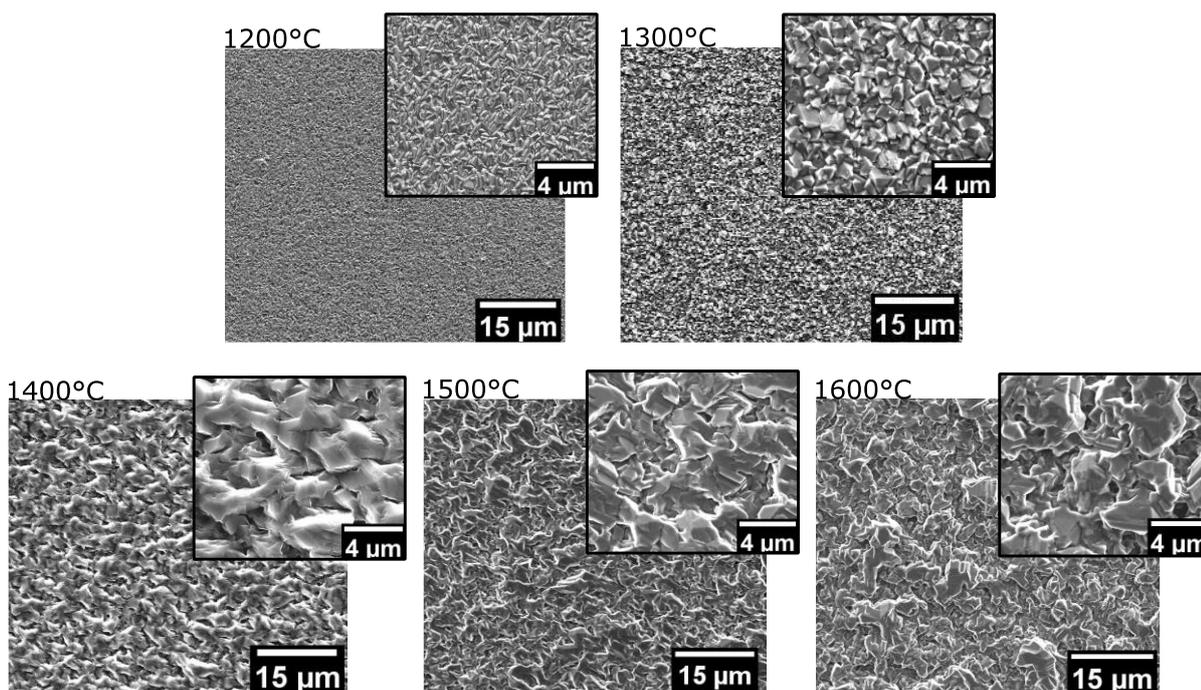


Figure 54 : Images MEB des dépôts obtenus par croissance directe à des températures T_{CVD} variant de 1200 à 1600 °C. Tous ces dépôts ont été réalisés à $C/B=6$. Les images insérées sont à plus fort grossissement pour le même échantillon.

4.2.3 Caractérisations en spectroscopie Raman et DRX

Une caractérisation des dépôts en spectroscopie Raman, présentée sur la **figure 55**, permet de confirmer la formation de carbure de bore, quelle que soit la température de dépôt. Les pics à 483, 530, 720, 980 et 1080 cm^{-1} caractéristiques de B_xC (§1.3.2, **Chapitre 1**) sont systématiquement retrouvés, en plus des pics attribués au substrat.

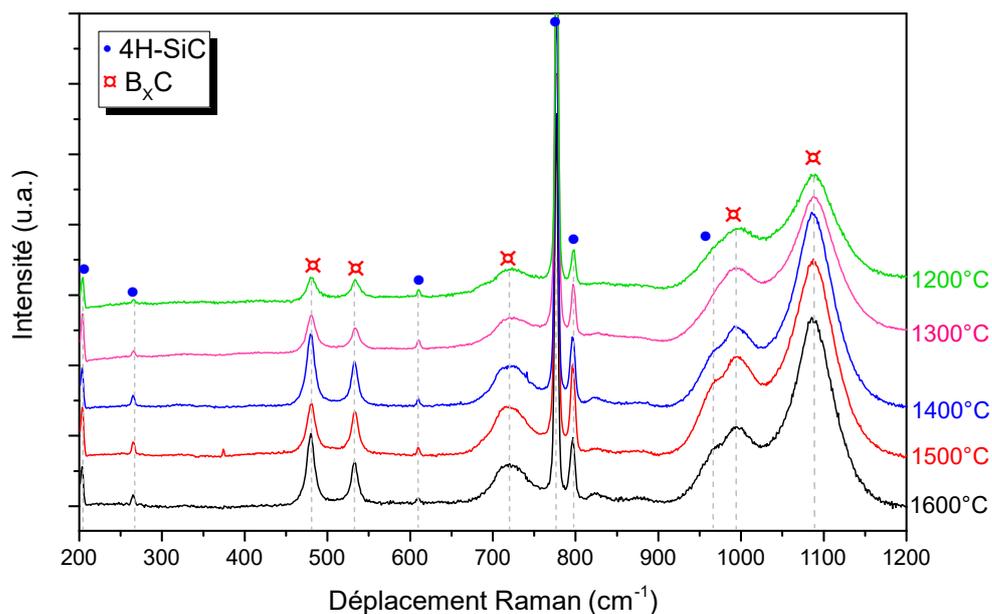


Figure 55 : Spectres Raman de dépôts polycristallins obtenus par CVD à des températures de 1200 à 1600 °C.

De manière générale, les pics sont qualitativement plus larges et moins intenses lorsque la température de dépôt est abaissée, ce qui pourrait être le signe d'une composition en B_xC plus faible en carbone. Néanmoins, aucun déplacement du pic à 1088 cm^{-1} n'est observé avec la température d'élaboration, ce qui est un indicateur d'une absence d'évolution de la composition du dépôt et sa position suggère une composition de B_xC riche en C (§1.3.2). De plus, la présence de pics à 483 et 530 cm^{-1} assez intenses suggère que l'on se situe à des teneurs en C du B_xC voisines de leur limite haute (§1.3.2).

La caractérisation DRX de ces dépôts est présentée sur la **figure 56**. En plus du pic (0004) attribué au substrat 4H-SiC, les diffractogrammes des dépôts obtenus à $T_{\text{CVD}} \leq 1400\text{ °C}$ révèlent la réflexion (02 $\bar{2}$ 1) de B_xC , avec l'observation d'un pic à $38,0^\circ$. S'agissant des dépôts obtenus à 1500 et 1600 °C , outre la réflexion des plans (02 $\bar{2}$ 1) de B_xC , la signature des plans (10 $\bar{1}$ 4) à $35,3^\circ$ émerge et devient dominante. Le caractère polycristallin des dépôts de B_xC obtenus ne fait ainsi aucun doute. Enfin, aucun décalage significatif de la position des pics de B_xC avec la température de CVD n'est observé, ce qui confirme les hypothèses de l'analyse Raman, *i.e.* une composition commune à l'ensemble de ces dépôts.

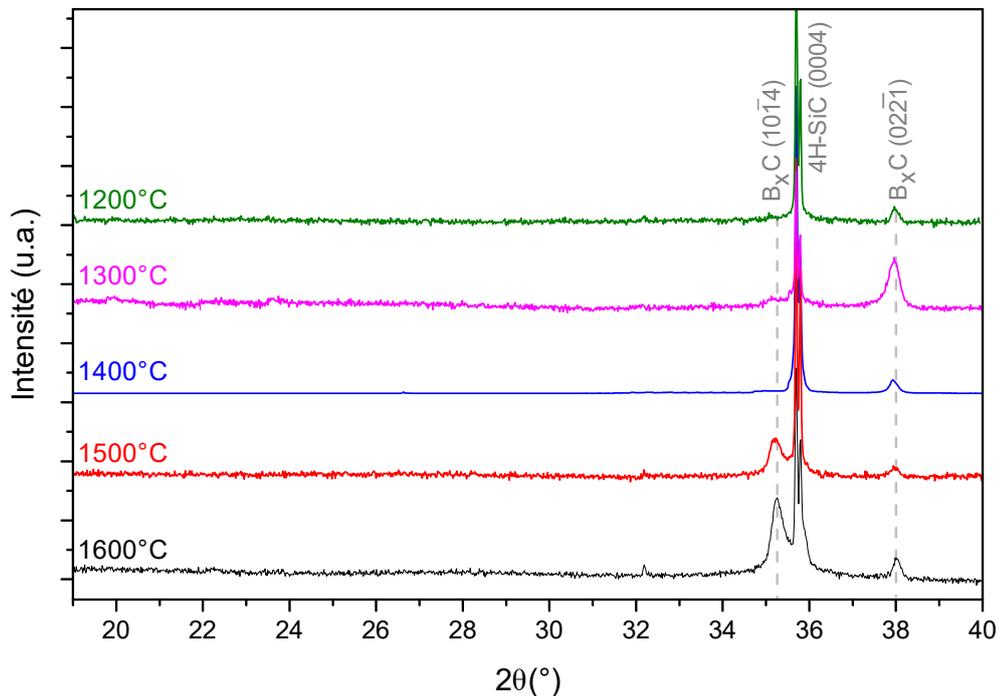


Figure 56 : Diffractogrammes en θ - 2θ des dépôts obtenus par CVD directe à des températures de 1200 , 1300 , 1400 , 1500 et 1600 °C .

La position des pics (10 $\bar{1}$ 4) et (02 $\bar{2}$ 1) du dépôt obtenu à 1600 °C , respectivement à $35,3$ et $38,0^\circ$, a permis d'extraire les valeurs de paramètres de maille suivantes : $a_{\text{hex}}=0,558\text{ nm}$ et $c_{\text{hex}}=1,198\text{ nm}$.

D'après Werheit [33], ces paramètres de maille sont inférieurs aux valeurs rapportées dans la littérature [33, 45] sur toute la gamme de compositions du B_xC . Une large dispersion de ces données expérimentales est d'ailleurs à souligner, attribuable à divers facteurs : incertitudes sur la détermination des compositions, contraintes résiduelles affectant les paramètres de maille, présence d'impuretés... Cependant, nos paramètres de maille calculés se rapprochent des valeurs les plus faibles mesurées, associées à la stœchiométrie B_4C ($a \approx 0,5595$ nm ; $c \approx 1,206$ nm, **tableau 4**) soit la limite haute de solubilité du carbone dans B_xC . Ce résultat est en adéquation avec les conclusions de l'analyse Raman ce qui nous conforte dans l'hypothèse d'une stœchiométrie de nos dépôts proche de B_4C .

4.2.4 Cinétique de croissance : diagramme d'Arrhenius

L'évolution de la vitesse de croissance par CVD directe en fonction de la température a été étudiée en prenant en compte l'ensemble des dépôts réalisés de 1200 à 1600 °C. Pour chaque échantillon, les vitesses de croissances ont été déduites des épaisseurs des dépôts mesurées selon la procédure décrite dans la partie 2.3.2. Les résultats sont résumés dans le **tableau 14**. Sur toute la gamme de température étudiée, les vitesses de dépôt varient de 1,1 $\mu\text{m/h}$ à 2,1 $\mu\text{m/h}$.

La courbe d'Arrhenius correspondante est représentée sur la **figure 57**. Un premier régime est mis en évidence, entre 1250 et 1500 °C, pour lequel la vitesse de croissance augmente avec la température avec une énergie d'activation estimée à environ 54 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Au-delà, la vitesse de croissance stagne, voire diminue faiblement. Cette partie haute température s'apparente à un régime de croissance limité par l'attaque thermique de la couche par H_2 .

Tableau 14 : Vitesses de croissance expérimentales du carbure de bore par CVD directe, avec 2,5 sccm de BCl_3 et 5 sccm de C_3H_8 (C/B=6).

Température de croissance (°C)	Vitesse de croissance mesurée ($\mu\text{m/h}$)
1600	2,0
1550	2,1
1500	2,0
1450	1,8
1400	1,6
1350	1,4
1300	1,2
1250	1,1

À titre de comparaison, des travaux antérieurs au LMI sur la CVD de 3C-SiC/Si à partir de $SiH_4 + C_3H_8 + H_2$ (dans un réacteur en quartz identique) ont montré que la croissance s'effectuait en régime diffusionnel sur la gamme 950-1350 °C, (régime non limité par le craquage des précurseurs),

avec une énergie d'activation de $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [295]. Par analogie, nous pouvons en conclure que le craquage de C_3H_8 n'est pas limitant pour la CVD de B_xC dans notre gamme de températures. Concernant BCl_3 seul, la littérature suggère que son craquage est très avancé à ces températures de dépôt [294]. Il est ainsi probable que nos croissances s'effectuent dans le régime diffusionnel. Cependant, une étude expérimentale plus poussée (plus basse en température par exemple pour observer le régime réactionnel) serait nécessaire pour s'en assurer complètement.

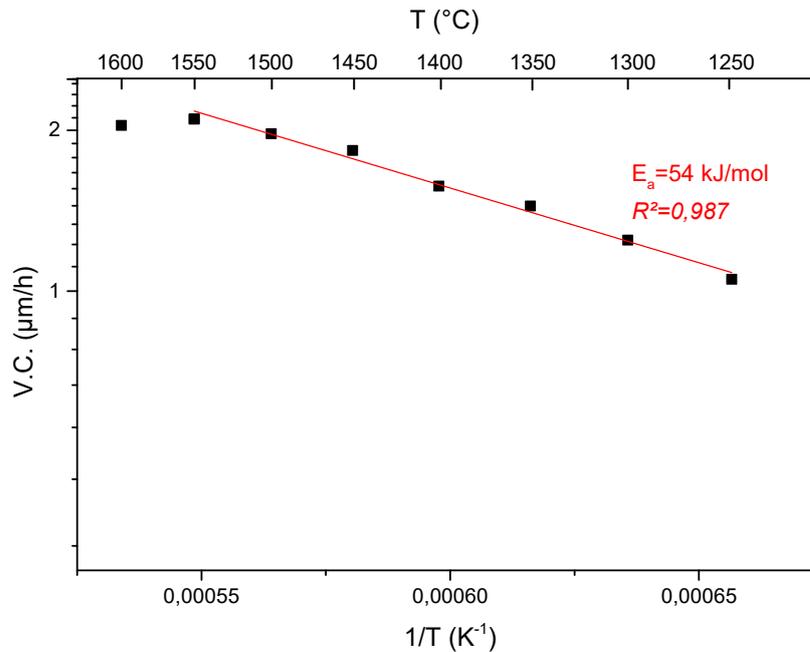


Figure 57 : Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de croissance du carbure de bore sous 2,5 sccm de BCl_3 et 5 sccm de C_3H_8 .

Nous pouvons cependant essayer de comparer l'énergie d'activation que nous avons déterminée aux valeurs de la littérature. Malheureusement, aucune étude antérieure ne se rapproche suffisamment en termes de conditions expérimentales (nature et dilution des précurseurs, nature du substrat, pression de travail ou encore géométrie de réacteur) pour pouvoir s'y fier complètement. Le système chimique le plus proche utilisé a été $\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$. Avec ce système et sur substrat métallique (W), Karaman et al. [296] ont déterminé une énergie d'activation similaire à la nôtre ($56,1 \pm 4,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sur la gamme 1000-1400 °C et à pression atmosphérique. L'analyse de résultats complémentaires (influence des pressions partielles P_{BCl_3} et P_{CH_4}) les a conduits à la conclusion que la vitesse de dépôt était contrôlée par les cinétiques de surface, alors même que la faible valeur d'énergie d'activation aurait plutôt suggéré un régime diffusionnel. Sur la même gamme de températures et sur substrat graphite, sous une pression de 100 mbar, Moss et al. [297] ont rapporté une valeur de $93,1 \pm 2,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et sont arrivés à la même conclusion quant à l'étape limitante. Cependant, avec une augmentation de la pression vers sa valeur atmosphérique, l'émergence d'un régime mixte a été mise en évidence, *e.g.* une contribution croisée des cinétiques

de surface et de la diffusion à travers la couche limite. Enfin, les résultats de Vandembulcke ^[298], à pression atmosphérique et sur substrat graphite, ont suggéré l'établissement d'un régime diffusionnel au-delà de 1427 °C et d'un régime de cinétique de surface à plus basse température. Notons que ces diverses études ont été réalisées dans des réacteurs à murs froids, comme dans le présent travail.

Ainsi, au vu des différences expérimentales avec les références discutées (substrat et précurseur du carbone différents), et en l'absence d'études complémentaires (dépassant le cadre de ce travail préliminaire), il n'est pas possible de conclure définitivement quant à la nature précise du régime observé jusqu'à 1550 °C.

4.3 Influence du rapport C/B dans la phase gaz

Dans ce paragraphe, nous détaillerons l'influence du rapport C/B dans la phase gazeuse (à débit de BCl₃ constant) sur la morphologie, la composition et l'orientation cristalline des dépôts obtenus par CVD directe. Nous nous focaliserons sur des dépôts à 1600 °C, température élevée plus propice à une future épitaxie.

La procédure de croissance est celle déjà présentée en **figure 53**. Toutes les croissances ont été effectuées sous 2,5 sccm de BCl₃. Les différents paramètres de dépôts étudiés sont récapitulés dans le **tableau 15**.

Tableau 15 : Conditions de croissance CVD utilisées pour l'élaboration des échantillons de cette étude.

Dénomination de l'échantillon	Débit C ₃ H ₈ (sccm)	Rapport C/B
CARB30	0,42	0,5
CARB29	0,84	1
CARB28	2,5	3
CARB31	5	6
CARB27	10	12
CARB59	20	24

4.3.1 Morphologie des dépôts

Les observations MEB des dépôts obtenus aux différents rapports C/B sont présentées sur la **figure 58**. Elles montrent la grande variété de leurs morphologies, tant au niveau de leur couverture du substrat que dans la forme des cristallites qui les composent.

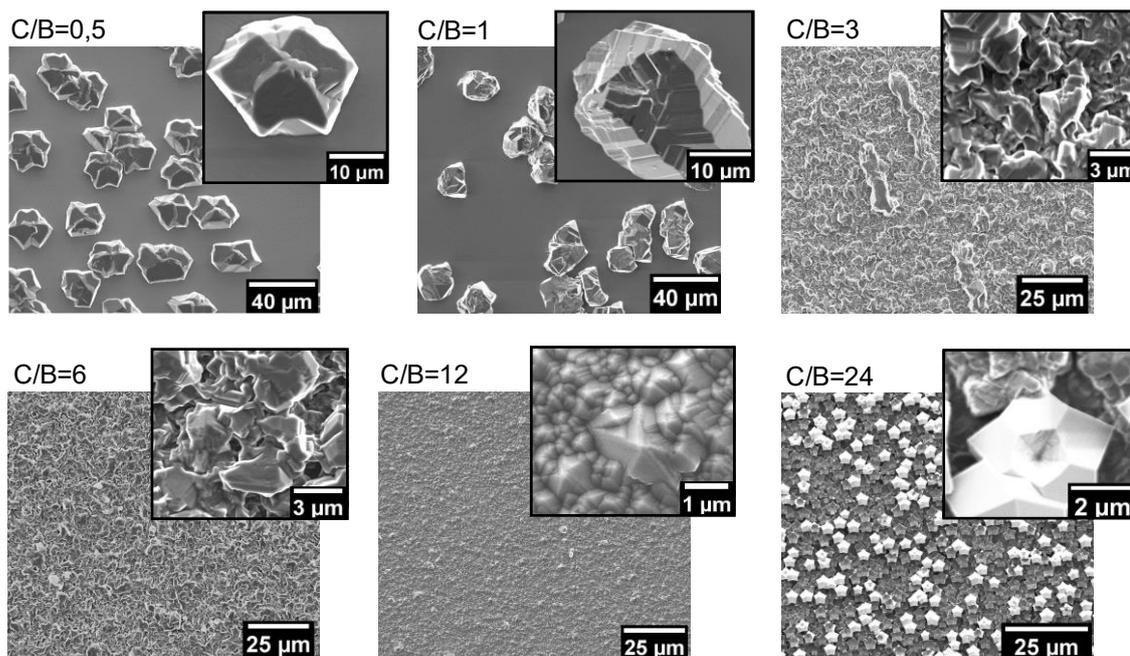


Figure 58 : Images MEB des dépôts obtenus par croissance directe à 1600 °C avec des rapports C/B dans la phase gazeuse variants de 0,5 à 24 Les images insérées sont des images à plus fort grossissement.

Aux faibles rapports C/B, les dépôts ne recouvrent pas totalement le substrat puisqu'ils sont constitués de gros cristaux isolés, tandis que le substrat autour reste apparemment nu (des marches et terrasses perpendiculaires à la direction de désorientation du SiC ont été observées sur ces échantillons). Les cristaux sont gros, de plusieurs dizaines de μm , et facettés. Une différence est à noter cependant au niveau de leur morphologie. En effet, le dépôt à C/B=1 présente des cristaux facettés dont les formes individuelles sont relativement anarchiques et inhomogènes. Leurs dimensions varient globalement de 10 μm à 35 μm et le degré de couverture du substrat a été estimé par traitement d'image à près de 25 %. Les cristaux du dépôt à C/B=0,5 semblent révéler une facettage plus homogène, puisque qu'ils présentent quasi systématiquement des formes hexagonales. Leur dispersion en taille est plus resserrée, autour de 20 μm environ, et le degré de couverture mesuré est de près de 30 %.

Lorsque le rapport C/B en phase gazeuse augmente, les couches deviennent continues et homogènes. Aux rapports 3 et 6, les morphologies sont similaires et les dépôts sont constitués de grains peu facettés de quelques μm , conférant à la surface un aspect très rugueux. Le dépôt obtenu à C/B=12 semble plus lisse et sa morphologie est singulière comme le montre l'image à fort grossissement. Le dépôt est constitué d'un assemblage de petites pyramides tétraogonales et pentagonales de 0,3 à 2 μm environ de largeur. Sur l'image du dépôt obtenu à C/B=24, deux morphologies différentes peuvent être observées : d'abord en gris clair un dépôt en « chou-fleur » et en surface des cristaux apparaissant en blanc ayant la forme d'étoiles à 5 branches. Cette symétrie

d'ordre 5, théoriquement interdite dans un cristal, est caractéristique de solides dits quasi-cristallins [299]. De tel quasi-cristaux de carbure de bore ont déjà été observés notamment dans le cas de la croissance de matériau massif à haute pression et haute températures, mais dans des conditions appauvries en C [300] contrastant avec le présent résultat.

Les différentes morphologies, l'observation de grains et/ou de facettes, suggèrent un caractère polycristallin pour l'ensemble de ces dépôts, ce que les analyses DRX (§4.3.3) confirmeront. La transition observée entre l'obtention de cristaux isolés (à très faible C/B) et celle de couches continues (aux ratios plus élevés) peut s'expliquer par l'augmentation de la sursaturation en C apportée par la phase gazeuse (comme l'a montré le calcul de l'évolution des fractions molaires d'espèces gazeuses majoritaires dans la partie 3.4.4.2, figure 52). De plus fortes sursaturations augmentent la probabilité de former de nouveaux germes au détriment de la croissance des premiers îlots déjà formés. Ainsi, aux rapports 1 et 0,5, la densité de germes est faible et leur croissance latérale est favorisée.

4.3.2 Caractérisations Raman

L'analyse en spectroscopie Raman réalisée sur cette série (figure 59) confirme la présence d'un carbure de bore sur toute la gamme de rapports C/B. Les dépôts obtenus aux rapports C/B ≥ 3 présentent des signatures de B_xC à 481, 534, 720, 998 et 1088 cm^{-1} . Aux rapports ≤ 1 , il peut être observé l'émergence de nouveaux pics à 248, 689, 865 et 929 cm^{-1} tous attribuables au B_xC .

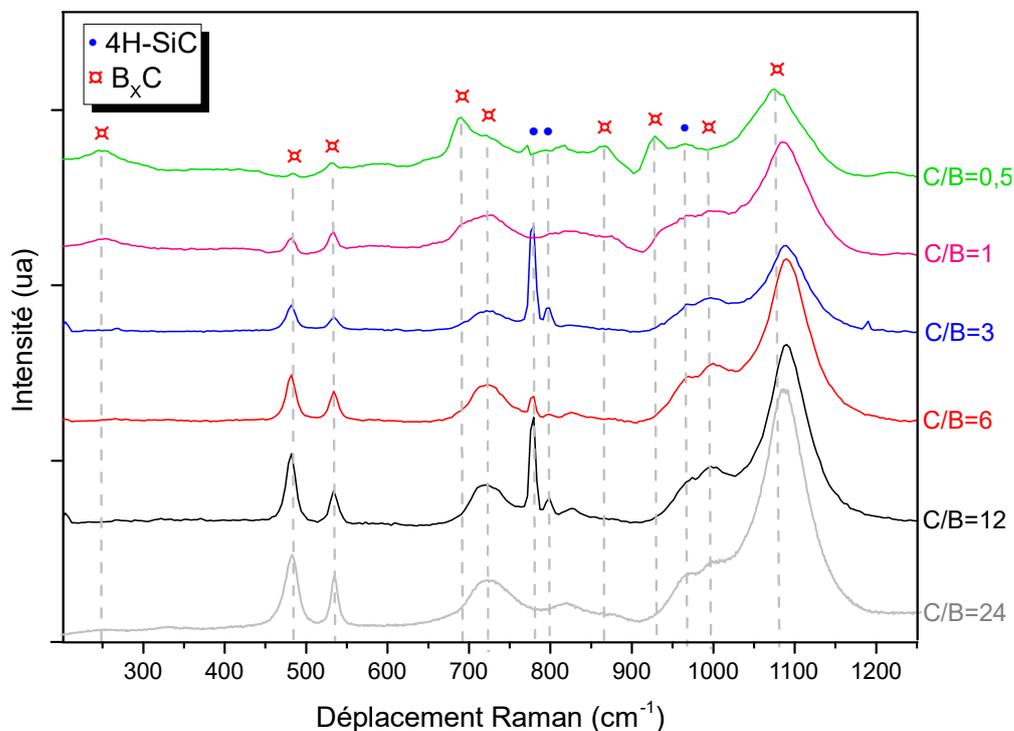


Figure 59 : Spectres Raman des dépôts obtenus par CVD directe avec des rapports C/B variants de 0,5 à 24.

Feng et al. associent le pic à 250 cm^{-1} à la substitution du Si dans les chaînes linéaires formant ainsi un B_xC dopé au Si [195]. Le pic à 686 cm^{-1} pourrait également être corrélé à un B_xC enrichi en Si [196]. Le caractère discontinu des dépôts obtenus à $C/B \leq 1$ favorise l'attaque par H_2 du substrat de SiC à nu (phénomène prononcé à 1600 °C) et, par conséquent, la possibilité d'incorporer dans la structure de B_xC le Si ainsi relargué. S'agissant des deux pics à 865 et 929 cm^{-1} , ils sont clairement attribués à la vibration des chaînes [301] mais la raison pour laquelle ces vibrations ne sont pas retrouvées systématiquement dans les échantillons de carbure de bore n'est pas encore clairement établie. La littérature suggère cependant un lien avec un enrichissement en silicium du dépôt [302].

En plus de ces pics émergeant uniquement aux faibles rapports C/B, d'autres différences significatives peuvent être soulignées. Ainsi, aux rapports ≥ 3 , le pic associé à la vibration des icosaèdres se situant à 1088 cm^{-1} , est retrouvé décalé vers les basses fréquences aux rapports $C/B=1$ (1084 cm^{-1}) et $C/B=0,5$ (1074 cm^{-1}). Ce déplacement vers les basses fréquences est rapporté dans la littérature comme significatif d'un appauvrissement en C (§1.3.2). D'ailleurs, une seconde observation qui corrobore cette hypothèse est que, globalement, les pics associés au B_xC sont plus larges aux rapports $C/B \leq 1$. Par exemple, pour le dépôt à $C/B=12$, le pic à 1088 cm^{-1} présente une LMH (Largeur à Mi-Hauteur) d'environ 58 cm^{-1} , contre 80 cm^{-1} pour le dépôt à $C/B=0,5$. Un autre signe de cet appauvrissement en C est que les deux pics autour de 500 cm^{-1} , attribués aux chaînes CBC, sont moins intenses aux faibles rapports C/B. De plus, aux rapports ≥ 3 , c'est le pic à 481 cm^{-1} qui est plus intense que celui à 534 cm^{-1} , mais la tendance s'inverse aux rapports ≤ 1 . La dépendance entre le ratio d'intensité de ce duo de pic et la composition a été observée par plusieurs auteurs [189, 303], où une diminution du ratio I_{481}/I_{533} est significative d'un appauvrissement en C.

Ces résultats Raman suggèrent donc que les dépôts de B_xC , obtenus par CVD directe à rapports C/B variables, présentent des compositions différentes. S'il semble, aux rapports ≥ 3 , ne pas avoir de changement significatif au niveau de l'allure du spectre et donc pas de changement de composition, il n'en n'est pas de même aux rapports ≤ 1 . L'élargissement des pics, le déplacement du pic à 1088 cm^{-1} vers les basses fréquences, la diminution de l'intensité des deux pics autour de 500 cm^{-1} et le changement de leur ratio d'intensité sont quatre tendances cohérentes avec une diminution de la teneur en C dans B_xC .

Une autre tendance, observée en spectroscopie Raman, est la mise en évidence expérimentale (résultats non montrés ici) d'une dépendance entre le signal récolté et l'énergie d'excitation du faisceau, observation déjà rapportée dans la littérature [178]. En effet, lorsque l'analyse a été effectuée à 633 nm , le dépôt polycristallin à $C/B=1$ a révélé un doublet de pics relativement intenses et larges à 270 et 320 cm^{-1} , pics presque absents lorsque la mesure est faite à 473 nm . En revanche, pour le

dépôt réalisé à $C/B=6$, ce doublet de pics est absent quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. La nature de ces pics est encore sujette à débat dans la littérature, surtout du fait que leur présence est très dépendante du type d'échantillon et du type d'analyse. Par exemple, Conde ^[154] a montré expérimentalement que l'intensité de ces pics augmente aux fortes teneurs en C. Dans notre cas, la tendance semble opposée. Cette explication semble peu plausible, puisqu'elle impliquerait ici que la composition du B_xC à $C/B=6$ est inférieure à celle obtenue à $C/B=1$. Une autre explication avancée est que ces pics seraient activés par le désordre structural des chaînes intericoédrales ^[178, 304].

Enfin, ayant limité l'acquisition de nos spectres Raman à la gamme spectrale 200-1300 cm^{-1} , nous ne sommes pas en mesure de discuter de la présence ou l'absence de co-dépôt de carbone graphitique, notamment pour les forts rapport C/B . En effet, les bandes associées à ce matériau apparaissent toutes au-delà de 1300 cm^{-1} .

4.3.3 Caractérisations DRX

Les analyses DRX confirment, s'il en était besoin, le caractère polycristallin des dépôts obtenus. Les diffractogrammes des différents dépôts obtenus pour $C/B \leq 12$ (**figure 60**) montrent tous au moins deux réflexions (associées à des familles de plans distinctes) attribuées à une phase B_xC . Il n'y a donc pas d'orientation préférentielle (pas de texturation).

Les dépôts dont la croissance a été réalisée à $C/B \geq 3$ présentent la signature des orientations $(10\bar{1}4)$ et $(02\bar{2}1)$ à $35,18^\circ$ et $37,95^\circ$ respectivement. Le diffractogramme du dépôt à $C/B=1$ présente les mêmes pics, mais décalés ($35,05^\circ/37,89^\circ$), ainsi que deux autres réflexions à $19,84^\circ$ ($10\bar{1}1$) et $23,62^\circ$ ($01\bar{1}2$). Le décalage des pics de B_xC est encore plus marqué pour le dépôt à $C/B=0,5$: les réflexions $(10\bar{1}1)$, (0003) , $(01\bar{1}2)$ et $(02\bar{2}1)$ sont retrouvées respectivement à $19,77^\circ$, $21,94^\circ$, $23,49^\circ$ et $37,73^\circ$, tandis que le pic associé au plan $(10\bar{1}4)$ est sans doute confondu dans le pied du pic intense du substrat et ne peut donc pas être clairement observé.

Les paramètres de maille du carbure de bore peuvent être estimés par le calcul (en négligeant les éventuelles contraintes résiduelles) à partir de la position des couples de pics $(10\bar{1}4)/(02\bar{2}1)$ et/ou $(10\bar{1}1)/(01\bar{1}2)$. Pour les dépôts à $C/B \geq 3$, les paramètres de maille extraits sont : $a_{hex}=0,558$ nm et $c_{hex}=1,200$ nm. Ces valeurs, déjà discutées au paragraphe **4.2.3**, sont cohérentes avec un « B_4C », correspondant à la limite haute de solubilité du C.

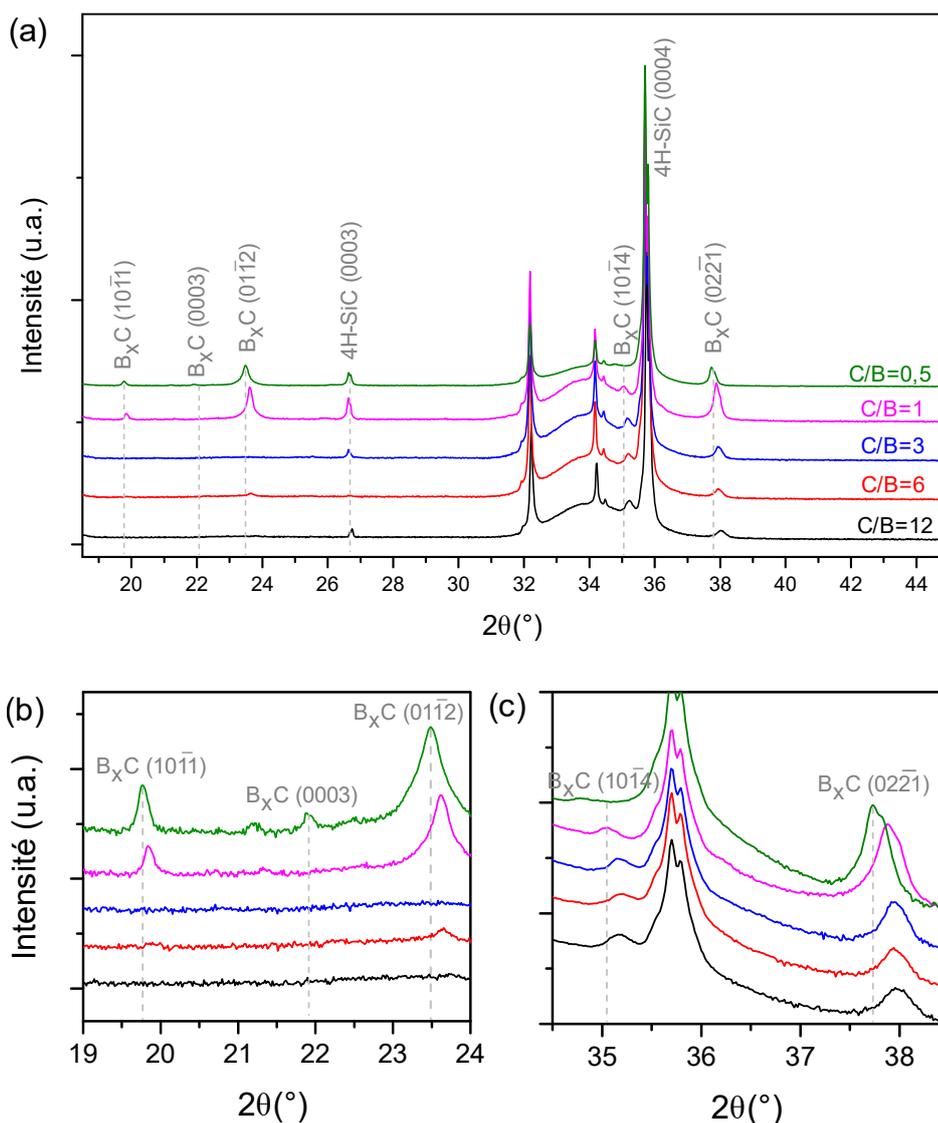


Figure 60 : (a) Diffractogrammes en θ - 2θ des dépôts obtenus par CVD directe avec des rapports C/B variables, (b) zoom sur la gamme angulaire 19-24° et (c) 34-39°. Les pics non indexés correspondent aux transitions $K\beta$ et $L\alpha(W)$ de la réflexion (0004) du substrat.

S'agissant du dépôt à $C/B=1$, les valeurs suivantes sont obtenues : $a_{\text{hex}}=0,559$ nm et $c_{\text{hex}}=1,205$ nm, avec la résolution du couple $(10\bar{1}4)/(02\bar{2}1)$, témoignant d'une faible augmentation des paramètres de maille indicative d'un léger appauvrissement en C. Mais, les valeurs de a_{hex} et c_{hex} tendent à indiquer que la stœchiométrie reste néanmoins proche d'un B_4C . Le couple de pics $(10\bar{1}1)/(01\bar{1}2)$ est utilisé pour extraire les valeurs de paramètres de maille du dépôt à $C/B=0,5$: $a_{\text{hex}}=0,558$ nm et $c_{\text{hex}}=1,216$ nm. Une valeur similaire de c_{hex} (1,214 nm) est déduite de la position du pic (0003). La valeur du paramètre c suggère un B_xC de composition proche de 15 % at. de C [33], ce qui est cohérent avec le plus fort appauvrissement en C dans ce dépôt mis en évidence par les analyses Raman. L'absence d'évolution du paramètre a apparait, quant à elle, plus surprenante.

S'il est délicat de déterminer avec certitude les compositions des dépôts par ces caractérisations de routine, les analyses en spectroscopie Raman couplée à la DRX permettent d'affirmer une évolution certaine de la composition du B_xC déposé. La gamme de composition balayée est probablement réduite, avec l'obtention majoritairement de dépôts de carbure de bore enrichi en C.

Enfin, le cas particulier du fort rapport C/B=24 est montré en **figure 61**. Outre les pics du B_xC déjà observé à C/B=12, des pics intenses et larges attribués au carbone graphite sont observés. Ainsi, à ce fort excès en C, il se forme un co-dépôt de graphite, ce qui était prévu par notre étude thermodynamique. Nous allons détailler cet aspect ci-dessous.

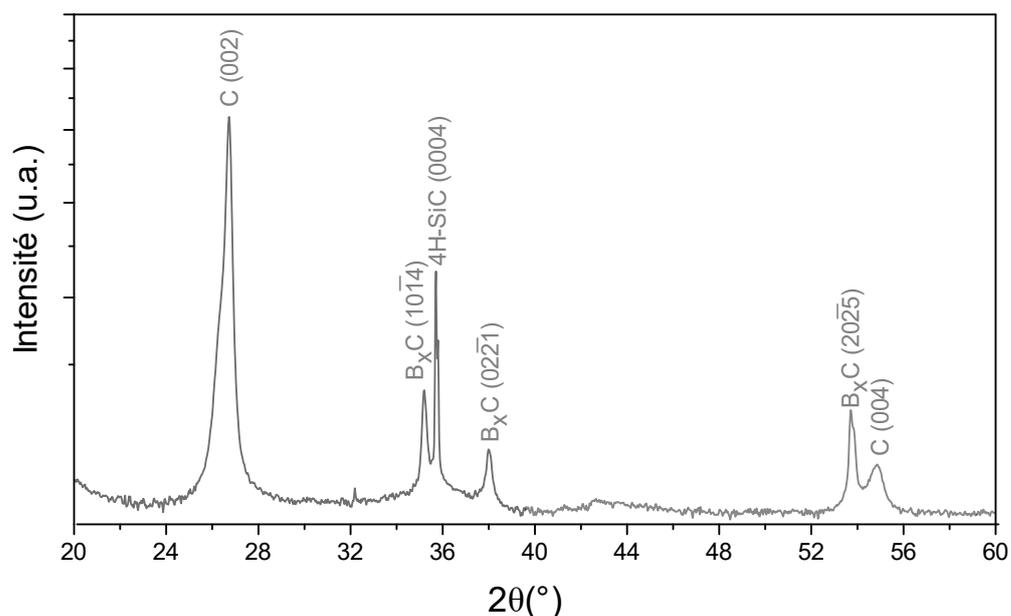


Figure 61 : Diffractogramme en θ - 2θ du dépôt obtenu par CVD pour un C/B=24.

4.3.4 Comparaison aux prévisions thermodynamiques

Afin de comparer les résultats expérimentaux aux prévisions thermodynamiques, nous avons positionné sur le diagramme de dépôt calculé à 1600 °C (**figure 47, Chapitre 3**) les points correspondants aux différents échantillons élaborés avec un C/B variant de 0,5 à 24. Le résultat est montré sur la **figure 62**.

Il peut être constaté que les calculs thermodynamiques prévoyaient l'obtention de dépôts de B_xC seul, en équilibre avec la phase gaz, pour les conditions correspondant aux rapports C/B de 0,5 à 6, ces points se trouvant tous dans le domaine biphasé B_xC +Gaz. Cela correspond bien à nos résultats expérimentaux. En revanche, le point associé à un rapport C/B=12, se situe théoriquement dans le domaine triphasé B_xC +Graphite+Gaz, ce qui signifie que les équilibres thermodynamiques prévoyaient, en plus du B_xC , un co-dépôt de graphite pour ces fractions molaires de précurseurs. Expérimentalement, il n'a été mis en évidence aucun co-dépôt dans ces

conditions par analyses DRX, que ce soit par analyses Raman ou DRX. En revanche pour le dépôt C/B=24, les prévisions concordent avec le résultat expérimental qui a mis en évidence un co-dépôt B_xC +Graphite. Il semblerait donc que la frontière réelle (expérimentale) entre les domaines B_xC +Gaz et B_xC +Graphite+Gaz soit en fait légèrement décalée vers des fractions molaires en C_3H_8 plus élevées.

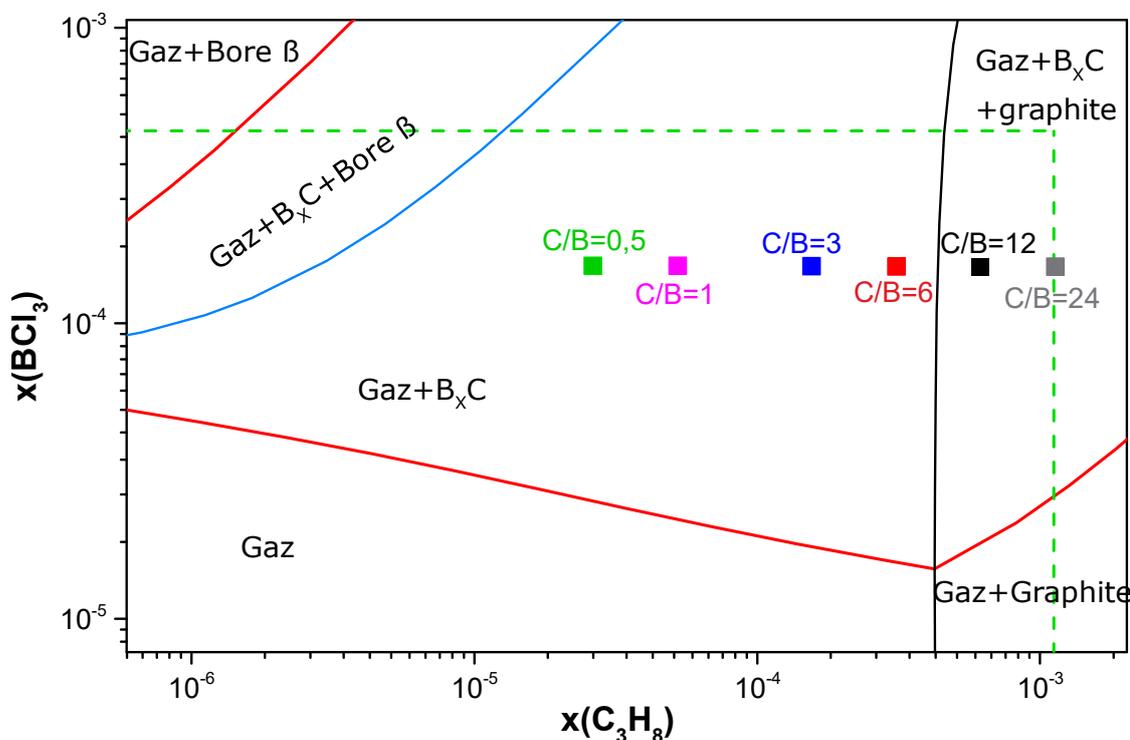


Figure 62 : Diagramme de dépôt CVD du système $H_2/BCl_3/C_3H_8$, calculé à 1600 °C et à P_{atm} . La fenêtre expérimentale, correspondant aux limites de flux de précurseurs utilisables sur notre réacteur, est représentée par les traits verts pointillés. La ZPF du B_xC est délimitée par les courbes rouges, celle du Bore par la courbe orange et celle du graphite par la courbe noire. Les points expérimentaux associés aux dépôts aux divers rapports C/B sont représentés par des carrés pleins.

Cet écart observé entre la modélisation et les résultats expérimentaux peut s'expliquer par différents aspects. Le premier point est le fait que les calculs thermodynamiques, réalisés tels quels, ne rendent pas compte de certains phénomènes physico-chimiques qui interviennent en CVD. En effet, ces calculs supposent un équilibre thermodynamique « statique », or le process de CVD implique notamment des phénomènes de transferts de masse en phase gazeuse qui n'ont pas été modélisés dans ce travail. Ainsi, à l'interface gaz-solide, la diffusivité des espèces réactives peut entraîner une sur ou sous-estimation du rapport atomique local. Une hypothèse est donc que le rapport C/B au niveau de la couche limite est finalement inférieur au rapport C/B théorique. Pour illustrer ce phénomène (dans un cas extrême), Vadenbulcke et Vuillard ^[305] ont décrit la modélisation du système $BCl_3/CH_4/H_2$ dans le cas de co-dépôt de B et B_xC mais dans un système CVD à jet, et rapportent l'écart observé entre la limite du domaine B_xC+B prévu par les équilibres

thermodynamiques et celle prédite par des modélisations considérant les phénomènes de transfert de masse, avec un déplacement vers les faibles fractions molaires de CH_4 .

Il existe aussi probablement un écart entre la température théorique à laquelle le calcul est effectué, et la température effective au niveau de l'interface gaz/solide. En pratique, une diminution de la température conduit à un déplacement de la frontière Gaz+ B_xC /Gaz+ B_xC +Graphite vers les plus fortes pressions partielles en C_3H_8 (voir diagramme de dépôt calculé à 1200 °C, §3.4.2.2).

Une autre hypothèse, qui semble expliquer l'écart entre l'observation expérimentale et les prédictions thermodynamiques, pour le dépôt C/B=12 est que le graphite ne s'est formé qu'en trop faible quantité pour être détectable en DRX. Cette hypothèse se base sur la proximité entre le point correspondant aux compositions d'équilibre du dépôt C/B=12 et la ZPF du graphite. En effet cette dernière signifie que sur cette courbe exactement, le graphite est stable thermodynamiquement mais sa quantité est nulle. En s'éloignant de la ZPF du graphite et en se déplaçant vers les plus hautes fractions molaires de C, la quantité de graphite augmente, en suivant une règle des leviers classique. Il peut donc être raisonnable de penser que le dépôt C/B=12 admet une quantité de graphite en dessous du seuil de détection en RX. Ainsi c'est ici la caractérisation du dépôt qui serait limitante. La spectrométrie Raman pourrait s'avérer plus sensible et est donc à envisager (dans la gamme spectrale $>1300\text{ cm}^{-1}$) pour compléter cette analyse.

Comme montré dans le **Chapitre 2**, la composition du B_xC déposé en équilibre avec la phase gaz peut être également prédite par les calculs thermodynamiques. La composition atomique du B_xC , attendue pour chaque valeur du rapport C/B est présentée sur la **figure 63**.

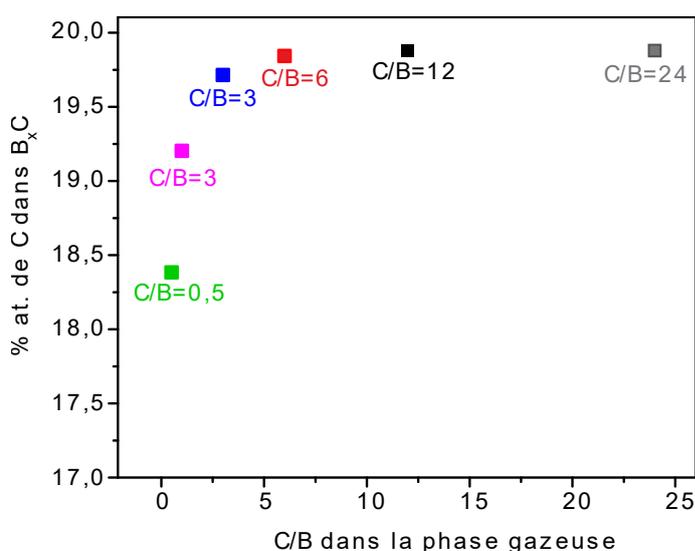


Figure 63 : Composition atomique calculée du B_xC , en équilibre avec la phase gazeuse, lors du processus CVD à 1600 °C. Les calculs ont été réalisés en modélisant un débit de BCl_3 de 2,5 sccm.

Selon ces calculs prévisionnels, une diminution de la teneur en C du B_xC était bien attendue avec la réduction du rapport C/B. De plus, c'est en-dessous de $C/B=3$ que la composition est sensée varier significativement. Ces tendances concordent bien avec nos résultats expérimentaux, précédemment décrits. La composition calculée à $C/B=24$ et 12 correspond à la limite haute de solubilité de B_xC , qui est d'après les calculs en équilibre avec les phases gaz+graphite. Elle concorde avec la composition expérimentale, suggérée par les analyses Raman et DRX, même si la co-formation prévue de C n'a pas été confirmée pour $C/B=12$.

Enfin, d'après les calculs, les conditions de dépôts explorées ne permettent de balayer qu'une gamme de compositions très réduite : de 19,8 à 18,4 % at. de C, voisines de la limite haute de la teneur en C. C'est également la conclusion à laquelle nous étions parvenu en analysant les dépôts obtenus, même si les résultats DRX pouvaient suggérer une plus faible teneur en C pour $C/B=0,5$ (~ 15 % at., pour rappel). En considérant des tendances qualitatives, les prévisions thermodynamiques convergent bien vers les mêmes conclusions que les résultats expérimentaux, à savoir une corrélation entre le rapport C/B et la composition du dépôt.

4.4 Influence de la dilution des précurseurs

Il est maintenant clair, à la fois par les calculs thermodynamiques et par l'expérience, que pour un débit donné de BCl_3 , la variation du rapport C/B influence la composition du dépôt. Mais, qu'en est-il si les flux des deux précurseurs sont modifiés simultanément, en maintenant fixe le rapport C/B, autrement dit si les rapports de dilution des deux précurseurs dans H_2 sont variés dans les mêmes proportions. Pour ce faire, nous avons choisi de fixer le rapport C/B à 1 à 1600 °C, conditions qui donnent un dépôt discontinu composés de cristaux isolés (voir §4.3.1). En doublant les débits des deux précurseurs (5 sccm de BCl_3 et 1,68 sccm de C_3H_8) (et donc en divisant par deux leur dilution), les morphologies obtenues sont montrées sur la **figure 64**.

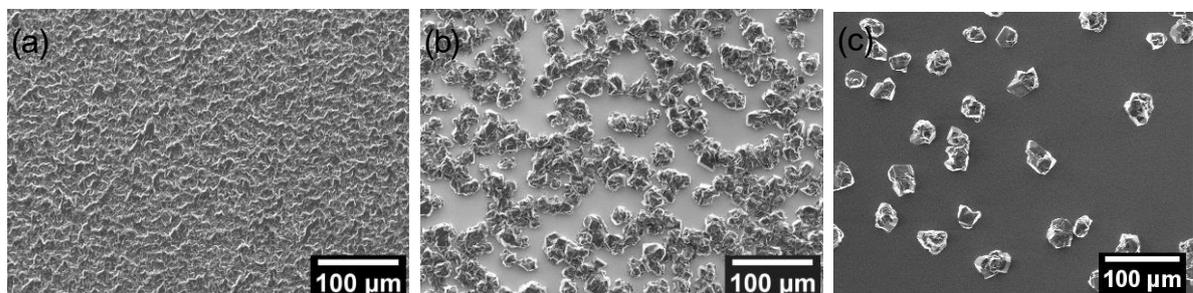


Figure 64 : Images MEB du dépôt obtenu à $C/B=1$ à plus forts flux de précurseurs prise sur (a) une zone couvrante, (b) non couvrante, et (c) d'un dépôt obtenu à $C/B=1$ à plus faibles flux.

On remarque que le dépôt obtenu à plus faible dilution n'est pas homogène : les cristaux isolés ne sont retrouvés que dans une zone de l'échantillon alors que le dépôt est apparemment couvrant

dans une autre zone (**figure 64a,b**). Cependant, même dans la zone avec les cristaux isolés, la densité de ces cristaux est plus importante que pour l'échantillon à plus faible flux (**figure 64c**).

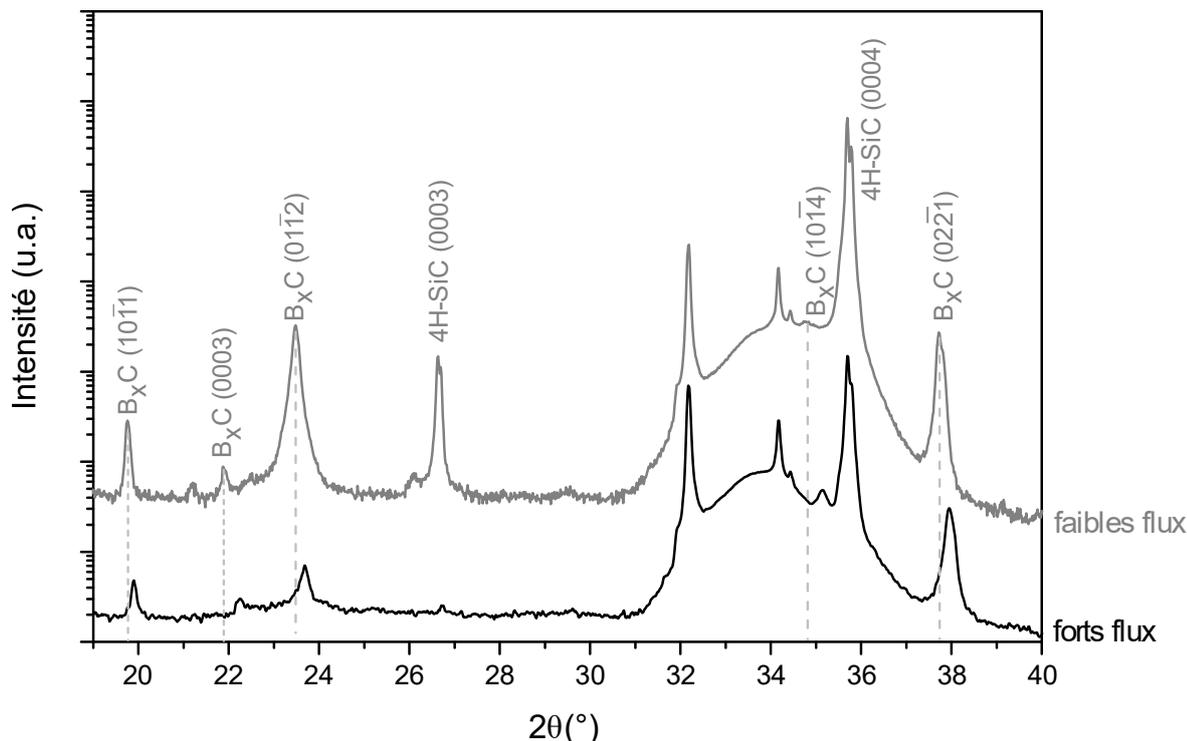


Figure 65 : Diffractogrammes des dépôts obtenus à C/B=1 en utilisant un flux total de précurseurs faible (courbe grise) et élevé (courbe noire).

Le diffractogramme obtenu à plus fort flux montre les réflexions des plans (10 $\bar{1}$ 1), (01 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 4) et (02 $\bar{2}$ 1) à 19,90 °, 23,69 °, 35,15 ° et 37,97 ° respectivement. Comparativement au dépôt obtenu à plus faibles flux, les pics présentent un décalage vers les plus grands angles. Cela pourrait suggérer une teneur plus importante en C du B_xC obtenu à forts flux (en supposant la contrainte identique dans les deux échantillons). Les calculs thermodynamiques suggèrent également une augmentation de la teneur en C de B_xC quand les flux des deux précurseurs sont doublés (à C/B =1) mais cette augmentation est très faible (de l'ordre de 0,34 % at. de C).

4.5 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a présenté une étude expérimentale sur la croissance CVD directe de dépôts de carbure de bore sur 4H-SiC face Si. Comme suggéré par la littérature, tous ces dépôts se sont avérés polycristallins mais avec des caractéristiques différentes suivant les conditions utilisées.

Nous avons montré que l'augmentation de la température de dépôt entraîne une modification de la morphologie (augmentation de la taille des grains) des couches de B_xC. Un régime à faible énergie d'activation (54 kJ.mol⁻¹) a été mis en évidence de 1200 à 1500 °C avec des vitesses de dépôt variant de 1 μm/h à 2 μm/h. Les analyses DRX et Raman suggèrent l'obtention quasi-

systematique de la stœchiométrie B_4C pour tous ces dépôts obtenus à $C/B \geq 3$ dans la phase gazeuse. Quand ce rapport C/B est diminué, une diminution de la teneur en C du B_xC est constatée, résultats en bon accord avec les prévisions thermodynamiques. Pour les valeurs trop basses en rapport C/B (≤ 1), le dépôt se fait sous forme de cristaux isolés et non pas en couche mince. Ce chapitre confirme donc la nécessité d'utiliser une procédure de croissance différente pour essayer de parvenir à l'hétéroépitaxie de B_xC sur la face Si du 4H-SiC. Cela sera étudié dans le chapitre suivant.

