



HAL
open science

Mécanismes de dépôt par voie gazeuse de céramiques base Si-B-C

Jérôme Berjonneau

► **To cite this version:**

Jérôme Berjonneau. Mécanismes de dépôt par voie gazeuse de céramiques base Si-B-C. Physique [physics]. Université Bordeaux 1, 2006. Français. NNT: . tel-03599261

HAL Id: tel-03599261

<https://hal.science/tel-03599261v1>

Submitted on 10 Mar 2022

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

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Jérôme Berjonneau**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**MECANISMES DE DEPOT PAR VOIE GAZEUSE
DE CERAMIQUES BASE Si-B-C**

soutenue le 22 mars 2006

Après avis de :

MM. F. MAURY
A. DOLLET

Rapporteurs

Sommaire

Chapitre 1 :
Synthèse bibliographique

| | |
|---|-----------|
| 1. Généralités sur les matériaux composites | 1 |
| 1.1. Définition..... | 1 |
| 1.2. Les différents types de matériaux composites..... | 1 |
| 1.2.1. Composites à matrice organique | 1 |
| 1.2.2. Composites à matrice métallique | 2 |
| 1.2.3. Composites à matrice carbone ou céramique | 2 |
| 2. De la protection des C/C contre l'oxydation aux composites à matrice auto-cicatrisante (CMAC) | 5 |
| 2.1. Les composites C/C | 5 |
| 2.2. Les composites C/SiC..... | 5 |
| 2.3. Les composites SiC/SiC..... | 6 |
| 2.4. Problème lié à l'interphase fibre/matrice (F/M) dans les SiC/SiC | 6 |
| 2.5. Origine de la matrice auto-cicatrisante | 8 |
| 2.6. Introduction du bore au sein de la matrice | 9 |
| 3. Procédé d'élaboration par CVD/CVI | 11 |
| 3.1. Introduction | 11 |
| 3.2. Les mécanismes mis en jeu lors d'un dépôt CVD/CVI..... | 11 |
| 3.3. Les différentes techniques de CVD/CVI | 13 |
| 4. I-CVD/CVI des systèmes B-C et Si-B-C | 14 |
| 4.1. Système B-C | 14 |
| 4.2. Système Si-B-C..... | 14 |
| 5. Caractérisation des céramiques B-C et Si-B-C obtenues par CVD dans les CMAC | 16 |
| 5.1. Système B-C | 16 |
| 5.2. Système Si-B-C..... | 17 |
| 6. Objectifs et contenu de la thèse | 20 |

Chapitre 2 :

Processus de CVD du carbure de bore amorphe à partir du précurseur $\text{CH}_4\text{-BCl}_3\text{-H}_2$

| | |
|---|-----------|
| 1. Recherche bibliographique portant sur la CVD du carbure de bore | 22 |
| 1.1. Généralités sur les diverses phases susceptibles d'être déposées par CVD dans le système B-C | 22 |
| 1.2. Etudes à dominante théorique | 24 |
| 1.3. Etudes en réacteur à paroi froide | 31 |
| 1.4. Etudes en réacteur à paroi chaude | 34 |
| 1.5. Conclusion | 37 |
| 2. Etude thermodynamique | 38 |
| 2.1. Equilibre hétérogène | 40 |
| 2.1.1. Rendements des espèces gazeuses et solides | 40 |
| 2.1.2. Pourcentages atomiques dans la phase solide | 43 |
| 2.1.3. Influence de la température | 43 |
| 2.1.4. Influence de la pression | 43 |
| 2.1.5. Influence de la composition des gaz précurseurs | 45 |
| 2.2. Equilibre homogène | 49 |
| 2.2.1. Espèces présentes | 49 |
| 2.2.2. Rendement thermodynamique | 49 |
| 2.2.3. Influence de la température | 49 |
| 2.2.4. Influence de la pression | 51 |
| 2.2.5. Influence de la composition du mélange précurseur | 51 |
| 2.3. Comparaison des deux équilibres | 53 |
| 3. Aspect expérimental : | 54 |
| 3.1. Réacteur CVD et substrats | 54 |
| 3.2. Etude cinétique | 56 |
| 3.3. Analyse de la phase gazeuse | 56 |
| 3.4. Caractérisation physico-chimique des dépôts | 58 |

| | |
|---|-----------|
| 3.5. Conditions expérimentales employées..... | 58 |
| 4. Etude cinétique | 60 |
| 4.1. Etude de l'influence du débit..... | 60 |
| 4.2. Etude de l'influence de la température..... | 62 |
| 4.2.1. Etude de l'influence de la température pour P=2 kPa..... | 62 |
| 4.2.2. Etude de l'influence de la température pour P=12 kPa..... | 64 |
| 4.3. Ordres réactionnels..... | 66 |
| 4.4. Conclusion de l'étude cinétique..... | 70 |
| 5. Analyse de la phase gazeuse | 71 |
| 6. Caractérisation physico-chimique des dépôts | 77 |
| 6.1. Analyse élémentaire par spectrométrie d'électrons Auger (SEA)..... | 77 |
| 6.2. Observations par microscopie électronique à balayage..... | 80 |
| 6.3. Analyse par microspectroscopie Raman (RMS)..... | 81 |
| 6.4. Analyse par diffraction des Rayons X..... | 84 |
| 6.5. Microscopie électronique en transmission..... | 85 |
| 7. Discussion et conclusion | 89 |

Chapitre 3 :

Processus de CVD du système Si-B-C à partir du précurseur MTS-BCl₃-H₂

| | |
|---|------------|
| 1 Bibliographie sur le dépôt en phase gazeuse dans le système Si-B-C ___ | 91 |
| 1.1 Principaux résultats de l'étude thermodynamique..... | 91 |
| 1.2 Comparaison des résultats thermodynamiques avec les résultats expérimentaux..... | 97 |
| 1.3 Etude de l'uniformité en épaisseur et en composition du dépôt..... | 107 |
| 1.4 Conclusion..... | 116 |
| 2 Conditions expérimentales employées | 116 |
| 3 Etude cinétique | 118 |
| 3.1 Etude de l'influence du débit..... | 118 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.2 | Etude de l'influence de la température | 123 |
| 3.3 | Ordres réactionnels..... | 129 |
| 4 | Caractérisation physico-chimique des dépôts | 134 |
| 4.1 | Analyse élémentaire par spectrométrie d'électrons Auger | 134 |
| 4.2 | Analyse par microspectroscopie Raman (RMS)..... | 140 |
| 4.3 | Diffraction des rayons X..... | 141 |
| 4.4 | Microscopie électronique en transmission | 142 |
| 4.5 | Détermination par ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) du taux d'hydrogène..... | 146 |
| 5 | Analyse de la phase gazeuse | 148 |
| 6 | Conclusion | 156 |

Chapitre 4 :

| | |
|----------------------------------|------------|
| Conclusion générale | 158 |
|----------------------------------|------------|

| | |
|--|------------|
| Références bibliographiques | 166 |
|--|------------|

| | |
|-----------------------|------------|
| Annexe 1 | 175 |
|-----------------------|------------|

| | |
|-----------------------|------------|
| Annexe 2 | 177 |
|-----------------------|------------|

| | |
|-----------------------|------------|
| Annexe 3 | 178 |
|-----------------------|------------|

| | |
|--|------------|
| Deposition process of amorphous boron carbide from CH₄/BCl₃/H₂ precursor | 194 |
|--|------------|

Chapitre 1 :
Synthèse bibliographique

| | |
|---|-----------|
| 1. Généralités sur les matériaux composites | 1 |
| 1.1. Définition..... | 1 |
| 1.2. Les différents types de matériaux composites..... | 1 |
| 1.2.1. Composites à matrice organique | 1 |
| 1.2.2. Composites à matrice métallique | 2 |
| 1.2.3. Composites à matrice carbone ou céramique | 2 |
| 2. De la protection des C/C contre l'oxydation aux composites à matrice auto-cicatrisante (CMAC) | 5 |
| 2.1. Les composites C/C..... | 5 |
| 2.2. Les composites C/SiC..... | 5 |
| 2.3. Les composites SiC/SiC..... | 6 |
| 2.4. Problème lié à l'interphase fibre/matrice (F/M) dans les SiC/SiC | 6 |
| 2.5. Origine de la matrice auto-cicatrisante..... | 8 |
| 2.6. Introduction du bore au sein de la matrice..... | 9 |
| 3. Procédé d'élaboration par CVD/CVI..... | 11 |
| 3.1. Introduction | 11 |
| 3.2. Les mécanismes mis en jeu lors d'un dépôt CVD/CVI..... | 11 |
| 3.3. Les différentes techniques de CVD/CVI | 13 |
| 4. I-CVD/CVI des systèmes B-C et Si-B-C | 14 |
| 4.1. Système B-C | 14 |
| 4.2. Système Si-B-C..... | 15 |
| 5. Caractérisation des céramiques B-C et Si-B-C obtenues par CVD dans les CMAC | 16 |
| 5.1. Système B-C | 16 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2. Système Si-B-C..... | 17 |
| 6. Objectifs et contenu de la thèse..... | 20 |

1. Généralités sur les matériaux composites

1.1. Définition

L'essor de l'industrie aérospatiale et ses besoins en matériaux de structure combinant légèreté (faible densité) et robustesse (rigidité, résistance à la rupture, à la fatigue ou au fluage) ont conduit au développement des matériaux composites.

Les matériaux composites sont, par définition, formés de plusieurs constituants différents dont l'association confère à l'ensemble des propriétés améliorées par rapport à chaque constituant pris séparément (gains de performance, de poids...) [Naslain 1985]. Les matériaux monolithiques sont souvent limités par une faible ténacité, une fiabilité mécanique insuffisante, ou un comportement fragile à la rupture.

Le champ d'application des composites ne cesse de s'élargir dans de nombreux secteurs d'activités, tels que les biomatériaux (les dents, les prothèses de hanche), le sport (les freins de formule 1, les raquettes de tennis, les clubs de golf), l'automobile, l'aéronautique et le spatial.

1.2. Les différents types de matériaux composites

Les matériaux composites sont constitués par la combinaison d'une matrice de type polymère, métallique ou céramique et d'une phase de renfort sous forme de fibres ou de particules métalliques, céramiques, organiques. Les composites sont soit isotropes, lorsque le renfort est réparti de façon homogène dans la matrice, comme par exemple les composites particuliers ou à fibres courtes, soit anisotropes lorsque les composites sont constitués d'un renfort à fibres longues.

Les composites peuvent être classés selon la morphologie des constituants de renforts (particules sphériques, plaquettes, fibres courtes ou longues...), la disposition du renfort (fibres alignées (structure 1D), croisées en deux ou trois dimensions (structures 2D, 3D tissées), distribution aléatoire...) ou selon la nature de la matrice et du renfort (organique, métallique, céramique) comme il est précisé ci-dessous.

1.2.1. Composites à matrice organique

Ils sont constitués d'une matrice polymère organique (matrice thermodurcissable ou thermoplastique) renforcée par des fibres de verre, de carbone, de bore ou autres. Ces composites sont très légers, faciles à mettre en œuvre et possèdent des caractéristiques

mécaniques équivalentes voire supérieures à celles des aciers, mais ils ne sont pas résistants à hautes températures ($T > 350^{\circ}\text{C}$).

1.2.2. Composites à matrice métallique

Ils assurent un très bon transfert de charge et conduisent à des matériaux de haute résistance mécanique avec une ténacité élevée de part leur possibilité de déformation plastique [Naslain, 1985]. Ils sont renforcés par des particules oxydes ou par des fibres céramiques (C, B, SiC, Al_2O_3 ...).

De nombreuses recherches ont été initiées dans le domaine des composites légers (aluminium, titane, magnésium...) pour l'aéronautique, l'aérospatiale et l'automobile. Leur capacité reste limitée pour des applications à très haute température ce qui explique l'essor des composites à matrice carbone ou céramique.

1.2.3. Composites à matrice carbone ou céramique

L'intérêt principal des matériaux carbones est leur extrême réfractarité sous atmosphère inerte et leur légèreté. Les céramiques partagent les mêmes qualités mais elles ont en outre une plus grande rigidité et une résistance à l'oxydation accrue. Le principal inconvénient des carbones et des céramiques monolithiques est leur comportement fragile et leur déformation à la rupture faible, limitée par la non-propagation des dislocations [Naslain 1985]. Ces matériaux sont donc sensibles à l'entaille et aux défauts [Griffith 1921] [Irwin 1957].

L'idée est venue de les mettre sous forme de composites en introduisant un renfort dans la matrice carbone ou céramique, ce qui leur permet de perdre leur comportement fragile tout en conservant les avantages cités plus haut. La matrice peut être de type oxyde (e.g., en verre de silice ou de borosilicate, en vitrocéramique ou à base d'alumine ou de zircon), ou non-oxyde (matrice carbone, carbure (SiC, B_4C), nitrure (Si_3N_4 , BN...)). Le renfort peut être sous forme de particules (ZrO_2 , TiC...), de fibres courtes monocristallines ou trichites (SiC, Si_3N_4 , Al_2O_3 ...) ou de fibres longues (C, SiC, Al_2O_3 - SiO_2 ...).

Les fibres longues de carbone et de SiC ont été retenues pour le développement des composites thermostructuraux (i.e., qui résistent à la fois mécaniquement et thermiquement à une température allant de 400 à 3000 °C). En effet, aucun autre matériau disponible ne présente une résistance mécanique suffisante à de telles températures (figure 1). Les fibres oxydes manquent de stabilité à haute température. Elles sont sujettes au fluage et des phénomènes de recristallisation ou de croissance cristalline provoquent une chute de leur résistance mécanique en dessus de 1000°C. Les composites réservés aux conditions

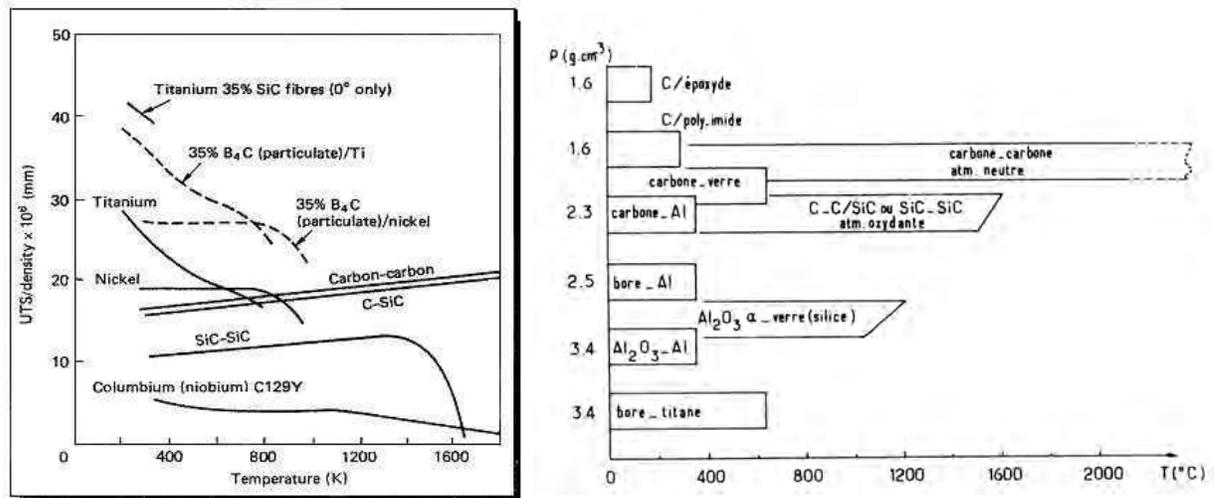
d'utilisation les plus sévères, se subdivisent en deux familles, les composites constitués d'une matrice carbone et d'un renfort carbone à fibres longues (notés C/C), et ceux constitués d'une matrice céramique et d'un renfort à fibres longues de carbone ou de céramique (notés CMC).

Pour des applications à très haute température mais pour des durées brèves (boucliers de rentrée atmosphérique, cols de tuyère) ainsi que pour le freinage, les composites C/C seront privilégiés.

Pour des applications prolongées sous air à haute température ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) les CMC seront employés. La matrice sera choisie parmi les nitrures ou les carbures (e.g., Si_3N_4 , SiC ...). Ces matériaux ont en effet l'avantage d'être à la fois résistant au fluage et à l'oxydation.

Les CMC de type C/SiC ont trouvé des applications aéronautiques comme volets externes de moteur d'avion (figure 2) ou dans les chambres de combustion pour des turbines terrestres...

Les composites SiC/SiC sont aussi envisagés pour des applications dans les moteurs aéronautiques (volets chauds, mélangeurs), les turbines à gaz (chambre de combustion), et les réacteurs nucléaires haute température [Naslain 1985].



UTS : Ultimate Tensile Strength = résistance à la rupture ($N.m^{-2}$ ou Pa)

(a)

(b)

Figure 1 : (a) Force spécifique en fonction de la température pour divers matériaux réfractaires [Savage, 1992]

(b) Température d'utilisation et masse volumique de divers matériaux composites synthétiques [Naslain, 1985].



Figure 2 : Exemple d'applications des composites à matrice céramique (CMC) thermostructuraux : dans les volets d'avion

2. De la protection des C/C contre l'oxydation aux composites à matrice auto-cicatrisante (CMAC)

2.1. Les composites C/C

Les premiers thermostrostructuraux ayant bénéficié d'un essor industriel sont les composites C/C. La matrice de carbone est élaborée soit par voie gazeuse soit par voie liquide (pyrolyse de résine ou de brais). En raison de leurs excellentes propriétés thermomécaniques en atmosphère neutre ou réductrice, de leur réfractarité, de leur résistance à l'ablation à très hautes températures et de la faible densité du carbone, ces composites ont trouvé leurs premières applications dans le domaine aérospatial, comme divergents de tuyère de moteur de fusée ou encore comme bouclier thermique de corps de rentrée dans l'atmosphère.

D'autres propriétés caractérisent ces composites telles un coefficient de friction élevé à haute température, une conductivité thermique élevée et une biocompatibilité. Ceci a permis d'étendre le champ d'application des composites C/C hors du secteur de l'aérospatial, par exemple utilisés dans les systèmes de freinage ou les prothèses médicales.

Cependant, le point faible de ces composites est leur faible résistance à l'oxydation sous air dès 450°C. En effet l'oxygène réagit avec le carbone et donne des oxydes gazeux (CO, CO₂), menant à une dégradation importante du matériaux le rendant inutilisable.

2.2. Les composites C/SiC

Les composites carbone/SiC sont apparus durant les années 70 [Christin 1979(1)]. Dans la mesure où elle est protégée de l'oxydation, la fibre de carbone est sans doute le meilleur matériau de renfort (le carbone est l'un des rares matériaux dont la résistance mécanique augmente avec la température jusque vers 2500°C). L'idée de base était de remplacer la matrice de carbone par une matrice résistante à l'oxydation. Plusieurs types de matrices ont été élaborés pour des applications de longue durée en atmosphère oxydante : matrice oxyde : Al₂O₃ [Colmet 1981], ZrO₂ [Minet 1987, Bender 1986], matrice nitrure : BN [Hannache 1983], Si₃N₄ [Fitzer 1978], matrice carbure : TiC [Rossignol 1984], B₄C [Hannache 1985] et surtout SiC [Christin 1979(2)]. Les composites C/SiC se sont révélés particulièrement adaptés aux applications thermostrostructurales et ont finalement débouché sur une fabrication industrielle. Ils présentent des propriétés mécaniques améliorées par rapport aux composites C/C : module d'Young plus élevé et anisotropie beaucoup moins marquée.

Mais avant tout, la protection apportée par le carbure de silicium contre l'oxydation est manifeste [Christin 1979 (1), (2)]. Cependant, la différence entre les coefficients de dilatation des fibres et de la matrice provoque une fissuration matricielle dès le stade de l'élaboration, exposant les fibres de carbone à l'atmosphère oxydante via les fissures et provoquant à plus ou moins long terme la destruction du composite.

2.3. Les composites SiC/SiC

De nouvelles fibres céramiques performantes ont été développées et commercialisées (carbure de silicium, alumine...) rendant possible le développement de nouvelles combinaisons fibre/matrice pour des utilisations à haute température et en atmosphère oxydante. L'arrivée sur le marché des fibres de carbure de silicium (fibres NICALON d'origine japonaise) a permis le développement d'une nouvelle famille de matériaux composites entièrement céramiques : les composites SiC/SiC, dans lesquelles fibres et matrice sont en carbure de silicium. Ceci a permis de s'affranchir du renfort en carbone sensible à l'oxydation et responsable de la fissuration matricielle d'origine thermique des composites C/SiC. La résistance à l'oxydation des CMC a donc été doublement accrue par l'utilisation de fibres de carbure de silicium. Malgré tout, la durabilité des composites SiC/SiC demeure toujours limitée par l'évolution de l'interface fibre/matrice via les fissures matricielles, qui apparaissent lors de sollicitations mécaniques.

2.4. Problème lié à l'interphase fibre/matrice (F/M) dans les SiC/SiC

Le caractère non fragile des composites céramique/céramique, et leurs caractéristiques mécaniques sont directement liés à la qualité de l'interface fibre/matrice. La liaison fibre/matrice ne doit être ni trop forte (sinon la première fissure matricielle entraînerait la rupture catastrophique du matériau), ni trop faible (les nombreuses décohésions conduiraient à un transfert de charge fibre/matrice insuffisant). Il est donc essentiel de maîtriser la liaison fibre/matrice et ceci est généralement fait en interposant un matériau d'interphase, le plus souvent par CVI.

Le premier matériau utilisé avec succès comme interphase dans les composites C/SiC et SiC/SiC a été le pyrocarbone. En effet, sa texture lamellaire orientée dévie efficacement les fissures matricielles le long de la fibre. En revanche, le pyrocarbone ne peut être utilisé dans un milieu oxydant en raison de sa faible résistance à l'oxydation. Lorsque la matrice d'un

composite est fissurée (après l'élaboration ou lors d'une sollicitation mécanique), l'oxygène se propage aisément vers l'interphase, et consomme rapidement le pyrocarbone, conduisant ainsi à une détérioration des propriétés mécaniques du composite. Afin de pallier ce problème, l'interphase en carbone a été substituée par d'autres matériaux lamellaires plus résistants à l'oxydation tels que le nitrure de bore (BN) [Prouhet 1991] ou le pyrocarbone enrichi en bore (C(B)) [Jacques 1995]. Les propriétés des composites obtenues avec ces interphases sont sensiblement meilleures en terme de résistance à l'oxydation ou de durée de vie sous charge, mais elles sont encore insuffisantes.

D'autres études se sont orientées vers l'élaboration d'interphases multicouches (inspirées par l'architecture des coquillages), comme par exemple la superposition de couches de SiC et de carbone au sein d'un SiC/SiC [Diefendorf 1988], l'interphase multicouche microséquencée de type (PyC/SiC)_n [Droillard 1995] ou encore les interphases nanoséquencées de type (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n [Bertrand 1998].

Une autre stratégie a ensuite consistée à séquencer la matrice elle-même, afin de multiplier le nombre d'interfaces (susceptibles de dévier les fissures) et ainsi retarder la rupture des fibres [Lackey 1989]. Enfin, les composites à matrices séquencées autocicatrisantes, (i.e. constituées par une alternance de couches de SiC et de céramique dans le système Si-B-C) ont été développés [Goujard 1990]. Ces matrices ont été utilisées pour densifier les renforts de SiC [Goujard 1990, Carrere 1996...] et de carbone [Lamouroux 1995]. Ils sont actuellement produits à l'échelle industrielle [Bouillon 2000, Christin 2002] (figure 3).

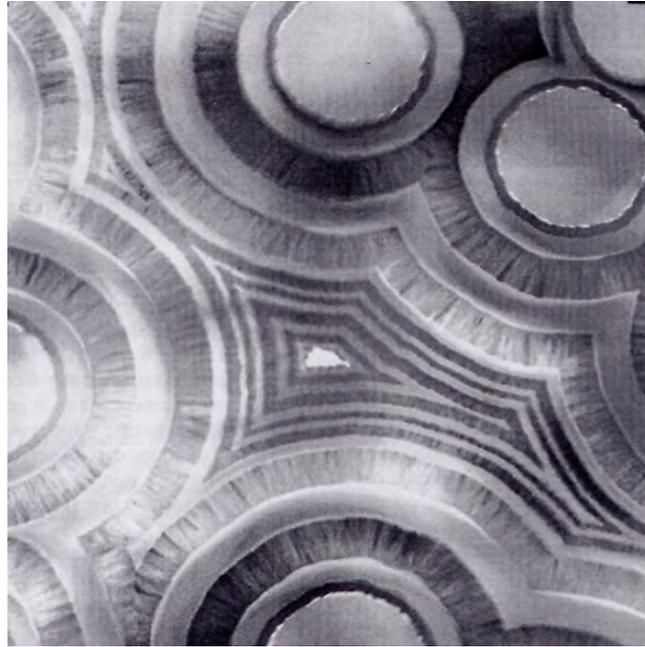


Figure 3 : Exemple de composites à matrices auto-cicatrisantes séquentielles (TEM fond clair, x 2350) [Bourrat 2005].

2.5. Origine de la matrice auto-cicatrisante

Dans les composites C/SiC ou SiC/SiC, la matrice de SiC enrobant les fibres est généralement fissurée, soit par relaxation des contraintes résiduelles d'origine thermique (à la suite de son élaboration), soit lors de son utilisation par endommagement mécanique. En condition d'utilisation sous air, un oxyde visqueux (SiO_2) est produit, par oxydation à haute température, à condition que l'ouverture de ces dernières soit suffisamment étroite et que la vitesse d'oxydation du SiC soit suffisante (i.e., à température suffisante). Dans ces conditions seulement, l'accès de l'oxygène vers les fibres et l'interphase est limité, augmentant ainsi la durée de vie du matériau. [Fillipuzi 1994, Lamouroux 1994].

Cependant, la quantité de SiO_2 formée est négligeable en dessous de 1000°C et le phénomène d'auto-cicatrisation n'intervient pas dans ce domaine de températures [Fillipuzzi 1994, Lamouroux 1994, Goujard 1994(1)]. Pour des températures d'utilisation relativement basses ou lors d'un cyclage thermique, l'endommagement du matériau par oxydation de l'interphase et des fibres est alors possible, compromettant ainsi la durée de vie en service du composite.

2.6. Introduction du bore au sein de la matrice

Dans le but d'accroître la durée de vie du composite, l'élément bore est introduit aux cotés de la matrice de SiC sous deux formes différentes : l'une binaire B-C aussi appelée improprement « carbure de bore » et l'autre ternaire Si-B-C, ceci afin d'élargir la gamme de température de la protection. L'ajout du « carbure de bore » apporte une protection aux plus basses températures. Lors de son oxydation, il forme du B_2O_3 qui, de part sa faible viscosité (sa température de fusion est de $450^\circ C$), s'écoule à l'intérieur des fissures et les comble dès $500^\circ C$. Le ternaire Si-B-C est introduit afin de protéger le composite aux moyennes températures ($\approx 900^\circ C$) [Goujard 1994 (1), 1995]. L'oxydation de ce matériau se produit à une température d'autant plus faible que la quantité de bore est importante. Elle conduit à la formation d'un liquide borosilicaté ($B_2O_3-SiO_2$) (figure 4) plus fluide que SiO_2 et donc avec un pouvoir de cicatrisation plus grand, limitant ainsi efficacement la diffusion de l'oxygène. En effet, la présence de silice et la formation de liaisons Si-O-B augmentent la viscosité de la phase cicatrisante par rapport à B_2O_3 pur et limite la volatilisation de l'oxyde de bore (figure 5) [Guo, 1999] [Viricelle, 2001] [Piquero, 1995].

L'élaboration par voie gazeuse (CVD/CVI) est sans doute la technique la mieux adaptée pour élaborer des céramiques non oxydes telles que B-C ou Si-B-C, avec un bon contrôle de l'épaisseur déposée et la possibilité d'effectuer un séquençage de couches de natures différentes. C'est cette technique qui a permis le développement des générations successives des composites thermosturcturaux, tant à l'échelle du laboratoire, qu'à l'échelle industrielle.

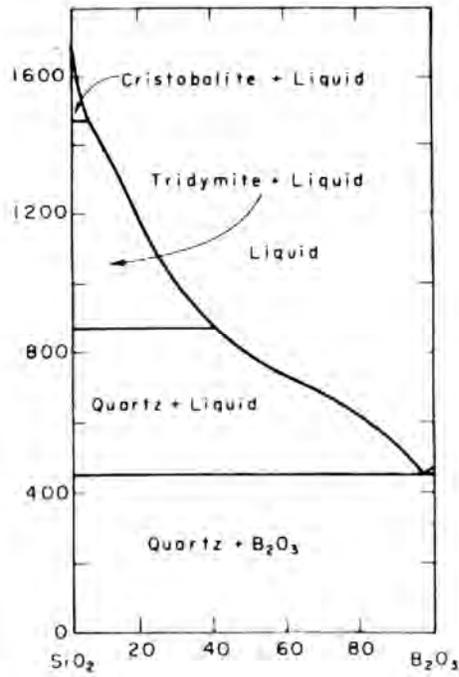


Figure 4 : Diagramme de phase du système SiO₂-B₂O₃ (% massique) [Rockett, 1965].

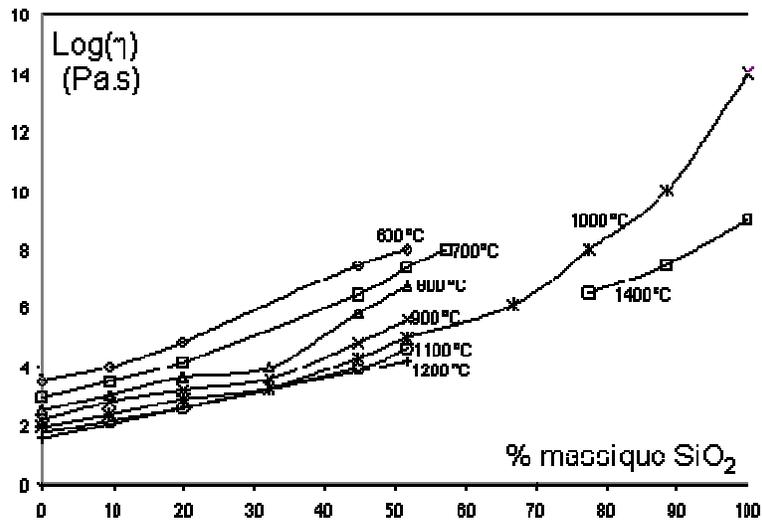


Figure 5 : Variation de la viscosité d'un mélange B₂O₃-SiO₂ en fonction de l'ajout de SiO₂ et de la température [Brückner, 1966] [Riebling, 1964] [Yoshimi, 2002] [Napolitano, 1965].

3. Procédé d'élaboration par CVD/CVI

3.1. Introduction

L'élaboration des céramiques par voie gazeuse est obtenue par des réactions chimiques hétérogènes mettant en relation directement un gaz précurseur avec le substrat chauffé au sein du réacteur. Lorsque le dépôt a lieu à la surface d'un substrat, la technique employée est la CVD (chemical vapor deposition), lorsque le dépôt a lieu au sein de la porosité du substrat, on parle de CVI (chemical vapor infiltration). La CVD est employée en micro-électronique et pour les revêtements d'outils de coupe. La CVI est principalement utilisée pour l'élaboration des CMCs [Naslain 1989], même si la durée de l'infiltration nécessaire est élevée.

C'est une technique d'élaboration privilégiée car elle permet la mise en forme de céramiques à des températures bien inférieures à leur température de fusion et de frittage. Par exemple, le SiC est élaboré environ à 1000°C en CVD alors que sa température de frittage est typiquement de 2000°C. De plus, la pression appliquée sur le renfort fibreux est quasi-nulle. Ce procédé peut être qualifié de « technique douce ».

3.2. Les mécanismes mis en jeu lors d'un dépôt CVD/CVI

Le processus de CVD est décrit selon les étapes suivantes (figure 6) :

- 1 – transport par convection des espèces gazeuses introduites jusqu'à la zone réactionnelle
- 2 – réactions homogènes menant à la décomposition du précurseur et à la formation d'espèces intermédiaires
- 3 – transport par diffusion à travers la couche limite environnant le substrat des espèces gazeuses et en particulier des intermédiaires conduisant au dépôt
- 4 – réactions hétérogènes menant à la formation du dépôt incluant le plus souvent :
 - (i) l'adsorption d'espèces gazeuses (chimisorption, physisorption)
 - (ii) des réactions de surface
 - (iii) la désorption des produits gazeux de réactions
- 5 – transport par diffusion des espèces gazeuses produites
- 6 – transport par convection des produits et des espèces n'ayant pas réagi vers la sortie du réacteur

Les étapes précédemment énumérées ne sont pas indépendantes les unes des autres. L'étape ayant la vitesse la plus faible limite la vitesse globale du processus (dépôt d'une phase solide). Deux cas se rencontrent fréquemment. Dans le premier, les réactions menant au dépôt sont lentes (étape 2 et 4) par rapport au transport de matière (étape 1 et 3). Le régime cinétique est contrôlé par les réactions chimiques (figure 7(A)). On dit que le système est en régime réactionnel et il peut être soit homogène soit hétérogène, en fonction des réactions qui limitent la cinétique. Dans le cas contraire où les réactions sont très rapides par rapport au transport de matière, le système est alors dit en régime de transfert de masse (figure 7(B)). Il peut être alors soit convectif soit diffusionnel. L'ensemble des paramètres de la CVD détermine la nature du contrôle cinétique.

En ce qui concerne la CVI, les réactions mises en jeu sont les mêmes que celles de la CVD, mais les espèces gazeuses doivent en outre atteindre le cœur de la préforme fibreuse. Ceci peut impliquer des variations des compositions locales des différentes espèces gazeuses, qui sont susceptibles de faire varier le mécanisme de dépôt. Un régime cinétique contrôlé par les réactions chimiques est souvent favorable à une bonne pénétration des gaz dans la préforme. Dans le cas où le régime cinétique est contrôlé par les transferts de masse, le dépôt s'accumule rapidement à la surface de la préforme bloquant l'accès des gaz au cœur de la préforme, engendrant ainsi une porosité fermée abondante. Un régime cinétique contrôlé par les réactions chimiques peut être généralement établi pour des conditions de CVD à faible température, à faible pression totale et à débit total élevé. Cependant, la vitesse de dépôt dans ces conditions est faible, ce qui augmente le temps d'élaboration des matériaux.

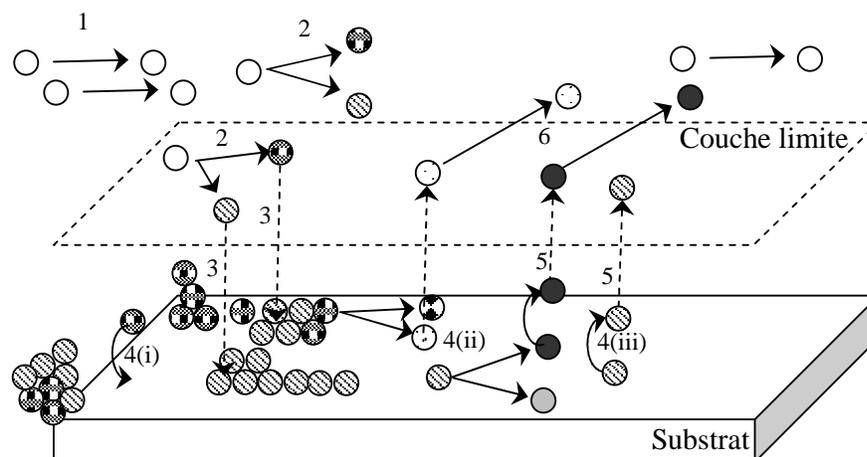


Figure 6 : Processus de la CVD.

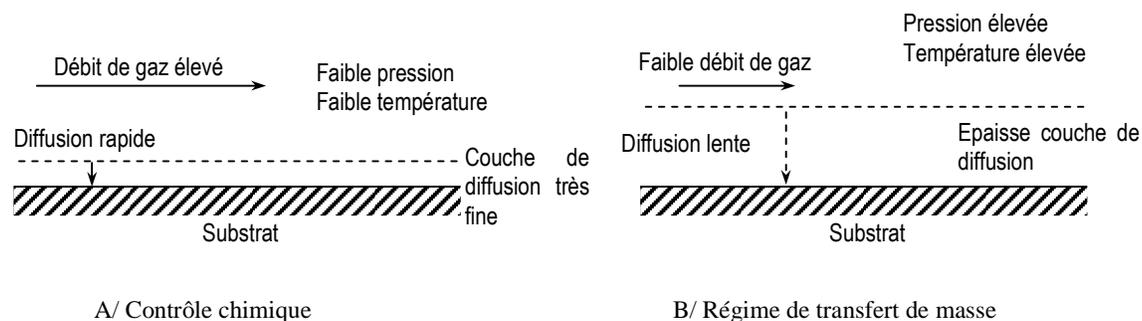


Figure 7 : Principes de la CVD – considérations cinétiques d'après Pierson [Pierson 1992].

3.3. Les différentes techniques de CVD/CVI

Il existe de nombreuses variantes CVD/CVI qui ont été développées dans un but précis (e.g., accélérer les vitesses de dépôt ou d'infiltration), les principales méthodes sont : la CVI isotherme-isobare (I-CVI), la technique à gradient de température (TG-CVI) (dont la technique de caléfaction ou procédé Kalamazoo ou « film boiling »), la CVI à gradient de pression (F-CVI) ou encore la CVI pulsée (P-CVI). Enfin d'autres procédés ont été proposés, qui s'inspirent de ces quatre techniques de bases.

Les techniques de CVD/CVI peuvent aussi se différencier par leur système de chauffage. On distingue les réacteurs à parois chaudes et les réacteurs à parois froides. Ces dispositifs mettent en jeu des mécanismes réactionnels différents. Dans le cas des réacteurs à parois chaudes (réacteurs isothermes) le chauffage est externe au réacteur. La préforme, les gaz ainsi que les parois du réacteur sont chauffées par rayonnement et conduction. Dans ce type de réacteur, les gaz subissent une décomposition due aux réactions en phase homogène avant d'atteindre le substrat. Dans le cas des réacteurs à parois froides (technique à gradient de température), seul le substrat est chauffé et les parois du réacteur restent froides. Les gaz arrivent au niveau de la préforme sans avoir été préalablement chauffés et n'ayant pas subi de décomposition due aux réactions en phase homogène.

La CVI isotherme isobare (I-CVI) est le procédé voie gazeuse le plus souvent utilisé industriellement pour la densification des composites car il permet un meilleur contrôle des paramètres CVD et une plus grande homogénéité des conditions au sein du réacteur. Le réacteur à parois chaudes peut être de taille importante (plusieurs mètres cubes). De nombreuses pièces de géométrie différentes et plus ou moins complexes peuvent être

densifiées en même temps. Les gaz sont chauffés et subissent des réactions homogènes et hétérogènes. L'apport de matière dans le milieu poreux se fait par diffusion. Les conditions employées doivent favoriser l'infiltration (donc le transport diffusionnel des espèces gazeuses) par rapport aux réactions chimiques hétérogènes. Ainsi le dépôt est effectué généralement aux basses températures afin de ralentir les réactions menant au dépôt et aux faibles pressions afin d'accentuer la diffusivité des gaz dans la préforme. Les températures utilisées se situent aux alentours de 1000°C et les pressions de l'ordre de quelques kPa. De telles conditions engendrent des vitesses de dépôt relativement faibles qui induisent des durées et des coûts de fabrication élevés. Plusieurs cycles de densification sont souvent nécessaires, afin de pouvoir éliminer entre chacun d'entre eux le dépôt en surface qui bouche l'entrée des porosités (écroûtage).

