



**HAL**  
open science

## Caractérisation morphologique et structurale de dépôts de silicium sur poudres réalisés par CVD en lit fluidisé

Cécile Rossignol, Loic Cadoret, Marc Verelst, Jeannette Dexpert-Ghys,  
Brigitte Caussat

### ► To cite this version:

Cécile Rossignol, Loic Cadoret, Marc Verelst, Jeannette Dexpert-Ghys, Brigitte Caussat. Caractérisation morphologique et structurale de dépôts de silicium sur poudres réalisés par CVD en lit fluidisé. Matériaux 2006 - Colloque 03 - Maîtrise des microstructures des matériaux : du laboratoire au procédé industriel., Nov 2006, Dijon, France. pp.0. hal-04090310

**HAL Id: hal-04090310**

**<https://hal.science/hal-04090310>**

Submitted on 5 May 2023

**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.

---

## Caractérisation morphologique et structurale de dépôts de silicium sur poudres réalisés par CVD en lit fluidisé

Cécile Rossignol<sup>a</sup>, Loïc Cadoret<sup>b</sup>, Marc Vérelst<sup>a</sup>, Jeannette Dexpert-Ghys<sup>a</sup>  
et Brigitte Caussat<sup>b</sup>

<sup>a</sup>CEMES, UPR CNRS 8011, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4, France

Contact : [jdexpert@cemes.fr](mailto:jdexpert@cemes.fr)

<sup>b</sup>Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS 5503, ENSIACET/INP de Toulouse,  
5 rue Paulin Talabot, BP 1301, 31106 Toulouse Cedex 1, France

Contact : [Brigitte.Caussat@ensiacet.fr](mailto:Brigitte.Caussat@ensiacet.fr)

---

### RESUME :

Les résultats présentés portent sur la caractérisation fine de dépôts de silicium formés par CVD (Chemical Vapor Deposition) en lit fluidisé sur des poudres de 300 µm de diamètre moyen d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 0,5 µm de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>. L'objectif est de former des dépôts continus sans perte de la granulométrie initiale. La morphologie des dépôts, leur composition chimique, leur épaisseur, leur agencement à la surface des poudres et leur état cristallin seront caractérisés par des analyses de diffraction des rayons X, MEB, FT-IR et Raman.

**MOTS-CLES :** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Si, caractérisations structurales

---

### 1. INTRODUCTION

Les matériaux divisés à l'échelle micro ou nanométrique retiennent l'attention des spécialistes universitaires et industriels depuis de nombreuses années, en raison de leurs propriétés originales, parfois révolutionnaires, souvent liées à leur importante surface spécifique et à leur forte réactivité. Maîtriser leur état de surface présente un enjeu considérable, car celui-ci conditionne souvent les propriétés d'usage finales de ces poudres. Le procédé de CVD en lit fluidisé est une technologie particulièrement performante pour revêtir des poudres par des matériaux divers, pour former des revêtements anti-corrosion, anti-vieillessement, à propriétés catalytiques, .... Notre objectif est de déposer une couche nanométrique de SiO<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> afin d'éviter les effets photocatalytiques de TiO<sub>2</sub>. Ce travail présente les résultats relatifs à la caractérisation fine de dépôts de silicium formés par CVD en lit fluidisé sur des poudres de 300 microns de diamètre moyen d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 0,5 microns de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>.

### 2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'équipe CVD du Laboratoire de Génie Chimique développe depuis quelques années des techniques de post traitements de poudres [1]. Des dépôts de silicium formés par CVD en lit fluidisé à partir de silane SiH<sub>4</sub> ont été effectués sur des poudres de 300 µm de diamètre moyen d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abralis) et de 0,5 µm de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> (Produits Chimiques du Midi).