L'étude de la CVD a permis de cibler des premières conditions qui nous semblent judicieuses pour l'étape de reprise de croissance CVD qui idéalement devrait être à température élevée (1600 °C). Une croissance à $C/B=1$ à 2,5 sccm de BCl_3 devrait permettre de se placer dans des conditions de croissance latérale favorisée plutôt que dans des conditions de nucléation forte.

Chapitre 5. Croissance hétéroépitaxiale et optimisation du procédé

Ce chapitre rapporte les résultats de l'étude de la croissance hétéroépitaxiale du carbure de bore sur 4H-SiC face Si. Une procédure de croissance en deux étapes permettant l'obtention de couches épitaxiales est présentée ainsi que les résultats de caractérisations confirmant le caractère hétéroépitaxial. Une attention particulière sera portée sur la compréhension phénoménologique du mécanisme de croissance. Enfin l'optimisation du procédé permettra de délimiter la fenêtre de conditions expérimentales permettant une épitaxie et d'apporter des éléments complémentaires de compréhension du mécanisme.

5.1 Démonstration de l'hétéroépitaxie

Comme énoncé dans le **Chapitre 1**, du fait de la polarité Si du 4H-SiC et du désaccord de maille intrinsèque, B_xC pourrait s'avérer difficile à épitaxier sur substrat 4H-SiC. Le **Chapitre 4** a confirmé cette hypothèse puisque la croissance directe sur face Si conduit systématiquement à des dépôts polycristallins. Une procédure de croissance plus élaborée doit donc être envisagée. La voie proposée dans cette thèse s'est inspirée de la croissance hétéroépitaxiale dans le système très désaccordé 3C-SiC/Si [275, 276]. Nous allons montrer, dans cette partie, comment la transposition au cas de B_xC sur 4H-SiC a été effectuée et analyser les résultats obtenus.

5.1.1 Procédure de croissance en deux étapes

L'idée générale de cette croissance en deux étapes, est rappelée et résumée dans la **figure 66**.

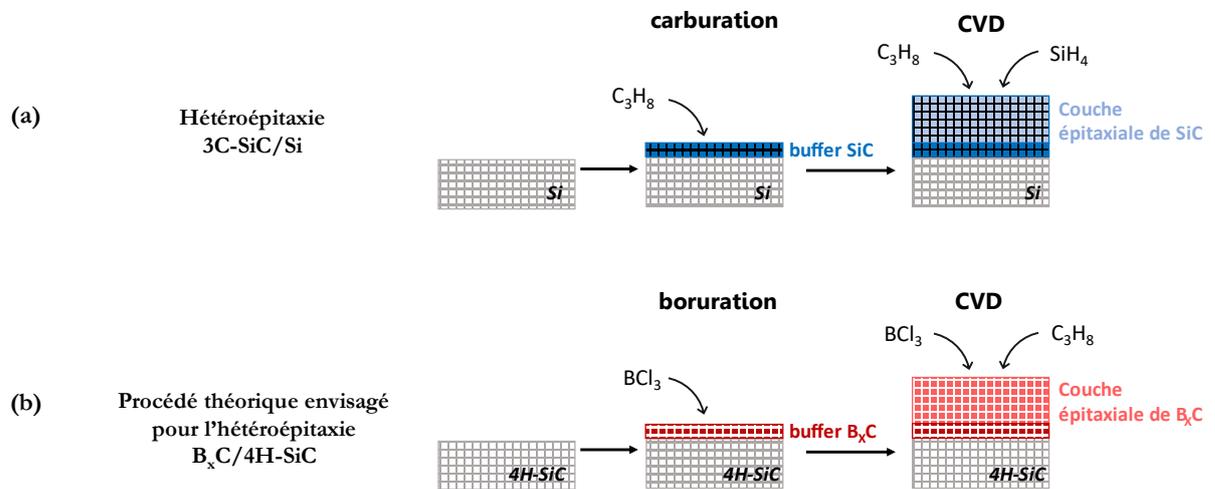


Figure 66 : (a) Schématisation du procédé en deux étapes de l'élaboration de couches hétéroépitaxiales de 3C-SiC/Si, d'après [275, 276] et (b) procédé théorique transposé au système B_xC /4H-SiC.

Par rapport à la procédure de croissance hétéroépitaxiale de 3C-SiC/Si [275, 276], la carburation du substrat Si est remplacée par une "boruration" du substrat 4H-SiC. Cette étape devrait permettre en principe la conversion de surface du SiC en B_xC . Si cette conversion fonctionne comme la carburation du Si, une fine couche de B_xC monocristallin serait attendue, qui servirait ensuite de germe à une reprise de croissance épitaxiale par CVD. Le profil de température associé à notre premier essai de croissance en deux étapes est présenté sur la **figure 67**. Pour comparaison, le profil en température correspondant à la procédure d'hétéroépitaxie du 3C-SiC sur Si a été illustré.

Après une désoxydation in-situ du substrat à 1000 °C sous H_2 pendant 5 min, la température est augmentée jusqu'à 1200 °C, puis 2,5 sccm de BCl_3 sont introduits dans le réacteur pour débiter la boruration. Après 10 minutes de boruration, le BCl_3 est retiré pour monter jusqu'à 1600 °C sous H_2 uniquement, puis BCl_3 (2,5 sccm) et C_3H_8 (0,84 sccm) sont injectés simultanément pour

commencer la croissance CVD avec un rapport C/B de 1. Ce rapport a été choisi afin d'être capable de se démarquer facilement des résultats obtenus en croissance directe dans ces conditions (qui avait conduit à l'obtention d'îlots de B_xC à 1600 °C, voir **Chapitre 4**). Ce faible rapport C/B, permettant de diminuer la sursaturation, associé à la haute température de croissance, devrait permettre de favoriser la croissance latérale et donc être propice à une épitaxie.

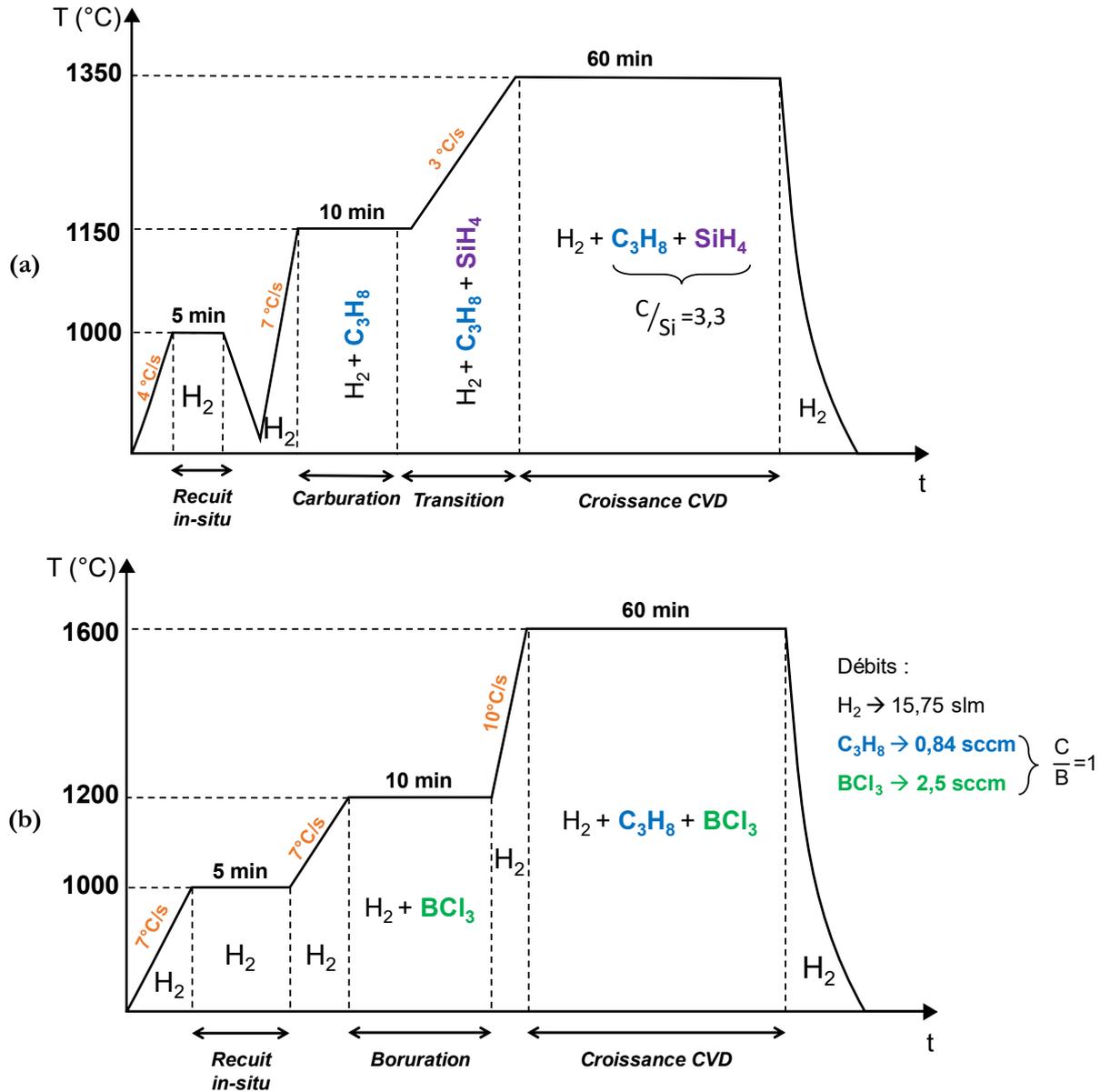


Figure 67 : (a) Rappel du profil de température standard pour l'hétéroépitaxie de 3C-SiC sur Si, et (b) profil de température pour le premier essai de croissance « en deux étapes » de B_xC sur 4H-SiC.

Lors de la transition entre la boruration et la CVD, effectuée sous H_2 , l'élévation de la température de 1200 à 1600 °C est assez rapide (40 secondes). Cela devrait permettre de limiter l'attaque éventuelle par H_2 du buffer formé pendant la boruration.

5.1.2 Caractérisation du B_xC obtenu

5.1.2.1 Morphologie de surface

Suivant la procédure en deux étapes, l'échantillon obtenu présente une morphologie de surface caractéristique montrée sur la **figure 68**. Un premier constat peut être fait : contrairement au cas de la croissance directe (sans boruration), le dépôt est homogène et recouvre totalement la surface du substrat. À petite échelle, une structuration dentelée, composée de triangles pointant tous dans la même direction, apparaît. Au sein des triangles, une morphologie en marches et terrasses suggère un caractère fortement orienté du dépôt. Cette morphologie est globalement assez rugueuse et confère à l'œil nu un aspect laiteux à la surface.

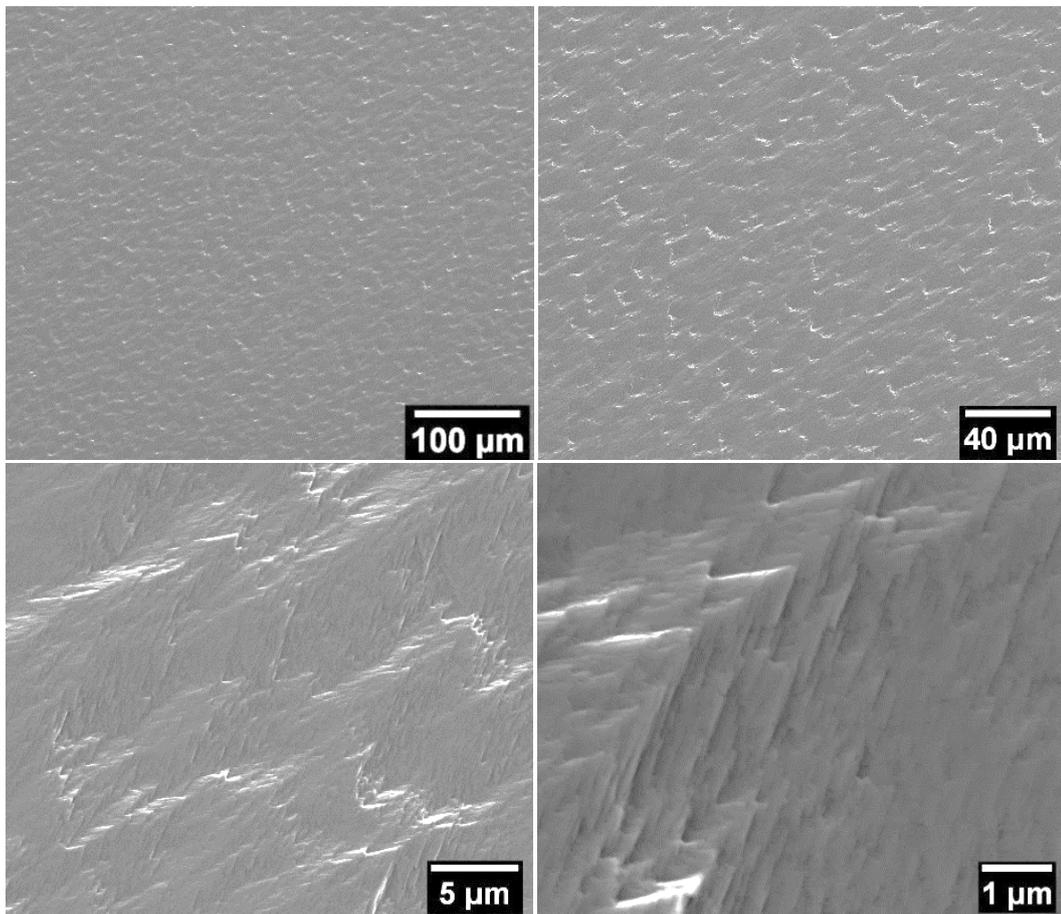


Figure 68 : Images MEB à différents grossissements d'un dépôt de B_xC sur 4H-SiC (4° off) obtenu avec la procédure en 2 étapes décrite sur la **figure 66**.

Cette rugosité a été évaluée par AFM (**figure 69**). La RMS (Root Mean Square) mesurée sur une surface 50×50 μm² est relativement élevée, proche de 30 nm. À titre de comparaison, la RMS mesurée sur une hétéroépitaxie standard 3C-SiC/Si réalisée avec le même bâti CVD est d'une dizaine de nm pour un scan 50×50 μm². À plus fort grossissement (2x2 μm²), les marches dentelées qui se chevauchent sont bien retrouvées.

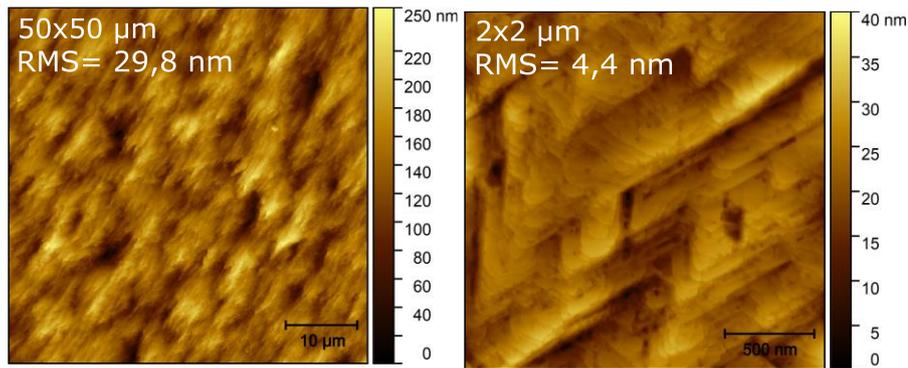


Figure 69 : Images AFM du dépôt B_xC de référence, obtenues avec des scans $50 \times 50 \mu m^2$ et $2 \times 2 \mu m^2$.

5.1.2.2 Spectrométrie RAMAN

La **figure 70** montre le spectre Raman du dépôt obtenu avec la procédure en deux étapes. Les signatures du substrat 4H-SiC et d'un dépôt B_xC sont bien retrouvées. Deux indices suggèrent une teneur élevée en C de la couche : i) Les pics I_{481} et I_{533} (traduisant la vibration des chaînes linéaires triatomiques) sont fins et intenses (§1.3.2) et ii) le pic associé aux icosaèdres $B_{11}C$ apparaît à 1082 cm^{-1} , ce qui correspondrait à une composition de B_xC comprise approximativement entre 16 et 18 % at. de C [178].

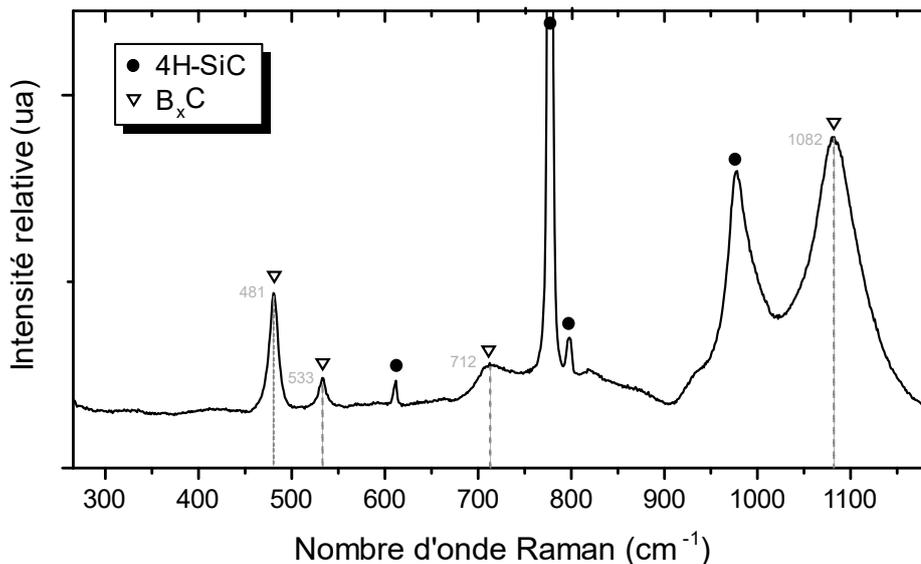


Figure 70 : Spectre Raman enregistré sur la couche de B_xC élaborée avec la procédure en deux étapes.

Concernant l'intensité des pics I_{481} et I_{533} , il convient cependant de rester prudent sur leur interprétation car cette intensité pourrait aussi dépendre de l'orientation cristalline de la couche. Par exemple, le pic I_{481} est rapporté comme étant lié à la rotation des chaînes axiales qui sont perpendiculaires aux plans $(11\bar{2}1)$ [178]. Ainsi, l'alignement de ces chaînes avec le faisceau laser pourrait influencer l'intensité du pic, qui serait maximale si le cristal est orienté selon la direction $(11\bar{2}1)$.

5.1.2.3 Diffraction des rayons X

La cristallinité du dépôt ainsi que son orientation relative ont été extraites en réalisant des analyses DRX en configuration standard θ - 2θ , ainsi qu'en rocking curve (ω scan). Le diffractogramme obtenu en maximisant le signal du substrat (**figure 71**) présente, en plus des pics du substrat, des pics fins et assez intenses associés aux plans (0001) de B_xC . L'absence d'autres réflexions attribuables à cette phase, montre une orientation préférentielle, hors du plan, de la couche B_xC selon l'axe c [0001]. Lorsque l'échantillon est tourné de 90° dans le plan du substrat, ce sont les deux signaux du substrat et du dépôt qui sont éteints. La corrélation des intensités des pics du dépôt et du substrat suggère fortement une relation d'épitaxie $B_xC/4H-SiC$.

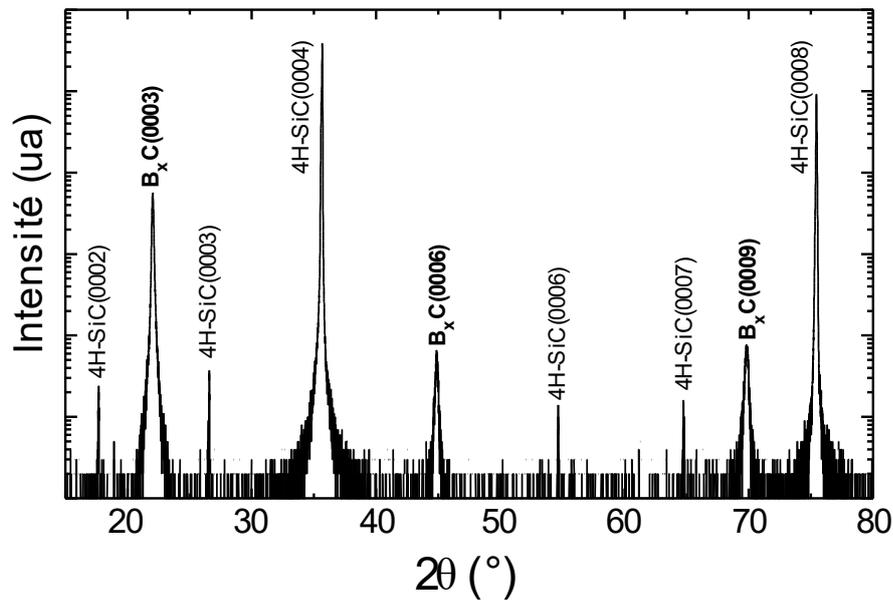


Figure 71 : Diffractogramme RX enregistré en configuration θ - 2θ sur la couche élaborée avec la procédure en deux étapes.

La largeur à mi-hauteur (LMH) du pic le plus intense à $22,17^\circ$ est de $0,12^\circ$. La position de ce pic permet d'extraire le paramètre de maille $c_{\text{hex}}=1,202$ nm. Cette valeur est intermédiaire entre celles déterminées (§4.3.3) pour une croissance directe, à 1600°C , à $C/B=1$ ($c_{\text{hex}}=1,205$ nm) et à $C/B \geq 3$ ($c_{\text{hex}}=1,200$ nm). Elle est proche de la valeur la plus faible rapportée dans la littérature, associée à la stœchiométrie B_4C , soit la limite haute de solubilité du carbone dans B_xC . Même si une possible contrainte résiduelle dans la couche pourrait décaler le pic de diffraction, il peut raisonnablement être conclu, en accord avec l'analyse Raman, que la composition de notre couche se situe du côté riche en carbone de la solution solide.

Toutes ces analyses suggèrent que la couche de B_xC est épitaxiale. Mais elles ne sont pas suffisantes pour l'affirmer totalement. En effet, une couche fortement colonnaire (ou texturée) pourrait donner le même type de résultat. Il est donc nécessaire d'analyser la mosaïcité de la couche,

en distinguant celle hors du plan de celle dans le plan. La mosaïcité dans le plan peut être déterminée par DRX en réalisant des mesures en mode « rocking curve » (ou ω -scan, voir §2.3.4).

Un ω -scan autour du plan (0003) est montré sur la **figure 72**. La largeur à mi-hauteur de la rocking-curve obtenue sur le pic (0003) est de $0,5^\circ$. Comparativement au substrat de 4H-SiC, qui présente une LMH de quelques arcsec ($1^\circ/3600$), cette valeur est évidemment élevée. Pour comparaison, les couches hétéroépitaxiales de B_xC sur 4H-SiC face C obtenues par Souqui [146] présentent des valeurs de LMH de $0,7$ à $1,1^\circ$ en fonction de la température de dépôt. Les couches présentées ici sont donc de meilleure qualité cristalline étant donné la maîtrise actuelle de l'hétéroépitaxie.

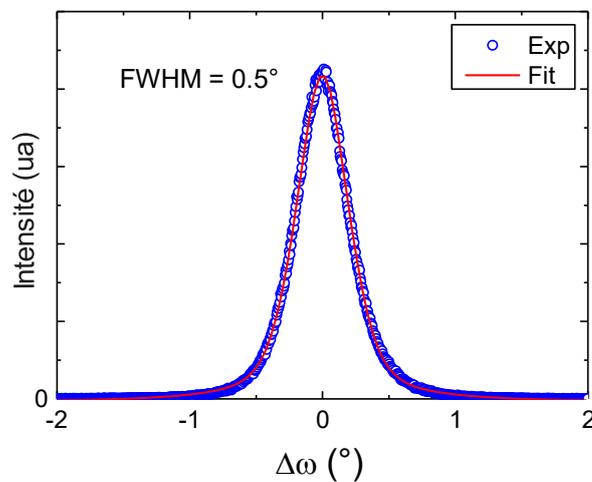


Figure 72 : Scan en ω (rocking-curve) réalisé sur la réflexion (0003) de la couche de B_xC élaborée avec la procédure en deux étapes.

Les informations cristallographiques « hors-plan » peuvent être obtenues en mode de diffraction φ -scan. Cependant, ce type d'analyse est quasiment impossible pour un cristal aussi désorienté (à priori de 4° comme le substrat de 4H-SiC). Il a donc été décidé de réaliser la même croissance en deux étapes sur un substrat de 4H-SiC on-axis (face Si).

5.1.2.4 Croissance sur substrat 4H-SiC on-axis et φ -scans associés

Il est évident que la désorientation du substrat peut jouer un rôle non négligeable sur la qualité cristalline ou la mosaïcité du dépôt. De ce fait, il paraît nécessaire de réaliser dans un premier temps, sur ce nouvel échantillon, le même cycle de caractérisations que précédemment (morphologie, θ -2 θ , ω -scan) avant de présenter les analyses en φ -scan, puis de comparer avec la couche élaborée sur substrat désorienté.

La morphologie du dépôt obtenu sur substrat on-axis, présenté sur la **figure 73**, montre une microstructure similaire à celle obtenu sur substrat off-axis (avec l'identification des formes

triangulaires caractéristiques) mais semble encore plus rugueuse. Différents domaines peuvent être distingués notamment sur l'image MEB à plus fort grossissement, ce qui pourrait suggérer un phénomène de maillage.

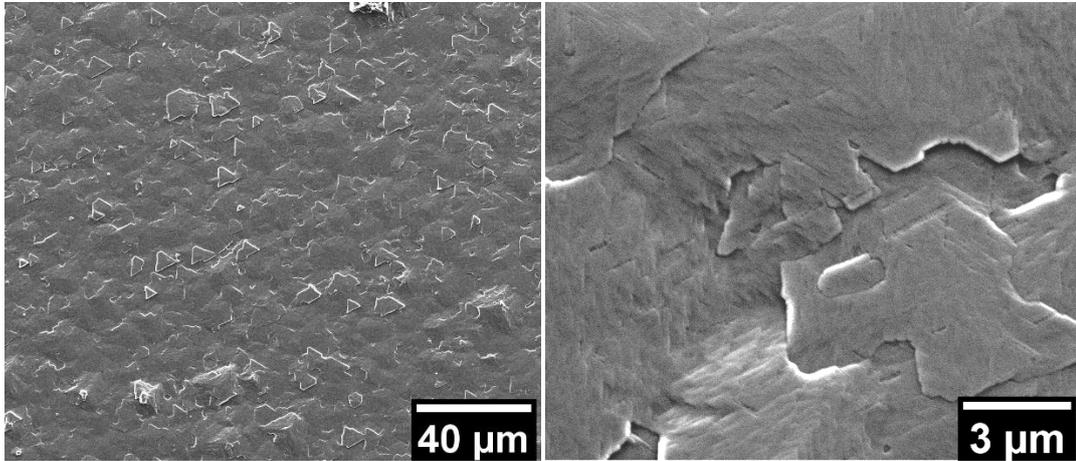


Figure 73 : Images MEB à différents grossissements d'un dépôt de B_xC sur 4H-SiC on-axis obtenu avec la procédure en 2 étapes décrite sur la **figure 66**.

Le diffractogramme obtenu en scan θ -2 θ (**figure 74a**) est tout à fait similaire à celui obtenu sur l'échantillon réalisé sur substrat off-axis. Les seules réflexions observées sont celles associées aux plans (000l) de 4H-SiC et de B_xC ce qui démontre d'une orientation préférentielle, hors du plan, de la couche B_xC selon l'axe c [0001] et suggère fortement une relation d'épitaxie B_xC /4H-SiC. La rocking-curve réalisée autour de la réflexion (0003) est présentée sur la **figure 74b**. La largeur à mi-hauteur du pic est trouvée égale à $0,6^\circ$ ce qui démontre d'une légère dégradation de la qualité cristalline en comparaison avec l'échantillon off-axis. Cependant, il pourrait être raisonnable d'admettre, compte tenu de la faible différence de $0,1^\circ$, que les qualités cristallines soient comparables.

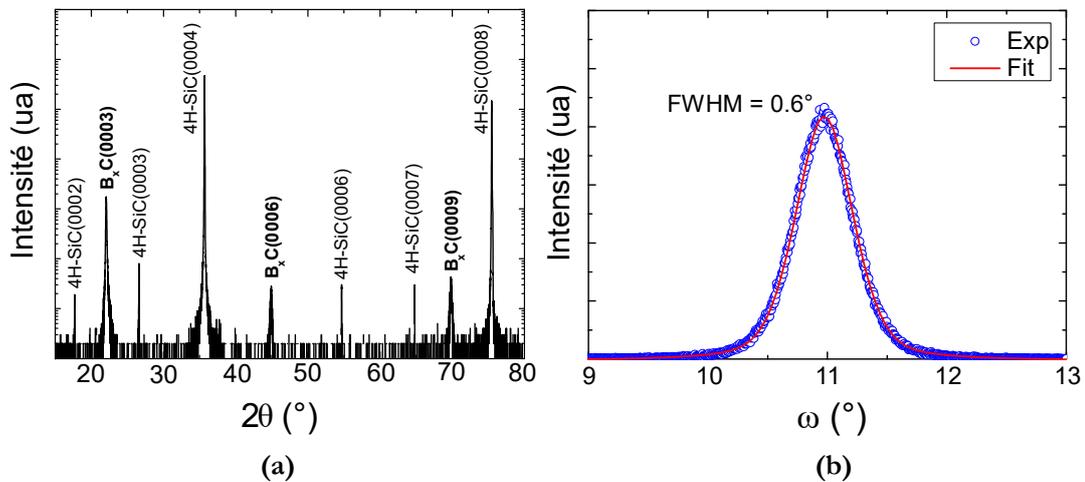


Figure 74 : **(a)** Diffractogramme RX enregistré en configuration θ -2 θ sur la couche élaborée avec la procédure en deux étapes sur substrat on-axis et **(b)** scan en ω (rocking-curve) réalisé sur la réflexion (0003)

Les plans choisis pour le φ -scan sont $(10\bar{1}1)$ pour le substrat et $(10\bar{1}4)$ pour le dépôt. Le diffractogramme ainsi obtenu (**figure 75**) montre les quatre réflexions du plan $(10\bar{1}1)$ du substrat, séparés de 60° , correspondant bien à la symétrie d'ordre six du 4H-SiC hexagonal. S'agissant de la couche de B_xC , la même symétrie d'ordre six est obtenue malgré une symétrie intrinsèque d'ordre trois de la maille rhomboédrique de ce matériau. Cela met en évidence le caractère maclé du dépôt en deux domaines, indexés A et B sur la **figure 75**, présentant chacun une périodicité angulaire de 120° . Il est à noter la différence d'intensité des réflexions associées aux domaines A et B, qui est corrélée à la proportion de ces deux orientations en φ au sein du dépôt.

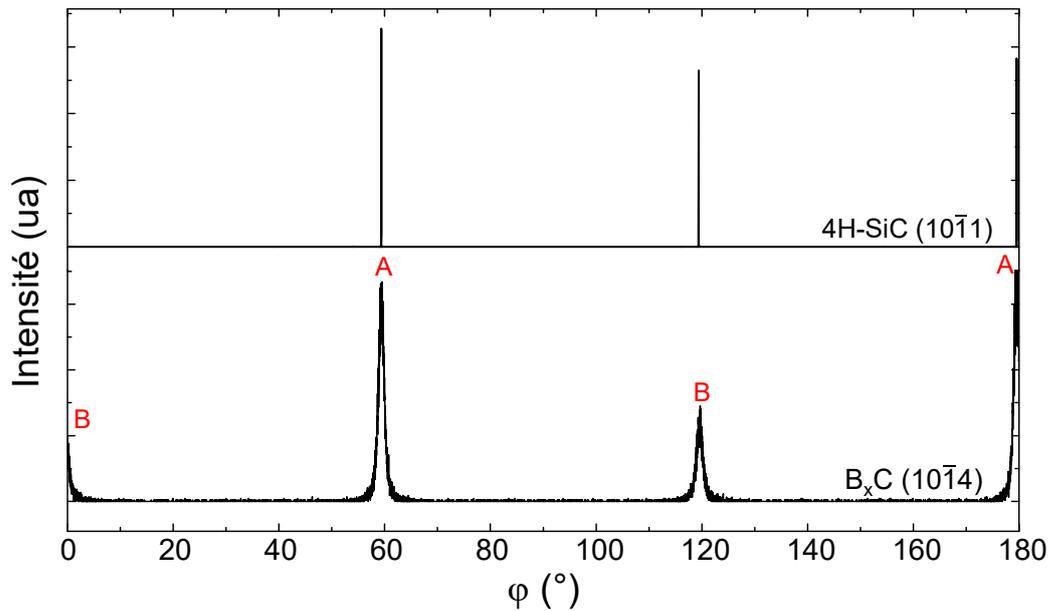


Figure 75 : φ -scans réalisés sur un dépôt (procédure en deux étapes) de B_xC sur 4H-SiC on-axis, sur les réflexions $(10\bar{1}1)$ du substrat 4H-SiC et $(10\bar{1}4)$ de B_xC .

Des rocking-curves en φ (« in-plane rocking-curve ») réalisés sur ces deux réflexions du plan $(10\bar{1}4)$ associées aux deux domaines, sont présentés sur la **figure 76**.

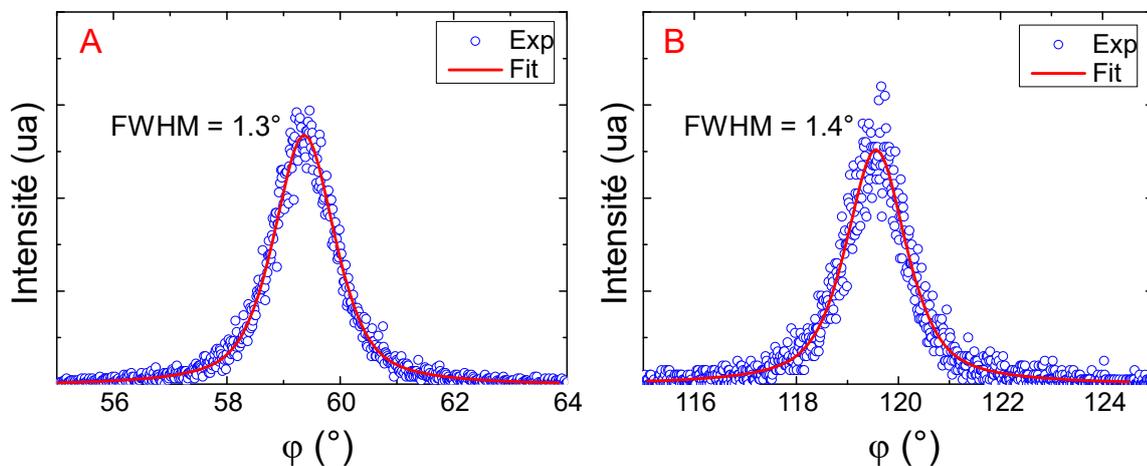


Figure 76 : Rocking curve en φ réalisés sur le dépôt (procédure en deux étapes) de B_xC sur 4H-SiC on-axis

Ils permettent d'extraire les valeurs de LMH dans le plan de $1,3^\circ$ et $1,4^\circ$ respectivement pour les domaines A et B, ce qui est plus du double de la valeur trouvée hors du plan pour la même couche. Ceci n'est pas surprenant car le maillage engendre généralement d'autres défauts cristallins.

La figure de pôle (**figure 77**) enregistrée de 0 à 180° en φ confirme l'unique orientation de la couche de B_xC sur substrat on-axis. Les tâches correspondantes aux réflexions du plan $(10\bar{1}4)$ de B_xC sont présentes au nombre de quatre (deux complètes et deux partielles) à $\varphi=0, 60, 120$ et 180° et à $\chi=58^\circ$ environ, soit l'angle entre les plans $(10\bar{1}4)$ et (0001) de B_xC .

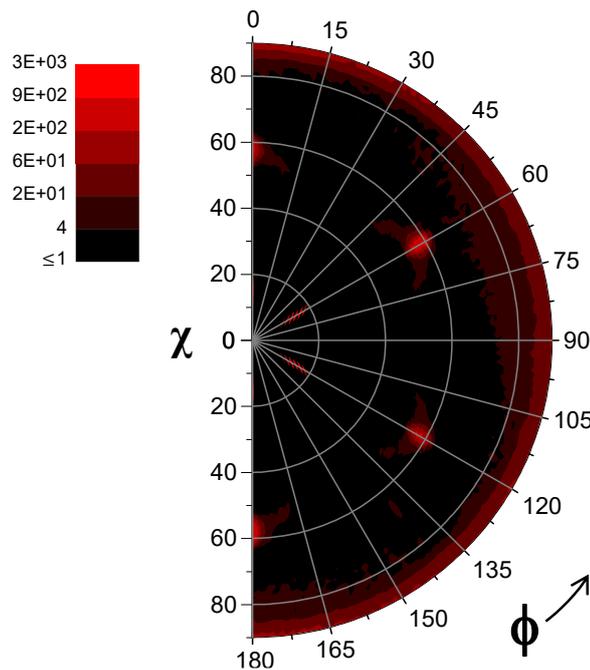


Figure 77 : Figure de pôle de la famille de plans $(10\bar{1}4)$ de B_xC .

De cette figure de pôle peuvent être déduites les relations d'épitaxie existantes entre la couche et le substrat 4H-SiC face Si :

$$B_xC(0001) // 4H-SiC(0001), \text{ hors du plan,}$$

$$B_xC[10\bar{1}0] // 4H-SiC[10\bar{1}0] \text{ dans le plan.}$$

Autrement dit, les mailles hexagonales du B_xC et du 4H-SiC présentent la même orientation dans et hors du plan (au maillage près). Ces relations d'épitaxie correspondent à celles mises en évidence dans la littérature entre le carbure de bore et la face C du 6H- ou du 4H-SiC (§1.2.2.3).

En conclusion, la couche élaborée sur substrat on-axis est bien hétéroépitaxiale. Par analogie, il peut raisonnablement être déduit que celle obtenue sur substrat off-axis l'est également. En revanche, pour le maillage, l'analogie n'est pas forcément judicieuse. En effet, le maillage intervient lors de la nucléation initiale, sachant que la désorientation du substrat peut affecter (positivement

ou négativement) cette nucléation. De ce fait, il n'est pas certain que la couche off-axis soit également maclée. D'ailleurs, la morphologie de surface de cette couche, formée de pointes toutes orientées dans la même direction, suggère une absence de maclage (comme observé dans le cas du 3C-SiC hétéroépitaxié sur 4H-SiC ^[306]). Les analyses TEM de cet échantillon peuvent renseigner un peu plus sur cet aspect.

5.1.2.5 Caractérisation TEM de l'hétéroépitaxie

Une section transverse TEM à faible grossissement, obtenue sur la couche hétéroépitaxiale déposée sur substrat off-axis, est montrée en **figure 78**. En premier lieu, une mesure de l'épaisseur de la couche peut être faite, qui est ici d'environ 1,85 μm .

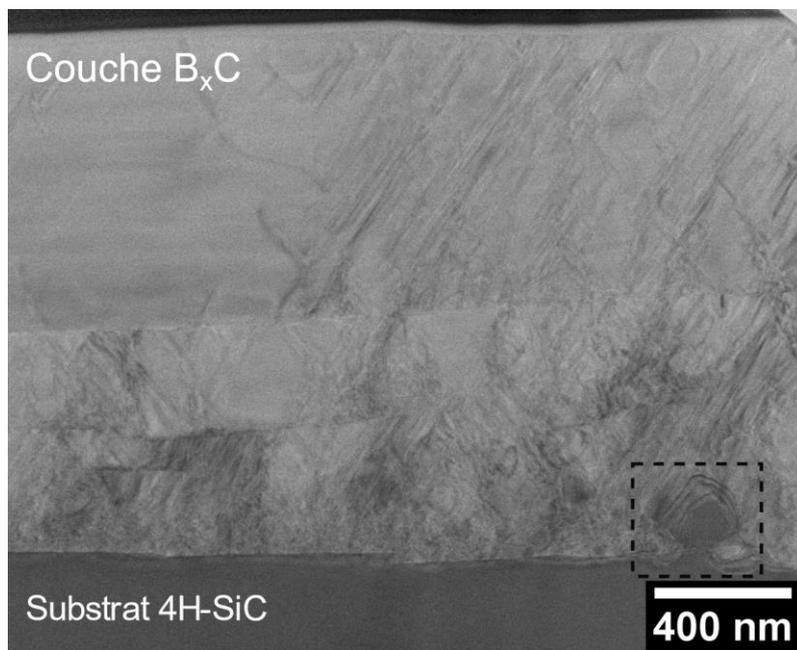


Figure 78 : Image TEM à faible grossissement en coupe transverse du dépôt de référence de B_xC sur 4H-SiC face Si désorienté de 4°.

En s'intéressant à la qualité structurale de la couche, il peut être remarqué que celle-ci contient une densité importante de défauts cristallins, se propageant majoritairement selon un angle d'environ 60° par rapport à la surface du substrat. Cette densité n'est pas répartie uniformément sur l'épaisseur de la couche : les premiers 400 nm du dépôt contiennent la densité de défauts la plus élevée, puis celle-ci tend à diminuer en s'éloignant de l'interface. Ceci est assez classique dans le cas d'hétéroépitaxies fortement désaccordées en maille. Il peut également être noté quelques défauts se propageant latéralement dans la couche, semblant délimiter une zone enterrée. Cela pourrait correspondre à la propagation de zones maclées, déjà observée dans le cas de l'hétéroépitaxie du 3C-SiC sur 6H-SiC ^[306].

L'interface entre la couche et le substrat ne semble pas atomiquement plane. Une protubérance est localement observée à cette interface (encadré pointillé dans la **figure 78**) qui semble être, d'après le contraste d'image, en continuité avec le substrat. Il paraît peu probable que cela soit un défaut intrinsèque au substrat, qui n'aurait de surcroît pas été éliminé par le polissage. Cette protubérance pourrait résulter du processus de dépôt de B_xC , probablement lors de la boruration/transition avec l'étape de CVD. La cause exacte de sa formation sera discutée plus en détail dans la suite du chapitre.

Une image haute résolution de l'interface, ainsi que des clichés de diffraction (SAED) associés au substrat et au dépôt, sont présentés sur la **figure 79**. Ils permettent d'identifier une couche monocristalline de B_xC en relation d'épitaxie avec le substrat : $B_xC(0001)//4H-SiC(0001)$. Les zones sondées à l'interface entre le substrat et la couche n'ont pas révélé la présence de grains polycristallins ou d'inclusions étrangères, mais ont confirmé une certaine rugosité de l'interface.

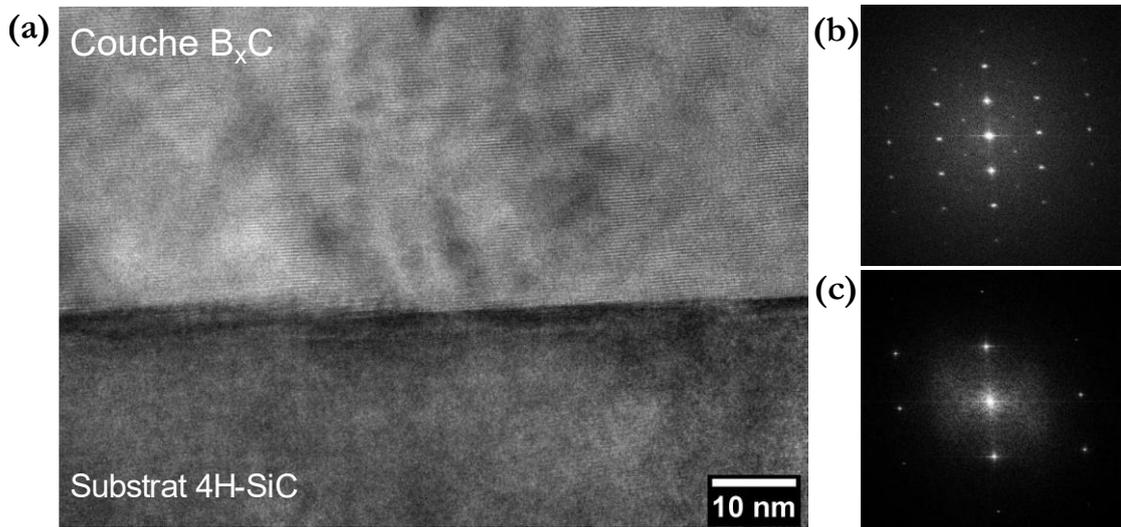


Figure 79 : (a) Image TEM haute résolution de l'interface entre le substrat 4H-SiC et le dépôt de B_xC , et clichés de diffraction (SAED) associés (b) à la couche épitaxiale B_xC et (c) au substrat 4H-SiC.

5.1.2.6 Détermination quantitative de la composition du dépôt

À la fois les analyses DRX (réflexion (0003) à $22,1^\circ$) et la signature Raman (signature des icosaèdres à 1088 cm^{-1}), tendent à indiquer que le dépôt B_xC serait « riche » en C. Ce sont cependant des conclusions indirectes plus que des résultats absolus. La technique RBS est très pertinente ici puisqu'elle permet d'obtenir une analyse quantitative de B_xC sans avoir recours à des échantillons de référence de composition connue ou à une quelconque préparation d'échantillon.

Le profil RBS ainsi obtenu pour la couche hétéroépitaxiale de B_xC sur SiC, ainsi que la déconvolution des contributions élémentaires en Si, C et B, sont présentés dans la **figure 80**. Cette

déconvolution permet d'extraire une teneur de 20 ± 1 % at. de C dans la couche, en supposant sa densité égale à celle théorique du matériau, c'est à dire $2,52 \text{ g.cm}^{-3}$. L'analyse RBS confirme donc que la couche hétéroépitaxiale présente une stœchiométrie de B_4C .

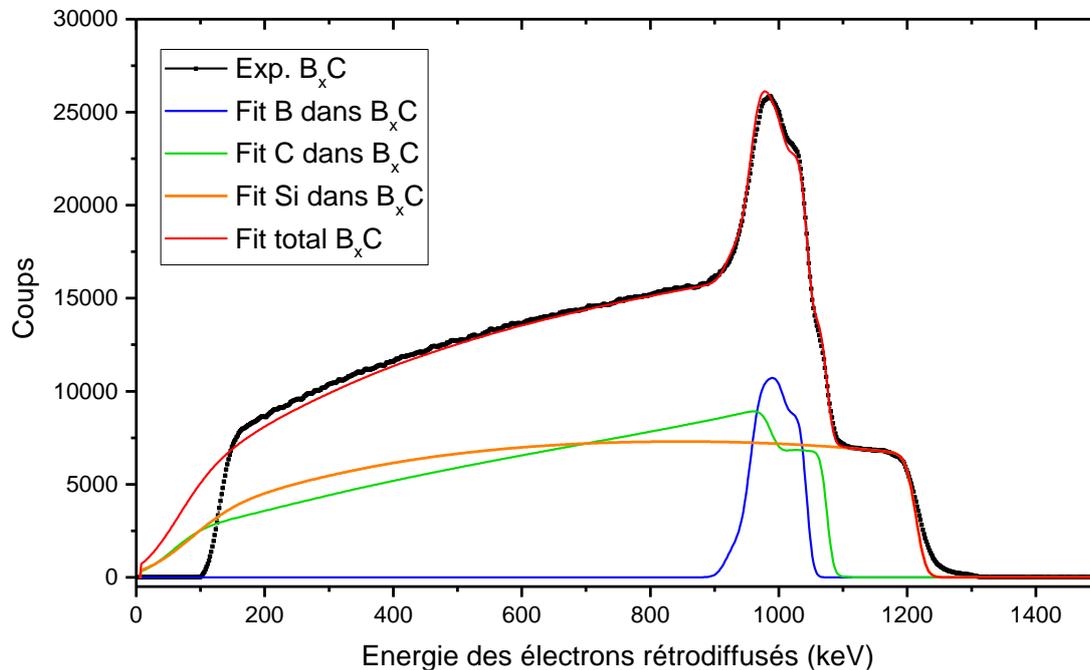


Figure 80 : Profil RBS obtenu sur une couche hétéroépitaxiale de B_xC sur 4H-SiC, avec un faisceau de protons incident de 1,5 MeV.

5.1.2.7 Caractérisation des porteurs de charge

Un test de la pointe chaude a été réalisé (S. Juillaguet, L2C Montpellier) sur un dépôt épitaxial afin de déterminer le type de conductivité (n ou p). Ce test, qui est relativement simple dans son principe de fonctionnement, est schématisé sur la **figure 81a**. Il consiste à mesurer une différence de potentiel générée par une variation de température imposée, autrement dit l'effet Seebeck. En prenant l'exemple d'un échantillon de type n, qui contient donc des porteurs majoritaires sous forme d'électrons, ces derniers sont générés au niveau de la pointe chauffée, entraînant ainsi une augmentation locale de la concentration de ces porteurs. Les électrons diffusent ensuite en suivant leur gradient de concentration, de la pointe chaude vers la pointe froide. Le champ électrique ainsi créé permet de mesurer une ΔV , qui est ici positif dans le cas des porteurs de type n, selon la convention établie pour la configuration du test. Par analogie, si l'échantillon est de type p, avec des porteurs sous forme de trous, la ΔV mesurée sera négative.

Ici, comme le montre la **figure 81b**, le dépôt B_xC présente des porteurs majoritaires de charge positive (trous), définissant alors un caractère semiconducteur intrinsèque type p. Cette observation est en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature (§1.1.5.2.1).

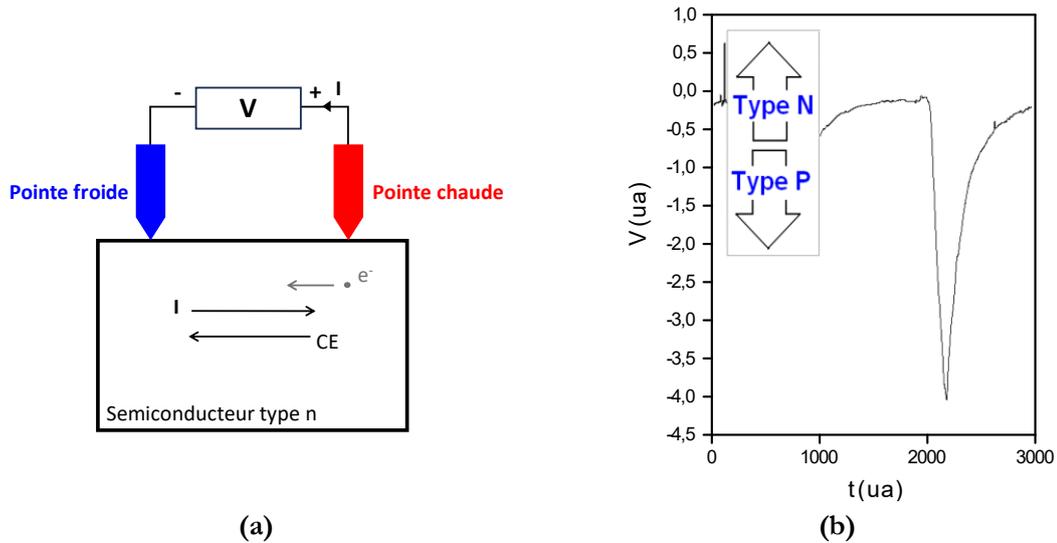


Figure 81 : (a) Schématisation du principe de fonctionnement du test de la pointe chaude, et (b) résultat obtenu sur un dépôt épitaxial de B_xC .

5.1.2.8 Conclusion sur l'emploi de la procédure en deux étapes

Bien qu'adapté de la croissance hétéroépitaxiale du 3C-SiC sur Si, ce premier essai de croissance de B_xC en deux étapes est allé au-delà de nos espérances. L'objectif concernant la démonstration de l'hétéroépitaxie de B_xC sur la face Si du 4H-SiC a été d'ores et déjà atteint, ce qui représente une première dans la littérature scientifique. Les relations d'épitaxie entre la couche et le substrat sont $B_xC(0001)//4H-SiC(0001)$ et $B_xC[10\bar{1}0]//4H-SiC[10\bar{1}0]$. Cette couche a une teneur de 20 ± 1 % at. de C correspondant donc à la stœchiométrie B_4C .

L'analyse de ces premiers résultats a cependant soulevé un certain nombre d'interrogations, notamment concernant la formation de l'interface épitaxiale B_xC/SiC lors de la boruration. Il est évident que cette boruration du SiC ne peut être strictement comparée à la carburation du Si car les systèmes chimiques mis en jeu sont différents. Il est donc important d'étudier plus en détails cette boruration, ainsi que les étapes qui la suivent (la transition à plus haute température et la CVD en elle-même) pour mieux comprendre les spécificités de ce système et les mécanismes mis en jeu. L'objectif est de trouver des conditions optimales pour la croissance hétéroépitaxiale de B_xC sur 4H-SiC.

5.1.3 Analyse phénoménologique de la croissance hétéroépitaxiale

La procédure permettant d'obtenir une hétéroépitaxie de B_xC sur 4H-SiC est rappelée sur la **figure 82**. En excluant l'étape de désoxydation in situ, cette procédure peut être découpée, non pas en deux, mais en trois étapes distinctes : (i) le palier de boruration, (ii) la rampe en température, transition entre la boruration et la CVD, et (iii) la croissance CVD.

Chacune de ces étapes sera étudiée dans la suite de cette partie.

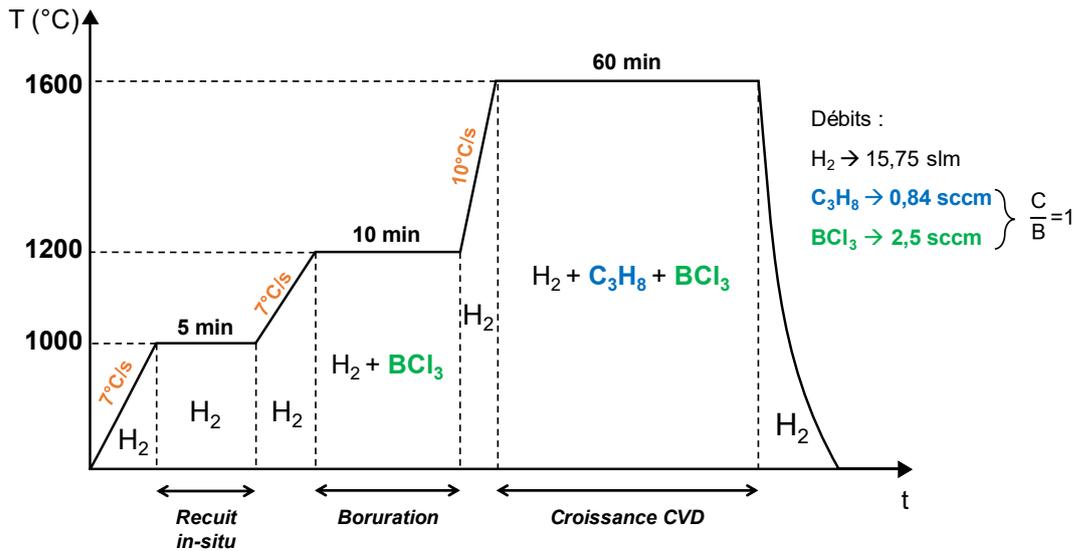


Figure 82 : Profil de température de la procédure en deux étapes permettant l'obtention d'une couche hétéroépitaxiale de B_xC sur 4H-SiC, face Si.

5.1.3.1 L'étape de boruration

Dans un premier temps, un échantillon a été élaboré en arrêtant simplement la procédure à la fin du palier de boruration (10 min à 1200 °C sous $H_2+2,5 \text{ sccm}$ de BCl_3). Cet échantillon a été caractérisé de différentes manières.

5.1.3.1.1 Morphologie de surface

À l'issue de la boruration, l'échantillon obtenu est uniforme et d'aspect miroir à l'œil nu. L'imagerie MEB (figure 83) permet difficilement d'observer une modification de la morphologie de surface, mis à part la présence de quelques nodules sphériques faiblement perceptibles. S'il y a un dépôt, il est couvrant et uniforme.

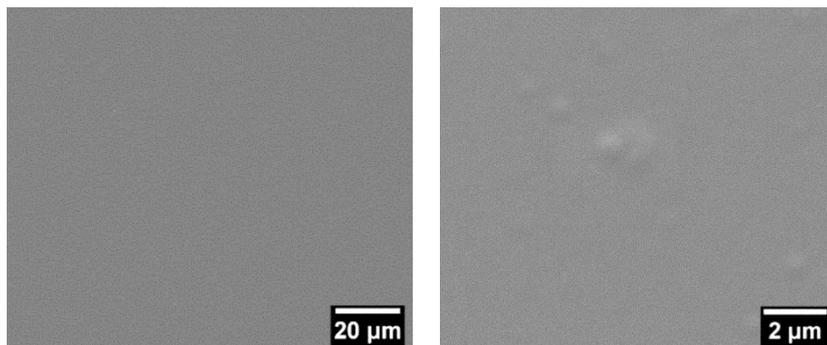


Figure 83 : Images MEB à différents grossissements de la surface d'un échantillon ayant subi uniquement une étape de boruration.

L'imagerie AFM est plus appropriée pour caractériser ce type de surface très lisse. Les scans présentés sur la figure 84 mettent en évidence une couche peu rugueuse, dont la RMS est de 1,2 nm pour un scan de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Le dépôt est constitué de petits nodules sphériques agglomérés, d'une dizaine de nm de diamètre.