4. I-CVD/CVI des systèmes B-C et Si-B-C

4.1. Système B-C

L'étude de la CVD du carbure de bore menée par Hannache [Hannache 1984] est une des rares études réalisées dans des conditions favorables à l'infiltration de préformes fibreuses. Les conditions expérimentales employées sont par conséquent relativement proches de celles qui seront utilisées pour notre étude. Le réacteur utilisé est à paroi chaude. Le domaine exploré est le suivant : débit total $10 < Q \text{ (sccm)} < 120$; pression totale réduite $1,3 < P \text{ (kPa)} < 13,3$; basse température $850 < T \text{ (°C)} < 1050$. Le système de gaz précurseurs utilisé est le mélange : $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$, et les dépôts sont réalisés sur des substrats de graphite.

Hannache a mis en évidence une transition entre deux régimes cinétiques différents dont il a déterminé les paramètres cinétiques (Energie d'activation E_a et facteur pré-exponentiel R_0) (Figure 11 chapitre 2).

Cette étude expérimentale a été menée sans avoir effectué d'étude thermodynamique préalable. Des approches thermodynamiques ont déjà été entreprises par d'autres auteurs mais celles-ci ont été réalisées dans des conditions assez différentes de celles utilisés par Hannache ou pour notre étude (chapitre 2). De plus l'influence de la composition initiale de la phase gazeuse (ordres réactionnels) n'a pas été étudiée. L'objectif de cette étude étant de déterminer les meilleures conditions d'infiltration des préformes fibreuses, Hannache s'est intéressé essentiellement à la cinétique de dépôt et à la caractérisation des dépôts.

4.2. Système Si-B-C

Goujard et al. ont réalisé une étude de la CVD de céramiques Si-B-C dans un réacteur CVD à paroi chaude, en utilisant comme gaz précurseur MTS-BCl₃-H₂ [Goujard, 1994 (1), (2), (3), Goujard et Vandebulcke 1994, Goujard, 1995 (1)]. Ces auteurs ont exploré des conditions de CVD favorables à une bonne homogénéité en épaisseur et en composition des dépôts, avec pour objectif leur application comme revêtement contre l'oxydation des composites [Goujard, 1994 (3), Goujard et Vandebulcke 1994, Goujard, 1995(1)]. Ces travaux ont par la suite donné lieu à des applications à la CVI et à l'élaboration de céramiques Si-B-C multicouches en tant que matrice [Goujard 1995(2)]. Une étude thermodynamique a d'abord été menée dans le système Si-B-C-H-Cl afin de déterminer le domaine expérimental le plus pertinent en termes de composition du solide à l'équilibre, en fonction des paramètres étudiés (en particulier la température et la composition de la phase gazeuse). Par la suite, une étude expérimentale a été réalisée dans les conditions suivantes : $927 < T(^{\circ}\text{C}) < 1127$; $0,1 < Q \text{ (g/min)} < 1$; $P = 40 \text{ kPa}$; $10 < \alpha = Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{BCl}_3} < 40$; $0,4 < \beta = Q_{\text{BCl}_3}/Q_{\text{CH}_4} < 8$. La confrontation entre l'étude thermodynamique et les résultats expérimentaux a ensuite été effectuée (chapitre 3). L'étude expérimentale s'est plutôt orientée vers l'obtention d'un dépôt uniforme en composition chimique et en épaisseur, c'est-à-dire dans des conditions où la cinétique est contrôlée par les réactions chimiques (i.e., à basse température $T = 927^{\circ}\text{C}$ et avec un débit total élevé) (figure 8). Dans ces conditions, la composition initiale de la phase gazeuse influe sur la réaction chimique cinétiquement limitante et donc sur la nature du dépôt obtenu.

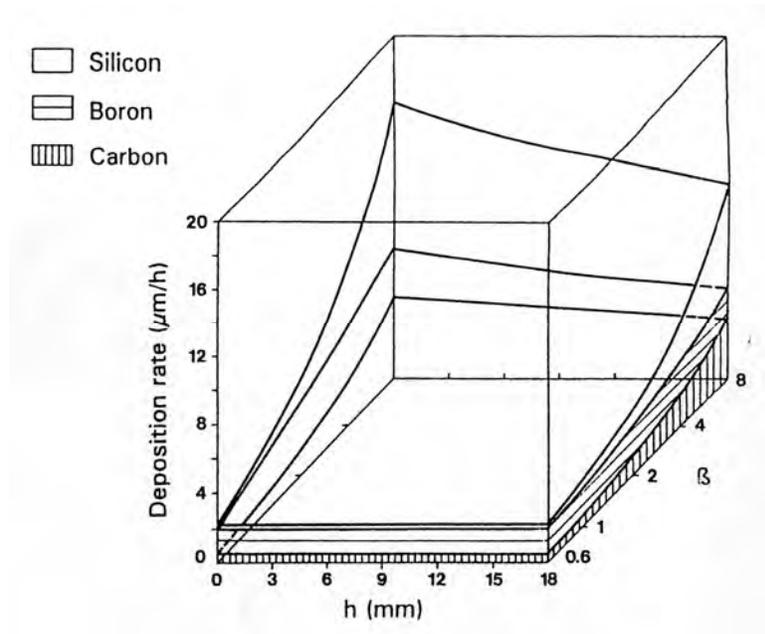


Figure 8 : Uniformités de l'épaisseur et composition chimique (en % at.) en fonction de β ($T = 927^{\circ}\text{C}$, $P = 40$ kPa, $\alpha = 20$, $F = 0,32$ g/min)

Cette étude n'a pas pris en compte l'influence de la pression, qui est fixée à 40 kPa pour les calculs thermodynamiques et pour toutes les expérimentations.

D'autre part elle n'a pas conduit à l'établissement de lois cinétiques complètes (énergies d'activation, ordres réactionnels) ni de schémas réactionnels pour décrire les processus homogènes et hétérogènes à l'origine du matériau déposé.

5. Caractérisation des céramiques B-C et Si-B-C obtenues par CVD dans les CMAC

5.1. Système B-C

Hannache [Hannache 1984] a réalisé une analyse de la composition chimique par spectroscopie d'électron Auger (AES) sur un dépôt réalisé avec une phase gazeuse riche en CH_4 . L'allure du pic caractéristique du carbone montre que cet élément est présent à la fois sous forme de carbone libre et de carbure de bore. La composition atomique apparente (l'analyse est semi-quantitative ; elle a été réalisée sans l'utilisation de standard) est effectivement riche en carbone puisqu'elle est d'environ 65 % at. de bore et 35 % at. de carbone.

Des analyses EDS de couches de céramiques B-C dans des composites à matrice auto-cicatrisante (MAC) ont conduit à des matériaux un peu moins riches en carbone mais avec toujours un rapport B/C atomique inférieur à 4 [Farizy 2002] (72 % at. de bore et 28 % at. de carbone).

Hannache a également observé la morphologie des dépôts de carbure de bore par MEB. Celle-ci dépend de leur température d'élaboration : plus elle est élevée plus le dépôt présente l'aspect rugueux d'un matériau cristallisé. En dessous de 1000°C, les dépôts obtenus sont d'apparence lisse suggérant un état amorphe.

Une caractérisation structurale des dépôts par diffraction des rayons X a été effectuée et confirme ces résultats. A haute température, ils sont constitués d'une phase cristallisée correspondant à un carbure de bore rhomboédrique modifié de formule $B_{13}C_3$ [Amberger 1971]. En dessous de 1000°C, les pics de diffraction disparaissent, traduisant que le dépôt obtenu est amorphe [Ploog 1974].

Farizy a caractérisé par TEM les couches matricielles majoritairement constituées de bore et de carbone dans un composite MAC. Le matériau est de nature amorphe [Farizy 2002].

Des analyses par microspectroscopie Raman (RMS) ont été réalisées sur différents types de composites à matrice auto-cicatrisante de générations différentes [Folio 2000, Farizy 2002]. Les couches de céramique B-C n'ont révélé aucune trace de carbone libre (bandes D et G) mais seulement une bande très large aux alentours de 800-1400 cm^{-1} . Celle-ci a été attribuée à une organisation à courte distance (probablement sous la forme d'icosaèdres très distordus) du carbure de bore.

5.2. Système Si-B-C

Goujard a analysé la composition chimique de dépôts Si-B-C élaborés par CVD par spectrométrie de photon γ [Goujard, 1994 (3), Goujard et Vandenbulcke 1994, Goujard, 1995(1)]. La composition varie largement avec les paramètres de CVD (les plus influents étant le paramètre β , la température et le débit total). Lorsque le paramètre β augmente (la proportion de BCl_3 diminue et celle de H_2 augmente), la proportion de bore diminue dans le dépôt alors que celle de silicium et de carbone augmentent. Lorsque le débit total augmente ou lorsque la température diminue (figure 9), les pourcentages atomiques de bore et de silicium augmentent, alors que celui du carbone diminue.

Pour les conditions les plus adaptées à l'infiltration de préformes (β faible, débit élevé et basse température), le dépôt est riche en bore (# 65 % at.), le taux de carbone est d'environ 23 % at. et celui de silicium d'environ 12% at.

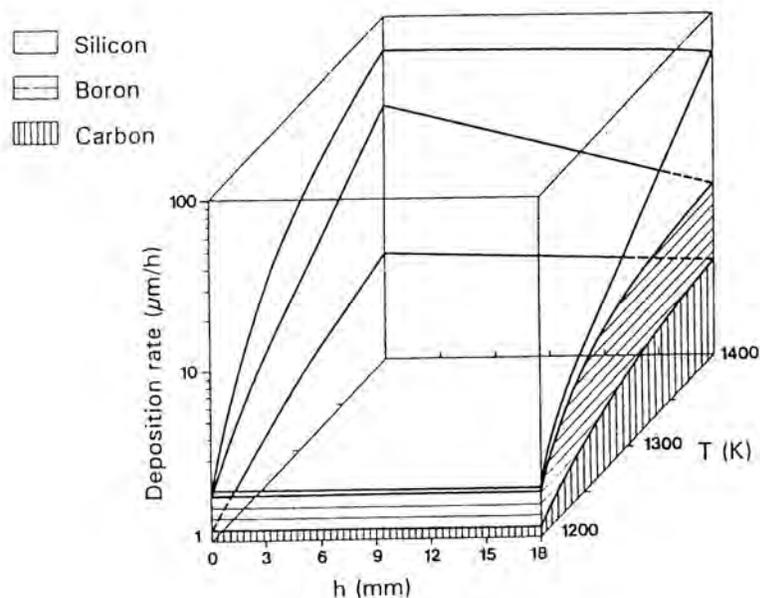


Figure 9 : Uniformités de l'épaisseur et composition chimique (en % at.) en fonction de T ($P = 40 \text{ kPa}$, $\alpha = 20$, $\beta = 1$, $F = 0,6 \text{ g/min}$)

Carrere [Carrere 1996] a déterminé la composition des couches Si-B-C par microsonde de Castaing dans la matrice interfilaire de composites à matrice auto-cicatrisante. Les éléments Si, B, C, O ont été recherchés (tableau 2) (l'oxygène étant négligeable, il n'est pas présent dans la composition finale) :

| Couche | Si (% at.) | B (% at.) | C (% at.) |
|----------|------------|-----------|-----------|
| SiBC (5) | 9 | 57 | 34 |
| SiBC (4) | 7 | 61 | 32 |
| SiBC (3) | 11 | 53 | 36 |

Tableau 2 : Composition élémentaire des différentes couches SiBC de la matrice interfilaire [Carrere 1996]

Ces compositions sont variables d'un composite à l'autre et même d'une couche à l'autre au sein d'un même échantillon.

La composition des couches Si-B-C comprises dans la matrice intrafilaire a également été analysée par pertes d'énergie électronique (EELS) (tableau 3) :

| Couche | Si (% at.) | B (% at.) | C (% at.) |
|-----------------|-------------------|------------------|------------------|
| SiBC (2) | 35 | 23 | 42 |
| SiBC (1) | 30 | 30 | 40 |

Tableau 3 : Composition élémentaire des couches SiBC de la matrice intrafil [Carrere 1996]

Les compositions des couches Si-B-C comprises dans la matrice interfil et intrafil sont différentes. Les couches situées au cœur des fils sont enrichies en silicium et appauvries en bore alors que la proportion de carbone reste sensiblement constante.

Goujard a effectué une caractérisation des dépôts Si-B-C par diffraction des rayons X. Mais en raison de leur état très faiblement cristallisé voire amorphe, il n'a pu identifier aucune phase présente dans les dépôts.

La microstructure des couches Si-B-C de composites MAC a été observée par TEM [Carrere 1996, Farizy 2002]. La diffraction électronique des couches Si-B-C montre des anneaux de Debye-Scherrer dont l'indexation correspond au réseau du SiC_β. Aucune raie relative à un carbure de bore cristallisé n'est remarquée. L'analyse TEM en fond noir du SiC <111> révèle que le dépôt Si-B-C est constitué de fins domaines cohérents (avec une taille de l'ordre 10*100 nm) et mal délimités, qui laissent entre eux des zones amorphes. L'analyse en haute résolution des franges de réseau de cette même zone révèle un monocristal de SiC (plan <111>). Le Si-B-C est donc constitué de cristallites de SiC entourés d'une phase amorphe de carbure de bore amorphe.

Des études Raman ont également été menées sur les couches Si-B-C dans deux types de composites à matrice auto-cicatrisante, afin de conforter les hypothèses précédentes [Forio 2000, Farizy 2002]. Le caractère mal-cristallisé de ces couches est confirmé [Farizy 2002]. Comme dans le cas des couches B-C, les spectres ne révèlent pas la présence de carbone libre mais montrent une large bande de 900 à 1400cm⁻¹ qui est attribuée à une « phase » carbure de bore quasiment amorphe. En outre, deux bandes relativement larges à environ 750-800 cm⁻¹ et 900-1000 cm⁻¹, correspondant à un carbure de silicium faiblement cristallisé sont observées dans les couches Si-B-C analysées par Forio [Forio 2000] (figure 10).

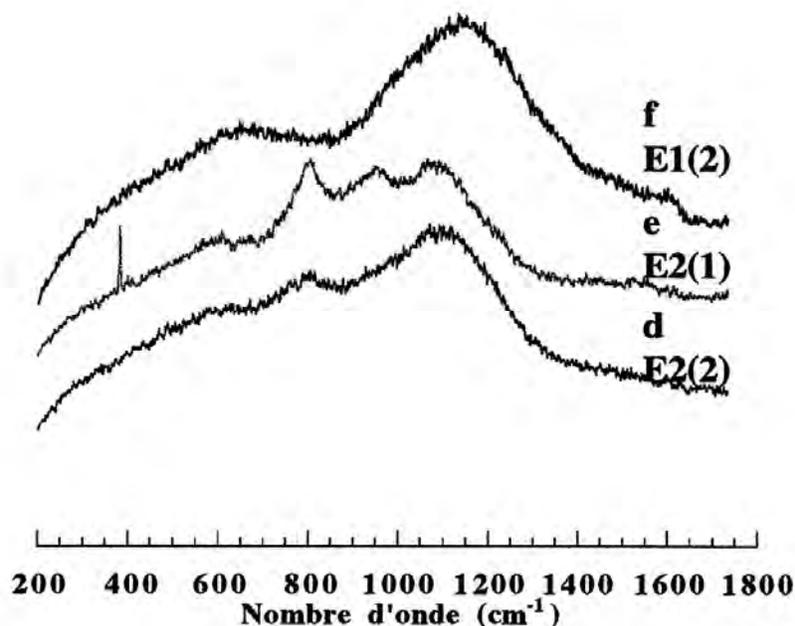


Figure 10 : Etude des couches Si-B-C de la matrice multicouche d'un composite MAC par spectrométrie Raman [Forio 2000]

6. Objectifs et contenu de la thèse

Le contexte des recherches qui motivent notre étude est d'accroître la durée de vie des composites C/SiC et SiC/SiC en conditions très agressives, c'est-à-dire sous contrainte en atmosphère humide et à haute température. Ces matériaux comportent des matrices auto-cicatrisantes, i.e. incluant des couches de type B-C et Si-B-C.

Les objectifs de la thèse sont d'identifier les cinétiques et les mécanismes de formation de céramiques base Si-B-C par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ceux-ci permettront d'une part, une modélisation des phénomènes et d'autre part une optimisation du procédé.

Ce travail est réalisé à travers plusieurs approches expérimentales, complétées par une étude thermodynamique, qui nous permettront, grâce aux corrélations entre celles-ci, de déduire les schémas réactionnels associés à la formation des deux familles de céramiques B-C et Si-B-C ainsi que les lois cinétiques associées.

Le chapitre 2 est consacré à l'étude du système B-C et comprend une synthèse bibliographique consacrée aux travaux précédemment effectués sur la CVD du carbure de bore. Une étude thermodynamique originale a ensuite été réalisée. Elle prend en compte la non-stoechiométrie du carbure de bore et traite deux types d'équilibre, considérant pour le premier les phases gazeuse et solide (équilibre hétérogène) et, pour le second, exclusivement

la phase gazeuse (équilibre homogène). Une étude expérimentale a ensuite été menée s'appuyant sur différentes approches : étude cinétique hétérogène, analyse de la phase gazeuse et caractérisation physico-chimique du dépôt. Un ensemble d'analyses réalisées à 12 kPa a permis de déduire l'influence des paramètres de CVD sur les mécanismes de dépôt, en s'appuyant notamment sur la détermination des lois cinétiques, de la composition de la phase gazeuse (issue de l'expérience et de l'étude thermodynamique) et de la nature (structure et composition) du dépôt.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude du système Si-B-C. En raison de la faible quantité de travaux antérieurs réalisés sur ce système, l'étude bibliographique est consacrée principalement à la description des travaux menés par Goujard et al., (études thermodynamique et expérimentale) [Goujard, 1994 (1), (2), (3), Goujard et Vandenbulcke 1994, Goujard, 1995 (1)]. Une approche expérimentale, similaire à celle suivie pour l'étude du système B-C a ensuite été menée, c'est-à-dire une étude cinétique approfondie et une analyse de la phase gazeuse in situ, suivies d'une caractérisation physico-chimique des dépôts. L'influence des paramètres de composition de la phase gazeuse, la température, le débit mais aussi la pression ont été étudiés lors de notre étude. Le travail présenté dans le chapitre 3 aborde un certain nombre de points (analyse de la phase gazeuse, influence de la pression) qui ne l'avaient pas été par Goujard et al.

Chapitre 2 :

Processus de CVD du carbure de bore amorphe à partir du précurseur CH₄-BCl₃-H₂

| | |
|--|-----------|
| 1. Recherche bibliographique portant sur la CVD du carbure de bore... | 22 |
| 1.1. Généralités sur les diverses phases susceptibles d'être déposées par CVD dans le système B-C..... | 22 |
| 1.2. Etudes à dominante théorique..... | 24 |
| 1.3. Etudes en réacteur à paroi froide..... | 31 |
| 1.4. Etudes en réacteur à paroi chaude..... | 34 |
| 1.5. Conclusion..... | 37 |
| 2. Etude thermodynamique..... | 38 |
| 2.1. Equilibre hétérogène..... | 40 |
| 2.1.1. Rendements des espèces gazeuses et solides..... | 40 |
| 2.1.2. Pourcentages atomiques dans la phase solide..... | 43 |
| 2.1.3. Influence de la température..... | 43 |
| 2.1.4. Influence de la pression..... | 43 |
| 2.1.5. Influence de la composition des gaz précurseurs..... | 45 |
| 2.2. Equilibre homogène..... | 49 |
| 2.2.1. Espèces présentes..... | 49 |
| 2.2.2. Rendement thermodynamique..... | 49 |
| 2.2.3. Influence de la température..... | 49 |
| 2.2.4. Influence de la pression..... | 51 |
| 2.2.5. Influence de la composition du mélange précurseur..... | 51 |
| 2.3. Comparaison des deux équilibres..... | 53 |
| 3. Aspect expérimental :..... | 54 |
| 3.1. Réacteur CVD et substrats..... | 54 |
| 3.2. Etude cinétique..... | 56 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3. Analyse de la phase gazeuse..... | 56 |
| 3.4. Caractérisation physico-chimique des dépôts..... | 58 |
| 3.5. Conditions expérimentales employées..... | 58 |
| 4. Etude cinétique | 60 |
| 4.1. Etude de l'influence du débit..... | 60 |
| 4.2. Etude de l'influence de la température | 62 |
| 4.2.1. Etude de l'influence de la température pour P=2 kPa..... | 62 |
| 4.2.2. Etude de l'influence de la température pour P=12 kPa..... | 64 |
| 4.3. Ordres réactionnels..... | 66 |
| 4.4. Conclusion de l'étude cinétique | 70 |
| 5. Analyse de la phase gazeuse | 71 |
| 6. Caractérisation physico-chimique des dépôts..... | 77 |
| 6.1. Analyse élémentaire par spectrométrie d'électrons Auger (SEA) | 77 |
| 6.2. Observations par microscopie électronique à balayage | 80 |
| 6.3. Analyse par microspectroscopie Raman (RMS)..... | 81 |
| 6.4. Analyse par diffraction des Rayons X..... | 84 |
| 6.5. Microscopie électronique en transmission | 85 |
| 7. Discussion et conclusion | 89 |

1. Recherche bibliographique portant sur la CVD du carbure de bore

1.1. Généralités sur les diverses phases susceptibles d'être déposées par CVD dans le système B-C

Le carbure de bore est très étudié en raison de ses remarquables propriétés physiques et chimiques. Il est d'une extrême dureté, léger et résistant à l'abrasion et aux attaques chimiques. C'est un semi-conducteur de type P même à très haute température. De plus l'isotope ^{10}B est naturellement présent dans le bore en quantité relativement importante. Pour cette raison le carbure de bore est un excellent absorbant de neutron utilisé dans l'industrie nucléaire. En outre il se protège de l'oxydation en formant un verre B_2O_3 à sa surface.

De nombreuses études ont été faites sur les divers composés qu'il est susceptible de former et des diagrammes de phases B-C très différents ont été réalisés, montrant la complexité de ce système (figure 1) [Ploog 1974]. Aujourd'hui, c'est le diagramme réalisé par Elliot qui est le plus largement utilisé [Elliot 1961].

Selon Ploog, le carbure de bore rhomboédrique existe uniquement entre B_{13}C_2 et B_{13}C_3 (en effet B_4C , avec 21,7 % en poids de carbone, n'est jamais formé [Ploog 1974]). B_{13}C_2 a des propriétés mécaniques, électroniques et thermiques très intéressantes en vue d'applications en couches minces. En fait, le carbure de bore cristallisé possède un large domaine d'homogénéité, avec une concentration en carbone pouvant varier selon certains auteurs de 9 at. % à 20 at. % [Thevenot 1978] (figure 1). Plusieurs phases de carbures de bore autres que la phase rhomboédrique sont aujourd'hui signalées, mais elles sont plus difficiles à préparer et leurs propriétés physiques sont mal connues.

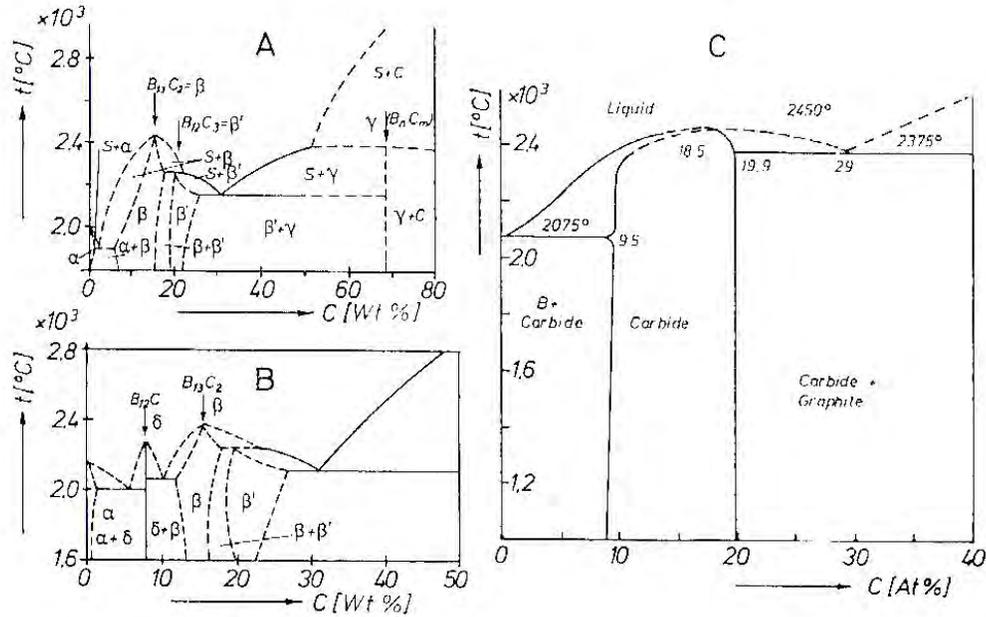


Figure 1 : Diagrammes de phase du carbure de bore selon : Samsonov (A) ; Zhuravlev (B) ; Elliot (C) [Ploog 1974]

Le carbure de bore a été préparé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à l'aide de plusieurs mélanges précurseurs [Sezer 2001] (ex : $\text{BI}_3\text{-CH}_4$, $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$, $\text{BBR}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$, $\text{BCl}_3\text{-CCl}_4\text{-H}_2\dots$). B_{13}C_2 peut être déposé à travers un large intervalle de température et de composition de la phase gazeuse. D'autres recherches [Amberger 1971] ont rapporté l'existence de carbure de bore enrichi en carbone tel que B_{13}C_3 . Cette phase, après analyse par diffraction de rayons X, ne peut pas être considérée comme rhomboédrique. Certains auteurs [Lartigue 1988] ont supposé que B_{13}C_3 était en fait un mélange de deux phases.

De nombreux carbures de bore appauvris en carbone (par rapport à B_{13}C_2) ont été déposés par CVD, tels que des phases tétraogonales (B_{51}C , B_{50}C_2 et B_{49}C_3) ou orthorhombique (B_8C). La structure et la composition de ces phases tétraogonales ne sont pas bien déterminées. Certains auteurs [Ploog 1974] parlent de phases tétraogonales distinctes alors que d'autres [Lartigue 1988] parlent d'une seule et même phase ayant un large domaine d'homogénéité. Les phases orthorhombiques et tétraogonales sont décrites comme métastables. La phase rhomboédrique est décrite comme stable et deux types peuvent être distingués (type I et II) obtenus à des pressions partielles de CH_4 et des températures différentes). Elles peuvent être identifiées, en accord avec la littérature, comme étant B_{13}C_2 et B_{13}C_3 [Jansson 1984, 1989(1) et (2)] [Amberger 1971].

L'une des premières études effectuées sur la CVD du carbure de bore a été réalisée par Ploog. Les mélanges précurseurs utilisés pour cette étude sont $\text{BBr}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ et $\text{BI}_3\text{-Cl}_4$. Les dépôts sont réalisés sur des substrats en Ta et en BN à des pressions allant de 0,133 Pa à la pression atmosphérique. L'auteur énumère les différents types de carbures de bore analysés dans son étude : carbures de bore tétraonaux (e.g. : $\text{B}_{25}\text{C}\dots$), orthorhombique (B_8C) (comportant moins de 14 % en poids de C) et rhomboédriques (compris entre B_{13}C_2 ou $\text{B}_{12}(\text{CBC})$ et B_{13}C_3). Il obtient une phase amorphe pour $T \leq 950^\circ\text{C}$.

Dans un premier temps, des études à caractère théorique sur le dépôt du carbure de bore seront décrites, puis nous développerons les études effectuées à l'aide d'un réacteur à paroi froide à pression atmosphérique, puis à pression réduite, et enfin celles utilisant un réacteur à paroi chaude.

1.2. Etudes à dominante théorique

Une étude thermodynamique préalable est souvent nécessaire, en particulier avant d'aborder l'étude d'un système complexe tel que la CVD du carbure de bore. Elle permet en effet de prévoir les conditions expérimentales susceptibles de donner les dépôts de compositions recherchées et surtout de déterminer l'influence de chacun des paramètres de CVD sur la nature et les proportions des espèces gazeuses et solides à l'équilibre. Des calculs thermodynamiques dans le système $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ ont été effectués par différents auteurs [Oliveira 1997, Jansson 1989(1), Ducarroir 1975]. Ces études ont montré que les phases susceptibles de se déposer sont le bore β (rhomboédrique), le carbure de bore (de composition chimique B_{13}C_2 , la plus riche en carbone) et le graphite. La comparaison des résultats thermodynamiques et des résultats expérimentaux met en évidence que le dépôt est obtenu dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique pour les basses températures ($T = 1127^\circ\text{C}$) et plus proches de l'équilibre pour des températures plus importantes.

Dans l'étude thermodynamique réalisée par Ducarroir et Bernard [Ducarroir 1975], fondée sur la minimisation de l'énergie libre du système, la non-stoéchiométrie du carbure de bore n'a pas été prise en compte. D'après ces auteurs, le domaine théorique de dépôt de B_4C est étroit et variable en fonction des différents paramètres (figure 2). Il est entouré par les domaines où B_4C co-existe avec le bore pour les mélanges gazeux riches en BCl_3 et avec le graphite pour les mélanges riches en CH_4 . Afin de valider les résultats obtenus, cette approche théorique est comparée à une étude expérimentale. Un accord n'est observé que pour les faibles pourcentages de H_2 . La proportion maximale de B_4C est obtenue entre 1400°C et

1800°C, lorsque les pressions partielles initiales sont égales à $P_{\text{OBCl}_3} = 10 \text{ kPa}$; $P_{\text{OCH}_4} = 2 \text{ kPa}$; $P_{\text{OH}_2} = 88 \text{ kPa}$.

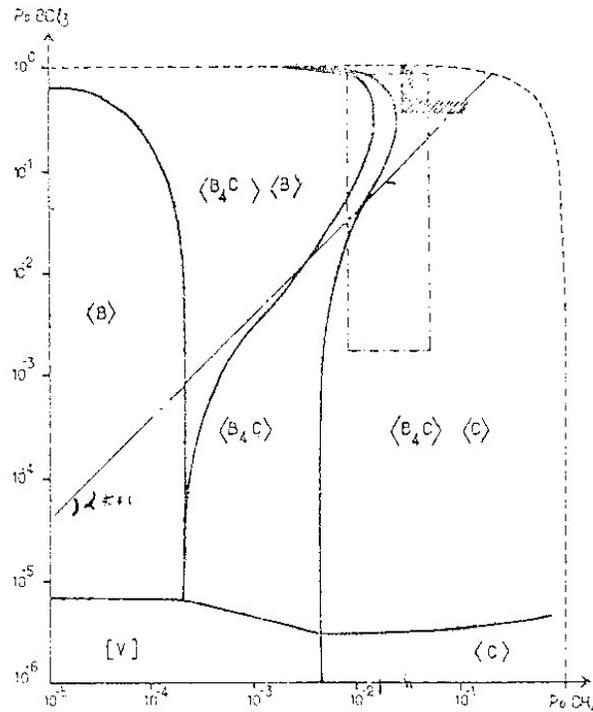


Figure 2 : Domaines de dépôt des phases solides à $T = 1127^\circ\text{C}$; $P = 100 \text{ kPa}$ en fonction des pressions partielles de BCl_3 et CH_4 [Ducarroi 1975]

D'autres études théoriques comme celle réalisée par Vandembulke et Vuillard [Vandembulke 1979-1985] ont proposé un modèle pour la CVD de B_4C dans un réacteur à paroi froide à partir du système $\text{H}_2\text{-BCl}_3\text{-CH}_4$ pour $1127 < T(^{\circ}\text{C}) < 1727$ et $P_{\text{totale}} = 100 \text{ kPa}$. Les auteurs précisent [Vandembulke 1981(2)] qu'un régime cinétique contrôlé uniquement par les réactions de surface est un cas théorique et que le transfert de masse joue toujours un rôle, excepté à des pressions très basses (non explorées dans le cadre de leur étude). En effet, l'étude thermodynamique implique que l'on se trouve à l'équilibre, mais en réalité seule une partie des gaz présents dans le réacteur se trouve à la surface du substrat et a l'opportunité de réagir pour former un dépôt. Ainsi, ces auteurs établissent un modèle prenant en compte la diffusion de chacune des espèces gazeuses (ce qui n'est pas le cas lors d'une étude thermodynamique classique) pour les conditions où l'équilibre dynamique est établi à l'interface gaz-solide [Vandembulke 1979]. Ce modèle est plutôt adapté aux hautes températures $T \geq 1427^\circ\text{C}$, c'est à dire proche de l'équilibre. Le réacteur étant à paroi froide, la phase gazeuse est supposée inerte dans la majorité des cas étudiés, les réactions chimiques

ayant lieu uniquement à l'interface gaz-solide. En accord avec les études thermodynamiques, les réactions en phases homogènes sont tout de même prises en compte et font apparaître des espèces intermédiaires telles que HBCl_2 .

Ce modèle dit de « transfert de masse à l'équilibre dynamique » est comparé à une étude thermodynamique classique et aux résultats expérimentaux [Vandenbulcke 1981(1)] ce qui fait ressortir l'influence des contraintes cinétiques à la surface [Vandenbulcke 1979, 1985].

La comparaison de ce modèle avec une étude thermodynamique classique montre les différences de vitesse de diffusion entre les différentes espèces. En effet BCl_3 , qui est l'espèce la plus lourde, est retardée par rapport aux autres espèces plus légères (H_2 , CH_4). Pour compenser ce phénomène, la pression partielle initiale de BCl_3 doit être augmentée et celle de CH_4 diminuée. Ceci est illustré par la figure 3 où le domaine de dépôt des phases solides est calculé avec le modèle de « transfert de masse à l'équilibre dynamique » puis avec un calcul thermodynamique classique, en fonction des pressions partielles de CH_4 et de BCl_3 . Lorsque l'on passe de la thermodynamique classique au modèle, le domaine de dépôt du carbure de bore pur devient plus étroit et se décale vers des pressions partielles en BCl_3 plus importantes et vers des pressions partielles en CH_4 plus faibles.

Le modèle est ensuite comparé à une étude expérimentale. Dans le cadre du modèle, la conversion des réactifs en produits ainsi que la vitesse de dépôt sont considérées maximales, les « résistances » dues aux cinétiques de surface n'étant pas prises en compte. Ainsi les écarts entre vitesses de dépôt d'une part et entre compositions théoriques et expérimentales d'autre part seront directement attribuables à ces résistances dues aux cinétiques de surface. Sur un même graphe (figure 4), les auteurs reportent les vitesses de dépôt du bore et du carbone expérimentales et théoriques pour plusieurs températures. A basse température (1127°C), l'ajout du méthane fait fortement diminuer la cinétique de dépôt du bore alors que celle du carbone reste faible. Ceci montre que le processus de dépôt est ralenti par la cinétique de surface. Ce phénomène se traduit par des variations de la composition du solide : le carbure de bore pur (B_xC , avec $4 \leq x \leq 9$) est déposé pour une pression partielle expérimentale de méthane telle que $5 < P_0(\text{CH}_4)_{\text{exp}} \text{ (kPa)} < 17$, alors que selon le modèle, la pression partielle conduisant au dépôt de B_4C est de $1,2 < P_0(\text{CH}_4)_{\text{theo}} \text{ (kPa)} < 2$. Lorsque la température augmente, les résistances cinétiques de surface diminuent et l'on se rapproche alors des conditions de l'équilibre dynamique. Les résultats expérimentaux tendent alors vers les prédictions du modèle (figure 4 (c) 1527°C et (d) 1627°C).

La limite séparant le domaine du carbure de bore (B_4C) pur et celui où il est accompagné du carbone est reportée en fonction de la température et de la pression partielle du méthane pour les trois études : équilibre thermodynamique, modèle de « transfert de masse à l'équilibre dynamique » et expérimentale (figure 5). Plus la température diminue, plus il faut augmenter la sursaturation en méthane pour obtenir un dépôt riche en carbone, les conditions s'éloignent alors de plus en plus de l'équilibre. Il est de plus à noter que les conditions de validité du modèle ne sont jamais atteintes dans cet intervalle de températures.

Les influences de la pression partielle de BCl_3 et du débit total ont aussi été étudiés. Il en ressort que pour s'éloigner de l'équilibre, il faut augmenter la pression de méthane ainsi que le débit total et diminuer la pression de BCl_3 ainsi que la température.

Enfin, un modèle dit de « transfert de masse-cinétique de surface » a été réalisé (applicable aux faibles températures $T \leq 1427^\circ C$), supposant que le mécanisme de dépôt est contrôlé à la fois par les transferts de masse et par les cinétiques de surface [Vandenbulcke 1981(2)]. La décomposition des réactifs en produits, la vitesse de dépôt et la composition du solide s'éloignent alors notablement des conditions d'équilibre.

Ce modèle confirme l'effet limitant du CH_4 sur la décomposition des réactifs borés et carbonés. En effet, il montre que la cinétique de décomposition du CH_4 , soit en phase homogène, soit après adsorption, est faible et que plus la température est faible, plus la sursaturation en CH_4 doit être importante pour obtenir un dépôt riche en carbone. Dans ces conditions de forte sursaturation ($T < 1227^\circ C$), seul un dépôt amorphe peut être obtenu. Ce dépôt obtenu loin de l'équilibre est vraisemblablement cinétiquement favorisé (figure 6) en accord avec le modèle.

Ce modèle reste fidèle à la réalité pour des températures relativement faibles ($T \leq 1427^\circ C$) et tant que le carbure de bore est la seule phase déposée (12-21 % massique de C) (figure 7). Dans la gamme de compositions 18-25 % en masse de C et aux faibles températures ($T \leq 1427^\circ C$), un palier de composition est observé en fonction de la pression partielle de méthane (figure 7). Celui-ci traduit le fait que la composition du solide est peu sensible aux variations de la composition du mélange de gaz initial (ou qu'un dépôt homogène en composition est facilement obtenu dans ces conditions), ce qui n'est pas le cas pour les fortes températures.

L'étude faite sur la composition et la structure du dépôt en fonction des principaux paramètres (i.e., température et degré de sursaturation), montre qu'un dépôt épais, homogène en composition (caractéristiques importantes pour la densification des CMCs) peut être obtenu pour de faibles températures et un niveau de sursaturation élevé [Vandenbulcke 1983].