Le tableau 1 rassemble les résultats des différents tests réalisés. La masse de Si déposée a été déterminée par pesée du lit de poudre avant et après dépôt sur les poudres Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans le cas des dépôts sur TiO<sub>2</sub>, les fractions molaires d'entrée de silane ont été choisies très faibles (toujours moins de 1% de Si sur la masse du lit), pour éviter les risques d'agglomération en cours de dépôt [2]. Les pesées avant et après dépôt ne sont pas suffisamment précises. Par contre il a été vérifié que tout le silane se décompose dans le lit: connaissant la quantité de silane introduite, on peut déterminer la quantité de Si déposée. Une épaisseur théorique des dépôts a été calculée à partir de la masse de silicium déposé, en considérant les particules sphériques et un dépôt uniforme.

**Tableau 1** : Caractérisation des échantillons par DRX et granulométrie laser – Epaisseur calculée du dépôt de Si

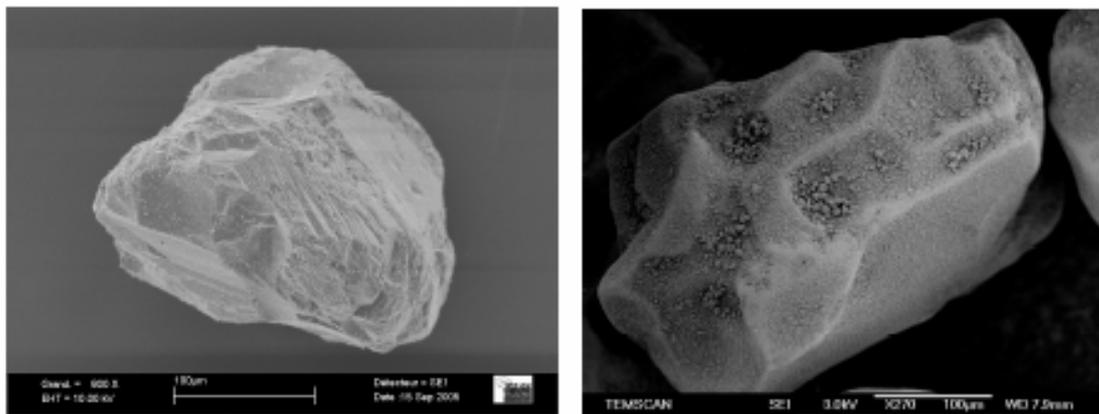
	Epaisseur du Dépôt (nm)	DRX	Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )		
			D10	D50	D90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	240	341	484
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -D1	730	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - +Si			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -D2	2100	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - +Si	254	350	483
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -D3	1950	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	251	346	477
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -D4	2900	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	255	352	484
TiO <sub>2</sub>		rutile	0,16	0,5	1,5
TiO <sub>2</sub> -D1	1,5	rutile	0,15	0,4	1,4
TiO <sub>2</sub> -D2	1,4	rutile	0,15	0,5	1,7
TiO <sub>2</sub> -D3	0,5	rutile	0,18	0,5	1,2
TiO <sub>2</sub> -D4	0,7	rutile	0,16	0,5	1,5
TiO <sub>2</sub> -D5	1,1	rutile	0,15	0,5	1,7

Des mesures de granulométrie nous ont permis d'obtenir une distribution en volume des tailles des particules avant et après dépôt. Le granulomètre utilisé est un Mastersizer de Malvern. Les mesures ont été faites par voie sèche pour l'alumine, et par voie humide pour TiO<sub>2</sub> après 2 min d'exposition aux ultrasons afin de bien disperser la poudre dans l'eau. La taille moyenne des particules ne montre pas de modification significative avant et après dépôt, même pour les poudres les plus fines (TiO<sub>2</sub>). Les poudres de départ sont blanches et après dépôt elles sont grises. Elles sont d'aspect mat ou peuvent présenter un éclat métallique (dans le cas des dépôts sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 2. CARACTERISATIONS STRUCTURALES DES DEPOTS

### 2.1. Caractérisations sur alumine

Des images des poudres ont été obtenues par un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL 6700F (Fig. 1). Les photos MEB montrent une surface moins lisse après dépôt dans le cas de l'alumine avec des nodules de Si (?).