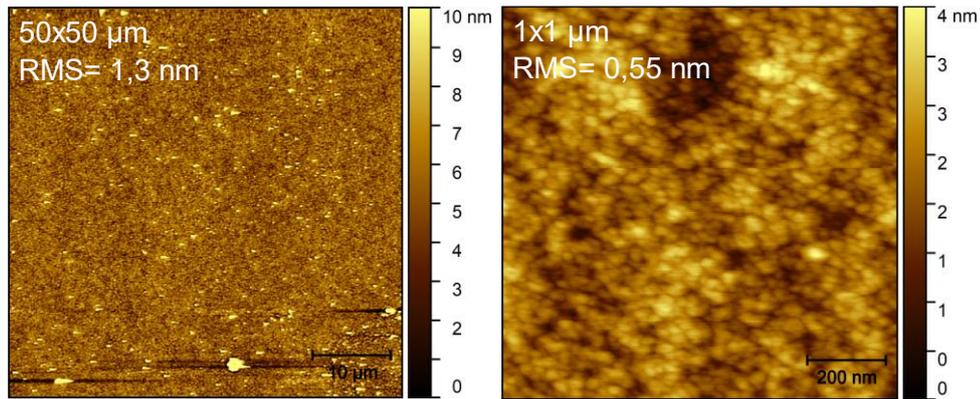


Figure 84 : Images AFM d'un échantillon obtenu après la boruration.

5.1.3.1.2 Analyse TEM

Afin d'identifier la nature du dépôt obtenu à l'issue de la boruration, une analyse TEM de l'échantillon a été réalisée. Une image à faible grossissement d'une coupe transverse de l'échantillon est montrée sur la **figure 85**. L'image TEM montre que le dépôt est constitué de deux couches : une fine couche de 35 nm d'épaisseur à l'interface avec le substrat et une couche plus épaisse (155 nm) au-dessus. La couche à l'interface semble constituée de nodules coalescés ce qui lui donne un aspect légèrement rugueux en surface. La couche plus épaisse au-dessus ne présente aucun contraste particulier et semble lisser le tout.

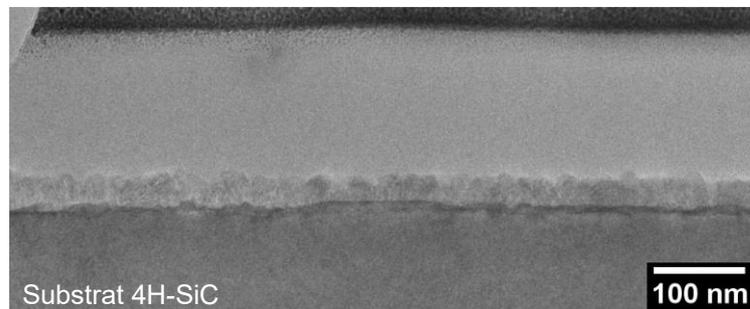


Figure 85 : Image TEM à faible grossissement en coupe transverse d'un échantillon obtenu après boruration seule.

Une observation à haute résolution offre une analyse plus fine de ces deux couches (**figure 86**). Les nodules de la couche au contact du substrat sont faits d'un matériau cristallin hautement fauté. Les clichés SAED (**figure 86** : FFT2 et 3) permettent d'identifier ce matériau comme étant du B_xC monocristallin. En effet, ces clichés de diffraction selon l'axe $[01\bar{1}0]$ démontrent une orientation unique selon le plan (0001). Cette couche de B_xC monocristalline est très défectueuse, comme l'est la fine couche de 3C-SiC formée par carburation du Si ^[276]. Le B_xC formé à l'interface avec le substrat s'est donc formé par réactivité avec le SiC qui est l'unique source de carbone dans le système à cette étape de la procédure.

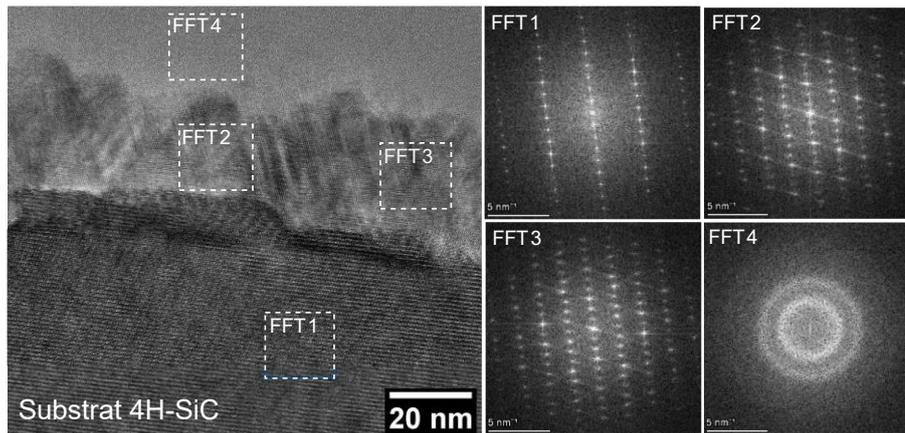


Figure 86 : Image TEM haute résolution de l'interface entre le substrat 4H-SiC et le dépôt obtenu par boruration, et figures de diffraction (SAED) associées aux différentes zones sondées. FFT1 : substrat 4H-SiC, FFT2 et 3 : B_xC monocristallin, FFT4 : couche amorphe.

Au-dessus de la couche de B_xC, le cliché de diffraction SAED (**figure 86** : FFT4) présente des anneaux diffus, caractéristiques d'un matériau faiblement cristallisé voire amorphe. Des premières analyses EDS réalisées sur une lame TEM et sont présentés sur la **figure 95**.

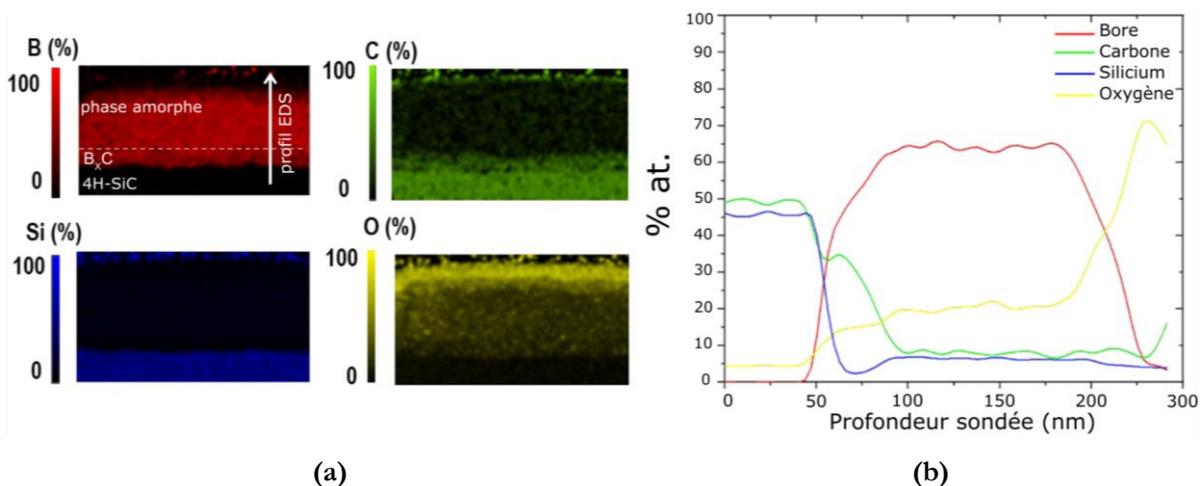


Figure 87 : (a) Cartographies EDS des éléments Si, B, C et O réalisées sur la tranche de l'échantillon élaboré avec la procédure en deux étapes arrêtée juste avant la CVD et (b) profils EDS des compositions atomiques à travers le front de croissance.

La présence non négligeable d'oxygène (due à l'oxydation de surface de la lame mince au contact de l'air ambiant) ne permet pas d'extraire des données quantitatives sur la composition des différentes couches. Ces résultats indiquent tout de même que la couche amorphe couvrant le B_xC est constituée majoritairement de bore et pourrait contenir du Si et du C. Le B_xC ayant été formé par réaction du bore et du SiC, le Si est un produit de réaction ce qui pourrait expliquer pourquoi il peut être retrouvé en solution dans la couche de bore amorphe. Même s'il n'est pas possible, de ces résultats préliminaires, d'extraire des valeurs de solubilités en C et en Si dans la couche de bore, nous pouvons admettre, d'après les données de la littérature et les équilibres thermodynamiques, qu'à 1200 °C le bore ne devrait pas contenir plus de 0,2 at. % de C et de Si [24, 241]. Cette valeur

correspond à la limite de solubilité de Si et de C dans le bore, qui n'a visiblement pas été atteinte puisque la couche est homogène et qu'il n'a pas été observé en TEM la présence d'une autre phase qui aurait suggéré un phénomène de précipitation. De même, il n'est pas possible, de ces résultats, de conclure sur une éventuelle solubilité de Si dans B_xC (ce qui devrait être le cas en considérant que la couche de bore amorphe en contient).

L'analyse TEM de cet échantillon montre que l'étape de boruration (dans ces conditions) forme directement le germe monocristallin et orienté (0001) (certes très défectueux) pour la croissance hétéroépitaxiale. Cependant, ce germe est recouvert d'une couche amorphe de bore ce qui a priori n'empêche pas la reprise d'épitaxie ultérieure. Ce point, crucial, sera abordé et discuté plus loin.

Ainsi, la réaction directe de BCl_3 avec le 4H-SiC produit bien du B_xC en surface du substrat, comme espéré avec la procédure en deux étapes. Comme dans le cas de la carburation de la surface de Si en SiC, un mécanisme réactionnel impliquant une réaction directe (générale) du type : $BCl_{3(g)} + SiC_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow B_xC_{(s)} + SiH_yCl_{z(g)}$ peut être imaginée. Cette équation, bien que non équilibrée, suggère que du Si serait libéré. D'après les analyses TEM, ce Si ne resterait pas en inclusion dans le B_xC ou à l'interface avec SiC. Il pourrait être éliminé sous forme de chlorosilane gazeux ou se retrouver dilué dans la couche amorphe se formant après. Comme pour le cas de la carburation du Si, une contribution de la diffusion (croisée) d'espèces (C, B, Si) à travers la couche de B_xC initialement formée, participant à l'épaississement du B_xC ne peut être exclue.

Concernant la couche superficielle amorphe à base de bore, elle se formerait quand la quantité de C à la surface n'est plus suffisante (soit parce que le substrat est complètement recouvert de B_xC soit parce que la diffusion du C à travers B_xC n'est pas suffisante). Dans ce cas, tout se passe comme si le système était en régime de dépôt CVD de bore. Ainsi, même si sa présence en surface peut être aisément expliquée, elle reste assez surprenante au regard de la croissance épitaxiale d'une couche épaisse de B_xC démontrée précédemment. Il est en effet difficile de concevoir une reprise d'épitaxie à travers une couche amorphe. Cette couche doit donc vraisemblablement disparaître lors des étapes suivantes, que ce soit lors de la montée en température ou lors du palier de CVD. La prochaine étape pour la compréhension consiste donc à se concentrer sur l'étape de transition entre la boruration et la CVD.

5.1.3.2 La transition boruration/CVD

Pour investiguer ce qu'il se passe lors de la transition boruration/CVD, un échantillon a été élaboré en reprenant la procédure en deux étapes et en s'arrêtant cette fois-ci juste avant l'introduction des précurseurs à 1600 °C. Pour rappel, la montée en température de 1200 à 1600 °C se fait sous H_2 avec une rampe de 10 °C/s et dure donc 40 s.

5.1.3.2.1 Morphologie de l'échantillon à l'issue de l'étape de transition

Une observation MEB de cet échantillon, dont les images en électrons secondaires et rétrodiffusés sont présentées respectivement sur la **figure 88a,b**, révèle un dépôt très particulier.

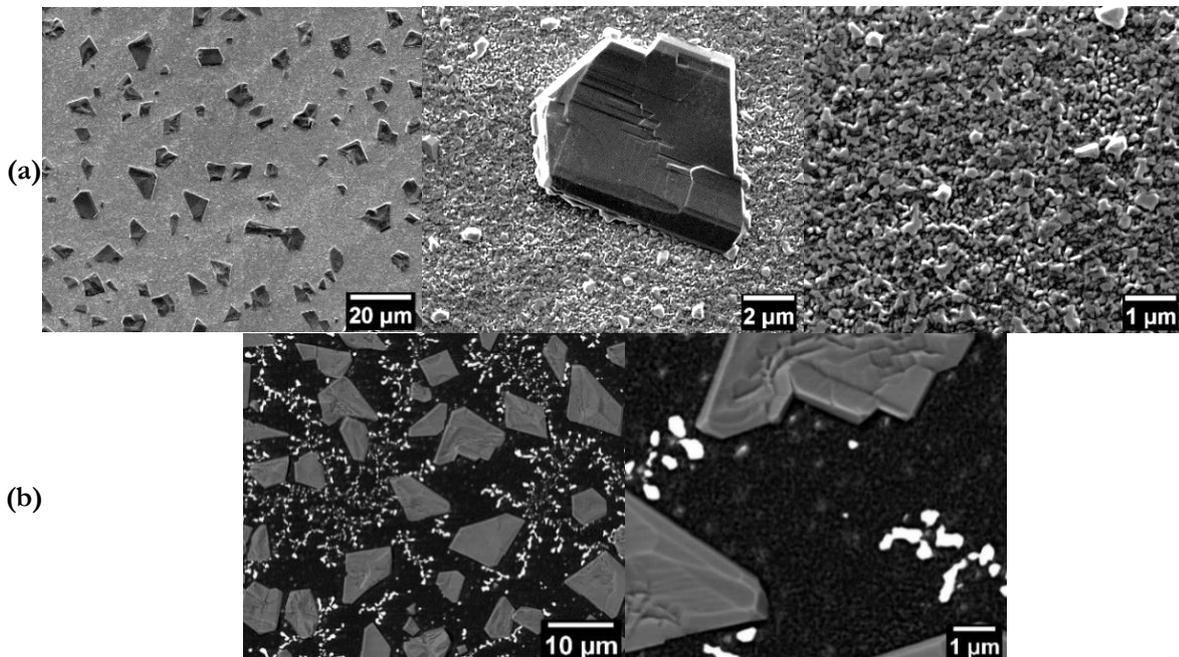


Figure 88 : Images MEB à différents grossissements enregistrées en électrons **(a)** secondaires, et **(b)** rétrodiffusés d'un échantillon réalisé avec la procédure en deux étapes arrêtée juste avant la CVD.

La surface montre maintenant une couche rugueuse et couvrante sur laquelle sont présents de gros îlots facettés de plusieurs µm de largeur. Les images en électrons rétrodiffusés (**figure 88b**) révèlent un contraste chimique suggérant la présence de trois phases de compositions chimiques différentes en surface de l'échantillon : des cristaux facettés (gris clair), entourés d'un dépôt couvrant (gris foncé) sur lequel se trouvent des nodules micrométriques (blanc). Comme discuté au **Chapitre 2 (§2.2.1)**, plus les éléments sont lourds plus la rétrodiffusion est prononcée et plus le niveau de gris est clair. Connaissant les éléments possiblement présents dans le système (B, C et Si), un fort contraste chimique entre les phases contenant du Si et celles sans Si peut être attendu, du fait de la grande différence de numéro atomique avec B et C. Cependant, différencier les éléments B et C, avec ce type d'observation basique, est quasi impossible car ce sont des éléments de numéros atomiques voisins. Ainsi, les nodules blancs sont probablement une phase riche en Si. La phase couvrante sombre ne doit sans doute pas contenir de Si (ou très peu) et les gros cristaux gris pourrait contenir du Si en plus faible quantité que les nodules.

Une observation AFM (**figure 89**) permet de mieux apprécier la morphologie du dépôt. Ainsi, le dépôt couvrant est constitué de petits grains de 100 à 300 nm. Sur cette couche couvrante sont bien distinguées les deux autres phases mentionnées précédemment : les gros îlots facettés et les

nodules micrométriques. Ces derniers font une centaine de nm de hauteur alors que les îlots facettés vont jusqu'à une hauteur de plusieurs centaines de nm.

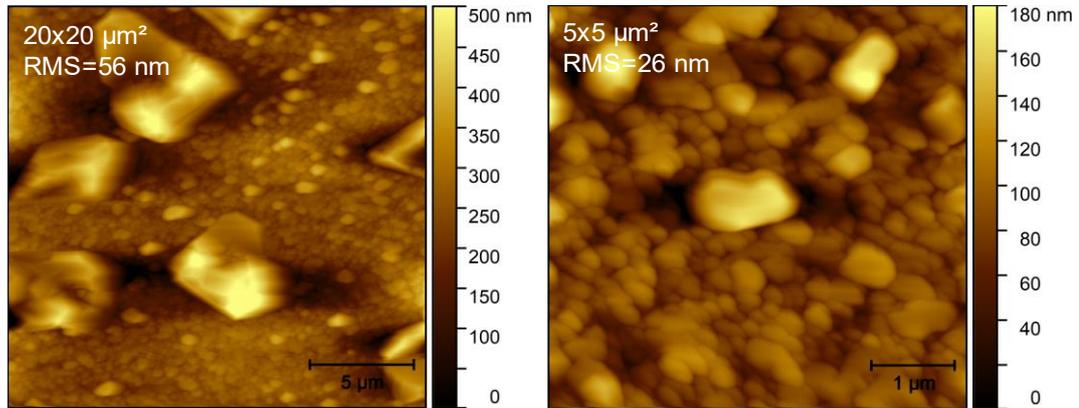


Figure 89 : Images AFM de l'échantillon montré en figure 88.

5.1.3.2.2 Identification des phases présentes après la transition

La morphologie de cet échantillon, ainsi que l'identification de trois phases distinctes par contraste chimique, suggèrent qu'il se produit un certain nombre d'événements lors de la transition. Afin de mieux appréhender ces événements, il est nécessaire de déterminer quelles sont ces phases. Dans cette optique, il peut être intéressant de recenser les phases condensées qui sont à l'équilibre thermodynamique dans le système B-C-Si autour de 1600 °C. Comme montré au **Chapitre 3**, à cette température, les phases stables sont : les deux carbures SiC et B_xC , les siliciures de bore SiB_n et SiB_6 , la solution solide $B_{(ss)}$, ainsi qu'une phase liquide Si enrichie en B. À priori, si le système n'est pas loin de l'équilibre thermodynamique, les phases retrouvées sur l'échantillon doivent appartenir à cette liste. L'identification de ces phases s'étant révélée difficile, différentes approches ont été recoupées pour les caractériser.

Attaque acide

Les carbures SiC et B_xC étant connus pour résister aux attaques acides, contrairement aux autres phases du système chimique considéré, un traitement chimique de l'échantillon a été réalisé dans un mélange acide HF/ HNO_3 concentré à un ratio de 1:3. L'observation au microscope optique de cet échantillon avant et à l'issue du traitement acide (résultats non montrés dans ce manuscrit) révèle une élimination progressive (et non par lift-off) des cristaux facettés. Ces cristaux dissous laissent une trace sombre en surface pouvant apparaître comme des trous au microscope optique. En observant au MEB cet échantillon attaqué chimiquement, ces empreintes laissées par les cristaux facettés sont retrouvées (**figure 90**). Clairement, ce ne sont pas des trous mais des zones où la morphologie de surface est différente, composée de grains plus petits que sur le reste de la surface. De plus, les nodules micrométriques apparaissent blancs en rétrodiffusés (avant attaque

acide) ne sont plus observés. À la place, des trous de dimension comparable sont identifiés, systématiquement positionnés en dehors des empreintes laissées par les cristaux facettés. En résumé, les deux phases correspondant aux cristaux facettés et aux nodules blancs sont dissoutes par le mélange HF/HNO₃ : il ne s'agit donc pas de SiC ou B_xC.

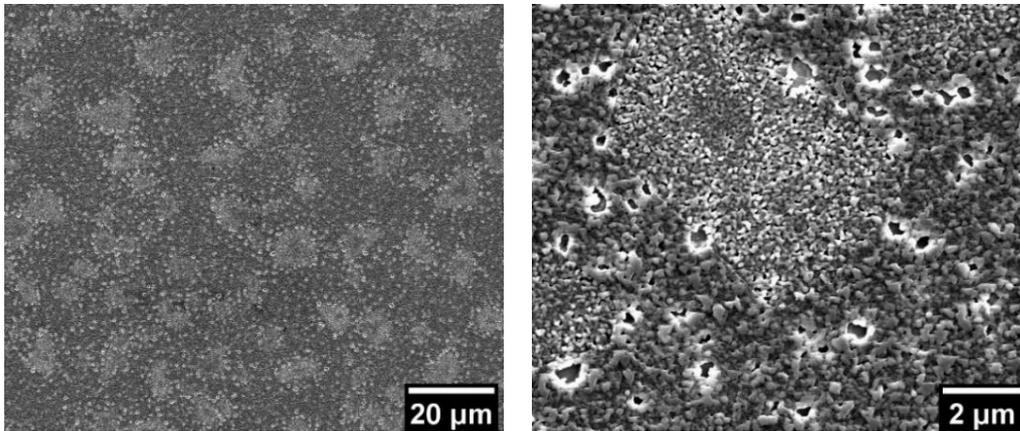


Figure 90 : Images MEB à différents grossissements prises après traitement acide de l'échantillon montré sur la **figure 88**.

Analyses DRX

Le diffractogramme obtenu sur l'échantillon précédent (arrêt en fin d'étape de transition et avant attaque acide) est montré sur la **figure 91**. En plus du signal du substrat, deux phases additionnelles peuvent être identifiées : B_xC(0003) et Si(111). Ainsi, le dépôt contient du B_xC hétéroépitaxial puisque seule l'orientation (0003) est détectée pour ce matériau et le pic disparaît quand celui du substrat est minimisé (courbe rouge, **figure 91**). L'autre phase est du silicium pur orienté (111), probablement en plus petite quantité au vu de la faible intensité du pic.

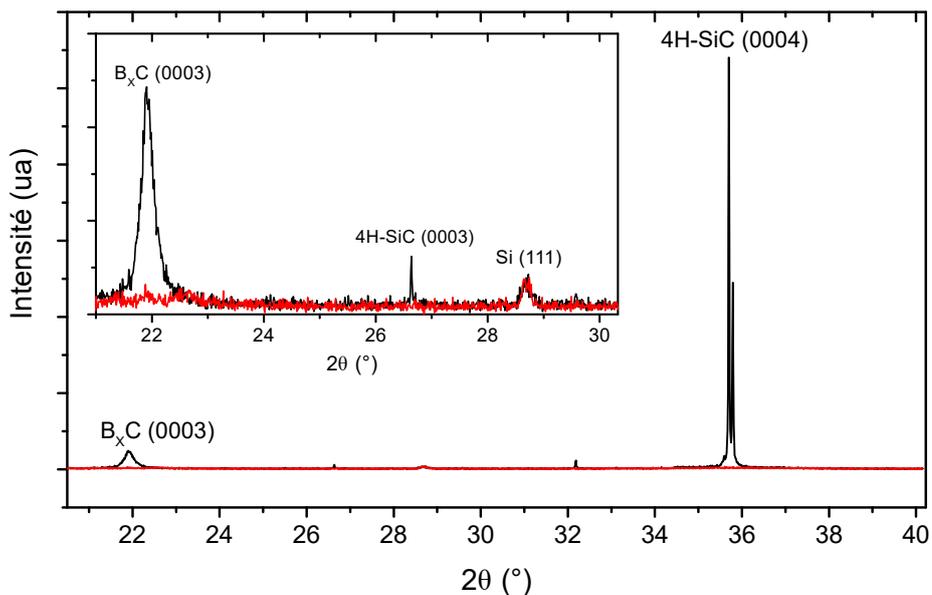


Figure 91 : Diffractogrammes RX enregistrés en configuration θ -2 θ de l'échantillon montré en **figure 88**, obtenus en maximisant (courbe noire) et en minimisant (courbe rouge) le signal du substrat. La figure insérée est un zoom du diffractogramme entre $2\theta=21$ et 30° .

Analyses RAMAN

Sur ce même échantillon, la signature de ces trois phases 4H-SiC, B_xC et Si est également retrouvée en spectroscopie Raman (**figure 92**). Lorsque le laser est focalisé entre les cristaux facettés, le spectre A acquis montre sans ambiguïté les pics associés au substrat 4H-SiC, au silicium (pic à 521 cm⁻¹) et au B_xC (pics à 483 et 1059 cm⁻¹). En focalisant maintenant le laser sur un cristal facetté, le spectre B obtenu montre une signature de ces trois mêmes phases mais avec des intensités de pics beaucoup plus faibles (le pic additionnel à 912 cm⁻¹ pourrait être attribué à un B_xC enrichi en Si ^[302]). Cela suggère que ces cristaux facettés ne sont constitués ni de Si pur ni de B_xC.

À ce stade, il peut être établi que le dépôt est très probablement constitué de B_xC couvrant uniformément le substrat. Le silicium détecté en DRX et en Raman peut être attribué aux nodules micrométriques présents sur le B_xC et éliminés après attaque acide. Ainsi, la spectrométrie Raman n'a pas permis d'identifier la phase formant les cristaux facettés. En comparaison, les analyses DRX n'ont pas non plus permis cette identification, puisque cette technique a détecté les mêmes phases qu'en Raman. Il est possible que cette phase soit peu cristallisée, bien que son fort facettage suggère une certaine cristallinité. La détermination de la composition des cristaux facettés nécessite donc d'avoir recours à une autre technique plus adaptée comme l'EDS.

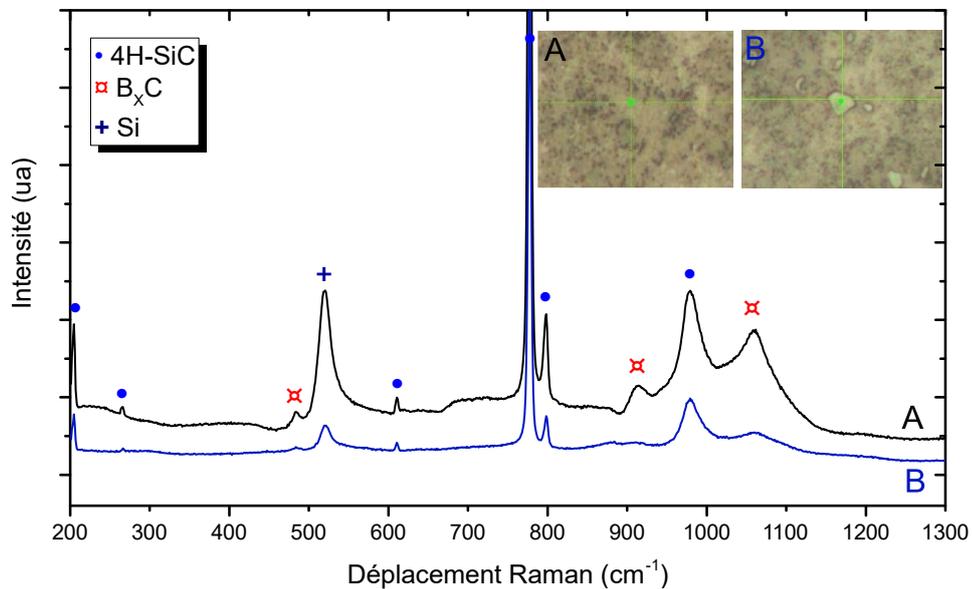


Figure 92 : Spectres Raman acquis sur l'échantillon présenté en **figure 88**. Le spectre A a été acquis sur une zone du dépôt couvrant, alors que le spectre B a été acquis sur un des cristaux facettés trouvés à la surface.

Analyses EDS

Les résultats EDS obtenus sur ce même échantillon sont résumés dans la **figure 93**. Le pointé sur les « cristaux » facettés suggère une stœchiométrie SiB₆, sous réserve que les électrons ne

pénètrent pas dans le substrat 4H-SiC. En considérant du SiB_6 sur une couche de B_xC déposée sur 4H-SiC, il est possible de prévoir la profondeur de pénétration des électrons dans cette multicouche. En estimant l'épaisseur de B_xC à 150 nm (voir l'observation TEM montrée plus loin sur la **figure 94**) et celle de SiB_6 à 250 nm (d'après les images AFM, **figure 84**), la profondeur de pénétration d'un faisceau de 2 keV est estimée à moins de 80 nm. Il peut donc raisonnablement être conclu que le signal obtenu en pointant les cristaux provient uniquement de ceux-ci. Le siliciure SiB_6 constituerait donc cette phase intrigante, car possiblement peu cristallisée mais facettée. Des analyses TEM peuvent éclairer sur ce dernier point.

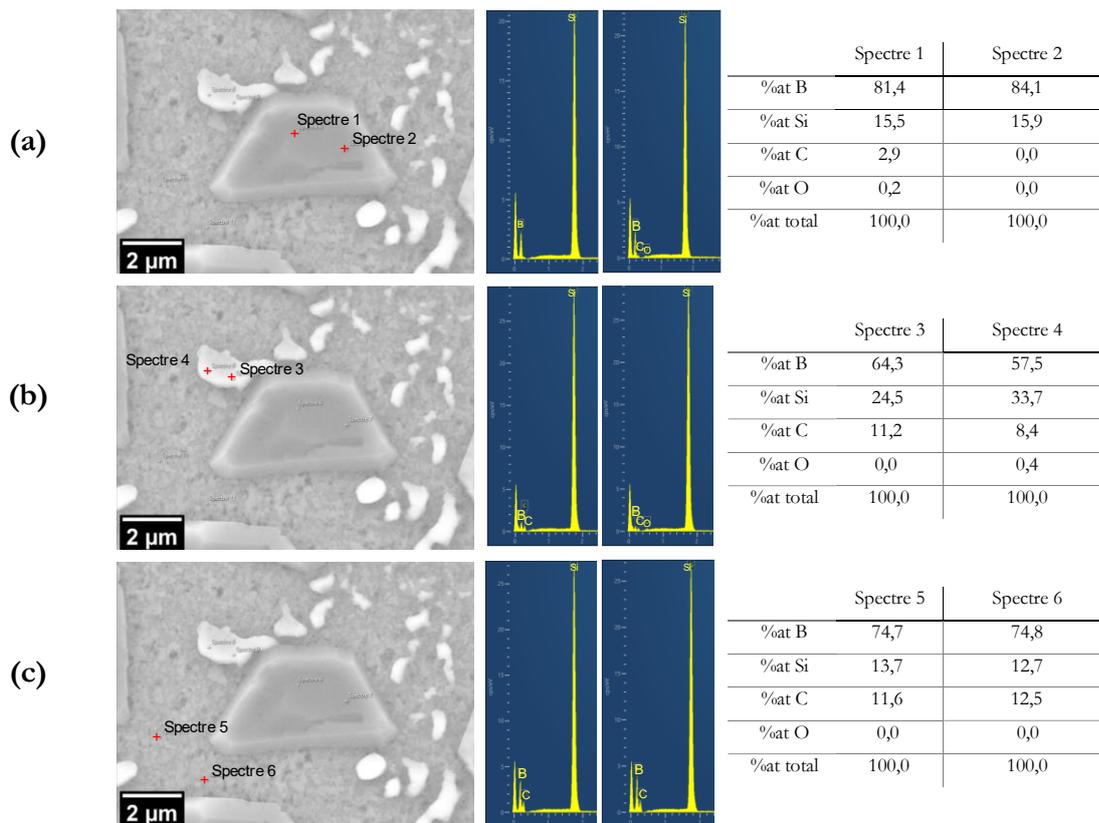


Figure 93 : Analyses EDS réalisées sur l'échantillon élaboré avec la procédure en deux étapes et arrêtée juste avant la CVD : **(a)** pointés sur les cristaux de surface, **(b)** sur les nodules micrométriques riche en Si, et **(c)** sur le dépôt couvrant. Pour chaque cas sont présentés l'image MEB et la localisation des pointés, les spectres EDS correspondant et les résultats de quantification.

Analyses TEM

Sur une coupe transverse TEM du même échantillon (**figure 94**), est observé une zone où le B_xC interfacial est recouvert par un amas facetté qui ne montre que peu de contraste. La couche de B_xC fait maintenant environ 150 nm d'épaisseur (au lieu des 35 nm après boruration seule) et sa surface est assez rugueuse. Les clichés de diffraction obtenus sur cette couche correspondent bien à la signature d'un B_xC monocristallin. Un exemple est montré sur la **figure 94b**.

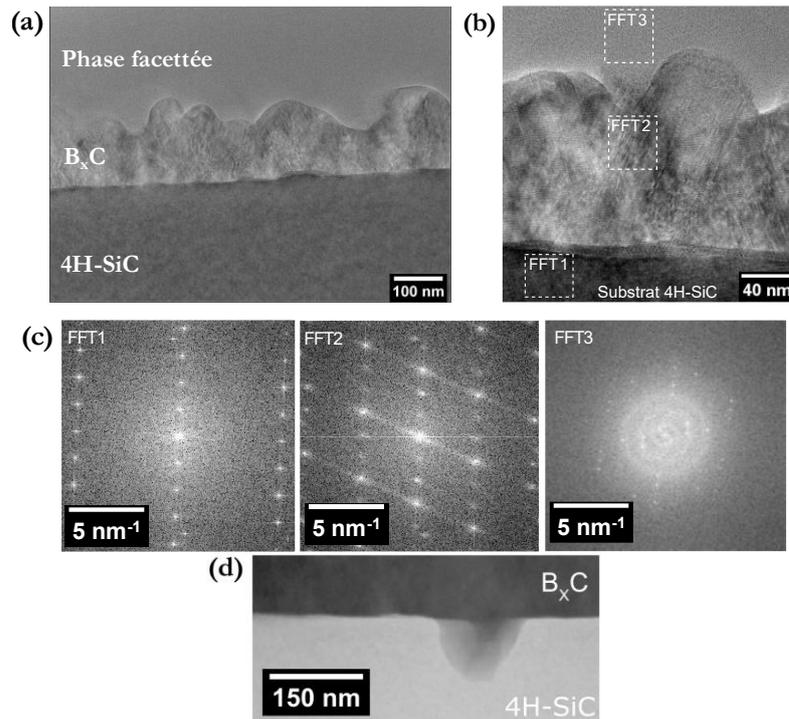


Figure 94 : Caractérisations TEM en coupe transverse de l'échantillon précédent : **(a)** image à faible grossissement, **(b)** image à haute résolution de l'interface entre le substrat 4H-SiC et le dépôt, **(c)** clichés de diffraction (SAED) correspondant aux zones sondées : le substrat (FFT1), la couche de B_xC (FFT2) et la phase facettée au-dessus de B_xC (FFT3), et **(d)** image à champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) au niveau de l'interface avec le substrat.

À l'interface avec SiC, sont observés à certains endroits des cavités dans le substrat, apparemment remplis de B_xC , comme le suggère le contraste de l'image à champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) prise à l'interface 4H-SiC/ B_xC (**figure 94d**). Au-dessus du B_xC , les clichés de diffraction indiquent la présence d'une phase mixte cristalline/amorphe (**figure 94c, FFT3**). Le caractère cristallin mixte de ces « cristaux » expliquerait donc l'absence de signal de cette phase en DRX. Des cartographies élémentaires EDS d'une tranche de l'échantillon sont présentées sur la **figure 95a**.

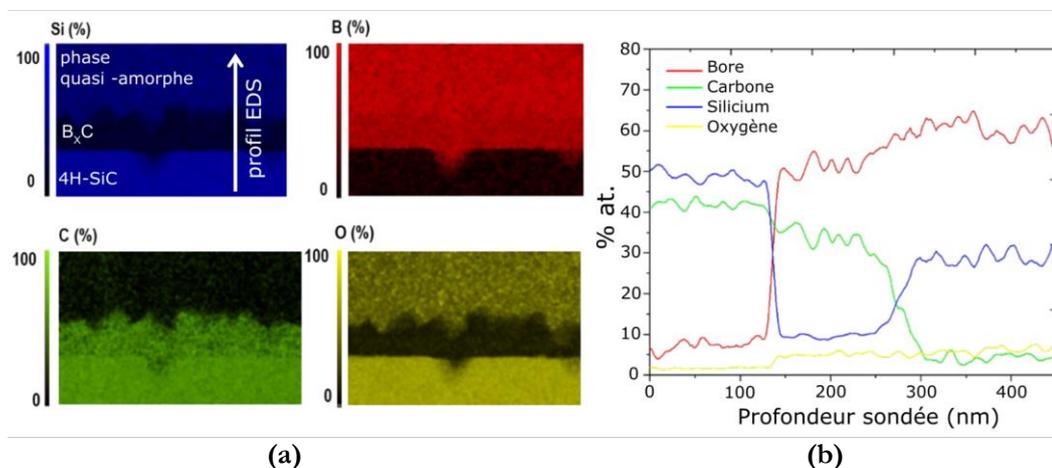


Figure 95 : **(a)** Cartographies EDS des éléments Si, B, C et O réalisés sur la tranche de l'échantillon précédent, et **(b)** profils EDS des compositions atomiques à travers le front de croissance.

En scannant au travers de l'interface, du substrat vers la surface de l'échantillon, le profil de composition EDS (**figure 95b**) permet d'apprécier de manière qualitative les différentes phases : du SiC, un carbure de bore enrichi en Si puis un siliciure de bore. La présence d'oxygène sur la tranche est très probablement dû à l'oxydation de surface de la lame mince au contact de l'air ambiant.

5.1.3.3 Proposition de mécanisme réactionnel

Au terme d'une succession d'analyses, les différentes phases qui se forment après l'étape de transition jusqu'à 1600 °C ont donc pu être identifiées :

- B_xC : à l'interface avec le substrat, couche couvrante ;
- Si pur : nodules micrométriques au-dessus de B_xC .
- SiB_6 : gros amas facettés amorphes/cristallins.

L'évolution des phases lors des deux étapes étudiées jusqu'ici est résumée dans le **tableau 16**. La compréhension du mécanisme réactionnel devrait permettre d'expliquer non seulement la transformation de ces phases lors de la transition, mais aussi l'épaississement du B_xC de 35 nm à 150 nm. Cet épaississement ne peut se faire qu'avec le bore présent dans la couche amorphe du dessus (seule source de B additionnel dans le système) et qu'avec le carbone du substrat (seule source de C additionnel dans le système).

Tableau 16 : Evolution des phases formées après les deux premières étapes de la procédure d'hétéroépitaxie de B_xC sur 4H-SiC.

Boruration	Boruration + transition à 1600 °C
<ul style="list-style-type: none"> • B_xC monocristallin et couvrant (35 nm), à l'interface avec SiC (interface légèrement rugueuse). • Couche légèrement rugueuse. 	<ul style="list-style-type: none"> • B_xC monocristallin et couvrant (150 nm), à l'interface avec SiC (interface assez rugueuse) • Couche plus rugueuse en surface.
<ul style="list-style-type: none"> • Phase amorphe B(+Si) lisse (155 nm) au-dessus de B_xC. 	<ul style="list-style-type: none"> • Si pur (nodules micrométriques) • SiB_6 amorphe/cristallin sous forme d'amas facettés d'une dizaine de μm de largeur et environ 250 nm d'épaisseur.

Ainsi, l'étape de transition provoque une consommation à la fois du substrat et de la couche amorphe pour épaissir le B_xC . De cette conclusion, il peut être déduit que : i) l'épaississement du B_xC ne consomme pas tout le B initialement présent en fin de boruration (puisque'il reste du SiB_6 en surface) et ii) la consommation du SiC doit également libérer du Si (pour former le SiB_6 et les nodules de Si pur). Le B_xC restant épitaxial à la fin de l'étape de transition, il peut être supposé que celui formé initialement après boruration a été conservé. À l'évidence, des phénomènes de diffusion croisée à travers cette couche ont lieu pour alimenter ces réactions. Une schématisation de cette probable diffusion est proposée sur la **figure 96**.

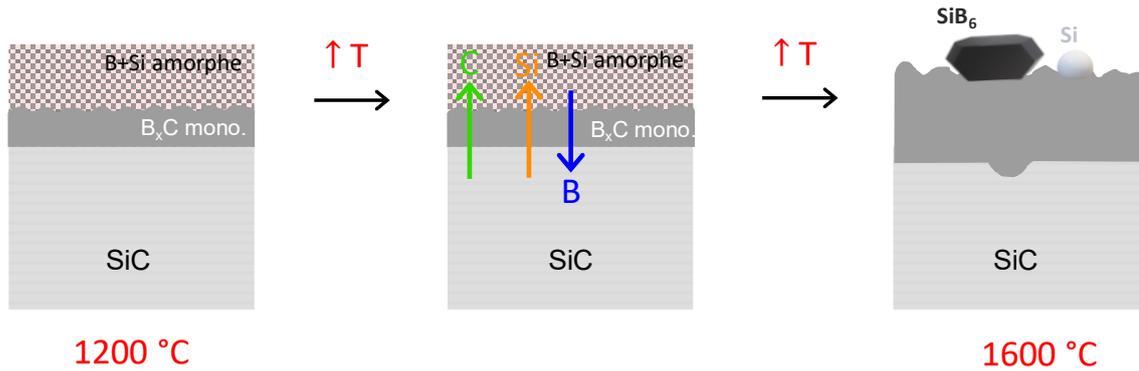


Figure 96 : Schématisation des phénomènes de diffusion associés au mécanisme réactionnel ayant lieu lors de la transition boruration/CVD.

La présence de cavités remplies de B_xC , en surface du SiC, suggère que le C et le Si du substrat exo-diffusent (pour former ces cavités) tandis que le B diffuserait dans l'autre sens (pour remplir ces cavités de B_xC). La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, il est probable que son effet soit d'autant plus visible qu'on se rapproche de 1600 °C. Étonnamment, la littérature rapportant des résultats sur la diffusion d'éléments (Si, B, C) à travers B_xC est assez limitée. De tout façon, il aurait probablement été difficile de transposer les valeurs de coefficient de diffusion (obtenues sur des matériaux massifs) à des couches très minces (<150 nm) comme celles élaborées par boruration dans ce travail. En effet, la minceur de nos couches exacerbe les phénomènes de diffusion en raison de l'existence de forts gradients d'activité pour les différents éléments du système.

Des enseignements peuvent être tirés de la comparaison avec le système SiC/Si obtenu par carburation, qui est très documenté et dont les mécanismes sont bien identifiés. Dans ce cas, c'est l'élément Si qui diffuse quasi exclusivement à travers SiC, laissant à l'interface des cavités de Kirkendall qui s'agglomèrent pour former des trous pyramidaux inversés de taille importante (de quelques centaines de nm à quelques μm) ^[276]. Dans le cas de la croissance hétéroépitaxiale de B_xC , ce ne sont pas des trous qui sont observés à l'interface, mais plutôt des inclusions de B_xC et dont la taille est beaucoup plus petite que les cavités observées dans le cas SiC/Si.

La source de C pour former les 120 nm de B_xC supplémentaire à la fin de la transition ne pouvant être que le substrat, le bilan de matière montre que cela nécessiterait de consommer environ 70 nm de SiC. Si l'exo-diffusion du C (et du Si) n'était pas compensée, il devrait être observé soit une délamination du B_xC , soit une plus grande densité de trous à l'interface B_xC /SiC, ce qui n'est pas le cas. L'épaississement de B_xC se fait donc supposément par déplacement de cette interface en direction du substrat, sans doute par réaction avec le flux de B venant de la surface. Le Si libéré serait suffisamment mobile pour atteindre la surface et ne pas s'accumuler à l'interface.

Les réactions qui se produisent lors de la transition sont inévitablement permises par l'élévation de la température qui passe de 1200 à 1600 °C. Ainsi, c'est sans doute un phénomène rapide, puisque la transition ne dure que 40 sec. Pour mieux appréhender cette cinétique, l'expérience a été reproduite en stoppant la procédure avant la fin de la transition : à 1500 °C puis 1550 °C. Pour chacun de ces deux échantillons, il n'est pas possible de mettre clairement en évidence un quelconque phénomène réactionnel s'apparentant à celui précédemment décrit. En effet, l'observation MEB (**figure 97**) de tels échantillons ne montre pas la formation d'amas de SiB_6 ni de nodules de Si. Seuls quelques nodules sphériques sans contraste chimique particulier sont visibles à la surface. Le phénomène réactionnel qui conduit à la formation des composés Si et SiB_6 ainsi qu'à l'épaississement de B_xC , est donc très rapide et se produit probablement dans les derniers instants de la transition, quand les températures sont les plus hautes.

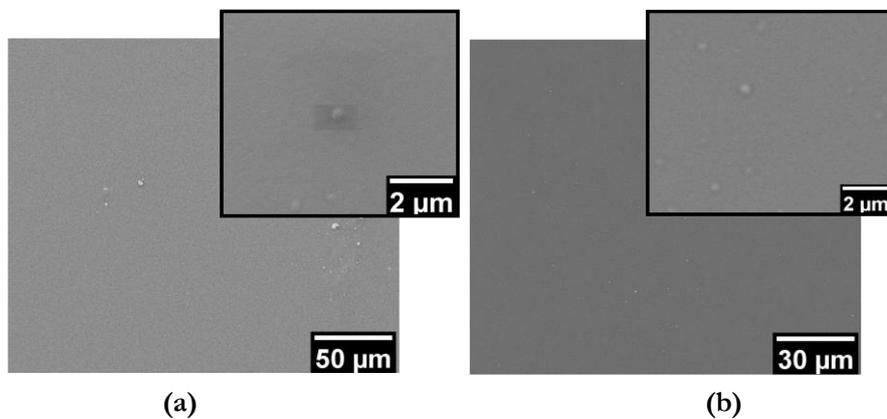


Figure 97 : Observation MEB d'échantillons dont l'étape de transition a été arrêtée à : (a) 1500 °C et (b) 1550 °C.

En revanche, les analyses DRX (**figure 98**) apportent une perspective nouvelle sur ces échantillons.

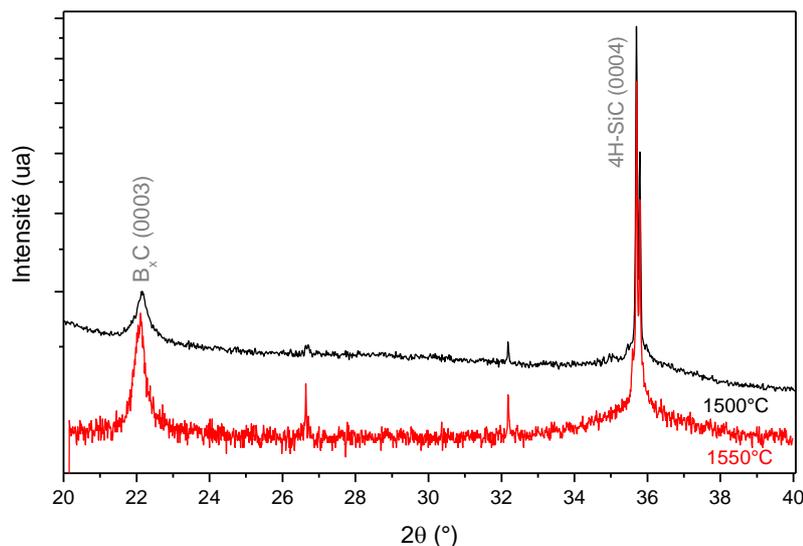


Figure 98 : Diffractogrammes RX enregistrés en configuration θ - 2θ sur des échantillons obtenus respectivement en stoppant la procédure lors de la transition à 1500 et 1550 °C.

En effet, le signal du pic B_xC (0003) devient plus intense quand la température finale de la transition est augmentée ce qui suggère que le B_xC orienté s'épaissit pendant la transition, de manière progressive.

5.1.3.4 Etude des premiers stades de reprise de croissance épitaxiale

Parmi les interrogations qui persistent sur le mécanisme de croissance hétéroépitaxiale, il y a la compréhension du devenir des phases riche en Si formées lors de la transition jusqu'à 1600 °C. En effet, leur formation semble n'impacter aucunement l'épitaxie, puisqu'une couche monocristalline de B_xC homogène (apparemment sans inclusions de phases) est obtenue à l'issue de la procédure complète. Il est alors pertinent d'analyser les premiers stades de la reprise de croissance. Pour ce faire, des expériences ont été réalisées avec la même procédure en deux étapes décrite jusqu'à présent, en injectant simultanément dans le réacteur les précurseurs BCl_3 et C_3H_8 ($C/B=1$) une fois la température de 1600 °C atteinte en fin de transition. La durée de croissance CVD a été variée de quelques dizaines de secondes à quelques dizaines de minutes.

La **figure 99a** présente les images MEB d'un échantillon obtenu après 1 min de CVD. Le tapis couvrant de B_xC monocristallin rugueux est toujours observé. Il est constitué d'îlots 2D de taille variant d'une centaine de nm à 2 μm et dont les bords commencent à se facetter.

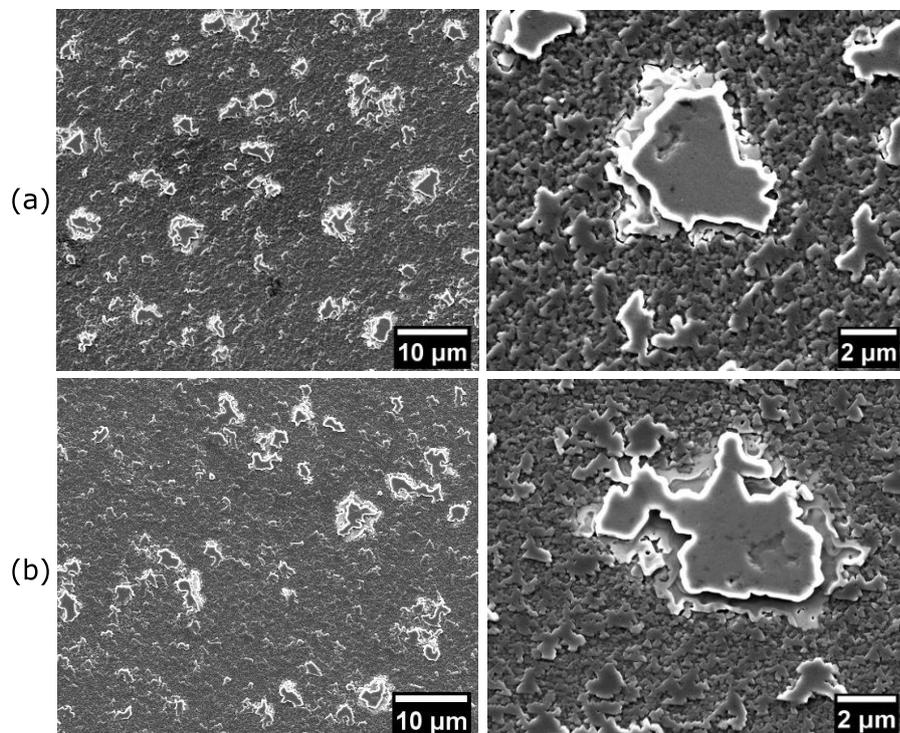


Figure 99 : (a) Images MEB à différents grossissements de la surface d'un échantillon élaboré avec la procédure en deux étapes et une durée de CVD de 1 min ; (b) images prises après traitement acide de l'échantillon présenté en (a).

De ces observations il peut être interprété que, dès la première minute de CVD, les grains de B_xC , formés à l'issue de la transition, croissent latéralement. Au sein (apparemment au-dessus) de cette couche de B_xC , sont retrouvés des amas de plusieurs μm de large vraisemblablement cristallisés et entourés d'une phase apparaissant plus claire sur les images MEB. Une attaque acide dans HF/ HNO_3 concentré n'a permis d'éliminer ni ces amas de surface, ni la phase les entourant (**figure 99b**). La possibilité qu'il s'agisse de SiB_6 ou Si peut donc être exclue : il s'agit probablement de carbures.

Les analyses DRX et Raman de cet échantillon (**figure 100**) confirment l'absence de Si élémentaire (même avant attaque chimique). Ainsi, cet échantillon montre que les phases Si et SiB_6 sont éliminées dès la première minute de CVD. Il semble donc que ces phases, formées très rapidement en fin d'étape de transition, ne soient pas stables en conditions de croissance CVD du B_xC . Il peut être imaginé qu'en conditions CVD (atmosphère $H_2+BCl_3+C_3H_8$), le SiB_6 réagit avec la phase gazeuse pour former du B_xC et du SiC, tandis que les nodules de Si élémentaire pourraient être eux aussi carburés en SiC par réaction avec le propane. D'ailleurs, la morphologie, la taille et le nombre des amas en surface après 1 min de CVD rappellent la distribution des amas de SiB_6 retrouvés à la fin de la transition.

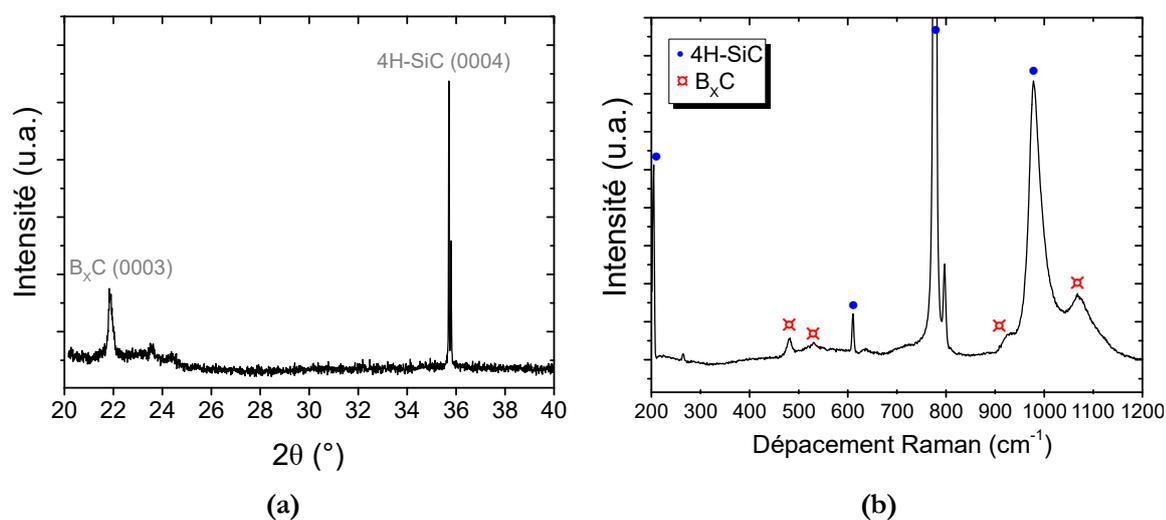


Figure 100: (a) Diffractogramme RX et (b) spectre Raman enregistrés sur l'échantillon de la **figure 99**.

Tout semble indiquer qu'il devrait y avoir du SiC en surface, correspondant possiblement à la phase au contraste plus clair sur la **figure 99**. Mais, identifier chimiquement du SiC éloigné du substrat de 4H-SiC par seulement quelques centaines de nm de B_xC n'est pas chose simple. Le Raman ou la DRX ne le permettent pas. Cela est réalisable en EDS avec une tension d'accélération faible. Pour maximiser les chances d'identifier du SiC en surface, un échantillon légèrement plus épais en B_xC , a été élaboré avec 5 min de CVD (**figure 101**).

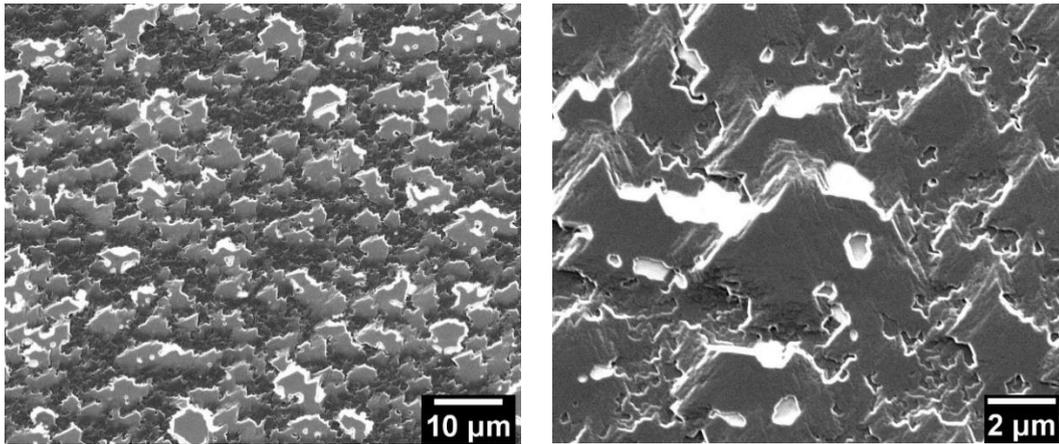


Figure 101 : Images MEB à différents grossissements de la surface d'un échantillon élaboré avec la procédure en deux étapes et une durée de CVD de 5 min.

Sur cet échantillon, il peut être constaté que la croissance hétéroépitaxiale est bien avancée avec l'observation de larges domaines facettés en triangle, sur lesquels peuvent être observées des marches et terrasses. La phase au contraste plus clair est encore aisément observable sur les bords de certains domaines triangulaires, voire partiellement recouverte par eux.

Des analyses EDS réalisées sur cet échantillon sont montrées sur la **figure 102**. En sondant une zone apparaissant en blanc (spectre 1), la quantification indique une teneur à environ 46 % at. de Si, 53 % at. de C et 1 % at. d'O. Ces zones correspondent donc clairement à du SiC. La quantification élémentaire de la couche de B_xC en cours de croissance (spectre 2) donne une composition B_xC riche en C.

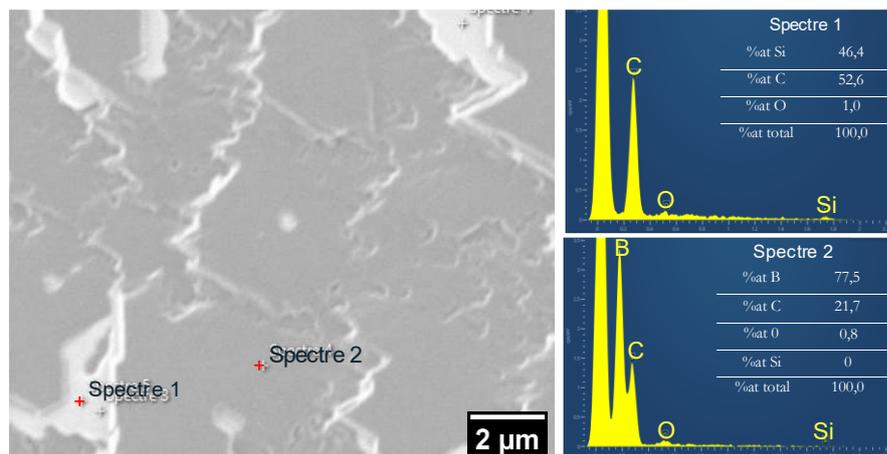


Figure 102 : Analyses EDS réalisées sur l'échantillon élaboré avec la procédure en deux étapes et arrêtée au bout de 5 min de CVD. Le spectre 1 pointe sur une zone apparaissant claire en contraste chimique (SiC) et le spectre 2 pointe sur la couche de B_xC en croissance.