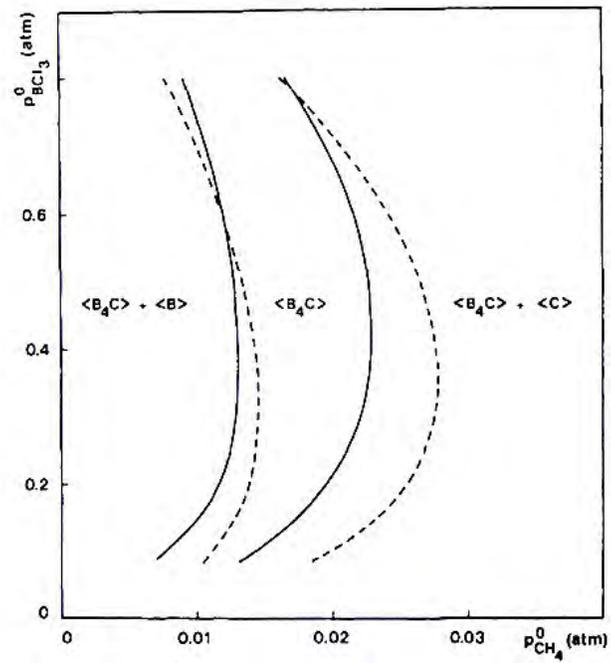


Figure 3 : Domaine de dépôt de la phase solide : calculé avec le modèle « transfert de masse à l'équilibre dynamique » en trait plein et avec une étude thermodynamique classique en pointillé [Vandenbulcke 1979]

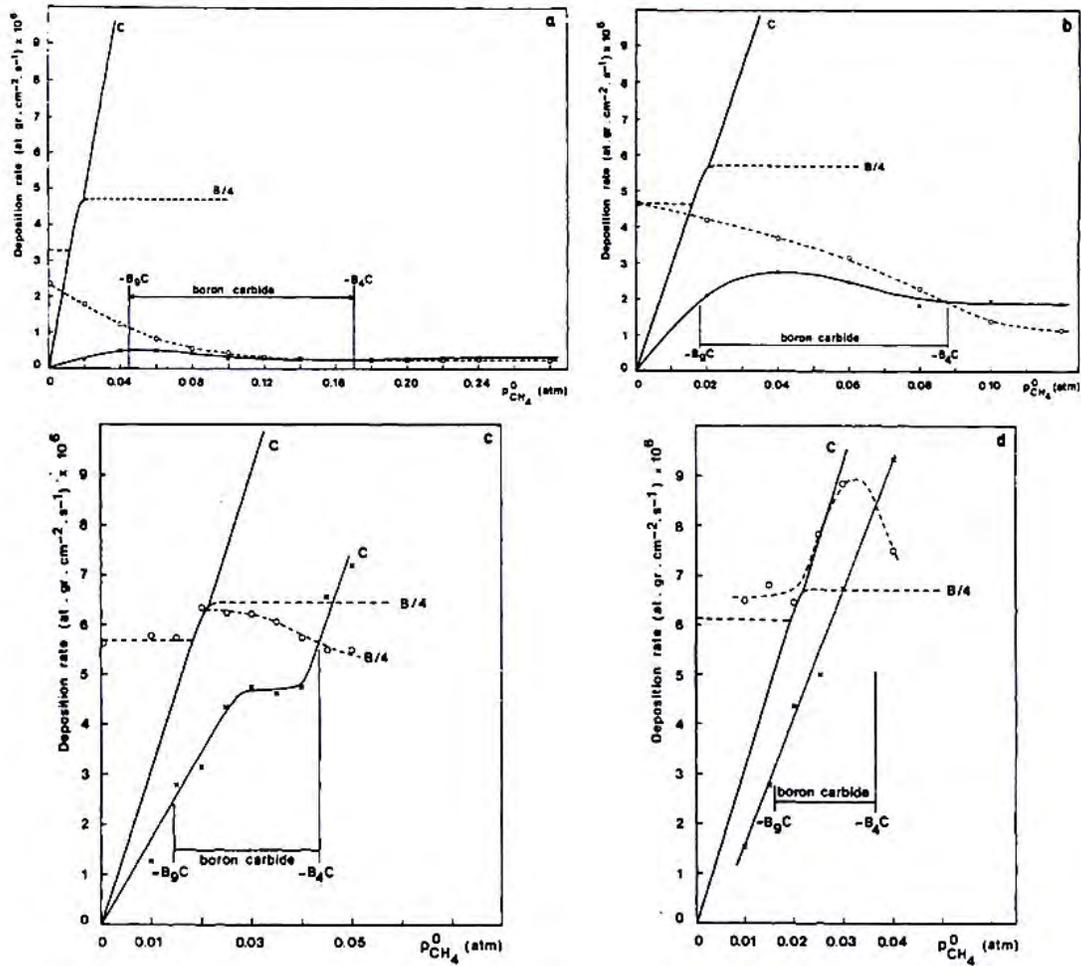


Figure 4 : Comparaison entre les vitesses de dépôt du bore (divisée par 4) et du carbone théoriques et expérimentales en fonction de P_{CH_4} à $P_{(\text{BCl}_3)}^0 = 20 \text{ kPa}$ $F = 0.04 \text{ g.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (a) $T = 1127^\circ\text{C}$; (b) $T = 1327^\circ\text{C}$; (c) $T = 1527^\circ\text{C}$; (d) $T = 1627^\circ\text{C}$; (---- bore + o pour l'expérimental ; - carbone et + x pour l'expérimental)

[Vandenbulcke 1985]

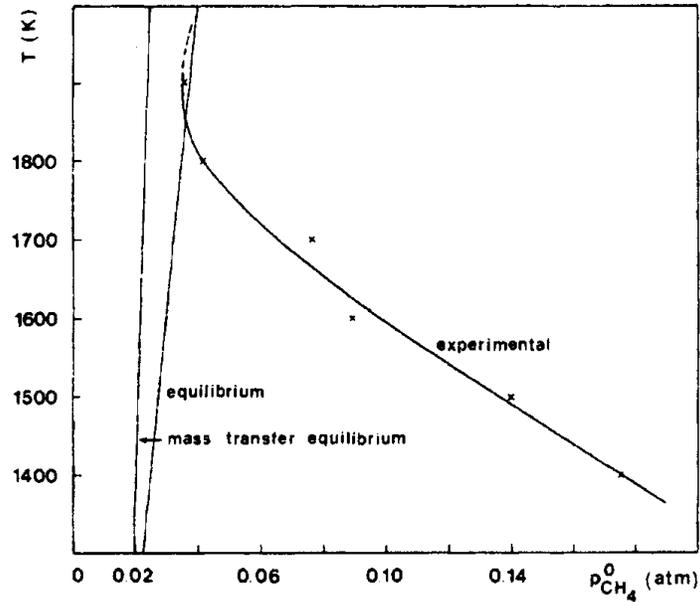


Figure 5 : Variation des limites ($B_4C/B_4C + C$) calculées et expérimentales en fonction de $P_{CH_4}^0$ et T avec $P_{BCl_3}^0 = 20 \text{ kPa}$ et $F = 0,04 \text{ g.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [Vandenbulcke 1979]

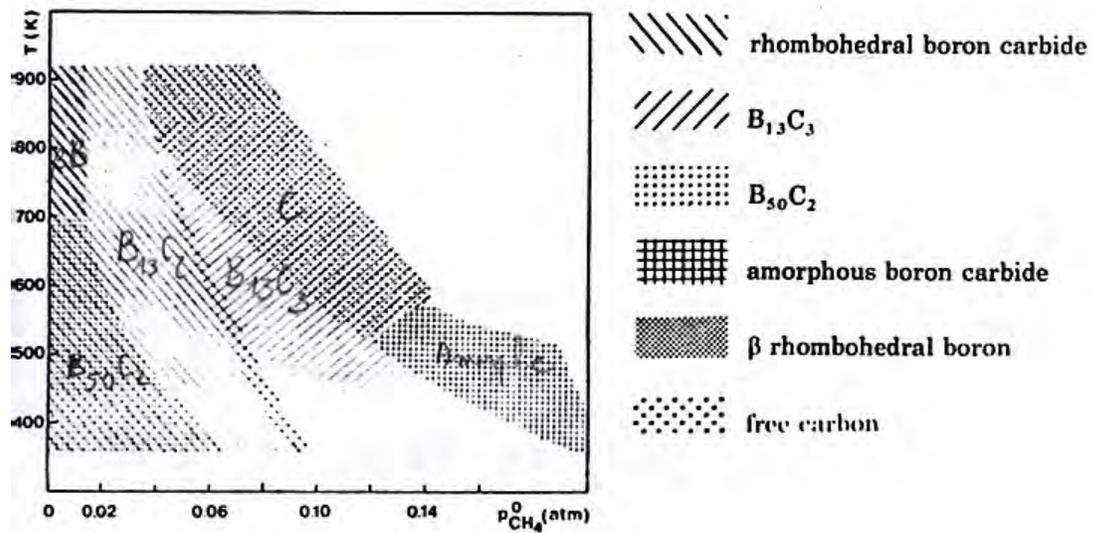


Figure 6 : Domaine de dépôt des différentes structures en fonction de $P_{CH_4}^0$ et T avec $P_{BCl_3}^0 = 20 \text{ kPa}$ et $F = 0,04 \text{ g.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [Vandenbulcke 1981(3)]

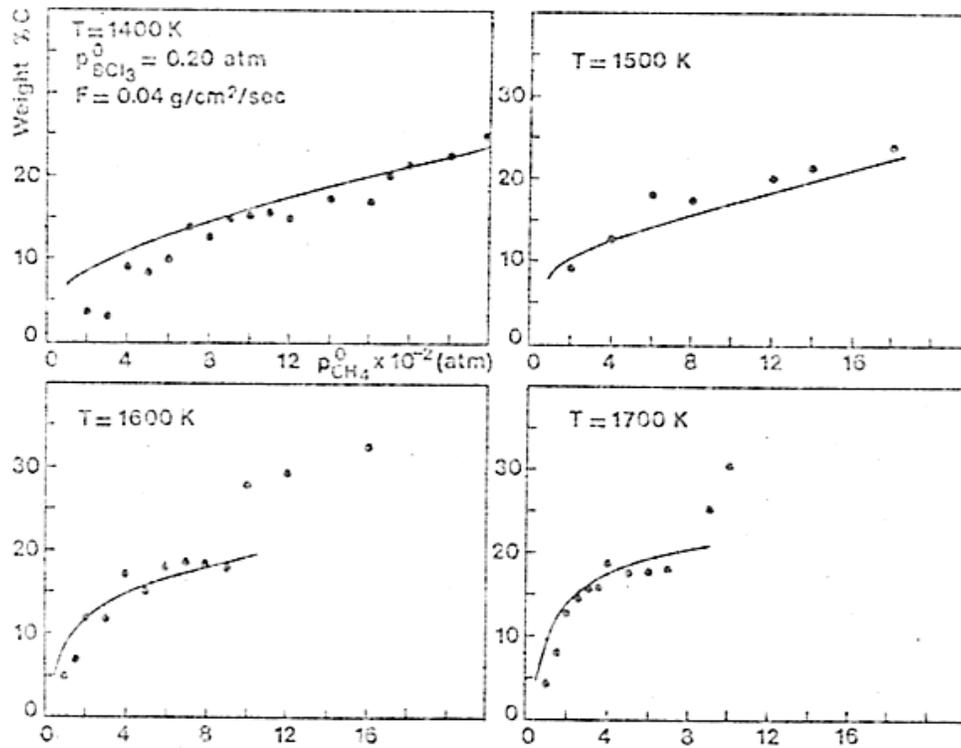


Figure 7 : Composition expérimentale et théorique du solide en fonction de la température et de $P_{O(CH_4)}$
[Vandenbulcke 1981(2)]

1.3. Etudes en réacteur à paroi froide

D'autres études ont été réalisées utilisant des réacteurs à paroi froide. Par exemple, Lartigue et Male [Lartigue 1985, 1988] ont mené une étude expérimentale dans le système B-C-Cl-H. Le mélange précurseur est BCl_3 - CH_4 - H_2 et les dépôts sont réalisés à une pression de 1 kPa et à des températures allant de 900°C à 1450°C . Le rapport R ($R = [CH_4/(BCl_3+CH_4)] \times 100$) varie de 0 à 80 et correspond à un dépôt dont la composition varie de 0 à 18 % at. C. Des zones d'existence de phases sont définies à l'aide d'un diagramme $T(^\circ\text{C}) = f(C(\text{at.}\%))$ (v. figure 8). Ces zones sont mono, bi ou triphasées. Les phases observées sont B_β , $B_{13}C_2$ (rhomboédrique) et une phase tétragonale $B_{50}C_2$ qui est cristallisée même à basse température. Les dépôts de $B_{50}C_2$ présentent une croissance colonnaire mais avec une certaine porosité, ce qui n'est pas le cas de $B_{13}C_2$. L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) permet de suivre l'évolution de la composition du dépôt en fonction de la concentration initiale en carbone et de mettre ainsi en évidence les transitions à 1100°C de $B_{50}C_2$ à $B_{13}C_2$ et B_β . L'analyse par spectrométrie Auger (AES), la microsonde X (EPMA) et la diffraction X (XRD) servent à déterminer les paramètres et le volume de la maille en fonction du taux de carbone.

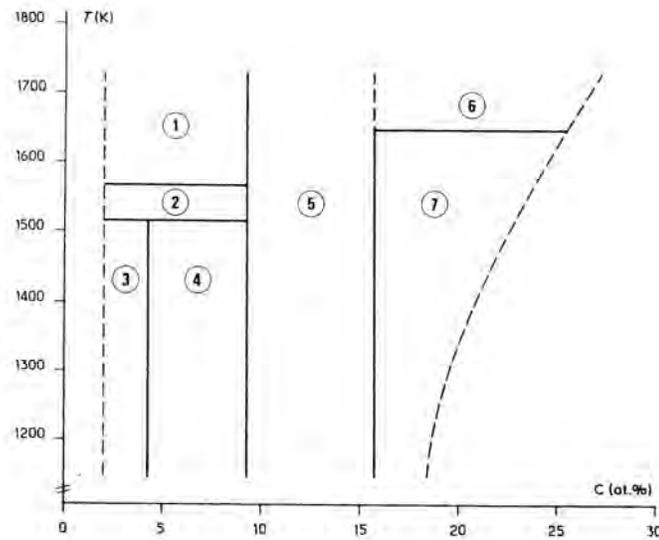


Figure 8 : Diagramme $T(^{\circ}\text{C}) = f(C(\text{at.}\%))$ définissant les zones mono, bi ou triphasées : (1) $B_{\beta} + B_{13}C_2$; (2) $B_{\beta} + B_{13}C_2 + B_{50}C_2$; (3) $B_{50}C_2$; (4) $B_{13}C_2 + B_{50}C_2$; (5) $B_{13}C_2$; (6) $B_{13}C_2 + C$; (7) $B_{13}C_2 + X$

L'étude menée par Jansson et al. [Jansson 1984, 1989(1) et (2)] utilise le même mélange de gaz précurseur et le même type de réacteur que précédemment à pression réduite. L'étude porte sur l'influence de la composition du mélange précurseur ($\alpha = Q_{H_2}/Q_{BCl_3} = 10$ et $0,048 < Q_{BCl_3}/Q_{CH_4} < 2,2$), de la température ($1027 < T(^{\circ}\text{C}) < 1227$) et de la pression totale ($1,3 < P(\text{kPa}) < 6,7$) sur la composition chimique du dépôt obtenu. Les auteurs analysent la morphologie et la microstructure du dépôt. Selon ces auteurs, pour 1 à 7 % at. de C, les carbures de bore obtenus sont métastables et tétragonaux ou orthorhombiques. L'analyse par diffraction des rayons X montre que ces phases sont très proches (la phase orthorhombique serait similaire à la phase tétragonale I à une distorsion près), bien que leur structure cristalline ainsi que leur composition chimique ne soit pas clairement définie. Le domaine d'existence apparent de la phase $B_{13}C_2$ varie de 7 à 15 % at. de C. Deux phases de carbure de bore rhomboédrique ont été identifiées, en accord avec la littérature ($B_{13}C_2$ et $B_{13}C_3$) et leur composition est fonction de la concentration initiale en CH_4 dans le mélange de gaz précurseur. Les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats thermodynamiques et montrent que le dépôt CVD du carbure de bore se produit dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique. Le diagramme de dépôt issu de l'étude thermodynamique fait ressortir trois domaines (figure 9) : un domaine étroit où le $B_{13}C_2$ est seul, encadré par deux autres domaines où le carbure de bore co-existe avec le bore pur ou le carbone libre. Expérimentalement, le diagramme obtenu est différent. L'ensemble des carbures tétragonaux (T_I, T_{II}) orthorhombiques (O) et rhomboédriques (R_I, R_{II}) y est reporté avec l'apparition d'une

phase amorphe pour les compositions riches en méthane et à des températures inférieures à 1127°C. Le bore et le carbone libres y sont tous deux absents (figure 10).

D'après Jansson et al., la principale raison de la différence entre l'étude thermodynamique et expérimentale, en accord avec l'étude menée par Vandembulcke, est la barrière cinétique associée au dépôt du carbone. En effet, le méthane serait fortement adsorbé à la surface du substrat, ce qui diminuerait l'adsorption des espèces borées. Il apparaît donc que le modèle thermodynamique utilisé n'est pas suffisant pour représenter le dépôt obtenu expérimentalement. L'apparition d'une phase amorphe pour des compositions du mélange riche en CH₄ serait elle aussi une conséquence de sa forte adsorption. En effet, dans ces conditions, la vitesse de diffusion à la surface est tellement réduite que seul un dépôt amorphe peut se former. Afin d'augmenter le taux de carbone dans le carbure, il faut augmenter la proportion de méthane ainsi que la température et la pression dans le système. Cependant il est difficile d'obtenir plus de 15 % at. de carbone dans la zone étudiée.

Les auteurs précisent qu'un dépôt plus riche en carbone est possible dans ces mêmes conditions mais avec un réacteur à paroi chaude. Ils ont ainsi obtenu B₁₃C₂, comportant 20% at. de carbone et une phase amorphe contenant 22 % at. de carbone [Olsson 1998]. Une telle différence suggère que les réactions homogènes, favorisées dans le cas du réacteur à paroi chaude, joueraient un rôle important dans la CVD du carbure de bore.

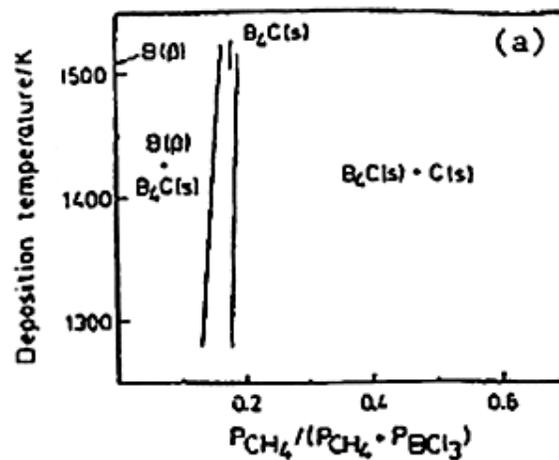


Figure 9 : Diagramme de dépôt CVD théorique de B-C à $\alpha = 10$; $P = 6,7$ kPa

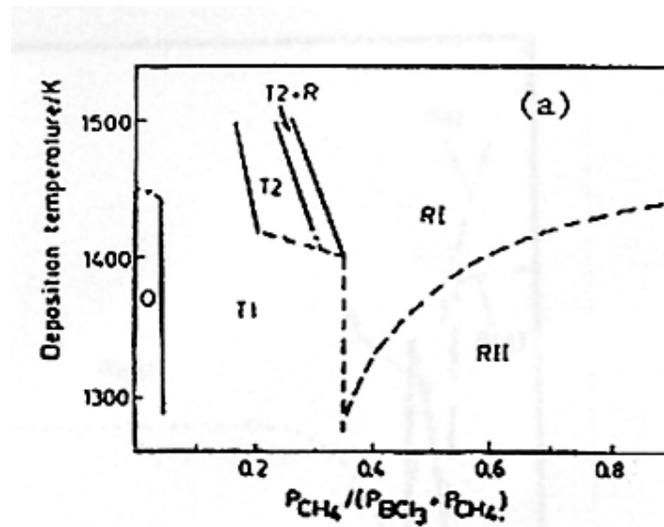


Figure 10 : Diagramme de dépôt CVD expérimental de B-C à $\alpha = 10$; $P = 6,7$ kPa

Avec le même mélange précurseur, Rey et Malé ont étudié certaines propriétés mécaniques du dépôt [Rey 1989]. Ils ont essayé de corréliser ces propriétés avec la microstructure, la composition et la texture du dépôt obtenu sous pression réduite et pour différentes températures (950 à 1200°C) et compositions du mélange gazeux. Cette étude est en accord avec les principales conclusions des études précédemment exposées, c'est-à-dire l'existence d'une barrière cinétique due à la présence de méthane et la formation d'une phase amorphe dans le dépôt obtenue pour les mélanges gazeux riches en carbone.

1.4. Etudes en réacteur à paroi chaude

Deux études réalisées à l'aide d'un réacteur à paroi chaude ont été menées par Moss [Moss 1998] et Hannache [Hannache 1984]. La dernière donne l'influence des principaux paramètres de CVD (débit total $10 < Q < 120$ (sccm) ; pression totale $1,3 < P < 13,3$ (kPa) ; température $850 < T < 1050$ (°C)) sur la cinétique de dépôt, avec comme gaz précurseurs BCl_3 - CH_4 - H_2 et le graphite comme substrat. Les moyens de caractérisation des dépôts sont la microscopie électronique à balayage (SEM), la DRX, la microspectroscopie Raman et l'AES. Pour de faibles débits et à hautes températures, le dépôt de carbure de bore s'effectue à la fois sur le substrat et sur les parois chaudes du four, ce qui provoque un appauvrissement des espèces gazeuses entre l'entrée du réacteur et le substrat. Au fur et à mesure que le débit augmente, ce gradient de concentration diminue jusqu'à tendre vers zéro et dans ces conditions, l'appauvrissement des espèces gazeuses diminue et le transfert de masse joue un rôle moins important.

L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de dépôt met en évidence deux régimes différents et permet de déterminer les paramètres cinétiques dans les conditions de régime chimique. La température de transition entre ces deux régimes est évaluée à 950°C (figure 11). Pour des températures inférieures, la vitesse de dépôt augmente fortement avec la température (la cinétique, activée thermiquement, est contrôlée par les réactions de surface). L'énergie d'activation, déterminée dans ce domaine de température ($E_a \approx 380$ kJ/mol), ne varie pas en fonction de la pression ni du débit. Pour des températures supérieures ($T > 950^\circ\text{C}$), la vitesse de dépôt évolue moins fortement que précédemment (faible activation thermique).

La valeur de l'énergie d'activation, similaire à celle d'autres systèmes tels que $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ pour le dépôt de TiC [Rossignol 1984], suggère que CH_4 jouerait un rôle primordial dans le mécanisme de dépôt (son ordre réactionnel partiel étant égal à un pour le dépôt de TiC).

Les observations faites par microscopie électronique à balayage pour les conditions réalisées à $Q_{\text{H}_2} = 20$ sccm, $Q_{\text{BCl}_3} = 20$ sccm et $Q_{\text{CH}_4} = 5$ sccm montrent que le dépôt est de plus en plus cristallisé lorsque la température augmente. Pour des températures d'élaboration inférieures à 1000°C, le dépôt est amorphe, il a une morphologie en « peau d'orange ». Pour des températures d'élaboration supérieures, les analyses faites en diffraction des rayons X détectent la présence d'un carbure de bore rhomboédrique B_{13}C_3 . Les différentes analyses montrent que le dépôt obtenu est en général formé d'un carbure de bore accompagné ou non de carbone libre.

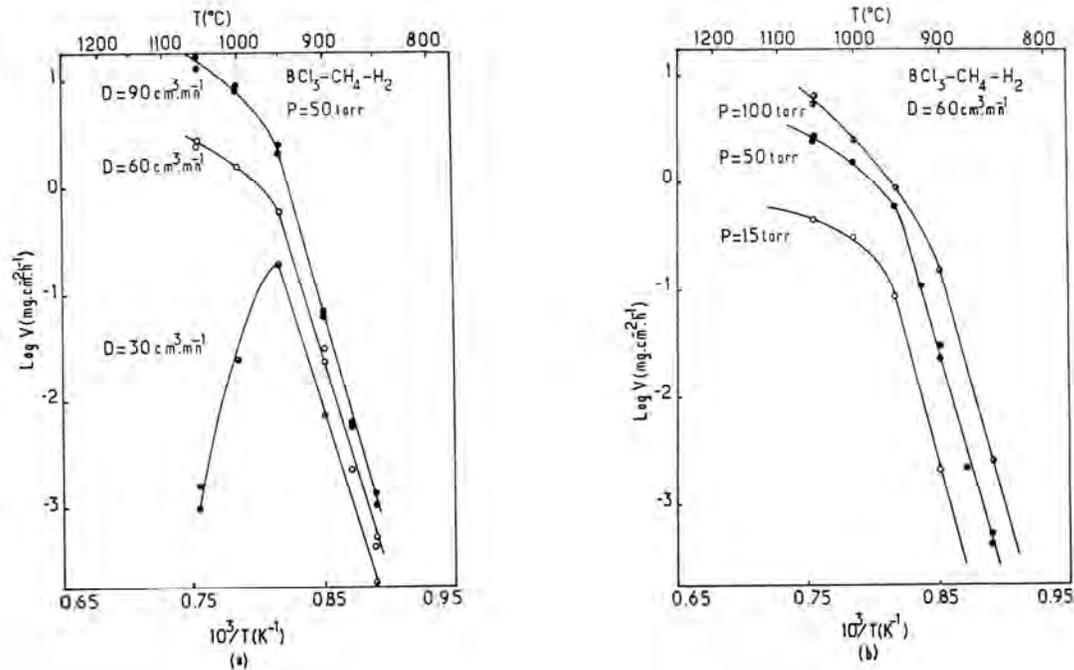


Figure 11 : Courbes d'Arrhénius : variation du débit total à pression constante (a) ; variation de la pression totale à débit constant (b)

L'étude effectuée par Moss utilise le même mélange précurseur et la même nature de substrat que précédemment [Moss 1998]. Les dépôts sont réalisés à une pression de 10,1 kPa, avec un débit total de 5000 sccm et dans un intervalle de température allant de 1000°C à 1400°C. La caractérisation des dépôts a été effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X, la microscopie à balayage et la microscopie en transmission. La morphologie est étudiée en fonction de la vitesse de dépôt à température constante ($T = 1000^{\circ}\text{C}$; 1200°C ; 1400°C). En surface, le dépôt est formé de facettes qui grossissent en même temps que l'épaisseur et la vitesse de dépôt augmentent. Inversement, quand l'épaisseur est faible, les facettes sont plus petites et plus nombreuses. Cette observation indique qu'il y a une compétition entre la nucléation et la croissance. A haute température, certains germes grossissent en forme de cône au détriment de la nucléation, ce qui diminuerait le nombre de grains et augmenterait leur taille (nucléation localisée en îlots).

De plus, l'étude fait ressortir le rôle prédominant de BCl_3 par rapport à CH_4 (ce qui est en désaccord avec les études précédentes). En effet, la vitesse de dépôt peut être exprimée uniquement en fonction de BCl_3 (le rôle de CH_4 étant négligeable).

Enfin dans l'intervalle étudié, la cinétique serait contrôlée par les réactions de surface. La courbe d'Arrhénius montre que la vitesse de dépôt est fonction de la température, mais

l'énergie d'activation est déterminée à l'aide de seulement trois températures, avec des mesures assez dispersées. De plus, la valeur de E_a est relativement faible, signifiant qu'une contribution des transferts de masse sur le contrôle cinétique de dépôt n'est pas à exclure.

1.5. Conclusion

Les carbures de bore sont nombreux en composition et structure et souvent mal définis : solutions solides, composés définis, mélanges de phase (figure 1). La phase la plus facile à déposer par CVD semble être de type $B_{13}C_2$ rhomboédrique, qui se présente sous la forme d'une solution solide autour de cette composition.

Dans la plupart des études antérieures, les réacteurs utilisés sont à parois froides, le mélange précurseur est $BCl_3-CH_4-H_2$, la température de dépôt supérieure à $1000^\circ C$ et la pression inférieure ou égale à 100 kPa. Les résultats obtenus montrent notamment que la réaction du méthane limite la cinétique de dépôt d'une part et le taux de carbone d'autre part. Le carbure de bore obtenu est généralement cristallisé avec un taux de carbone inférieur à 20 % et parfois amorphe pour les températures plus basses avec un taux de carbone de 22 %.

Dans le cadre de la présente étude, les conditions expérimentales ont été choisies de manière à favoriser l'infiltration des préformes fibreuses, i.e. les transferts de masses vis-à-vis des réactions chimiques. C'est pourquoi un réacteur à parois chaudes fonctionnant sous pression réduite et à basse température a été utilisé. Dans les travaux antérieurs, de telles conditions n'avaient pas étudiées de manière approfondie, notamment en termes d'approche thermodynamique et d'analyse de la phase gazeuse.

2. Etude thermodynamique

Des études thermodynamiques sur ce même système ont déjà été effectuées [Ducarroi 1975, Jansson 1989(1), Oliveira 1997] et les calculs sont basés sur la minimisation de l'énergie libre à l'équilibre hétérogène. Leur objectif est de connaître l'influence des différents paramètres CVD (température, pression et composition du mélange précurseur), sur la composition de la phase gazeuse et du solide lors du dépôt.

Cependant notre étude, dont les calculs ont été faits par Thermodata (Grenoble), se démarque en plusieurs points de celles précédemment réalisées.

Dans le but de prévoir les espèces intermédiaires pouvant être impliquées dans le processus de CVD, les calculs ont été effectués selon deux équilibres : (i) à l'équilibre hétérogène (qui est l'étude classique), les phases solides et gazeuses sont prises en compte ; (ii) à l'équilibre homogène, où seules les réactions chimiques produites dans la phase gazeuse interviennent. L'étude de l'équilibre homogène, qui décrit l'évolution de la phase gazeuse dans un réacteur à paroi chaude où le dépôt n'aurait pas lieu, n'avait pas encore été réalisée dans le système B-C-H-Cl.

Un autre aspect important qui distingue cette étude des précédentes [Ducarroi 1975, Vandembulcke 1979] est la prise en compte de la non-stœchiométrie du carbure de bore B_xC .

Le mélange précurseur est défini à l'aide de deux rapports $\delta = x_{0BCl_3} / x_{0CH_4}$ et $\gamma = x_{0H_2} / x_{0BCl_3}$, où x_{0i} représente le nombre de moles initial. L'influence des paramètres expérimentaux est étudiée à travers de larges gammes d'investigation : $700 < T(^{\circ}C) < 1200$; $1 < P(kPa) < 20$; $0,1 < \delta < 20$; $0,1 < \gamma < 20$ (figure 12). Le nombre de moles de chaque espèce à l'équilibre est obtenu pour les différentes températures, pressions et compositions initiales de la phase gazeuse (rapports δ et γ) comprises dans la gamme de l'étude et leur rendement à l'équilibre est calculé à partir du nombre de mole de l'espèce source correspondante.

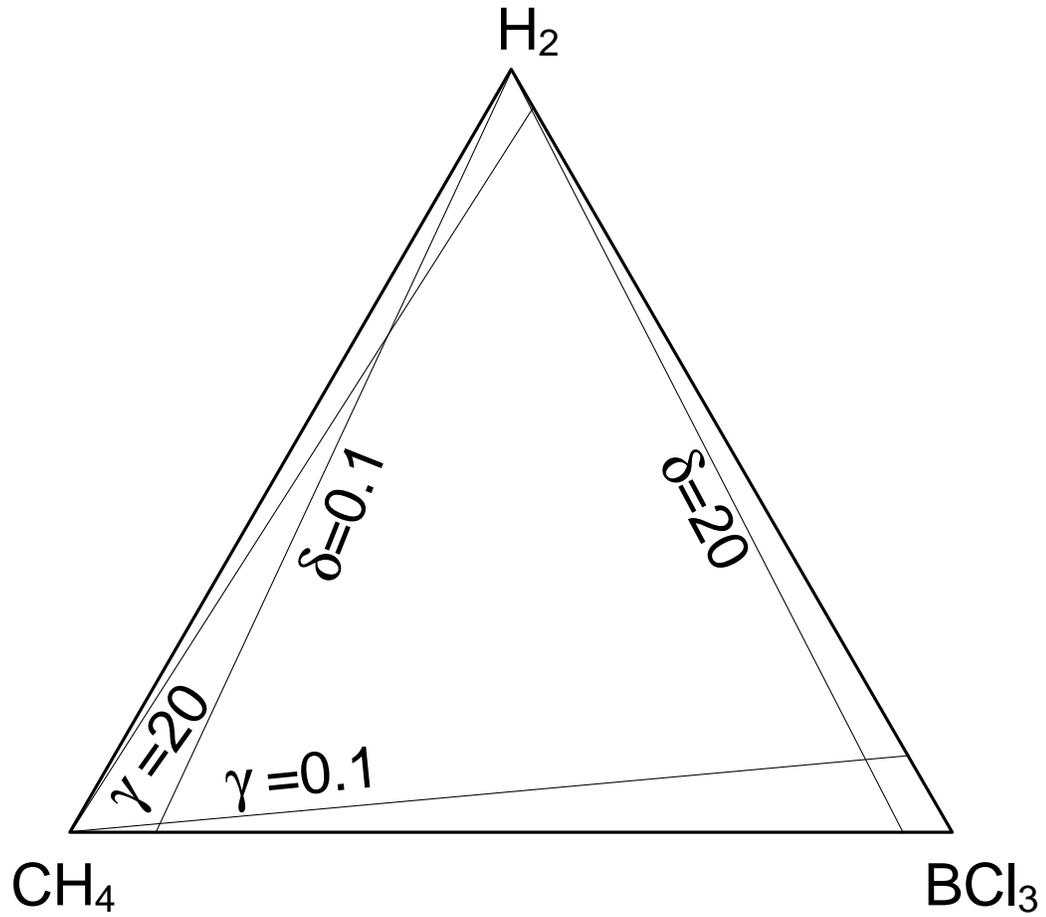


Figure 12 : Diagramme ternaire $H_2/CH_4/BCl_3$ illustrant le domaine d'investigation de l'étude thermodynamique en terme de composition initiale

2.1. Equilibre hétérogène

2.1.1. Rendements des espèces gazeuses et solides

Le diagramme de phase calculé avec les données utilisées ainsi que la liste des substances stoechiométriques prises en compte dans le calcul sont reportés en annexe 1.

Ces espèces peuvent être divisées en 3 catégories :

- les gaz précurseurs : H_2 , BCl_3 , CH_4 .
- les gaz produits : HCl , $HBCl_2$, H_2BCl , C_2H_4 , C_2H_2 . Seules les espèces qui ont des rendements de formation supérieures à 1% sont reportés.
- les phases condensées : Carbure de bore B_xC , graphite, bore.

Les rendements $R_{(i)}(\%)$ sont définis pour les espèces gazeuses de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 R_{(BCl_3)}\% &= n_{(BCl_3)} * 100 / n^\circ_{(BCl_3)} & R_{(BHCl_2)}\% &= n_{(BHCl_2)} * 100 / [n^\circ_{(BCl_3)}] \\
 R_{(CH_4)}\% &= n_{(CH_4)} * 100 / n^\circ_{(CH_4)} & R_{(BH_2Cl)}\% &= n_{(BH_2Cl)} * 100 / [n^\circ_{(BCl_3)}] \\
 R_{(HCl)}\% &= n_{(HCl)} * 100 / [3 * n^\circ_{(BCl_3)}] & R_{(C_2H_4)}\% &= 2 * n_{(C_2H_4)} * 100 / n^\circ_{(CH_4)} \\
 R_{(H_2)}\% &= n_{(H_2)} * 100 / [n^\circ_{(H_2)} + 2 * n^\circ_{(CH_4)}] & R_{(C_2H_2)}\% &= 2 * n_{(C_2H_2)} * 100 / n^\circ_{(CH_4)}
 \end{aligned}$$

Où $n_{(i)}$ sont les nombres de moles à l'équilibre et $n^\circ_{(i)}$ les nombres de moles initiaux.

Pour les espèces solides :

$$\begin{aligned}
 R_{B(B_xC)}\% &= n_{B(B_xC)} * 100 / n^\circ_{(BCl_3)} \\
 R_{C(B_xC)}\% &= n_{C(B_xC)} * 100 / n^\circ_{(CH_4)} \\
 R_{C-libre}\% &= n_{C-libre} * 100 / n^\circ_{(CH_4)}
 \end{aligned}$$

Où $n_{B(B_xC)}$ et $n_{C(B_xC)}$ sont respectivement le nombre d'atomes de bore et de carbone engagés dans le carbure de bore B_xC à l'équilibre.

Pour l'ensemble des conditions étudiées, CH_4 est presque totalement consommé dans l'hypothèse de l'équilibre hétérogène. Son rendement est très faible (figure 13), excepté pour les plus faibles températures et les plus fortes valeurs de pression et de rapports δ et γ , pour lesquelles il peut atteindre quelques pour cents (annexe 2). La consommation du méthane conduit au carbone engagé dans le carbure de bore et au graphite.

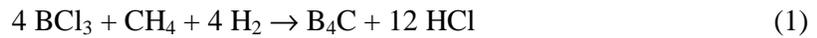
En revanche BCl_3 , n'est pas totalement consommé. Sa décomposition conduit en grande partie au bore du carbure. Il subit toutefois une réduction partielle en $HBCl_2$ avec un

rendement de seulement quelques pour cents, peu dépendant des paramètres étudiés. Le rôle d'intermédiaire réactionnel joué par HBCl_2 dans le dépôt de bore et de carbure de bore à partir de $\text{BCl}_3\text{-(CH}_4\text{)-H}_2$ a en effet déjà été établi par le calcul et expérimentalement par d'autres auteurs [Vandenbulcke 1985, Noyan Dileck 2001].

HCl est produit en général en forte quantité (>50%) à partir de BCl_3 . Pour toutes les conditions étudiées, le rendement de HCl est équivalent au rendement du bore dans B-C.

Le solide est constitué d'un mélange de carbure de bore de composition B_4C et de graphite pour la plupart des conditions étudiées. Aucune présence de bore élémentaire n'est à noter.