**Figure 1** : Photos MEB de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (à gauche) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D2 (à droite)

Des mesures par diffraction des rayons X (DRX) ont été enregistrées par un diffractomètre SEIFERT 3000TT. Les diffractogrammes ont permis de déterminer les phases cristallisées. L'alumine utilisée est de structure corindon ( $\alpha$ ). Pour deux des échantillons après dépôt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- D1 et - D2), on observe bien dans le diffractogramme les deux pics principaux du silicium cubique (Fig. 2). Pour les deux autres échantillons (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -D3 et - D4) on n'observe aucun pic supplémentaire par rapport à  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bien que la quantité de silicium déposé soit du même ordre.

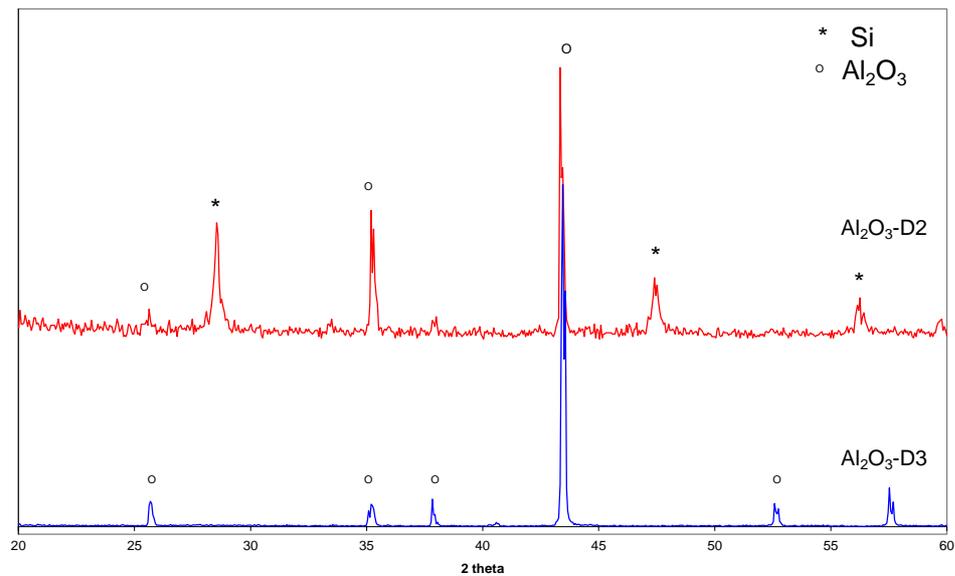


Figure 2 : Diffractogramme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D2 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D3

Les poudres avant et après dépôt ont été caractérisées par spectroscopie de diffusion Raman au Service de Spectroscopies vibrationnelles de l'université Paul-Sabatier à Toulouse sur un Labram HR800 de chez Jobin et Yvon équipé d'un laser He/Ne (ex : 632.8nm). Les poudres sont disposées sur une lame de verre et pour chaque échantillon quatre zones différentes sont analysées (résolution spatiale de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ).

La figure 3 compare les spectres de diffusion Raman obtenus sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D2 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D3.