Ainsi, il reste du SiC en surface, même après 5 min de croissance CVD de B_xC, et ce SiC ne semble pas vraiment perturber la croissance épitaxiale de B_xC. Habituellement, toute phase solide

étrangère en surface a tendance à perturber la croissance épitaxiale ou à être recouverte par le matériau en cours de croissance. Cela ne semble pas être le cas ici. De plus, la phase gazeuse utilisée pour faire croître B_xC ne contenant pas de Si, ce SiC retrouvé après 5 min de dépôt pourrait donc être le même que celui formé lors de la première minute de CVD, par carburation du SiB_6 et des nodules de Si présents à la fin de l'étape de transition. Ce SiC semble être constamment repoussé à la surface en cours de croissance. Cette hypothèse est corroborée par les observations TEM qui n'ont pas permis de détecter d'inclusions de phase dans la couche de B_xC . Ce point particulier sera discuté plus en détails dans la partie 0.

5.1.3.5 Croissance directe à partir du buffer

Les résultats précédents ont permis de montrer que le B_xC formé pendant la boruration du 4H-SiC était monocristallin et servait de germe pour la croissance ultérieure, que ce soit lors de l'étape de transition ou ensuite lors de la CVD. Cependant, il a été mis en évidence que la succession de réactions chimiques libère du Si en provenance du substrat, ce qui peut perturber la croissance, voire entraîner une incorporation importante de cette impureté dans le B_xC . Un moyen d'éviter cela pourrait être d'attaquer chimiquement ex-situ la phase amorphe formée au-dessus du B_xC après boruration, puis de reprendre la croissance sur ce buffer mis à nu. Cela permettra également d'avoir une perspective différente sur les phénomènes mis en jeu lors de la montée en température.

Des échantillons borurés à 1200 °C de manière standard (10 min à 1200 °C sous 2,5 sccm de BCl_3) ont été attaqués chimiquement par un traitement HF/ HNO_3 afin de révéler la couche de B_xC enterrée (qui résiste à cette attaque acide). Des images AFM de la morphologie de surface d'un tel échantillon sont présentées dans la **figure 103**. Cette surface est globalement assez lisse ($RMS < 1$ nm pour un scan de $5 \times 5 \mu m^2$) et est composée de grains d'une centaine de nm de largeur.

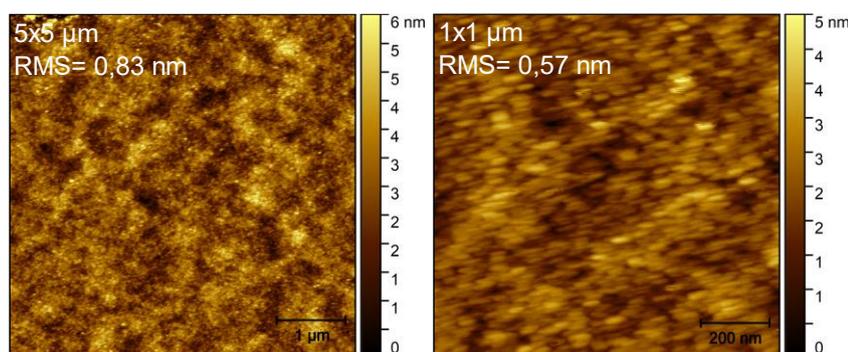


Figure 103 : Images AFM de la surface d'un échantillon obtenu après boruration suivie d'une attaque chimique acide.

À partir de ces échantillons attaqués, des reprises de croissance CVD ont été réalisées en suivant la procédure générale décrite sur la **figure 104**.

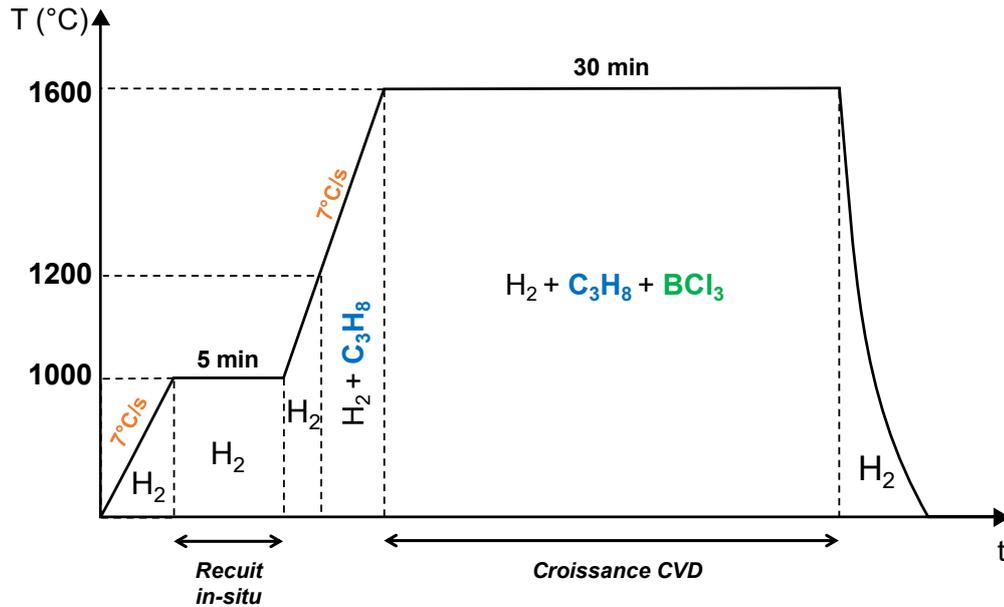


Figure 104 : Procédure de croissance directe sur un buffer B_xC .

Après une étape de désoxydation in-situ sous H_2 à 1000 °C, la montée en température jusqu'à 1600 °C est réalisée à différentes vitesses de chauffe et sous diverses atmosphères gazeuses. La CVD intervient une fois la température de 1600 °C atteinte. Les conditions expérimentales de ces différents échantillons sont résumées dans le **tableau 17**. Le buffer B_xC étant assez fin (35 nm environ), il est susceptible d'être attaqué par l'hydrogène lors de la transition jusqu'à 1600 °C. Il a donc été choisi de réaliser la rampe sous $H_2 + C_3H_8$ pour limiter cette attaque, voire d'introduire tous les précurseurs dès le début de cette rampe (CARB209). La qualité de l'épitaxie a été le critère principal d'évaluation de ces différentes procédures.

Tableau 17 : Récapitulatif des différentes conditions de reprise de croissance de B_xC sur buffer B_xC mis à nu.

Echantillon	Vitesse de rampe	Atmosphère lors de la transition	Débits des précurseurs (CVD)	C/B
CARB203	7°C/s	$H_2 + C_3H_8$ (0,84 sccm)	BCl_3 (2,5 sccm) C_3H_8 (0,84 sccm)	1
CARB207	7°C/s	$H_2 + C_3H_8$ (2 sccm)	BCl_3 (2,5 sccm) C_3H_8 (0,84 sccm)	1
CARB213	20 °C/s	$H_2 + C_3H_8$ (0,84 sccm)	BCl_3 (2,5 sccm) C_3H_8 (0,84 sccm)	1
CARB209	7°C/s	$H_2 + BCl_3$ (1 sccm) C_3H_8 (0,33 sccm)	BCl_3 (1 sccm) C_3H_8 (0,33 sccm)	1

Les morphologies obtenues pour les quatre échantillons de cette étude sont montrées sur la **figure 105**. Les couches sont toutes couvrantes, mais avec des morphologies différentes. Toutes celles obtenues avec une transition sous propane seul présentent des microcristaux en surface

(de taille et de forme différentes suivant les échantillons) qui ne semblent pas en relation d'épitaxie. Il semble que plus la taille et/ou la densité de ces microcristaux augmente, plus le front de croissance est perturbé. Seule la couche réalisée avec une montée sous mélange $\text{BCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_8$ ne présente pas ces microcristaux.

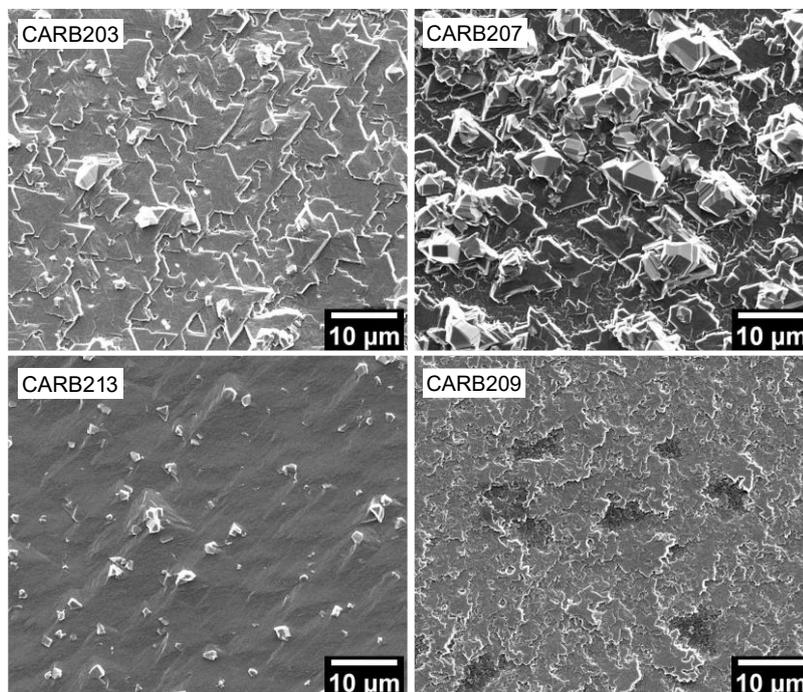


Figure 105 : Images MEB des dépôts CARB203, 207, 213 et 209.

De manière concordante, les analyses DRX de ces échantillons montrent que toutes ces couches sont fortement orientées (0003), avec cependant une certaine composante polycristalline pour les dépôts obtenus avec une transition sous propane seul (**figure 106**). Pour ces derniers, d'autres réflexions de faible intensité ($(01\bar{1}2)$ et $(02\bar{2}1)$) sont en effet identifiées, en plus de la principale (0003) à 22.2° dont la LMH varie de $0,11^\circ$ à $0,14^\circ$ suivant l'échantillon, ce qui est un résultat semblable à celui obtenu pour la première épitaxie de référence caractérisée dans le paragraphe 5.1.2.3. L'analyse DRX de l'échantillon réalisé avec chauffe sous mélange $\text{BCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_8$ (CARB209) ne montre quasiment plus aucun pic autre que (0003) à 22° . La position de ce pic suggère cependant un paramètre de maille plus élevé et donc une teneur en carbone plus faible ($c=1,211$ nm et composition estimée à environ 17 % at. de C), en supposant un même état de contrainte résiduelle. Même si la morphologie de cette couche n'est pas habituelle pour une épitaxie de B_xC , cet échantillon semble le meilleur de la série (car ne présentant visiblement pas de contribution polycristalline). Il est à noter tout de même que la croissance de cette dernière couche s'est faite avec des flux de précurseurs 2,5 fois plus faibles que dans les cas précédents, c'est-à-dire que la couche est donc 2,5 fois moins épaisse. Cela pourrait expliquer cette différence de morphologie,

pouvant être liée à un degré d'avancement moindre de la croissance et/ou à un facettage différent des bords de marche à plus faible vitesse de croissance.

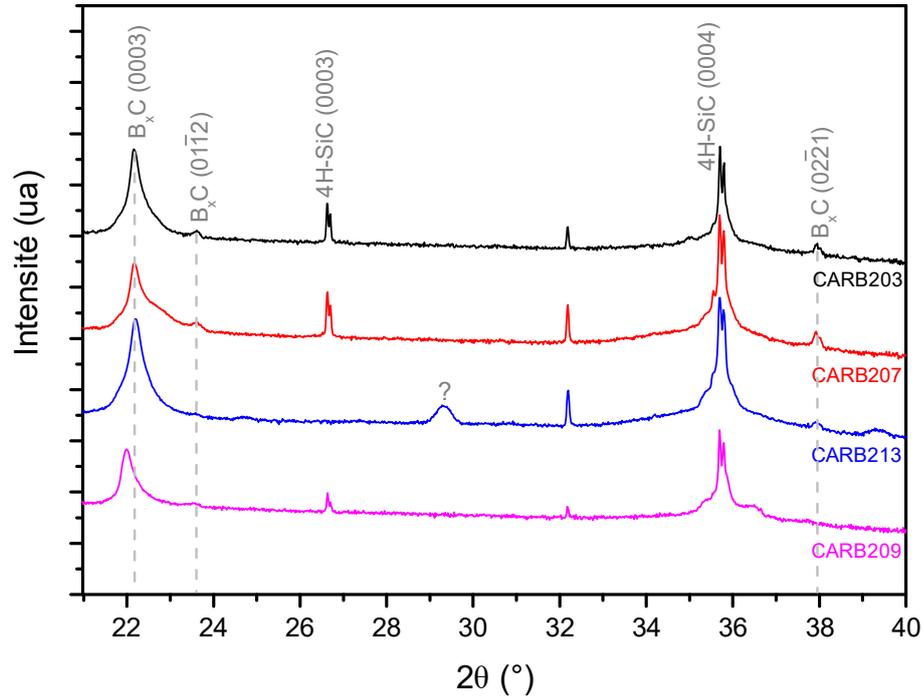


Figure 106 : Diffractogrammes RX enregistrés en configuration θ - 2θ sur les échantillons CARB203, 207, 213 et 209. L'échelle des intensités est présentée en log. Le pic non indexé est la réflexion K_{β} du substrat.

Finalement, toutes ces couches élaborées en partant du buffer B_xC formé lors de la boruration (et attaque chimique ex-situ de la couche amorphe) montrent un certain caractère hétéroépitaxial qui ne se retrouverait pas sur des couches déposées dans les mêmes conditions mais sans boruration préalable (CVD directe, voir **Chapitre 4**). Cela confirme que ce buffer de B_xC joue bien son rôle et qu'il n'est pas éliminé lors de la montée en température. Les stratégies proposées permettent donc bien de le stabiliser. Cependant, mis à part l'emploi d'un mélange $BCl_3 + C_3H_8$ lors de la rampe en température, les autres échantillons présentent de nombreuses imperfections en surface. Le point commun de ces échantillons avec rampe sous propane uniquement est que, même si le B_xC initial est stabilisé jusqu'à 1600 °C, il reste fin (environ 35 nm au mieux). Ce n'est pas le cas de celui avec rampe sous mélange de précurseurs, puisque sa croissance CVD a débuté pendant la rampe en température et que le B_xC s'est donc épaissi avant d'atteindre 1600 °C.

Lors de l'étude précédente sur la boruration, un accent a été mis sur le fait que la minceur du buffer initial de B_xC devait permettre aux espèces de diffuser à travers lui, notamment quand la température est sensiblement augmentée. Il est fort probable que ce phénomène soit retrouvé ici dans le cas des transitions sous propane seul, car les 35 nm initiaux du buffer ne doivent pas ralentir substantiellement la diffusion à haute température. Il pourrait donc y avoir un fort flux de Si (et de

C) arrivant à la surface en provenance du substrat, qui se carburerait sous le débit de propane, formant ainsi une phase SiC indésirable à la surface. La raison pour laquelle cette phase parasite SiC pourrait perturber plus fortement la reprise de croissance de B_xC que le SiC formé lors de la procédure standard (boruration et croissance à la suite) n'est pas encore claire. Une hypothèse peut cependant être émise : la quantité de SiC en surface pourrait être bien plus importante et donc avoir un effet plus négatif. Dans le cas de la transition sous mélange $BCl_3 + C_3H_8$, l'épaississement progressif lors de la montée en température serait suffisant pour limiter voire bloquer complètement cette exo-diffusion et conserver de bonnes conditions d'épitaxie.

5.2 Fenêtres expérimentales et optimisation du procédé

Dans la procédure en deux étapes, détaillée précédemment, qui a donné lieu à une hétéroépitaxie, les conditions de boruration et de croissance CVD sont restées fixes. Seule l'étape de transition a varié, mais c'était principalement pour s'adapter à une procédure modifiée avec attaque ex-situ de la phase amorphe issue de la boruration. L'exploration de différents paramètres de chaque étape de la procédure de croissance reste donc encore à faire. L'objectif est double : i) définir les fenêtres expérimentales permettant la croissance épitaxiale de B_xC sur 4H-SiC (0001) afin de clarifier le mécanisme de croissance et ii) optimiser les conditions de croissance pour améliorer la qualité (cristalline et/ou morphologique) du dépôt.

La méthodologie adoptée pour cette étude est la suivante. Tout d'abord, le premier échantillon, caractérisé comme hétéroépitaxial et décrit au paragraphe 5.1.2, servira de référence, en termes de qualité cristalline et de morphologie, même s'il n'est sans doute pas encore optimisé. En l'absence de caractérisations systématiques plus poussées, comme la DRX en ω/φ scan et le TEM, les critères qui permettront d'établir que le dépôt est hétéroépitaxial sont les suivants :

- Une morphologie de surface témoignant d'une orientation dans le plan, comme la présence de marches et terrasses et/ou de formes triangulaires.
- Un diffractogramme DRX en θ -2 θ montrant une orientation préférentielle de B_xC selon la direction (0001), composé d'un signal unique de la réflexion (0003) lorsque le signal du substrat est maximisé.

Ces deux critères (cristallinité et morphologie) seront évalués par des caractérisations de routine : la DRX en configuration θ -2 θ et l'imagerie MEB. En s'appuyant sur les connaissances acquises sur cette hétéroépitaxie, l'observation de ces deux éléments combinés nous permettra d'affirmer que le dépôt est très probablement épitaxial. Cette détermination de l'hétéroépitaxie devient donc un critère d'évaluation supplémentaire. Ainsi, dans le cas où c'est un paramètre de la

boruration qui a été modifié, la procédure en deux étapes a été réalisée complètement, afin de caractériser l'épitaixie finale et donc l'effet du paramètre étudié sur la qualité de l'épitaixie.

5.2.1 Les conditions de boruration

Les conditions expérimentales de la boruration qui seront étudiées dans cette partie sont : la température (T_{bor}) et la durée (d_{bor}). Pour les résultats présentés ici, le débit de BCl_3 a été maintenu constant à 2,5 sccm (comme pour l'échantillon du §5.1.2). Le **tableau 18** récapitule les conditions d'élaboration des échantillons de cette étude. Succinctement, T_{bor} a été varié de 1000 à 1400 °C en maintenant $d_{bor}=10$ min, puis d_{bor} a été varié de 0,5 à 30 min en maintenant $T_{bor}=1200$ °C. Comme précisé précédemment, tous les dépôts ont été obtenus en faisant suivre l'étape de boruration d'une rampe sous H_2 à 10 °C/s puis de 30 min de croissance CVD standard (1600 °C, avec 0,84 sccm de C_3H_8 et 2,5 sccm de BCl_3 soit $\text{C/B}=1$).

Tableau 18 : Récapitulatif des différentes conditions de boruration étudiées pour la croissance de B_xC selon la procédure en 2 étapes.

Echantillon	T_{bor} (°C)	d_{bor} (min)
CARB69a	1000	10
CARB204	1100	10
Ref.	1200	10
CARB199	1300	10
CARB200	1400	10
CARB119	1200	0,5
CARB159	1200	1
CARB178	1200	30

5.2.1.1 Effet de la température de boruration

Les morphologies des dépôts obtenus en faisant varier la température de boruration de 1000 à 1400 °C sont montrées sur la **figure 107a**. Les diffractogrammes DRX correspondants sont en **figure 107b**.

Le résultat le plus évident est le caractère polycristallin du dépôt obtenu après boruration à 1400 °C. Son diffractogramme ne laisse aucun doute là-dessus (avec l'absence notable du pic (0003)) tandis que sa morphologie de surface montre des zones distinctes facettées mais orientées différemment dans le plan. Tous les autres échantillons sont probablement hétéroépitaixiaux (pic (0003) très intense et morphologie texturée à symétrie d'ordre 3) avec cependant quelques différences entre eux. Par exemple, l'échantillon CARB69a boruré à 1000 °C montre un faible pic $\text{B}_x\text{C}(02\bar{2}1)$ vers 38 ° tandis que sa surface présente des microcristaux probablement pas épitaixiaux. Cela ressemble beaucoup au cas des échantillons CARB203 et 207 présentés précédemment et

réalisés après attaque acide de la phase amorphe et montée en température lente sous propane. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

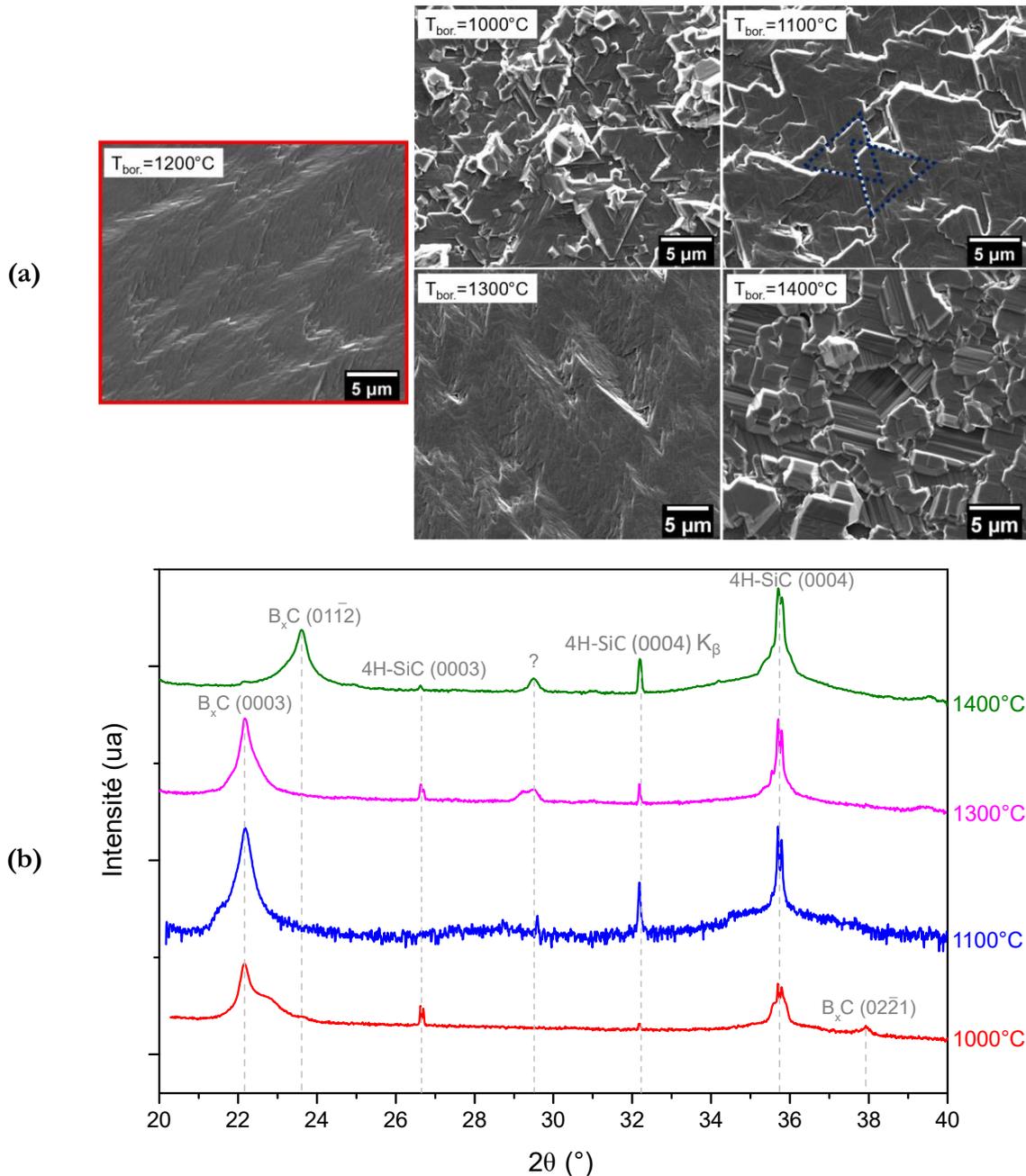


Figure 107 : (a) Images MEB des dépôts CVD obtenus après boruration à $T_{bor.}$ comprise entre 1000 et 1400 °C, et (b) diffractogrammes RX associés enregistrés en configuration θ -2 θ . Les pics vers 29-30° n'ont pas pu être identifiés. Ils seront ignorés.

Les dépôts obtenus après boruration comprise entre 1100 et 1300 °C sont finalement assez similaires, si ce n'est une morphologie de surface un peu plus perturbée avec la boruration à 1100 °C. Dans ce cas, l'observation de facettes triangulaires inversés suggère une couche maclée. De la même manière, la couche avec boruration à 1000 °C présente ce même facettage triangulaire inversé et donc un possible maillage. Il semble donc que les basses températures de boruration

mènent au maillage de la couche. Le maillage est généralement créé lors de la nucléation initiale sur le substrat. Son élimination ou sa disparition interviennent soit via une nucléation contrôlée soit en cours de croissance (recouvrement d'une orientation par une autre). Dans notre cas, il nous semble peu probable que les couches de B_xC formées par boruration soient exemptes de macles dans la fenêtre 1200-1300 °C. Leur élimination doit donc intervenir durant l'épaississement qui suit et probablement lors de la croissance CVD, par croissance latérale et recouvrement d'une orientation sur l'autre. Mais cette étape CVD étant identique pour tous les échantillons, la présence de macles pour les borurations à 1000 et 1100 °C suggère que le germe de B_xC initial n'est pas de même qualité et/ou microstructure en fonction de la température de boruration. Nous émettons comme hypothèse que le B_xC formé à basse température de boruration doit contenir une densité de macles plus élevée rendant leur élimination plus difficile pendant la CVD. Les basses températures étant connues pour générer des dépôts à grains plus petits ^[307], il est possible que les couches de B_xC créées lors des borurations à 1000-1100 °C soient formées d'îlots plus petits et donc contenant statistiquement une densité de macles plus importante. Une étude TEM de ces différents échantillons permettrait de confirmer/infirmer cette hypothèse. Cela n'a malheureusement pas pu être fait lors de ce travail.

5.2.1.2 Effet de la durée de la boruration

L'étude phénoménologique a permis de mettre en évidence qu'une boruration de 10 min à 1200 °C permet la formation d'une couche monocristalline de B_xC , mais recouverte d'une couche amorphe à base de bore. Cette partie permettra d'établir les limites en durée de boruration, permettant de parvenir à l'hétéroépitaxie. Outre le gain de temps, réduire significativement la durée de boruration permettrait idéalement de s'affranchir de la couche amorphe de bore et ainsi de débiter la reprise de croissance sur le buffer B_xC . Il serait alors possible de réaliser en un seul run une épitaxie à partir du buffer B_xC directement, et donc s'affranchir du phénomène de réactivité interfaciale complexe. À contrario, il est intéressant de voir si augmenter la durée de boruration permet toujours d'obtenir une couche épitaxiale.

Les images MEB et les analyses DRX des échantillons réalisés avec des durées de boruration à 1200 °C variant de 0,5 à 30 min sont présentées sur les **figure 108a** et **figure 108b**. Le premier résultats évident concerne la durée de boruration la plus courte (0,5 min) qui conduit à un dépôt non couvrant, constitué de cristaux isolés facettés d'une dizaine de μm . Cette morphologie n'est pas sans rappeler celle du dépôt obtenu par croissance directe à 1600 °C avec un rapport C/B=0,5 (4.3.1). Sans surprise, l'analyse DRX confirme que ce dépôt est polycristallin avec l'observation de plusieurs réflexions autres que (0003) et attribuées à B_xC .

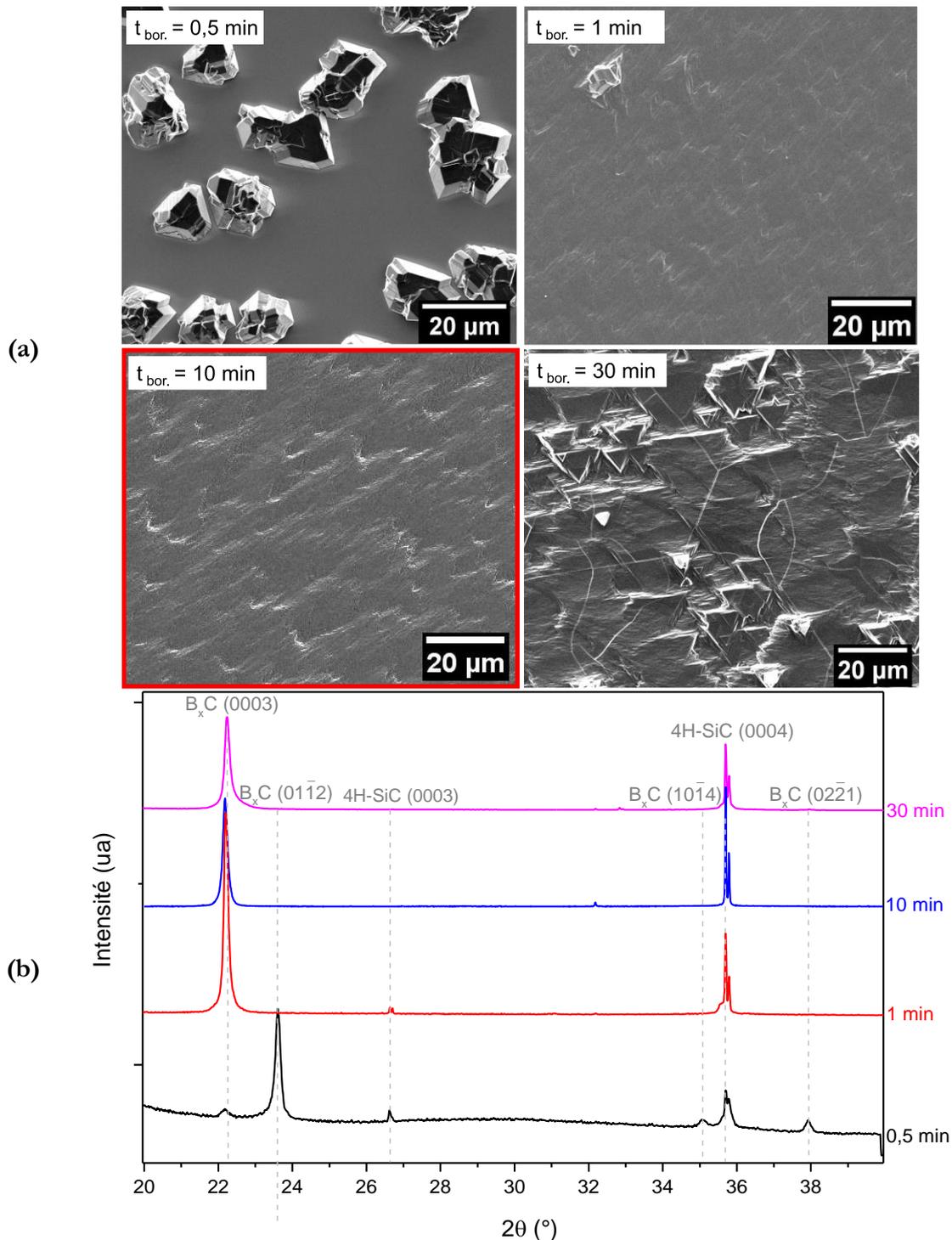


Figure 108 : (a) Images MEB de dépôts réalisés avec des durées de boruration à 1200 °C de 0,5, 1, 10 et 30 min, et (b) diffractogrammes RX associés enregistrés en configuration θ - 2θ .

Apparemment, le B_xC formé lors de cette courte boruration n'a pas résisté à la montée en température sous H_2 , et la CVD a sans doute débuté sur un substrat 4H-SiC quasi-vierge. Quand la durée de boruration est augmentée à 1 min, une couche homogène et visiblement hétéroépitaxiale est retrouvée. Ceci est confirmé par le diffractogramme RX qui présente une seule orientation pour le B_xC . Ainsi, l'allongement de la boruration de 0,5 à 1 min suffit à préserver la

couche de B_xC initiale pendant la montée en température sous H_2 jusqu'à 1600 °C. Cet échantillon confirme par ailleurs le mécanisme de formation du B_xC interfacial, où dans les premiers instants de la boruration, du B_xC est formé par réaction avec le SiC du substrat (définissant ainsi la RCVD), puis que du bore en excès est déposé sous forme d'une couche amorphe. Il semble logique de supposer que l'augmentation de la durée de boruration favorise à la fois l'épaississement de la couche amorphe en surface, mais peut-être aussi du B_xC interfacial (par diffusion). Les deux effets participeraient à la stabilisation du B_xC initial jusqu'à la reprise de croissance CVD.

Lorsque la durée de boruration est prolongée jusqu'à 30 min, les caractérisations montrent que la couche reste hétéroépitaxiale, avec cependant une morphologie plus rugueuse et présentant un réseau de lignes en surface. Sur une observation MEB à plus faible grossissement apparaissent clairement des orientations particulières dessinant des rhomboédres d'angles 60 et 120°, signature probable du réseau rhomboédrique de B_xC (**figure 109**). Ces lignes s'apparentent à des fissures, comme cela est parfois observé dans le cas de couches hétéroépitaxiales très contraintes en raison de la différence de coefficient de dilatation thermique ^[308]. L'apparition de ces fissures est difficile à expliquer à ce stade.

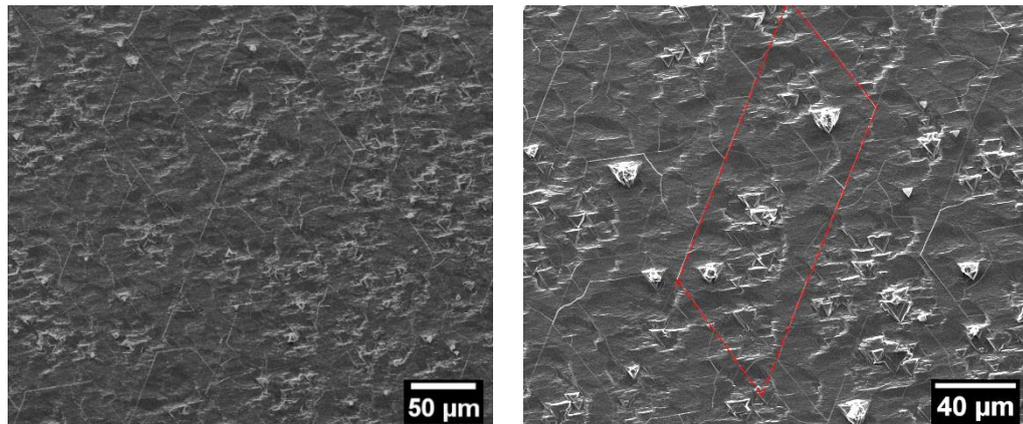


Figure 109 : Images MEB à faible grossissement du dépôt épitaxial obtenu avec une boruration de 30 min à 1200 °C. Des fissures dessinant des formes rhomboédriques sur le dépôt sont observées.

En conclusion, la fenêtre de conditions de boruration permettant l'obtention d'une hétéroépitaxie de qualité similaire à l'échantillon de référence semble assez large. Le temps de boruration peut ainsi être varié d'une à plusieurs dizaines de minutes. Des températures comprises entre 1200 et 1300 °C semblent convenir indifféremment. Cela laisse une certaine latitude pour optimiser le matériau B_xC et/ou l'interface B_xC/SiC .

5.2.1.3 Effet de la température d'introduction du BCl_3

L'étape de boruration est initialement inspirée de la carburation du Si avant croissance de 3C-SiC. Cette procédure est, le plus souvent, réalisée en introduisant le propane à température

ambiante avant la rampe initiale de chauffe. Si le propane est introduit à la température du palier de carburation, la qualité du 3C-SiC se dégrade [309]. Or, l'hétéroépitaxie de B_xC a été obtenue en introduisant le BCl_3 une fois la température du palier atteinte. Il pourrait donc être possible d'améliorer la qualité cristalline de la couche de B_xC en introduisant le BCl_3 à plus basse température. Ceci a été testé en réalisant un dépôt en modifiant légèrement la procédure de référence : après désoxydation in-situ à 1000 °C sous H_2 , le substrat est refroidi jusqu'à 500 °C, température à laquelle le BCl_3 est introduit et la chauffe reprend pour atteindre le palier de boruration (figure 110).

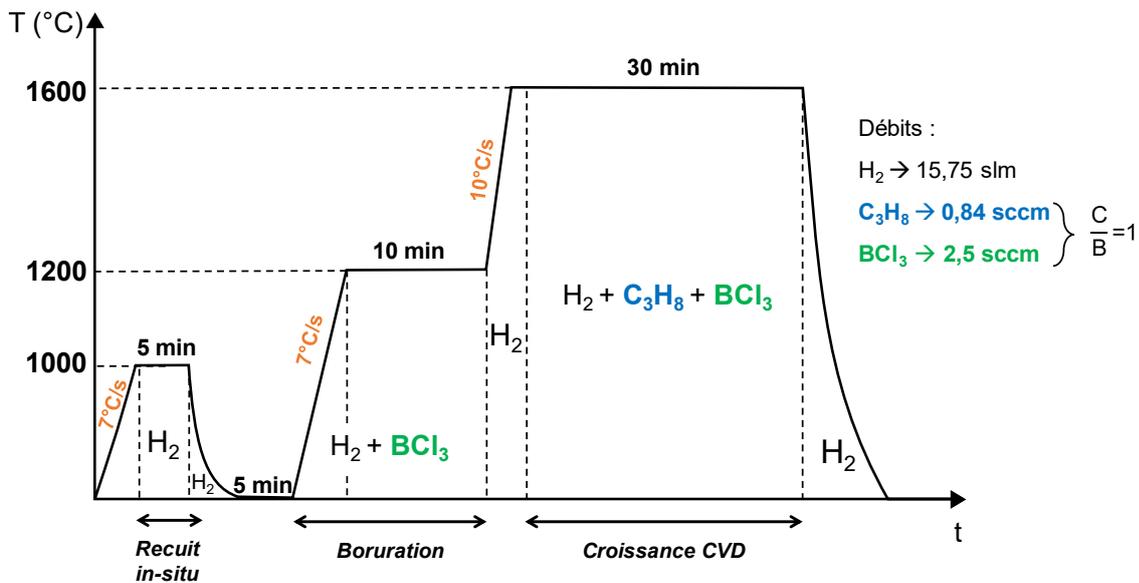


Figure 110 : Procédure de croissance en 2 étapes avec introduction du BCl_3 pour la boruration à température ambiante.

Les résultats des caractérisations de routines faites sur cet échantillon sont malheureusement négatifs (figure 111).

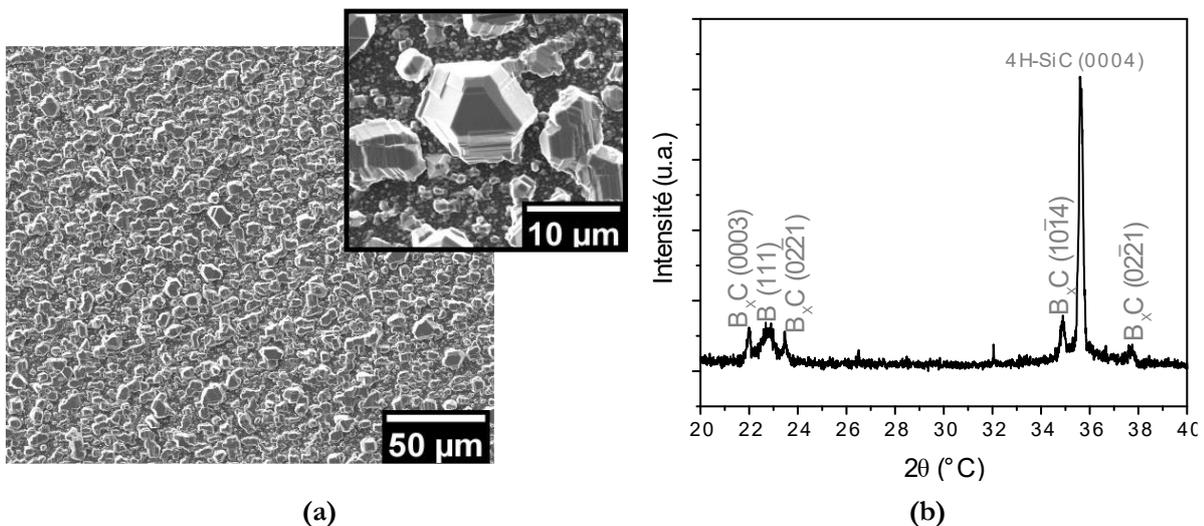


Figure 111 : (a) Images MEB et (b) diffractogramme RX de l'échantillon obtenu à l'issue de la procédure décrite en figure 110.

En effet, la morphologie est très inhomogène et constituée de grains de tailles très différentes, suggérant un dépôt polycristallin. Les diffractogrammes RX confirment cette hypothèse avec la présence de nombreux pics de B_xC d'orientations diverses. D'autres variantes de cette procédure ont été testées (non détaillées ici) avec des résultats tout aussi décevants. Ainsi, l'introduction du BCl_3 à basse température est clairement à proscrire pour l'obtention d'une couche hétéroépitaxiale de B_xC sur 4H-SiC.

5.2.2 Les conditions de transition

Il a été montré que l'étape intermédiaire entre la boruration et la reprise de croissance CVD était une période pendant laquelle de nombreuses réactions transitoires avaient lieu. Les conditions (vitesse de chauffe et composition gazeuse) n'ont que très peu varié jusqu'ici, si ce n'est dans le cas particulier de la reprise de croissance après attaque chimique ex-situ de la phase amorphe (§5.1.3.5). Afin de déterminer de manière plus exhaustive la fenêtre de travail permettant une bonne hétéroépitaxie de B_xC , il convient d'étudier ces paramètres lors d'une procédure plus standard, c'est-à-dire 10 min de boruration à 1200 °C et reprise CVD à 1600 °C sous débits de précurseurs BCl_3 et C_3H_8 de 2,5 et 0,84 sccm respectivement (C/B=1).

5.2.2.1 Influence de la vitesse de chauffe

Dans un premier temps, l'atmosphère pure H_2 a été conservée et la vitesse de chauffe réduite à 4 °C/s (comparativement aux 10 °C/s pour les conditions de référence). La morphologie du dépôt correspondant est typique de l'hétéroépitaxie de B_xC , ce que confirme l'analyse DRX (**figure 112**).

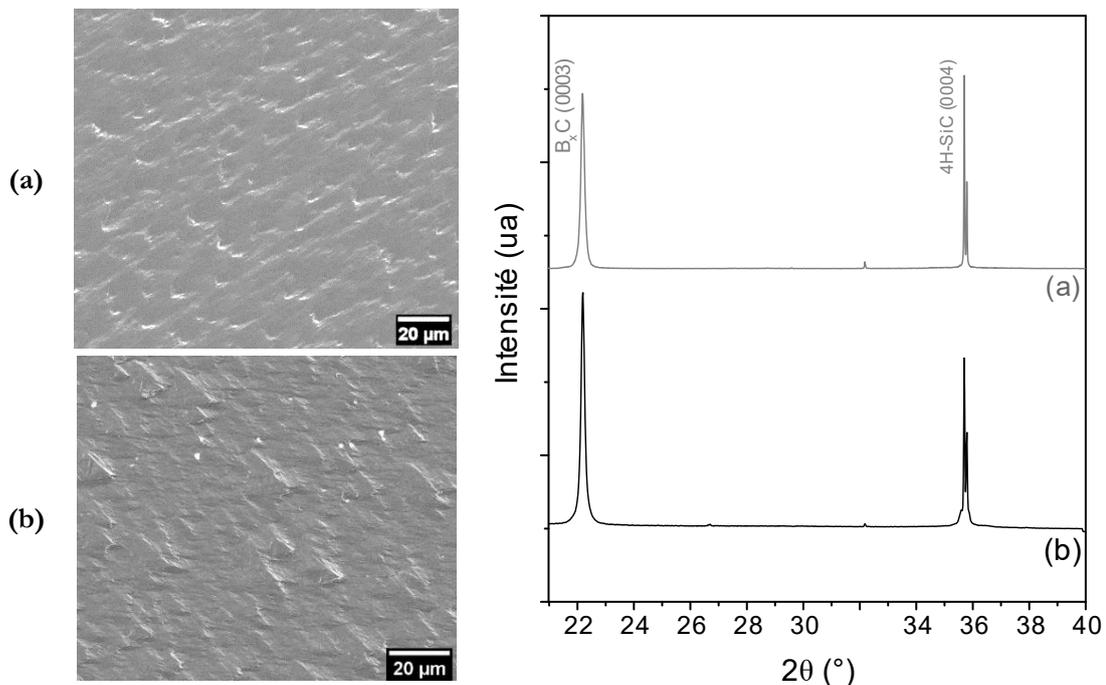


Figure 112 : Images MEB et diffractogrammes RX de dépôts obtenus avec des rampes de (a) 10 °C/s et (b) 4 °C/s lors de la transition boruration/CVD.

Il peut être remarqué la présence de micro-inclusions apparaissant en blanc sur les images MEB (**figure 112b**). En électrons rétrodiffusés (image non montrée), ces inclusions montrent un contraste chimique plus clair que le restant de la couche suggérant la présence d'un élément lourd comme le Si. Ces inclusions pourraient être des îlots de SiC pas totalement recouverts par la couche épitaxiale. Cela suggérerait un excès de Si en surface à la fin de l'étape de transition, comme discuté précédemment.

Un nouvel échantillon a donc été élaboré avec une transition à 4°C/s, mais en s'arrêtant une fois 1600 °C atteint (pas de CVD). Sa microstructure (**figure 113**) est globalement comparable à celle obtenue sur un échantillon équivalent réalisé avec une rampe de 10 °C/s (**figure 88**), avec l'observation de trois phases de morphologie et contraste chimique différents. La différence essentielle provient de la densité de nodules de Si (points blancs sur la **figure 113b**) qui est bien plus importante pour l'échantillon à 4°C/s.

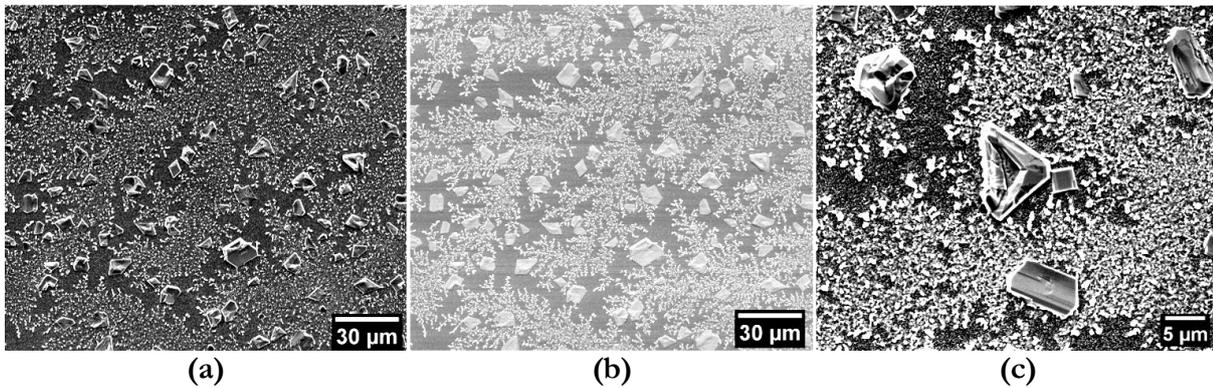


Figure 113 : Images MEB d'un dépôt réalisé avec une boruration + transition à 4°C/s (**a**, **c**) prises en électrons secondaires (à différents grossissements) et (**b**) prises en électrons rétrodiffusés.

La quantité de Si en surface est d'ailleurs telle que l'intensité des signaux associés à cette phase (par DRX et par Raman) est au moins aussi importante que celle provenant du B_xC formé (**figure 114**). Ce n'était pas le cas pour l'échantillon de référence.

Il y a donc clairement un lien entre la vitesse de chauffe et la quantité de Si en surface à la fin de la rampe. Il paraît cohérent d'imaginer que les faibles vitesses de chauffe laissent plus de temps au Si du substrat pour exo-diffuser et donc s'accumuler en surface. Quand la croissance CVD reprend sur cette surface, le Si peut se carburer en SiC et former des inclusions qui se retrouvent jusqu'à la surface en fin de croissance de B_xC, comme discuté précédemment. Ainsi, la transition boruration/CVD ne doit pas être trop lente pour limiter la diffusion du Si du substrat 4H-SiC.

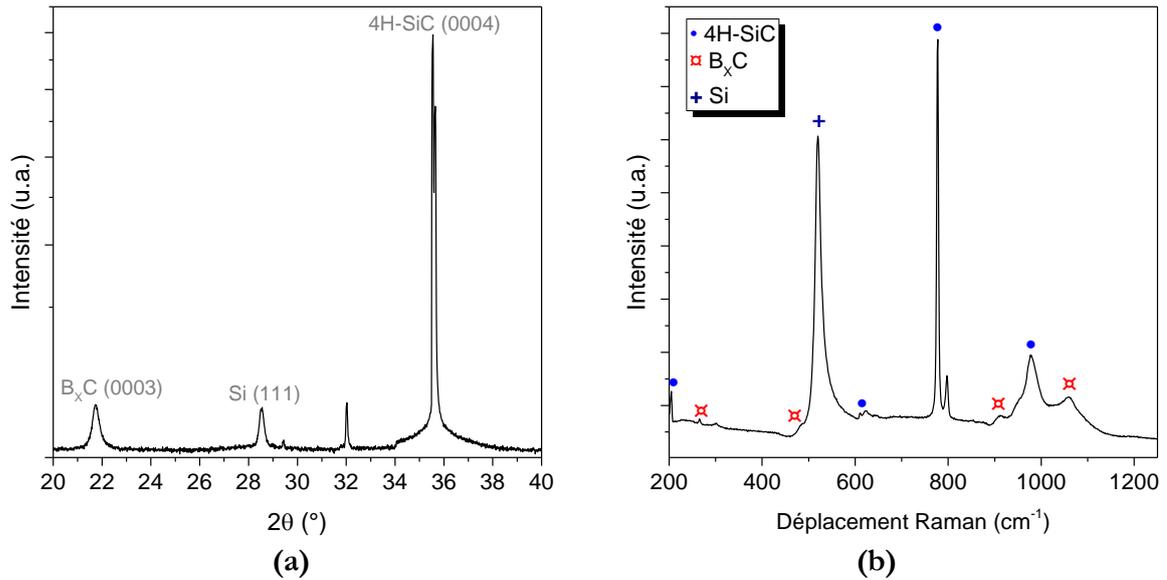


Figure 114 : (a) Diffractogramme RX et (b) spectre Raman enregistrés sur l'échantillon de la figure 113.

5.2.2.2 Influence de l'atmosphère gazeuse

Jusqu'à présent, l' H_2 pur a été principalement utilisé comme atmosphère gazeuse lors de l'étape de transition. Le seul écart à cette règle a été fait pour s'adapter aux échantillons particuliers attaqués chimiquement ex-situ après la boruration (§5.1.3.5). Est-il envisageable d'introduire un précurseur (C_3H_8 par exemple) pendant cette étape de transition après une boruration standard ? Malgré le risque de réactions supplémentaires et de complexification du système, cela pourrait aider à épaissir le B_xC initial (par consommation de la phase amorphe de B) et donc limiter la diffusion des espèces à travers lui lors de la montée en température.

Un échantillon a été réalisé avec une procédure comprenant une boruration standard (10 min à 1200 °C) suivie d'une transition de 1200 à 1600 °C à 10 °C/s sous 2,5 sccm de C_3H_8 . Une fois 1600 °C atteint, 2,5 sccm de BCl_3 a été introduit ($C/B=3$) pour une croissance CVD de 1 min seulement. La transition gazeuse a été simplifiée en conservant le même débit de propane pendant les étapes de transition et de CVD. Les morphologies obtenues sans et avec propane pendant la montée en température sont comparées sur la figure 115.

Une morphologie beaucoup moins perturbée est observée sans propane pendant la transition, composée d'une amorce de fronts de marches et d'une phase au contraste blanc (probablement du SiC comme discuté précédemment). En revanche, avec ajout de propane pendant la transition, la morphologie finale est beaucoup plus perturbée et rugueuse, ce qui rend plus difficile la détection d'une phase SiC éventuelle par le contraste chimique.

Les analyses DRX sur ces échantillons (**figure 115**) confirment que ces deux échantillons ont une orientation (0003) préférentielle, mais mettent aussi en lumière une apparente meilleure qualité de la couche obtenue sous H₂ pur (pic (0003) bien plus intense). À noter l'absence d'autres pics du B_xC, ce qui suggère que le dépôt avec propane lors de la transition ne serait pas polycristallin.

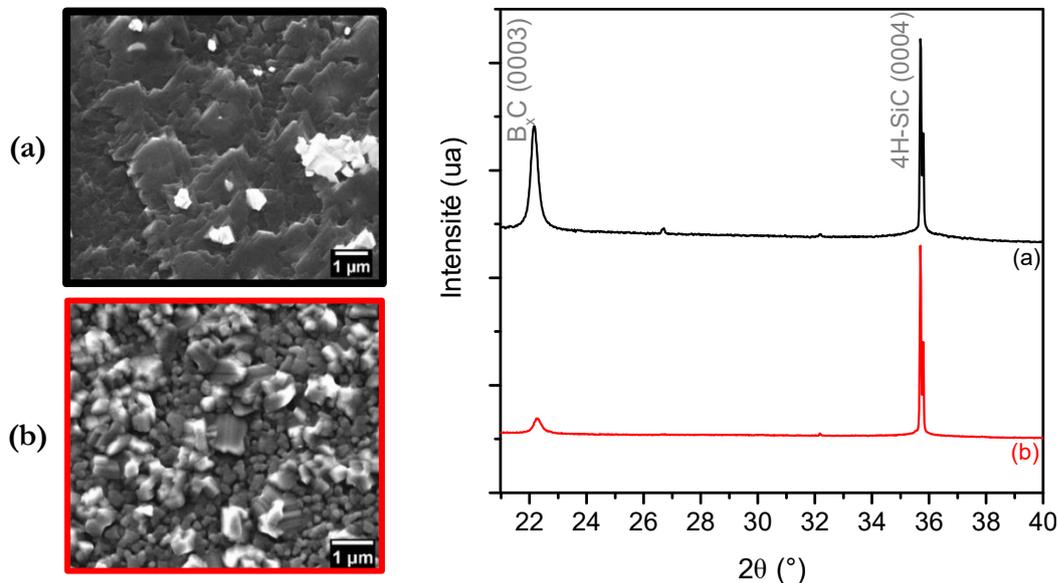


Figure 115 : Images MEB et diffractogrammes RX associés aux échantillons obtenus après arrêt de la procédure après 1 min de croissance épitaxiale à C/B=3, avec une transition (a) sans et (b) avec propane.

Pour confirmer cela, un nouvel échantillon identique en tout point (transition sous propane et CVD avec C/B=3) mais avec une durée de CVD rallongée à 1 h a été réalisé. Les résultats obtenus sur cet échantillon sont montrés sur la **figure 116**.

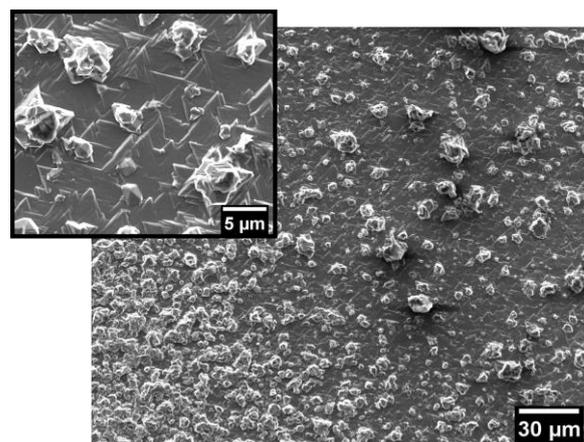


Figure 116 : Images MEB du dépôt obtenu en réalisant une croissance CVD d'une heure à C/B=3, après une étape de transition sous propane.

La morphologie est inhomogène avec principalement deux zones de microstructures différentes : l'une très perturbée suggérant un dépôt polycristallin, l'autre plus ordonnée avec des fronts de marche orientés mais aussi avec des cristaux en surface. L'analyse DRX (non montrée ici) confirme

que la couche a un caractère orienté (0003) mais avec une contribution polycristalline (présence du pic (02 $\bar{2}$ 1) à 37,9 °).

Ainsi, l'ajout de propane pendant l'étape de transition est clairement délétère à la qualité de la couche de B_xC. Parmi les hypothèses qui peuvent être avancées, la plus évidente serait que le C apporté par voie gazeuse réagirait directement avec la surface du B amorphe pour former du B_xC sans relation épitaxiale avec la couche interfaciale sous ce B amorphe. Il peut être imaginé qu'une partie de ce C apporté par le propane participe également à l'épaississement de la couche interfaciale épitaxiale de sorte que la couche pourrait conserver un caractère globalement épitaxial avec une contribution polycristalline.

Parallèlement, le C apporté par voie gazeuse pourrait convertir les atomes de Si diffusant à travers la couche de B_xC pour former la phase parasite SiC qui perturberait la croissance de B_xC. Cependant, il n'a pas été possible de mettre en évidence la phase SiC par contraste chimique lors des observations MEB, probablement en raison de la rugosité de la surface rendant difficile l'observation du contraste chimique.

Pour conclure sur l'étape de transition, il est préférable de la réaliser sous H₂ pur car c'est l'atmosphère qui génère le moins de réactions parasites pouvant gêner la croissance cristalline de B_xC épitaxial. Cette transition doit également être assez rapide pour limiter la diffusion à l'état solide du Si en provenance du substrat vers la surface du dépôt.