Sur la base de ces remarques générales, deux réactions bilan peuvent être proposées pour rendre compte du dépôt à partir de $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$:



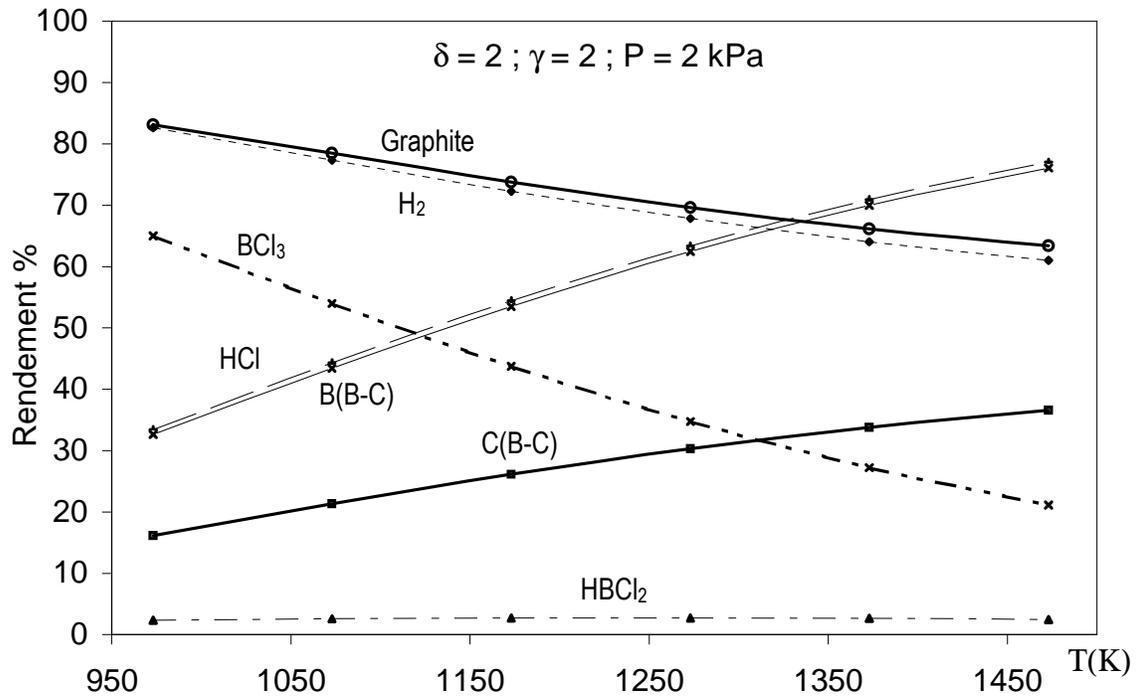


Figure 13 : Rendement des espèces à l'équilibre hétérogène en fonction de la température pour $\delta = 2$, $\gamma = 2$ et $P = 2$ kPa

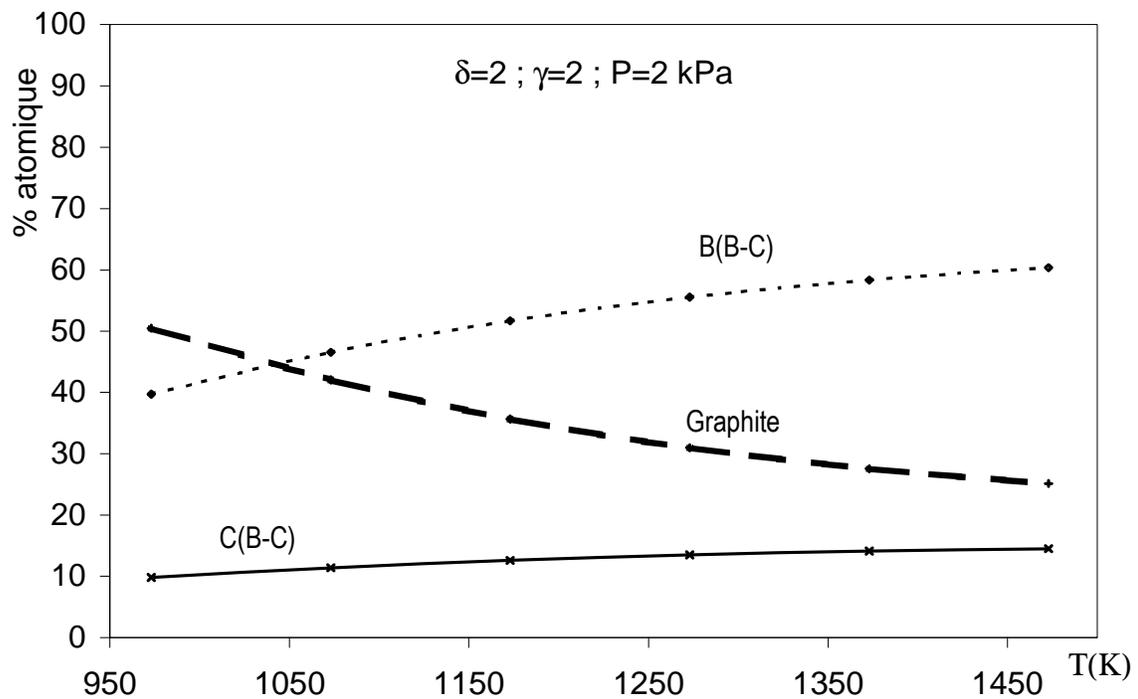


Figure 14 : % atomique des différents éléments dans le solide à l'équilibre (hétérogène) en fonction de la température pour $\delta = 2$, $\gamma = 2$ et $P = 2$ kPa

2.1.2. Pourcentages atomiques dans la phase solide

Les pourcentages atomiques dans la phase solide de graphite, d'une part, et de carbone et de bore dans le carbure de bore, d'autre part, sont calculés selon les expressions suivantes :

$$\% B_{(B-C)} = n_{B_{(B-C)}} * 100 / (n_{B_{(B-C)}} + n_{C_{(B-C)}} + n_{Graphite})$$

$$\% C_{(B-C)} = n_{C_{(B-C)}} * 100 / (n_{B_{(B-C)}} + n_{C_{(B-C)}} + n_{Graphite})$$

$$\% Graphite = n_{Graphite} * 100 / (n_{B_{(B-C)}} + n_{C_{(B-C)}} + n_{Graphite})$$

Le rapport atomique B/C dans la phase carbure de bore reste proche de 4 dans la majorité des conditions explorées (stœchiométrie proche de B₄C) (figure 14).

Cette représentation permet de visualiser les conditions pour lesquelles le carbure de bore est la seule phase solide et quelle est sa stœchiométrie. En effet, pour des valeurs de δ extrêmement élevées ($\delta=20$), le carbure de bore présente un rapport B/C proche de 9 (figure 15).

2.1.3. Influence de la température

Du point de vue de la thermodynamique, l'augmentation de la température favorise la consommation de BCl₃ au profit du carbure de bore et de HCl, et au détriment du graphite (figure 13, 14).

La présence de B₄C pur à l'équilibre est observée pour $\delta = 5$ et $\gamma = 5$ à P = 2 kPa et à T > 1000°C (figure 15). En effet la réaction (1) est favorisée par un excès de BCl₃ et de H₂.

L'élévation de la température semble donc favoriser la consommation de CH₄ selon la réaction (1) plutôt que la réaction (2) (figure 13). HBCl₂ n'est pratiquement pas affecté par une variation de température (figure 13).

2.1.4. Influence de la pression

L'augmentation de la pression totale défavorise la décomposition de BCl₃ et favorise la formation du carbone libre par rapport à B₄C (figure 16).

En appliquant la loi de déplacement de l'équilibre dû à une modification de pression :

$$\frac{\delta \text{Log}(K)}{\delta P} = \frac{-\Delta v}{P} \quad (3)$$

Il est possible d'affirmer que la réaction (1), avec $\Delta v = 3$, est plus désavantagée que la réaction (2) (avec $\Delta v = 1$) lorsque la pression augmente.

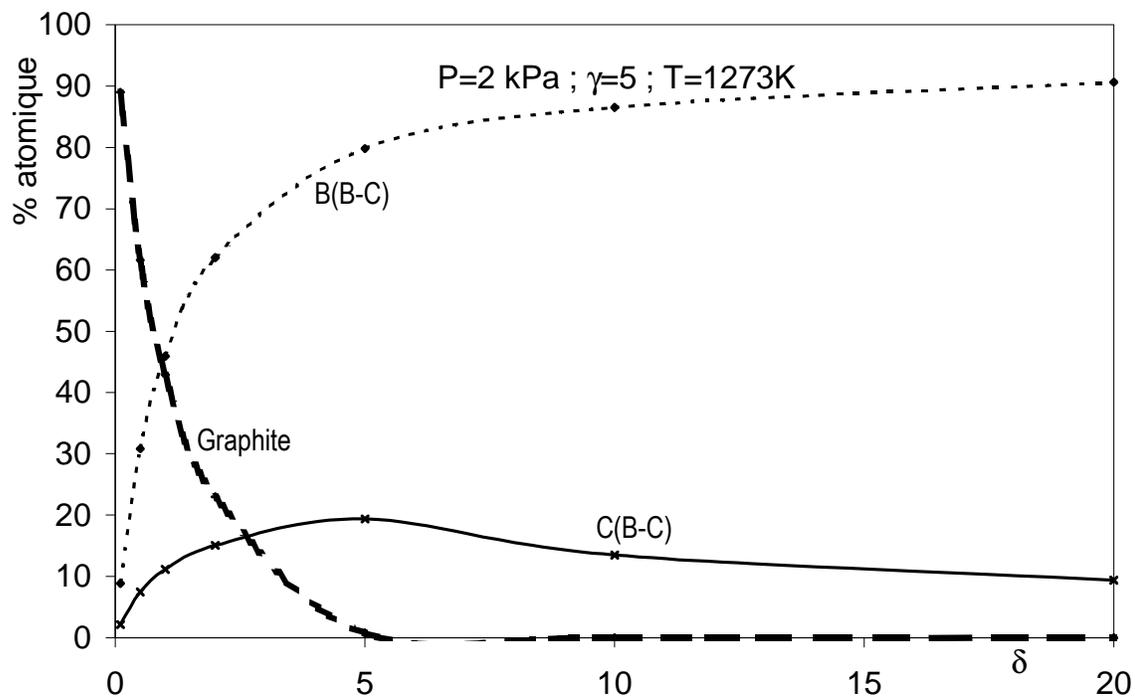


Figure 15 : % atomique des différents éléments dans le solide à l'équilibre (hétérogène) en fonction de δ pour $P = 2 \text{ kPa}$, $\gamma = 5$ et $T = 1273 \text{ K}$

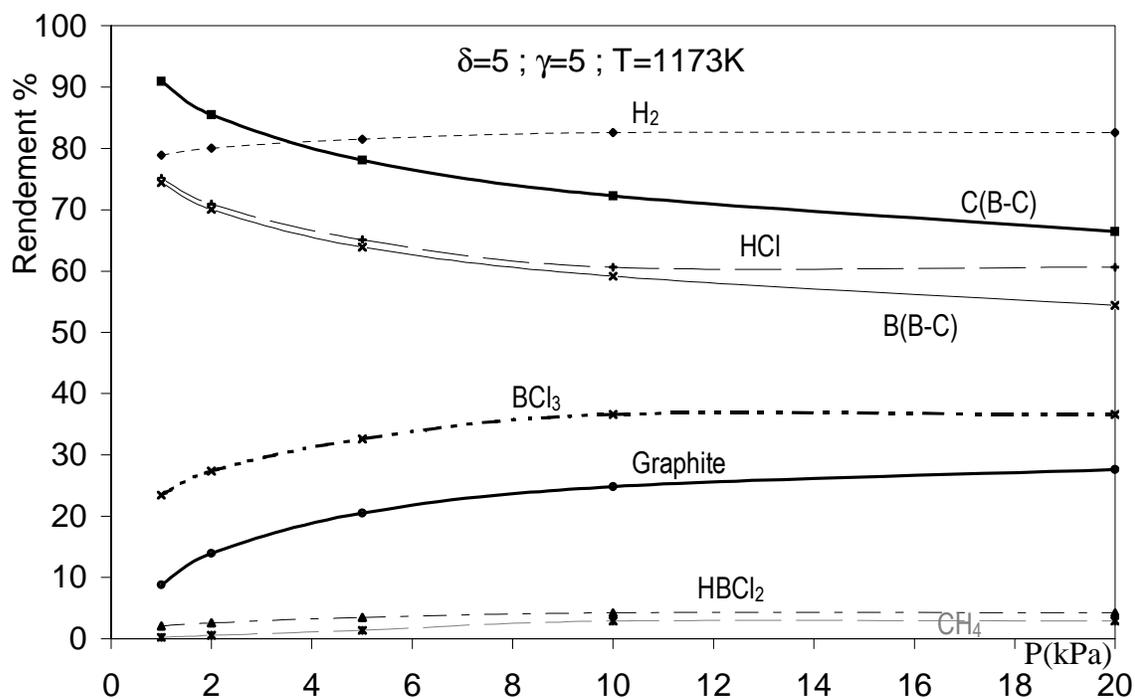


Figure 16 : Rendement des espèces à l'équilibre hétérogène en fonction de δ pour $P = 2 \text{ kPa}$, $\gamma = 2$ et $T = 1173 \text{ K}$

2.1.5. Influence de la composition des gaz précurseurs

D'une façon générale, δ a une influence sur la composition des phases gazeuse et solides d'autant plus grande que sa valeur est faible ($\delta < 10$) (figure 17). L'augmentation de δ défavorise la consommation de BCl_3 au détriment du bore dans le carbure de bore. Par exemple, dans le cas de $P = 2$ kPa, $\gamma = 2$, et $T = 1173$ K, pour des valeurs de δ inférieures à 4, le carbone libéré se dépose plutôt sous forme de graphite (figure 17, 18). Au-delà de $\delta = 4$, le carbure de bore devient majoritaire et le carbone libre disparaît à partir de $\delta = 10$ (figure 17, 18). L'augmentation de δ favorise la réaction (1) par rapport à la réaction (2), au profit de la formation d'un carbure de bore de plus en plus riche en bore. Ainsi lorsque la température est élevée, la pression faible et $\gamma = 5$, le rapport B/C devient supérieur à 9 lorsque δ tend vers 20 (figure 15).

HBCl_2 est présent en quantité non négligeable mais n'est pas affecté notablement par une variation de δ .

L'augmentation de γ (ou l'augmentation du taux d'hydrogène dans le mélange) accentue fortement la consommation de BCl_3 (réaction (1)), ce qui se traduit par une proportion plus grande de B_4C dans la phase solide et moindre de graphite (réaction (2) défavorisée) (figure 19-20). De plus elle défavorise à moindre échelle la consommation de CH_4 , ce qui ralentit la formation de carbone libre sans freiner celle du carbure de bore (figure 19-20 et annexe 2).

De même que précédemment, HBCl_2 est présent en quantité non négligeable et varie peu en fonction de γ .

L'effet antagoniste du paramètre γ (et donc de la proportion d'hydrogène dans la phase gazeuse) sur l'avancement des réactions (1) et (2) se traduit par une variation très importante du taux de carbone dans le solide. Ainsi, dans les cas où $\delta = 5$ et $\gamma > 10$, il est possible d'obtenir B_4C pur (figure 21).

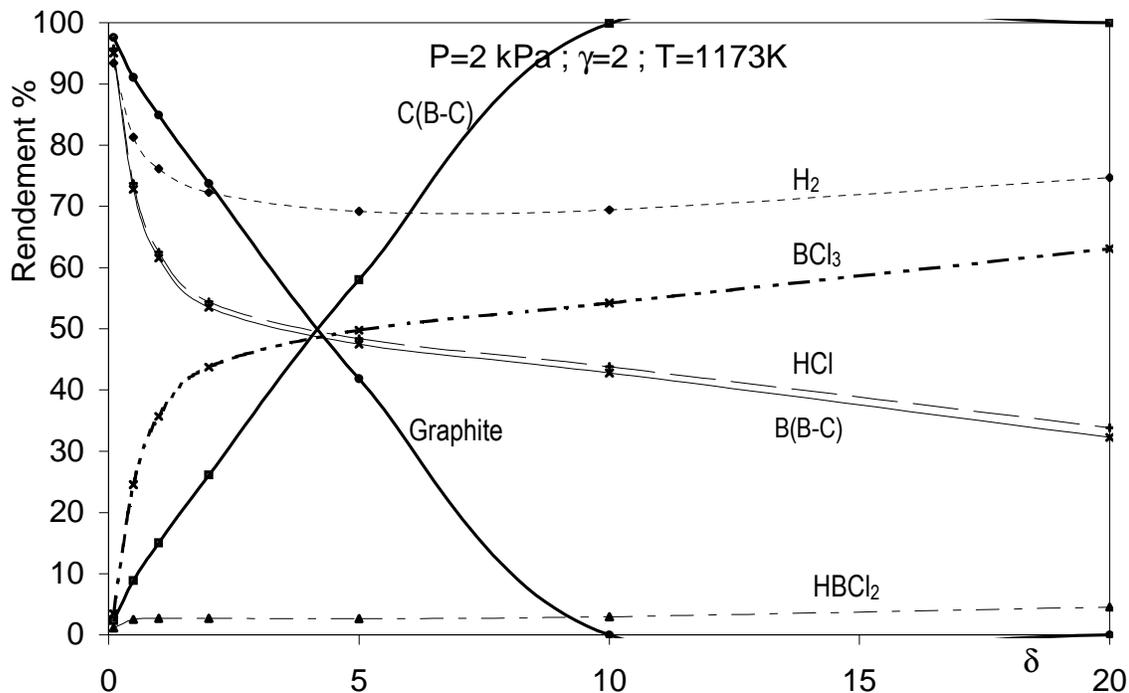


Figure 17 : Rendement des espèces à l'équilibre hétérogène en fonction de δ pour $P = 2 \text{ kPa}$, $\gamma = 2$ et $T = 1173 \text{ K}$

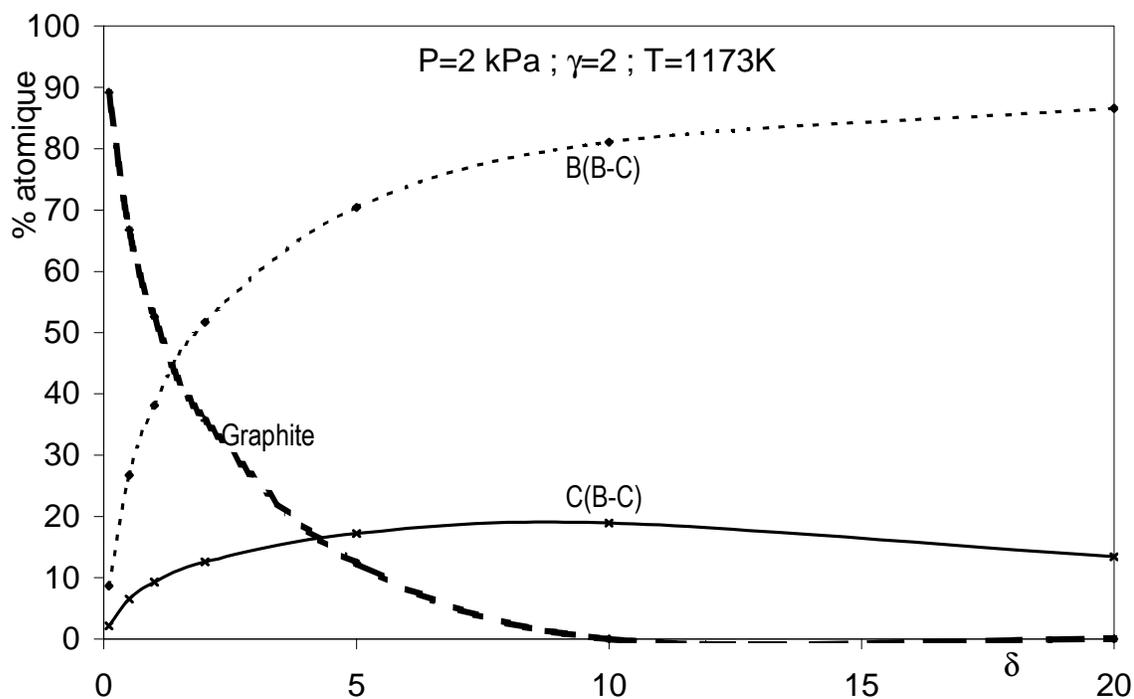


Figure 18 : % atomique des différents éléments dans le solide à l'équilibre (hétérogène) en fonction de δ pour $P = 2 \text{ kPa}$, $\gamma = 2$ et $T = 1173 \text{ K}$

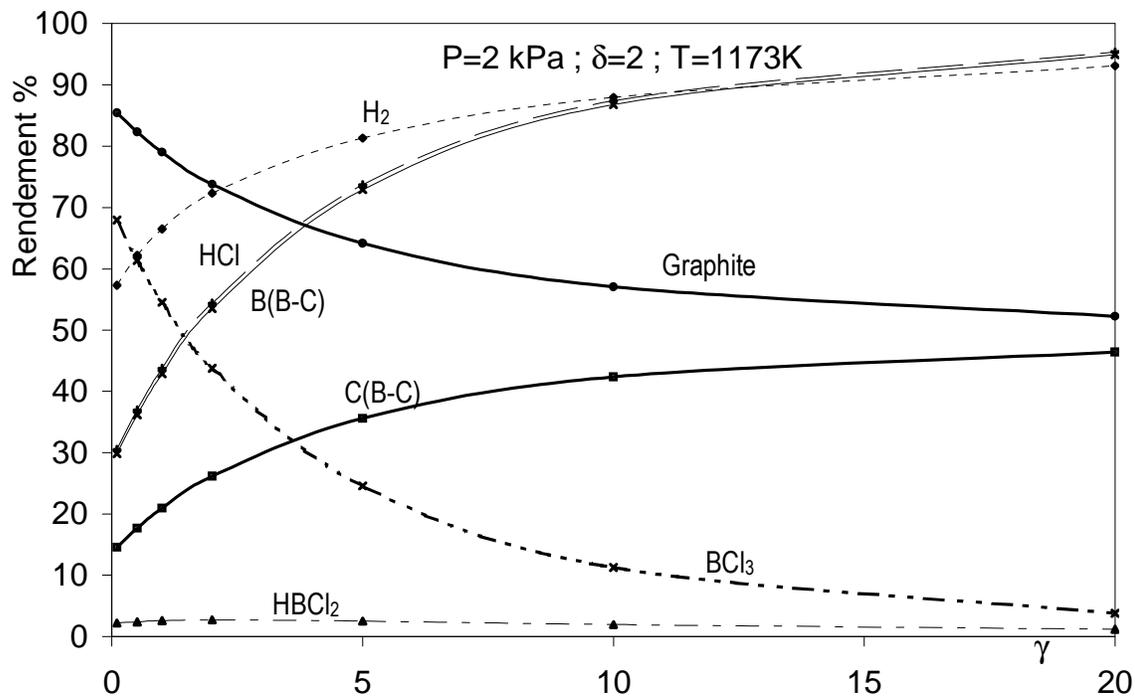


Figure 19 : Rendement des espèces à l'équilibre hétérogène en fonction de γ pour $P = 2 \text{ kPa}$, $\delta = 2$ et $T = 1173 \text{ K}$

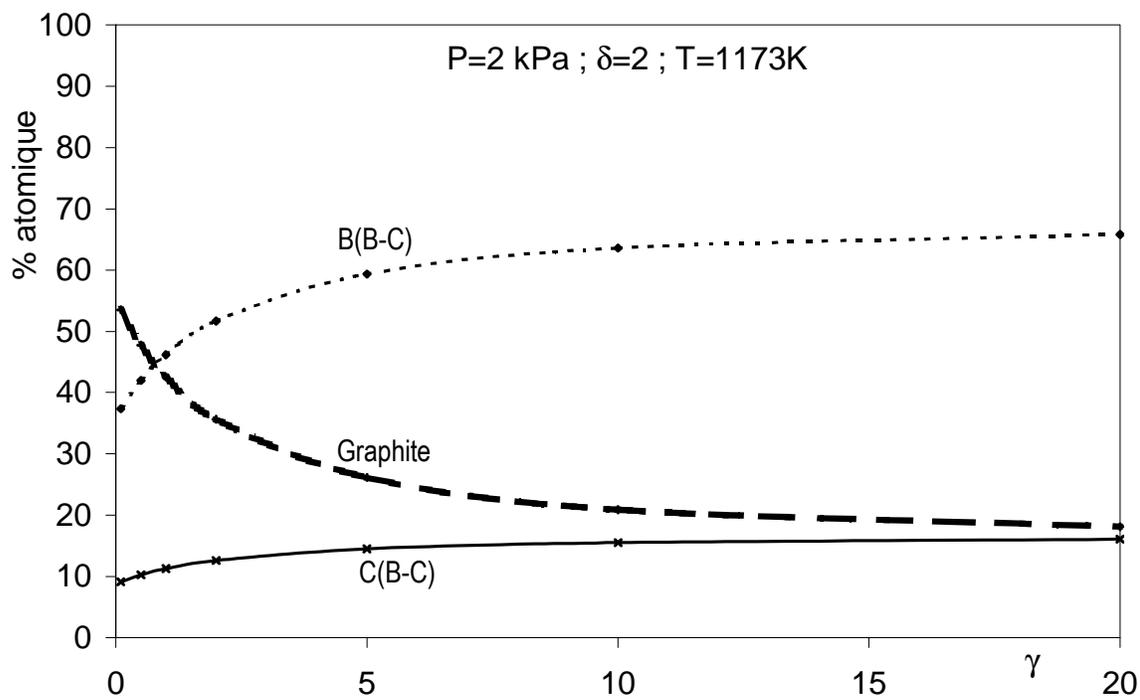


Figure 20 : % atomique des différents éléments dans le solide à l'équilibre (hétérogène) en fonction de γ pour $P = 2 \text{ kPa}$, $\delta = 2$ et $T = 1173 \text{ K}$

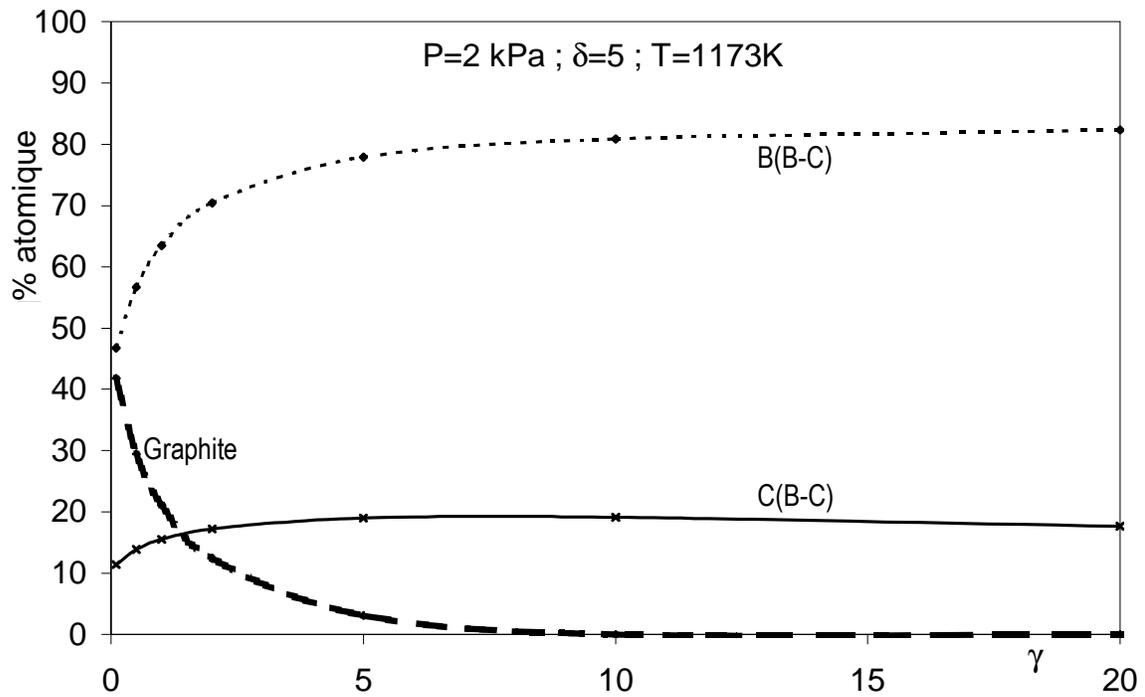


Figure 21 : % atomique des différents éléments dans le solide à l'équilibre (hétérogène) en fonction de γ pour $P = 2 \text{ kPa}$, $\delta = 5$ et $T = 1173 \text{ K}$

2.2. Equilibre homogène

2.2.1. Espèces présentes

80 espèces gazeuses sont prises en compte pour les calculs et moins d'une dizaine d'entre elles interviennent en proportion significative dans l'équilibre.

2.2.2. Rendement thermodynamique

Les rendements thermodynamiques sont calculés de la même façon que précédemment pour les espèces gazeuses (figure 22).

Contrairement à l'équilibre hétérogène, les trois espèces du mélange initial demeurent ici présentes en fortes proportions. En effet CH_4 reste présent en quantité significative pour toutes les conditions traitées, y compris à haute température. Il se déshydrogène majoritairement en C_2H_2 et en moindre proportion en C_2H_4 . BCl_3 n'est lui non plus jamais totalement consommé. Il se décompose principalement en HBCl_2 et HCl (figure 22).

Sur la base de ces remarques générales, deux réactions homogènes principales peuvent être proposées :



Le rendement de H_2 est relativement peu influencé par les différents paramètres étudiés ici.

2.2.3. Influence de la température

La température a une grande influence sur la décomposition des espèces initiales réactives et en particulier sur la décomposition de CH_4 . En effet dans certaines conditions, pour les températures les plus élevées, la déshydrogénation de CH_4 en C_2H_2 peut être quasiment totale. Pour des températures intermédiaires, C_2H_4 apparaît en petite quantité (# 5%) (figure 22).

L'augmentation de la température favorise aussi la consommation de BCl_3 mais de façon moins spectaculaire que pour CH_4 . BCl_3 se transforme en HBCl_2 , dont le rendement atteint 20 à 50% et en HCl (rendement de 5 à 25%). La légère augmentation du rendement en H_2 à température croissante peut être associée au bilan sensiblement positif entre sa production selon la réaction (4) et sa consommation progressive dès les basses températures selon la réaction (5).

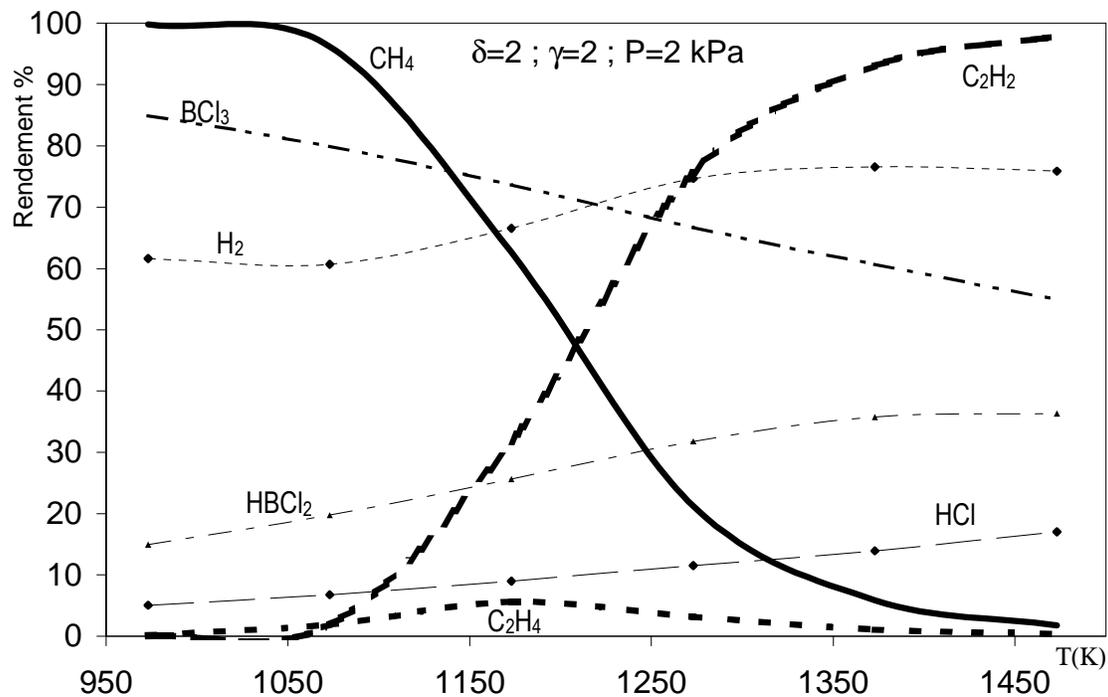


Figure 22 : Rendement des espèces à l'équilibre homogène en fonction de la température pour $\delta = 2$; $\gamma = 2$; $P = 2$ kPa

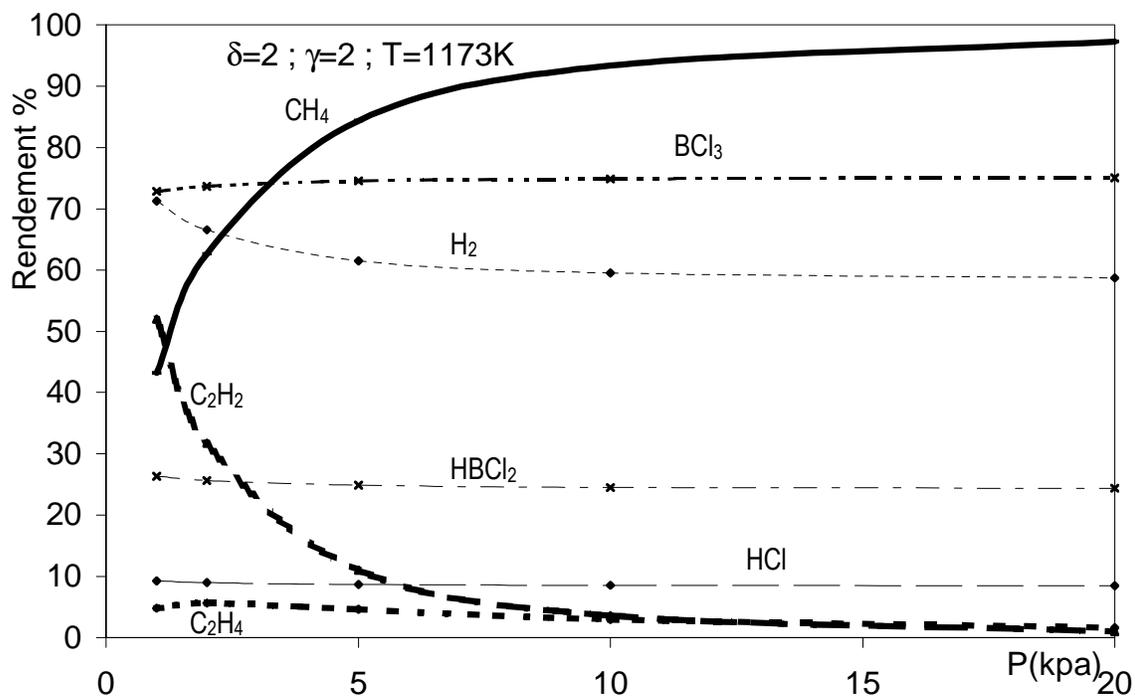


Figure 23 : Rendement des espèces à l'équilibre homogène en fonction de la pression pour $\delta = 2$; $\gamma = 2$; $T = 1173$ K

2.2.4. Influence de la pression

De façon similaire au cas de l'équilibre hétérogène, la pression a une influence importante sur le rendement des espèces. L'augmentation de la pression défavorise la déshydrogénation de CH_4 en C_2H_2 . En revanche elle a peu d'influence sur la consommation de BCl_3 . Ce résultat peut là encore être expliqué par la loi de déplacement de l'équilibre (équation (3)). En effet, l'augmentation de pression défavorise la réaction (4) ($\Delta\nu = 2$) alors qu'elle n'a pas d'influence sur la réaction (5) ($\Delta\nu = 0$).

Le rendement des autres espèces minoritaires n'est que peu influencé par la pression (figure 23).

2.2.5. Influence de la composition du mélange précurseur

L'évolution du paramètre δ exerce une influence plus grande sur le rendement des espèces hydrocarbonées que sur BCl_3 et ses produits. L'augmentation de δ se traduit par une augmentation des rendements de CH_4 (et dans une moindre proportion de BCl_3) et une diminution des rendements de C_2H_2 (et de HBCl_2) (figure 24). Pour une valeur de γ donnée, l'augmentation de δ se traduit par une augmentation du taux d'hydrogène par rapport au méthane dans le mélange initial. Elle conduit ainsi à inhiber la déshydrogénation de CH_4 en C_2H_2 .

Contrairement à δ , l'influence de γ s'exerce de manière analogue pour l'ensemble des espèces (figure 25). L'augmentation de γ favorise la consommation de BCl_3 et défavorise la déshydrogénation de CH_4 en C_2H_2 . En effet, l'augmentation de γ , et donc de la concentration en H_2 dans le mélange initial, déplace les équilibres associés aux réactions (4) et (5) respectivement vers la gauche et vers la droite.

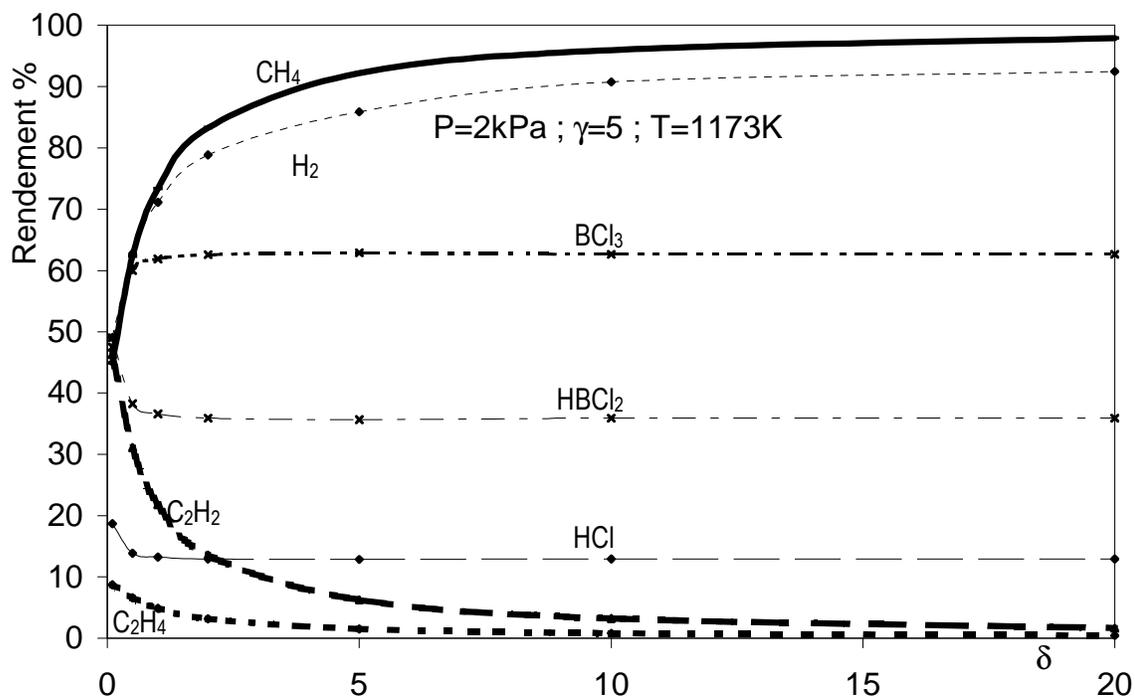


Figure 24 : Rendement des espèces à l'équilibre homogène en fonction de δ pour $P = 2 \text{ kPa}$, $\gamma = 5$ et $T = 1173 \text{ K}$

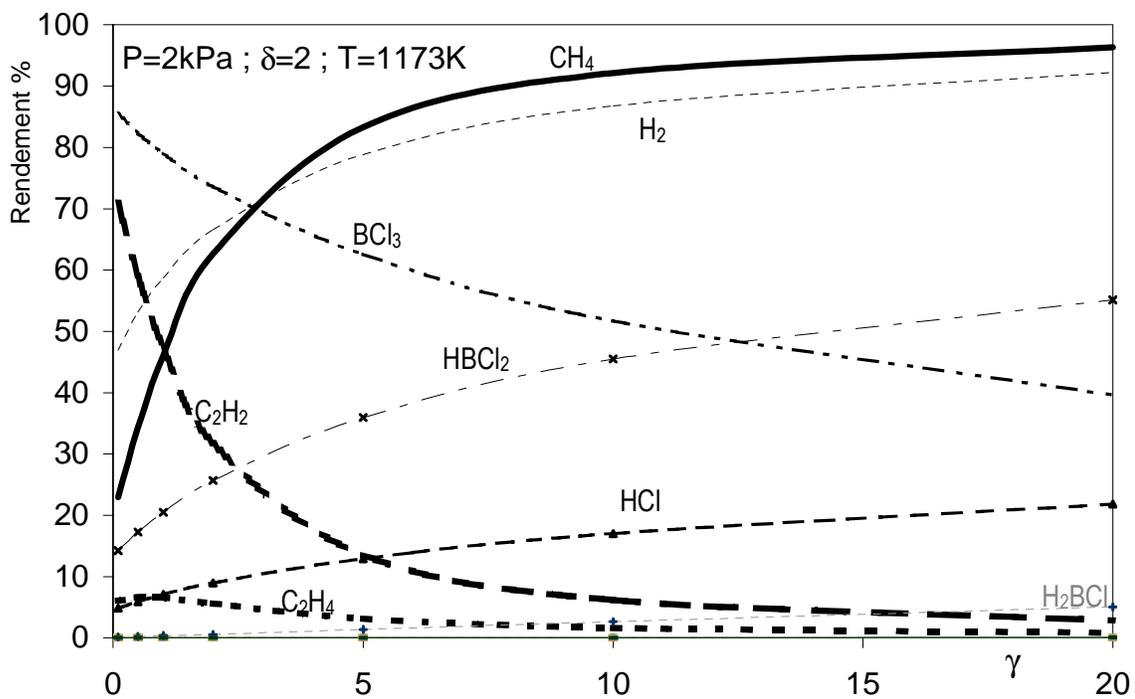


Figure 25 : Rendement des espèces à l'équilibre homogène à $P = 2 \text{ kPa}$, $\delta = 2$ et $T = 1173 \text{ K}$ en fonction de γ

2.3. Comparaison des deux équilibres

La composition de la phase gazeuse obtenue à l'équilibre hétérogène est significativement différente de celle obtenue à l'équilibre homogène.