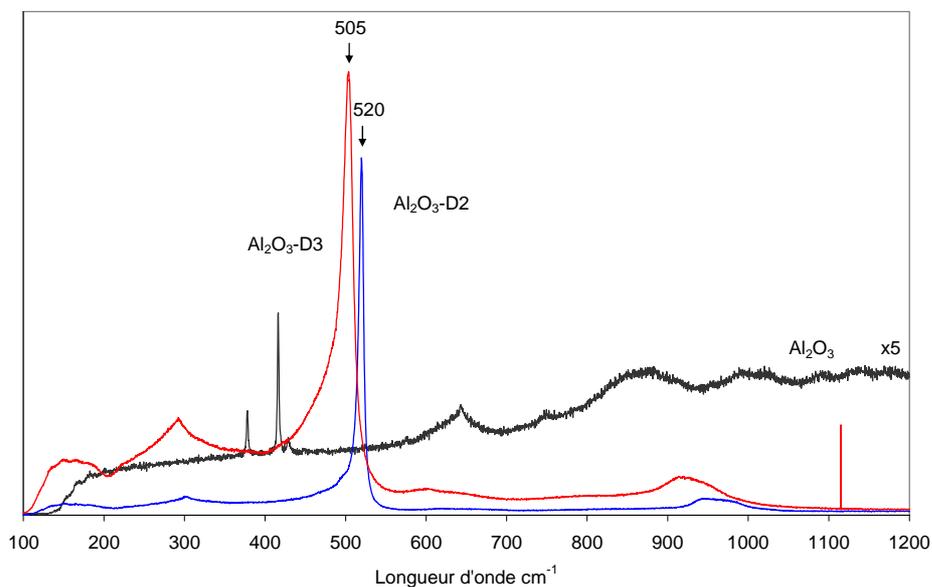


Figure 3 : spectre Raman de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D2 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D3

Le spectre de diffusion Raman observé sur  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est relativement peu intense, il se caractérise par quelques raies fines vers 400  $\text{cm}^{-1}$  et plusieurs bandes larges, en accord avec de nombreuses observations reportées dans la littérature [3]. Pour tous les échantillons après dépôt, ces raies disparaissent presque complètement parce que les spectres sont dominés par des ensembles de raies beaucoup plus intenses qui peuvent toujours être attribuées soit au silicium cristallisé cubique, soit à du silicium amorphe, soit à un mélange des deux.

Pour les dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D1 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D2 tous les spectres de diffusion observés sont identiques et dominés par une raie intense à 520  $\text{cm}^{-1}$ ; l'ensemble du spectre de diffusion Raman concorde bien avec les observations réalisées sur silicium cristallisé monocristal [4]. Pour les dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D3 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D4 il y a plus de différences entre les spectres mesurés sur différentes zones des échantillons. Le pic principal est

déplacé vers les plus basses fréquences ( $500\text{ cm}^{-1}$ ), une bande plus large apparaît également au pied de ce pic, les intensités relatives des deux composantes varient. Toutes ces observations sont compatibles avec la présence de silicium amorphe - dont la répartition et le degré d'ordre ne sont pas homogènes sur toutes les zones de l'échantillon, qui est bien responsable du signal de diffusion Raman observé, masquant complètement la réponse de l'alumine.

L'ensemble de ces observations est bien compatible d'une part avec le fait que la quantité de Si déposée soit relativement importante pour les quatre essais: (entre 0,7 et 2,9 microns d'épaisseur moyenne calculée), sensiblement la même pour D2 et D3. D'autre part il y a cohérence entre les observations par diffusion Raman et diffraction X puisque dans D1 et D2 est observée la réponse de Si cristallisé. Un meilleur état de cristallisation du dépôt de Si est obtenu lorsque le dépôt a été réalisé à plus haute température : 630 et 660 °C en haut du lit pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- D1 et -D2 respectivement et 615, 610 °C pour -D3 et -D4 [2]

## 2.2. Caractérisations sur TiO<sub>2</sub> rutile

Les photos MEB (Fig. 4) montrent des « fils » dans le cas de TiO<sub>2</sub>.