5.2.3 Optimisation des paramètres de croissance CVD

L'épitanie de référence décrite en début de chapitre, a été obtenue en utilisant des conditions de CVD fixées à T=1600 °C et des débits de précurseurs BCl₃ et C₃H₈ de 2,5 et 0,84 sccm respectivement (C/B=1). L'objectif de cette partie est de faire varier ces paramètres et d'étudier leur impact sur l'épitanie. Il a été choisi de travailler à vitesse de croissance constante (1,7 μm/h) en fixant le flux de BCl₃ à 2,5 sccm, pour une durée de CVD de 30 min. Pour chaque échantillon, la boruration a été réalisée à 1200 °C pendant 10 min avec ce même flux de BCl₃, suivie d'une transition en température sous H₂ à 10 °C/s jusqu'à la température de reprise de croissance par CVD.

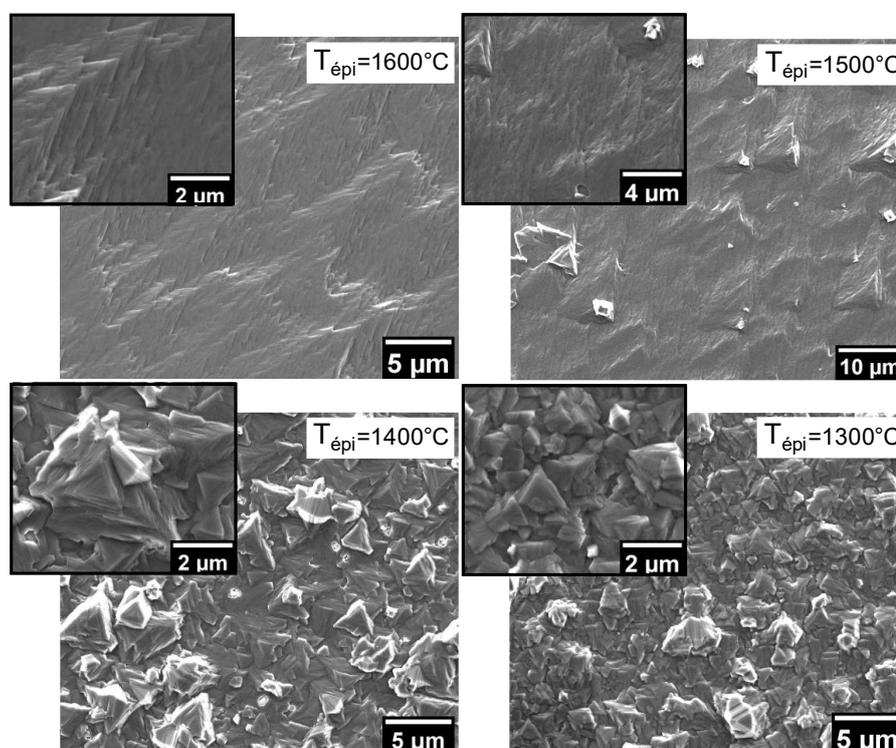
5.2.3.1 Influence de la température

Dans un premier temps, la température de croissance a été variée de 1300 à 1600 °C. Comme la vitesse de chauffe a été fixée à 10 °C/s lors de la transition, la durée de l'étape de transition a par conséquent varié d'un échantillon à l'autre. Ceci est résumé dans le **tableau 19**.

Tableau 19 : Récapitulatif des conditions de croissance CVD ayant varié dans cette étude.

Dénomination de l'échantillon	Température de croissance CVD (°C)	Durée de l'étape de transition sous H ₂ (s)
CARB172	1600	40
CARB123	1500	30
CARB131	1400	20
CARB132	1300	10

Les morphologies des dépôts obtenus sont montrées sur les images MEB de la **figure 118**. Sans surprise, c'est le dépôt élaboré à la plus basse température (1300 °C) qui est le plus rugueux et perturbé, avec peu de signes d'une orientation préférentielle. Quand la température de dépôt est augmentée à 1400 °C, la morphologie reste très rugueuse mais des triangles orientés de la même manière dans le plan sont visibles. À 1500 °C, la morphologie s'améliore de manière spectaculaire et ressemble beaucoup à celle classiquement obtenue pour une CVD à 1600 °C.


Figure 117 : Images MEB des dépôts obtenus à des températures de CVD variant de 1300 à 1600 °C.

Les diffractogrammes RX (**figure 118**) ne montrent aucune orientation cristalline autre que (0003) pour toutes ces couches de B_xC, même pour la température de CVD de 1300 °C. Ainsi, malgré une morphologie très perturbée, cette dernière couche reste orientée principalement selon la direction d'hétéroépitaxie. Il est donc probable que toutes ces couches soient hétéroépitaxiales, mais de qualité cristalline variable. L'évolution morphologique suggère que cette cristallinité s'améliorerait avec l'augmentation de la température, ce qui est assez classique en considérant l'énergie supplémentaire apportée aux adatoms. Cependant, il ne faut pas perdre de vue le fait que

le démarrage de la croissance CVD ne se fait pas dans les mêmes conditions pour tous ces échantillons. En effet, il a été montré précédemment que la réactivité de l'ensemble des couches issues de la boruration n'est pas totale (apparition des phases SiB_6 et Si) jusqu'à $1550\text{ }^\circ\text{C}$. La phase amorphe au-dessus du germe initial de B_xC doit également participer à cette détérioration à plus basse température, en raison du ralentissement de la cinétique de sa consommation.

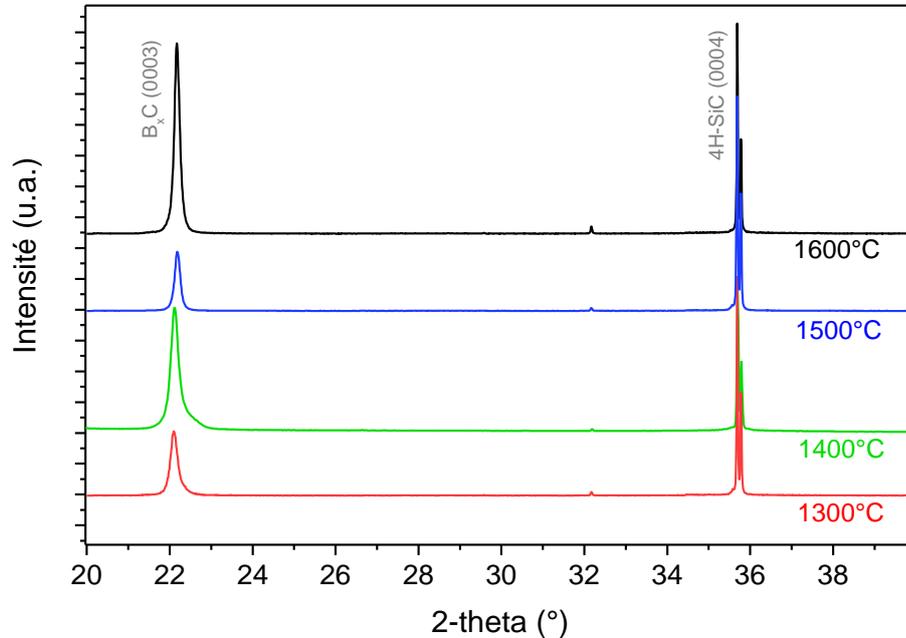


Figure 118 : Diffractogrammes RX des dépôts obtenus avec des températures de CVD variant de 1300 à $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Afin de tenter de contourner ce problème de dégradation à $T \leq 1400\text{ }^\circ\text{C}$, des croissances ont été réalisées en modulant la température de CVD au cours d'un même run. Les premières 5 min ont été réalisées à $1600\text{ }^\circ\text{C}$, puis la température a été abaissée à 1400 ou $1300\text{ }^\circ\text{C}$ pour les 25 min restantes. Ainsi, l'effet potentiellement délétère de la couche amorphe après boruration pourrait être éliminé. Les observations MEB de ces échantillons (**figure 119**) montrent une nette amélioration de la morphologie uniquement pour la CVD à $1400\text{ }^\circ\text{C}$, même si le step-bunching est moins marqué. À $1300\text{ }^\circ\text{C}$, l'amélioration n'est pas flagrante. En dessous de $1400\text{ }^\circ\text{C}$, la mobilité des adatoms est probablement trop faible pour poursuivre l'épitaxie dans de bonnes conditions à partir du germe obtenu à $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

En conclusion sur l'effet de la température de CVD, des températures au moins égales à $1500\text{ }^\circ\text{C}$ sont nécessaires pour conserver une bonne qualité morphologique (step-bunching uniforme et dentelé). En deçà, il existe un double effet négatif lié à la baisse de la mobilité des adatoms et à la perturbation générée par la couche amorphe après boruration. $1400\text{ }^\circ\text{C}$ semble être la limite basse, utilisable uniquement si la couche amorphe est éliminée avant la croissance. Cette « élimination »

peut être exploitée via une CVD courte à plus haute température, mais pourrait également être envisagée avec une attaque acide ex-situ.

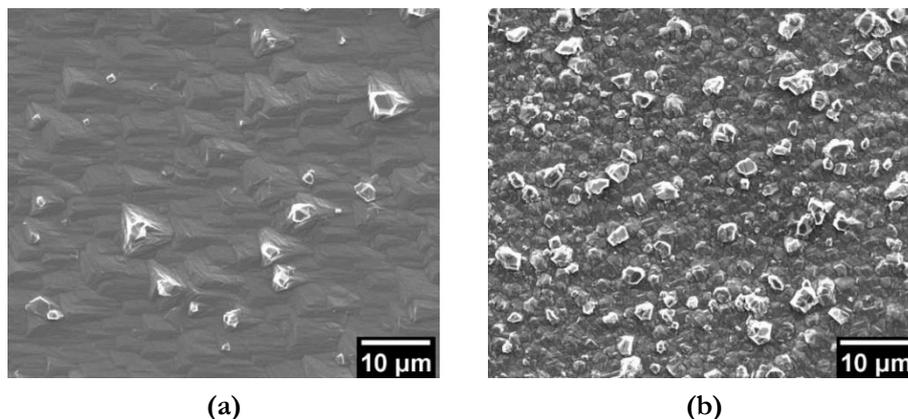


Figure 119 : Images MEB de dépôts obtenus en réalisant un début de croissance CVD à 1600 °C (5 min) puis 25 min **(a)** à 1400 °C ou **(b)** à 1300 °C

5.2.3.2 Influence du rapport C/B

Un autre paramètre pouvant jouer sur la qualité des couches est le rapport C/B dans la phase gazeuse. Outre les aspects purement morphologiques et cristallographiques, ce paramètre pourrait modifier d'autres propriétés du B_xC , telles que sa composition chimique (teneur en C) et/ou le dopage électronique résiduel.

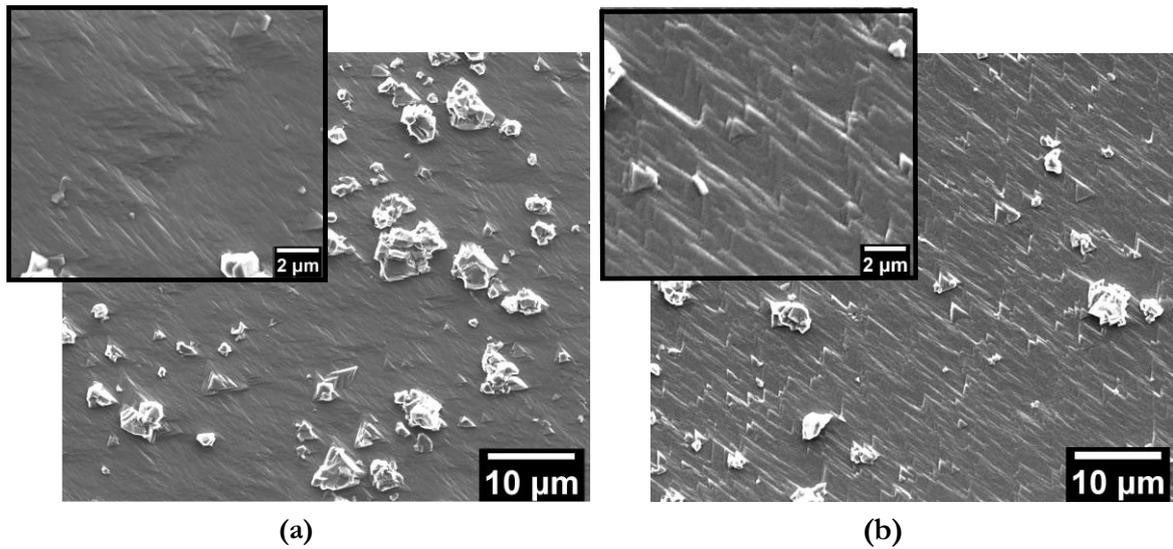
Concernant la composition chimique, il a été montré dans le **Chapitre 4** que les spectres Raman et diffractogrammes RX des couches polycristallines évoluent sensiblement en fonction de ce rapport C/B, ce qui est corrélé à une composition plus ou moins riche en C. Mais, est-ce que cet effet s'applique aussi aux couches épitaxiales ? Concernant le dopage électronique résiduel, une phase gazeuse de composition différente pourrait permettre de moduler la densité de dopants de type p intrinsèques. Ces deux points résonnent plus comme des perspectives de travaux futurs pour des applications en électronique, car il pourrait être envisagé l'élaboration d'hétérostructures à base de couches de B_xC de compositions exploitant une large gamme de composition, ou plus simplement d'hétérojonctions p/n.

Cette étude sur l'effet du paramètre C/B a été réalisée avant d'obtenir les résultats de l'analyse RBS indiquant une composition B_4C (donc « riche » C) à rapport C/B=1 (voir §5.1.2.6). De ce fait, les conditions à C/B < 1 n'ont pas été explorées pour essayer de réduire cette teneur en C. Ici seront comparés les résultats obtenus avec des rapports $1 \leq C/B \leq 6$ (**tableau 20**). Cela permettra néanmoins une compréhension plus globale de la croissance hétéroépitaxiale. Le flux de B_xC a été fixé à 2,5 sccm et la durée de CVD à 30 min, en utilisant des conditions de boruration et de transition standard (comme pour l'échantillon de référence).

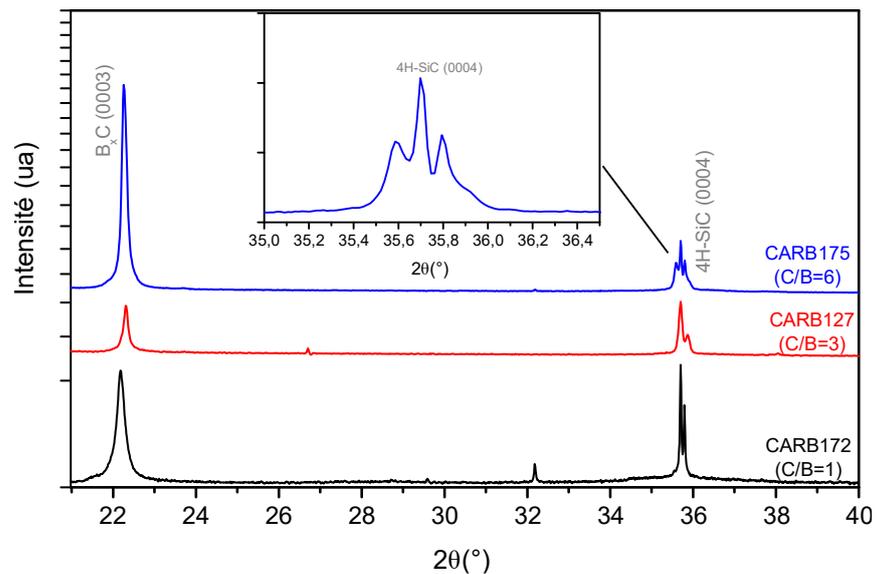
Tableau 20 : Récapitulatif des conditions de croissance CVD ayant varié dans cette étude sur l'effet du rapport C/B :

Dénomination de l'échantillon	Débit de C_3H_8 (sccm)	Débit de BCl_3 (sccm)	C/B
CARB127	2,5	2,5	3
CARB175	5	2,5	6

Les morphologies des dépôts obtenus à C/B=3 et 6 (**figure 120**) présentent des signes clairs de croissance épitaxiale (step-bunching avec bords de marches dentelés), avec quelques différences cependant. Par exemple, les bords de marches sont mieux définis à C/B=6. Également, il semble y avoir plus de microcristaux en surface pour l'échantillon à C/B=3.

**Figure 120** : Images MEB des dépôts (a) CARB127 et (b) 175.

Les analyses DRX montrent que tous ces dépôts sont fortement orientés selon le plan (0003), comme montré sur la **figure 121**.

**Figure 121** : Diffractogrammes RX obtenus sur des dépôts réalisés à rapport C/B variable

Pour l'échantillon à C/B=6, la zone angulaire correspondant au substrat est peu commune, avec des pics additionnels et larges autour de la réflexion (0004) la plus intense. Ces pics sont difficilement attribuables à un matériau pouvant se former dans notre système. Nous supposons que cela est un artefact lié au substrat qui serait localement de moins bonne qualité cristalline et présenterait des défauts de type sous-joints de grain légèrement désorientés. Les spectres Raman collectés sur ces mêmes échantillons (**figure 122**) ne permettent pas non plus de déceler des différences notables, que ce soit sur la position des pics et/ou leurs intensités relatives. Il est donc difficile d'en tirer une conclusion.

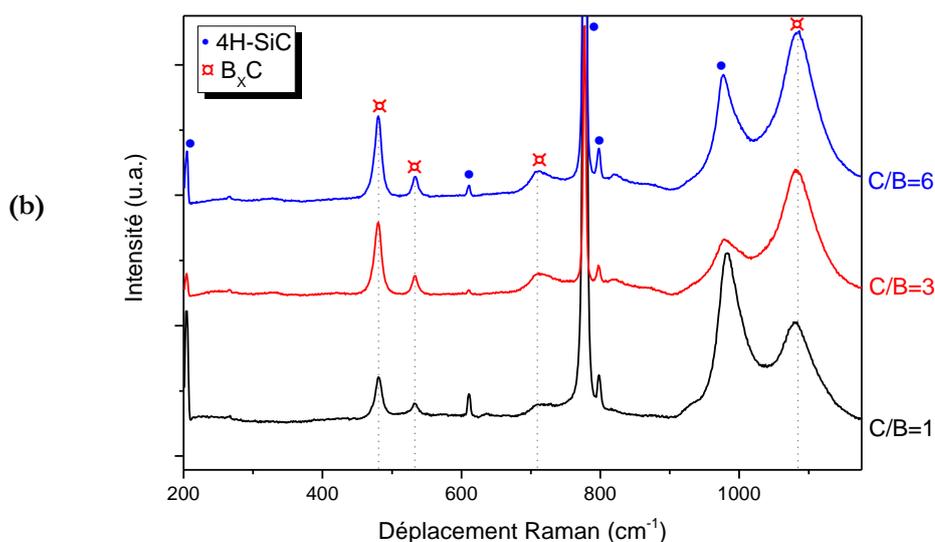


Figure 122 : Spectres Raman obtenus sur des dépôts réalisés à rapport C/B variable

Afin d'obtenir plus d'informations sur l'effet du rapport C/B sur la composition du dépôt, un échantillon a été réalisé en faisant varier les débits de précurseurs lors de la croissance. En pratique, après une étape de boruration classique et une transition sous H₂, 7 étapes de croissances CVD à 1600 °C de 10 min sont effectuées sous des conditions de C/B variant de 0,5 à 6. Le débit de C₃H₈ a été varié de 0,42 à 5 sccm en gardant celui de BCl₃ constant, égal à 2,5 sccm. La procédure de croissance exacte est présentée sur la **figure 123**.

La morphologie de surface de cet échantillon (**figure 124**) montre un signe clair d'épitaxie, cependant, de nombreux amas, de toute évidence polycristallins, sont localement retrouvés en surface du dépôt. Ces instabilités surfaciques d'une dizaine de μm sont un indicateur que la croissance n'est pas optimale et qu'en plus de la croissance épitaxiale de B_xC, il s'est produit un phénomène de nucléation/croissance polycristalline.

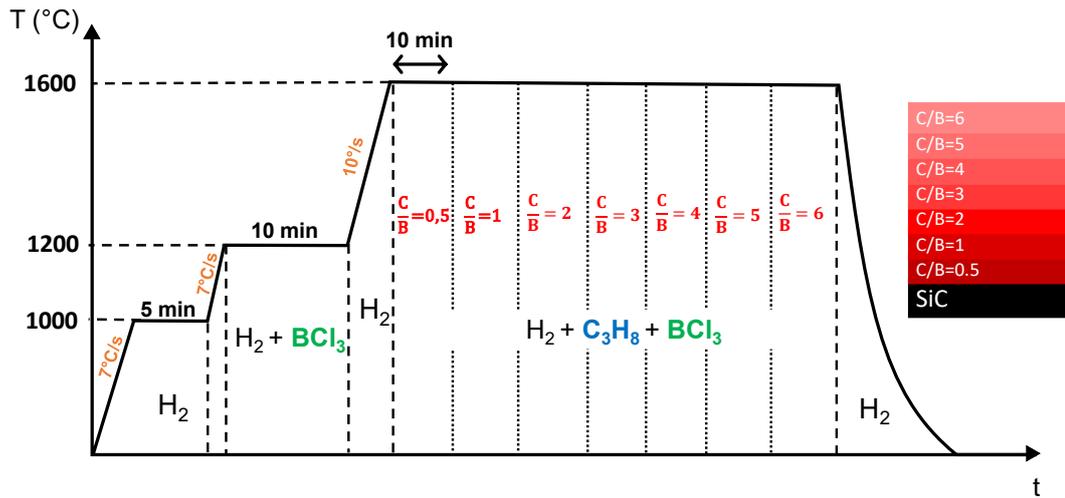


Figure 123 : Procédure de croissance de l'épitaxie à gradient de C/B de 0,5 à 6.

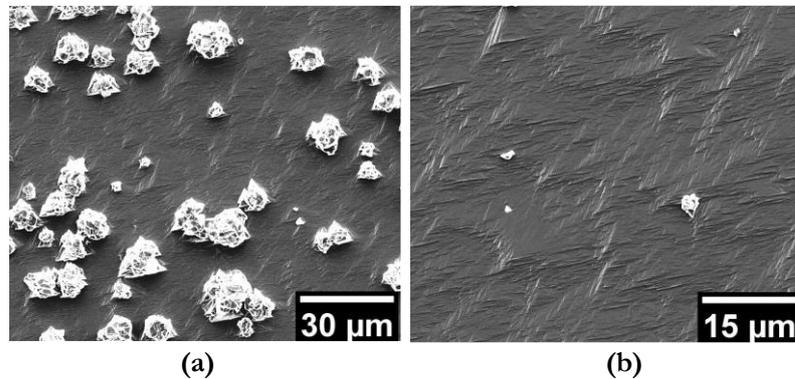


Figure 124 : Images MEB de l'échantillon obtenu par une procédure de croissance hétéroépitaxiale à gradient de C/B, dans une zone (a) défectueuse et (b) peu défectueuse.

Cet échantillon a été analysé par SIMS, afin d'étudier de manière qualitative, en l'absence de référence, les profils de composition au sein de l'hétéroépitaxie. Les détails concernant ces mesures, réalisés au GEMaC, ont été présentés dans la partie 2.3.5. Dans un premier temps une zone du dépôt défectueuse a été ciblée pour la pulvérisation. L'analyse des ions récoltés a ensuite été faite au centre du cratère de pulvérisation (33 µm de diamètre). Le profil brut correspondant est présenté sur la figure 125. Les ions secondaires suivants ont été détectés et leurs intensités enregistrées pendant l'abrasion : ^1H , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}C , ^{13}C , $^{12}\text{C}^1\text{H}$, ^{16}O , ^{28}Si , ^{30}Si , ^{35}Cl . Plusieurs informations peuvent être extraites de ces profils bruts. D'abord au sein de la couche B_xC (aux temps de 0 à 5000 s environ), les signaux récoltés du ^{12}C , ^{11}B , ^{10}B sont constants sur toute l'épaisseur de la couche. Ainsi il semble qu'il n'y ait pas de variation de composition en B et C au sein de la couche, et ce malgré la variation du rapport C/B lors de la croissance (de 0,5 à 6). Un gradient décroissant de Si (^{28}Si et ^{30}Si) est observé au sein de la couche de B_xC depuis le SiC (observé à partir de 5500 s environ). Il est ainsi raisonnable de penser à une contamination de la couche en Si en provenance du substrat, probablement par diffusion à l'état solide.

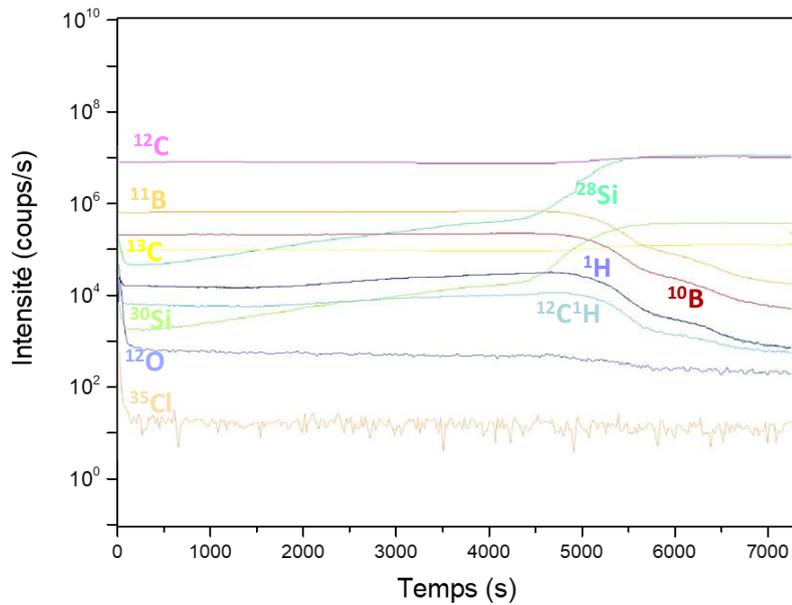


Figure 125 : Profils SIMS bruts de l'échantillon présenté en **figure 124a** obtenu sur une zone d'analyse de 30 μm de diamètre au centre du cratère de pulvérisation

L'interface $\text{B}_x\text{C}/\text{SiC}$ n'apparaît pas abrupte dans le profil SIMS, avec une impression de queue de diffusion du B dans SiC. Cependant, cela pourrait être un artefact de mesure résultant de l'effet cumulé de la rugosité de surface et de la présence des défauts en surface. Pour essayer de s'en affranchir, une analyse a été réalisée sur une zone exempte d'amas polycristallins (**figure 124b**). Les profils des ions récoltés sont présentés sur la **figure 126**. L'interface B_xC (localisée autour de 6000 s) apparaît cette fois beaucoup plus abrupte, avec une absence de queue de diffusion du B dans SiC. Cependant, le profil d'intensité du Si reste plus ou moins le même avec une baisse lente en se rapprochant de la surface.

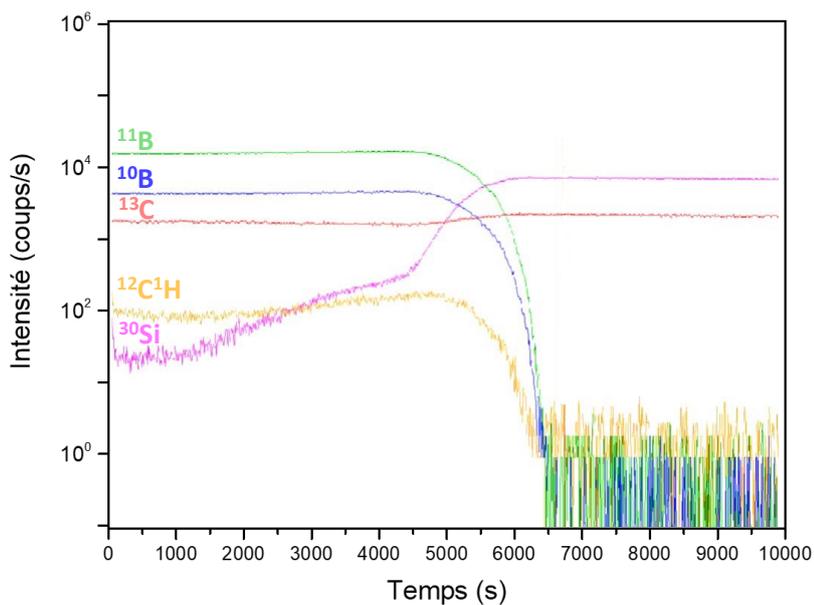


Figure 126 : Profils SIMS bruts de l'échantillon présenté en **figure 124b**.

5.3 Croissance sur substrat 4H-SiC non standard

Jusqu'à présent, le même type de substrat 4H-SiC a systématiquement été utilisé : substrat 4H-SiC (0001) 4°off face Si. La seule exception a été l'emploi d'un substrat on-axis de même polarité pour permettre une analyse DRX plus poussée. Dans la partie qui suit, une étude préliminaire sera présentée sur l'utilisation d'autres types de substrats de 4H-SiC, variant soit selon la polarité, l'orientation ou simplement la morphologie de leur surface sera présentée.

5.3.1 Substrat step-bunché

Les composants électroniques à base de 4H-SiC sont exclusivement fabriqués à partir de couches homoépitaxiales déposées sur le même type de substrat que dans cette étude, i.e. (0001) 4°off face Si, cela afin de garantir une haute qualité des couches et une maîtrise du dopage. Dans la perspective d'intégration du B_xC dans un composant à base de 4H-SiC, il serait intéressant de vérifier que l'emploi d'un substrat épitaxié ne change pas la qualité du B_xC obtenu. Outre le dopage, la différence principale entre un substrat commercial classique et une couche homoépitaxiale est sa morphologie de surface (**figure 127**). La couche homoépitaxiale de 4H-SiC, dont la morphologie est illustrée en **figure 127b**, a été réalisée au LMI, dans le réacteur CVD dédié à ce matériau, via une procédure standard. Malgré une RMS très similaire, ces deux types de surfaces diffèrent par la présence d'une structure de nano-marches allongées et parallèles dans le cas de l'homoépitaxie.

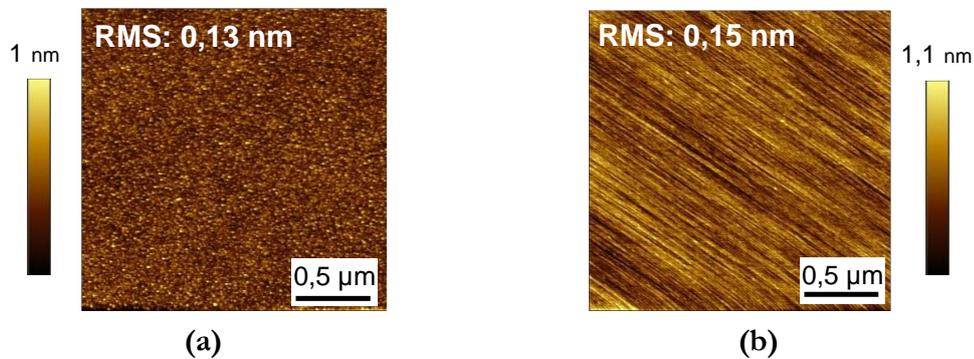


Figure 127 : Morphologie de surface observée par AFM (scan 2,5x2,5 µm²) **(a)** d'un substrat 4H-SiC standard (4°off, face Si) et **(b)** du même substrat après une homoépitaxie de 3 µm réalisée au LMI.

Du B_xC a été hétéroépitaxié sur cette homoépitaxie, en utilisant la procédure permettant l'obtention d'une couche de référence (présentée en début de chapitre, **figure 66**). La morphologie du dépôt obtenu est présentée sur la **figure 128**. Elle se caractérise par la même microstructure en marches dentelées que celle obtenue en utilisant un substrat standard. Cela suggère donc que la présence de nano-marches sur le substrat n'a pas d'influence notable sur la morphologie du B_xC et donc par extension sur sa qualité cristalline.

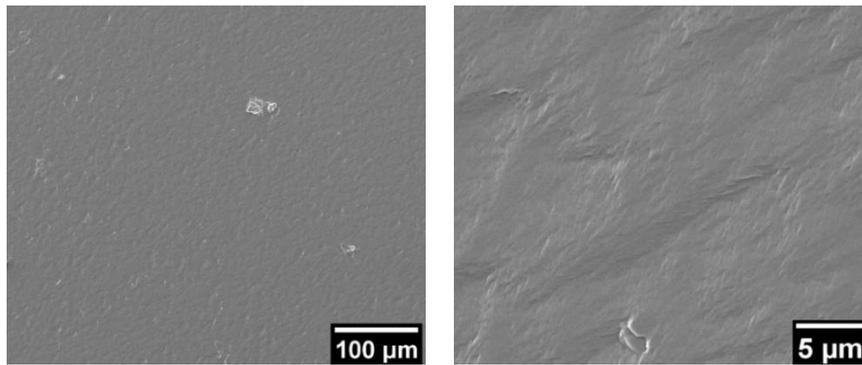


Figure 128 : Images MEB (à différents grossissements) d'une épitaxie B_xC déposée sur une couche homoépitaxiale de 4H-SiC.

La morphologie des couches homoépitaxiales de 4H-SiC pouvant varier suivant le fournisseur, l'emploi d'une couche homoépitaxiale de source différente (commerciale) a été testée. Celle-ci a été fournie par un collaborateur Italien (F. Roccaforte, *CNR-IMM à Catania, Italie*). Cette couche de 6 μm présente une structuration de surface différente, avec des marches très parallèles et plus larges (environ 200 nm de largeur en moyenne) (**figure 129a**). Le dépôt de B_xC obtenu sur cette homoépitaxie possède une morphologie très particulière, constituée de larges marches aux bords crantés mais globalement parallèles (**figure 129b**). Les angles formés par les bords de marche sont identiques d'une marche à l'autre. Ce dépôt est très probablement épitaxial. L'autre spécificité de cet échantillon est la présence de nombreuses fissures perpendiculaires aux marches, traversant l'échantillon d'une extrémité à l'autre.

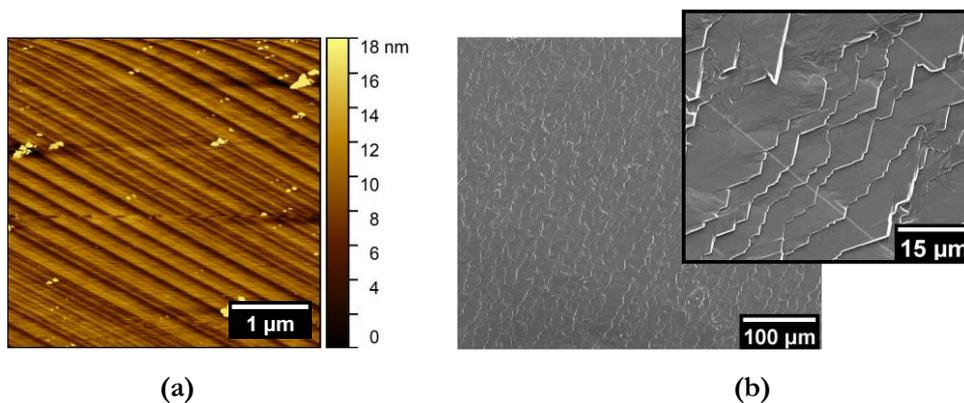


Figure 129 : (a) Images AFM de la couche homoépitaxiale 4H-SiC step-bunchée fournie par le CNR-IMM et (b) dépôt de B_xC obtenu sur une telle surface.

La morphologie initiale du substrat semble donc avoir un certain effet sur la morphologie de la couche de B_xC . Afin de tester davantage cette hypothèse, une surface de 4H-SiC au step-bunching encore plus marqué (**figure 130a**) a été utilisée. Une telle surface a été fabriquée au LMI à partir d'une interaction Si_{liq}/SiC en configuration sandwich ^[310]. Cette fois, la surface du 4H-SiC présente des macro-marches de 1 à 5 μm de largeur (**figure 130b**).

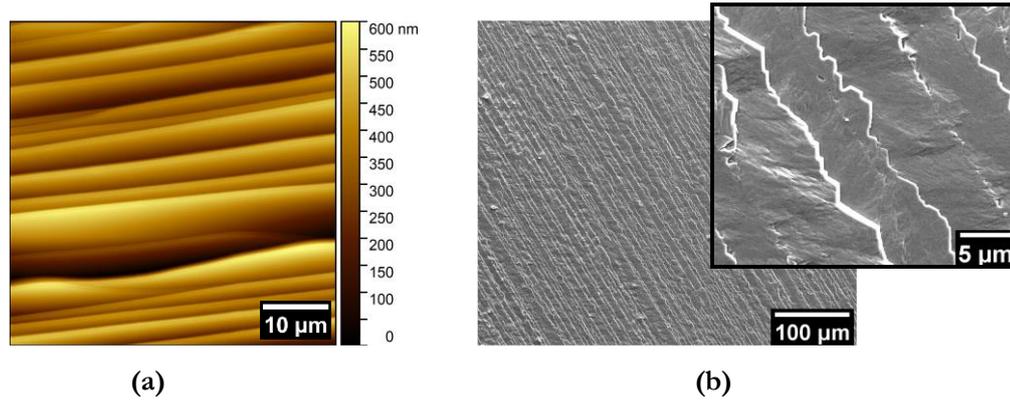


Figure 130 : (a) Image AFM du substrat restructuré en macro-marches au LMI et (b) dépôt de B_xC obtenu sur une telle surface.

À la suite de la croissance de B_xC (suivant la procédure de référence) sur ce substrat, la surface du dépôt est constituée de grandes marches globalement plus régulières et parallèles que précédemment et d'environ $5 \mu m$ de largeur en moyenne. Ce dépôt est probablement lui aussi hétéroépitaxial.

Ces quelques résultats préliminaires montrent qu'il est possible de réaliser une hétéroépitaxie de B_xC sur des surfaces de 4H-SiC de morphologies modifiées à différents degrés de step-bunching. À la simple observation au MEB, le B_xC déposé avec la procédure de référence ne semble pas être affecté significativement par la présence des marches sur le substrat, si ce n'est sa morphologie qui reproduit approximativement la microstructure du substrat. Il resterait cependant à vérifier dans les détails si la qualité cristalline est modifiée (positivement ou négativement).

5.3.2 Substrat d'orientation non standard

Par "non-standard", sont désignés les substrats de 4H-SiC d'orientation différente de celle classiquement utilisée jusqu'ici, c'est à dire (0001) 4° off face Si. Deux autres orientations ont été testées pour la croissance de B_xC : $(11\bar{2}0)$ et $(000\bar{1})$ (polarité C).

5.3.2.1 Substrat orienté $(11\bar{2}0)$

Les morphologies obtenues sur substrat 4H-SiC orienté $(11\bar{2}0)$ sont montrées sur la **figure 131**. La surface est visiblement très rugueuse, constituée d'un amas dense d'îlots ne montrant pas de signe particulier d'une orientation cristalline unique. Ce type de morphologie s'apparente plus à un dépôt polycristallin. Cela est confirmé par les analyses DRX (**figure 132**) qui détectent des pics associés à différentes orientations du B_xC (voir image insérée **figure 132**). Cependant, le pic de loin le plus intense correspond à l'orientation (0003), suggérant donc que la couche aurait une forte texturation selon cette direction. Ce résultat est surprenant car le substrat de SiC est orienté à 90° par rapport à l'axe [0001]. Il n'était donc pas attendu que cette orientation aboutisse à une

texturation (0001), mais au vu de ces résultats il peut être imaginé qu'il puisse exister une relation d'épitaxie particulière entre $B_xC(0001)$ et $4H-SiC(11\bar{2}0)$. Cela resterait à confirmer avec d'autres échantillons et des analyses plus poussées.

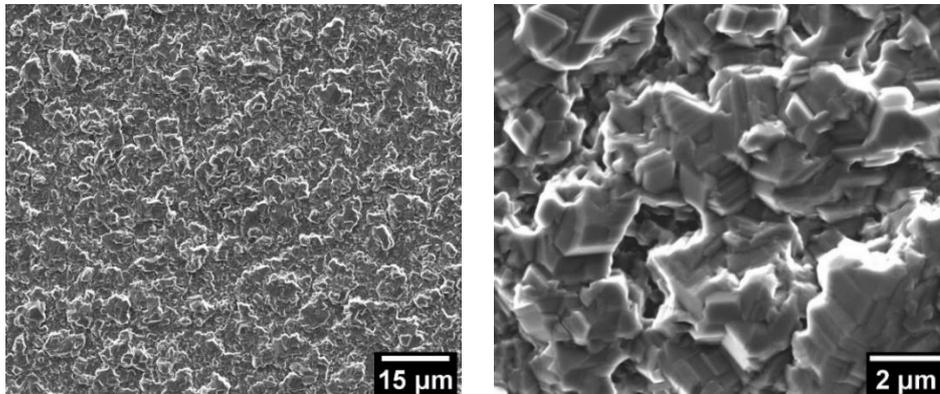


Figure 131 : Observation MEB d'un dépôt de B_xC obtenu sur substrat $4H-SiC$ orienté $(11\bar{2}0)$ en utilisant la procédure de référence.

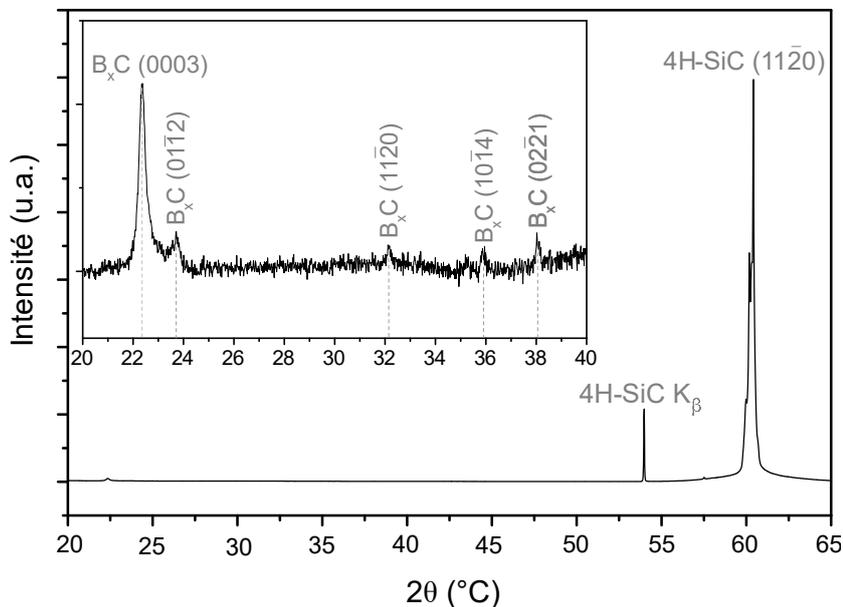


Figure 132 : Diffractogramme RX du dépôt de B_xC obtenu sur substrat $4H-SiC$ orienté $(11\bar{2}0)$ en utilisant la procédure de référence. L'image insérée correspond à un zoom sur la gamme angulaire 20 à 40 °.

5.3.2.2 Substrat orienté $(000\bar{1})$

Les deux groupes, qui ont rapporté récemment l'obtention de B_xC monocristallin sur $4H-SiC$ [146, 173], ont étudié l'influence de la polarité du substrat sur la croissance de B_xC , et malgré la diversité au niveau des techniques de dépôt utilisées et conditions expérimentales, ces deux études rapportent que la croissance épitaxiale n'est possible que sur $4H-SiC$ face C, orienté $(000\bar{1})$. Nous venons de démontrer qu'il est en réalité possible de réussir cette hétéroépitaxie sur face Si via une étape de boruration préalable. Mais, cette procédure particulière fonctionne-t-elle également

sur face C ? Nous avons donc réalisé une croissance hétéroépitaxiale standard de B_xC (comme décrit précédemment) sur un substrat 4H-SiC ($000\bar{1}$) 4° off.

Les résultats obtenus (**figure 133**) démontrent que la couche ainsi obtenue est en tout point similaire à celles obtenues sur polarité Si avec la même procédure. Ainsi, la procédure à deux étapes semble fonctionner globalement de la même manière quel que soit la polarité du substrat 4H-SiC.

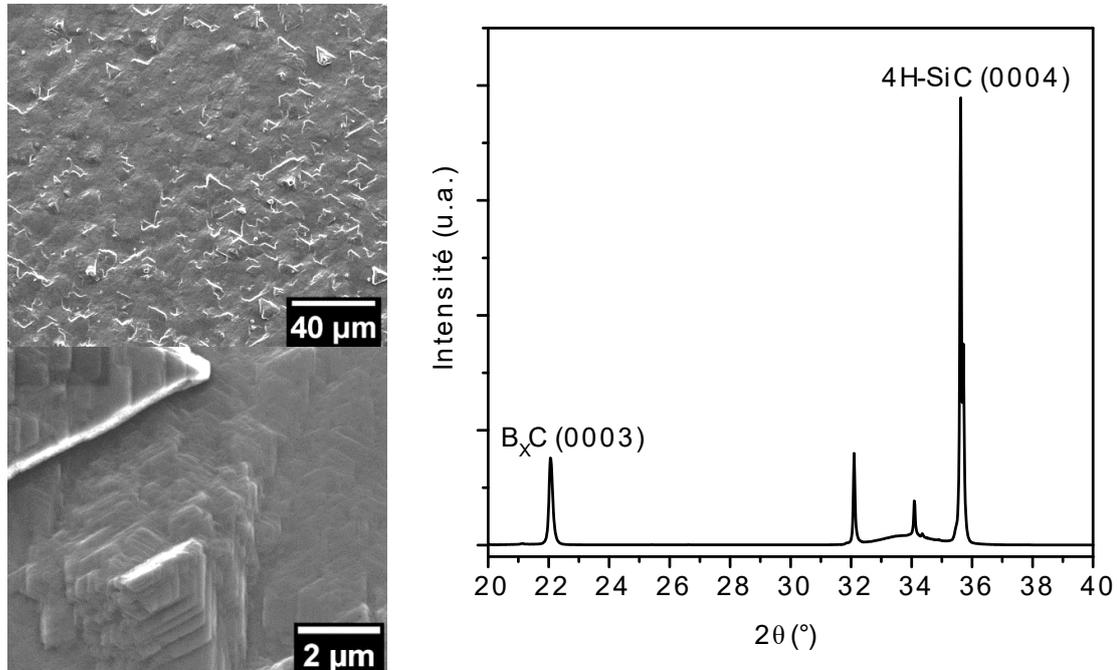


Figure 133 : Images MEB de l'échantillon obtenu sur substrat 4H-SiC face C par la procédure en deux étapes, et diffractogramme correspondant. Les pics non indexés correspondent aux transitions K_β et $L_\alpha(W)$ de la réflexion (0004) du substrat

Afin d'aller un peu plus loin sur l'effet de la polarité, et de se rapprocher des résultats de la littérature, nous avons décidé de réaliser quelques croissances CVD directes (sans boruration) sur face C. Pour rappel, sur face Si, la croissance directe mène systématiquement à un dépôt polycristallin (voir **Chapitre 4**).

Ces croissances directes ont été réalisées à 1600°C sous 2,5 scm de BCl_3 à différents rapports C/B, variant de 0,5 à 24. Les détails de la procédure utilisée sont présentés dans la **figure 53** du **Chapitre 4**. Les images MEB des dépôts obtenus sont montrés sur la **figure 134**. Les dépôts obtenus à C/B=6 et 12 couvrent totalement le substrat, tandis que le dépôt C/B=0,5 est constitué de cristaux individualisés. À C/B=6, le dépôt est constitué de grains de taille micrométrique et la morphologie, assez similaire à celle obtenue sur face Si, suggère un caractère polycristallin. L'observation MEB du dépôt obtenu à C/B=24 ne permet pas d'apprécier la couverture du substrat. Le dépôt semble être constitué d'îlots 3D dont la face supérieure présente une forme

trigonale. Certains îlots de formes triangulaires sont coalescés deux à deux par leur sommet, donnant cette forme particulière aux cristaux.

De manière générale, la face C semble fonctionner de la même manière que la face Si : à faible rapport C/B, le dépôt est constitué de cristaux isolés alors que les couches sont couvrantes à plus fort rapport C/B. Les morphologies à C/B=6 et 24 sont constitués de grains micrométriques denses, suggérant un caractère polycristallin. La différence principale vient de l'échantillon réalisé à C/B=12 qui présente une morphologie en dents de scie où les marches et terrasses de forme triangulaire sont un indicateur d'un dépôt orienté, si ce n'est épitaxial.

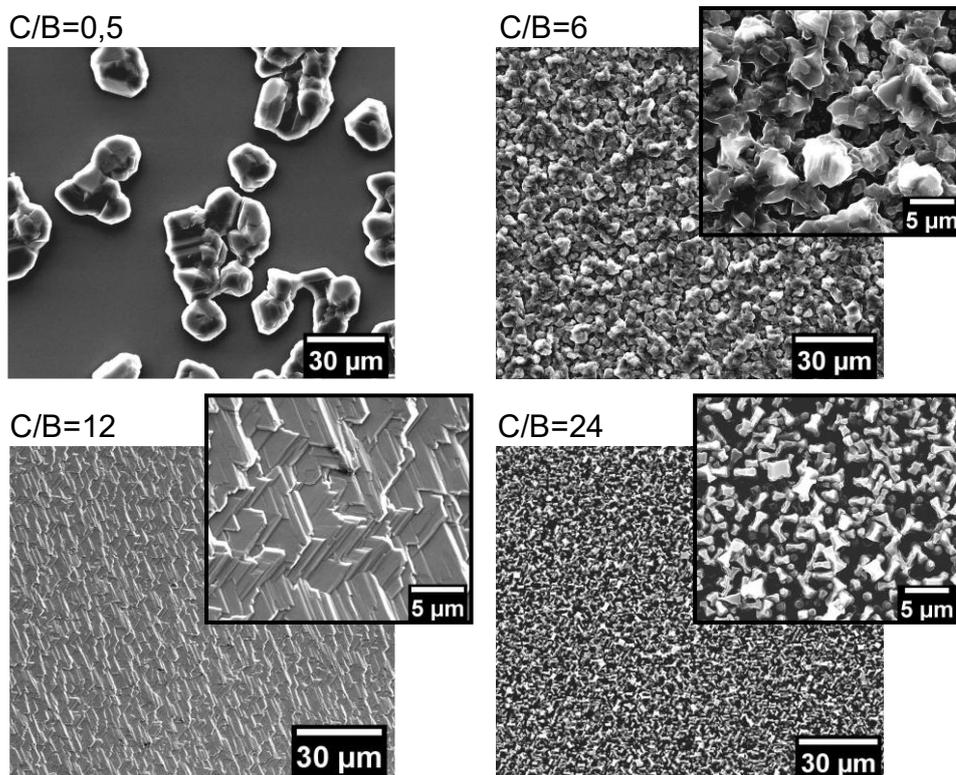


Figure 134 : Images MEB de dépôts directs réalisés sur 4H-SiC face C à différents rapports C/B.

L'analyse par DRX, montrée sur la **figure 135**, confirme cette hypothèse, avec l'observation d'un unique pic attribué au plan (0003) de B_xC , en plus du signal du substrat (on remarque toutefois un très petit pic aux alentours de 20° éventuellement attribuable à l'orientation $(10\bar{1}1)$ de B_xC). Les diffractogrammes des dépôts obtenus à C/B=0,5 et 6 présentent plusieurs réflexions attribuées à la phase B_xC et sont donc polycristallins. Le dépôt C/B=24 est particulier puisque, tout comme celui à C/B=12, son diffractogramme DRX ne donne que le pic (0003) du B_xC avec cependant la présence d'un pic additionnel large et intense attribué au graphite. Ce co-dépôt de graphite était attendu car similaire au polycristal déposé sur face Si dans les mêmes conditions. Ce qui l'est moins est son caractère très fortement orienté selon (0003) au regard de sa morphologie très perturbée.

Aussi, la position du pic (0003) de B_xC étant identique à $C/B=12$ et $C/B=24$, ces dépôts présentent une composition voisine de B_4C .

Même si le dépôt à $C/B=12$ nécessite des caractérisations structurales (RX et TEM) supplémentaires, il semble qu'une croissance directe sur face C permette l'obtention d'une couche de B_4C monocristalline (ou au moins fortement texturée) sur 4H-SiC. Une des conditions semble être une atmosphère enrichie en C, puisqu'aux rapports $C/B=6$ et 0,5, les dépôts sont polycristallins. Cependant, la fenêtre de rapports C/B favorable est plus réduite qu'avec la procédure en 2 étapes, nécessitant un fort enrichissement en C de la phase gazeuse.

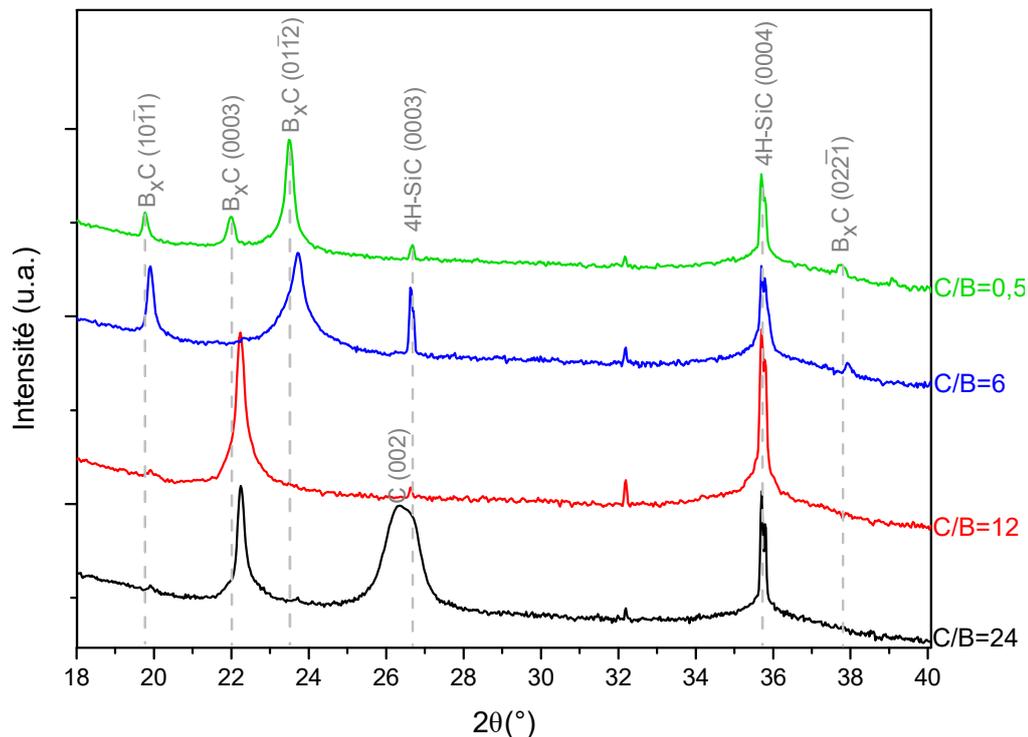


Figure 135 : Diffractogrammes RX en θ -2 θ des dépôts obtenus par CVD directe sur substrat 4H-SiC face C, avec des rapports C/B variables.

À rapport $C/B=12$, le caractère texturé/monocristallin du dépôt obtenu sur face C est maintenu lorsque la température de CVD est abaissée à 1500 °C ou 1400 °C, comme le montrent les diffractogrammes DRX de la **figure 136a**. La diminution du ratio d'intensité entre la réflexion (0003) du B_xC et la réflexion (0004) du substrat est indicatrice d'une dégradation attendue de la qualité cristalline du dépôt. L'impact de la diminution avec la température de la mobilité des adatoms sur la morphologie de surface est illustré sur la **figure 136b**.

La corrélation entre la polarité du substrat de 4H-SiC et la possibilité d'une croissance hétéroépitaxiale de B_xC a été discutée dans la littérature. Souqui ^[146] présente une explication à la fois énergétique (par rapport à l'énergie de surface des deux faces polaires) et topologique (impact

de l'etching sur le 4H-SiC face C et Si). Norimatsu ^[173] propose un modèle où la croissance épitaxiale est favorisée sur face C avec la formation de liaisons C-C entre un C du plan (000 $\bar{1}$) de 4H-SiC et un atome C terminal d'une chaîne inter-icosédrale C-C-C. Ces deux hypothèses, difficilement vérifiables, ne prennent pas en compte la nécessité d'un apport en C suffisant (fort rapport C/B). Il faudrait un travail plus exhaustif pour mieux comprendre ces résultats et proposer une explication.