Dans l'hypothèse de l'équilibre homogène, CH_4 peut être présent en quantité importante, son rendement variant pratiquement de 0 à 100% en fonction des paramètres initiaux. Il est en revanche quasiment complètement décomposé dans le cas de l'équilibre hétérogène et ce, quelles que soient les conditions initiales, pour former le carbure de bore et le graphite. La réaction de déshydrogénation de CH_4 en C_2H_2 , favorisée à température élevée, pression faible, δ et γ faibles, suggère la contribution de C_2H_2 en tant qu'intermédiaire réactionnel dans la formation de la phase solide dans de telles conditions.

Le rendement de HBCl_2 dans le cas de l'équilibre hétérogène est très inférieur à celui obtenu pour l'équilibre homogène. En outre, l'influence des paramètres initiaux est beaucoup plus importante pour l'équilibre homogène que pour l'équilibre hétérogène. Ce résultat suggère là encore, que HBCl_2 peut intervenir en tant qu'intermédiaire réactionnel dans le processus de dépôt. En effet HBCl_2 a déjà été observé expérimentalement par analyse infrarouge de la phase gazeuse (FTIR) lors d'un dépôt CVD avec le système de gaz précurseur $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ [Noyan Dilek 2001].

3. Aspect expérimental :

3.1. Réacteur CVD et substrats

Le réacteur CVD utilisé est à paroi chaude. Il fonctionne sous pression réduite, assurant une zone isotherme large autour du substrat. Cette configuration favorise les réactions en phase homogène (en particulier les réactions de décomposition des réactifs).

Ce réacteur est constitué d'un tube de silice vitreuse de 700 mm de longueur et de 34 mm de diamètre, disposé verticalement et chauffé dans sa partie centrale par un four à induction radio-fréquence (figure 26). Les espèces borées contenues dans le réacteur sont susceptibles de réagir et de fragiliser le tube de silice en formant des borosilicates. Une protection interne du tube par du Sigraflex a donc été réalisée.

Des profils thermiques ont été déterminés afin de localiser précisément la zone de dépôt à la température T . Les débits Q_i des gaz du mélange précurseur sont réglés par des débitmètres massiques ce qui permet de contrôler la composition initiale du mélange gazeux et le débit total Q . La pression P est contrôlée en sortie et régulée automatiquement à l'aide d'une vanne papillon motorisée.

Les substrats sur lesquels ont été réalisés les dépôts étaient des cylindres de graphite (diamètre = 10 mm, hauteur = 10 mm) respectant la géométrie cylindrique du réacteur. Leur porosité ouverte a été au préalable comblée in-situ par CVI afin que les cinétiques de dépôt CVD soient déterminées en régime permanent.

Les profils thermiques ont permis de déterminer une zone réactionnelle où la température varie peu (à 20°C près), c'est-à-dire sur environ 100 mm. Ils ont également permis de déterminer la cote à laquelle les substrats devront être placés dans le réacteur. Les substrats ont été délibérément placés vers la fin de la zone réactionnelle, à une position telle que la température locale soit équivalente à la température moyenne sur l'ensemble de la zone chaude. De cette manière, les gaz sont suffisamment chauds avant d'arriver au contact avec le substrat, de sorte que les réactions chimiques en phase homogène aient eu la possibilité de former les espèces intermédiaires nécessaires au dépôt.

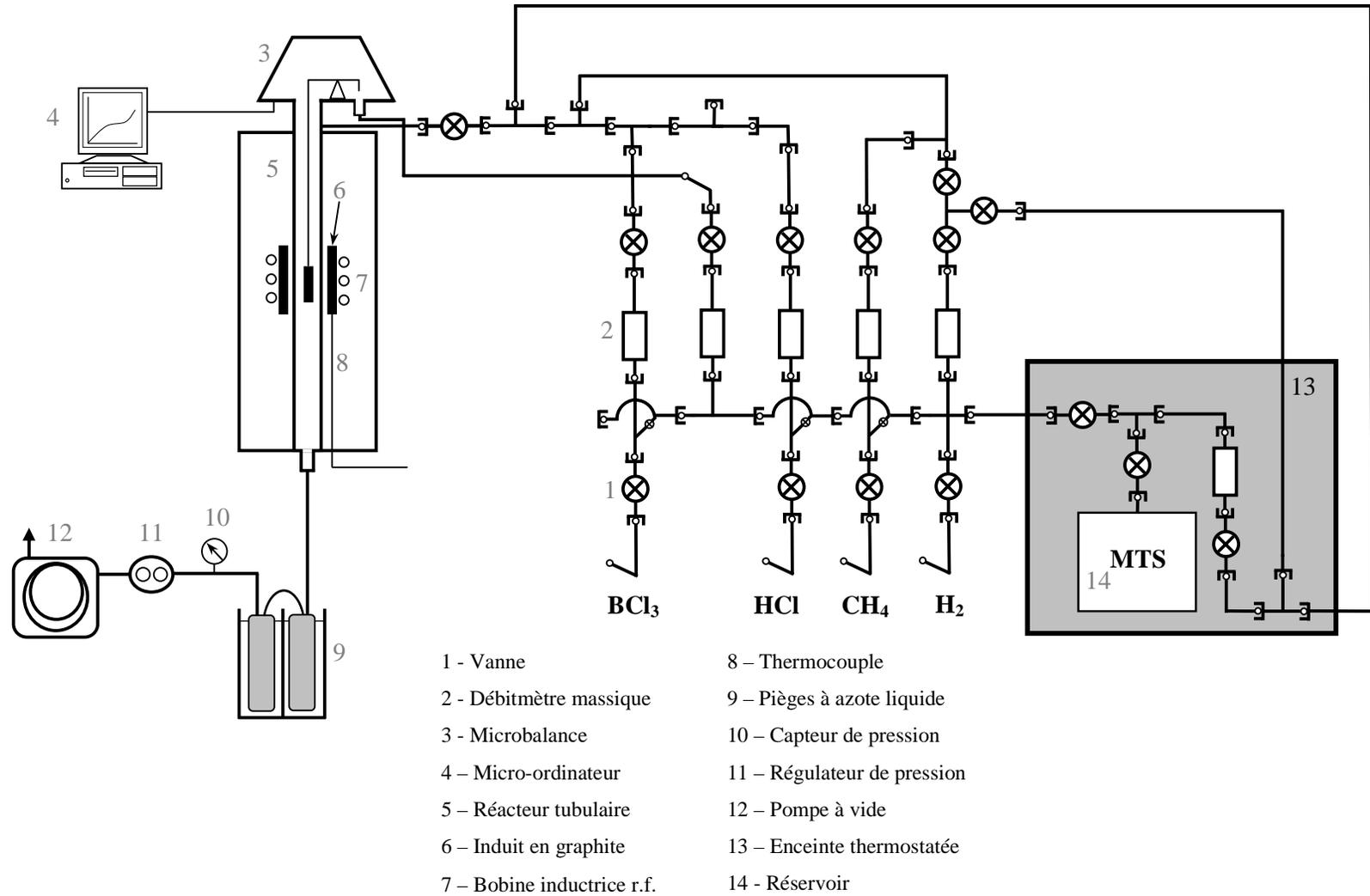


Figure 26 : Installation de CVD en configuration "microbalance" (étude cinétique)

3.2. Etude cinétique

L'étude cinétique a été réalisée in-situ à l'aide d'une microbalance (Setaram TGA92, avec une précision de 1µg) protégée des gaz corrosifs par un contre-courant d'hydrogène. Les substrats utilisés (de surface géométrique de l'ordre de 5 cm²) étaient suspendus au fléau de la balance par un fil de tungstène de surface négligeable.

La vitesse de croissance du dépôt (R en mg.cm⁻².min⁻¹) a été étudiée en fonction du débit total et de la température (dans un diagramme de type d'Arrhénius), pour quelques conditions de pression et de composition. Les divers régimes cinétiques (contrôlés par les transferts de masse et/ou les réactions chimiques en phase hétérogène ou homogène) peuvent ainsi être délimités en termes de débit et de température. Les paramètres cinétiques (énergie d'activation, facteur pré-exponentiel et ordres réactionnels) peuvent alors être déterminés dans les conditions de régime chimique.

3.3. Analyse de la phase gazeuse

L'analyse de la phase gazeuse a été réalisée in-situ par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) (figure 27). Cette méthode utilisée antérieurement pour les dépôts de pyrocarbone [Lavenac 2000, Lepoche 2003...] de carbure de silicium [Brennfleck 1999, Hopfe 1995, Jonas 1995] ou de carbure de bore [Noyan Dilek 2001] se révèle bien adaptée pour l'analyse d'espèces intermédiaires stables de type hydrocarbures ou chlorosilanes, mais également pour des espèces borées comme HBCl₂.

Les analyses de la phase gazeuse ont été menées dans des conditions similaires à celles de l'étude cinétique de façon à tenter d'établir des corrélations avec d'éventuelles transitions dans le régime cinétique. Des informations sur les processus homogènes peuvent ainsi être obtenues.

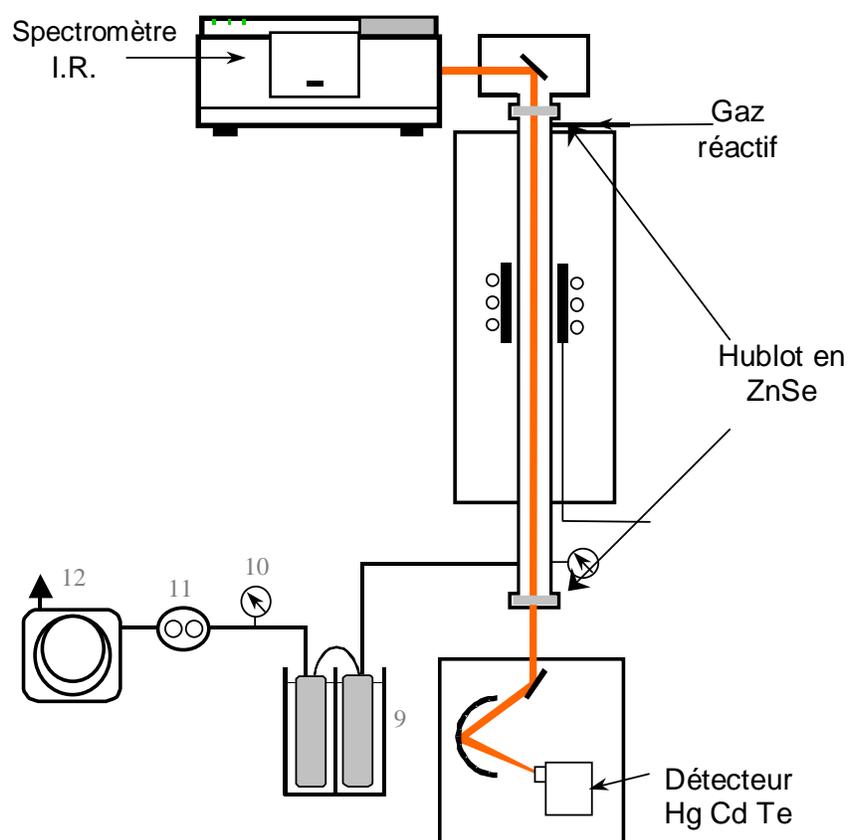


Figure 27 : Réacteur CVD couplé à un spectromètre IRTF (analyse in-situ de la phase gazeuse)

Le réacteur a été couplé à un spectromètre FTIR piloté par un ordinateur. Le faisceau infra rouge traverse le réacteur de haut en bas jusqu'au détecteur délocalisé en aval en passant par des hublots en ZnSe. Le signal transmis subit les contributions de la zone froide en amont de la zone chaude où seuls les gaz introduits sont présents, la zone chaude réactionnelle puis la zone froide située en aval contenant les produits de réaction et les réactifs non consommés. Les différents miroirs et détecteur sont enfermés dans des compartiments étanches constamment purgés par un flux d'azote gazeux afin de limiter l'absorption infra rouge des composés atmosphériques tels que le dioxyde de carbone ou l'eau.

L'appareillage permet l'acquisition de spectres dans une gamme de nombre d'onde allant de 600 à 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 1 cm^{-1} . Afin d'obtenir un spectre représentatif d'une condition donnée, il est nécessaire d'enregistrer le fond continu dans les mêmes conditions de température et de pression en absence de gaz réactifs, c'est à dire par exemple sous flux d'hydrogène inactif en infra-rouge.

Cette étude est menée en fonction de la température de l'ambiante à 1050°C pour différentes conditions de pression, de composition initiale et de débit total. L'analyse est

conduite en l'absence de tout substrat puis en présence d'une préforme poreuse annulaire (permettant le passage du faisceau I.R.) dans la zone chaude, afin de tenter de favoriser les réactions chimiques hétérogènes vis-à-vis des réactions homogènes et d'identifier les espèces sources effectives du dépôt.

3.4. Caractérisation physico-chimique des dépôts

Les échantillons destinés aux analyses physico-chimiques étaient des dépôts suffisamment épais (i.e. de quelques micromètres d'épaisseur, nécessitant donc des durées de dépôts de plusieurs heures) pour être compatibles avec les techniques de caractérisation.

La composition élémentaire des dépôts a été évaluée par spectrométrie d'électrons Auger (VG Microlab 310-F) couplée à un décapage d'Ar⁺ (profil en profondeur). Un standard de B₄C stoechiométrique a été utilisé pour l'analyse quantitative des dépôts. L'épaisseur décapée a été calculée par rapport à un dépôt de Ta₂O₅. L'identification des phases et l'analyse structurale ont été effectuées par diffraction des rayons X (diffractomètre D5000 Siemens, anticathode de cuivre et détecteur SiLi), par microspectroscopie Raman (Labram HR, Jobin Yvon, $\lambda = 632,8$ nm) et par microscopie électronique en transmission (MET Philips CM-30-ST). La morphologie des dépôts (surfaces et sections) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) (microscope équipé d'un canon à émission de champ, Hitachi S4500-FEG). Cette technique permet une caractérisation à l'échelle micrométrique et submicrométrique.

3.5. Conditions expérimentales employées

Le mélange précurseur utilisé pour le dépôt de carbure de bore est : CH₄-BCl₃-H₂ avec les rapports γ et δ définissant la composition initiale du mélange ($\delta = P_{\text{BCl}_3} / P_{\text{CH}_4}$ et $\gamma = P_{\text{H}_2} / P_{\text{BCl}_3}$). Les domaines de conditions expérimentales ont été choisis de façon à ce qu'ils soient compatibles avec le procédé de CVI. La température était comprise entre 750 et 1050°C, la pression entre 2 et 12 kPa et le débit total des gaz réactifs entre 50 et 400 sccm. La composition de la phase gazeuse initiale comporte une forte proportion d'hydrogène facilitant la réduction du BCl₃ et un excès de BCl₃ par rapport à CH₄, adapté à la stoechiométrie du dépôt (carbure de bore). Les rapports δ et γ sont reportés sur le diagramme ternaire du système CH₄-BCl₃-H₂ (figure 28).

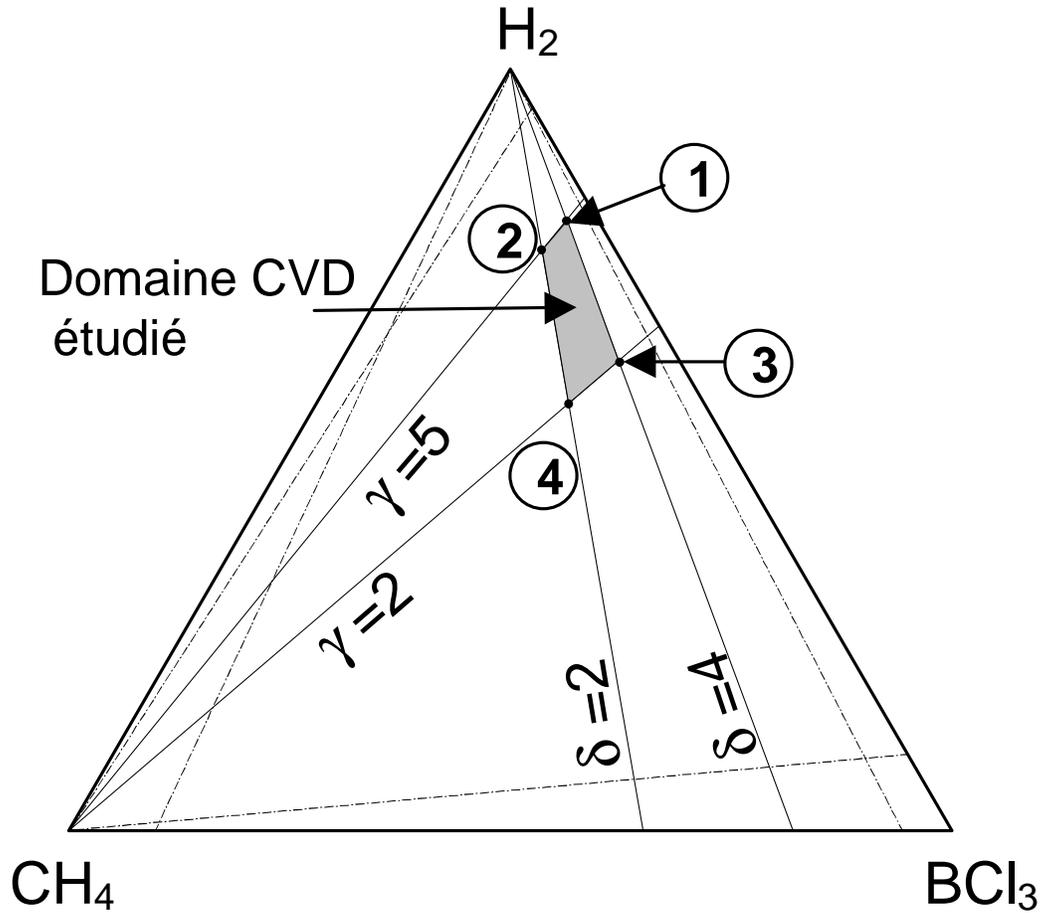


Figure 28 : Diagramme ternaire $H_2/CH_4/BCl_3$ illustrant le domaine d'investigation de l'étude expérimentale

| | γ | δ | P_{BCl_3} (kPa) | P_{CH_4} (kPa) | P_{H_2} (kPa) |
|-----|----------|----------|-------------------|------------------|-----------------|
| (1) | 5 | 4 | 1,9 | 0,5 | 9,6 |
| (2) | 5 | 2 | 1,9 | 0,9 | 9,2 |
| (3) | 2 | 4 | 3,7 | 0,9 | 7,4 |
| (4) | 2 | 2 | 3,4 | 1,7 | 6,9 |

Tableau 1 : Pressions partielles des gaz précurseurs en fonction de δ et γ pour $P = 12$ kPa

Les conditions (tableau 1) (1) à (4), qui sont les quatre extrémités du domaine, sont les conditions de composition initiale pour lesquelles les études expérimentales (cinétique, analyse de la phase gazeuse et caractérisation des dépôts) ont été réalisées.

4. Etude cinétique

4.1. Etude de l'influence du débit

L'influence du débit total des gaz (Q_{tot}) sur la vitesse de dépôt a été étudiée à une température moyenne dans l'intervalle fixé ($T = 900^{\circ}\text{C}$) et à deux pressions différentes aux extrémités de l'intervalle de travail ($P = 2 \text{ kPa}$ et 12 kPa) (figure 29, 30).

Excepté pour la condition $\delta = 2 ; \gamma = 2$ pour laquelle la vitesse de dépôt évolue peu, l'augmentation du débit total (Q) à 2 kPa se traduit par une augmentation régulière de la vitesse de dépôt (R) (figure 29). L'augmentation du débit total a généralement pour effet de favoriser l'établissement d'un régime contrôlé par des réactions chimiques. Le régime cinétique semble donc, au moins en partie, contrôlé par le transfert de masse pour cette condition de pression.

A 12 kPa , excepté pour $\delta = 2 ; \gamma = 2$, la faible dépendance de la vitesse de dépôt par rapport à Q suggère plutôt un régime contrôlé par les réactions chimiques, particulièrement dans la gamme des débits $250\text{-}500 \text{ sccm}$.

La diminution de R avec Q pour $\delta = 2 ; \gamma = 2$ pourrait être liée à un effet de la diminution du temps de séjour (e.g. sur la composition effective du gaz). Ce comportement a déjà été observé lors de la CVD du pyrocarbone avec le propane comme gaz précurseur. Les cinétiques de dépôt sont en effet activées par l'accroissement du temps de séjour favorisant la maturation des hydrocarbures dans la phase gazeuse [Feron 1999]. Ce phénomène pourrait être à rapprocher de l'effet de la présence du méthane décrit par Vandebulcke dans son étude du dépôt CVD de B-C dans un réacteur à paroi froide [Vandebulcke 1985]. En effet, à l'interface gaz-solide, lorsque le méthane est présent en forte proportion, son faible taux de décomposition diminue fortement la cinétique de dépôt.

Ce phénomène est toutefois moins prononcé dans un réacteur à paroi chaude, car le méthane a le temps de se décomposer lors de son passage dans la zone réactive avant d'atteindre le substrat.

La diminution de R pourrait aussi être due à un refroidissement du substrat par le mélange gazeux (moins conducteur thermique dans de telles conditions) lorsque le débit total augmente.

D'autre part, une telle composition gazeuse (pauvre en H_2 et relativement riche en CH_4) est favorable à la formation de carbone libre. Le présent résultat cinétique, qui suggère une plus grande maturation de la phase gazeuse (et en particulier des hydrocarbures) pour les faibles débits (conditions plus proche de l'équilibre), est cohérente avec le calcul thermodynamique de l'équilibre hétérogène : lorsque δ et γ sont faibles la réaction (2) de formation du carbone libre est favorisée.

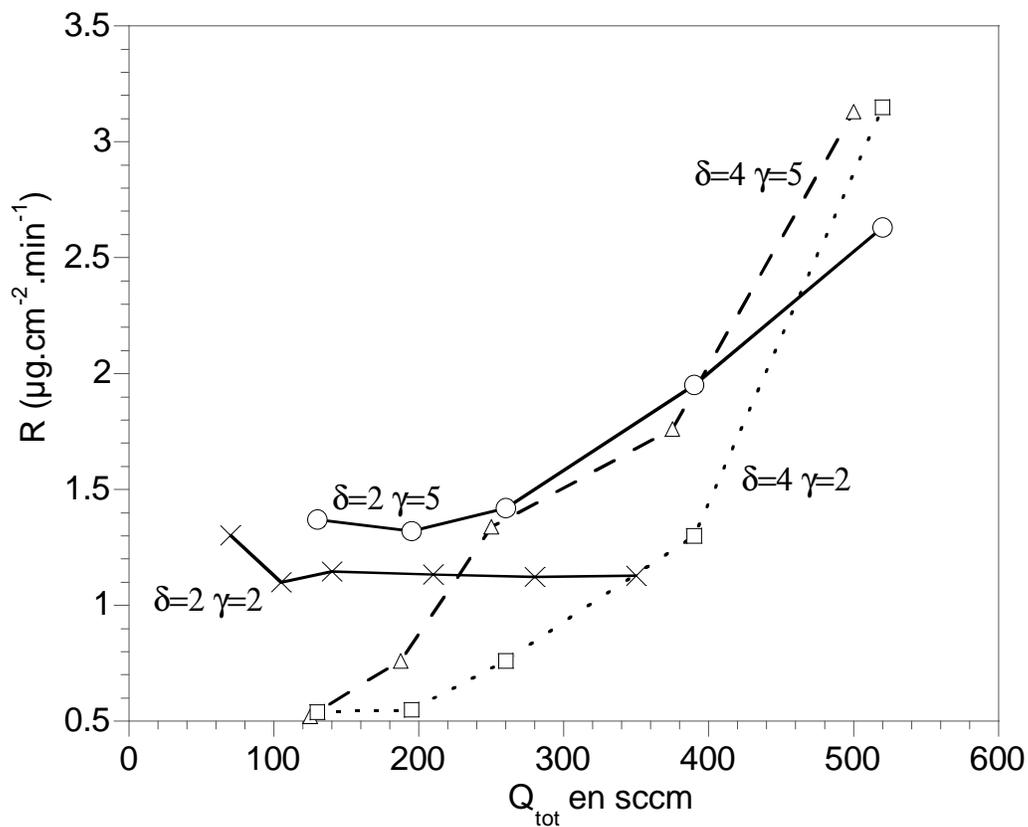


Figure 29 : Vitesse de dépôt (R) pour $\delta = 2$ et $\gamma = 2$; $\delta = 2$ et $\gamma = 5$; $\delta = 4$ et $\gamma = 2$; $\delta = 4$ et $\gamma = 5$ en fonction du débit total à 900°C et à $P = 2\text{ kPa}$

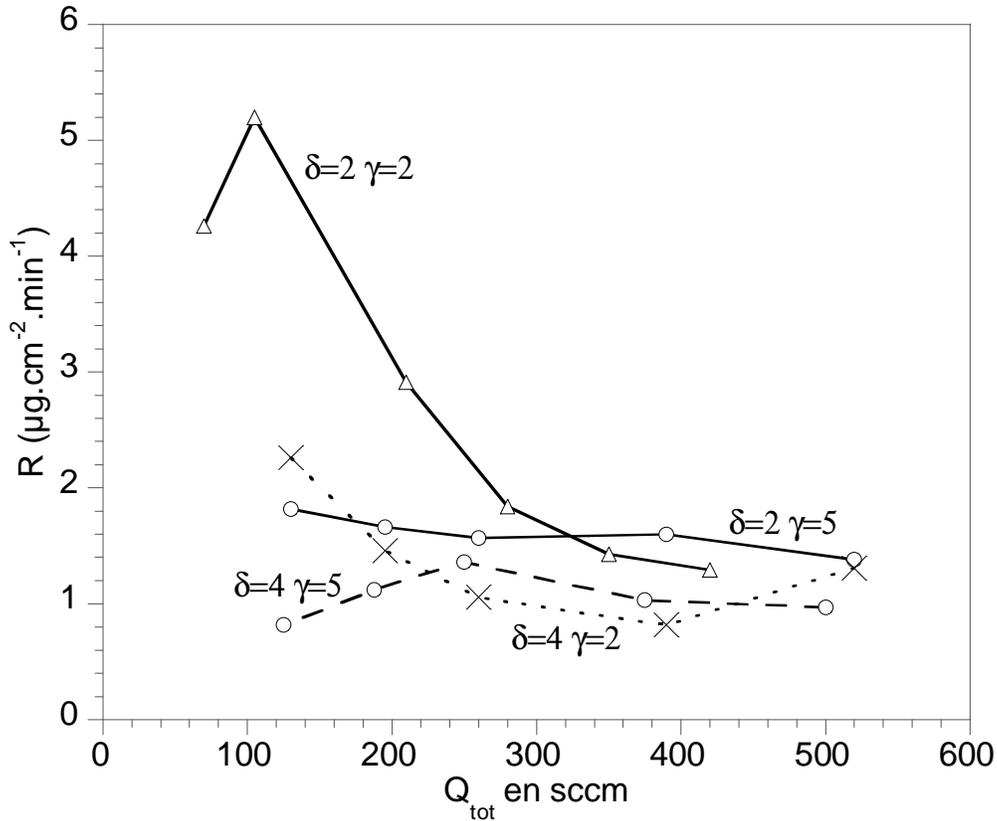


Figure 30 : Vitesse (R) de dépôt pour $\delta = 2$ et $\gamma = 2$; $\delta = 2$ et $\gamma = 5$; $\delta = 4$ et $\gamma = 2$; $\delta = 4$ et $\gamma = 5$ en fonction du débit total à 900°C et à $P = 12 \text{ kPa}$

4.2. Etude de l'influence de la température

4.2.1. Etude de l'influence de la température pour $P=2 \text{ kPa}$

Pour la pression de 2 kPa , l'influence de la température sur la vitesse de dépôt a été étudiée pour deux compositions initiales différentes : ($\delta=2$; $\gamma=2$) (4) et ($\delta=4$; $\gamma=5$) (1) (figure 31).

Dans les deux cas, une augmentation significative de la vitesse de dépôt est observée avec la température.

La première condition ($\delta=2$; $\gamma=2$) semble correspondre pour l'ensemble du domaine de température à un régime cinétique contrôlé par les réactions chimiques (fortement activé thermiquement). La variation de vitesse de dépôt mesurée obéit à une loi de type Arrhenius

($R(T) = R_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$) avec une énergie d'activation apparente : $E_a = 190 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et un

facteur pré-exponentiel de $R_0 = 2.5 \cdot 10^8 \text{ μg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$. Ce comportement est cohérent avec l'étude précédente de l'influence du débit ($T = 900^{\circ}\text{C}$ et $P = 2 \text{ kPa}$). Il a en effet été montré,

pour la composition $\delta = 2$ et $\gamma = 2$, que le débit total n'avait que peu d'influence sur la vitesse de dépôt (figure 29), suggérant ainsi l'établissement d'un régime contrôlé par les réactions chimiques. Pour $P = 2\text{kPa}$, $\delta = 4$ et $\gamma = 5$, l'obtention de la courbe de vitesse de dépôt en fonction de la température a nécessité une étude approfondie, en raison des problèmes de reproductibilité de la mesure de la vitesse de dépôt.

Les mesures de R à partir des prises de masse présentent une relative incertitude entre 950°C et 1050°C , ce qui est probablement dû à une augmentation de la rugosité de surface du dépôt au cours du temps (la vitesse de prise de masse augmentant avec la surface de l'échantillon) (figure 32). La répétition des mesures à différents stades du dépôt a toutefois permis d'établir qu'un minimum relatif de R apparaît bien aux alentours de 900°C . Un tel minimum de la vitesse relative de dépôt a déjà été observé pour d'autres systèmes (dépôt de Si à partir de SiH_2Cl_2 et de SiC à partir de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$) [Prebende 1989]. Il pourrait être attribué aux espèces chlorées produites, provoquant une inhibition du dépôt à la surface du substrat. Il pourrait également résulter d'une transition entre deux solides déposés, de nature physico-chimique différente.

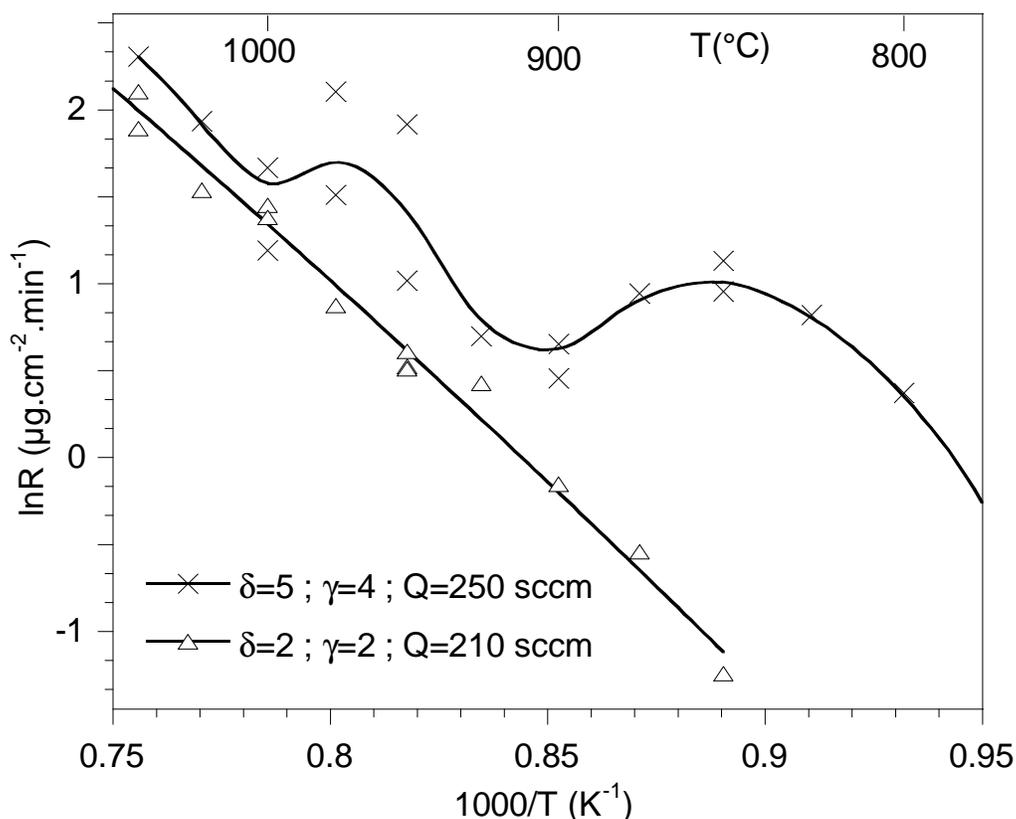


Figure 31 : Evolution de la vitesse de dépôt (R) en fonction de l'inverse de la température à $P = 2\text{ kPa}$

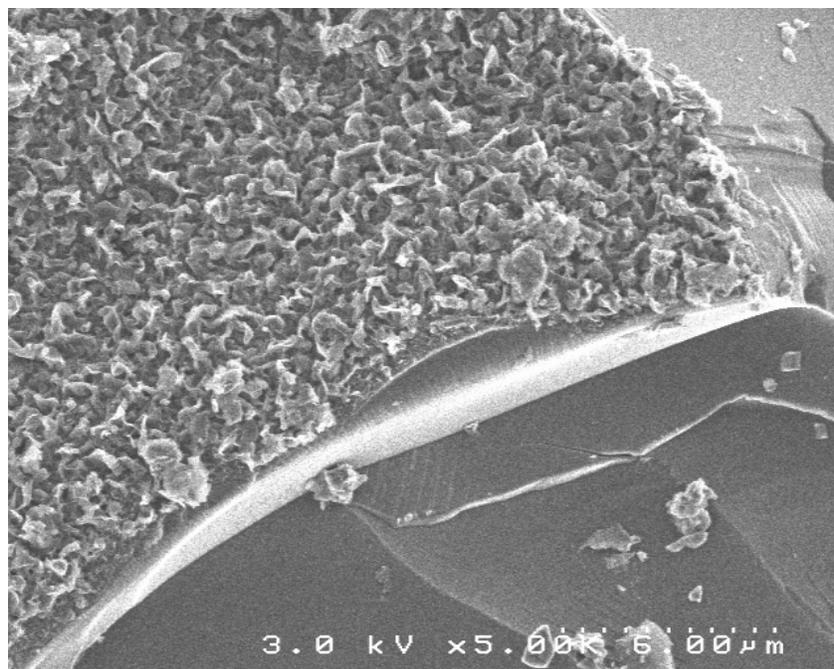


Figure 32 : Dépôt obtenu pour la condition à $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$, $\delta = 4$, $\gamma = 5$ et $Q = 250 \text{ sccm}$ montrant un état de surface particulièrement rugueux

4.2.2. Etude de l'influence de la température pour $P=12 \text{ kPa}$

L'étude de l'influence du débit total sur la vitesse de dépôt à 12 kPa réalisée précédemment pour $T = 900^{\circ}\text{C}$, fait ressortir un domaine (entre 300 sccm et 450 sccm) où l'influence du débit total reste faible et les valeurs de vitesse de dépôt relativement voisines et ce pour les quatre conditions étudiées (figure 30). L'existence d'un régime cinétique contrôlé par les réactions chimiques reste toutefois à confirmer par l'étude de l'influence de la température.

Quatre courbes d'Arrhénius ont été tracées pour les quatre compositions extrêmes du domaine étudié ($P = 12 \text{ kPa}$, $Q_{\text{tot}} = 300\text{-}450 \text{ sccm}$) précisées dans le tableau 2.

| Condition | P (kPa) | δ | γ | Q_{tot} (sccm) |
|-----------|---------|----------|----------|-------------------------|
| (1) | 12 | 4 | 5 | 250 |
| (2) | 12 | 2 | 5 | 390 |
| (3) | 12 | 4 | 2 | 390 |
| (4) | 12 | 2 | 2 | 210 |

Tableau 2 : Conditions explorées lors de l'étude de l'influence de la température

L'influence de la température est forte et une évolution linéaire de $\ln R$ avec $1/T$ est observée de 800°C jusqu'à des températures voisines de 1000°C (figure 33). L'énergie d'activation correspondante E_a (kJ/mol) et le facteur pré-exponentiel R_0 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$) sont reportés dans le tableau 3 :

| Condition | γ | δ | Q_{tot} (sccm) | ΔT (°C) | E_a (kJmol ⁻¹) | R_0 ($\mu\text{gcm}^{-2}\text{min}^{-1}$) |
|-----------|----------|----------|-------------------------|-----------------|------------------------------|---|
| (1) | 5 | 4 | 250 | 825-975 | 260±10 | 8.10 ¹¹ |
| (2) | 5 | 2 | 390 | 800-975 | 298±8 | 7.10 ¹³ |
| (3) | 2 | 4 | 390 | 800-900 | 297±10 | 4.10 ¹³ |
| (3) | 2 | 4 | 390 | 900-975 | 425±10 | 2.10 ¹⁹ |
| (4) | 2 | 2 | 210 | 825-925 | 473±12 | 10 ²² |

Tableau 3 : Energie d'activation (E_a) et facteur pré-exponentiel (R_0)

Pour la condition (1) ($P = 12$ kPa, $\delta = 4$, $\gamma = 5$) et pour $Q_{\text{tot}} = 250$ sccm, un minimum relatif de R est détecté entre 950°C et 1050°C. Ce phénomène a déjà été remarqué précédemment pour la même composition du mélange précurseur mais pour $P = 2$ kPa. Le minimum est moins marqué pour $P = 12$ kPa et il est décalé vers les hautes températures. Les courbes obtenues pour les trois autres compositions sont linéaires dans une large gamme de température (800°C-975°C) (figure 33). Elles confirment donc que dans de telles conditions ($P \neq 12$ kPa, $T = 800$ -975°C, $Q_{\text{tot}} = 300$ -450 sccm et dans tout le domaine de composition étudié), la cinétique est plutôt contrôlée par les réactions chimiques.