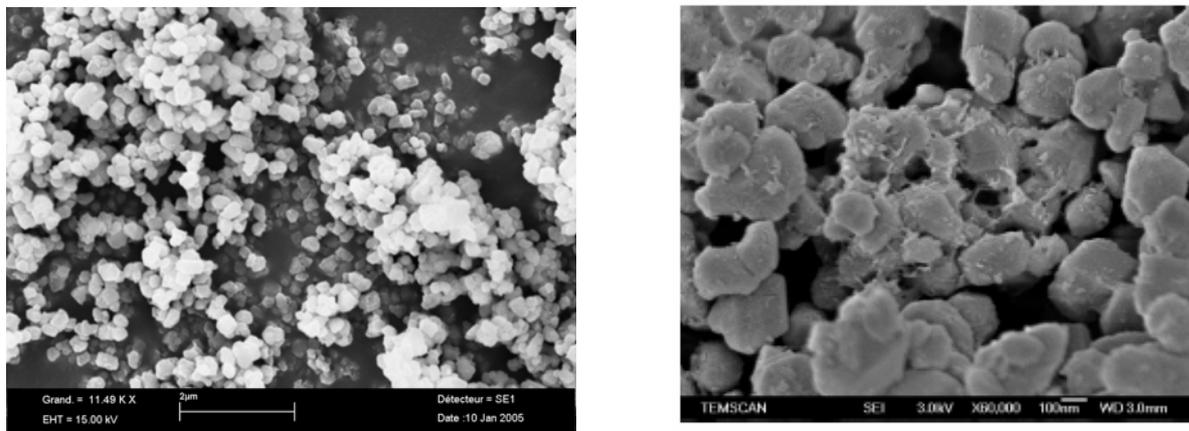


Figure 4 : Photos MEB TiO<sub>2</sub> (à gauche) et TiO<sub>2</sub>-D2 (à droite)

Nous avons commencé une étude sur TiO<sub>2</sub> par microscopie électronique à transmission (MET) sur un Philips CM20. La figure 5 représente à gauche une image de TiO<sub>2</sub> avant dépôt et à droite de TiO<sub>2</sub>-D2. Nous observons sur l'échantillon TiO<sub>2</sub>-D2 certaines zones où la morphologie des particules est différente de celle du composé de départ. Les premières analyses par EDX montrent principalement la présence de Si dans ces zones.

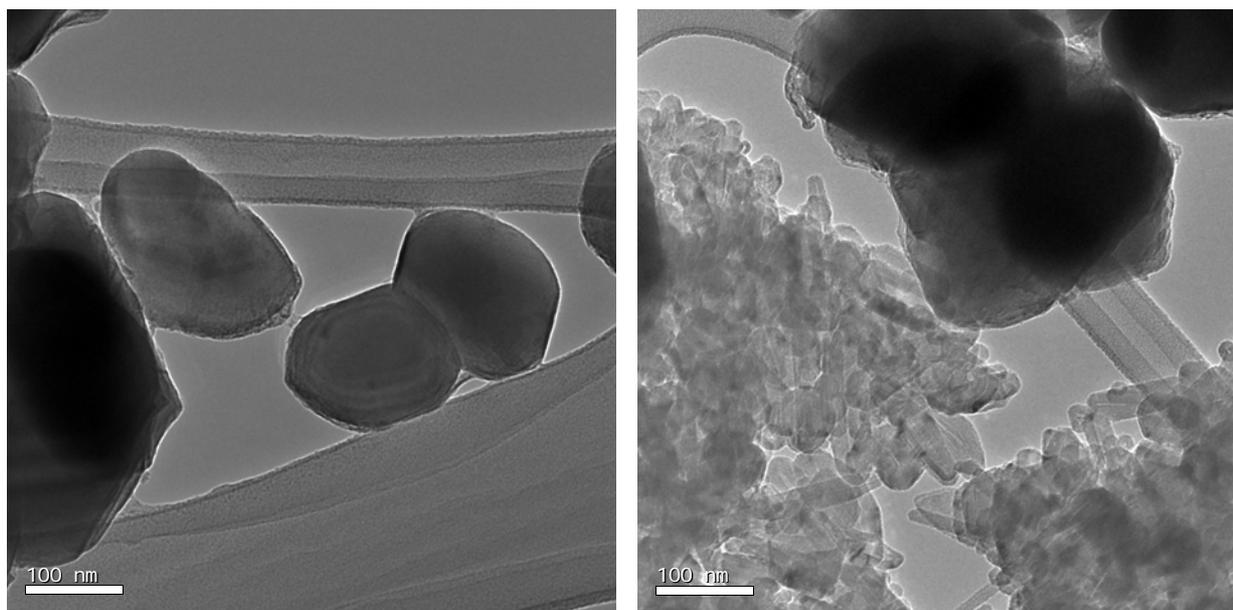


Figure 5 : Image MET de TiO<sub>2</sub> (à gauche) et de TiO<sub>2</sub>-D2 (à droite)