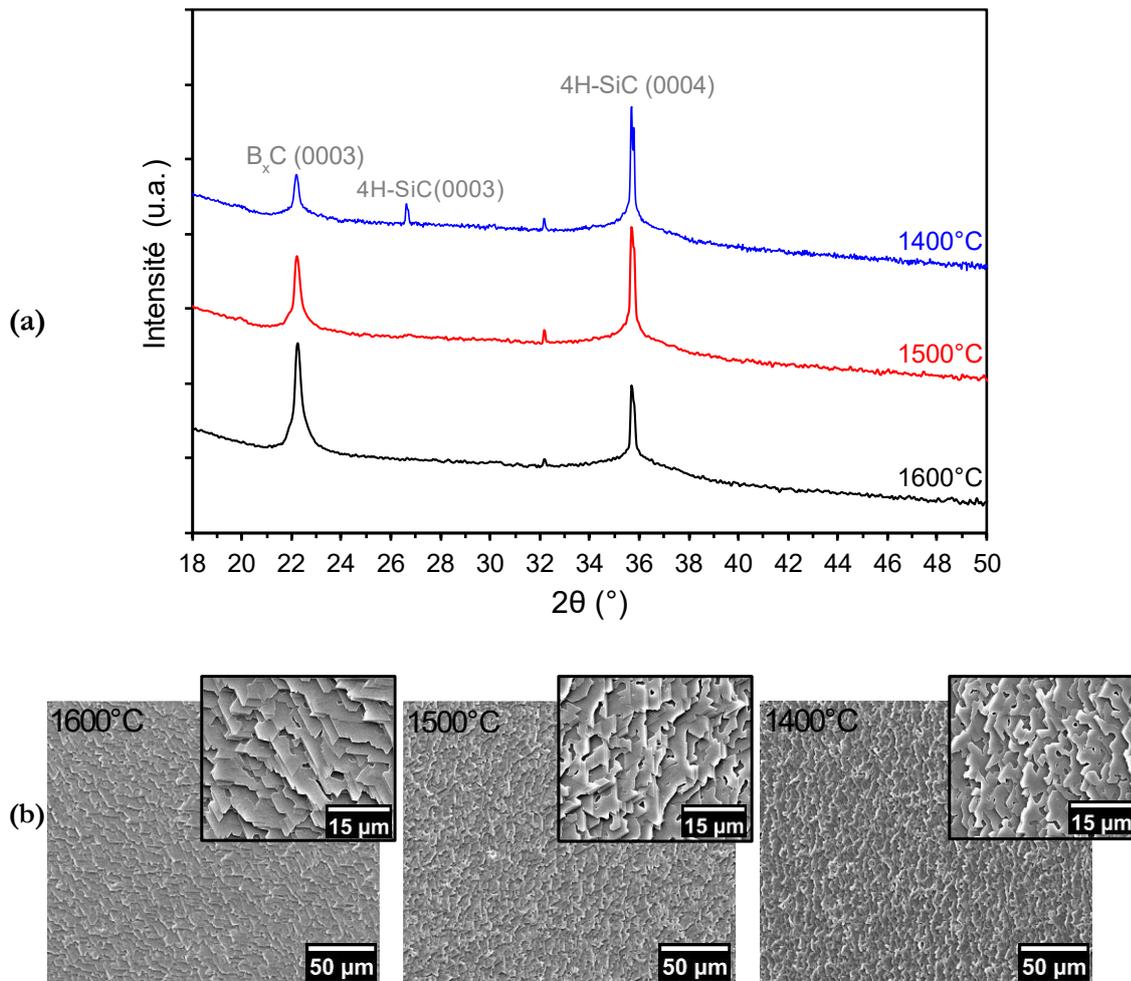


Figure 136 : (a) Diffractogrammes RX en θ - 2θ des dépôts obtenus par CVD directe sur substrat 4H-SiC face C à 1400 et 1500 °C avec un rapport C/B=12, et (b) images MEB associées.

5.4 Synthèse des résultats et mécanismes réactionnels

La procédure en deux étapes mise en œuvre a permis l'élaboration de couches épitaxiales de B_xC . Les caractérisations RX (φ -scan et figure de pôle), complétées par des analyses TEM, ont pu confirmer pour la première fois une relation d'épitaxie entre B_xC et un substrat 4H-SiC (0001) face Si. La relation d'épitaxie trouvée est : $B_xC(0001)//4H-SiC(0001)$ hors du plan et

$B_xC[10\bar{1}1]//4H-SiC[10\bar{4}1]$ dans le plan. Le B_xC obtenu dans les conditions de croissance à $C/B=1$ est du B_4C , correspondant donc un carbure de bore saturé en C.

La reproductibilité de cette procédure initiale a été confirmée puisque au moins six échantillons identiques ont été obtenus dans les mêmes conditions de croissance tout au long de la thèse et ont présenté les mêmes caractéristiques.

Les résultats sur l'étude de l'optimisation de l'épitaxie ont montré que la croissance épitaxiale est réalisable avec des températures de boruration de 1000 à 1300 °C, avec un optimal (d'après les critères énoncés) trouvé à 1200 °C. De plus, des couches épitaxiales peuvent être obtenues en réalisant une étape de boruration à 1200 °C sous 2,5 sccm de BCl_3 , avec des durées variant de 1 à 30 min. S'agissant de la partie CVD, des couches orientées et très probablement épitaxiales ont pu être obtenues de 1350 à 1600 °C. À plus basse température la faible mobilité atomique engendre une dégradation de la qualité des dépôts. Enfin, la croissance avec des rapports C/B dans la phase gazeuse de 0,5 à 6 ont permis l'obtention de couche épitaxiales, mais aucune variation de composition n'a pu être démontrée que ce soit avec les caractérisations de routine (Raman et DRX) ou ponctuelles (SIMS) sur un échantillon élaboré avec un rapport C/B variable en cours de dépôt. De manière générale, il ressort de cette étude que la procédure en deux étapes est une procédure très robuste, puisqu'elle permet l'hétéroépitaxie dans des conditions de croissance étendues, même sur substrat de polarité C. Ce qui est relativement étonnant au vu de la complexité du système.

La procédure en deux étapes, imaginée initialement et inspirée du système SiC/Si, devait permettre de créer un buffer monocristallin de B_xC et de reprendre simplement la croissance au-dessus par CVD. Si la démarche globale a fonctionné, le détail des réactions et mécanismes mis en jeu est de loin bien plus complexe que pour le cas SiC/Si. L'objectif des prochains paragraphes sera de regrouper l'ensemble des informations acquises afin de formuler un scénario de croissance en adéquation avec les résultats de croissance obtenus.

Les premiers stades de la boruration

Nous avons vu que la température à laquelle le substrat de 4H-SiC est en contact direct avec BCl_3 est cruciale. En effet, introduire le BCl_3 en début de la rampe en température (à $T \leq 500$ °C), avant le palier de boruration, empêche complètement l'obtention d'une hétéroépitaxie. Ainsi, les premiers atomes de bore arrivant en surface de SiC à basse température ne conduisent pas à la formation de B_xC hétéroépitaxial. Il est difficile d'en dire plus, car il faudrait probablement d'autres expériences dans ces conditions pour mieux comprendre la raison de ce phénomène.

Cependant, la comparaison avec le système SiC/Si peut éclairer sur ce point. Les principaux résultats relatifs aux deux systèmes d'intérêt sont récapitulés dans le **tableau 21**.

Bien qu'assez similaires au premier regard, ce tableau met en lumière un fonctionnement différent, voire opposé, des deux systèmes SiC/Si et B_xC/SiC. Ainsi, lors de la boruration, l'excès de B arrivant en surface de SiC reste déposé dessus et s'accumule, alors que dans le cas de la carburation l'excès de C repart en phase gazeuse sous forme de C_xH_y. Cependant, l'excès de B à la surface n'impacte que peu la reprise de croissance épitaxiale par CVD.

Tableau 21 : Comparaison entre les systèmes SiC/Si et B_xC/SiC pour la formation de la couche buffer :

Carburation : SiC/Si		Boruration : B _x C/SiC	
Introduction du C ₃ H ₈ à basse température	Introduction du C ₃ H ₈ à la température de palier	Introduction du BCl ₃ à basse température	Introduction du BCl ₃ à la température de palier
SiC hétéroépitaxial	SiC de mauvaise qualité [276]	B _x C de mauvaise qualité (si présent)	B _x C hétéroépitaxial
Pas de C en excès à la surface (H ₂ joue le rôle de régulateur)		Excès de B en surface.	

Une autre différence notable entre les deux systèmes est la nécessité d'introduire le propane à basse température pour obtenir une carburation hétéroépitaxiale alors que, pour la boruration, l'hétéroépitaxie s'obtient en introduisant le BCl₃ à la température palier. Cela pourrait être relié à la différence de réactivité du substrat. De manière générale, le Si est plus réactif que le SiC à température ambiante et cette différence se conserve probablement, voire s'accroît, avec la température. Aux températures de carburation (du même ordre que pour la boruration), la forte réactivité du Si entraînera une formation anarchique de SiC si le propane est envoyé en début de palier.

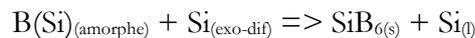
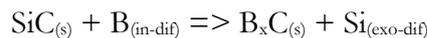
Le substrat de SiC étant moins réactif, l'envoi du BCl₃ en début de palier de boruration génère une réaction de formation du B_xC moins violente et plus contrôlée, ce qui est propice à la conservation de la relation d'épitaxie. Dans le cas où le BCl₃ est introduit pendant la montée en température, les premiers atomes de B qui se déposent en surface ne réagissent pas forcément avec

le substrat de SiC. La nucléation de B_xC se ferait alors par réaction solide-solide qui ne garantit pas forcément une conversion homogène de toute la surface du SiC. De plus, l'épaisseur du B_xC qui se forme de cette manière est probablement plus fine que si le BCl₃ est introduit en début de palier, car la croissance devient limitée par la diffusion en phase solide.

Il a été montré que la diffusion intervenait de manière importante dans les différents processus en jeu pendant la transition boruration/CVD, avec un emballement à l'approche des 1600 °C. Aux plus hautes températures, les résultats expérimentaux démontrent que le Si traverse aisément 150 nm de B_xC (épaisseur en fin d'étape de transition). Mais, à 1200 °C, cette diffusion doit être très limitée (le phénomène de diffusion étant thermiquement activé suivant une loi d'Arrhenius). Il est probable que le B_xC formé quand le BCl₃ est introduit à basse température soit significativement plus fin que 35 nm (épaisseur pour une boruration standard) et pourrait même être de l'ordre de quelques nm en comparaison avec le système SiC/Si. Enfin, il ne faut pas oublier que la réaction de formation de B_xC par boruration du SiC libère du Si, ce qui complique les chemins de réactions quand l'interaction est solide/solide.

Les réactions pendant la transition en température

Partant de l'empilement B(Si)/B_xC/SiC en fin de boruration à 1200 °C, il a été mis en évidence la formation de nombreuses phases pendant la transition jusqu'à 1600 °C. Les réactions (non-équilibrées) suivantes, assistées par la diffusion à travers le B_xC interfacial, sont proposées pour expliquer leur apparition :



avec "in-dif" et "exo-dif" désignant respectivement les espèces in-diffusantes et exo-diffusantes.

Bien que n'ayant pas forcément lieu aux mêmes interfaces, ces différentes réactions seraient interconnectées puisque faisant intervenir des espèces diffusantes pouvant interagir à différents endroits de l'empilement. Le système est visiblement complexe, mais l'ensemble du processus est robuste et reproductible. L'H₂ ne semble pas intervenir dans ces réactions si ce n'est pour attaquer les phases présentes ou se formant.

En revanche, l'ajout de propane à l'atmosphère gazeuse modifie le système en apportant une source de C supplémentaire par le haut de l'empilement. Les réactions additionnelles (non équilibrées) possibles sont :

- (1) $C_{C_3H_8} + B_{(amorphe)} \rightarrow B_xC_{(s)}$
- (2) $Si_{(l)} + C_{C_3H_8} \rightarrow SiC_{(s)}$
- (3) $SiB_{6(s)} + C_{C_3H_8} \rightarrow B_xC_{(s)} + SiC_{(s)}$

L'apport de C par la phase gazeuse doit aussi modifier le gradient d'activité de cette espèce dans l'empilement et probablement diminuer son exo-diffusion en provenance du substrat. Il n'est pas impossible que ce gradient d'activité soit inversé avec la présence de propane et que la diffusion du C puisse alors se faire dans l'autre sens.

La croissance CVD

La reprise de croissance de B_xC par CVD à 1600 °C ne se fait pas de manière classique puisque la surface présente des phases étrangères (SiB_6 et Si) au moment où les précurseurs BCl_3 et C_3H_8 sont introduits. Cependant, ces phases semblent disparaître rapidement puisqu'elles ne sont plus retrouvées après seulement 1 min de CVD. Du SiC est toutefois détecté en surface, qui ne paraît pas perturber non plus la croissance de B_xC . De plus, ce SiC semble être repoussé vers la surface au cours de la croissance puisqu'il est parfois retrouvé en surface même après 30 min de CVD. Deux sources de Si dans le réacteur durant la CVD peuvent être identifiées : le substrat de 4H-SiC et le suscepteur graphite recouvert de SiC. Le substrat fournit du Si via les réactions et la diffusion discutées précédemment, mais cette source devrait se tarir avec l'épaississement du B_xC . Concernant le suscepteur, il se recouvre également de B_xC pendant la croissance de chaque échantillon et sa participation à l'apport de Si devrait être limitée (plus vraisemblablement de l'ordre du dopage). L'analyse SIMS montrée dans le paragraphe **5.2.3.2**, bien que qualitative, apporte un élément de réponse. En effet, une diminution progressive de la quantité de Si dans la couche de B_xC a été détectée lorsque l'on s'éloigne de l'interface. Cela suggère fortement le substrat comme source de Si et donc une incorporation dans le B_xC par diffusion.

L'observation de particules de SiC en surface du B_xC après croissance CVD voudrait dire que le SiC formé lors des premiers instants de la CVD n'est pas recouvert et reste en surface du B_xC , un peu à la manière d'un surfactant. Ce comportement est assez surprenant et sans doute inédit pour ce type de matériau réfractaire. Des liaisons chimiques fortes entre le SiC et le B_xC doivent exister (comme celles à l'interface avec le substrat) et déplacer le SiC nécessiterait donc de rompre continuellement ces liaisons. Le mécanisme exact mis en jeu est encore assez flou et demanderait sans doute l'aide de simulations.

Cet excès de SiC en surface tend à diminuer, voire à disparaître, avec le temps de croissance, probablement sous l'effet d'attaque chimique de la phase gazeuse, par l' H_2 mais peut être aussi par des espèces chlorées issues du craquage de BCl_3 . Cela est corroboré par l'observation plus fréquente

de cet excès de SiC en surface quand la croissance de B_xC se fait dans des conditions riches C ($C/B > 1$), conditions qui sont connues pour diminuer la vitesse d'attaque de SiC ^[311].

Un autre effet potentiellement attendu du rapport C/B en phase gazeuse pendant la CVD est une modification de la composition du B_xC , plus particulièrement un enrichissement en C du B_xC quand le C/B augmente. Or, rien de tel n'a été observé, en tout cas d'après les analyses RX, Raman et SIMS. Ceci n'est pas forcément surprenant en considérant la stœchiométrie B_4C mesurée par RBS (quasiment au maximum de la solution solide) pour un rapport C/B=1. Ainsi, les conditions à C/B > 1 n'avaient que peu de chance de modifier cette composition et il aurait sans doute fallu explorer des rapports C/B < 1 pour éventuellement espérer détecter un effet.

En comparant cela aux conditions de CVD employées pour l'homoépitaxie de 4H-SiC dans le même réacteur, notamment un rapport C/Si > 3 en phase gaz, un rapport C/B=1 est finalement plutôt faible. Cependant, il faut corrélérer ce paramètre à la stœchiométrie du B_xC qui contient au mieux ~20 % at. de C, ce qui correspond à un rapport C/B intrinsèque de 1/4 soit 0,25. Ainsi, un rapport C/B=1 en phase gaz est bien au-dessus de la composition la plus riche en C de B_xC . Il faut bien sûr tenir compte de l'effet réducteur assez connu de H_2 sur le C à ces hautes température, raison pour laquelle les rapports C/Si sont > 1 lors de l'épitaxie de SiC (pour les réacteurs à mur froid). Malgré cela, un rapport C/B=1 semble déjà être une condition riche en C pour le B_xC . Alternativement, il pourrait être imaginé que la stœchiométrie du B_xC soit « fixée » par celle du germe formé lors de la boruration/transition. Si ce germe est déjà riche en carbone, il pourrait imposer sa composition au reste de la couche et rendre impossible toute modulation de sa composition. Pour pouvoir tester cette hypothèse, il faudrait être capable de changer la stœchiométrie du germe initial, ce qui nécessiterait une étude conséquente dédiée uniquement à cet aspect.

L'étude sur l'influence de la température de croissance CVD a été perturbée par le fait que les dépôts à $T \leq 1500$ °C ne démarraient pas dans les mêmes conditions qu'à 1600 °C. En effet, les réactions intermédiaires intervenant pendant l'étape de transition en température n'avaient pas forcément eu lieu à $T < 1600$ °C. Les résultats obtenus en étaient faussés. De ce fait, il a fallu passer par une première croissance de 5 min à 1600 °C, suivie d'un abaissement de la température une fois la surface stabilisée en B_xC . En utilisant cette procédure, la température d'hétéroépitaxie a pu être abaissée à 1400 °C en conservant une morphologie raisonnablement bonne. Si la surface du B_xC avant la CVD était vierge d'autres phases, il serait donc envisageable d'obtenir une épitaxie de qualité à une température aussi basse que 1400 °C. C'est finalement du même ordre de température que pour l'hétéroépitaxie du 3C-SiC sur Si.

La **figure 137** résume finalement les principales étapes de la croissance hétéroépitaxiale de B_xC sur 4H-SiC telles que décrites dans ce chapitre.

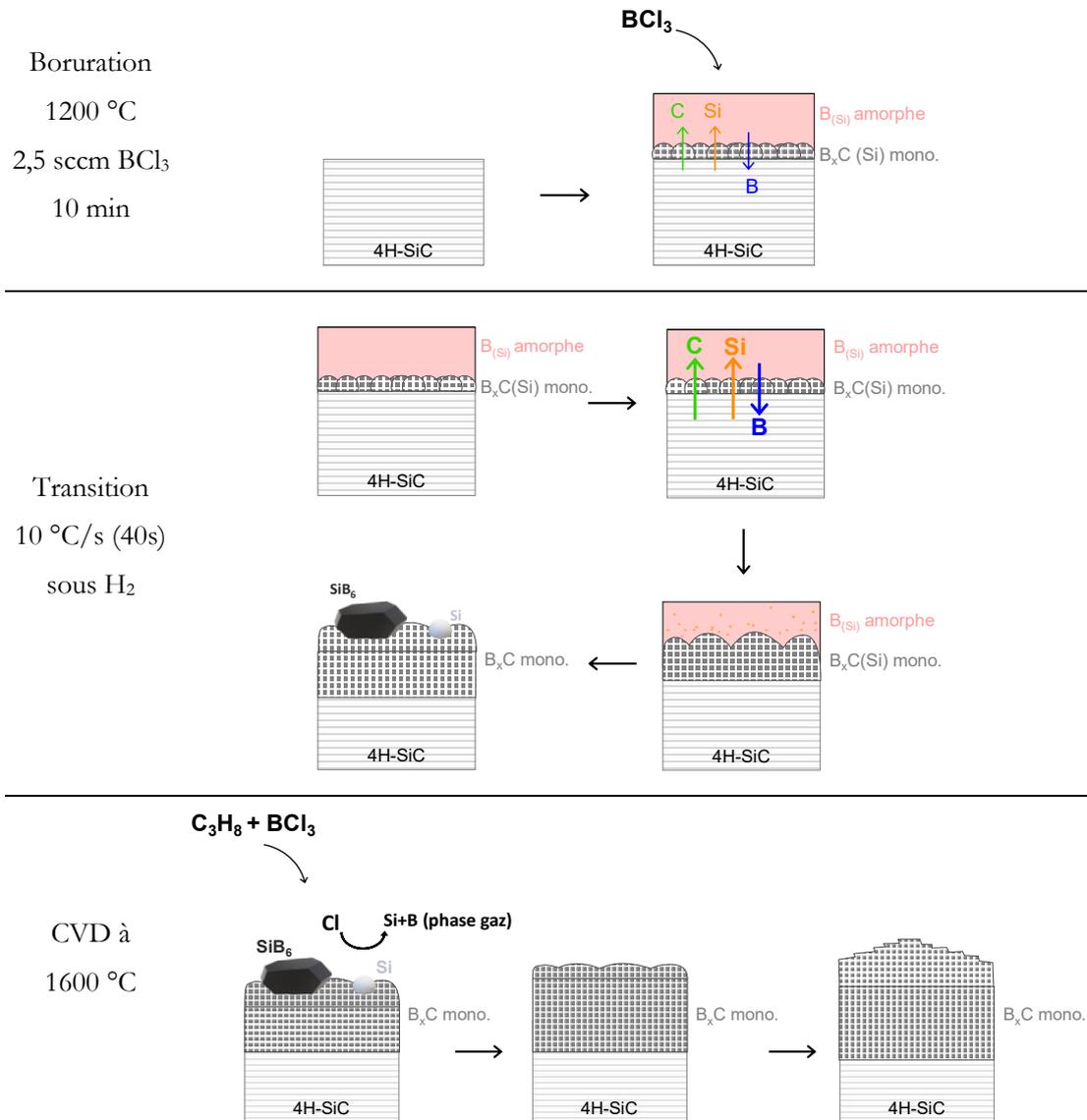


Figure 137 : Schématisations présentant les mécanismes proposés aux différentes étapes de la croissance hétéroépitaxiale de B_xC sur 4H-SiC.

5.5 Conclusion du chapitre

Nous avons démontré, pour la première fois au monde, la croissance hétéroépitaxiale de B_xC sur substrat 4H-SiC face Si. Ceci a été possible en appliquant une procédure de croissance en deux étapes, inspirée du système 3C-SiC/Si. Cependant, l'étape de boruration est bien plus complexe car elle implique différentes réactions (solide-gaz et solide-solide) ainsi qu'une contribution importante des espèces diffusantes (croisées). L'étude des différents paramètres a montré que l'étape la plus importante (et délicate à maîtriser) est probablement celle de la transition boruration/CVD. C'est

sans doute dans cette partie du procédé que se situe le plus de possibilité d'amélioration et d'optimisation.

Bien que complexe au niveau mécanistique, l'ensemble de la procédure est étonnamment robuste et reproductible. Elle fonctionne aussi bien sur face Si (polie ou step-bunchée) que sur face C. Sur cette polarité C, nous avons vérifié que la croissance hétéroépitaxiale directe fonctionnait également, comme reporté par la littérature, en mettant en lumière l'importance du rapport C/B dans ce cas.

Tout au long de ce chapitre, nous avons évoqué l'élément Si en provenance du substrat, que ce soit dans les mécanismes réactionnels de boruration ou pour sa présence dans la couche de B_xC jusqu'à former parfois du SiC en surface. L'emploi du substrat SiC semble donc imposer cet élément comme impureté dans la couche et il pourrait être difficile de s'en débarrasser. Toutefois, nous ne savons toujours pas si sa présence est bénéfique ou délétère à l'hétéroépitaxie, à la qualité cristalline du dépôt et/ou, à terme, à ses propriétés électroniques.

Conclusion générale et perspectives

L'intention principale de ce travail de thèse était de développer l'hétéroépitaxie du carbure de bore, B_xC , sur 4H-SiC, en comprenant son mécanisme de croissance. Le B_xC est un matériau singulier, dont la cristallogénèse, est délicate (**Chapitre 1**). Pourtant, maîtriser la croissance de ce composé binaire représenterait un apport exceptionnel au 4H-SiC, en permettant d'envisager des composants électroniques exploitant l'ingénierie de gap, une perspective novatrice pour le 4H-SiC.

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) a été choisie pour la croissance de B_xC , puisqu'elle est relativement simple à mettre en œuvre et offre une grande versatilité. Nous avons établi, selon plusieurs critères, que le 4H-SiC était le substrat le plus approprié pour la croissance hétéroépitaxiale de B_xC . Pour obtenir des couches minces monocristallines de B_xC sur 4H-SiC et pour contourner les éventuels problèmes liés à la nucléation hétéroépitaxiale d'un matériau sur un substrat fortement désaccordé en maille, nous avons développé une stratégie en deux étapes inspiré du système hétéroépitaxial 3C-SiC/Si. Cela consiste à effectuer une première étape de boruration au cours de laquelle la surface du SiC est idéalement convertie en B_xC monocristallin sous un flux de BCl_3 . Le germe ainsi formé permettrait une reprise de croissance hétéroépitaxiale par CVD sous une atmosphère $BCl_3+C_3H_8$.

En préambule à cette démarche expérimentale, nous avons effectué une étude thermodynamique non exhaustive des systèmes B-C-Si et $H_2/BCl_3/C_3H_8$, présentée dans le **Chapitre 3**. Les résultats de l'étude du couple de diffusion B/SiC ont apporté de nouvelles informations sur la réactivité interfaciale entre le bore et le SiC. Ils ont, en outre, confirmé les prédictions thermodynamiques indiquant la formation de B_xC à l'interface avec SiC, que ce soit à 1000 ou 1700 °C. Ce résultat est donc une preuve expérimentale de la stabilité de l'interface SiC/ B_xC cruciale dans la perspective d'une hétéroépitaxie. Les équilibres thermodynamiques prédits par la modélisation de Chen et al. ont été validés par l'étude du couple de diffusion B/SiC, pour lequel le chemin de réaction expérimental et les compositions des différentes phases ont été établis. Malgré quelques écarts entre la modélisation et les résultats expérimentaux (notamment la solubilité en Si dans le B_xC , qui dépasse les prévisions théoriques), les fonctions établies par Chen et al. se sont révélées cohérentes pour construire une base de données étendue aux espèces gazeuses, pour les calculs thermodynamiques appliqués à la CVD. Grâce à cette base de données,

nous avons pu élaborer des diagrammes de dépôt en phase vapeur et identifier une fenêtre de compositions gazeuses permettant le dépôt de B_xC sans co-dépôt (de graphite ou de bore). Cette fenêtre est avantageusement alignée avec les paramètres d'exploitation du réacteur CVD, offrant ainsi une flexibilité considérable dans les conditions de croissance. De plus, l'analyse de la composition de la phase condensée a démontré une évolution de composition corrélée au rapport C/B dans la phase gazeuse.

Comme suggéré par la littérature, les résultats présentés dans le **Chapitre 4** ont confirmé que les dépôts directs réalisés sur 4H-SiC (0001), face Si, sont systématiquement polycristallins, mais présentent des caractéristiques variables selon les conditions de croissance. En étudiant le dépôt de B_xC de 1200 à 1600 °C, nous avons mis en évidence une évolution de la morphologie avec la température de croissance, caractérisée par une augmentation de la taille des grains avec la température. De plus, dans la gamme de 1200 à 1500 °C, la vitesse de dépôt augmente de 1 à 2 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, délimitant un régime de croissance associé à une faible énergie d'activation (54 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) qui pourrait être de type diffusionnel. Les caractérisations DRX et Raman des dépôts réalisés avec des rapports C/B en phase gazeuse variables ont suggéré qu'une stœchiométrie B_4C était obtenue quasi-systématiquement pour les rapports $C/B \geq 3$ dans la phase gazeuse. En revanche, une réduction de la teneur en carbone du B_xC a été constatée lorsque ce rapport C/B était plus faible, ce qui concorde avec les prédictions thermodynamiques. Ces résultats expérimentaux sont également venus appuyer la modélisation du diagramme de dépôt, en validant expérimentalement l'existence des zones d'obtention de B_xC seul et de B_xC +Graphite. Ces résultats ont confirmé par ailleurs la nécessité d'employer une stratégie de croissance différente pour parvenir à l'hétéroépitaxie de B_xC sur la face Si du 4H-SiC.

Dans le **Chapitre 5**, nous avons réussi à démontrer la croissance hétéroépitaxiale de B_xC sur 4H-SiC face Si. Cette réussite a été permise par la mise en place de la procédure de croissance en deux étapes impliquant une boruration à 1200 °C suivie d'une reprise de croissance CVD à 1600 °C. Les relations d'épitaxie identifiées entre la couche et le substrat, i.e. $B_xC(0001)//4H\text{-SiC}(0001)$ et $B_xC[10\bar{1}0]//4H\text{-SiC}[10\bar{1}0]$, sont simples et identiques à celles mises en évidence dans la littérature sur la face C du 4H-SiC. Les couches épitaxiales obtenues ont une teneur très riche en C (dans les limites de la solution solide), de composition B_4C . L'étude du mécanisme réactionnel, menée à travers l'analyse des étapes successives de la croissance, a révélé que le processus d'hétéroépitaxie diffère sensiblement de ce qui était initialement anticipé. Alors que l'étape de boruration devait permettre de former uniquement le germe monocristallin de B_xC , elle s'est avérée plus complexe. En effet, elle implique diverses réactions, aussi bien solide/gaz que solide/solide, ainsi qu'une contribution significative de phénomènes de diffusion des espèces, qui

s'exacerbent ensuite lors de la transition en température de 1200 à 1600 °C, avant la reprise de croissance par CVD. Une conséquence directe de ces phénomènes réactionnels singuliers, est la présence de silicium provenant du substrat, qui se retrouve sous différentes formes dans les phases transitoires. Il se retrouve également dans la couche CVD de B_xC (à une teneur encore à déterminer) et parfois aussi sous forme d'inclusions de SiC en surface. L'emploi du substrat SiC semble donc inévitablement introduire cet élément comme une impureté potentielle dans la couche de B_xC .

Malgré la complexité intrinsèque du système, cette procédure en deux étapes s'est avérée étonnamment robuste et reproductible. Elle a fonctionné avec succès aussi bien sur la face Si (polie ou step-bunchée) que sur la face C du 4H-SiC. Par ailleurs, nous avons également confirmé que la croissance hétéroépitaxiale directe (sans boruration préalable) était viable uniquement sur face C, comme l'avaient suggéré les travaux antérieurs, mais à condition de contrôler finement le rapport C/B dans la phase gazeuse.

Finalement, nous avons atteint les principaux objectifs définis en début de thèse, que ce soit sur l'obtention de l'hétéroépitaxie de B_xC sur la face Si du 4H-SiC, ou sur la compréhension des mécanismes complexes mis en jeu et la modélisation thermodynamique du système B-C-Si. Il reste encore de vastes questions à explorer, ouvrant ainsi de nombreuses perspectives pour la continuation de cette étude.

Le travail expérimental sur l'hétéroépitaxie de B_xC mérite d'être approfondi afin de répondre aux interrogations encore ouvertes et d'optimiser la croissance. Par exemple, il serait pertinent d'explorer les raisons pour lesquelles la croissance hétéroépitaxiale directe de B_xC est possible sur la face C du 4H-SiC mais pas sur la face Si. Une étude complémentaire sur l'effet de la polarité est en cours au LMI pour éclairer ce point. Une autre question d'intérêt réside dans la possibilité d'obtenir l'hétéroépitaxie d'une couche de B_xC moins riche en carbone que celles démontrées dans cette thèse. Cela nécessiterait une exploration approfondie des conditions de croissance à un rapport C/B inférieur à 1, comme suggéré par les calculs thermodynamiques. En cas de succès, cela pourrait ouvrir la voie à la fabrication d'hétérostructures constituées de couches de B_xC à teneur en C variable. En imaginant que les propriétés électroniques de B_xC soient dépendantes de cette teneur en C, les perspectives de fabrication de composants originaux faisant intervenir le band-gap engineering seraient nombreuses et prometteuses.

La détermination des propriétés électroniques de nos couches est bien sûr un prérequis à ce type d'étude. Concernant l'énergie de bande interdite, des caractérisations très préliminaires en photoluminescence (S. Juillaguet, laboratoire L2C) et en cathodoluminescence (B. Masenelli,

laboratoire INL) ont été faites mais sans parvenir à des résultats probants car les couches ne semblent pas luminescer même à basse température. Des mesures de photoreflectance et d'absorption optique sont envisagées pour compléter le panel de caractérisation optique. Au niveau électrique, il conviendrait de déterminer la concentration de porteurs (trous) dans le matériau et son évolution en fonction des paramètres de croissance. Cette compréhension est essentielle pour pouvoir maîtriser le dopage de nos couches. Des mesures $C(V)$ à sonde mercure et de résistivité 4 pointes sont prévues, pour mieux appréhender le mécanisme de conduction du carbure de bore. La caractérisation des couches de B_xC par mesures d'effet Hall (afin de déterminer la concentration et la mobilité des trous) nécessitera une étude préalable sur la réalisation de contacts ohmiques.

L'ensemble de ce travail de caractérisations nécessiterait de faire croître des couches de B_xC les plus pures possible afin de décorrélérer l'effet des impuretés et atteindre les propriétés intrinsèques du semiconducteur. Il conviendrait donc de travailler sur la réduction de la concentration en Si en provenance du substrat. Travailler à plus basse température pourrait être envisagé, que ce soit pour la boruration et/ou la CVD, pour potentiellement limiter la diffusion de cette impureté. L'étape de transition pourrait également être optimisée dans ce sens, par exemple en commençant la reprise de croissance CVD (à faible vitesse) pendant la transition. Réduire cette diffusion du Si en provenance du substrat devrait permettre non seulement de solutionner le problème de la présence d'inclusions de SiC en surface mais également d'optimiser l'interface $B_xC/4H-SiC$ qui pourrait s'avérer importante si cette hétérostructure est envisagée pour fabriquer des composants électroniques. Un projet ANR intitulé CADOR (Hétérostructures à base de carbures pour une nouvelle génération de détecteurs de neutrons thermiques), récemment accepté, devrait permettre d'avancer sur ces différents points tout en visant la fabrication d'un composant électronique particulier (détecteur de neutrons) tirant partie des propriétés de capture de neutrons thermiques de l'élément bore.

Bibliographie

1. Wöhler and Deville, *Annales de chimie et des physique*. Vol. LII. 1858, France.
2. France, S.c.d., *Bulletin de la Société chimique de Paris. Mémoires*. 1899.
3. Hampe, *Annalen der Chemie*. Vol. CLXXXIII. 1876, Allemagne.
4. Joly, *Sur le Bore*, in *Comptes rendus*. 1873.
5. Curie, J., *Bore-Silicium-Silicates*. Vol. 2. 1884.
6. *Boron*, in *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Editors. 1997, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 139-215.
7. Ridgway, R.R., *Boron Carbide: A New Crystalline Abrasive and Wear-Resisting Product*. Transactions of The Electrochemical Society, 1934. **66**(1): p. 117.
8. Weidlein, E.R. and L.W. Bass, *AMERICAN CHEMICAL EVENTS 1931–1934*. Industrial & Engineering Chemistry, 1935. **27**(4): p. 360-361.
9. Matchen, B. *Applications of ceramics in armor products*. 1996. Trans Tech Publ.
10. Rouault, J., et al., *Sodium Fast Reactor Design: Fuels, Neutronics, Thermal-Hydraulics, Structural Mechanics and Safety*, in *Handbook of Nuclear Engineering*, D.G. Cacuci, Editor. 2010, Springer US: Boston, MA. p. 2321-2710.
11. OECD, *Chernobyl: Assessment of Radiological and Health Impacts: 2002 Update of Chernobyl: Ten Years On*. 2003, Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development.
12. Dresch, A.B., et al., *Ballistic ceramics and analysis of their mechanical properties for armour applications: A review*. Ceramics International, 2021. **47**(7, Part A): p. 8743-8761.
13. Guo, H., et al., *Application of Boron Carbide as Burnable Poison in Sodium Fast Reactors*. Nuclear Technology, 2019. **205**(11): p. 1433-1446.
14. Zhao, Y.X. and I.L. Spain, *X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa*. Physical Review B, 1989. **40**(2): p. 993-997.
15. Rogl, P.F., et al., *The B-rich side of the B–C phase diagram*. Calphad, 2014. **44**: p. 3-9.
16. Albert, B. and H. Hillebrecht, *Boron: Elementary Challenge for Experimenters and Theoreticians*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(46): p. 8640-8668.
17. Parakhonskiy, G., et al., *Experimental pressure-temperature phase diagram of boron: resolving the long-standing enigma*. Scientific Reports, 2011. **1**(1): p. 96.

18. Kurakevych, O.O. and V.L. Solozhenko, *Rhombohedral boron subnitride, B₁₃N₂, by X-ray powder diffraction*. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 2007. **63**(9): p. i80-i82.
19. Sidwick, N.V., *The chemical elements and their compounds*. Journal of Chemical Education, 1950. **27**(9): p. 529.
20. Clark, H.K. and J.L. Hoard, *The Crystal Structure of Boron Carbide*. Journal of the American Chemical Society, 1943. **65**(11): p. 2115-2119.
21. Glaser, F.W., D. Moskowitz, and B. Post, *An Investigation of Boron Carbide*. Journal of Applied Physics, 1953. **24**(6): p. 731.
22. Samsonov, G.V., N.N. Zhuravlev, and I.G. Amnuel, *Fiz Met Met. Akad SSSR*, 1956. **3**: p. 309–313.
23. Zhuravlev, N.N., G. Makarenko, and G.V. Samsonov, *Izvestia Akademii nauk SSSR*, 1961. **1**: p. 133.
24. Elliott, R.P., *The Boron-Carbon System*. 1961, Illinois Inst. of Tech., Chicago. Armour Research Foundation.
25. Ploog, K., *Composition and structure of boron carbides prepared by CVD*. Journal of Crystal Growth, 1974. **24-25**: p. 197-204.
26. Dolloff, R.T., *Research study to determine the phase equilibrium relations of selected metal carbides at high temperatures*. 1960, Union Carbide Corp. Parma Research Lab., Ohio.
27. Kieffer, R., et al., *Investigations in the system Boron-Carbon-Silicon*. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1972. **49**(2): p. 41-46.
28. Bouchacourt, M., F. Thevenot, and J. Ruste, *Études sur le carbure de bore iii. domaine d'existence de la phase carbure de bore*. Journal of the Less Common Metals, 1978. **59**(2): p. 139-152.
29. Beauvy, M., *Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases*. Journal of the Less Common Metals, 1983. **90**(2): p. 169-175.
30. Milashius, V., et al., *Phase equilibria and crystal structure relationships in the ternary Li–B–C system*. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018. **5**(4): p. 853-863.
31. Schwetz, K.A. and P. Karduck, *Investigations in the boron-carbon system with the aid of electron probe microanalysis*. Journal of the Less Common Metals, 1991. **175**(1): p. 1-11.
32. Leithe-Jasper, A. and T. Tanaka, *13th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. 1999: Dinard, France.
33. Werheit, H., *Boron carbide: Consistency of components, lattice parameters, fine structure and chemical composition makes the complex structure reasonable*. Solid State Sciences, 2016. **60**: p. 45-54.

34. Sahu, T., A. Bhattacharyya, and A.N. Gandhi, *Reply to “comment on ‘Raman spectra characterization of boron carbide using first-principles calculations’”*. Physica B: Condensed Matter, 2023. **657**: p. 414781.
35. Yang, J., et al., *Diamond-like BC₃ as a superhard conductor identified by ideal strength calculations*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(34): p. 346223.
36. Baker, P.A., et al., *First-Principles Predictions and Synthesis of B₅₀C₂ by Chemical Vapor Deposition*. Scientific Reports, 2020. **10**(1): p. 4454.
37. Domnich, V., et al., *Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(11): p. 3605-3628.
38. Bouchacourt, M. and F. Thevenot, *Analytical investigations in the B-C system*. Journal of the Less Common Metals, 1981. **82**: p. 219-226.
39. Jansen, M., *High Performance Non-Oxide Ceramics I*. 2003: Springer. 208.
40. Kasper, B., *Phasengleichgewichte im System B-C-N-Si*. 1996, Universität Stuttgart.
41. Rogl, P. and H. Bittermann, *Ternary Metal Boron Carbides*, in *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*, Y.G. Gogotsi and R.A. Andrievski, Editors. 1999, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 29-46.
42. Saengdeejing, A., et al., *Defects in boron carbide: First-principles calculations and CALPHAD modeling*. Acta Materialia, 2012. **60**(20): p. 7207-7215.
43. Schmechel, R. and H. Werheit, *Correlation between structural defects and electronic properties of icosahedral boron-rich solids*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1999. **11**(35): p. 6803-6813.
44. Zhdanov, G. and N. Sevast'yanov, *X-ray investigations of boron carbide structure*. ZhFH, 1943. **52**: p. 326–335.
45. Thévenot, F., *Boron carbide—A comprehensive review*. Journal of the European Ceramic Society, 1990. **6**(4): p. 205-225.
46. Morosin, B., et al., *Neutron powder diffraction refinement of boron carbides nature of intericosahedral chains*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **226**(1): p. 121-125.
47. Mauri, F., N. Vast, and C.J. Pickard, *Atomic structure of icosahedral B₄C boron carbide from a first principles analysis of NMR spectra*. Physical Review Letters, 2001. **87**(8): p. 085506.
48. Sologub, O., Y. Michiue, and T. Mori, *Boron carbide, B_{13-x}C_{2-y} (x=0.12, y=0.01)*. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 2012. **68**(8): p. i67-i67.
49. Vast, N., J. Sjakste, and E. Betranhandy, *Boron carbides from first principles*. Journal of Physics: Conference Series, 2009. **176**(1): p. 012002.
50. Mondal, S., et al., *Disorder and defects are not intrinsic to boron carbide*. Scientific reports, 2016. **6**: p. 19330.

51. Emin, D., G.A. Samara, and C. Wood. *Anomalous Electronic Transport in Boron Carbides*. 1985. Springer.
52. Lazzari, R., et al., *Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B₄C Boron Carbide*. Physical Review Letters, 1999. **83**(16): p. 3230-3233.
53. Saal, J.E., S. Shang, and Z.-K. Liu, *The structural evolution of boron carbide via ab initio calculations*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(23): p. 231915.
54. Shirai, K., K. Sakuma, and N. Uemura, *Theoretical study of the structure of boron carbide B₁₃C₂*. Physical Review B, 2014. **90**(6): p. 064109.
55. Jay, A., *In silico design of a new boron carbide phase*. 2015, Ecole Polytechnique.
56. Balakrishnarajan, M., P. Pancharatna, and R. Hoffmann, *Structure and Bonding in Boron Carbide: The Invincibility of Imperfections*. New Journal of Chemistry, 2007. **31**: p. 473-485.
57. Kuhlmann, U. and H. Werheit, *On the Microstructure of Boron-Carbide*. Solid State Communications, 1992. **83**(11): p. 849-852.
58. Bylander, D.M. and L. Kleinman, *Structure of B₁₃C₂*. Physical Review B, 1991. **43**(2): p. 1487-1491.
59. Emin, D., *Structure and single-phase regime of boron carbides*. Physical Review B, 1988. **38**(9): p. 6041-6055.
60. Aselage, T.L. and D.R. Tallant, *Association of broad icosahedral Raman bands with substitutional disorder in SiB₃ and boron carbide*. Physical Review B, 1998. **57**(5): p. 2675-2678.
61. Werheit, H. and S. Shalamberidze, *Advanced microstructure of boron carbide*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012. **24**(38): p. 385406.
62. Werheit, H., *Are there bipolarons in icosahedral boron-rich solids?* Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(18): p. 186207.
63. Yang, X., W.A.I. Goddard, and Q. An, *Structure and Properties of Boron-Very-Rich Boron Carbides: B₁₂ Icosahedra Linked through Bent CBB Chains*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(4): p. 2448-2453.
64. Raucoules, R., et al., *Mechanical properties of icosahedral boron carbide explained from first principles*. Physical Review B, 2011. **84**(1): p. 014112.
65. Zhang, H., S. Yao, and M. Widom, *Predicted phase diagram of boron-carbon-nitrogen*. Physical Review B, 2016. **93**(14): p. 144107.
66. Hillebrecht, H., et al., *Synthesis and Characterization of Li-containing Boron Carbide r-LiB₁₃C₂*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2019. **645**(3): p. 362-369.
67. Gieske, J.H., T.L. Aselage, and D. Emin, *Elastic properties of boron carbides*. AIP Conference Proceedings, 1991. **231**(1): p. 376.

68. Dodd, S.P., M. Cankurtaran, and B. James, *Ultrasonic determination of the elastic and nonlinear acoustic properties of transition-metal carbide ceramics: TiC and TaC*. Journal of Materials Science, 2003. **38**(6): p. 1107-1115.
69. Lambrecht, W.R.L., et al., *Calculated elastic constants and deformation potentials of cubic SiC*. Physical Review B, 1991. **44**(8): p. 3685-3694.
70. Schwetz, K.A. and W. Grellner, *The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide*. Journal of the Less Common Metals, 1981. **82**: p. 37-47.
71. Murthy, S.R., *Elastic properties of boron carbide*. Journal of Materials Science Letters, 1985. **4**(5): p. 603-605.
72. Manghnani, M., et al., *Elastic and Vibrational Properties of B₄C to 21 GPa*. Science and Technology of High Pressure, 2000: p. 945-948.
73. Straker, M., et al., *Growth of high purity zone-refined Boron Carbide single crystals by Laser Diode Floating Zone method*. Journal of Crystal Growth, 2020: p. 125700.
74. McClellan, K.J., et al., *Room temperature single crystal elastic constants of boron carbide*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(14): p. 3403-3407.
75. Aydin, S. and M. Simsek, *Hypothetically superhard boron carbide structures with a B₁₁C icosahedron and three-atom chain*. physica status solidi (b), 2009. **246**(1): p. 62-70.
76. Gosset, D. and M. Colin, *Boron carbides of various compositions: An improved method for X-rays characterisation*. Journal of Nuclear Materials, 1991. **183**(3): p. 161-173.
77. Tian, T., et al., *Fabrication and characterization of hot-pressed B-rich boron carbide*. Ceramics International, 2022. **48**(12): p. 16505-16515.
78. Beauvy, M., *Proprietes mecaniques du carbure de bore fritté*. Revue Internationale Des Hautes Temperatures et Des Refractaires, 1982. **19**: p. 301-310.
79. Aselage, T.L., S.B. Van Deusen, and B. Morosin, *Solution growth, structure and composition of boron carbide crystals*. Journal of the Less Common Metals, 1990. **166**(1): p. 29-44.
80. Li, J., et al., *The Effects of Carbon Content on the Anisotropic Deformation Mechanism of Boron Carbide*. Materials, 2018. **11**(10): p. 1861.
81. Lazar, P. and R. Podlucky, *Mechanical properties of superhard BC₅*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(25): p. 251904.
82. Berjonneau, J., G. Chollon, and F. Langlais, *Deposition Process of Amorphous Boron Carbide from CH₄/BCl₃/H₂ Precursor*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(12): p. C795.
83. Motte, V., *Comportement de l'hélium implanté dans le carbure de bore B₄C*. 2017, Université Lyon 1.

84. Niihara, K., A. Nakahira, and T. Hirai, *The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(1): p. C-13-C-14.
85. Vogler, T.J., W.D. Reinhart, and L.C. Chhabildas, *Dynamic behavior of boron carbide*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(8): p. 4173.
86. Aselage, T.L., D. Emin, and S.S. McCready, *Conductivities and Seebeck coefficients of boron carbides: Softening bipolaron hopping*. Physical Review B, 2001. **64**(5): p. 054302.
87. Wood, C. and D. Emin, *Conduction mechanism in boron carbide*. Physical Review B, 1984. **29**(8): p. 4582-4587.
88. Bouchacourt, M. and F. Thevenot, *The correlation between the thermoelectric properties and stoichiometry in the boron carbide phase B_4C - $B_{10.5}C$* . Journal of Materials Science, 1985. **20**(4): p. 1237-1247.
89. Werheit, H., *Electrical conductivity of boron carbide from ~ 5 to ~ 2100 K in the whole homogeneity range*. Solid State Sciences, 2022. **132**: p. 106987.
90. Aselage, T.L., et al., *Large Enhancement of Boron Carbides' Seebeck Coefficients through Vibrational Softening*. Physical Review Letters, 1998. **81**(11): p. 2316-2319.
91. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Physique des solides*. 2012: EDP Sciences. 1013.
92. Matsui, T., et al., *High temperature heat capacities and electrical conductivities of boron carbides*. Journal of Nuclear Materials, 1991. **186**(1): p. 7-12.
93. Werheit, H., et al., *Gap-state related photoluminescence in boron carbide*. physica status solidi (b), 2011. **248**(5): p. 1275-1279.
94. Werheit, H., *Present Knowledge of Electronic Properties and Charge Transport of Icosahedral Boron-Rich Solids*. Journal of Physics: Conference Series, 2009. **176**: p. 012019.
95. Sauerschnig, P., et al., *Thermoelectric properties of phase pure boron carbide prepared by a solution-based method*. Advances in Applied Ceramics, 2020. **119**(2): p. 97-106.
96. Roszeitis, S., et al., *Reactive sintering process and thermoelectric properties of boron rich boron carbides*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. **34**(2): p. 327-336.
97. Calandra, M., N. Vast, and F. Mauri, *Superconductivity from doping boron icosahedra*. Physical Review B, 2004. **69**(22): p. 224505.
98. Jay, A., et al., *Theoretical phase diagram of boron carbide from ambient to high pressure and temperature*. Journal of Applied Physics, 2019. **125**(18): p. 185902.
99. Shirai, K., *Electronic structures and mechanical properties of boron and boron-rich crystals (Part I)*. Journal of Superhard Materials, 2010. **32**(3): p. 205-225.
100. Ektarawong, A., et al., *First-principles study of configurational disorder in B_4C using a superatom-special quasirandom structure method*. Physical Review B, 2014. **90**(2): p. 024204.

101. Lee, S., et al., *Characterization of boron carbide thin films fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition from boranes*. Journal of Applied Physics, 1998. **72**(10): p. 4925.
102. Werheit, H., *Assignment of the electronic transitions in B₄C boron carbide implies a specifically distorted crystal structure*. Solid State Sciences, 2018. **86**: p. 38-44.
103. Werheit, H., *On excitons and other gap states in boron carbide*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. **18**(47): p. 10655-10662.
104. Tucker, M., et al., *Boron carbide amorphous solid with tunable band gap*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **861**: p. 157951.
105. Werheit, H., et al., *Isotopic effects on the phonon modes in boron carbide*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010. **22**(39): p. 395401.
106. Wood, C. and D. Emin, *Refractory Materials For High-Temperature Thermoelectric Energy Conversion*. MRS Online Proceedings Library (OPL), 1983. **24**: p. 199.
107. Suri, A.K., et al., *Synthesis and Consolidation of Boron Carbide: A Review*. International Materials Reviews, 2010. **55**: p. 4-40.
108. Innocent, J.-L., et al., *Thermoelectric properties of boron carbide/HfB₂ composites*. Materials for Renewable and Sustainable Energy, 2017. **6**(2): p. 6.
109. Wood, C., D. Emin, and P.E. Gray, *Thermal conductivity behavior of boron carbides*. Physical Review B, 1985. **31**(10): p. 6811-6814.
110. Bouchacourt, M., *Etudes sur la phase carbure de bore. Corrélations propriétés-composition*. 1982, INP Grenoble.
111. Pilladi, T.R., et al., *Thermal expansion of nanocrystalline boron carbide*. Ceramics International, 2012. **38**(5): p. 3723-3728.
112. Ščajev, P., *Investigation of wide-band-gap semiconductor photoelectric properties by using optical techniques with temporal and spatial resolution*. 2013, Vilnius University.
113. Pensl, G., et al., *SiC MATERIAL PROPERTIES*. International Journal of High Speed Electronics and Systems, 2005. **15**(04): p. 705-745.
114. Hong, N.O., et al., *Ni doping of semiconducting boron carbide*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**(2): p. 024513.
115. Gosset, D., *Absorber materials for Generation IV reactors*, in *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*, P. Yvon, Editor. 2017, Woodhead Publishing. p. 533-567.
116. Jostsons, A., et al., *Defect structure of neutron irradiated boron carbide*. Journal of Nuclear Materials, 1973. **49**(2): p. 136-150.
117. Caruso, A.N., et al., *The all boron carbide diode neutron detector: Comparison with theory*. Materials Science and Engineering: B, 2006. **135**(2): p. 129-133.

118. Peterson, G., et al., *Improved p–n heterojunction device performance induced by irradiation in amorphous boron carbide films*. Materials Science and Engineering: B, 2015. **202**: p. 25-30.
119. Peterson, G., et al., *Improved a -B₁₀C_{2+x}H_y/ Si p-n heterojunction performance after neutron irradiation*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2018. **36**(1): p. 6.
120. Nastasi, M., et al., *Electrical and structural characterization of neutron irradiated amorphous boron carbide/silicon p-n heterojunctions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2018. **432**: p. 48-54.
121. Adenwalla, S., et al., *Boron carbide/ n-silicon carbide heterojunction diodes*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(26): p. 4357-4359.
122. Knoll, G.F., *Radiation Detection and Measurement*. 2010: John Wiley & Sons. 857.
123. Goller, G., et al., *The Production of Boron Carbide by Carbothermic Reduction*. High Temperature Materials and Processes, 1996. **15**(1-2): p. 117-122.
124. Alizadeh, A., E. Taheri-Nassaj, and N. Ehsani, *Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(10-11): p. 3227-3234.
125. Khanra, A. and M.M. Godkhindi, *Synthesis of boron carbide by self-propagating high temperature synthesis*. 2005. **41**: p. 30-35.
126. Lee, J.H., et al., *Preparation of B₄C powder from B₂O₃ oxide by SHS process*. Journal of Materials Science Letters, 2000. **19**(11): p. 951-954.
127. Chang, B., et al., *Characterization of boron carbide nanoparticles prepared by a solid state thermal reaction*. Applied Physics A, 2007. **86**(1): p. 83-87.
128. Yamada, K., *Boron Carbide Particles Formed from an Amorphous Boron/ Graphite Powder Mixture Using a Shock-Wave Technique*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(4): p. 1113-1116.
129. Sonber, J.K., et al., *Synthesis, Densification and Characterization of Boron Carbide*. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2013. **72**(2): p. 100-107.
130. Gunjishima, I., T. Akashi, and T. Goto, *Thermoelectric Properties of Single Crystalline B₄C Prepared by a Floating Zone Method*. Materials Transactions, 2001. **42**(7): p. 1445-1450.
131. Zare, A., et al., *Mechanical characterization of boron carbide single crystals*. Journal of the American Ceramic Society, 2022. **105**(5): p. 3030-3042.
132. Domnich, V., et al., *Nanoindentation and Raman spectroscopy studies of boron carbide single crystals*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(20): p. 3783-3785.
133. Werheit, H., et al., *Some properties of single-crystal boron carbide*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(2): p. 575-579.

134. Rasim, K., et al., *Local Atomic Arrangements and Band Structure of Boron Carbide*. Angewandte Chemie International Edition, 2018. **57**(21): p. 6130-6135.
135. Carlsson, J.-O. and P.M. Martin, *Chapter 7 - Chemical Vapor Deposition*, in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P.M. Martin, Editor. 2010, William Andrew Publishing: Boston. p. 314-363.
136. Hampden-Smith, M.J. and T.T. Kodas, *Chemical vapor deposition of metals: Part 1. An overview of CVD processes*. Chemical Vapor Deposition, 1995. **1**(1): p. 8-23.
137. Kräuter, G. and W.S. Rees, *Other Materials*, in *CVD of Nonmetals*. 2007, John Wiley & Sons, Ltd. p. 367-400.
138. Donaldson, J.G., J.B. Stephenson, and A.A. Cochran, *Boron and boron carbide by vapor deposition*. Electrodeposition and Surface Treatment, 1974. **2**(2): p. 149-163.
139. Vandenbulcke, L., et al., *Étude expérimentale du dépôt chimique du carbure de bore à partir de mélanges trichlorure de bore, méthane et hydrogène*. Journal of the Less Common Metals, 1981. **80**(1): p. 7-22.
140. Riley, R.E., et al., *Preparation and uses of amorphous boron carbide coated substrates*. 1981.
141. Kevill, D.N., et al., *Growth of crystals of several boron-carbon compositions by chemical vapor deposition*. Journal of Crystal Growth, 1986. **74**(1): p. 210-216.
142. Olsson, M., et al., *Chemical vapour deposition of boron carbides II: Morphology and microstructure*. Thin Solid Films, 1989. **172**(1): p. 95-109.
143. Vincent, H., et al., *Boron carbide formation from BCl₃-CH₄-H₂ mixtures on carbon substrates and in a carbon-fibre reinforced Al composite*. Carbon, 1996. **34**(9): p. 1041-1055.
144. Choolakkal, A.H., et al., *Conformal chemical vapor deposition of boron-rich boron carbide thin films from triethylboron*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2023. **41**(1): p. 013401.
145. Imam, M., et al., *Gas Phase Chemistry of Trimethylboron in Thermal Chemical Vapor Deposition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(47): p. 26465-26471.
146. Souqui, L., et al., *Texture evolution in rhombohedral boron carbide films grown on 4H-SiC(0001) and 4H-SiC(0001) substrates by chemical vapor deposition*. Dalton Transactions, 2022. **51**: p. 15974-15982.
147. Jansson, U., et al., *Chemical vapour deposition of boron carbides I: Phase and chemical composition*. Thin Solid Films, 1989. **172**: p. 81-93.
148. Liu, Y., et al., *Effect of Carbon Precursors on the Microstructure and Bonding State of a Boron-Carbon Compound Grown by LPCVD*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2008. **5**(3): p. 305-312.

149. Cholet, V., R. Herbin, and L. Vandenbulcke, *Chemical vapour deposition of boron carbide from BBr_3 - CH_4 - H_2 mixtures in a microwave plasma*. Thin Solid Films, 1990. **188**(1): p. 143-155.
150. Lee, K.-W. and S.J. Harris, *Boron carbide films grown from microwave plasma chemical vapor deposition*. Diamond and Related Materials, 1998. **7**(10): p. 1539-1543.
151. Lee, S., et al., *The structural homogeneity of boron carbide thin films fabricated using plasma-enhanced chemical vapor deposition from B_5H_9 + CH_4* . Journal of Applied Physics, 1994. **74**: p. 6919-6924.
152. Ahmed, S., et al., *Boron and aluminum implantation in α - SiC* . Applied Physics Letters, 1994. **65**(1): p. 67-69.
153. Oliveira, J.C., M.N. Oliveira, and O. Conde, *Structural characterisation of B_4C films deposited by laser-assisted CVD*. Surface and Coatings Technology, 1996. **80**(1): p. 100-104.
154. Conde, O., A.J. Silvestre, and J.C. Oliveira, *Influence of carbon content on the crystallographic structure of boron carbide films*. Surface and Coatings Technology, 2000. **125**(1): p. 141-146.
155. Santos, M.J., A.J. Silvestre, and O. Conde, *Laser-assisted deposition of r - B_4C coatings using ethylene as carbon precursor*. Surface and Coatings Technology, 2002. **151-152**: p. 160-164.
156. Mierzejewska, S. and T. Niemyski, *Preparation of crystalline boron carbide by vapour phase reaction*. Journal of the Less Common Metals, 1965. **8**(6): p. 368-374.
157. Deng, J., et al., *The Relationship between the Initial Gas Ratios and the Condensed Phase Composition in the CVD of B_xC with BCl_3 - CH_4 - H_2 Precursors*. Advanced Materials Research, 2011. **239-242**: p. 1761-1765.
158. Vepřek, S., et al., *Development of plasma CVD and feasibility study of boron carbide in-situ coatings for tokamaks*. Journal of Nuclear Materials, 1989. **162-164**: p. 724-731.
159. Conde, O. and A.J. Silvestre, *Laser-assisted deposition of thin films from photoexcited vapour phases*. Applied Physics A, 2004. **79**(3): p. 489-497.
160. Imam, M., et al., *Trimethylboron as Single-Source Precursor for Boron–Carbon Thin Film Synthesis by Plasma Chemical Vapor Deposition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(38): p. 21990-21997.
161. Han, Z., et al., *Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films*. Materials Letters, 2002. **57**(4): p. 899-903.
162. Pascual, E., et al., *Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate RF magnetron sputtering*. Diamond and Related Materials, 1999. **8**(2-5): p. 402-405.
163. Chiang, C.L., H. Holleck, and O. Meyer, *Properties of RF sputtered B_4C thin films*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1994. **91**(1): p. 692-695.