Les énergies d'activation augmentent de la condition (1) (260 kJ/mol) à la condition (4) (473 kJ/mol). Pour la composition (3), une transition est observée aux alentours de 900°C avec une augmentation marquée de l'énergie d'activation de 297 à 425 kJ/mol lorsque la température augmente. Les valeurs d'énergie d'activation annoncées par Hannache et al. et par Moss et al. (aux alentours de 380 kJ/mol) sont comprises dans l'intervalle de valeurs données précédemment [Hannache 1984, Moss 1998].

Les valeurs des vitesses de dépôt sont similaires pour toutes les conditions, excepté pour la composition (4), pour laquelle elles sont supérieures. Ce résultat est bien en accord avec l'étude de l'influence du débit (figure 30).

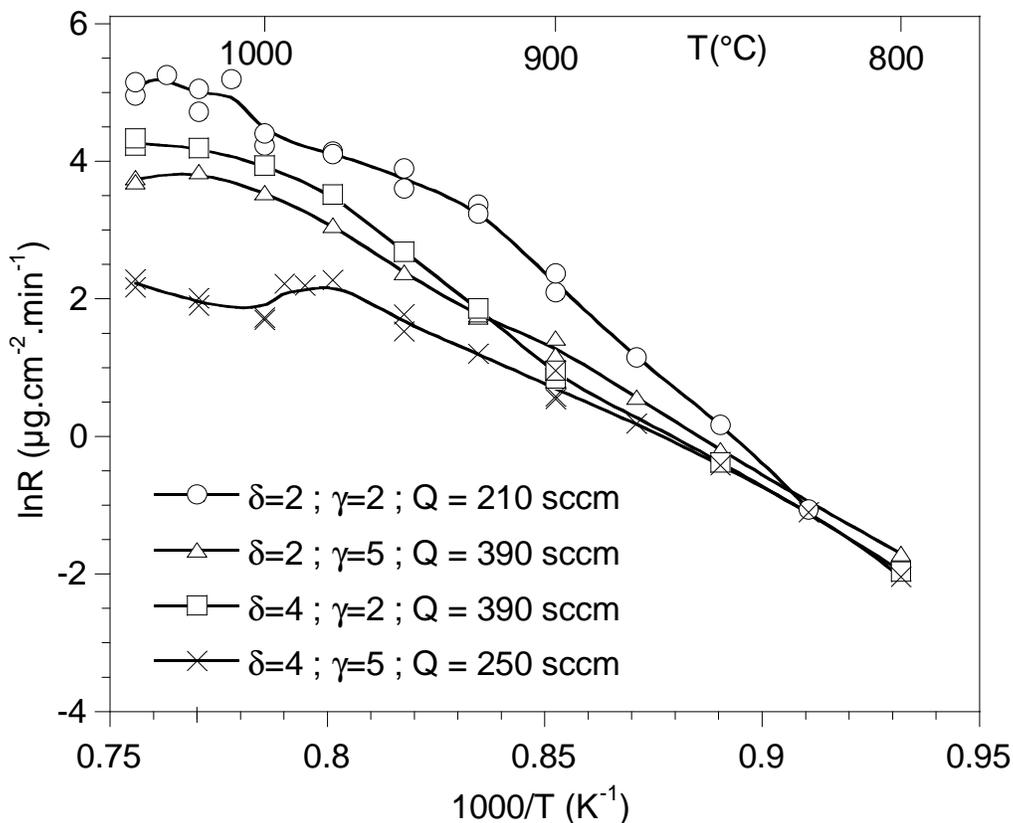


Figure 33 : Courbes d'Arrhenius à $P = 12 \text{ kPa}$

4.3. Ordres réactionnels

Les études précédentes en fonction du débit et de la température nous ont orientés dans le choix d'un domaine d'étude pour la détermination des ordres réactionnels, c'est à dire un domaine où la cinétique est contrôlée par les réactions chimiques : à $T = 900^\circ\text{C}$; $Q_{\text{tot}} = 300\text{-}450 \text{ sccm}$; $P = 12\text{kPa}$; $2 < \delta < 4$ et $2 < \gamma < 5$.

Les ordres réactionnels ont été déterminés par rapport aux espèces gazeuses du mélange précurseur BCl_3 , CH_4 , H_2 ainsi qu'à la principale espèce gazeuse produite HCl .

Le logarithme de la vitesse de dépôt est tracé en fonction du logarithme de la pression partielle de l'espèce par rapport à laquelle on veut connaître l'ordre réactionnel, en maintenant les autres pressions partielles constantes et en faisant varier la pression totale au voisinage de 12 kPa (tableaux 4-6). La pente de la droite obtenue représente l'ordre réactionnel apparent par rapport à l'espèce considérée (ce dernier peut résulter d'une combinaison d'ordres réactionnels par rapport à des espèces intermédiaires) (figure 34).

L'ordre réactionnel relatif à l'hydrogène est quasiment nul, traduisant que sa pression partielle n'a aucune influence sur la cinétique de réaction. L'ordre réactionnel relatif à BCl_3

est négatif ($\# -0.5$). Ce phénomène pourrait être lié à une inhibition du dépôt par l'espèce HCl issue de la décomposition homogène de BCl_3 (v. réaction (5)). Ceci est confirmé par l'ordre réactionnel relatif à HCl, qui est lui aussi négatif ($-0,5$ pour les plus faibles pressions partielles et -1 pour les plus fortes). Les ordres réactionnels relatifs à BCl_3 positifs, mis en évidence par Noyan Dilek et al. et Moss et al. [Noyan Dilek 2001, Moss 1998], sont en désaccord avec notre étude. En ce qui concerne les travaux effectués par Moss et al., ce résultat s'explique vraisemblablement par le fait que le régime cinétique n'est pas contrôlé par les réactions chimiques, en raison de la trop forte température de dépôt (de 1000 à 1400°C) choisie par ces auteurs. L'étude menée par Noyan Dilek a elle été réalisée dans un réacteur à paroi froide, minimisant la formation des produits issus de la décomposition homogène de BCl_3 (tel que HCl) et masquant ainsi leur effet inhibiteur sur le processus de dépôt.

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle de CH_4 paraît plus complexe que pour les autres espèces. Pour une faible pression partielle, l'ordre réactionnel est proche de zéro. Pour une pression plus élevée, l'ordre réactionnel est voisin de 1, signifiant que la vitesse de dépôt est plus sensible aux variations de pression partielle de CH_4 que celles des autres gaz du mélange initial.

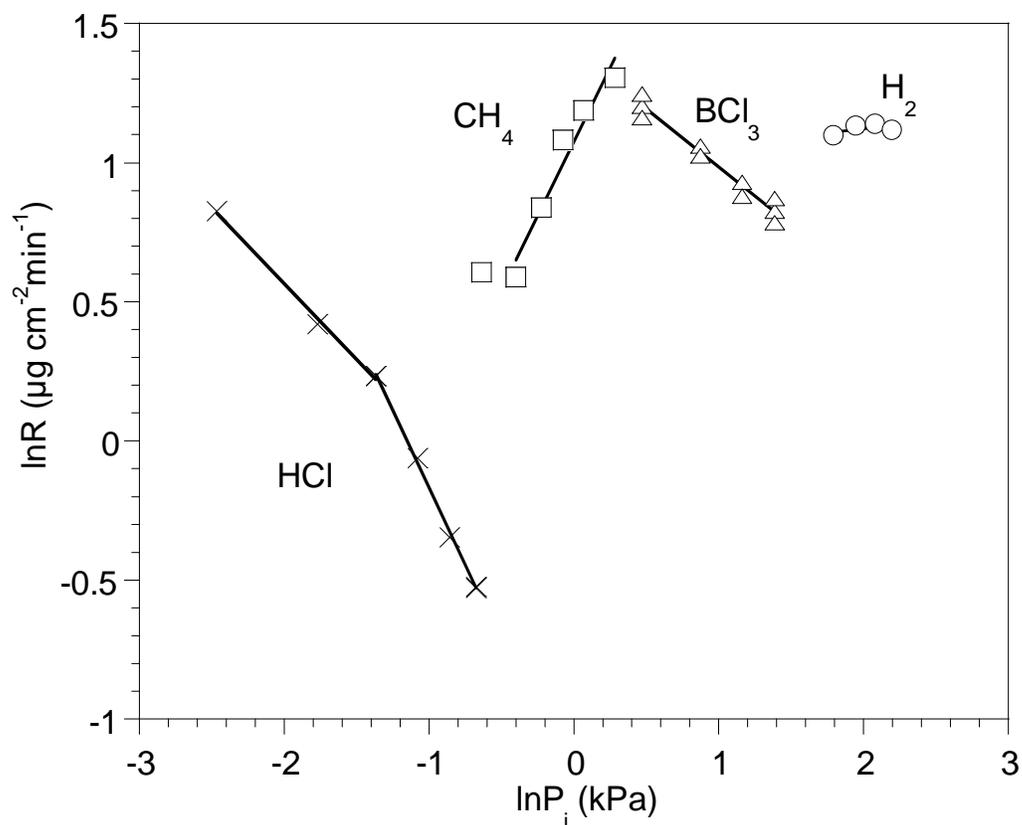


Figure 34 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction des pressions partielles des espèces des mélanges précurseurs.

| CH ₄ Q _i (sccm) P _i (kPa) | BCl ₃ Q _i (sccm) P _i (kPa) | H ₂ Q _i (sccm) P _i (kPa) | Q (sccm) | P (kPa) | δ | γ |
|--|---|---|----------|---------|---|------|
| 30 1 | 90 3 | 180 6 | 300 | 10 | 3 | 2 |
| 30 1 | 90 3 | 210 7 | 330 | 11 | 3 | 2,33 |
| 30 1 | 90 3 | 240 8 | 360 | 12 | 3 | 2,67 |
| 30 1 | 90 3 | 270 9 | 390 | 13 | 3 | 3 |
| 30 1 | 90 3 | 300 10 | 420 | 14 | 3 | 3,33 |

Tableau 4 : Conditions de débit et pression partielle des différentes espèces initiales, débit total, pression totale, rapports δ et γ utilisés pour la détermination de l'ordre apparent par rapport à H₂.

| CH ₄ Q _i (sccm) P _i (kPa) | BCl ₃ Q _i (sccm) P _i (kPa) | H ₂ Q _i (sccm) P _i (kPa) | Q (sccm) | P (kPa) | δ | γ |
|--|---|---|----------|---------|------|---|
| 20 0,53 | 100 2,67 | 300 8 | 420 | 11,2 | 5 | 3 |
| 25 0,65 | 100 2,67 | 300 8 | 425 | 11,34 | 4 | 3 |
| 30 0,8 | 100 2,67 | 300 8 | 430 | 11,47 | 3,3 | 3 |
| 35 0,93 | 100 2,67 | 300 8 | 435 | 11,60 | 2,86 | 3 |
| 40 1,07 | 100 2,67 | 300 8 | 440 | 11,73 | 2,5 | 3 |
| 50 1,83 | 100 2,67 | 300 8 | 450 | 12 | 2 | 3 |

Tableau 5 : Conditions de débit et pression partielle des différentes espèces initiales, débit total, pression totale, rapports δ et γ utilisés pour la détermination de l'ordre apparent par rapport à CH₄.

| CH ₄ Q _i (sccm) P _i (kPa) | BCl ₃ Q _i (sccm) P _i (kPa) | H ₂ Q _i (sccm) P _i (kPa) | Q (sccm) | P (kPa) | δ | γ |
|--|---|---|----------|---------|---|-----|
| 25 0,8 | 50 1,6 | 250 8 | 325 | 10,4 | 2 | 5 |
| 25 0,8 | 75 2,4 | 250 8 | 350 | 11,2 | 3 | 3,3 |
| 25 0,8 | 100 3,2 | 250 8 | 375 | 12 | 4 | 2,5 |
| 25 0,8 | 125 40 | 250 8 | 400 | 12,8 | 5 | 2 |

Tableau 6 : Conditions de débit et pression partielle des différentes espèces initiales, débit total, pression totale, rapports δ et γ utilisés pour la détermination de l'ordre apparent par rapport à BCl₃.

| CH ₄ Q _i (sccm) P _i (kPa) | BCl ₃ Q _i (sccm) P _i (kPa) | H ₂ Q _i (sccm) P _i (kPa) | HCl Q _i (sccm) P _i (kPa) | Q (sccm) | P (kPa) | δ | γ |
|--|---|---|--|----------|---------|---|---|
| 25 0,85 | 75 2,55 | 225 7,65 | 0 0 | 325 | 11,05 | 3 | 3 |
| 25 0,85 | 75 2,55 | 225 7,65 | 2,5 0,085 | 327,5 | 11,135 | 3 | 3 |
| 25 0,85 | 75 2,55 | 225 7,65 | 5 0,17 | 330 | 11,22 | 3 | 3 |
| 25 0,85 | 75 2,55 | 225 7,65 | 7,5 0,255 | 332,5 | 11,305 | 3 | 3 |
| 25 0,85 | 75 2,55 | 225 7,65 | 10 0,34 | 335 | 11,39 | 3 | 3 |
| 25 0,85 | 75 2,55 | 225 7,65 | 12,5 0,425 | 337,5 | 11,475 | 3 | 3 |
| 25 0,85 | 75 2,55 | 225 7,65 | 15 0,51 | 340 | 11,56 | 3 | 3 |
| 25 0,85 | 75 2,55 | 225 7,65 | 17,5 0,595 | 342,5 | 11,645 | 3 | 3 |
| 25 0,85 | 75 2,55 | 225 7,65 | 20 0,68 | 345 | 11,73 | 3 | 3 |
| 25 0,85 | 75 2,55 | 225 7,65 | 25 0,85 | 350 | 11,9 | 3 | 3 |
| 25 0,85 | 75 2,55 | 225 7,65 | 30 1,02 | 355 | 12,07 | 3 | 3 |

Tableau 7 : Conditions de débit et pression partielle des différentes espèces initiales, débit total, pression totale, rapports δ et γ utilisés pour la détermination de l'ordre apparent par rapport à HCl.

4.4. Conclusion de l'étude cinétique

Sur la base des différents résultats de l'étude cinétique obtenus, une loi cinétique peut être proposée, de la forme :

$$R(\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}) = R_0 \cdot \exp(E_a/RT) \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{BCl}_3}^{-0.5}$$

Cette loi est applicable au voisinage de 12 kPa, avec R_0 et E_a dépendant de la composition initiale et de l'intervalle de température (tableau 3).

5. Analyse de la phase gazeuse

La spectroscopie infra-rouge a permis d'observer les quatre espèces gazeuses suivantes : CH_4 , BCl_3 , HBCl_2 et HCl (figure 35). Les aires des pics caractéristiques de chaque espèce ont été mesurées et leurs évolutions tracées en fonction de la température de l'ambiante à 1050°C , à $P = 2 \text{ kPa}$ pour $\delta = 4$; $\gamma = 5$; $Q = 250 \text{ sccm}$ et à $P = 12 \text{ kPa}$ pour les quatre conditions limitant le domaine (figure 36-38). Toutes les aires de pics sont mesurées dans les mêmes conditions, c'est à dire que les bornes délimitant le pic caractéristique d'une espèce ainsi que sa ligne de base sont identiques. De plus, pour diminuer les risques d'erreur inhérents à l'expérimentation, trois acquisitions ont été réalisées pour chaque température.

Il est important de rappeler que cette analyse a été réalisée avec et sans préforme poreuse dans la zone chaude afin de différencier les évolutions de chaque espèce dues respectivement aux réactions hétérogènes et homogènes.

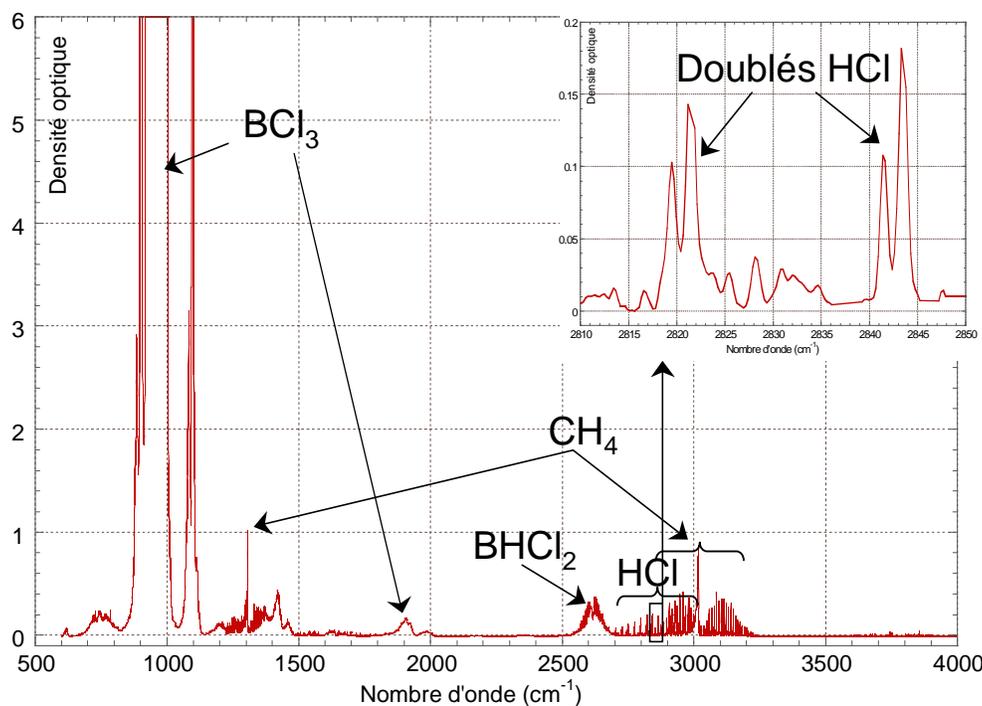


Figure 35 : Exemple de spectre d'absorption IRTF représentant la densité optique en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}).

Les gaz précurseurs de carbone et de bore sont consommés lorsque la température augmente à partir de 600°C pour CH_4 et de 400°C pour BCl_3 . Ce résultat est en accord avec l'étude thermodynamique de l'équilibre homogène (figure 22). La consommation de BCl_3 est

à relier directement aux production de HBCl_2 et HCl , celles-ci débutant à la même température (figure 36, 37).

L'évolution de l'aire du pic caractéristique de l'intermédiaire réactionnel HBCl_2 en fonction de la température fait ressortir un maximum aux alentours de 800-900°C, correspondant au début de la formation du dépôt solide. HBCl_2 est produit de façon homogène selon la réaction (2) en-dessous de cette température. Il est ensuite partiellement consommé au-dessus de 900°C, d'une part par les réactions homogènes, formant des espèces plus réduites telle que H_2BCl , comme le montre l'étude thermodynamique (figure 25), et d'autre part par les réactions hétérogènes, formant le carbure de bore par réaction avec un hydrocarbure.

Les différentes réactions décrites précédemment sont accentuées par l'ajout d'une préforme à l'intérieur de la zone chaude. Seules les réactions homogènes sont susceptibles de se produire au-dessous de 800°C (la vitesse de dépôt est en effet négligeable). En revanche au delà de 800°C, les réactions hétérogènes commencent à intervenir conjointement aux réactions homogènes, et ce d'autant plus que la température est élevée. L'ajout de la préforme poreuse favorise la consommation de CH_4 et de HBCl_2 mais seulement à une température au-dessus de 800°C, correspondant au début de la formation de la phase solide. Ces deux espèces sont donc vraisemblablement directement impliquées dans le processus hétérogène. Par ailleurs, il est notable qu'aux plus hautes températures étudiées (1000-1050°C) où la part des réactions hétérogènes est la plus grande, la sur-consommation de CH_4 due à la présence de la préforme continue à augmenter, alors que celle de HBCl_2 diminue (figure 36,37).

A 2kPa, les comportements des espèces détectées sont similaires à ceux observés à 12 kPa, excepté dans le cas de HBCl_2 . Sa concentration, en présence de préforme demeure en effet supérieure à la concentration enregistrée sans préforme (figure 38). Il semblerait donc qu'à 2 kPa, contrairement à 12 kPa, HBCl_2 ne soit pas consommé par les réactions hétérogènes dans toute la gamme de température étudiée. Le rôle différent que semble jouer l'intermédiaire HBCl_2 pour ces deux pressions (contribution hétérogène au dépôt à $P = 12$ kPa, absence de contribution hétérogène à $P = 2$ kPa) est à confirmer et à confronter à la nature du solide déposé.

L'analyse de la phase gazeuse démontre expérimentalement l'existence de l'intermédiaire réactionnel HBCl_2 . Nos résultats sont en accord avec l'étude FTIR menée par Noyan Dilek et al. [Noyan Dilek 2001] pour la CVD sur un substrat de tungstène à partir du même système $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$, à pression atmosphérique, à des températures comprises entre 1200°C et 1450°C et pour des compositions un peu plus riches en BCl_3 ($2,5 < \delta < 6$). Ces

auteurs ont en effet démontré la présence de HBCl_2 dans le réacteur et ce, dès 350°C . L'existence de l'espèce HBCl_2 avait par ailleurs déjà été mise en évidence pour le système $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ [Özbelge 1997, 1999].

D'autre part, l'absence des pics caractéristiques de C_2H_2 peut paraître surprenante. D'après l'étude thermodynamique, cet intermédiaire réactionnel, au même titre que HBCl_2 , devrait être présent en forte quantité à haute température (notamment dans le cas où l'analyse est effectuée sans préforme, privilégiant ainsi les réactions homogènes). Cette constatation montre que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint ou bien que cette espèce intermédiaire ne peut être détectée en raison d'une faible durée de vie liée à une consommation hétérogène très rapide conduisant au dépôt.

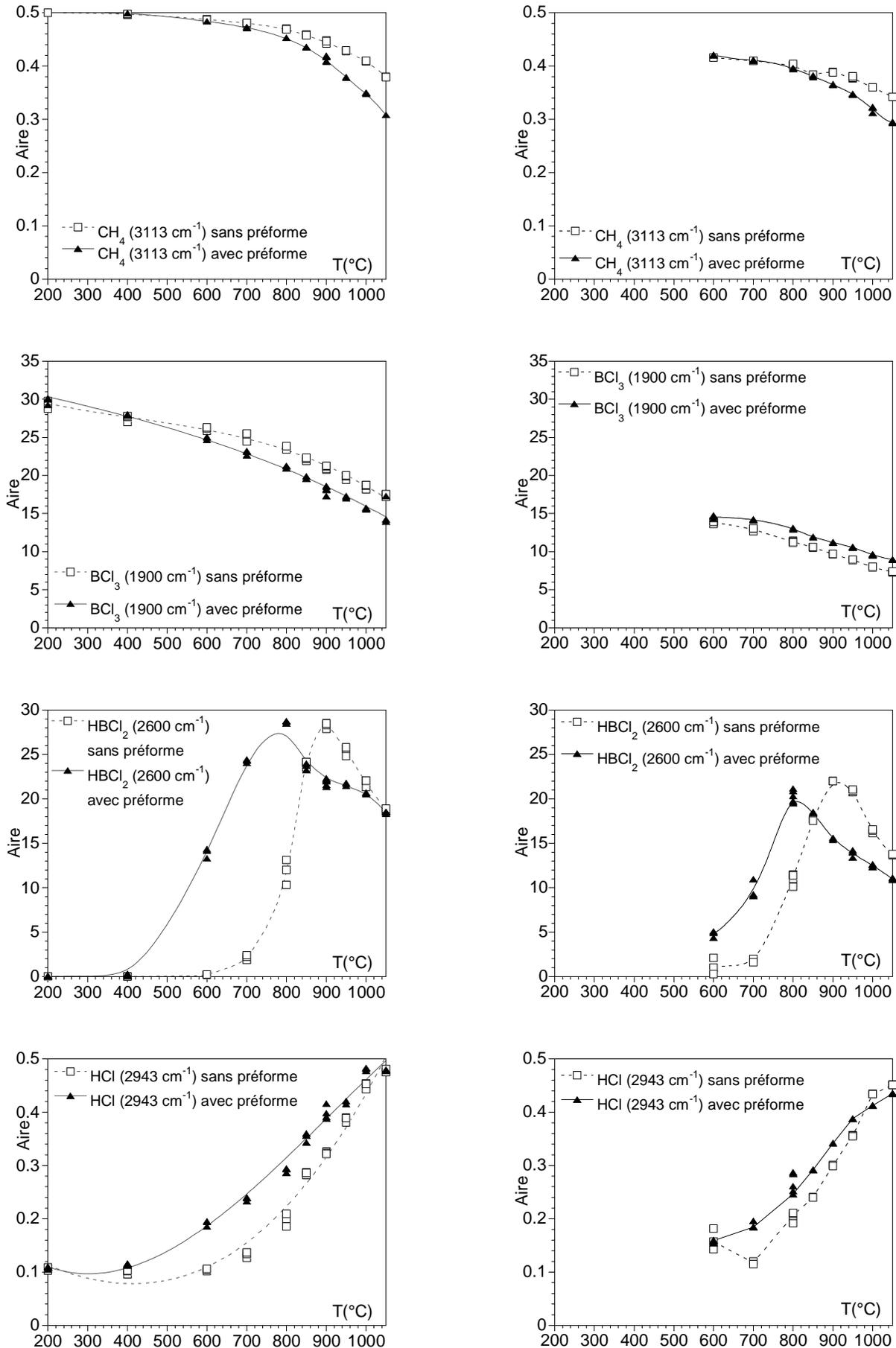


Figure 36 : Analyse de la phase gazeuse à 12kPa (4) $\delta = 2, \gamma = 2$; (2) $\delta = 2, \gamma = 5$

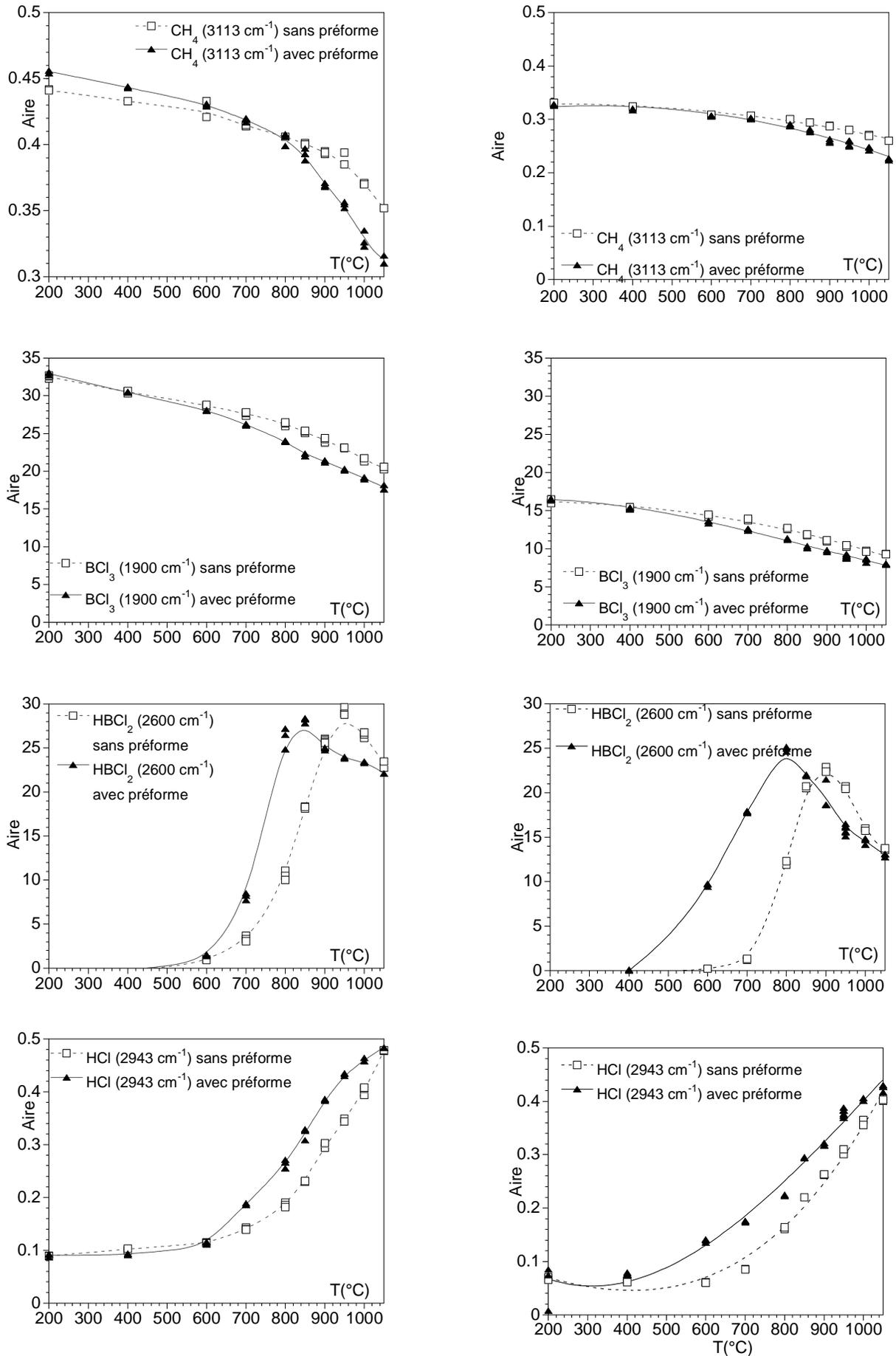


Figure 37 : Analyse de la phase gazeuse à 12kPa (3) $\delta = 4, \gamma = 2$; (1) $\delta = 4, \gamma = 5$

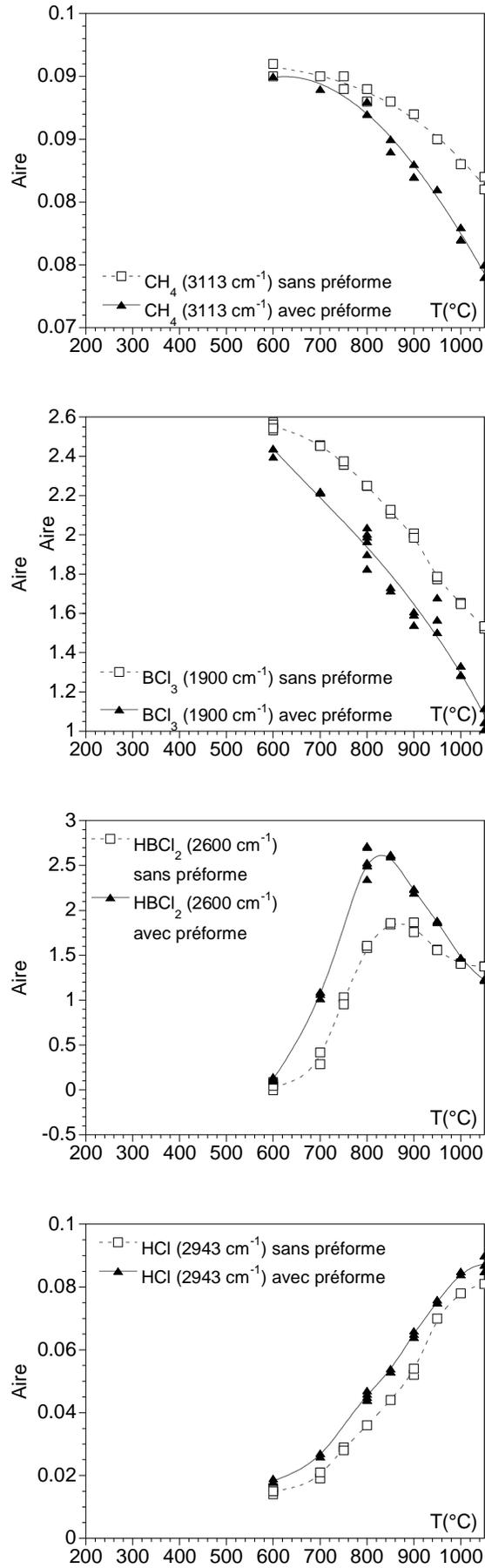


Figure 38 : Analyse de la phase gazeuse à 2kPa $\delta = 4$, $\gamma = 5$

6. Caractérisation physico-chimique des dépôts

Les dépôts ont été spécialement préparés pour la caractérisation à 2 et 12 kPa, avec des durées de dépôt permettant d'obtenir des épaisseurs suffisantes. Les compositions du mélange gazeux initial sélectionnées sont les mêmes que celles des études précédentes. Les températures et débits totaux ont été choisis dans des conditions où le régime cinétique est contrôlé par les réactions chimiques (cf. étude cinétique § 4).

Les dépôts étant la plupart du temps mal cristallisés, voire amorphes, des traitements de recuit (1h sous argon) ont été effectués afin de révéler d'une part la présence éventuelle de carbone libre dans les dépôts, sous une forme suffisamment bien organisée et d'autre part une possible cristallisation du carbure de bore à haute température. L'objectif était de corrélérer les proportions des diverses phases solides avec l'analyse élémentaire, de les comparer avec les résultats des calculs thermodynamiques et de tenter de les confronter aux résultats de l'analyse de la phase gazeuse et de l'étude cinétique.

6.1. Analyse élémentaire par spectrométrie d'électrons Auger (SEA)

La composition élémentaire des dépôts a été évaluée à l'aide d'un spectromètre d'électrons Auger (analyse de surface). Un exemple de profil de concentrations est montré (figure 39) pour la condition $P = 12$ kPa ; $\delta = 2$; $\gamma = 5$; $Q = 390$ sccm ; $T = 1000^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus pour les différentes conditions analysées sont réunis dans les tableaux 7 et 8. Les pourcentages atomiques de bore et de carbone y sont répertoriés ainsi que le rapport atomique bore sur carbone (B/C).

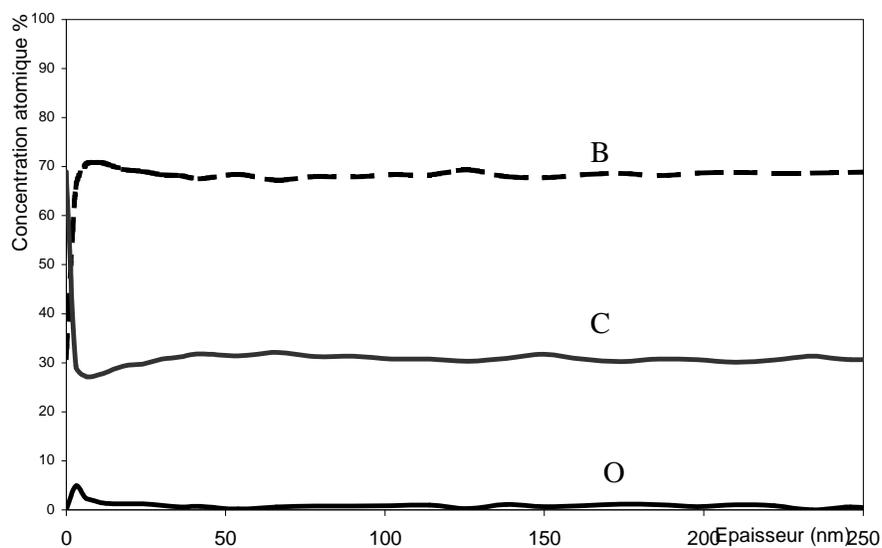


Figure 39 : Profil de concentrations (obtenu par spectrométrie d'électrons Auger avec décapage ionique) dans un dépôt réalisé à $P = 12$ kPa, $\delta = 2$, $\gamma = 5$, $Q = 390$ sccm.

| γ | δ | Q_{tot} (sccm) | T(°C) | | | |
|----------|----------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | 850 | 900 | 950 | 1000 |
| 5 | 4 | 250 | 78/22 (3,5) | 73/26 (2,8) | 74/26 (2,8) | - |
| | 2 | 390 | 78/22 (3,6) | 75/25 (3,0) | 76/24 (3,2) | 67/33 (2,0) |
| 2 | 4 | 390 | 74/26 (2,9) | 75/25 (3,1) | 72/28 (2,6) | - |
| | 2 | 210 | 71/29 (2,4) | 70/30 (2,3) | 74/26 (2,9) | - |

Tableau 7 : Compositions chimiques (B/C atomique) obtenues par Spectrométrie d'électrons Auger pour 12kPa.

| γ | δ | Q_{tot} (sccm) | T(°C) | | |
|----------|----------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | 800 | 900 | 1000 |
| 5 | 4 | 250 | 87/13 (6,7) | 76/24 (3,2) | 4/96 (0,04) |
| 2 | 2 | 210 | - | 72/27 (2,7) | - |

Tableau 8 : Compositions chimiques (B/C atomique) obtenues par Spectrométrie d'électrons Auger pour 2kPa.

A $P = 12$ kPa, le rapport B/C varie pour l'ensemble des conditions de 2 à 3,6. Ces valeurs, toutes relativement proches dans le domaine exploré, et révélatrices d'un excès de carbone par rapport à la stœchiométrie de B_4C ($B/C = 4$), signifient que la variation des différents paramètres a une incidence relativement faible sur la composition du dépôt.

L'effet de la température sur le rapport B/C est modéré. La quantité de bore par rapport au carbone a tendance à diminuer dans le dépôt lorsque la température augmente, notamment entre 950 et 1000°C pour $\delta = 2$ et $\gamma = 5$. Ce résultat est à rapprocher de la consommation hétérogène de $HBCl_2$ (visible en comparant les courbes de l'aire du pic avec et sans substrat sur les figures 36-37) qui décroît nettement à partir de 950°C, alors que la consommation de méthane a plutôt tendance à croître.

Ce résultat semble par ailleurs être en contradiction avec ce que prévoit l'étude thermodynamique. En effet, le calcul à l'équilibre hétérogène prévoit qu'une augmentation de la température privilégie la consommation de BCl_3 et donc la formation de carbure de bore par rapport au carbone libre (donc l'augmentation du rapport B/C). Cependant, l'équilibre thermodynamique prend en compte le graphite et le carbure de bore cristallisé alors que les dépôts obtenus expérimentalement sont amorphes. L'influence de la température déterminée par l'étude thermodynamique n'est donc pas forcément applicable dans ces conditions éloignées de l'équilibre.