Dans le cas de  $\text{TiO}_2$ , les diffractogrammes permettent de déterminer la phase rutile de  $\text{TiO}_2$  avant et après dépôt, sans aucune modification visible. Ceci n'est pas surprenant si on considère d'une part que la température maximale en haut du lit pour les dépôts sur  $\text{TiO}_2$  est de  $610\text{ }^\circ\text{C}$  [2] et que sur alumine nous n'avons pas observé de silicium cristallisé à ces températures de dépôt. Par ailleurs l'épaisseur calculée de la couche de Si dans le cas des dépôts sur  $\text{TiO}_2$  (entre 0,5 et 1,1 nm) est bien inférieure à l'épaisseur calculée pour les dépôts sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

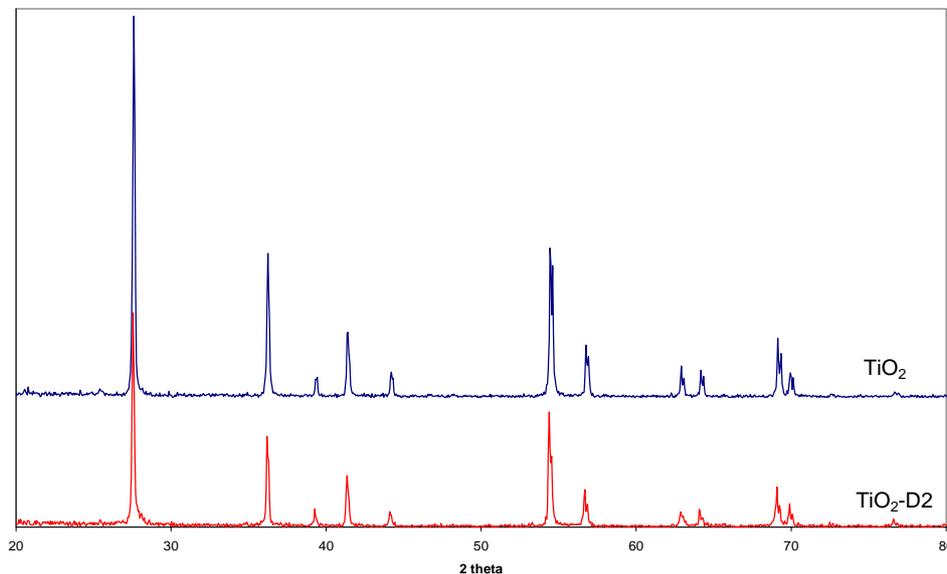


Figure 6 : Diffractogramme de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2\text{-D2}$

Le spectre de diffusion Raman de  $\text{TiO}_2$  avant dépôt présente des pics à 240, 450 et  $610\text{ cm}^{-1}$ . Le même spectre a été observé sur poudre de rutile par Balachadran et col. [5]. Toutes les composantes correspondent à la structure rutile suivant l'attribution réalisée sur monocristal par Porto Fleury et col. [6].