164. Reigada, D.C., et al., *Boron carbide films deposited by a magnetron sputter–ion plating process: film composition and tribological properties*. Diamond and Related Materials, 2000. **9**(3): p. 489-493.
165. Chen, H.-Y., et al., *Synthesis of boron carbide films by ion beam sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2000. **128-129**: p. 329-333.
166. Ronning, C., et al., *Ion beam synthesis of boron carbide thin films*. Surface and Coatings Technology, 2002. **158-159**: p. 382-387.
167. Greuner, H., et al., *Evaluation of vacuum plasma-sprayed boron carbide protection for the stainless steel first wall of WENDELSTEIN 7-X*. Journal of Nuclear Materials, 2004. **329-333**: p. 849-854.
168. Csákó, T., J. Budai, and T. Szörényi, *Property improvement of pulsed laser deposited boron carbide films by pulse shortening*. Applied Surface Science, 2006. **252**(13): p. 4707-4711.
169. Zhang, S., et al., *Stoichiometric controlling of pulsed laser deposited boron–carbon thin films*. Physica B: Condensed Matter, 2012. **407**(13): p. 2382-2384.
170. Chen, R., et al., *Effect of deposition time on the growth mode and stoichiometric of amorphous boron carbide thin films deposited by electron beam evaporation*. Ceramics International, 2018. **44**(14): p. 17298-17304.
171. Bute, A., et al., *Boron carbide thin films deposited by RF-PECVD and PLD technique: A comparative study based on structure, optical properties, and residual stress*. Materials Chemistry and Physics, 2021. **258**: p. 123860.
172. Kervalishvili, P.D., S.O. Shalamberidze, and Y.A. Bikovsky, *Oriented boron carbide films produced by laser spraying*. AIP Conference Proceedings, 1991. **231**(1): p. 524.
173. Norimatsu, W., et al., *Controlled growth of boron-doped epitaxial graphene by thermal decomposition of a B₄C thin film*. Nanotechnology, 2020. **31**(14): p. 145711.
174. Osika, L.M., *X-ray diffraction analysis of boron in boron carbide*. 1959, Knolls Atomic Power Lab. (KAPL), Niskayuna, NY (United States).
175. Allen, R.D., *The Solid Solution Series, Boron-Boron Carbide*. Journal of the American Chemical Society, 1953. **75**(14): p. 3582-3583.
176. Aselage, T.L. and R.G. Tissot, *Lattice Constants of Boron Carbides*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(8): p. 2207-2212.
177. Morris, M., *Standard x-ray diffraction powder patterns*. 1984.
178. Xie, K.Y., et al., *Microstructural characterization of boron-rich boron carbide*. Acta Materialia, 2017. **136**: p. 202-214.
179. Anselmi-Tamburini, U., et al., *Influence of Synthesis Temperature on the Defect Structure of Boron Carbide: Experimental and Modeling Studies*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(6): p. 1382-1387.

180. Larson, A.C., *Comments concerning the crystal structure of B₄C*. AIP Conference Proceedings, 1986. **140**(1): p. 109.
181. Morosin, B., T.L. Aselage, and R.S. Feigelson, *Crystal Structure Refinements of Rhombohedral Symmetry Materials Containing Boron-Rich Icosahedra*. MRS Online Proceedings Library (OPL), 1987. **97**: p. 145.
182. Kwei, G.H. and B. Morosin, *Structures of the Boron-Rich Boron Carbides from Neutron Powder Diffraction: Implications for the Nature of the Inter-Icosahedral Chains*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(19): p. 8031-8039.
183. Dera, P., et al., *New insights into the enigma of boron carbide inverse molecular behavior*. Journal of Solid State Chemistry, 2014. **215**: p. 85-93.
184. Kovalev, I.D., et al., *SHS-produced boron carbide: Some special features of crystal structure*. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2012. **21**(2): p. 134-138.
185. Kirfel, A., A. Gupta, and G. Will, *The nature of the chemical bonding in boron carbide, B₁₃C₂. I. Structure refinement*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1979. **35**(5): p. 1052-1059.
186. Morosin, B., et al., *Rhombohedral crystal structure of compounds containing boron-rich icosahedra*. AIP Conference Proceedings, 1986. **140**(1): p. 70.
187. Konovalikhin, S.V., et al., *Boron Carbide Secrets*. Russian Journal of General Chemistry, 2019. **89**(10): p. 2069-2074.
188. Vast, N., *Propriétés vibrationnelles du bore alpha et du carbure de bore*. 1998, Université Paris VI.
189. Tallant, D.R., et al., *Boron carbide structure by Raman spectroscopy*. Physical Review B, 1989. **40**(8): p. 5649-5656.
190. Shirai, K. and S. Emura, *Lattice vibrations and the bonding nature of boron carbide*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1996. **8**(50): p. 10919–10929.
191. Schaefer, M.C. and R.A. Haber, *Amorphization Mitigation in Boron-Rich Boron Carbides Quantified by Raman Spectroscopy*. Ceramics, 2020. **3**(3): p. 1c-1c.
192. Chauhan, A., et al., *Experimental observations of amorphization in stoichiometric and boron-rich boron carbide*. Acta Materialia, 2019. **181**: p. 207-215.
193. Kuhlmann, U. and H. Werheit, *Raman effect of boron carbide (B₄.3C to B₁₀.37C)*. Journal of Alloys and Compounds, 1994. **205**(1-2): p. 87-91.
194. Cheng, C., et al., *Structure and mechanical properties of boron-rich boron carbides*. Journal of the European Ceramic Society, 2017. **37**(15): p. 4514-4523.

195. Feng, B., et al., *Preparation and thermoelectric properties of B₄C-Si-B composites*. AIP Conference Proceedings, 2012. **1449**(1): p. 315-318.
196. Besnard, C., *Silicon doped boron carbide for armour*. 2017.
197. Du, J., et al., *Thermal stability of dopants in boron carbide*. Scripta Materialia, 2022. **206**: p. 114263.
198. Goldberg, Y., M. Levinshtein, and S. Rumyantsev, *Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. SciTech Book News, 2001. **25**: p. 93-146.
199. Sze, S.M. and K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. 2006.
200. Groebner, J., H.L. Lukas, and F. Aldinger, *System C-Si*, in *COST 507. Thermochemical Database for Light Metal Alloys*. 1998, Office for Official Publications of the European Communities: Belgium.
201. Mercier, F., *Cristallogénèse de carbure de silicium cubique en solution à haute température*. 2009, INPG Grenoble.
202. Lanfant, B., *Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone*. 2014, Université Paris XI.
203. Shaffer, P.T.B., *A review of the structure of silicon carbide*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1969. **25**(3): p. 477-488.
204. Camassel, J. and S. Contreras, *Matériaux semiconducteurs à grand gap : le carbure de silicium (SiC)*, in *Techniques de l'ingénieur Ref: TIP350WEB - "Électronique"*. 2012, Editions T.I. | Techniques de l'Ingénieur.
205. Fisher, G. and P. Barnes, *Towards a unified view of polytypism in SiC*. Philosophical Magazine Part B, 1990. **61**: p. 217-236.
206. Peng, X.-H., et al., *First-principles study of the effects of polytype and size on energy gaps in SiC nanoclusters*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(2): p. 024304.
207. Snead, L.L., et al., *Handbook of SiC properties for fuel performance modeling*. Journal of Nuclear Materials, 2007. **371**(1): p. 329-377.
208. Raynaud, C., *Propriétés physiques et électroniques du carbure de silicium (SiC)*. 2007.
209. Levinshtein, M., S. Rumyantsev, and M. Shur, *Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. SciTech Book News, 2001. **25**: p. 93-146.
210. Ruff, M., H. Mitlehner, and R. Helbig, *SiC devices: physics and numerical simulation*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1994. **41**(6): p. 1040-1054.
211. Li, Z. and R.C. Bradt, *Thermal expansion and thermal expansion anisotropy of SiC polytype*. Journal of Applied Physics, 1986. **60**(2): p. 612-614.
212. Zheng, Y., *Study of Sb surface doping and borosilicate glass gate dielectric for 4H-SiC MOSFETs*. 2017, Auburn University.

213. Bhatnagar, M. and B.J. Baliga, *Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1993. **40**(3): p. 645-655.
214. Abderrazak, H. and E.S.B.H. Hmida, *Silicon Carbide: Synthesis and Properties*, in *Properties and Applications of Silicon Carbide*. 2011. p. 361.
215. Kim, J.-H. and S.-M. Koo, *Epitaxial ZnO thin film transistors on 4H-SiC substrates*. Ceramics International, 2015. **41**(10, Part B): p. 14641-14644.
216. El-Shaer, A., et al., *Fabrication and characterization of n-ZnO on p-SiC heterojunction diodes on 4H-SiC substrates*. Superlattices and Microstructures, 2007. **42**(1): p. 387-391.
217. Meng, L., et al., *Stable p-type ZnO thin films on sapphire and n-type 4H-SiC achieved by controlling oxygen pressure using radical-source laser molecular beam epitaxy*. physica status solidi (a), 2016. **213**(1): p. 72-78.
218. Shih, Y.T., et al., *ZnO-based heterojunction light-emitting diodes on p-SiC(4H) grown by atomic layer deposition*. Applied Physics B, 2010. **98**(4): p. 767-772.
219. Faugier-Tovar, J., et al., *Influence of the Lattice Mismatch on the Atomic Ordering of ZnO Grown by Atomic Layer Deposition onto Single Crystal Surfaces with Variable Mismatch (InP, GaAs, GaN, SiC)*. Condensed Matter, 2017. **2**(1): p. 3.
220. Johnson, M.A.L., et al., *MBE growth and properties of ZnO on sapphire and SiC substrates*. Journal of Electronic Materials, 1996. **25**(5): p. 855-862.
221. Khranovskyy, V., et al., *Heteroepitaxial ZnO nano hexagons on p-type SiC*. Journal of Crystal Growth, 2010. **312**(2): p. 327-332.
222. Rebaoui, Z., et al., *SiC polytypes and doping nature effects on electrical properties of ZnO-SiC Schottky diodes*. Microelectronic Engineering, 2017. **171**: p. 11-19.
223. Kwietniewski, N., et al., *Electrical characterization of ZnO/4H-SiC n-p heterojunction diode*. physica status solidi (a), 2016. **213**(5): p. 1120-1124.
224. Felix, J.F., et al., *Zinc oxide thin films on silicon carbide substrates (ZnO/SiC): electro-optical properties and electrically active defects*. Semiconductor Science and Technology, 2014. **29**(4): p. 045021.
225. Hara, K., et al., *GaN epitaxial growth on 4 degree off-axis Si- and C-face 4H-SiC without buffer layers by tri-halide vapor-phase epitaxy with high-speed wafer rotation*. Japanese Journal of Applied Physics, 2019. **58**(SC): p. SC1039.
226. Kato, J.-i., et al., *Structural anisotropy in GaN films grown on vicinal 4H-SiC surfaces by metallorganic molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(8): p. 1569-1571.
227. Gkanatsiou, A., et al., *Influence of 4H-SiC substrate miscut on the epitaxy and microstructure of AlGaIn/GaN heterostructures*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019. **91**: p. 159-166.

228. Miyake, H., T. Kimoto, and J. Suda, *Effect of ultrathin AlN spacer on electronic properties of GaN/SiC heterojunction bipolar transistors*. Japanese Journal of Applied Physics, 2014. **53**(3): p. 034101.
229. Pankove, J., et al. *High-temperature GaN/SiC heterojunction bipolar transistor with high gain*. in *Proceedings of 1994 IEEE International Electron Devices Meeting*. 1994.
230. Torvik, J.T., J.I. Pankove, and B.V. Zeghbroeck, *GaN/SiC heterojunction bipolar transistors*. Solid-State Electronics, 2000. **44**(7): p. 1229-1233.
231. Johnson, B.J., M.A. Capano, and M.A. Mastro, *Energy band alignment and interface states in AlGaN/4H-SiC vertical heterojunction diodes*. Solid-State Electronics, 2006. **50**(7): p. 1413-1419.
232. Triendl, F., et al., *Low-temperature epitaxial Si on 4H-SiC using metal-induced crystallization*. Materials Letters: X, 2020. **6**: p. 100040.
233. Asghar, M., et al., *Simple method for the growth of 4H silicon carbide on silicon substrate*. AIP Advances, 2016. **6**(3): p. 035201.
234. Pérez-Tomás, A., et al., *Characterization and modeling of n-n Si/SiC heterojunction diodes*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(1): p. 014505.
235. Fissel, A., R. Akhtariyev, and W. Richter, *Stranski-Krastanov growth of Si on SiC(0001)*. Thin Solid Films, 2000. **380**(1): p. 42-45.
236. Hayashi, T., et al., *Novel Power Si/4H-SiC Heterojunction Tunneling Transistor (HETT)*. Materials Science Forum, 2006. **527-529**: p. 1453-1456.
237. Gammon, P., et al., *Bipolar Conduction across a Wafer Bonded p-n Si/ SiC Heterojunction*. Materials Science Forum, 2013. **740-742**: p. 1006-1009.
238. Seifert, H.J. and F. Aldinger, *Phase Equilibria in the Si-B-C-N System*, in *High Performance Non-Oxide Ceramics I*, M. Jansen, Editor. 2002, Springer: Berlin, Heidelberg. p. 1-58.
239. Telle, R., *Structure and Properties of Si-Doped Boron Carbide*, in *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, R. Freer, Editor. 1990, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 249-267.
240. Gröbner, J., *Thermodynamic calculation of the ternary system Al-Si-C*. Calphad, 1996. **20**(2): p. 247-254.
241. Lim, S. and H. Lukas, *Thermodynamische Optimierung des Systems B-C-Si und seiner Randsysteme*. DFG, Hochleistungskeramik, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften, VCh, Weinheim, 1995: p. 605-616.
242. Oden, L.L. and R.A. McCune, *Phase equilibria in the Al-Si-C system*. Metallurgical Transactions A, 1987. **18**(12): p. 2005-2014.

243. Kleykamp, H. and G. Schumacher, *The Constitution of the Silicon-Carbon System*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1993. **97**(6): p. 799-804.
244. Paek, M.-K., J.-J. Pak, and Y.-B. Kang, *Phase equilibria and thermodynamics of Mn-C, Mn-Si, Si-C binary systems and Mn-Si-C ternary system by critical evaluation, combined with experiment and thermodynamic modeling*. Calphad, 2014. **46**: p. 92-102.
245. You, Z., Z. Jiang, and I.-H. Jung, *Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Si-N, Si-C, C-N and Si-C-N systems and its applications to high purity SiC production*. Journal of the European Ceramic Society, 2022. **42**(12): p. 4793-4809.
246. Liang, S.-M., et al., *Key experiments and challenging thermodynamic modeling of the Li-Si-C system*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **698**: p. 743-753.
247. Korniyenko, K. and M. Materials Science International Team, *B-C-Si Ternary Phase Diagram Evaluation · Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials*. MSI Materials Science International Services GmbH.
248. Vlasse, M., et al., *The crystal structure of SiB₆*. Journal of Solid State Chemistry, 1986. **63**(1): p. 31-45.
249. Armas, B., et al., *Determination of the boron-rich side of the B-Si phase diagram*. Journal of the Less Common Metals, 1981. **82**: p. 245-254.
250. Roger, J., et al., *Boron-silicon solid solution: synthesis and crystal structure of a carbon-doped boron-rich SiB_n (n~30) compound*. Journal of Solid State Chemistry France, 2004. **177**: p. 4167-4174.
251. Viala, J.C., R. Hillel, and J. Bouix, *Alliages bore-silicium riches en bore partie I: Préparation d'alliages homogènes, analyse, croissance cristalline*. Journal of the Less Common Metals, 1980. **71**(2): p. 207-218.
252. Ikhmayies, S.J., *Thermo-Calc Determination of Phase Diagram of Si-B Binary System*. Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2021. **73**(1): p. 253-259.
253. Zaitsev, A.I., *Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the Si-B System*. Russian Journal of General Chemistry, 2002. **72**(2): p. 183-192.
254. Wu, J., et al., *Thermodynamic description of Si-B binary system*. Procedia Engineering, 2012. **31**: p. 297-301.
255. Chen, H.M., et al., *Thermodynamic assessment of the B-C-Si system*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **481**(1-2): p. 182-189.
256. Werheit, H., et al., *Solid solutions of silicon in boron-carbide-type crystals*. Journal of Alloys and Compounds, 1994. **209**(1): p. 181-187.

257. Kolel-Veetil, M.K., et al., *Substitution of silicon within the rhombohedral boron carbide (B_4C) crystal lattice through high-energy ball-milling*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. **3**(44): p. 11705-11716.
258. Xinmin, M., N. Cewen, and C. Kefeng, *Structural Characteristics and Quantum Chemistry Calculation of Si-Doped Boron Carbides*. MRS Online Proceedings Library, 1998. **538**(1): p. 579-584.
259. Vasiliev, O., et al., *Silicon in intericosahedra chains of boron carbide*. Journal of the European Ceramic Society, 2022. **42**(13): p. 5515-5521.
260. Khan, A.U., et al., *Locating Si atoms in Si-doped boron carbide: A route to understand amorphization mitigation mechanism*. Acta Materialia, 2018. **157**: p. 106-113.
261. Shaffer, P.T.B., *Solubility of boron in alpha silicon carbide*. Materials Research Bulletin, 1970. **5**(7): p. 519-521.
262. Batha, H. and I. Hardy. *Resistance anomaly in p-type silicon carbide*. in *International Conference on Silicon Carbide*. 1974.
263. Vodakov, Y. and E.N. Mokhov. *Diffusion and solubility of impurities in silicon carbide*. in *International Conference Silicon Carbide*. 1974.
264. Gao, Y., S.I. Soloviev, and T.S. Sudarshan, *Investigation of boron diffusion in 6H-SiC*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(5): p. 905-907.
265. Linnarsson, M.K., et al., *Formation of precipitates in heavily boron doped 4H-SiC*. Applied Surface Science, 2006. **252**(15): p. 5316-5320.
266. Woodbury, H.H. and G.W. Ludwig, *Electron Spin Resonance Studies in SiC*. Physical Review, 1961. **124**(4): p. 1083-1089.
267. More, K.L., et al., *Occurrence and Distribution of Boron-Containing Phases in Sintered β -Silicon Carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(9): p. 695-698.
268. Murata, Y., et al. *Densification of Silicon Carbide by the addition of BN, BP and B_4C and Correlation to their Solid Solubilities*. in *International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Nonoxide Ceramics*. 1978. S. Somiya and S. Saito, eds. Gakujutsu Bunken Fukyu-kai.
269. Tajima, Y. and W.D. Kingery, *Solid Solubility of Aluminum and Boron in Silicon Carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 1982. **65**(2): p. 27-29.
270. Schmidt, J., et al., *High-frequency EPR studies of shallow and deep boron acceptors in 6H-SiC*. Materials Science Forum, 1998. **264-268**.
271. Sridhara, S.G., et al., *Photoluminescence and transport studies of boron in 4H SiC*. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(12): p. 7909-7919.

272. Troffer, T., et al., *Doping of SiC by Implantation of Boron and Aluminum*. *physica status solidi (a)*, 1997. **162**(1): p. 277-298.
273. Dörner, P. 1980, Universitat Stuttgart: Germany.
274. Froment, A.K., *Determination des activités thermodynamiques du bore et du carbone dans la phase carbure du système bore/carbone*. 1989, Paris VI.
275. Chassagne, T., *Croissance et maîtrise de la contrainte dans le SiC cubique sur substrat silicium ou silicium sur oxyde (SOI)*. 2001, Lyon 1.
276. Ferro, G., *Mécanismes de croissance cristalline par épitaxie en phase vapeur du carbure de silicium cubique sur substrats de silicium orienté (100)*. 1997, Lyon 1.
277. Goldstein, J.I., et al., *Quantitative X-Ray Analysis: The Basics*, in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*, J.I. Goldstein, et al., Editors. 2003, Springer US: Boston, MA. p. 391-451.
278. Liu, R., M. Liu, and J. Chang, *Experimental phase diagram of SiC in CH₃SiCl₃-Ar-H₂ system produced by fluidized bed chemical vapor deposition and its nuclear applications*. *Journal of Materials Research*, 2016. **31**(17): p. 2695-2705.
279. Fakih, H., et al., *Phase Equilibria and Reactive Chemical Vapor Deposition (RCVD) of Ti₃SiC₂*. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2008. **29**(3): p. 239-246.
280. Sezer, A.O. and J.I. Brand, *Chemical vapor deposition of boron carbide*. *Materials Science and Engineering: B*, 2001. **79**(3): p. 191-202.
281. Ducarroir, M., P. Salles, and C. Bernard, *Thermodynamics of ZrC - Equilibrium Condition Calculated for Deposition from a CH₄-ZrCl₄-H₂ Gaseous Mixture*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1985. **132**(3): p. 704.
282. Saunders, N. and A.P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. 1998: Elsevier. 497.
283. Andersson, J.-O., et al., *Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science*. *Calphad*, 2002. **26**(2): p. 273-312.
284. Schmid-Fetzer, R., et al., *Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion*. *Calphad*, 2007. **31**(1): p. 38-52.
285. Sundman, B. and J. Ågren, *A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1981. **42**(4): p. 297-301.
286. Dinsdale, A.T., *SGTE data for pure elements*. *Calphad*, 1991. **15**(4): p. 317-425.

287. Paul, A., et al., *Interdiffusion in Multicomponent Systems*, in *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*, A. Paul, et al., Editors. 2014, Springer International Publishing: Cham. p. 387-428.
288. Kirkaldy, J.S. and L.C. Brown, *Diffusion Behaviour in Ternary, Multiphase Systems*. Canadian Metallurgical Quarterly, 1963. **2**(1): p. 89-115.
289. Meerson, G.A., et al., *Preparation and study of the properties of hard alloys from the pseudobinary section SiC-BC by growing from the gaseous phase*. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1965. **4**(2): p. 100-105.
290. Gierlotka, S., O.Y. Oleksyn, and B.F. Palosz, *Si-C-B Systems Synthesized by SHS Method: Phase Diagram and Crystal Structure Evolution*. Materials Science Forum, 1994. **166-169**: p. 529-534.
291. Chen, L., et al., *Phase Diagram and Thermoelectric Property of Si-B System Ceramics*. Journal of The Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1994. **41**: p. 1299-1303.
292. Lee, B.-J., *Prediction of interfacial reactions using thermodynamic calculation and diffusion simulation*. TMS Annual Meeting, 2002: p. 131-144.
293. Harris, S.J., et al., *Reaction Mechanism for the Thermal Decomposition of BCl₃/H₂ Gas Mixtures*. Journal of the Electrochemical Society, 1998. **145**(9): p. 3203.
294. Reinisch, G., G.L. Vignoles, and J.-M. Leyssale, *Reaction Mechanism for the Thermal Decomposition of BCl₃/CH₄/H₂ Gas Mixtures*. The Journal of Physical Chemistry A, 2011. **115**(42): p. 11579-11588.
295. Sartel, C., et al., *Comparative Studies of <0001> 4H-SiC Layers Grown with either Silane or HexaMethylDiSilane / Propane Precursor Systems*. Materials Science Forum, 2004. **457-460**: p. 217-220.
296. Karaman, M., et al., *Kinetic investigation of chemical vapor deposition of B₄C on tungsten substrate*. AIChE Journal, 2006. **52**(12): p. 4161-4166.
297. Moss, T.S., W.J. Lackey, and K.L. More, *Chemical Vapor Deposition of B₁₃C₂ from BCl₃-CH₄-H₂-Argon Mixtures*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(12): p. 3077-3086.
298. Vandenbulcke, L.G., *Theoretical and experimental studies on the chemical vapor deposition of boron carbide*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1985. **24**(4): p. 568-575.
299. Nehl, C.L., H. Liao, and J.H. Hafner, *Optical Properties of Star-Shaped Gold Nanoparticles*. Nano Letters, 2006. **6**(4): p. 683-688.
300. Filonenko, V.P., et al., *Synthesis of Star-Shaped Boron Carbide Micro-Crystallites under High Pressure and High Temperatures*. Crystals, 2018. **8**(12): p. 448.

301. Kuhlmann, U. and H. Werheit, *Improved Raman Effect Studies on Boron Carbide ($B_{4,3}C$)*, *physica status solidi (b)*, 1993. **175**(1): p. 85-92.
302. Jannotti, P., et al., *Raman spectroscopic characterization of the core-rim structure in reaction bonded boron carbide ceramics*. *Applied Physics Letters*, 2015. **106**(4): p. 041903.
303. Guo, Y., et al., *Exfoliation of boron carbide into ultrathin nanosheets*. *Nanoscale*, 2021. **13**(3): p. 1652-1662.
304. Jay, A., et al., *Theoretical Raman spectrum of boron carbide $B_{4,3}C$ under pressure*. *Acta Materialia*, 2023. **255**: p. 119085.
305. Vandenbulcke, L. and G. Vuillard, *Méthodes et techniques*. *L'actualité chimique*, 1978: p. 19.
306. Soueidan, M., *Heteroepitaxial growth of 3C-SiC on hexagonal SiC substrates; Analysis by accelerated ion beam techniques of the incorporated impurities*. 2006, Université Lyon 1.
307. *Thermodynamics and Kinetics of Chemical Vapour Deposition*, in *Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*, Y. Xu and X.-T. Yan, Editors. 2010, Springer: London. p. 129-164.
308. Xie, J., et al. *Characterization of GaN epitaxial films grown on SiN_x and TiN_x porous network templates: Gallium Nitride Materials and Devices*. 2006.
309. Gourbeyre, C., et al., *Control of Stress with Growth Conditions and Mechanical Parameters Determination of 3C-SiC Heteroepitaxial Thin Films*. *MRS Online Proceedings Library*, 2001. **657**(1): p. 520.
310. Jousseume, Y., et al., *From dissolution to controlled macrostepping of 4H-SiC during liquid Si-induced structuring in a sandwich configuration*. *Journal of Crystal Growth*, 2023. **617**: p. 127294.
311. Hallin, C., et al., *In situ substrate preparation for high-quality SiC chemical vapour deposition*. *Journal of Crystal Growth*, 1997. **181**(3): p. 241-253.

Valorisation des travaux de recherche

- **Yamina Benamra**, Laurent Auvray, Jérôme Andrieux, François Cauwet, Maria-Paz Alegre, Fernando Lloret, Daniel Araujo, Marina Gutierrez, et Gabriel Ferro, *Epitaxial Growth of Boron Carbide on 4H-SiC*. Solid State Phenomena, 2023, **343**, p. 3-8. <https://doi.org/10.4028/p-6t47nz>.
- **Yamina Benamra**, Jérôme Andrieux, Bruno Gardiola, Laurent Auvray, Gabriel Ferro, Olivier Dezellus, *Réactivité et couple de diffusion dans le système B-C-Si à haute température*, Communication orale : MATERIAUX 2022, Colloque 13, 2022, Lille, France.
- **Yamina Benamra**, Cauwet François, Auvray Laurent, Andrieux Jérôme, Ferro Gabriel, *Epitaxial growth of B_xC on 4H-SiC*, Communication orale ICSCRM 2022, 2022, Davos, Switzerland.

Annexes

Annexe 1 : Base de données thermodynamique du système B-C-Si-H-Cl-Ar compilée.

```
$*****
$ ELEMENTS
$*****

$ From database: SSUB3

ELEMENT /-      ELECTRON_GAS          0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT VA      VACUUM                0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT B       BETA_RHOMBO_B         1.0811E+01  1.2220E+03  5.9000E+00!
ELEMENT C       GRAPHITE               1.2011E+01  1.0540E+03  5.7400E+00!
ELEMENT SI      DIAMOND_A4             2.8085E+01  3.2175E+03  1.8820E+01!
ELEMENT CL      1/2_MOLE_CL2 (GAS)     3.5453E+01  4.5900E+03  1.1148E+02!
ELEMENT H       1/2_MOLE_CL2 (GAS)     1.0079E+00  4.2340E+03  6.5285E+01!
ELEMENT AR      1_MOLE_AR (GAS)        3.9948E+01  0.0000E+00  3.6982E+01!

$*****
$ SPECIES
$*****

SPECIES B11C          B11C1  !
SPECIES B12           B12   !
SPECIES CB2           B2C1  !
SPECIES C2B           B1C2  !
SPECIES B10H14        B10H14!
SPECIES B14SI1        B14SI1!
SPECIES B1C1           B1C1!
SPECIES B1CL1          B1CL1!
SPECIES B1CL1H1        B1CL1H1!
SPECIES B1CL1H2        B1CL1H2!
SPECIES B1CL2           B1CL2!
SPECIES B1CL2H1        B1CL2H1!
SPECIES B1CL3           B1CL3!
SPECIES B1H1           B1H1!
SPECIES B1H2           B1H2!
SPECIES B1H3           B1H3!
SPECIES B2             B2!
SPECIES B2CL4          B2CL4!
SPECIES B2H6           B2H6!
SPECIES B4C1           B4C1!
SPECIES B4SI1          B4SI1!
SPECIES B5H9           B5H9!
```

SPECIES B6SI1	B6SI1!
SPECIES C12CL2H10SI1	C12CL2H10SI1!
SPECIES C1CL1	C1CL1!
SPECIES C1CL1H1	C1CL1H1!
SPECIES C1CL1H2	C1CL1H2!
SPECIES C1CL1H3	C1CL1H3!
SPECIES C1CL2	C1CL2!
SPECIES C1CL2H1	C1CL2H1!
SPECIES C1CL2H2	C1CL2H2!
SPECIES C1CL2H4SI1	C1CL2H4SI1!
SPECIES C1CL3	C1CL3!
SPECIES C1CL3H1	C1CL3H1!
SPECIES C1CL3H3SI1	C1CL3H3SI1!
SPECIES C1CL4	C1CL4!
SPECIES C1H1	C1H1!
SPECIES C1H2	C1H2!
SPECIES C1H3	C1H3!
SPECIES C1H4	C1H4!
SPECIES C1SI1	C1SI1!
SPECIES C1SI2	C1SI2!
SPECIES C2	C2!
SPECIES C2CL1	C2CL1!
SPECIES C2CL1H1	C2CL1H1!
SPECIES C2CL1H3	C2CL1H3!
SPECIES C2CL1H5	C2CL1H5!
SPECIES C2CL1H7SI1	C2CL1H7SI1!
SPECIES C2CL2	C2CL2!
SPECIES C2CL2H2_1_1C2H2CL2	C2CL2H2!
SPECIES C2CL2H2_CIS	C2CL2H2!
SPECIES C2CL2H2_TRANS	C2CL2H2!
SPECIES C2CL2H4	C2CL2H4!
SPECIES C2CL2H6SI1	C2CL2H6SI1!
SPECIES C2CL3	C2CL3!
SPECIES C2CL3H1	C2CL3H1!
SPECIES C2CL3H3	C2CL3H3!
SPECIES C2CL4	C2CL4!
SPECIES C2CL4H2	C2CL4H2!
SPECIES C2CL5	C2CL5!
SPECIES C2CL5H1	C2CL5H1!
SPECIES C2CL6	C2CL6!
SPECIES C2H1	C2H1!
SPECIES C2H2	C2H2!
SPECIES C2H3	C2H3!
SPECIES C2H4	C2H4!
SPECIES C2H5	C2H5!
SPECIES C2H6	C2H6!
SPECIES C2H8SI1	C2H8SI1!
SPECIES C2SI1	C2SI1!
SPECIES C3	C3!
SPECIES C3CL1H9SI1	C3CL1H9SI1!
SPECIES C3H1	C3H1!
SPECIES C3H4_1	C3H4!
SPECIES C3H4_2	C3H4!
SPECIES C3H6	C3H6!
SPECIES C3H6_2	C3H6!
SPECIES C3H8	C3H8!
SPECIES C4	C4!
SPECIES C4H1	C4H1!
SPECIES C4H10_1	C4H10!
SPECIES C4H10_2	C4H10!
SPECIES C4H12SI1	C4H12SI1!

SPECIES C4H2	C4H2!
SPECIES C4H4	C4H4!
SPECIES C4H4_1_3	C4H4!
SPECIES C4H6_1	C4H6!
SPECIES C4H6_2	C4H6!
SPECIES C4H6_3	C4H6!
SPECIES C4H6_4	C4H6!
SPECIES C4H6_5	C4H6!
SPECIES C4H8	C4H8!
SPECIES C4H8_1	C4H8!
SPECIES C4H8_2	C4H8!
SPECIES C4H8_3	C4H8!
SPECIES C4H8_4	C4H8!
SPECIES C4H8_5	C4H8!
SPECIES C5	C5!
SPECIES C60	C60!
SPECIES C6CL1H5	C6CL1H5!
SPECIES C6CL2H6SI1	C6CL2H6SI1!
SPECIES C6CL3H5SI1	C6CL3H5SI1!
SPECIES C6H6	C6H6!
SPECIES CL1H1	CL1H1!
SPECIES CL1H1SI1	CL1H1SI1!
SPECIES CL1H3SI1	CL1H3SI1!
SPECIES CL1SI1	CL1SI1!
SPECIES CL2	CL2!
SPECIES CL2H2SI1	CL2H2SI1!
SPECIES CL2SI1	CL2SI1!
SPECIES CL3H1SI1	CL3H1SI1!
SPECIES CL3SI1	CL3SI1!
SPECIES CL4SI1	CL4SI1!
SPECIES H1SI1	H1SI1!
SPECIES H2	H2!
SPECIES H2SI1	H2SI1!
SPECIES H3SI1	H3SI1!
SPECIES H4SI1	H4SI1!
SPECIES H6SI2	H6SI2!
SPECIES SI2	SI2!
SPECIES SI3	SI3!

\$ FUNCTIONS

FUNCTION F959T 298.15 -6197.37857-15.6250184*T-20.78611*T*LN(T); 6000 N
!

FUNCTION F1391T 298.15 +558741.081-13.340364*T-20.91611*T*LN(T)
+7.20885E-05*T**2-5.63569667E-09*T**3+4306.9065*T**(-1); 4800 Y
+593321.479-80.4363033*T-13.38924*T*LN(T)-5.13201E-04*T**2
-2.51243833E-09*T**3-26985320*T**(-1); 10000 N !

FUNCTION F1368T 298.15 +35719.8665-742.595159*T+102.9528*T*LN(T)
-.5464555*T**2+9.07147E-05*T**3-225559.45*T**(-1); 400 Y
-12892.3573+184.63672*T-46.224*T*LN(T)-.35411075*T**2
+4.85348833E-05*T**3+2637970*T**(-1); 600 Y
-77448.7425+1113.01602*T-188.3528*T*LN(T)-.2174362*T**2
+2.44556167E-05*T**3+8061880*T**(-1); 1000 Y
-227784.156+2678.32782*T-415.2963*T*LN(T)-.0639556*T**2
+4.844075E-06*T**3+26886595*T**(-1); 1600 Y
-366769.22+3646.5291*T-546.7735*T*LN(T)-.00815951*T**2

+3.64899833E-07*T**3+54699500*T**(-1); 3000 Y
 -425805.521+3899.74941*T-578.7392*T*LN(T)-3.9619135E-04*T**2
 +9.12941833E-09*T**3+75395700*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1462T 298.15 +819014.012-31.9756267*T-25.80349*T*LN(T)
 -.009170965*T**2+1.30752E-06*T**3+16360.605*T**(-1); 800 Y
 +817135.086+6.44812575*T-31.91701*T*LN(T)-.002164057*T**2
 -4.75160167E-08*T**3+50350.1*T**(-1); 2600 Y
 +800482.495+27.7009544*T-33.62021*T*LN(T)-.0037317085*T**2
 +1.23175517E-07*T**3+9965575*T**(-1); 5500 Y
 +715628.055+253.084626*T-60.22322*T*LN(T)-2.1112525E-05*T**2
 +2.628245E-08*T**3+60956750*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1468T 298.15 +778206.128+23.8462342*T-37.62667*T*LN(T)
 -.015152905*T**2+1.86568667E-06*T**3-1881.1325*T**(-1); 1000 Y
 +762702.698+181.146396*T-60.35236*T*LN(T)-7.19561E-05*T**2
 -4.60731E-08*T**3+2015704*T**(-1); 4200 Y
 +786228.057+74.0287453*T-46.85278*T*LN(T)-.003154117*T**2
 +7.750975E-08*T**3-4041597*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1477T 298.15 +162247.881-1.85742487*T-30.9319*T*LN(T)
 -.00562213*T**2+8.599485E-07*T**3+96986.2*T**(-1); 900 Y
 +157110.448+54.651527*T-39.23207*T*LN(T)+6.487225E-04*T**2
 -7.175235E-08*T**3+721699*T**(-1); 3400 Y
 +235718.285-171.235342*T-12.42005*T*LN(T)-.003067092*T**2
 +8.21189333E-09*T**3-40275425*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1497T 298.15 +117968.021+11.308331*T-36.41345*T*LN(T)
 -.010604385*T**2+1.10787967E-06*T**3+165678.1*T**(-1); 1000 Y
 +108239.776+106.252743*T-50.0409*T*LN(T)-.0019552175*T**2
 +5.5267E-08*T**3+1488047*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1506T 298.15 -91951.4387-36.7625336*T-26.86347*T*LN(T)
 -.029215775*T**2+3.243685E-06*T**3+98977.4*T**(-1); 900 Y
 -112716.315+177.318684*T-57.87019*T*LN(T)-.008264155*T**2
 +5.23591E-07*T**3+2737662*T**(-1); 2200 Y
 -143978.927+356.179082*T-81.44616*T*LN(T)-2.3816445E-04*T**2
 +6.30129667E-09*T**3+10685240*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1531T 298.15 -76717.0681+38.19962*T-44.84677*T*LN(T)
 -.011773095*T**2+1.98507167E-06*T**3+225800.35*T**(-1); 800 Y
 -83307.2906+125.794624*T-58.0933*T*LN(T)+1.1201255E-04*T**2
 -2.04514833E-08*T**3+844125*T**(-1); 5400 Y
 -12752.6009-59.3836712*T-36.23794*T*LN(T)-.002962189*T**2
 +6.16896667E-08*T**3-43195345*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1541T 298.15 -261560.1-39.4957905*T-30.26655*T*LN(T)
 -.045091385*T**2+8.58089667E-06*T**3+129911.3*T**(-1); 600 Y
 -273354.382+151.868967*T-60.31654*T*LN(T)-.01041197*T**2
 +9.48959167E-07*T**3+1015475.5*T**(-1); 1400 Y
 -291382.646+293.645957*T-79.96461*T*LN(T)-6.823625E-04*T**2
 +2.768985E-08*T**3+4190025*T**(-1); 3700 Y
 -296985.535+316.516588*T-82.8273*T*LN(T)-3.9027305E-05*T**2
 +9.35416833E-10*T**3+6239475*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1557T 298.15 -421907.285+65.1801347*T-49.8896*T*LN(T)
 -.035091835*T**2+7.33748E-06*T**3+199940.4*T**(-1); 600 Y
 -433713.866+253.22729*T-79.31692*T*LN(T)-.001857311*T**2
 +1.69072E-07*T**3+1105300*T**(-1); 1700 Y
 -437183.576+280.593098*T-83.10763*T*LN(T)-4.999587E-06*T**2
 +1.11951983E-10*T**3+1716009*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1663T 298.15 +438634.121+.487669024*T-25.51574*T*LN(T)
 -.003599787*T**2-8.3802E-08*T**3-65902.75*T**(-1); 800 Y
 +431905.323+60.6127222*T-33.91464*T*LN(T)+2.7803635E-04*T**2
 -2.635735E-07*T**3+857056.5*T**(-1); 1900 Y
 +506133.014-316.410008*T+14.73958*T*LN(T)-.01347488*T**2
 +4.34139E-07*T**3-19911350*T**(-1); 3500 Y
 +300895.2+283.015176*T-56.71971*T*LN(T)-.002922938*T**2
 +1.63579533E-07*T**3+87173100*T**(-1); 5800 Y
 -200719.32+1479.84894*T-195.9874*T*LN(T)+.01428863*T**2
 -2.35617833E-07*T**3+4.2671285E+08*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1712T 298.15 +309752.904-9.09841304*T-26.63895*T*LN(T)
 -.011276995*T**2+9.34868E-09*T**3-61010.7*T**(-1); 700 Y
 +310119.645-34.4051787*T-22.26708*T*LN(T)-.01837512*T**2
 +1.71489167E-06*T**3+73910.35*T**(-1); 1400 Y
 +274585.874+243.984452*T-60.78432*T*LN(T)+3.617634E-04*T**2
 -9.644785E-09*T**3+6282680*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1727T 298.15 +83198.6171-86.8456232*T-12.87203*T*LN(T)
 -.030065115*T**2+2.44170667E-06*T**3-235475.25*T**(-1); 800 Y
 +71889.2846+23.4582694*T-28.59129*T*LN(T)-.02110519*T**2
 +1.620855E-06*T**3+1215614.5*T**(-1); 1600 Y
 +19486.0299+378.655738*T-76.65203*T*LN(T)-.0011497315*T**2
 +3.81149667E-08*T**3+12116605*T**(-1); 4700 Y
 +5379.33085+427.301126*T-82.59504*T*LN(T)-5.582035E-05*T**2
 +1.10261683E-09*T**3+18352525*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1913T 298.15 +829926.969-93.2007055*T-13.63395*T*LN(T)
 -.033960835*T**2+7.30767333E-06*T**3-67153.4*T**(-1); 600 Y
 +815354.412+137.9026*T-49.68482*T*LN(T)+.00543292*T**2
 -7.11178167E-07*T**3+1030739.5*T**(-1); 1400 Y
 +823475.255+55.7356682*T-37.91694*T*LN(T)-.001645613*T**2
 +5.37223333E-08*T**3+105366.3*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1929T 298.15 +766451.975+37.2707382*T-37.72971*T*LN(T)
 -.01712391*T**2+2.36950833E-06*T**3+20469.57*T**(-1); 900 Y
 +751376.887+200.9671*T-61.66618*T*LN(T)+1.9616045E-04*T**2
 -4.39825833E-08*T**3+1839663*T**(-1); 4800 Y
 +796481.729+45.4256517*T-42.68606*T*LN(T)-.0032453955*T**2
 +6.99416333E-08*T**3-17589540*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1943T 298.15 -518102.498+175.96411*T-74.67268*T*LN(T)
 -.05734025*T**2+1.19995733E-05*T**3+338121.6*T**(-1); 600 Y
 -529084.525+390.555087*T-109.2965*T*LN(T)-.01151211*T**2
 +1.046014E-06*T**3+930300*T**(-1); 800 Y
 -529986.437+415.950062*T-113.3128*T*LN(T)-.0076822*T**2
 +5.99438833E-07*T**3+803388.5*T**(-1); 1000 Y
 -518884.747+333.122005*T-101.9335*T*LN(T)-.01315368*T**2
 +1.1941205E-06*T**3-1198864.5*T**(-1); 1600 Y
 -542817.222+525.993163*T-128.6898*T*LN(T)-2.9809325E-05*T**2
 +7.86661667E-10*T**3+2756105.5*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F1975T 298.15 +27306.2833-167.644062*T-.4655732*T*LN(T)
 -.10923545*T**2+1.39321867E-05*T**3+27295.47*T**(-1); 700 Y
 -7011.34498+272.53397*T-66.60291*T*LN(T)-.05235645*T**2
 +4.69880333E-06*T**3+3372631*T**(-1); 1300 Y
 -93616.4339+961.476296*T-162.173*T*LN(T)-.0048996925*T**2
 +2.19709167E-07*T**3+18247720*T**(-1); 3300 Y
 -128807.411+1114.66695*T-181.541*T*LN(T)-1.6398765E-04*T**2
 +3.77104333E-09*T**3+30339030*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F2177T 298.15 +65999.845-413.027897*T+41.17228*T*LN(T)
-.24759865*T**2+2.96437833E-05*T**3-140561.05*T**(-1); 400 Y
+53683.4409-209.593493*T+9.731524*T*LN(T)-.2208148*T**2
+2.96042333E-05*T**3+663530*T**(-1); 600 Y
+17879.0907+303.38793*T-68.75986*T*LN(T)-.1455308*T**2
+1.6339635E-05*T**3+3687966*T**(-1); 1000 Y
-82240.0906+1345.58602*T-219.852*T*LN(T)-.04339896*T**2
+3.29830333E-06*T**3+16226075*T**(-1); 1600 Y
-179332.156+2018.89074*T-311.2277*T*LN(T)-.00476976*T**2
+2.04984667E-07*T**3+35779060*T**(-1); 3200 Y
-216236.376+2172.59907*T-330.546*T*LN(T)-2.458644E-04*T**2
+5.696865E-09*T**3+49138780*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F3895T 298.15 +710430.933-17.7062919*T-20.97529*T*LN(T)
+1.998237E-04*T**2-3.34617167E-08*T**3+1680.6515*T**(-1); 3400 Y
+698015.711+2.57175186*T-23.05071*T*LN(T)-6.04604E-05*T**2
+6.74291667E-10*T**3+8558245*T**(-1); 10000 Y
+736197.571-32.7975309*T-19.44529*T*LN(T)-1.5396035E-04*T**2
-6.15402167E-11*T**3-56188350*T**(-1); 20000 N !

FUNCTION F3891T 298.15 -350462.035+1458.58393*T-269.1023*T*LN(T)
-.1193277*T**2+6144415*T**(-1); 800 N !

FUNCTION F3908T 298.15 +430380.61-32.2088286*T-27.912*T*LN(T)
-.0095355*T**2+1.78116E-06*T**3+16875*T**(-1); 600 Y
+426634.921+23.9839802*T-36.598*T*LN(T)-5.29E-04*T**2
+1.65483333E-08*T**3+321110*T**(-1); 2100 Y
+433447.967-3.47369953*T-33.193*T*LN(T)-.0011784*T**2+3.145E-08*T**3
-2041800*T**(-1); 4500 Y
+420565.429+14.9274192*T-35.084*T*LN(T)-.0012813*T**2+4.57E-08*T**3
+8952545*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F3964T 298.15 +297478.391-21.6173825*T-30.46591*T*LN(T)
-.014884115*T**2+1.82095167E-06*T**3+73288.5*T**(-1); 800 Y
+290131.119+70.5294231*T-44.26189*T*LN(T)-.00328103*T**2
-2.25662667E-08*T**3+812768.5*T**(-1); 2500 Y
+255737.096+150.855609*T-53.02404*T*LN(T)-.004055922*T**2
+1.69034E-07*T**3+17854120*T**(-1); 4900 Y
+109121.204+585.541093*T-105.0804*T*LN(T)+.0041286795*T**2
-7.10935333E-08*T**3+95152800*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F3980T 298.15 +104824.799-16.8525311*T-31.58516*T*LN(T)
-.02490457*T**2+2.64820833E-06*T**3+82976.3*T**(-1); 900 Y
+88022.1333+153.942764*T-56.27275*T*LN(T)-.00839914*T**2
+5.097615E-07*T**3+2258896*T**(-1); 2300 Y
+53726.2891+343.345383*T-81.10576*T*LN(T)-2.804465E-04*T**2
+7.304845E-09*T**3+11345080*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F3990T 298.15 -89110.807-132.989389*T-10.68323*T*LN(T)
-.0542793*T**2+6.89417E-06*T**3-60230.8*T**(-1); 700 Y
-104769.507+74.7057426*T-42.09299*T*LN(T)-.02599449*T**2
+2.06084833E-06*T**3+1415287.5*T**(-1); 1500 Y
-161046.437+472.930881*T-96.33886*T*LN(T)-.002328033*T**2
+8.73477E-08*T**3+12542680*T**(-1); 4000 Y
-184206.815+560.155392*T-107.137*T*LN(T)-1.0181855E-04*T**2
+2.117355E-09*T**3+21898210*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4009T 298.15 +209449.745+62.9967636*T-47.75898*T*LN(T)
-.009342875*T**2+1.59250817E-06*T**3+267561.3*T**(-1); 800 Y
+202762.81+147.285041*T-60.40155*T*LN(T)+.001475662*T**2

$-1.72516E-07 * T^{**3} + 943304.5 * T^{**(-1)}$; 3500 Y
 $+255841.205 - 96.5869777 * T - 29.46577 * T * LN(T) - .00612604 * T^{**2}$
 $+1.65379483E-07 * T^{**3} - 14718280 * T^{**(-1)}$; 6000 N !

FUNCTION F4033T 298.15 +56840.6596+41.1708972*T-45.1797*T*LN(T)
 $-.02469334 * T^{**2} + 3.64712333E-06 * T^{**3} + 235875.6 * T^{**(-1)}$; 700 Y
 $+45810.59 + 184.682965 * T - 66.82711 * T * LN(T) - .00541851 * T^{**2}$
 $+3.46724167E-07 * T^{**3} + 1305992 * T^{**(-1)}$; 2300 Y
 $+25798.6296 + 300.565504 * T - 82.13116 * T * LN(T) - 1.392583E-04 * T^{**2}$
 $+3.62480167E-09 * T^{**3} + 6355535 * T^{**(-1)}$; 6000 N !

FUNCTION F4043T 298.15 -108688.759-48.9724494*T-28.61871*T*LN(T)
 $-.049914775 * T^{**2} + 7.08696167E-06 * T^{**3} + 163185.75 * T^{**(-1)}$; 700 Y
 $-127661.851 + 203.322952 * T - 66.79925 * T * LN(T) - .01533167 * T^{**2}$
 $+1.12635083E-06 * T^{**3} + 1949395.5 * T^{**(-1)}$; 1800 Y
 $-171513.153 + 484.362957 * T - 104.5204 * T * LN(T) - 5.38068E-04 * T^{**2}$
 $+1.51199483E-08 * T^{**3} + 11780190 * T^{**(-1)}$; 6000 N !

FUNCTION F4048T 298.15 -452978.809+157.851489*T-68.63852*T*LN(T)
 $-.0458148 * T^{**2}$; 700 N !

FUNCTION F4059T 298.15 +57076.3196+135.267041*T-62.88617*T*LN(T)
 $-.017755615 * T^{**2} + 2.98128833E-06 * T^{**3} + 410528.9 * T^{**(-1)}$; 800 Y
 $+46941.2456 + 267.412432 * T - 82.82132 * T * LN(T) - 6.52075E-05 * T^{**2}$
 $+2.26775E-09 * T^{**3} + 1393848 * T^{**(-1)}$; 6000 N !

FUNCTION F4067T 298.15 -124294.612+83.3822777*T-52.48688*T*LN(T)
 $-.0431912 * T^{**2} + 6.11835E-06 * T^{**3} + 362334.45 * T^{**(-1)}$; 700 Y
 $-142546.257 + 324.990955 * T - 89.03261 * T * LN(T) - .01012461 * T^{**2}$
 $+3.99136667E-07 * T^{**3} + 2094443.5 * T^{**(-1)}$; 2300 Y
 $-165816.512 + 459.70937 * T - 106.8247 * T * LN(T) - .003984073 * T^{**2}$
 $-2.84294833E-10 * T^{**3} + 7973680 * T^{**(-1)}$; 6000 N !

FUNCTION F4072T 298.15 -643299.796+326.513461*T-96.78847*T*LN(T)
 $-.038091135 * T^{**2} + 3.61358167E-06 * T^{**3} + 680946 * T^{**(-1)}$; 1500 N !

FUNCTION F4080T 298.15 -127119.024+290.706526*T-87.05144*T*LN(T)
 $-.018702675 * T^{**2} + 3.17322833E-06 * T^{**3} + 606779.5 * T^{**(-1)}$; 800 Y
 $-137506.952 + 427.93275 * T - 107.7968 * T * LN(T) - 5.875615E-05 * T^{**2}$
 $+2.04499167E-09 * T^{**3} + 1597362 * T^{**(-1)}$; 6000 N !

FUNCTION F4246T 298.15 +589091.036+6.37586112*T-28.31773*T*LN(T)
 $+2.3216165E-04 * T^{**2} - 7.36439667E-07 * T^{**3} - 27186.245 * T^{**(-1)}$; 900 Y
 $+591708.657 - 35.2925324 * T - 21.90158 * T * LN(T) - .00592793 * T^{**2}$
 $+2.9876E-07 * T^{**3} - 172733.6 * T^{**(-1)}$; 2800 Y
 $+579194.621 + 42.13831 * T - 32.13932 * T * LN(T) - .002507963 * T^{**2}$
 $+9.59279833E-08 * T^{**3} + 2285342 * T^{**(-1)}$; 6400 Y
 $+409696.643 + 452.714152 * T - 79.92745 * T * LN(T) + .003347292 * T^{**2}$
 $-3.63044167E-08 * T^{**3} + 1.115888E+08 * T^{**(-1)}$; 12000 Y
 $+800166.03 - 30.0457765 * T - 28.18561 * T * LN(T) + 2.7641345E-04 * T^{**2}$
 $-1.923675E-09 * T^{**3} - 4.4613505E+08 * T^{**(-1)}$; 20000 N !

FUNCTION F4298T 298.15 +381898.015-5.8112289*T-27.63198*T*LN(T)
 $-.007897355 * T^{**2} - 3.87669333E-08 * T^{**3} - 62547 * T^{**(-1)}$; 900 Y
 $+378165.881 + 8.88081456 * T - 29.13698 * T * LN(T) - .009888883 * T^{**2}$
 $+6.15529E-07 * T^{**3} + 710779 * T^{**(-1)}$; 2200 Y
 $+340850.246 + 220.65528 * T - 57.01662 * T * LN(T) - 4.862414E-04 * T^{**2}$
 $+1.48344217E-08 * T^{**3} + 10277000 * T^{**(-1)}$; 6000 N !

FUNCTION F4331T 298.15 +137013.412-8.99457393*T-25.84363*T*LN(T)
 $-.021245325 * T^{**2} + 1.58670483E-06 * T^{**3} - 33266.495 * T^{**(-1)}$; 1600 Y

+84303.6035+343.362209*T-73.42088*T*LN(T) -.0017754415*T**2
+6.12003E-08*T**3+11112475*T**(-1); 4400 Y
+64161.9832+414.726089*T-82.17617*T*LN(T) -1.024296E-04*T**2
+2.10901667E-09*T**3+19781775*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4354T 298.15 -77295.563-147.095197*T-2.234656*T*LN(T)
-.048463265*T**2+4.33754333E-06*T**3-305431.45*T**(-1); 1000 Y
-110499.85+168.104152*T-47.22933*T*LN(T) -.021108925*T**2
+1.1779525E-06*T**3+4316954*T**(-1); 2000 Y
-181918.388+576.950971*T-101.1311*T*LN(T) -.002684469*T**2
-2.361885E-08*T**3+22404635*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4601T 298.15 +725601.421-32.1285002*T-28.29004*T*LN(T)
-.00726013*T**2+9.80463333E-07*T**3+47778.095*T**(-1); 800 Y
+725038.857-15.1074171*T-31.09713*T*LN(T) -.0034762805*T**2
+1.66206967E-07*T**3+9681.02*T**(-1); 3300 Y
+717535.732+42.4826911*T-38.7544*T*LN(T) -9.905315E-04*T**2
+3.34080833E-08*T**3-387715.3*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4606T 298.15 +539739.005+23.8531944*T-41.27413*T*LN(T)
-.01401768*T**2+2.25791333E-06*T**3+138150.7*T**(-1); 800 Y
+530862.205+134.046941*T-57.76428*T*LN(T) -8.784E-05*T**2
+3.04671667E-09*T**3+1054468.5*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4656T 298.15 +803005.137+419.915369*T-97.48141*T*LN(T)
+.08202995*T**2-1.97357E-05*T**3+690749.5*T**(-1); 500 Y
+826732.964-2.78397075*T-30.08349*T*LN(T) -.002621389*T**2
+8.30959667E-08*T**3-868501*T**(-1); 4300 Y
+850321.493-26.7776267*T-27.96957*T*LN(T) -.0019408995*T**2
+3.222655E-08*T**3-22380050*T**(-1); 12000 Y
+409662.376+520.53814*T-86.66656*T*LN(T) +.0015642485*T**2
-7.28093667E-09*T**3+6.04612E+08*T**(-1); 20000 N !

FUNCTION F4669T 298.15 +519277.53+53.6077683*T-42.93124*T*LN(T)
-.010853315*T**2+1.20510417E-06*T**3+165713.6*T**(-1); 1200 Y
+504715.161+183.261731*T-61.28813*T*LN(T) -1.880373E-04*T**2
+5.93639167E-09*T**3+2414379.5*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4713T 298.15 +193759.137+138.906076*T-55.07985*T*LN(T)
-.01374325*T**2+1.26365867E-06*T**3+367694.1*T**(-1); 1000 Y
+182583.606+241.114201*T-69.58703*T*LN(T) -.005229185*T**2
+3.00750167E-07*T**3+1995994*T**(-1); 2400 Y
+158804.815+366.19082*T-85.86823*T*LN(T) -1.877704E-04*T**2
+4.65900333E-09*T**3+8663350*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4718T 298.15 +10550.9983-94.2263881*T-19.09834*T*LN(T)
-.07264705*T**2+1.08998617E-05*T**3+130404.5*T**(-1); 600 Y
-7021.61603+171.219911*T-60.17419*T*LN(T) -.029805825*T**2
+2.47998833E-06*T**3+1544172.5*T**(-1); 1400 Y
-64666.0886+597.028608*T-118.5805*T*LN(T) -.0029675955*T**2
+1.1521445E-07*T**3+12394655*T**(-1); 3900 Y
-92349.3702+704.483874*T-131.9398*T*LN(T) -1.186021E-04*T**2
+2.50506E-09*T**3+23204645*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4724T 298.15 -122883.445-170.412919*T-6.880118*T*LN(T)
-.1068354*T**2+1.553665E-05*T**3-14650*T**(-1); 600 Y
-146297.084+183.836016*T-61.71053*T*LN(T) -.04958182*T**2
+4.28068333E-06*T**3+1864581*T**(-1); 1300 Y
-226358.844+810.843796*T-148.4855*T*LN(T) -.00715329*T**2
+3.23276333E-07*T**3+15884865*T**(-1); 3200 Y
-270394.217+1009.58694*T-173.7322*T*LN(T) -7.609365E-04*T**2
+2.25525667E-08*T**3+30277505*T**(-1); 4000 N !