Par contre, l'augmentation des paramètres de composition de la phase gazeuse δ et γ , qui favorisent la formation d'un dépôt riche en bore, est en accord avec l'étude thermodynamique. En effet, en augmentant le taux de BCl_3 (i.e., en augmentant δ), la formation du carbure de bore est favorisée par rapport à celle du carbone libre. De même, en augmentant la proportion de H_2 dans la phase gazeuse, la réaction de formation du carbure de bore est avantagée alors que celle du carbone libre est défavorisée.

A $P = 2$ kPa ; $\delta = 4$; $\gamma = 5$; $Q = 250$ sccm, la composition du dépôt varie considérablement en fonction de la température. A basse température (800°C), le rapport B/C est relativement élevé (6,69), ce qui signifie qu'il n'y a pas d'excès de carbone ($B/C > 4$). A 900°C, le taux de carbone augmente, même si le taux de bore reste très élevé, il y a formation d'un excès de 5% de carbone par rapport à la stœchiométrie B_4C du carbure de bore. A plus haute température (1000°C), la proportion bore/carbone est inversée. En effet, le taux de bore est très faible, il ne reste pratiquement plus que du carbone dans le dépôt.

Tout comme à 12 kPa, ce résultat est en contradiction avec ce que prévoit l'étude thermodynamique. En effet à l'équilibre hétérogène, l'augmentation de la température privilégie la consommation de BCl_3 (et donc la formation de carbure de bore par rapport au carbone libre) et ceci est favorisé lorsque la composition du mélange précurseur est riche en BCl_3 et en H_2 (δ et γ élevés). Cependant, le calcul de l'équilibre homogène montre qu'une augmentation de température favorise fortement la déshydrogénation de CH_4 en C_2H_2 . Par ailleurs, l'analyse de la phase gazeuse semble montrer que l'intermédiaire HBCl_2 ne contribue pas à un dépôt. La forte variation de composition du dépôt avec la température pourrait s'expliquer de la manière suivante : à basse température (800°C), le carbure de bore amorphe et riche en bore serait obtenu à partir de BCl_3 et CH_4 , la faible réactivité de CH_4 à cette température conduisant au faible taux de carbone. A température plus élevée (900°C), un carbure de bore toujours amorphe mais plus riche en carbone ($\text{B}/\text{C} = 3,2$) serait obtenu à partir de BCl_3 et C_2H_2 , cet hydrocarbure étant beaucoup plus réactif que CH_4 . Enfin, à haute température (1000°C), la forte concentration en C_2H_2 favoriserait la formation de carbone libre. Le caractère singulier de ces résultats à 2 kPa, $\delta = 4$, $\gamma = 5$, ainsi que leur interprétation seraient à confirmer par d'autres expérimentations à la fois en termes de cinétique et d'analyse de la phase gazeuse et du dépôt.

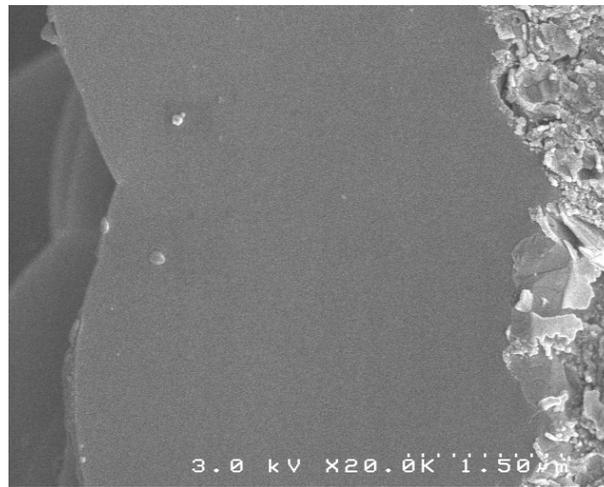
Enfin, l'influence de la pression peut être déduite en comparant les résultats obtenus pour deux pressions différentes (2 et 12 kPa), mais pour des compositions en gaz précurseurs similaires, (e.g., pour $\delta = 4$, $\gamma = 5$, $Q = 250$ sccm, $T = 900^\circ\text{C}$ et à $\delta = 2$, $\gamma = 2$, $Q = 210$ sccm, $T = 900^\circ\text{C}$). Le taux de carbone augmente avec la pression, ce qui est en accord avec l'étude thermodynamique. En effet, du point de vue thermodynamique, même si son influence est faible comparée à celle de la température, une augmentation de la pression totale défavorise davantage la réaction de formation du carbure de bore que celle du carbone libre. Elle conduit ainsi à une augmentation du taux de carbone.

6.2. Observations par microscopie électronique à balayage

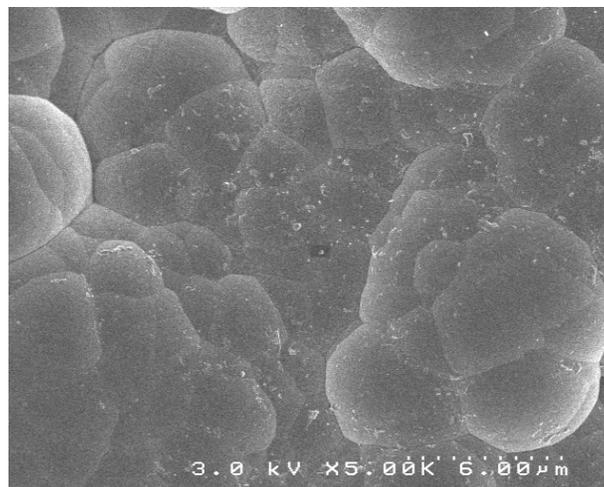
Des échantillons fracturés ont été observés par MEB. Pour chacune des conditions, un faciès de rupture (vue en coupe) et une vue en surface du dépôt ont été réalisées.

Dans tous les cas sauf pour la condition à $T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 2$ kPa, $\delta = 4$, $\gamma = 5$ et $Q = 250$ sccm (figure 32), la section des dépôts apparaît lisse et révélatrice d'une micro-texture homogène et extrêmement fine (nanométrique voire amorphe) (figure 40(a)). La morphologie de la surface des différents dépôts est aussi relativement lisse, à l'exception de nodules de

taille homogène de 0,2-1 μm suivant les dépôts. Ces nodules sont caractéristiques des dépôts CVD réalisés dans des conditions de forte sursaturation (figure 40(b)).



(a)



(b)

Figure 40 : Clichés MEB d'un dépôt simplement fracturé vu (a) en coupe et (b) en surface

6.3. Analyse par microspectroscopie Raman (RMS)

Les échantillons ont tout d'abord été examinés par RMS tels qu'élaborés dans le but d'identifier les phases contenues dans les dépôts (figure 41 avant traitement thermique). Pour l'ensemble des matériaux, les spectres Raman présentent une très large bande aux environs de $800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ qui pourrait être à rapprocher des modes de respiration des icosaèdres B_{11}C dans la structure B_4C à $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Cette bande particulièrement large suggère une forme très mal organisée de carbure de bore, avec une organisation seulement à courte distance (e.g., sous la forme d'icosaèdres distordus).

Deux bandes étroites aux alentours de 1350 et 1600 cm^{-1} sont visibles sur les spectres obtenus dans le cas de dépôts de faible épaisseur ($<0,5 \mu\text{m}$) (figure 41 pour $T = 900^\circ\text{C}$, à $P = 2 \text{ kPa}$; $\delta = 2$; $\gamma = 2$ et à $P = 12 \text{ kPa}$; $\delta = 4$; $\gamma = 5$). Ces deux pics caractéristiques du carbone (respectivement D et G) ne correspondent pas aux dépôts mais sont plutôt attribuables au graphite du substrat.

Ces deux mêmes bandes caractéristiques du carbone sont également visibles sur les spectres des dépôts pour les conditions $P = 2 \text{ kPa}$; $\delta = 4$; $\gamma = 5$ pour $T = 900^\circ\text{C}$ et 1000°C . Elles apparaissent toutefois beaucoup plus larges, en particulier pour $T = 900^\circ\text{C}$, et seraient ici caractéristiques du carbone libre du dépôt. Il faut toutefois préciser qu'à la condition $P = 2 \text{ kPa}$; $\delta = 4$; $\gamma = 5$ pour $T = 900^\circ\text{C}$, suite à un artefact lors de l'élaboration, le dépôt est formé d'une bicouche dont la couche interne est dépourvue de bore.

Les spectres Raman relatifs aux autres dépôts ne présentent pas les bandes D et G et ne démontrent donc pas l'existence de carbone libre, tout au moins sous une forme aromatique classique (e.g., pyrocarbone). Il pourrait malgré tout se trouver sous une forme encore plus désordonnée, ne donnant pas lieu aux modes D et G habituellement observés dans les carbones polyaromatiques.

Pour la totalité des dépôts (à l'exception de la condition $P = 2 \text{ kPa}$; $\delta = 4$; $\gamma = 5$ pour $T = 800^\circ\text{C}$), un traitement d'une heure à 1200°C suffit à la mise en évidence de la présence de carbone libre aromatique, identifiable par les deux pics D et G respectivement à 1350 et 1600 cm^{-1} . L'organisation structurale du carbone libre se poursuit à 1300°C et au-delà et elle s'accompagne d'une cristallisation de B_4C (figure 41 après traitement thermique) identifiable par la présence des deux pics à 480 et 530 cm^{-1} (attribuables aux vibrations des chaînes C-B-C) et aux bandes larges à 900-1200 cm^{-1} (modes de respiration des icosaèdres B_{11}C) [Tallant 2000].

Parmi les huit échantillons, un seul dépôt, obtenu pour $P = 2 \text{ kPa}$; $\delta = 4$; $\gamma = 5$; $Q = 250\text{cm}$; $T = 800^\circ\text{C}$, ne fait pas apparaître de carbone libre, y compris après les différents recuits. Le carbure de bore y apparaît particulièrement bien cristallisé à partir de 1300°C . L'absence de carbone libre est cohérente avec l'analyse par AES qui indique pour ce dépôt, un rapport atomique B/C égal à 6,69.

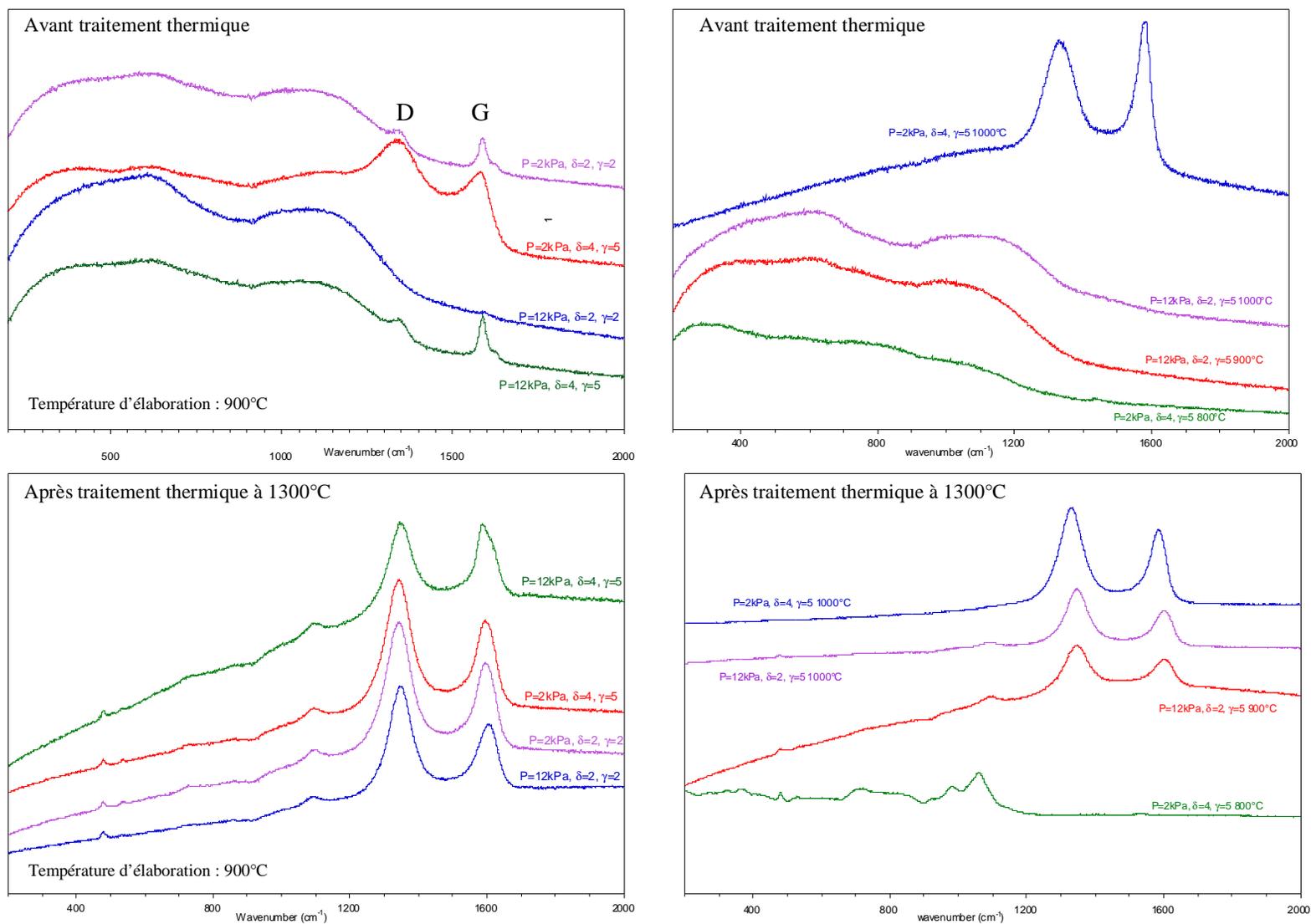


Figure 41 : Spectres Raman des 8 échantillons à l'état brut puis recuits à 1300°C

6.4. Analyse par diffraction des Rayons X

Une première analyse des dépôts bruts sans traitement thermique a été réalisée. Hormis la présence des pics de diffraction du graphite du substrat, le spectre ne révèle la présence d'aucune autre phase cristallisée et en particulier pas celle du carbure de bore (e.g., B_4C).

Les échantillons ayant subi un traitement thermique à $1300^\circ C$ et à $1500^\circ C$ ont ensuite été analysés. Leurs spectres ont été mis en parallèle avec celui du carbure de bore (B_4C en poudre) et celui d'un substrat de graphite sans dépôt. Les pics relatifs au graphite du substrat sont bien identifiables, mais ils sont accompagnés de quelques pics attribuables au carbure de bore B_4C (figure 42).

Les pics caractéristiques du carbure de bore observés pour le dépôt élaboré à $P = 12$ kPa ; $\delta = 2$; $\gamma = 5$; $Q = 390$ sccm ; $T = 1000^\circ C$ ont une intensité supérieure à ceux du dépôt préparé à $P = 2$ kPa ; $\delta = 4$; $\gamma = 5$; $Q = 250$ cm ; $T = 800^\circ C$ (dépôt plus riche en bore et dépourvu de carbone libre). Mais cette différence d'intensité des pics de diffraction est davantage liée à l'épaisseur des dépôts (respectivement 20 et $3\mu m$) qu'à la différence de structure.

La faible intensité des pics relatifs au carbure de bore ne permet pas d'effectuer une analyse plus approfondie sur la structure cristallographique et la proportion du carbure de bore présent dans le dépôt. En outre, la XRD ne permet pas de mettre en évidence la présence de carbone libre (pas assez abondant ou trop faiblement organisé).

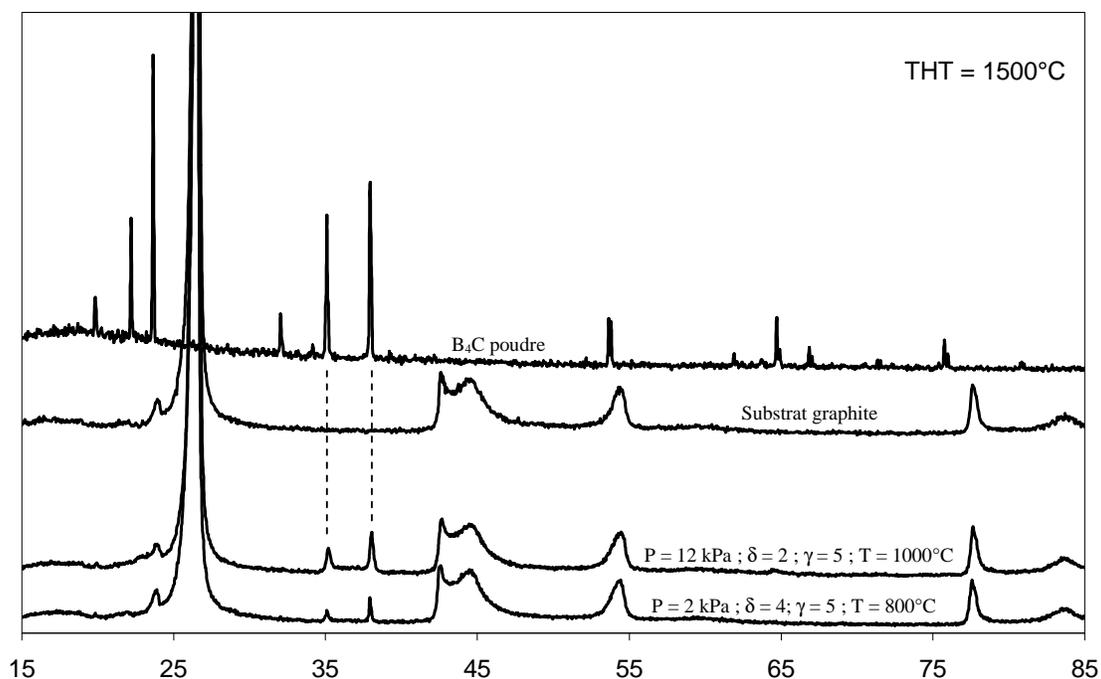


Figure 42 : Spectres XRD obtenus après un traitement thermique à 1500°C

6.5. Microscopie électronique en transmission

Une étude en microscopie électronique en transmission (réalisée avec un microscope Philips CM-30-ST) a été menée afin de confirmer les résultats obtenus précédemment et en particulier l'état amorphe des dépôts bruts d'élaboration. Les dépôts ont été observés à l'aide des différentes techniques d'imagerie (mode fond clair, mode fond noir, mode de contraste de franges de réseau) de phase et de diffraction (diffraction électronique à aire sélectionnée) associées au MET.

L'échantillon qui a été le plus particulièrement étudié a été réalisé à une température relativement élevée et une composition initiale riche en CH_4 ($T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 12 \text{ kPa}$, $\delta = 2$, $\gamma = 5$) ceci afin de détecter la présence éventuelle de carbone organisé.

Une partie de la face supérieure du substrat recouvert de dépôt a été prélevée ($\# 2 \times 2 \times 0,8 \text{ mm}^3$) (figure 43). Les rugosités de la surface externe ont été comblées à l'aide d'une résine époxyde (M610), puis la surface externe du dépôt a été collée sur une grille de cuivre porte échantillon. La préparation a été amincie et polie mécaniquement du côté du substrat de graphite (Minimet 1000), puis un polissage fin a été réalisé à l'aide d'un support tripode. A la suite de cette étape, l'échantillon a une épaisseur d'environ $40 \mu\text{m}$. L'amincissement est ensuite réalisé par décapage ionique (Gatan) avec une incidence de 15° . Après environ sept

heures de décapage la préparation apparaît dépourvue de toute contamination et est suffisamment amincie pour être observée.

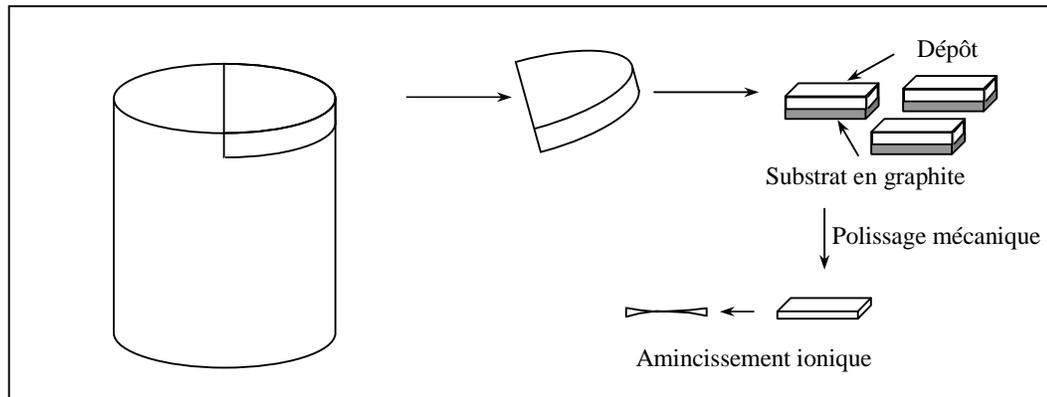


Figure 43 : illustration de la préparation MET.

Les images à faible grandissement en mode fond clair permettent de visualiser les nodules de croissance du dépôt (figure 44).

Les clichés de diffraction électronique ne révèlent aucun anneau de diffraction correspondant au carbure de bore ou au carbone (diffraction 002). Un halo diffus est malgré tout visible et serait dû à un artefact lié à la structure amorphe du matériau (figure 45).

Les clichés obtenus en haute résolution confirment bien ce résultat, en effet aucune frange de réseau du carbure de bore ou du carbone (002) n'est détectée (figure 46).

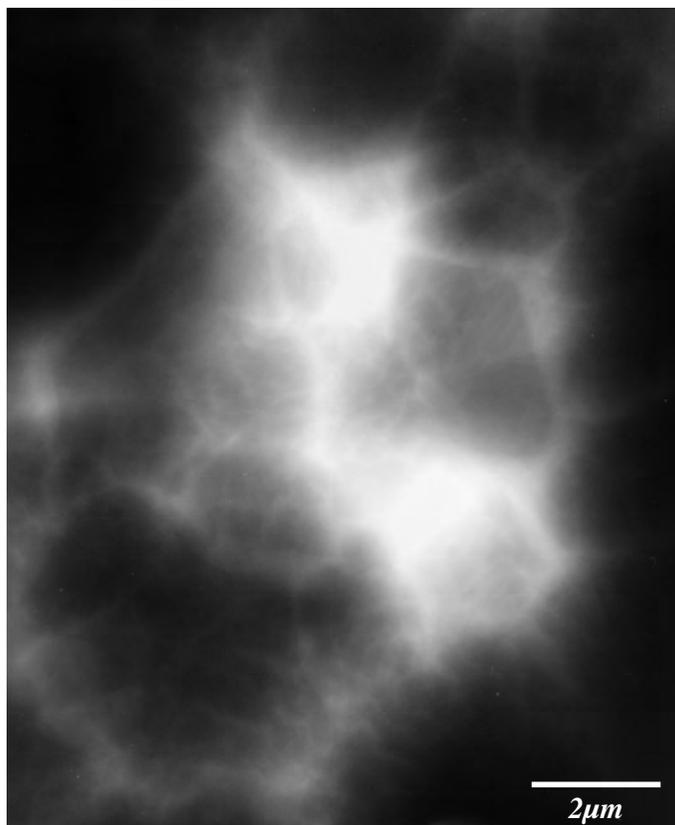


Figure 44 : Micrographie MET mode fond clair correspondant au dépôt B-C

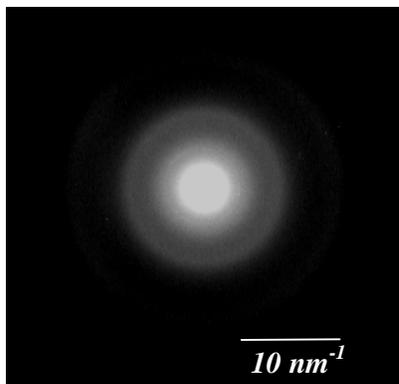


Figure 45 : Cliché de diffraction correspondant au dépôt B-C

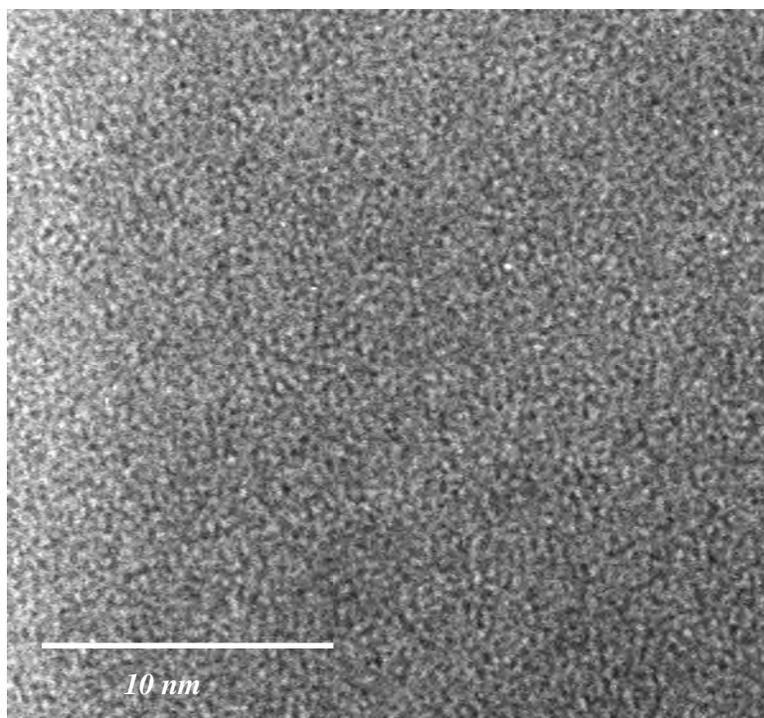


Figure 46 : Micrographie METHR du dépôt B-C

7. Discussion et conclusion

L'étude thermodynamique (équilibre homogène et hétérogène) a permis de comprendre l'influence de chacun des paramètres sur la composition de la phase gazeuse et du solide, de connaître les espèces pouvant être impliquées dans le mécanisme réactionnel et d'en déduire des réactions hétérogènes et homogènes globales.

Un domaine d'étude où le processus cinétique est contrôlé par les réactions chimiques, a été délimité lors de l'étude cinétique. Dans ce domaine ($T = 800-950^{\circ}\text{C}$ à $P = 12\text{ kPa}$), les grandeurs cinétiques (énergie d'activation, ordres réactionnels) et les lois cinétiques correspondantes ont pu être déterminées.

Pour une condition particulière de pression et de composition initiale ($P = 2\text{ kPa}$; $\delta = 4$; $\gamma = 5$), un comportement cinétique singulier a été observé avec une « courbe d'Arrhénius » comportant un maximum relatif de vitesse de dépôt et ne présentant pas de domaine linéaire notable.

L'analyse in situ de la phase gazeuse par FTIR a permis de mettre en évidence l'espèce HBCl_2 comme intermédiaire réactionnel, notamment dans des conditions de contrôle cinétique par les réactions chimiques. Par contre, cette approche n'a pas permis de détecter l'espèce intermédiaire C_2H_2 , pourtant largement présente à haute température dans les prévisions thermodynamiques de l'équilibre homogène.

L'analyse du solide déposé réalisée par spectrométrie Auger, microspectroscopie Raman et microscopie électronique à transmission et à balayage a permis de valider l'influence des paramètres P , δ et γ prévue par l'étude thermodynamique. La condition $P = 2\text{ kPa}$, $\delta = 4$, $\gamma = 5$, associée à une « courbe d'Arrhénius » singulière, conduit à des dépôts de composition très riche en bore à 800°C et très riche en carbone à 1000°C .

L'étude effectuée de façon approfondie à 12 kPa aux quatre compositions délimitant le domaine d'investigation nous permet de discuter les mécanismes de dépôt et en particulier celui du carbone.

En passant de la composition (1) ($\delta = 4$; $\gamma = 5$) à la composition (2) ($\delta = 2$; $\gamma = 5$), la vitesse de dépôt augmente, en accord avec l'ordre réactionnel relatif au CH_4 positif (figure 34). Simultanément, la barrière énergétique augmente légèrement de 240 à $300\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, suggérant une modification du mécanisme de dépôt (figure 33). Cette transition pourrait être due à la contribution des espèces intermédiaires hydrocarbonées intervenant lors du dépôt de carbone dans le solide. Ces intermédiaires résultant de la déshydrogénation des précurseurs du carbone, appelée aussi maturation de la phase gazeuse et été identifiée récemment par Le

Poche et al. [Lepoche 2003]. Ces auteurs ont mis en évidence que la maturation de la phase gazeuse était favorisée par l'augmentation de la pression de l'hydrocarbure précurseur et était associée à une augmentation de l'énergie d'activation de la vitesse de dépôt (due à un processus homogène plus complexe). Cependant le dépôt a une composition qui s'enrichit en bore et s'appauvrit en carbone. Si la décomposition homogène du méthane (étape cinétiquement limitante) s'accélère, le carbone qui en résulte se dépose en priorité sur les parois du réacteur, appauvrissant la composition du dépôt en carbone sur le substrat.

En se déplaçant de la composition (2) ($\delta = 2$; $\gamma = 5$) à (3) ($\delta = 4$; $\gamma = 2$), la vitesse de dépôt diminue légèrement pour les faibles températures ($T \leq 900^\circ\text{C}$), en accord avec l'ordre réactionnel relatif à BCl_3 légèrement négatif. Pour la composition (3), une transition dans la vitesse de dépôt en fonction de la température se produit vers 900°C , correspondant à une augmentation de la barrière cinétique (figure 33). Ce changement de régime peut être mis en relation avec la diminution du rapport B/C passant de 3 à 2,6. Ce phénomène pourrait être lié à l'augmentation de la température, favorisant la déshydrogénation du précurseur de carbone en espèce intermédiaire plus réactive telle que C_2H_2 . Ce mécanisme engendre un dépôt plus riche en carbone, en empruntant une voie chimique plus complexe et se traduisant ainsi par une énergie d'activation apparente plus élevée. Enfin, le passage de la composition (3) ($\delta = 4$; $\gamma = 2$) à (4) ($\delta = 2$; $\gamma = 2$) se traduit par l'augmentation de la vitesse de dépôt ainsi que de la barrière énergétique et correspond à nouveau à une augmentation de la proportion de carbone dans le dépôt (pour les mêmes raisons que celles mentionnées ci-dessus).

Cette étude nous a permis de mieux comprendre le mécanisme de dépôt d'un carbure de bore amorphe comprenant un excès variable de carbone par rapport à la stoechiométrie B_4C . Dans cette étude, le mélange précurseur $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ a été utilisé dans des conditions de dépôts rarement étudiées précédemment, compatibles avec le dépôt CVI effectué sur des préformes fibreuses. Les lois cinétiques établies, utilisables dans une large gamme de conditions expérimentales, seront utiles pour la modélisation des mécanismes CVI.

Chapitre 3 :
Processus de CVD du système Si-B-C à partir du
précurseur MTS-BCl₃-H₂

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Bibliographie sur le dépôt en phase gazeuse dans le système Si-B-C ... | 91 |
| 1.1 | Principaux résultats de l'étude thermodynamique..... | 91 |
| 1.2 | Comparaison des résultats thermodynamiques avec les résultats expérimentaux..... | 97 |
| 1.3 | Etude de l'uniformité en épaisseur et en composition du dépôt..... | 107 |
| 1.4 | Conclusion..... | 116 |
| 2 | Conditions expérimentales employées..... | 116 |
| 3 | Etude cinétique..... | 118 |
| 3.1 | Etude de l'influence du débit..... | 118 |
| 3.2 | Etude de l'influence de la température..... | 123 |
| 3.3 | Ordres réactionnels..... | 129 |
| 4 | Caractérisation physico-chimique des dépôts..... | 134 |
| 4.1 | Analyse élémentaire par spectrométrie d'électrons Auger..... | 134 |
| 4.2 | Analyse par microspectroscopie Raman (RMS)..... | 140 |
| 4.3 | Diffraction des rayons X..... | 141 |
| 4.4 | Microscopie électronique en transmission..... | 142 |
| 4.5 | Détermination par ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) du taux d'hydrogène..... | 146 |
| 5 | Analyse de la phase gazeuse..... | 148 |
| 6 | Conclusion..... | 156 |

1 Bibliographie sur le dépôt en phase gazeuse dans le système Si-B-C

Le dépôt CVD de céramiques base Si-B-C a été étudié par Goujard et al. au plan théorique (thermodynamique) et expérimental (cinétique et composition du dépôt).

1.1 Principaux résultats de l'étude thermodynamique

Le calcul de l'équilibre hétérogène à partir du mélange précurseur $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-BCl}_3\text{-H}_2$ a été mené notamment à $T = 1200\text{-}1400\text{ K}$ et $P \# 40\text{ kPa}$ par la méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs et en tenant compte de la non-stoéchiométrie du carbure de bore (défini de B_4C à B_{10}C).

Le choix des phases solides, des données thermodynamiques ainsi que la description de la solution solide du carbure de bore est détaillé avant la description des résultats.

Les phases solides susceptibles de se former dans ce système ont été choisies à l'aide des diagrammes binaires. Pour le diagramme B-C, la représentation réalisée par Elliot est prise en compte (chapitre 2, figure 1). Trois phases sont présentes : le « carbure de bore » rhomboédrique variant de B_{10}C à B_4C , le bore pur rhomboédrique ainsi que la phase carbone graphite. Les autres phases déposées hors équilibre ne sont pas prises en compte ici.

Le diagramme binaire Si-C montre que le carbure de silicium est stoechiométrique et qu'il co-existe soit avec le silicium soit avec le graphite.

Pour Si-B, le diagramme proposé par Olesenski et Abbaschian [Olesenski 1984] est pris en compte et montre que les phases Si, SiB_3 , SiB_6 et SiB_{14} (qui représente la solution solide SiB_n) sont susceptibles de se former (figure 1).

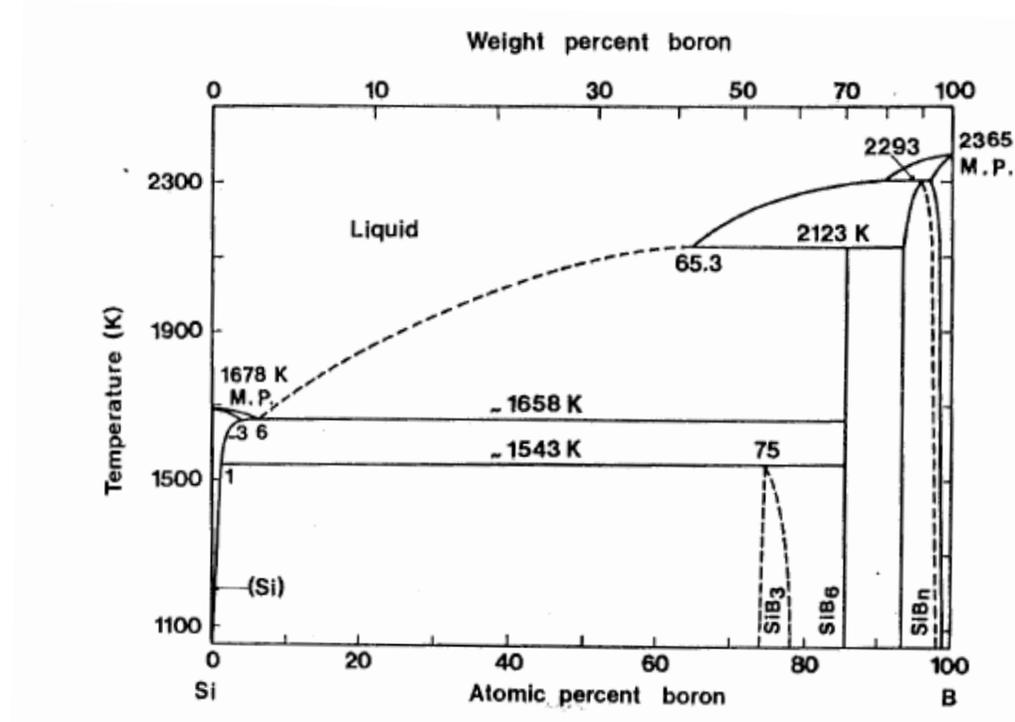


Figure 1 : Diagramme de phase B-C.

Les phases solides prises en considération pour le calcul thermodynamique sont donc Si, B, C, SiC, SiB₃, SiB₆, SiB₁₄, et B_xC (4 < x < 10). Concernant la phase gazeuse, 49 espèces sont prises en compte.

Les données thermodynamiques sont issues du Janaf à part celles relatives au carbure de bore (B_xC) qui sont issues des travaux de Froment [Froment 1989] et Si-B, issues de l'étude de Armas et al. [Armas 1981]. Cependant certaines hypothèses sont faites pour appliquer ces résultats dans le domaine de l'étude.

Le mélange précurseur est défini à l'aide de deux rapports qui sont α et β :

$$\alpha = \frac{Q_{H_2}}{Q_{MTS}}$$

$$\beta = \frac{Q_{MTS}}{Q_{BCl_3}}$$

Avec $0,1 < \alpha < 1000$ et $0,1 < \beta < 100$ (figure 2)

L'influence des paramètres de composition a tout d'abord été étudiée et présentée sous la forme d'un diagramme de dépôt tracé en fonction des paramètres α et β (figure 3). Lorsque α est inférieur à 15, les mélanges de phases présents comportent du carbone libre. Pour des raisons de résistance à l'oxydation, la présence de carbone libre dans le dépôt n'était pas

souhaitée. Par conséquent ce domaine n'a pas été exploré davantage. Lorsque α est supérieur à 15, seules deux phases se forment : SiC et B_xC rhomboédrique, avec un taux de bore qui augmente lorsque la proportion d'hydrogène (α) augmente dans le mélange. La formation de SiB_x (avec un carbure de bore très riche en B) est prévue pour des valeurs de α très élevées ($\alpha \gg 600$), c'est à dire pour une dilution dans l'hydrogène des autres gaz très importante (très difficile à obtenir expérimentalement). H_2 limite en effet la formation de carbone à partir de CH_x [Goujard 1994 (2)].

Le domaine $10 < \alpha < 40$ et $0,6 < \beta < 8$ a donc été exploré plus en détail car c'est ce domaine qui va être étudié lors de l'approche expérimentale (figure 4). Les rendements de chaque espèce gazeuse et solide sont représentés (lorsque leur rendement est supérieur à 10^{-6}) en fonction de β ($0,6 < \beta < 8$) pour trois valeurs de α ($\alpha = 10, 20, 40$) (figure 5). Leur rendement est calculé en faisant le rapport du nombre de moles de l'espèce i sur celui de son espèce précurseur.