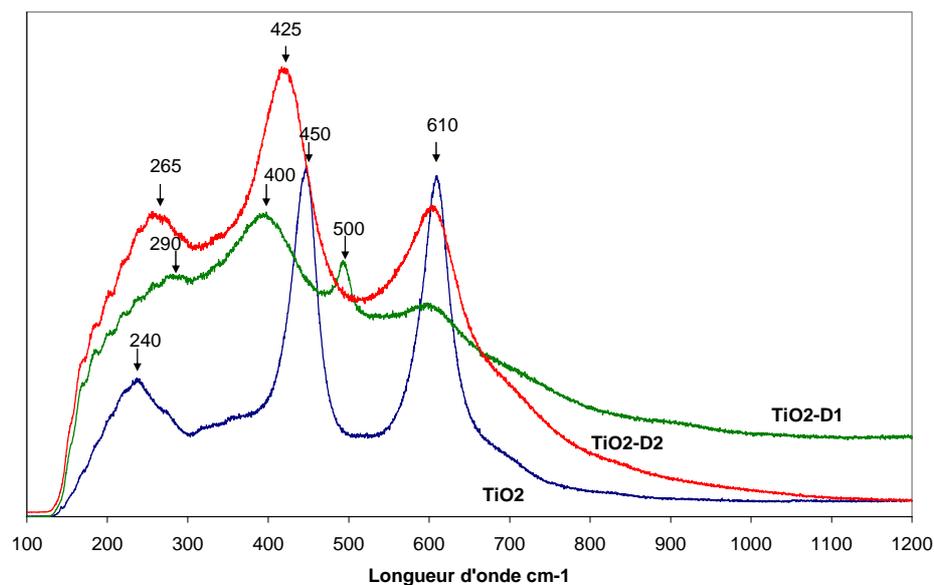


Figure 7 : Spectres Raman  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-D2}$

Les spectres réalisés à partir de  $\text{TiO}_2$  après dépôt sont similaires au précédent et largement dominés par trois composantes relativement larges avec toutefois un déplacement notable - et en sens inverse - des deux composantes de plus basses fréquences qui sont observées à 265 et  $425\text{ cm}^{-1}$  alors que la

composante à  $610\text{cm}^{-1}$  demeure inchangée. Les mêmes observations sont faites sur tous les échantillons après dépôt. De plus sur certaines zones on retrouve le spectre de diffusion Raman du silicium amorphe, caractérisé par la raie principale à  $500\text{cm}^{-1}$ , sur la même portion de l'échantillon le déplacement du mode de  $\text{TiO}_2$  rutile initial à  $450\text{cm}^{-1}$  est encore plus important jusqu'à  $400\text{cm}^{-1}$ .

Des mesures d'absorption IR ont été réalisées avec un spectromètre PerkinElmer Series 100 en transmission après dispersion des poudres dans KBr et mise en pastilles. La figure 3 compare les spectres obtenus sur les poudres de  $\text{TiO}_2$  avant et après dépôt. Les spectres observés à partir de  $\text{TiO}_2$  après dépôt sont les mêmes pour tous les échantillons

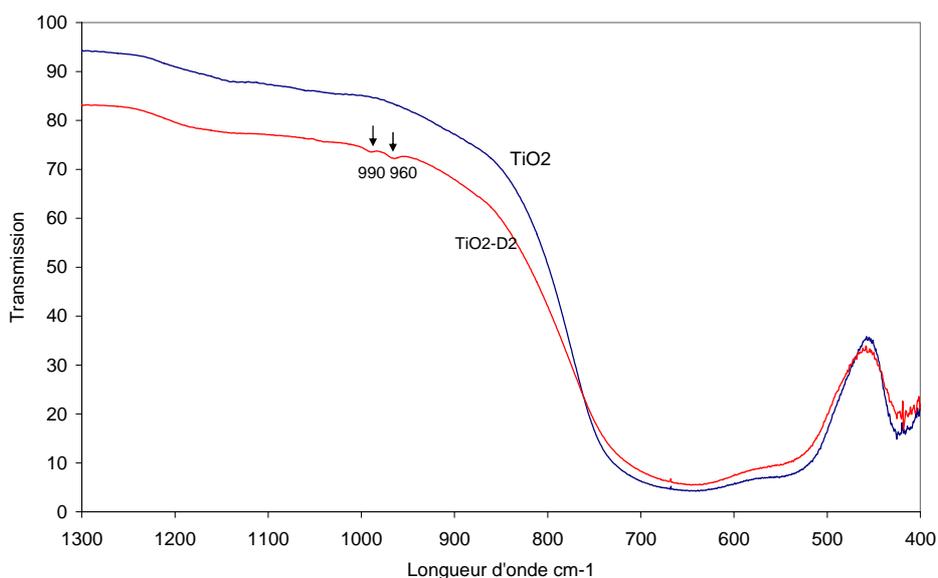


Figure 8 : Spectres IR de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2\text{-D}_2$