FUNCTION F4730T 298.15 -370711.8+176.352965*T-70.10292*T*LN(T)
-.0709188*T**2; 700 N !

FUNCTION F4732T 298.15 +187569.647+169.454871*T-64.34699*T*LN(T)
-.01339608*T**2+1.607681E-06*T**3+262087.85*T**(-1); 1000 Y
+174448.53+299.410369*T-83.06328*T*LN(T)-.001165629*T**2
+6.02212167E-08*T**3+2032267*T**(-1); 3000 Y
+168058.389+330.992007*T-87.13013*T*LN(T)-2.0511745E-05*T**2
+4.70025667E-10*T**3+3935889*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4767T 298.15 -19503.1666+75.8843331*T-49.26025*T*LN(T)
-.0525715*T**2+7.47079167E-06*T**3+423219.2*T**(-1); 700 Y
-40383.748+350.953676*T-90.82228*T*LN(T)-.015279605*T**2
+1.089241E-06*T**3+2412075*T**(-1); 1900 Y
-86672.9524+640.676807*T-129.5653*T*LN(T)-5.12447E-04*T**2
+1.4172785E-08*T**3+13089240*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4772T 298.15 -15972.3986+34.7415787*T-42.91119*T*LN(T)
-.05865135*T**2+8.56980333E-06*T**3+375515.35*T**(-1); 700 Y
-39672.5885+350.027573*T-90.63034*T*LN(T)-.0153784*T**2
+1.09804367E-06*T**3+2606731.5*T**(-1); 1900 Y
-86133.5314+641.216962*T-129.5776*T*LN(T)-5.10564E-04*T**2
+1.411886E-08*T**3+13308250*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4777T 298.15 -13193.0177+28.9350697*T-42.22466*T*LN(T)
-.05919655*T**2+8.65120333E-06*T**3+283261.5*T**(-1); 700 Y
-37233.3579+348.468527*T-90.57829*T*LN(T)-.01540261*T**2
+1.1000875E-06*T**3+2548379*T**(-1); 1900 Y
-83741.948+640.035857*T-129.5777*T*LN(T)-5.10506E-04*T**2
+1.41159167E-08*T**3+13257585*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4782T 298.15 -147989.717-48.7136565*T-29.96578*T*LN(T)
-.09701805*T**2+1.46955767E-05*T**3+162212.05*T**(-1); 600 Y
-171973.871+312.652039*T-85.85957*T*LN(T)-.03887846*T**2
+3.29419667E-06*T**3+2098033*T**(-1); 1400 Y
-245521.724+862.905851*T-161.4911*T*LN(T)-.0036042555*T**2
+1.42468383E-07*T**3+15751160*T**(-1); 4000 N !

FUNCTION F4787T 298.15 -485370.293+264.936167*T-87.59204*T*LN(T)
-.0642244*T**2; 700 N !

FUNCTION F4789T 298.15 +163862.361+166.79701*T-70.71149*T*LN(T)
-.02959855*T**2+4.62587167E-06*T**3+439487.45*T**(-1); 800 Y
+143988.631+406.413436*T-106.3935*T*LN(T)-3.7468055E-04*T**2
+1.44645683E-08*T**3+2563214.5*T**(-1); 4800 Y
+138195.762+426.239161*T-108.8232*T*LN(T)+9.06325E-05*T**2
-2.086335E-09*T**3+5420000*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4801T 298.15 -45307.9479+141.221807*T-64.82106*T*LN(T)
-.04882914*T**2+7.54575833E-06*T**3+438420.5*T**(-1); 700 Y
-68976.3511+450.523365*T-111.4944*T*LN(T)-.00727218*T**2
+4.71377E-07*T**3+2715853*T**(-1); 2300 Y
-95108.6657+603.968234*T-131.7996*T*LN(T)-1.6930505E-04*T**2
+4.41002333E-09*T**3+9203450*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4806T 298.15 -169981.481+140.69637*T-61.51691*T*LN(T)
-.0787963*T**2+1.1748505E-05*T**3+441336.1*T**(-1); 700 Y
-203742.69+588.486664*T-129.2528*T*LN(T)-.01760648*T**2
+1.224776E-06*T**3+3629773*T**(-1); 2000 Y
-254680.467+910.866063*T-172.4005*T*LN(T)-.0011507175*T**2

+4.01594333E-08*T**3+15141335*T**(-1); 4000 N !

FUNCTION F4811T 298.15 -41361.3676+194.467338*T-75.24631*T*LN(T)
-.05582085*T**2+1.0981885E-05*T**3+316067.75*T**(-1); 600 Y
-58558.8941+466.477214*T-117.7457*T*LN(T)-.00837072*T**2
+8.868615E-07*T**3+1641734.5*T**(-1); 1300 Y
-70911.5707+573.300335*T-132.7859*T*LN(T)-1.8431815E-05*T**2
-3.93446E-10*T**3+3602905*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4816T 298.15 -181885.228+203.331584*T-76.34193*T*LN(T)
-.0752432*T**2+1.133116E-05*T**3+546641.5*T**(-1); 700 Y
-216324.069+651.782932*T-143.9579*T*LN(T)-.015425925*T**2
+1.23455017E-06*T**3+3868790*T**(-1); 1900 Y
-255502.097+926.95068*T-181.3421*T*LN(T)+3.868389E-04*T**2
-1.1421985E-08*T**3+11601675*T**(-1); 4000 N !

FUNCTION F4821T 298.15 -6579.78658+462.403299*T-124.2125*T*LN(T)
-.030602645*T**2+5.83634833E-06*T**3+914549*T**(-1); 700 Y
-19356.7244+655.681235*T-154.0828*T*LN(T)+5.23154E-05*T**2
-1.78977833E-09*T**3+1923842.5*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4825T 298.15 -186344.502+351.809158*T-103.1099*T*LN(T)
-.06208365*T**2+9.96480667E-06*T**3+746666.5*T**(-1); 700 Y
-207982.005+662.725998*T-150.7715*T*LN(T)-.015416155*T**2
+1.3968685E-06*T**3+2589014*T**(-1); 1500 N !

FUNCTION F4829T 298.15 -193026.421+570.567347*T-139.89*T*LN(T)
-.037862295*T**2+6.37647333E-06*T**3+1012295*T**(-1); 800 Y
-214479.084+851.252472*T-182.2578*T*LN(T)-1.3317865E-04*T**2
+4.63068667E-09*T**3+3084411*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4935T 298.15 +555907.867+57.0634842*T-39.08261*T*LN(T)
-.00569665*T**2-4.27085667E-07*T**3+135750.65*T**(-1); 1000 Y
+560368.69-14.5499453*T-28.12154*T*LN(T)-.015627865*T**2
+1.1143725E-06*T**3-38275.195*T**(-1); 2100 Y
+500130.672+354.303072*T-77.12859*T*LN(T)+.001864081*T**2
-4.41159667E-08*T**3+13617155*T**(-1); 6400 Y
+548031.854+234.921123*T-63.15948*T*LN(T)+6.031155E-05*T**2
-8.38662167E-10*T**3-17395655*T**(-1); 10000 N !

FUNCTION F4946T 298.15 +210657.364+102.660059*T-43.33318*T*LN(T)
-.015969725*T**2+1.09745783E-06*T**3+366936*T**(-1); 1700 Y
+162805.829+400.859267*T-83.17592*T*LN(T)-8.50672E-04*T**2
-8.40052167E-09*T**3+11371695*T**(-1); 4700 Y
+284779.332+156.173741*T-55.55581*T*LN(T)-.003209261*T**2
+1.402618E-08*T**3-81696300*T**(-1); 9200 Y
+643212.249-464.67941*T+13.72962*T*LN(T)-.009112535*T**2
+1.07541683E-07*T**3-4.2679415E+08*T**(-1); 10000 N !

FUNCTION F4958T 298.15 +253597.563-148.811942*T-7.989506*T*LN(T)
-.0560301*T**2+7.22032833E-06*T**3-86107.5*T**(-1); 700 Y
+237578.897+66.4331994*T-40.61565*T*LN(T)-.026213335*T**2
+2.05575833E-06*T**3+1400582*T**(-1); 1500 Y
+180976.129+465.400317*T-94.92649*T*LN(T)-.0026392345*T**2
+1.00493533E-07*T**3+12635730*T**(-1); 3900 Y
+155481.051+562.46419*T-106.9625*T*LN(T)-1.2237275E-04*T**2
+2.58523833E-09*T**3+22815630*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F4964T 298.15 +47209.5269-186.336653*T+1.510335*T*LN(T)
-.0796424*T**2+1.11523633E-05*T**3-126378.45*T**(-1); 600 Y
+30955.0457+58.8547956*T-36.41994*T*LN(T)-.040167385*T**2

$+3.41469333E-06 * T^{**3} + 1183016 * T^{**(-1)}$; 1300 Y
 $-31590.202 + 549.033592 * T - 104.2592 * T * \text{LN}(T) - .007018595 * T^{**2}$
 $+3.29534167E-07 * T^{**3} + 12115675 * T^{**(-1)}$; 3000 Y
 $-77650.6893 + 755.842185 * T - 130.5377 * T * \text{LN}(T) - 3.066123E-04 * T^{**2}$
 $+7.24598833E-09 * T^{**3} + 27459580 * T^{**(-1)}$; 6000 N !

FUNCTION F5014T 298.15 +103695.78-248.192017*T+6.535456*T*LN(T)
 $-.0876786 * T^{**2} + 1.08003583E-05 * T^{**3} - 293497.1 * T^{**(-1)}$; 700 Y
 $+80275.9858 + 60.5182301 * T - 40.0912 * T * \text{LN}(T) - .046084495 * T^{**2}$
 $+3.772465E-06 * T^{**3} + 1925892 * T^{**(-1)}$; 1400 Y
 $-4338.1575 + 691.320485 * T - 126.6998 * T * \text{LN}(T) - .00614309 * T^{**2}$
 $+2.665555E-07 * T^{**3} + 17610670 * T^{**(-1)}$; 3300 Y
 $-50997.0146 + 888.071661 * T - 151.4679 * T * \text{LN}(T) - 2.7785525E-04 * T^{**2}$
 $+6.34659667E-09 * T^{**3} + 34266230 * T^{**(-1)}$; 6000 N !

FUNCTION F5026T 298.15 -90150.09-192.644467*T+2.384174*T*LN(T)
 $-.0962022 * T^{**2} + 1.15030917E-05 * T^{**3} - 161159.75 * T^{**(-1)}$; 700 Y
 $-114140.24 + 121.641652 * T - 45.03662 * T * \text{LN}(T) - .05415545 * T^{**2}$
 $+4.43007333E-06 * T^{**3} + 2130084 * T^{**(-1)}$; 1400 Y
 $-212082.164 + 853.908038 * T - 145.619 * T * \text{LN}(T) - .007637925 * T^{**2}$
 $+3.37957333E-07 * T^{**3} + 20220470 * T^{**(-1)}$; 3200 Y
 $-268113.331 + 1093.5554 * T - 175.8524 * T * \text{LN}(T) - 3.4791075E-04 * T^{**2}$
 $+8.02933833E-09 * T^{**3} + 39919465 * T^{**(-1)}$; 6000 N !

FUNCTION F5046T 298.15 -100605.503+137.205947*T-56.5522*T*LN(T)
 $-.0901219 * T^{**2} + 8.52280833E-06 * T^{**3} + 629125 * T^{**(-1)}$; 1500 N !

FUNCTION F5096T 298.15 +601698.194+30.3505455*T-38.29322*T*LN(T)
 $-.017498075 * T^{**2} + 2.59693167E-06 * T^{**3} + 76755.05 * T^{**(-1)}$; 800 Y
 $+590844.297 + 161.77995 * T - 57.87267 * T * \text{LN}(T) - .001452758 * T^{**2}$
 $+7.39996167E-08 * T^{**3} + 1227098 * T^{**(-1)}$; 1800 Y
 $+594043.494 + 172.873649 * T - 59.98141 * T * \text{LN}(T) + .0010505585 * T^{**2}$
 $-2.16247333E-07 * T^{**3} - 815564 * T^{**(-1)}$; 3400 Y
 $+689208.205 - 242.138826 * T - 7.672787 * T * \text{LN}(T) - .011235315 * T^{**2}$
 $+3.10229E-07 * T^{**3} - 31338790 * T^{**(-1)}$; 6000 N !

FUNCTION F5113T 298.15 +829826.554-14.7696351*T-32.21563*T*LN(T)
 $-.014548565 * T^{**2} + 1.77806833E-06 * T^{**3} - 100277.6 * T^{**(-1)}$; 1000 Y
 $+809388.444 + 179.25291 * T - 59.93982 * T * \text{LN}(T) + .0025413955 * T^{**2}$
 $-2.54139667E-07 * T^{**3} + 2769455 * T^{**(-1)}$; 2800 Y
 $+959399.017 - 367.175865 * T + 7.286391 * T * \text{LN}(T) - .010483215 * T^{**2}$
 $+2.00694833E-07 * T^{**3} - 58720050 * T^{**(-1)}$; 5100 Y
 $+645204.419 + 237.848566 * T - 60.73106 * T * \text{LN}(T) - .0047721765 * T^{**2}$
 $+1.3846755E-07 * T^{**3} + 1.945987E+08 * T^{**(-1)}$; 8000 Y
 $-79243.2062 + 1580.27099 * T - 211.8741 * T * \text{LN}(T) + .009202285 * T^{**2}$
 $-1.030498E-07 * T^{**3} + 8.44019E+08 * T^{**(-1)}$; 10000 N !

FUNCTION F5123T 298.15 -388840.376+287.411555*T-88.99368*T*LN(T)
 $-.0891192 * T^{**2}$; 700 N !

FUNCTION F5130T 298.15 +611989.348+96.3308561*T-48.29552*T*LN(T)
 $-.020416105 * T^{**2} + 2.40121167E-06 * T^{**3} + 286785.6 * T^{**(-1)}$; 900 Y
 $+603734.835 + 194.753441 * T - 62.91113 * T * \text{LN}(T) - .008746555 * T^{**2}$
 $+6.34741E-07 * T^{**3} + 1176564 * T^{**(-1)}$; 1600 Y
 $+428832.638 + 1236.10822 * T - 200.7133 * T * \text{LN}(T) + .03914231 * T^{**2}$
 $-2.50175333E-06 * T^{**3} + 42232610 * T^{**(-1)}$; 2100 Y
 $+581080.642 + 349.628056 * T - 83.7538 * T * \text{LN}(T) - 6.025005E-04 * T^{**2}$
 $+2.010855E-08 * T^{**3} + 5274980 * T^{**(-1)}$; 4000 N !

FUNCTION F5142T 298.15 +181410.617-122.851573*T-10.20607*T*LN(T)
 $-.09533745 * T^{**2} + 1.50758583E-05 * T^{**3}$; 600 Y

+166868.714+123.51993*T-49.16033*T*LN(T) -.048685235*T**2
+4.554395E-06*T**3+1025661.5*T**(-1); 1350 N !

FUNCTION F5145T 298.15 +173490.978-86.0624782*T-17.22925*T*LN(T)
-.0839689*T**2+1.23994933E-05*T**3; 600 Y
+164149.935+76.784887*T-43.11068*T*LN(T) -.05198975*T**2
+4.980055E-06*T**3+635844.5*T**(-1); 1350 N !

FUNCTION F5148T 298.15 +9960.10176-169.389262*T-5.296785*T*LN(T)
-.11043535*T**2+1.3915705E-05*T**3-29916.7*T**(-1); 700 Y
-20079.5568+230.805154*T-65.85768*T*LN(T) -.05571235*T**2
+4.55149E-06*T**3+2783191*T**(-1); 1400 Y
-123982.893+1002.03018*T-171.6758*T*LN(T) -.00713415*T**2
+3.037055E-07*T**3+22144770*T**(-1); 3400 Y
-176512.668+1224.25918*T-199.6496*T*LN(T) -5.34708E-04*T**2
+1.37195383E-08*T**3+40697190*T**(-1); 4000 N !

FUNCTION F5157T 298.15 +14789.4507-271.642378*T+11.34939*T*LN(T)
-.13386645*T**2+2.00341833E-05*T**3-272154.55*T**(-1); 600 Y
-5877.08746+63.1182105*T-41.1683*T*LN(T) -.07381185*T**2
+7.01085E-06*T**3+1272695.5*T**(-1); 1350 N !

FUNCTION F5161T 298.15 -109364.396-321.907815*T+21.52618*T*LN(T)
-.1721779*T**2+2.66239E-05*T**3-291993*T**(-1); 600 Y
-136284.127+126.13378*T-49.09882*T*LN(T) -.08908635*T**2
+8.15831167E-06*T**3+1652173.5*T**(-1); 1000 Y
-139266.757+270.053278*T-72.22463*T*LN(T) -.0649997*T**2
+4.53440333E-06*T**3; 1473.10 Y
+257891.373-1948.43811*T+217.2249*T*LN(T) -.15124325*T**2
+8.672805E-06*T**3-96828650*T**(-1); 2200 Y
+99792.4667-390.62824*T+2.18137*T*LN(T) -.0596624*T**2
+2.314065E-06*T**3-1.0470605E+08*T**(-1); 2800 Y
+4552037.53-17003.1518*T+2055.691*T*LN(T) -.47848015*T**2
+1.82760667E-05*T**3-1.903921E+09*T**(-1); 3400 Y
-224887.496+1106.77062*T-188.6147*T*LN(T) -.01046*T**2; 4000 N !

FUNCTION F5190T 298.15 +1015583.43+114.927796*T-53.39543*T*LN(T)
-.01399763*T**2+8.26027167E-07*T**3+181008.25*T**(-1); 2500 Y
+937071.116+522.054721*T-106.1735*T*LN(T) +.0016641645*T**2
-4.03015E-08*T**3+21906740*T**(-1); 7000 Y
+974994.003+406.652032*T-92.4518*T*LN(T) -2.6888155E-04*T**2
+7.07303167E-09*T**3+7587140*T**(-1); 10000 N !

FUNCTION F5205T 298.15 +751541.722+252.532282*T-73.01*T*LN(T)
-.0216856*T**2+2.96625833E-06*T**3+733430*T**(-1); 800 Y
+739011.333+395.36198*T-94.137*T*LN(T) -.00478225*T**2+2.37405E-07*T**3
+2194465*T**(-1); 3200 Y
+712634.362+524.463672*T-110.728*T*LN(T) -2.049E-04*T**2+5.39E-09*T**3
+10118465*T**(-1); 4000 N !

FUNCTION F5195T 298.15 -137766.886-262.245087*T+8.962001*T*LN(T)
-.1969312*T**2+2.74147E-05*T**3-206440*T**(-1); 600 Y
-178579.034+346.123228*T-84.951*T*LN(T) -.10048435*T**2
+8.73554E-06*T**3+3128305*T**(-1); 1300 Y
-258789.548+1055.24805*T-184.924*T*LN(T) -.04513245*T**2
+2.99413E-06*T**3+15193975*T**(-1); 1500 N !

FUNCTION F5200T 298.15 -146155.003-277.516061*T+14.289*T*LN(T)
-.2069239*T**2+2.98628333E-05*T**3-154585*T**(-1); 600 Y
-195079.37+449.056779*T-97.801*T*LN(T) -.09222675*T**2
+7.70571667E-06*T**3+3862255*T**(-1); 1500 N !

FUNCTION F5203T 298.15 -319128.944+123.61587*T-58.45048*T*LN(T)
 -.15818865*T**2+1.54013033E-05*T**3+276144*T**(-1); 1500 N !

FUNCTION F5210T 298.15 +420839.085+277.118737*T-75.491*T*LN(T)
 -.02448245*T**2+1.97030333E-06*T**3+682970*T**(-1); 1600 Y
 +367789.415+651.154953*T-126.464*T*LN(T)-.00206835*T**2
 +7.59616667E-08*T**3+11366585*T**(-1); 4000 N !

FUNCTION F5218T 298.15 +288051.702-62.1217039*T-23.51726*T*LN(T)
 -.10484665*T**2+1.70475E-05*T**3+166261.7*T**(-1); 600 Y
 +271269.255+222.99465*T-68.63141*T*LN(T)-.05050485*T**2
 +4.70099667E-06*T**3+1349256.5*T**(-1); 1350 N !

FUNCTION F5213T 298.15 +370172.153-109.109385*T-11.397*T*LN(T)
 -.1111325*T**2+1.61656983E-05*T**3+358940*T**(-1); 700 Y
 +325301.98+486.389913*T-101.491*T*LN(T)-.0296325*T**2
 +2.12065333E-06*T**3+4595505*T**(-1); 1900 Y
 +243710.536+1013.16655*T-172.226*T*LN(T)-.00194705*T**2
 +6.80733333E-08*T**3+22628525*T**(-1); 4000 N !

FUNCTION F5222T 298.15 +148974.923-154.988667*T-9.679935*T*LN(T)
 -.13252255*T**2+1.875805E-05*T**3-64604.3*T**(-1); 700 Y
 +143586.528-18.9490501*T-32.19739*T*LN(T)-.0996706*T**2
 +1.0683635E-05*T**3; 1350 N !

FUNCTION F5225T 298.15 +121653.925-773.246123*T+98.0989*T*LN(T)
 -.3288666*T**2+8.00427167E-05*T**3-1078152*T**(-1); 500 Y
 +69670.1413+288.910378*T-76.01784*T*LN(T)-.06784355*T**2
 +6.41405167E-06*T**3+1865350.5*T**(-1); 1350 N !

FUNCTION F5229T 298.15 +171954.749-626.535566*T+70.21254*T*LN(T)
 -.27331145*T**2+6.370085E-05*T**3-1007086.5*T**(-1); 500 Y
 +134813.21+143.300138*T-56.40032*T*LN(T)-.0793759*T**2
 +7.720665E-06*T**3+1073901*T**(-1); 1350 N !

FUNCTION F5232T 298.15 +137810.196-224.576236*T+2.364458*T*LN(T)
 -.14050145*T**2+2.03154833E-05*T**3-328490*T**(-1); 600 Y
 +121325.209+49.3857422*T-40.8135*T*LN(T)-.0897223*T**2
 +9.02328333E-06*T**3+865653*T**(-1); 1350 N !

FUNCTION F5235T 298.15 +151050.533-349.7586*T+27.653*T*LN(T)
 -.17688495*T**2+2.748815E-05*T**3-55550*T**(-1); 600 Y
 +103768.902+358.874068*T-81.845*T*LN(T)-.0637295*T**2
 +5.44480167E-06*T**3+3783270*T**(-1); 1400 Y
 -17659.4864+1268.26244*T-206.872*T*LN(T)-.0052678*T**2
 +2.01658333E-07*T**3+26324075*T**(-1); 4000 N !

FUNCTION F5240T 298.15 +7830.75067-135.953552*T-5.378*T*LN(T)
 -.1516055*T**2+1.77087667E-05*T**3+697635*T**(-1); 1000 N !

FUNCTION F5242T 298.15 +12533.4694-811.558153*T+99.93819*T*LN(T)
 -.3308519*T**2+7.42945833E-05*T**3-1242512*T**(-1); 500 Y
 -34223.5657+125.568769*T-53.29244*T*LN(T)-.1034473*T**2
 +1.02151667E-05*T**3+1500742*T**(-1); 1350 N !

FUNCTION F5246T 298.15 -9954.98882-420.389759*T+33.53622*T*LN(T)
 -.19866405*T**2+3.05487167E-05*T**3-458273.5*T**(-1); 600 Y
 -41465.8704+91.7966661*T-46.86917*T*LN(T)-.10633385*T**2
 +1.0445635E-05*T**3+1888323*T**(-1); 1350 N !

FUNCTION F5250T 298.15 -19845.8404-271.195989*T+10.01855*T*LN(T)
 -.17302075*T**2+2.49936167E-05*T**3-356884.75*T**(-1); 600 Y
 -46739.5847+154.950922*T-56.55596*T*LN(T)-.09892585*T**2
 +9.35312333E-06*T**3+1703068*T**(-1); 1350 N !

FUNCTION F5254T 298.15 +25802.6842-440.237142*T+43.351*T*LN(T)

```
- .2105867*T**2+3.14729833E-05*T**3-227945*T**(-1); 600 Y
-29324.4938+373.689954*T-82.076*T*LN(T)-.08318905*T**2
+7.05010833E-06*T**3+4327090*T**(-1); 1500 N !
FUNCTION F5257T 298.15 -6.10167508-885.983713*T+114.5039*T*LN(T)
-.3592508*T**2+8.41611667E-05*T**3-1525313*T**(-1); 500 Y
-47563.4441+107.259988*T-49.09213*T*LN(T)-.1065104*T**2
+1.0644305E-05*T**3+1115990*T**(-1); 1350 N !
FUNCTION F5280T 298.15 +1028316.51+169.994576*T-62.97185*T*LN(T)
-.0317015*T**2+4.09694E-06*T**3+186275.3*T**(-1); 900 Y
+999750.247+470.150388*T-106.5965*T*LN(T)-.0014783715*T**2
+7.07236167E-08*T**3+3747842.5*T**(-1); 3500 Y
+990603.918+513.736611*T-112.1708*T*LN(T)-6.611165E-06*T**2
+1.10554567E-10*T**3+6565820*T**(-1); 10000 N !
FUNCTION F5304T 298.15 +2466802.51+88.4522193*T+10.293*T*LN(T)
-1.15472*T**2+1.77008333E-04*T**3+4621630*T**(-1); 800 Y
+1709986.12+9262.28939*T-1356.31*T*LN(T)-.0366229*T**2
+1.98371667E-06*T**3+84578000*T**(-1); 3300 N !
FUNCTION F5309T 298.15 -27735.1583+956.67253*T-179.9915*T*LN(T)
-.00798098*T**2+3895931.5*T**(-1); 1500 N !
FUNCTION F5311T 298.15 -379666.045+1260.31849*T-234.3877*T*LN(T)
-.023012*T**2+6144415*T**(-1); 800 N !
FUNCTION F5313T 298.15 -535542.93+649.162676*T-147.2015*T*LN(T)
-.106215*T**2+1.09641717E-05*T**3+2114803*T**(-1); 1500 N !
FUNCTION F5325T 298.15 +71643.2857-315.496947*T+25.001*T*LN(T)
-.2161207*T**2+3.431025E-05*T**3+151720*T**(-1); 600 Y
+13101.0393+567.138312*T-111.518*T*LN(T)-.07424425*T**2
+6.56452833E-06*T**3+4867785*T**(-1); 1300 Y
-109518.172+1531.0277*T-245.03*T*LN(T)-.00845165*T**2
+3.60173333E-07*T**3+26305545*T**(-1); 3500 Y
-158376.968+1751.98658*T-273.057*T*LN(T)-.0015082*T**2
+4.57316667E-08*T**3+41807370*T**(-1); 4000 N !
FUNCTION F5888T 298.15 +113735.574-5.74454388*T-23.68581*T*LN(T)
-5.00078E-06*T**2+2.35320333E-07*T**3+77001.85*T**(-1); 800 Y
+115299.255-14.5412996*T-22.63307*T*LN(T)+4.844305E-04*T**2
-2.35785167E-08*T**3-192344.3*T**(-1); 3400 Y
+118260.106-28.5900455*T-20.83511*T*LN(T)+4.1547685E-06*T**2
-6.70175833E-11*T**3-1130035*T**(-1); 10000 N !
FUNCTION F6030T 298.15 -100829.002+6.92277531*T-29.01719*T*LN(T)
+9.81397E-04*T**2-7.84107E-07*T**3-12939.27*T**(-1); 800 Y
-100207.593-15.5622898*T-25.2993*T*LN(T)-.0039354925*T**2
+2.20077667E-07*T**3+80812.65*T**(-1); 2400 Y
-105382.992+30.8354306*T-31.67282*T*LN(T)-.0012541655*T**2
+3.092875E-08*T**3+193378.7*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F6051T 298.15 +42036.5166+4.9266116*T-36.9748*T*LN(T)
-.01281403*T**2+1.56183817E-06*T**3+123456.85*T**(-1); 1000 Y
+27689.9485+143.889456*T-56.91293*T*LN(T)-1.1500265E-04*T**2
-8.818445E-09*T**3+2106533*T**(-1); 3600 Y
+59613.2907+61.8722864*T-47.37321*T*LN(T)-.0011338645*T**2
-1.19636583E-09*T**3-16025890*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F6056T 298.15 -227978.024+195.371453*T-63.4671*T*LN(T)
-.016614665*T**2+1.100392E-06*T**3+1014411*T**(-1); 3000 N !
FUNCTION F6270T 298.15 +130779.958+12.1569964*T-37.18392*T*LN(T)
-2.626344E-04*T**2-4.17756833E-09*T**3+70525.7*T**(-1); 2900 Y
+153958.744-67.6621806*T-27.45037*T*LN(T)-.001998471*T**2
+4.97197E-08*T**3-9964745*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F6338T 298.15 -11735.2388+21.6544571*T-36.24619*T*LN(T)
-9.56635E-04*T**2+7.72473833E-08*T**3+126340.1*T**(-1); 1500 Y
-14830.9341+52.8425138*T-40.69302*T*LN(T)+.0016038575*T**2
-1.834645E-07*T**3+446405.05*T**(-1); 3300 Y
+12605.9761-161.881179*T-12.22677*T*LN(T)-.00734027*T**2
+2.74869167E-07*T**3+3816431.5*T**(-1); 5600 Y
```

```

-277134.238+658.109036*T-109.5523*T*LN(T)+.00665615*T**2
-9.27583833E-08*T**3+1.564792E+08*T**(-1); 10000 N !
FUNCTION F6418T 298.15 -333119.441+44.5271393*T-45.01482*T*LN(T)
-.04758275*T**2+8.04680833E-06*T**3+312314.7*T**(-1); 600 Y
-343048.31+202.722811*T-69.7728*T*LN(T)-.01960388*T**2
+2.007155E-06*T**3+1073518*T**(-1); 1200 Y
-369453.654+433.417522*T-102.2875*T*LN(T)-.001448051*T**2
+6.82989833E-08*T**3+5172365*T**(-1); 3200 Y
-379193.569+477.301314*T-107.8652*T*LN(T)-2.466447E-05*T**2
+5.13680167E-10*T**3+8411365*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F6622T 298.15 -181716.383+99.8231197*T-56.4188*T*LN(T)
-.001178414*T**2+1.38819867E-07*T**3+257709.45*T**(-1); 1500 Y
-182842.461+112.043178*T-58.19385*T*LN(T)-1.224907E-06*T**2
+3.82388833E-11*T**3+389260.9*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F6776T 298.15 -525612.577+156.01282*T-66.5938*T*LN(T)
-.035319655*T**2+6.66244167E-06*T**3+382333.9*T**(-1); 600 Y
-534791.819+303.822461*T-89.7786*T*LN(T)-.008706655*T**2
+8.17944167E-07*T**3+1079599.5*T**(-1); 1400 Y
-550782.245+428.528767*T-107.0485*T*LN(T)-1.665962E-04*T**2
+4.799215E-09*T**3+3941579*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F6931T 298.15 -362908.427+216.353993*T-78.55624*T*LN(T)
-.0034649825*T**2+4.78294667E-07*T**3+437121.15*T**(-1); 1200 Y
-365524.677+247.241984*T-83.12147*T*LN(T)-4.052778E-06*T**2
+1.29970517E-10*T**3+718626.5*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F7098T 298.15 -696482.858+349.797761*T-100.2221*T*LN(T)
-.006206635*T**2+9.04407833E-07*T**3+581072*T**(-1); 1100 Y
-700810.042+402.374155*T-108.0386*T*LN(T)-8.948305E-06*T**2
+2.90516833E-10*T**3+1032883.5*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F10447T 298.15 +211801.621+24.4989816*T-20.78611*T*LN(T); 6000 N
!
FUNCTION F10792T 298.15 +361938.53-39.4194593*T-23.28473*T*LN(T)
-.007166535*T**2+6.38916833E-07*T**3-126424.95*T**(-1); 1300 Y
+362330.5-17.8306966*T-26.83759*T*LN(T)-.003413114*T**2
+1.0405575E-07*T**3-787856*T**(-1); 3500 Y
+283883.417+185.583425*T-50.54771*T*LN(T)-7.912405E-04*T**2
+7.832905E-08*T**3+43615855*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F10854T 298.15 -9522.97393+78.5273873*T-31.35707*T*LN(T)
+.0027589925*T**2-7.46390667E-07*T**3+56582.3*T**(-1); 1000 Y
+180.10884-15.6128262*T-17.84857*T*LN(T)-.00584168*T**2
+3.14618667E-07*T**3-1280036*T**(-1); 2100 Y
-18840.1661+92.3120249*T-32.05082*T*LN(T)-.0010728235*T**2
+1.14281783E-08*T**3+3561002.5*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F11062T 298.15 +265584.976-45.0515908*T-22.83147*T*LN(T)
-.01838514*T**2+1.6178225E-06*T**3-90598.95*T**(-1); 900 Y
+267965.007-53.2816798*T-22.07933*T*LN(T)-.016710795*T**2
+1.09625517E-06*T**3-588897.5*T**(-1); 2300 Y
+176317.342+442.582128*T-86.78765*T*LN(T)+.0035251015*T**2
-8.66084E-08*T**3+23656115*T**(-1); 5800 Y
+221459.96+312.79562*T-71.33672*T*LN(T)+.001239308*T**2
-2.47169167E-08*T**3-326233.05*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F11133T 298.15 +194682.571-41.5219384*T-23.37218*T*LN(T)
-.032712975*T**2+3.638025E-06*T**3+22940.63*T**(-1); 1000 Y
+161948.149+275.587895*T-68.81196*T*LN(T)-.004276465*T**2
+2.42716333E-07*T**3+4493208*T**(-1); 2600 Y
+142108.92+380.369513*T-82.44743*T*LN(T)-9.151885E-05*T**2
+2.28743E-09*T**3+9986600*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F11172T 298.15 +25260.5851-77.0961839*T-14.35591*T*LN(T)
-.05498295*T**2+6.63156333E-06*T**3+34570.235*T**(-1); 950 Y
-23795.7995+423.698662*T-86.79762*T*LN(T)-.00638272*T**2
+3.62124167E-07*T**3+6374845*T**(-1); 2750 Y
-58571.6923+595.520559*T-108.9995*T*LN(T)+1.5643045E-04*T**2

```

```

-4.65053667E-09*T**3+17261425*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F11181T 298.15 +55060.3196+133.634275*T-54.02017*T*LN(T)
-.06819455*T**2+7.46068333E-06*T**3+516841.5*T**(-1); 1300 N !
FUNCTION F15370T 298.15 +444169.766-27.9507107*T-21.04097*T*LN(T)
+3.7970425E-04*T**2-9.73407167E-08*T**3-61797.2*T**(-1); 2000 Y
+437545.354-12.9504911*T-22.5648*T*LN(T)-2.428964E-04*T**2
+1.1169705E-08*T**3+2760718.5*T**(-1); 5500 Y
+405256.153+76.2660203*T-33.14557*T*LN(T)+.0012877205*T**2
-3.00107333E-08*T**3+21167395*T**(-1); 10000 N !
FUNCTION F15390T 298.15 +572963.738+3.71111536*T-35.9832*T*LN(T)
-9.4063E-04*T**2-4.840215E-08*T**3+12476.05*T**(-1); 2600 Y
+609343.923-151.775041*T-16.36102*T*LN(T)-.005711295*T**2
+1.72754333E-07*T**3-12777080*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F15411T 298.15 +611231.76+46.3558219*T-46.87401*T*LN(T)
-.01734593*T**2+3.536315E-06*T**3+194880.6*T**(-1); 700 Y
+604474.517+159.236354*T-64.54462*T*LN(T)+.0019320005*T**2
-2.38038667E-07*T**3+630559*T**(-1); 2400 Y
+613241.601+78.6268439*T-53.45528*T*LN(T)-.0027577635*T**2
+9.275105E-08*T**3+606517*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F1389T 298.15 -2942.1444+107.494933*T-16.05029*T*LN(T)
-.00500612*T**2-5.65217667E-11*T**3+314807.1*T**(-1); 2000 N !
FUNCTION F1362T 298.15 -61177.6009+166.059138*T-30.141*T*LN(T)
-.1571225*T**2-1.76465E-04*T**3; 371.90 Y
-608640.235+11472.7845*T-1869.155*T*LN(T)+2.2871375*T**2
-6.47436833E-04*T**3+28477665*T**(-1); 500 Y
-12912.2316-643.403029*T+106.897*T*LN(T)-.533644*T**2+8.7825E-05*T**3
-3792815*T**(-1); 700 Y
-94849.4382+914.517947*T-141.209*T*LN(T)-.23796555*T**2
+2.61500667E-05*T**3-60*T**(-1); 1500 N !
FUNCTION F2173T 298.15 +21463.7566+71.2933713*T-19.58124*T*LN(T)
-.23432215*T**2+3.590155E-05*T**3-504553.5*T**(-1); 900 Y
-108017.637+1772.25947*T-275.5065*T*LN(T)-.01530038*T**2
+1.429879E-06*T**3+11328915*T**(-1); 1500 N !
FUNCTION F4078T 298.15 -166132.743+621.816476*T-123.989*T*LN(T)
-.0130541*T**2; 500 N !
FUNCTION F5307T 298.15 -19226.3464+294.87947*T-59.93162*T*LN(T)
-.14687515*T**2; 410 N !
FUNCTION F5323T 298.15 +8456.49693+740.043096*T-136.106*T*LN(T); 353 N !
FUNCTION F7096T 298.15 -735763.802+733.206826*T-145.2685*T*LN(T); 500 N
!

FUNCTION GLIQBB 298.15 +40723.275+86.843839*T-15.6641*T*LN(T)-
0.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 500
Y+41119.703+82.101722*T-14.9827763*T*LN(T)
+41119.703+82.101722*T-14.9827763*T*LN(T)-7.095669E-03*T**2+5.07347E-
07*T**3+3.35484E+05*T**(-1); 2348 Y
+2.8842012E+04+2.0094731E+02*T-31.4*T*LN(T); 6000 N PURE5 !

FUNCTION GHSERBB 298.15 -7735.284+107.111864*T-15.6641*T*LN(T)-
0.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 1100.00 Y
-16649.474+184.801744*T-26.6047*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2-2.556E-
08*T**3+1748270*T**(-1); 2348.00 Y
-36667.582+231.336244*T-31.5957527*T*LN(T)-0.00159488*T**2+1.34719E-
07*T**3+11205883*T**(-1); 3000.00 Y
-21530.653+222.396264*T-31.4*T*LN(T); 6000.00 N PURE5 !

FUNCTION GLIQCC 298.15 +GHSERCC#+117369-24.63*T; 6000 N PURE5 !

FUNCTION GHSERCC 298.15 -17368.441+170.73*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-
04*T**2+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3); 6000 N PURE5 !

```

FUNCTION GDIACC 298.15 -16359.441+175.61*T-24.31*T*LN(T)-4.723E-04*T**2+2698000*T**(-1)-2.61E+08*T**(-2)+1.11E+10*T**(-3); 6000 N PURE5 !

FUNCTION GLIQSI 298.15 +50696.36-30.099439*T+2.09307E-21*T**7+GHSERSI#;
1687 Y
+40370.523+137.722298*T-27.196*T*LN(T); 3600 N PURE5 !

FUNCTION GHSERSI 298.15 -8162.609+137.236859*T-22.8317533*T*LN(T)-1.912904E-3*T**2-0.003552E-6*T**3+176667*T**(-1); 1687.00 Y
-9457.642+167.281367*T-27.196*T*LN(T)-420.369E28*T**(-9); 3600.00 N PURE5 !

\$ PHASES DESCRIPTION

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA !

PHASE GAS:G % 1 1.0 !
CONSTITUENT GAS:G :AR,B,B10H14,B1C1,C2B,B1CL1,B1CL1H1,B1CL1H2,B1CL2,B1CL2H1,B1CL3,B1H1,B1H2,B1H3,B2,CB2,B2CL4,B2H6,B5H9,C,C12CL2H10SI1,C1C1,C1CL1H1,C1CL1H2,C1CL1H3,C1CL2,C1CL2H1,C1CL2H2,C1CL2H4SI1,C1CL3,C1CL3H1,C1CL3H3SI1,C1CL4,C1H1,C1H2,C1H3,C1H4,C1SI1,C1SI2,C2,C2CL1,C2CL1H1,C2CL1H3,C2CL1H5,C2CL1H7SI1,C2CL2,C2CL2H2_1_1C2H2CL2,C2CL2H2_CIS,C2CL2H2_TRANS,C2CL2H4,C2CL2H6SI1,C2CL3,C2CL3H1,C2CL3H3,C2CL4,C2CL4H2,C2CL5,C2CL5H1,C2CL6,C2H1,C2H2,C2H3,C2H4,C2H5,C2H6,C2H8SI1,C2SI1,C3,C3CL1H9SI1,C3H1,C3H4_1,C3H4_2,C3H6,C3H6_2,C3H8,C4,C4H1,C4H10_1,C4H10_2,C4H12SI1,C4H2,C4H4,C4H4_1_3,C4H6_1,C4H6_2,C4H6_3,C4H6_4,C4H6_5,C4H8,C4H8_1,C4H8_2,C4H8_3,C4H8_4,C4H8_5,C5,C60,C6CL1H5,C6CL2H6SI1,C6CL3H5SI1,C6H6,CL,CL1H1,CL1H1SI1,CL1H3SI1,CL1SI1,CL2,CL2H2SI1,CL2SI1,CL3H1SI1,CL3SI1,CL4SI1,H,H1SIH2,H2SI1,H3SI1,H4SI1,H6SI2,SI,SI2,SI3 : !

PHASE AMORPHOUS % 1 1.0 !
CONSTITUENT AMORPHOUS :B : !

PHASE B10H14_L % 1 1.0 !
CONSTITUENT B10H14_L :B10H14 : !

PHASE B10H14_S % 1 1.0 !
CONSTITUENT B10H14_S :B10H14 : !

PHASE LIQUID % 1 1.0 !
CONSTITUENT LIQUID :B,C,SI : !

PHASE DIAMOND_A4 % 1 1.0 !
CONSTITUENT DIAMOND_A4 :B,C,SI : !

PHASE GRAPHITE % 1 1 !
CONSTITUENT GRAPHITE :B,C : !

PHASE BETA_RHOMBO_B % 2 93 12 !
CONSTITUENT BETA_RHOMBO_B :B:B,SI,C,VA : !

PHASE B4C % 2 1 1 !
CONSTITUENT B4C :B12,B11C:B2,CB2,C2B,SI2: !

PHASE CSI % 2 1 1 !
CONSTITUENT CSI :SI:C,B: !

PHASE B_NSI % 3 61 1 8 !
CONSTITUENT B_NSI :B:SI:B,SI : !

PHASE B3SI % 2 .25 .75 !
CONSTITUENT B3SI :SI:B : !

PHASE B6SI % 2 .143 .857 !
CONSTITUENT B6SI :SI:B : !

\$*****
\$ UNARY SYSTEMS
\$*****

\$ B
PARAMETER G(LIQUID,B) 298.15 +GLIQBB#; 6000 N PURE5 !
PARAMETER G(DIAMOND_A4,B) 298.15 +GHSERBB#+20; 6000 N CHE09 !
PARAMETER G(GRAPHITE,B) 298.15 +GHSERBB#+10000-2*T; 6000.00 N GRO96 !
PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B:VA) 298.15 +GHSERBB#; 6000 N PURE3 !
PARAMETER G(AMORPHOUS,B;0) 298.15 +F1389T#; 6000 N !
PARAMETER G(GAS,AR;0) 298.15 +F959T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,B;0) 298.15 +F1391T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,B2;0) 298.15 +F1913T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

\$ C
PARAMETER G(LIQUID,C) 298.15 +GLIQCC#; 6000 N PURE3 !
PARAMETER G(DIAMOND_A4,C) 298.15 +GDIACC#; 6000 N PURE3 !
PARAMETER G(GRAPHITE,C) 298.15 +GHSERCC#; 6000 N PURE1 !
PARAMETER G(GAS,C;0) 298.15 +F3895T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C2;0) 298.15 +F4656T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C3;0) 298.15 +F5113T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C4;0) 298.15 +F5190T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C5;0) 298.15 +F5280T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C60;0) 298.15 +F5304T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

\$ SI
PARAMETER G(LIQUID,SI) 298.15 +GLIQSI#; 3600 N PURE3 !
PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI) 298.15 +GHSERSI#; 3600 N PURE1 !
PARAMETER G(GAS,SI;0) 298.15 +F15370T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,SI2;0) 298.15 +F15390T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,SI3;0) 298.15 +F15411T#+R#*T*LN(1E-05*P);
6000 N !

\$Cl
PARAMETER G(GAS,CL;0) 298.15 +F5888T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,CL2;0) 298.15 +F6338T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

\$H
PARAMETER G(GAS,H;0) 298.15 +F10447T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,H2;0) 298.15 +F10854T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

\$*****
\$ BINARY SYSTEMS
\$*****

\$ B-C
PARAMETER G(LIQUID,B,C;0) 298.15 -67045.16+4.46969*T; 6000.00 N KAS96 !
PARAMETER G(LIQUID,B,C;1) 298.15 -36682.57+2.44551*T; 6000.00 N KAS96 !
PARAMETER G(GRAPHITE,B,C;0) 298.15 +34385.95+8.6792*T; 6000.00 N GRO96 !
PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B:B;0) 298.15 +105.0*GHSERBB#; 6000.00 N KAS96 !
PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B:C;0) 298.15 +1000000+93*GHSERBB#

+12*GHSECC#; 6000.00 N KAS96 !
 PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B:B,C;0) 298.15 -2769690.3; 6000.00 N KAS96 !
 PARAMETER G(B4C,B11C:B2) 298.15 -170978.12+22.909095*T
 +13*GHSEBB#+GHSECC#; 6000.00 N KAS96 !
 PARAMETER G(B4C,B12:B2) 298.15 +10000+22.909095*T
 +14*GHSEBB#; 6000.00 N KAS96 !
 PARAMETER G(B4C,B11C:CB2) 298.15 -304040.52+22.909095*T
 +13*GHSEBB#+2*GHSECC#; 6000.00 N KAS96 !
 PARAMETER G(B4C,B12:CB2) 298.15 -169978.12+22.909095*T
 +14*GHSEBB#+GHSECC#; 6000.00 N KAS96 !
 PARAMETER G(B4C,B11C:C2B) 298.15 -347121.82+22.909095*T
 +12*GHSEBB#+3*GHSECC#; 6000.00 N KAS96 !
 PARAMETER G(B4C,B12:C2B) 298.15 -294040.52+22.909095*T
 +13*GHSEBB#+2*GHSECC#; 6000.00 N KAS96 !
 PARAMETER G(GAS,B1C1;0) 298.15 +F1462T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C2B;0) 298.15 +F1468T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,CB2;0) 298.15 +F1929T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

\$B-C1

PARAMETER G(GAS,B1CL1;0) 298.15 +F1477T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,B1CL2;0) 298.15 +F1531T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,B1CL3;0) 298.15 +F1557T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,B2CL4;0) 298.15 +F1943T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

\$C-C1

PARAMETER G(GAS,C1CL1;0) 298.15 +F3908T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C1CL2;0) 298.15 +F4009T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C1CL3;0) 298.15 +F4059T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C1CL4;0) 298.15 +F4080T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C2CL1;0) 298.15 +F4669T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C2CL2;0) 298.15 +F4732T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C2CL3;0) 298.15 +F4789T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C2CL4;0) 298.15 +F4811T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C2CL5;0) 298.15 +F4821T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C2CL6;0) 298.15 +F4829T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

\$Cl-H

PARAMETER G(GAS,CL1H1;0) 298.15 +F6030T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

\$Cl-Si

PARAMETER G(GAS,CL1SI1;0) 298.15 +F6270T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,CL2SI1;0) 298.15 +F6622T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,CL3SI1;0) 298.15 +F6931T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,CL4SI1;0) 298.15 +F7098T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

\$H-Si

PARAMETER G(GAS,H1SI1;0) 298.15 +F10792T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,H2SI1;0) 298.15 +F11062T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,H3SI1;0) 298.15 +F11133T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,H4SI1;0) 298.15 +F11172T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,H6SI2;0) 298.15 +F11181T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

\$ C-SI

PARAMETER G(LIQUID,C,SI;0) 298.15 +25644.97-6.38115*T; 6000.00 N GRO96 !
 PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI,C;0) 298.15 +93386.8; 6000.00 N GRO96 !
 PARAMETER G(CSI,SI:C;0) 298.15 -88583.96+271.1462*T
 -41.27945*T*LN(T)-4.36266E-3*T**2+800000.0*T**(-1)
 +0.20000E-6*T**3; 6000.00 N GRO96 !
 PARAMETER G(GAS,C1SI1;0) 298.15 +F4601T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C1SI2;0) 298.15 +F4606T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
 PARAMETER G(GAS,C2SI1;0) 298.15 +F5096T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

\$ B-SI

```
PARAMETER G(LIQUID,B,SI;0) 298.15 +11008.088-6.45944029*T; 6000.00 N CHE09
!  
PARAMETER G(DIAMOND_A4,B,SI;0) 298.15 +65655.0752  
-15.6289638*T; 6000.00 N CHE09 !  
PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B:SI) 298.15 -4.61741918E+05  
+93.0*GHSERBB#+12.0*GHSERSI#; 6000.00 N CHE09 !  
PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B:B,SI;0) 298.15 -4.45E+01*T; 6000.00 N CHE09 !  
PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B:B,SI;1) 298.15 -233627; 6000.00 N CHE09 !  
PARAMETER G(B_NSI,B:SI:B) 298.15 -2.54754232E+05+86.5471*T  
+GHSERSI#+69*GHSERBB#; 6000.00 N CHE09 !  
PARAMETER G(B_NSI,B:SI:SI) 298.15 -6.52194127E+05  
+2.75666E+02*T+61.0*GHSERBB#+9.0*GHSERSI#; 6000.00 N CHE09!  
PARAMETER G(B_NSI,B:SI:B,SI) 298.15 -1.58906902E+06  
+4.00944E+02*T; 6000.00 N CHE09 !  
PARAMETER G(B3SI,SI:B) 298.15 -1.9986103E+04+6.3911152*T  
+0.75*GHSERBB#+0.25*GHSERSI#; 6000.00 N CHE09 !  
PARAMETER G(B6SI,SI:B) 298.15 -2.28090246E+04+7.30171747*T  
+0.857*GHSERBB#+0.143*GHSERSI#; 6000.00 N CHE09 !
```

\$ B-H

```
PARAMETER G(B10H14_L,B10H14;0) 298.15 +F1362T#+21966  
-59.0642646*T; 6000 N !  
PARAMETER G(B10H14_S,B10H14;0) 298.15 +F1362T#; 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,B10H14;0) 298.15 +F1368T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,B1H1;0) 298.15 +F1663T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,B1H2;0) 298.15 +F1712T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,B1H3;0) 298.15 +F1727T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,B2H6;0) 298.15 +F1975T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,B5H9;0) 298.15 +F2177T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
```

\$C-H

```
PARAMETER G(GAS,C1H1;0) 298.15 +F4246T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C1H2;0) 298.15 +F4298T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C1H3;0) 298.15 +F4331T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C1H4;0) 298.15 +F4354T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C2H1;0) 298.15 +F4935T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C2H2;0) 298.15 +F4946T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C2H3;0) 298.15 +F4958T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C2H4;0) 298.15 +F4964T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C2H5;0) 298.15 +F5014T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C2H6;0) 298.15 +F5026T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C3H1;0) 298.15 +F5130T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C3H4_1;0) 298.15 +F5142T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C3H4_2;0) 298.15 +F5145T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C3H6;0) 298.15 +F5148T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C3H6_2;0) 298.15 +F5157T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C3H8;0) 298.15 +F5161T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H1;0) 298.15 +F5205T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H10_1;0) 298.15 +F5195T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H10_2;0) 298.15 +F5200T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H2;0) 298.15 +F5210T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H4;0) 298.15 +F5218T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H4_1_3;0) 298.15 +F5213T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H6_1;0) 298.15 +F5222T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H6_2;0) 298.15 +F5225T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H6_3;0) 298.15 +F5229T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H6_4;0) 298.15 +F5232T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H6_5;0) 298.15 +F5235T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !  
PARAMETER G(GAS,C4H8;0) 298.15 +F5240T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
```

```

PARAMETER G (GAS,C4H8_1;0) 298.15 +F5242T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C4H8_2;0) 298.15 +F5246T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C4H8_3;0) 298.15 +F5250T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C4H8_4;0) 298.15 +F5254T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C4H8_5;0) 298.15 +F5257T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C6H6;0) 298.15 +F5325T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

$*****
$ TERNARY SYSTEM
$*****

$ B-C-SI
PARAMETER G (CSI,SI:B) 298.15 +3.0E+04+GHSERSI#+GHSERBB#; 6000.00 N CHE09 !
PARAMETER G (B4C,B11C:SI2) 298.15 -2.0E+05+22.909095*T
+11*GHSERBB#+2*GHSERSI#+GHSERCC#; 6000.00 N CHE09 !
PARAMETER G (B4C,B12:SI2) 298.15 -1.0E+05+22.909095*T
+12*GHSERBB#+2*GHSERSI#; 6000.00 N CHE09 !

$ B-Cl-H
PARAMETER G (GAS,B1CL1H1;0) 298.15 +F1497T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,B1CL1H2;0) 298.15 +F1506T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,B1CL2H1;0) 298.15 +F1541T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

$ C-Cl-H
PARAMETER G (GAS,C1CL1H1;0) 298.15 +F3964T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C1CL1H2;0) 298.15 +F3980T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C1CL1H3;0) 298.15 +F3990T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C1CL2H1;0) 298.15 +F4033T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C1CL2H2;0) 298.15 +F4043T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C1CL3H1;0) 298.15 +F4067T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C2CL1H1;0) 298.15 +F4713T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C2CL1H3;0) 298.15 +F4718T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C2CL1H5;0) 298.15 +F4724T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C2CL2H2_1_1C2H2CL2;0) 298.15 +F4767T#
+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C2CL2H2_CIS;0) 298.15 +F4772T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C2CL2H2_TRANS;0) 298.15 +F4777T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C2CL2H4;0) 298.15 +F4782T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C2CL3H1;0) 298.15 +F4801T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C2CL3H3;0) 298.15 +F4806T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C2CL4H2;0) 298.15 +F4816T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C2CL5H1;0) 298.15 +F4825T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C6CL1H5;0) 298.15 +F5309T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

$ C-H-Si
PARAMETER G (GAS,C2H8SI1;0) 298.15 +F5046T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,C4H12SI1;0) 298.15 +F5203T#
+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,CL2H2SI1;0) 298.15 +F6418T#
+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

$ Cl-H-Si
PARAMETER G (GAS,CL1H1SI1;0) 298.15 +F6051T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,CL1H3SI1;0) 298.15 +F6056T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G (GAS,CL3H1SI1;0) 298.15 +F6776T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !

$*****
$ QUATERNARY SYSTEM
$*****

$ C-Cl-H-SI

```

```
PARAMETER G(GAS,C12CL2H10SI1;0) 298.15 +F3891T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C1CL2H4SI1;0) 298.15 +F4048T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C1CL3H3SI1;0) 298.15 +F4072T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C2CL1H7SI1;0) 298.15 +F4730T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C2CL2H6SI1;0) 298.15 +F4787T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C3CL1H9SI1;0) 298.15 +F5123T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C6CL2H6SI1;0) 298.15 +F5311T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
PARAMETER G(GAS,C6CL3H5SI1;0) 298.15 +F5313T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
```

```
$*****
```

```
$ Autres
```

```
$*****
```

```
PHASE B5H9_L % 1 1.0 !
CONSTITUENT B5H9_L :B5H9 : !
PARAMETER G(B5H9_L,B5H9;0) 298.15 +F2173T#; 6000 N !
PHASE C1CL4_L % 1 1.0 !
CONSTITUENT C1CL4_L :C1CL4 : !
PARAMETER G(C1CL4_L,C1CL4;0) 298.15 +F4078T#; 6000 N !
PHASE C6CL1H5_L % 1 1.0 !
CONSTITUENT C6CL1H5_L :C6CL1H5 : !
PARAMETER G(C6CL1H5_L,C6CL1H5;0) 298.15 +F5307T#; 6000 N !
PHASE C6H6_L % 1 1.0 !
CONSTITUENT C6H6_L :C6H6 : !
PARAMETER G(C6H6_L,C6H6;0) 298.15 +F5323T#; 6000 N !
PHASE CL4SI1_L % 1 1.0 !
CONSTITUENT CL4SI1_L :CL4SI1 : !
PARAMETER G(CL4SI1_L,CL4SI1;0) 298.15 +F7096T#; 6000 N !
```

```
$*****
```

```
$ References
```

```
$*****
```

LIST_OF_REFERENCES

NUMBER SOURCE

PURE1 'PURE1 - SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 1.0), developed by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), 1991-1992, and provided by TCSAB (Jan. 1991). Also in: Dinsdale A. (1991): SGTE data for pure elements, Calphad, 15, 317-425.'

PURE3 'PURE3 - SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 3.0), developed by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), 1991-1996, and provided by TCSAB (Aug. 1996). '

PURE5 'PURE5 - SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 5.1), developed by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), 1991-2010, and provided by TCSAB (Jun. 2010). '

GRO96 'Grobner, Joachim, et al. 'Thermodynamic Calculation of the Ternary System Al-Si-C '. Calphad, vol. 20, no 2, juin 1996, p. 247-254. DOI.org (Crossref), doi:10.1016/S0364-5916(96)00027-2.'

KAS96 'Kasper, B. Phasengleichgewichte im System B-C-N-Si. 1996'

CHE09 'Chen, H. M., et al. 'Thermodynamic Assessment of the B-C-Si System'. Journal of Alloys and Compounds, vol. 481, no 1-2, juillet 2009, p. 182-189. DOI.org (Crossref), doi:10.1016/j.jallcom.2009.03.044.'

!