Les spectres sont dominés par une bande intense à  $420\text{cm}^{-1}$  et par un ensemble de bandes intenses mal résolues dans la zone  $500\text{-}750\text{cm}^{-1}$ . Ces observations correspondent bien aux spectres reportés dans la littérature pour  $\text{TiO}_2$  [7]. Contrairement aux observations par diffusion Raman on n'observe pas de déplacement du mode vers  $450\text{cm}^{-1}$  après dépôt. Par contre des effets très faibles à  $960$  et  $990\text{cm}^{-1}$  sont observés après dépôt, ils ont été attribués aux vibrations Ti-O-Si dans la littérature [7]

Nous n'observons jamais d'absorption vers  $1080\text{cm}^{-1}$  où l'on attend les bandes intenses de la silice  $\text{SiO}_2$  [7].

### 3. CONCLUSION

Les résultats présentés portent sur la caractérisation fine de dépôts de silicium formés par CVD de  $\text{SiH}_4$  sur un lit fluidisé de poudres micrométriques d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  rutile.

Des dépôts d'épaisseur comprise entre  $0,7$  et  $2,9\mu\text{m}$  sur l'alumine de diamètre moyen  $300\mu\text{m}$  sont observables en MEB. Les études par DRX et par spectroscopie de diffusion Raman concluent de façon cohérente que le dépôt est du Si amorphe ou mieux cristallisé en fonction de la température du dépôt. L'oxydation partielle de cette couche de Si après remise à l'air n'a pas été détectée.

Des dépôts d'épaisseur nanométrique ont été effectués sur des poudres de  $\text{TiO}_2$  rutile de diamètre moyen  $0,5\mu\text{m}$ , ils n'ont pas pu être mis en évidence par MEB ou par MET. La DRX n'indique pas non plus de modification après dépôt par contre la spectroscopie de diffusion Raman indique une modification notable de la structure rutile que nous pouvons associer à une modification chimique de la surface des grains : soit à une réduction partielle du  $\text{Ti}^{4+}$ , soit à une substitution par Si soit l'addition des deux effets. L'hypothèse de la réduction partielle est soutenue par la coloration très grise des échantillons après dépôt. La caractérisation montre que ces dépôts ne sont pas homogènes sur  $\text{TiO}_2$  et que la couche de silicium ne s'oxyde pas pour former de la silice.

---

**Référence :**

- [1] C. Vahlas, B. Caussat, Ph. Serp, G. N. Angelopoulos, Principles and applications of CVD powder technology, *Materials Science and Engineering R* 53 1–72, 2006
- [2] L. Cadoret et B. Caussat, Vibro-fluidisation et traitement CVD de micro-poudres, *Materiaux* 2006, 13-17 novembre 2006-Dijon, France
- [3] A. Misra, H.D. Bist, M.S. Navati, R.K. Thareja, J. Narayan, Thin film of aluminum oxide through pulsed laser deposition: a micro-Raman study, *Materials Science and Engineering B* 79 49–54, 2001
- [4] A. Zwick et R. Carles, multiple order Raman scattering in crystalline and amorphous silicon, *Physical Review B*, 48(9), 6024, 1993
- [5] U. Balachandran and N. G. Eror, Raman spectra of titanium dioxide, *J. Solid State Chem* 42(3), 276-282, 1982
- [6] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, Raman Spectra of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ , and  $\text{MnF}_2$ , *Physical Review* 154 (2), 522-526, 1967
- [7] Ok Kyung Park, Young Soo Kang, Preparation and characterization of silica-coated  $\text{TiO}_2$  nanoparticle, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 257–258, 261–265, 2005