Lorsque $\alpha = 10$ (figure 5(a)) et $\beta < 4$ le dépôt contient du SiC, du B_4C et du carbone libre alors qu'il est constitué uniquement de SiC et de carbone libre pour $\beta > 4$. La présence de carbone libre dans le dépôt est due à la faible proportion d'hydrogène ($\alpha = 10$) dans le mélange gazeux, qui facilite la déshydrogénation des espèces hydrocarbonées. Le carbure de bore (B_4C) disparaît lorsque $\beta > 4$ car la réduction de BCl_3 et de $HBCl_2$ n'a plus lieu. Lorsque β augmente, le rendement de SiC augmente et correspond à une diminution des chlorosilanes. Le rendement de carbone libre diminue jusqu'à $\beta = 1$ et devient constant jusqu'à $\beta = 8$. Dans B_4C , le rendement de carbone diminue lorsque β augmente et devient nul lorsque $\beta = 4$. Les rendements des hydrocarbures augmentent de $\beta = 0,4$ à $\beta = 2$ et se stabilisent au-delà, alors que les rendements de SiC et de C deviennent eux aussi constants.

Lorsque $\alpha = 20$ et $\alpha = 40$ (figure 5 (b), (c)), les phases solides présentes à l'équilibre sont SiC et B_xC , avec une proportion qui respectivement augmente et diminue lorsque β augmente. Ces variations coïncident avec les variations des espèces gazeuses contenant du silicium (les chlorosilanes) et du bore.

D'une manière générale, on note qu'un mélange gazeux riche en H_2 (α élevé) facilite la réduction de BCl_3 , des chlorures de silicium et des chlorosilanes. La proportion de bore dans B_xC est d'autant plus importante que α est élevé.

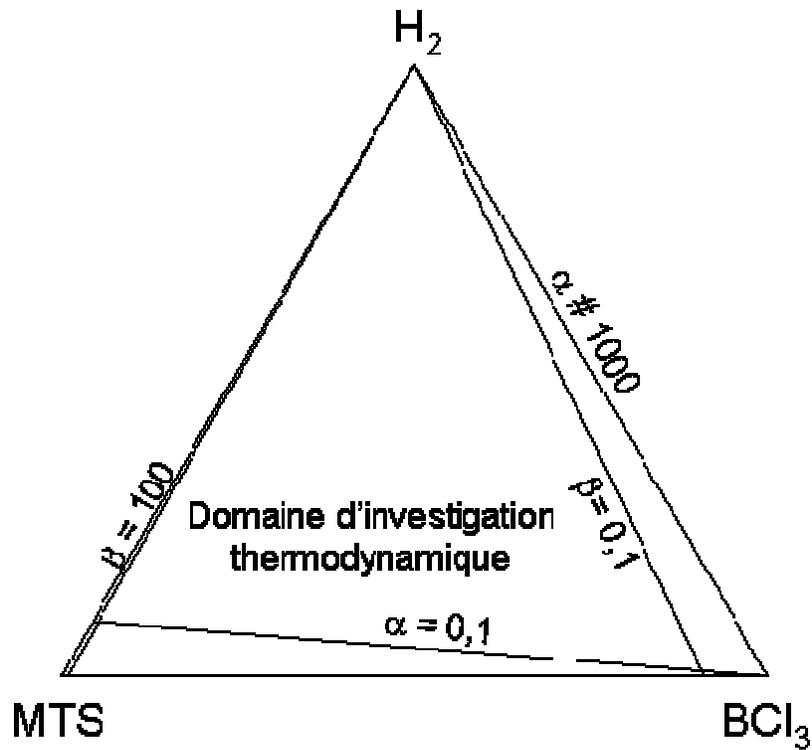


Figure 2 : Diagramme ternaire $H_2/MTS/BCl_3$ illustrant le domaine d'investigation de l'étude thermodynamique

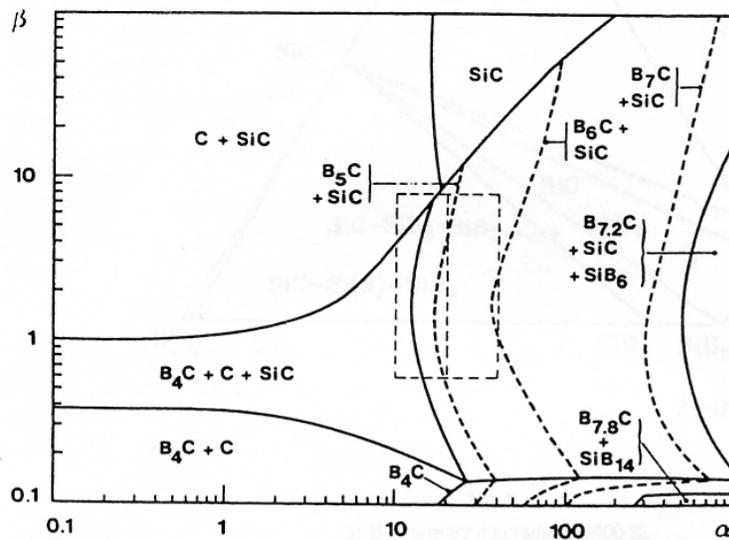


Figure 3 : Diagramme de dépôt en fonction de α et de β à $T = 1400\text{ K}$; $P = 0.395\text{ atm}$.

La zone $\alpha = 10-40$ et $\beta = 0.6-8$ est spécialement étudiée

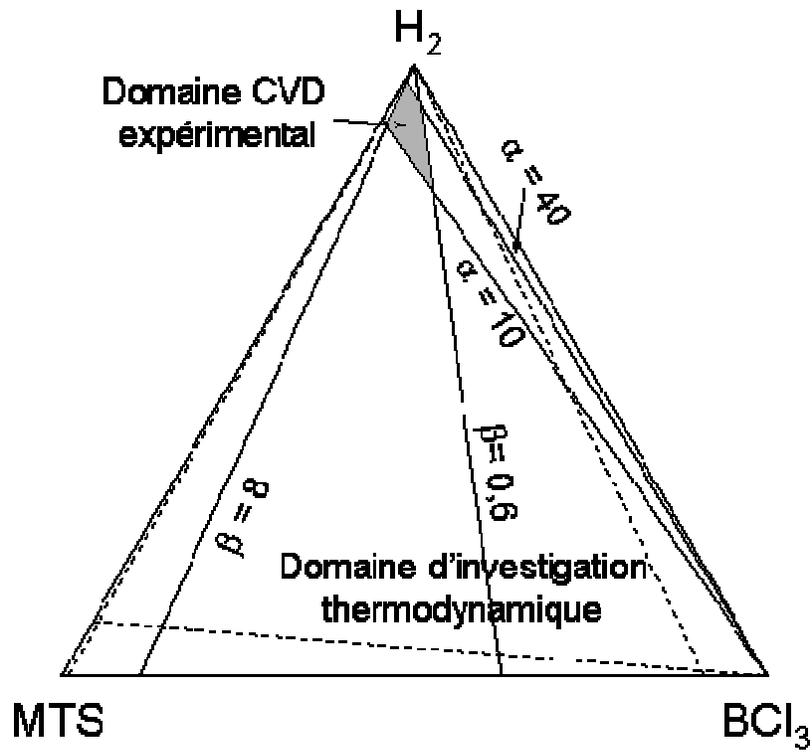


Figure 4 : Diagramme ternaire $H_2/MTS/BCl_3$ illustrant le domaine CVD étudié expérimentalement en comparaison avec le domaine d'investigation de l'étude thermodynamique

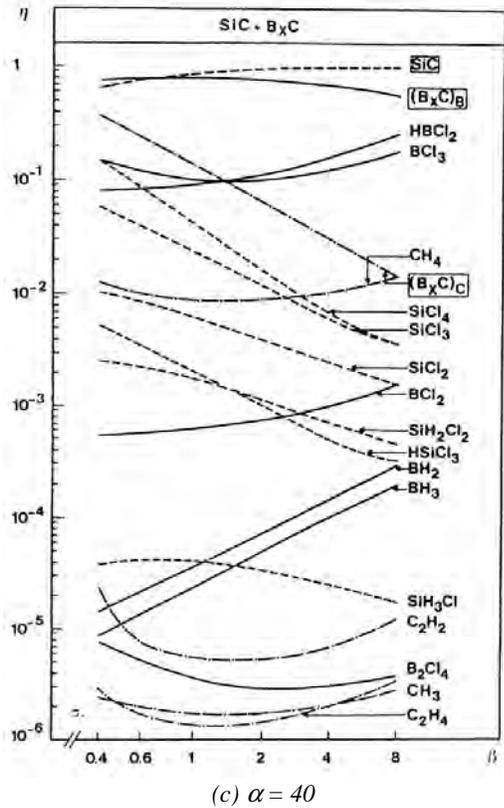
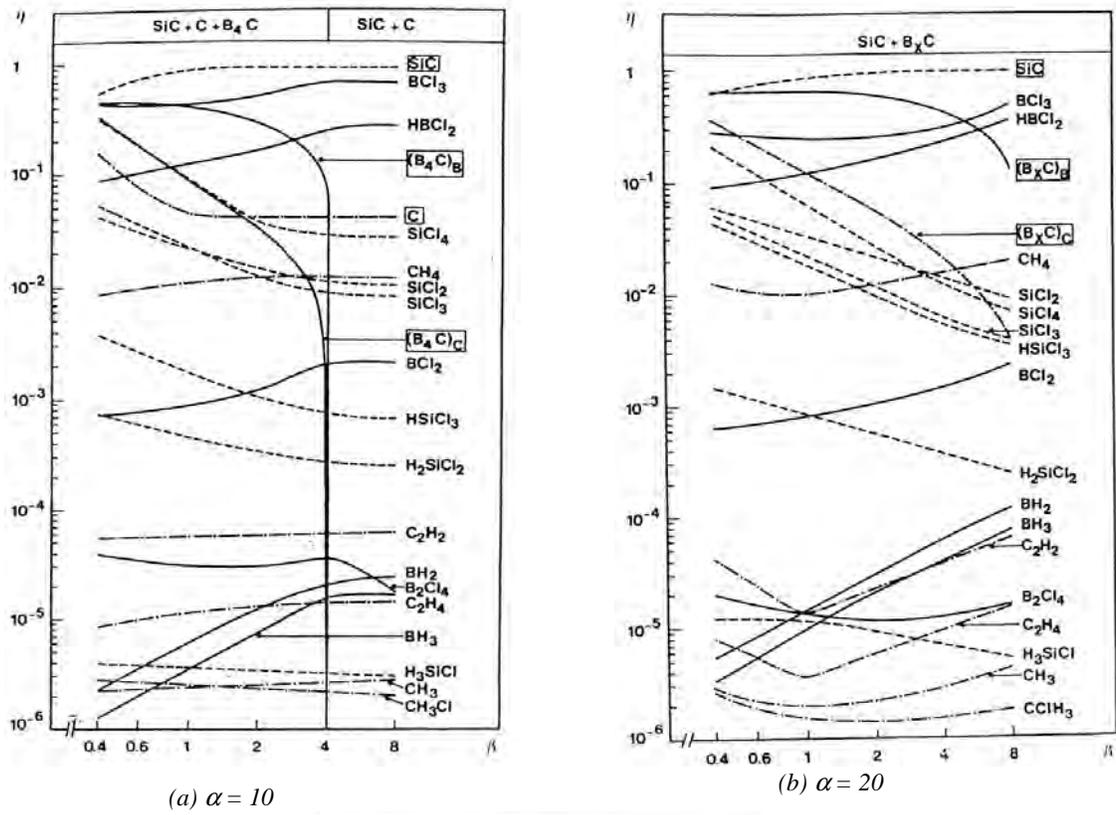


Figure 5 : Rendement à l'équilibre des espèces gazeuses et solides en fonction de β à $T = 1400 \text{ K}$ et $P = 0.395 \text{ atm}$ [Goujard 1994 (2)]

1.2 Comparaison des résultats thermodynamiques avec les résultats expérimentaux.

Les conditions expérimentales utilisées sont, dans un premier temps choisies afin de juger de la validité des résultats thermodynamiques (le débit choisi est faible et la température élevée). Dans ces conditions, le régime cinétique est contrôlé par les transferts de masse et les résultats expérimentaux obtenus peuvent être comparés avec ceux de l'étude thermodynamique. Ensuite, des conditions de sursaturation, c'est-à-dire loin de l'équilibre thermodynamique, sont étudiées afin d'obtenir de meilleurs résultats en terme d'uniformité du dépôt.

L'étude expérimentale a été menée dans un réacteur de CVD à paroi chaude (figure 6(a)) avec le mélange précurseur $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-BCl}_3\text{-H}_2$ [Goujard et al 1994 (3), 1995(1)]. L'arrivée des gaz dans le réacteur se fait par le bas ; le substrat se trouve à l'intérieur d'un suscepteur en graphite (figure 6(b)).

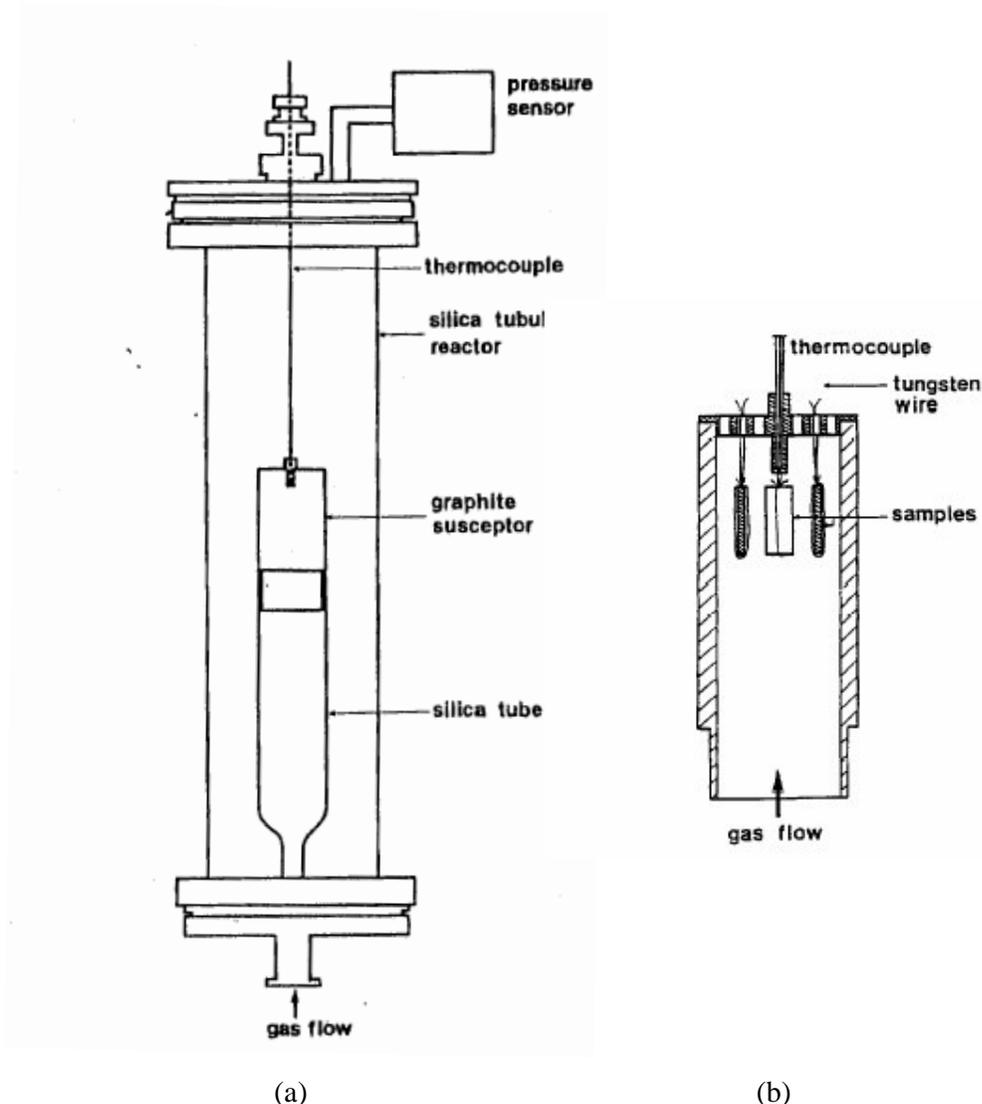


Figure 6 : (a) schéma du réacteur ; (b) positionnement du substrat à l'intérieur du suscepteur en graphite

La gamme de température explorée varie de 927 à 1127°C avec un débit de 0,32 g/min (i.e., de l'ordre de 600 sccm) et une pression de 40 kPa. Les paramètres de composition varient de 10 à 40 pour α et de 0,4 à 8 pour β . L'influence de la pression n'est pas étudiée dans ce travail, cependant il semble qu'une diminution de pression mène à un régime cinétique contrôlé par les réactions chimiques. Concernant la caractérisation, les dépôts obtenus sont pesés à l'aide d'une balance de précision et leur épaisseur est mesurée à partir de surfaces polies à l'aide d'un microscope optique. Leur composition chimique est déterminée par spectrométrie de photon γ et leur structure est contrôlée par diffraction des rayons X.

Les pourcentages atomiques issus des études thermodynamiques et expérimentales sont reportés sur un même graphe en fonction de β pour trois valeurs de α (figure 7-9). A la

température d'élaboration maximum ($T = 1400 \text{ K}$) le dépôt obtenu est toujours amorphe. Lorsque $\alpha = 10$ (figure 7) et $\beta < 1$, le taux de carbone expérimental est supérieur à celui qui a été déterminé par les calculs thermodynamiques, probablement du fait de l'existence d'une nucléation homogène dans de telles conditions (formation de suies). Pour l'ensemble des conditions (sauf quand $\alpha = 10$, pour β faible et $\alpha = 40$, pour β fort), le taux de bore expérimental est supérieur à celui prédit thermodynamiquement, car la formation de cet élément est favorisée cinétiquement (ce qui n'est pas le cas pour Si et C). Pour des conditions de phase gazeuse riche en H_2 ($\alpha = 40$ et $\beta > 2$) (figure 9), des dépôts riches en silicium et pauvre en carbone ($\text{Si/C} \gg 1$) apparaissent alors qu'ils n'étaient pas prévus. Cet écart serait dû au fait que les cinétiques de dépôt des composés (SiC) sont inférieures aux cinétiques de dépôt des éléments libres (Si), cet aspect n'étant pas pris en compte par les calculs thermodynamiques.

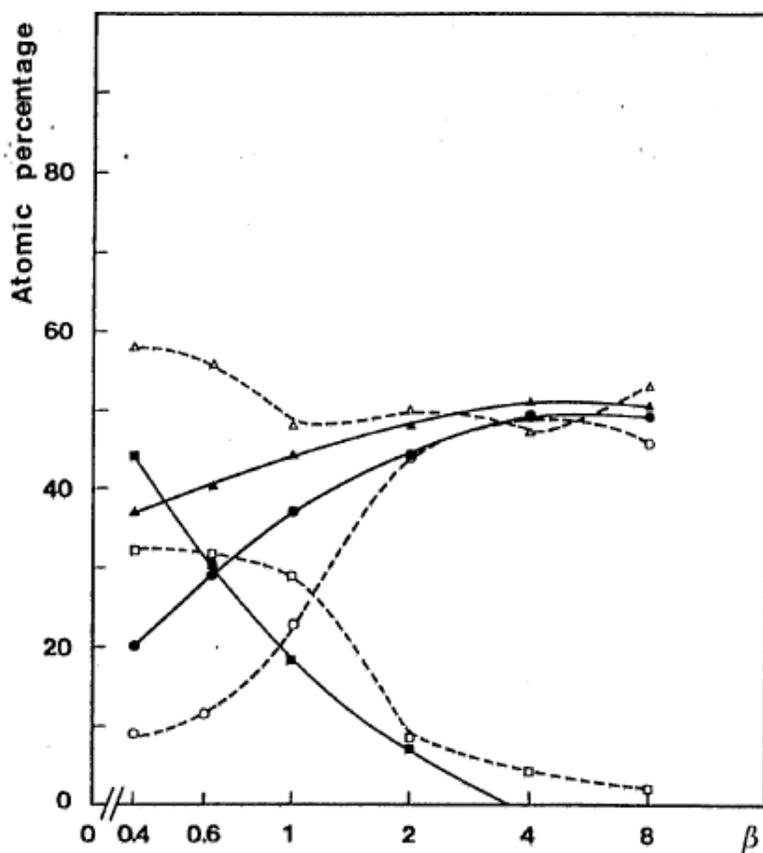


Figure 7 : Comparaison entre les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux des pourcentages atomiques dans le dépôt en fonction de β à $\alpha = 10$, $T = 1400 \text{ K}$, $P = 0,395 \text{ atm}$. (—) thermodynamique, (---) expérimental. (■□) bore, (○●) silicium ($\Delta\blacktriangle$) carbone

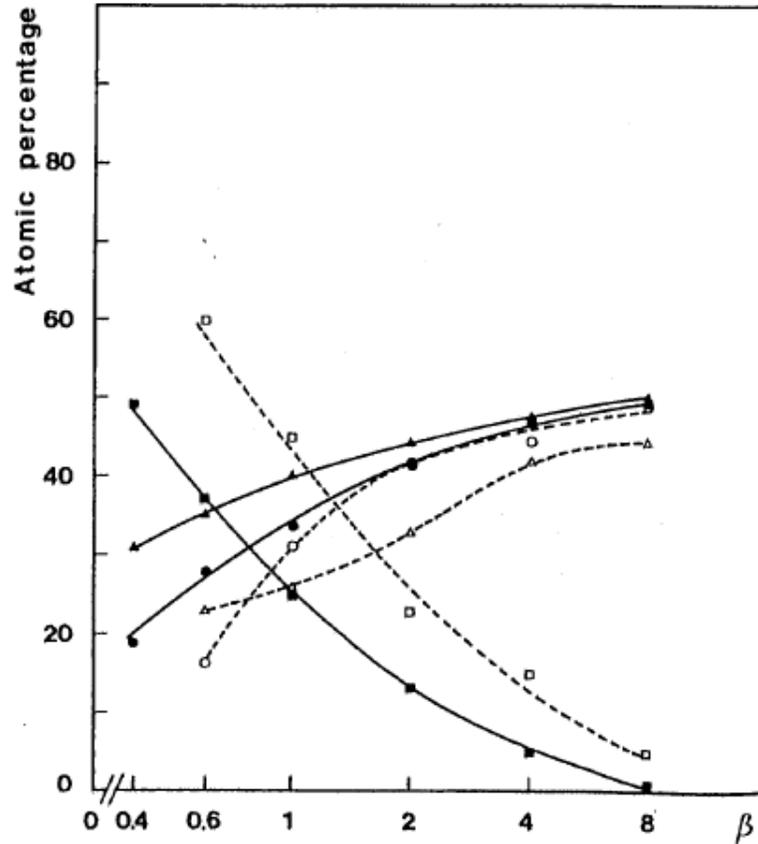


Figure 8 : Comparaison entre les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux des pourcentages atomique en fonction de β à $\alpha = 20$, $T = 1400$ K, $P = 0,395$ atm. (—) thermodynamique, (---) expérimental.

(■□) bore, (○●) silicium (Δ ▲) carbone

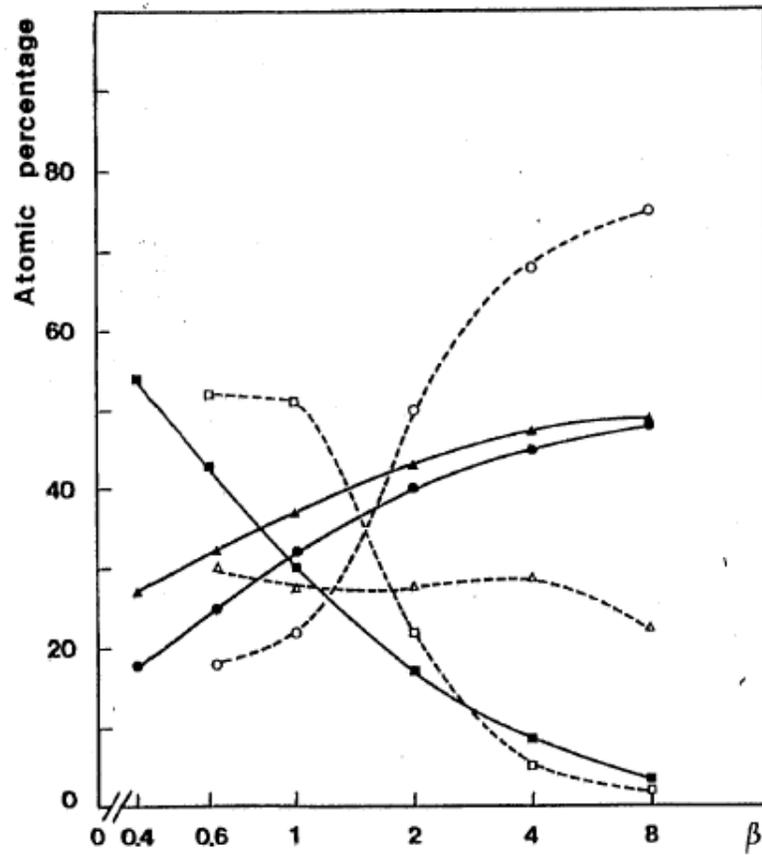


Figure 9 : Comparaison entre les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux des pourcentages atomiques en fonction de β à $\alpha = 40$, $T = 1400$ K, $P = 0,395$ atm. (—) thermodynamique, (---) expérimental.

(■□) bore, (○●) silicium (Δ ▲) carbone

La même approche est réalisée concernant l'influence de la température (à $T = 1200, 1300$ K) (figure 10,11). Le pourcentage atomique de chaque espèce est tracé en fonction de β pour $\alpha = 20, P = 40$ kPa, $F = 0,32$ g/min. Pour les trois températures, les évolutions prédites des espèces par l'étude thermodynamique sont similaires. Lorsque β augmente, le bore diminue alors que le carbone et le silicium augmentent afin de tendre vers la stoechiométrie (SiC). Pour une valeur de β supérieur à 1, le taux de bore diminue alors que celui du carbone augmente lorsque la température diminue. L'étude thermodynamique indique que la formation de carbone libre n'est pas prévu à 1400 K, alors qu'elle l'est à 1300 K pour $0,4 < \beta < 0,6$ et à 1200 K pour $0,4 < \beta < 2$.

Les résultats thermodynamiques et expérimentaux sont contradictoires. En effet les taux expérimentaux de carbone et de silicium diminuent alors que celui du bore augmente lorsque la température diminue. Cette étude a permis de mettre en évidence l'écart entre les prévisions thermodynamiques et les résultats expérimentaux, qui s'accroît lorsque la température diminue.

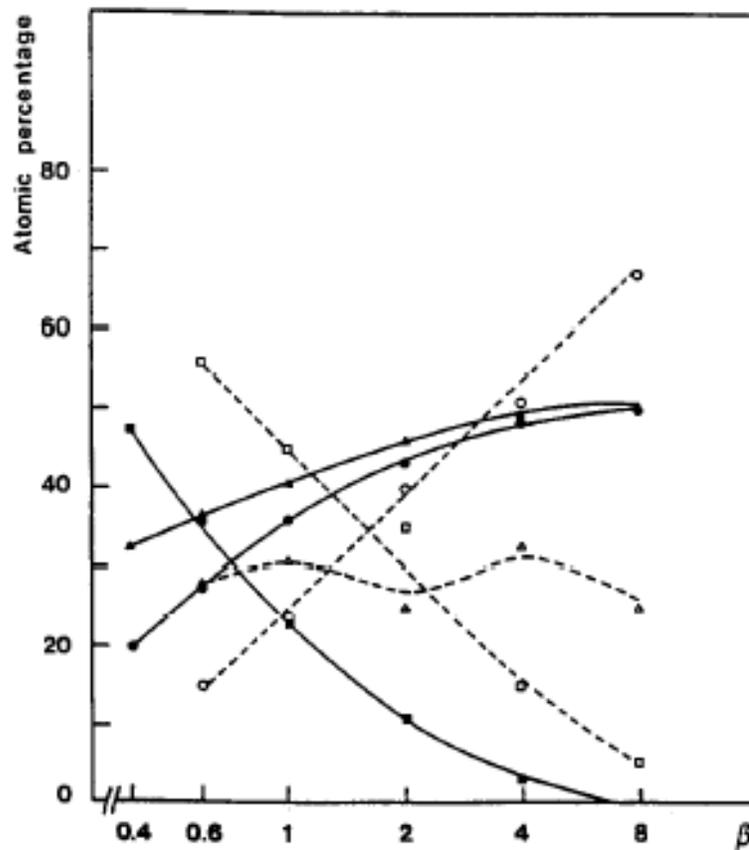


Figure 10 : Comparaison entre les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux des pourcentages atomiques en fonction de β à $T = 1300 \text{ K}$, $P = 0,395 \text{ atm.}$, $\alpha = 20$ (—) thermodynamique, (---) expérimental.

(■□) bore, (○●) silicium (Δ ▲) carbone

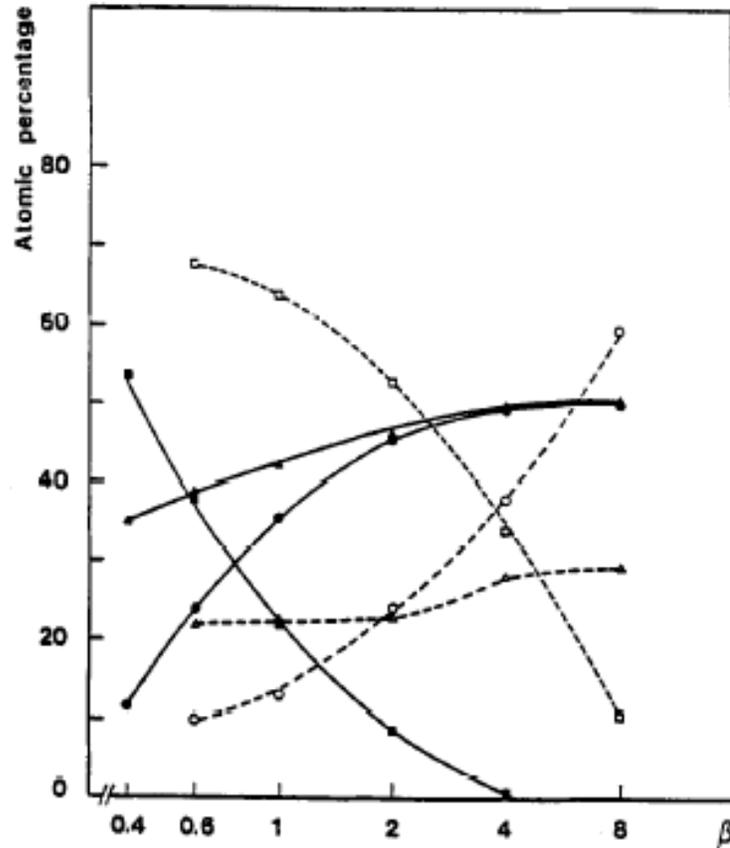


Figure 11 : Comparaison entre les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux des pourcentages atomiques en fonction de β à $T = 1200 \text{ K}$, $P = 0,395 \text{ atm.}$, $\alpha = 20$ (—) thermodynamique, (---) expérimental.

(■□) bore, (○●) silicium ($\Delta\blacktriangle$) carbone

L'influence du débit total sur le pourcentage atomique des espèces a été analysée pour trois températures différentes (figure 12-14) avec $\alpha = 20$, $\beta = 1$, $P = 40 \text{ kPa}$. Les résultats expérimentaux et théoriques sont représentés sur un même graphe. Les pourcentages atomiques obtenus lors de l'étude thermodynamique sont représentés par des droites horizontales car le débit n'a pas d'influence sur l'équilibre thermodynamique global. Expérimentalement, un écart par rapport à l'équilibre se produit pour chacune des trois températures.

Un débit total faible est théoriquement favorable à l'obtention de l'équilibre thermodynamique. Cependant si les débits sont trop faibles, dans un réacteur à paroi chaude, les espèces les plus réactives tels que les précurseurs de bore se décomposent sur les parois du réacteur avant même d'atteindre le substrat. Dans de telles conditions, la composition de la phase gazeuse au niveau du substrat peut être différente de la composition initiale.

Pour des débits élevés, le temps de séjour des espèces gazeuses diminue et les espèces conduisant à une cinétique de dépôt élevée (telles que les espèces borées) sont alors obtenues préférentiellement (ce qui conduit à s'éloigner de l'équilibre thermodynamique). Le taux de bore obtenu expérimentalement est donc supérieur aux prévisions thermodynamiques et ceux de carbone et de silicium sont inférieurs aux prévisions. L'écart entre les études thermodynamique et expérimentale le plus important se produit aux températures les plus faibles et aux débits les plus élevés, ce qui correspond bien à des conditions favorables à un contrôle cinétique par les réactions chimiques.

Afin de se rapprocher des compositions du solide obtenues par le calcul thermodynamique, un débit relativement faible a été choisi.

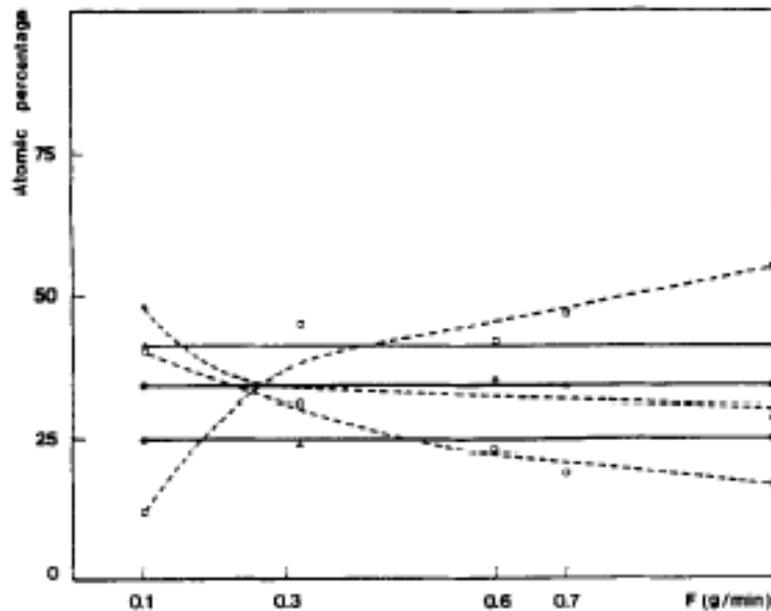


Figure 12 : Comparaison entre les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux des pourcentages atomiques en fonction du débit à $\alpha = 20$, $\beta = 1$, $T = 1400$ K, $P = 0,395$ atm., (—) thermodynamique, (---) expérimental. (■□) bore, (○●) silicium (Δ ▲) carbone

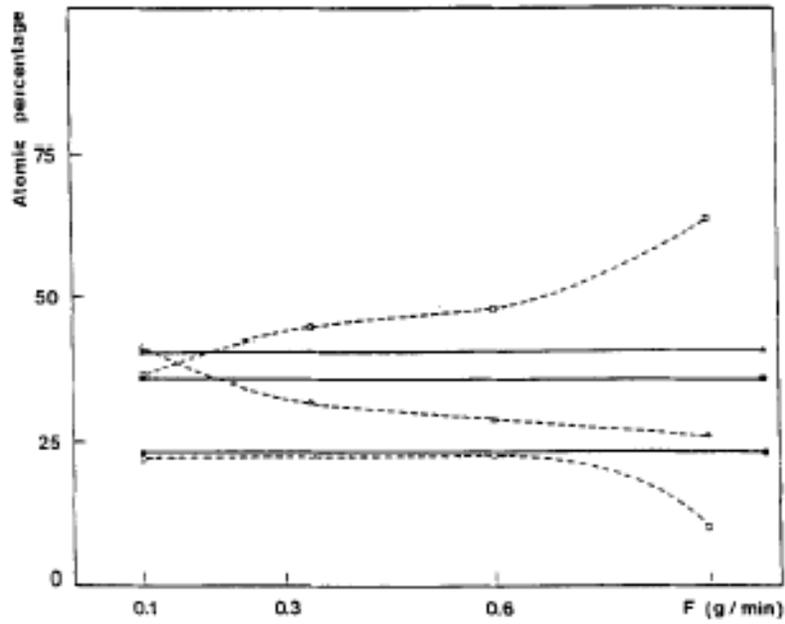


Figure 13 : Comparaison entre les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux des pourcentages atomiques en fonction du débit à $\alpha = 20$, $\beta = 1$, $T = 1300$ K, $P = 0,395$ atm., (—) thermodynamique, (---) expérimental. (■□) bore, (○●) silicium (Δ▲) carbone

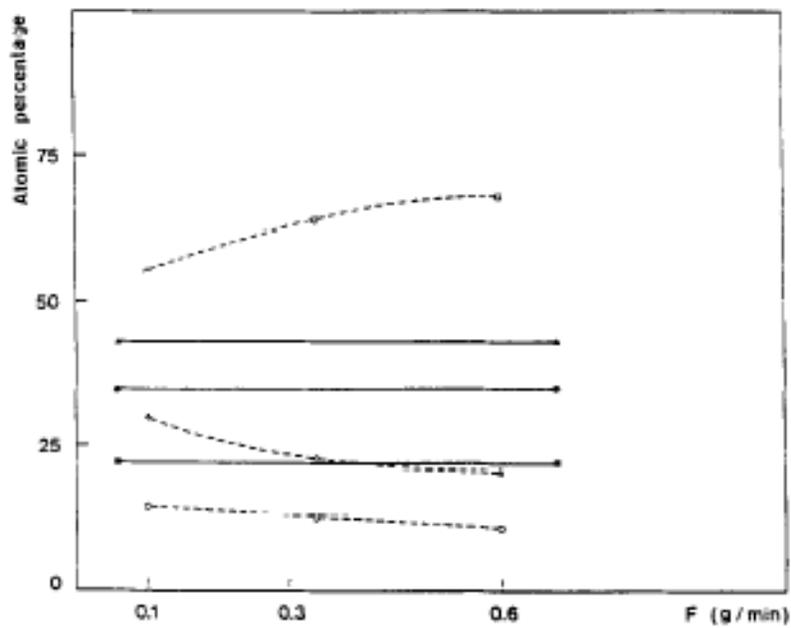


Figure 14 : Comparaison entre les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux des pourcentages atomiques en fonction du débit à $\alpha = 20$, $\beta = 1$, $T = 1200$ K, $P = 0,395$ atm., (—) thermodynamique, (---) expérimental. (■□) bore, (○●) silicium (Δ▲) carbone

1.3 Etude de l'uniformité en épaisseur et en composition du dépôt

L'uniformité du dépôt, paramètre très important dans l'élaboration des pièces, n'a pas encore été pris en compte lors de cette étude. L'intérêt est porté sur l'uniformité de la composition chimique et de l'épaisseur du dépôt (précédemment, seul le bas du substrat était pris en compte pour se rapprocher le plus possible de l'équilibre thermodynamique). L'épaisseur et la composition du dépôt sont mesurées à différentes positions le long du substrat et leurs évolutions sont tracées pour différentes valeurs de β . Ces mesures sont réalisées pour trois températures, trois valeurs de α et trois débits différents afin d'en déduire l'influence de chacun des paramètres. Un rapport U_L est défini et correspond au rapport entre l'épaisseur mesurée à 15 mm et à 3 mm de la base du substrat.

En ce qui concerne le paramètre α , les résultats obtenus à 1400 K donnent des dépôts d'épaisseur et de composition chimique peu uniformes, et ce d'autant moins que β augmente (figure 15-17). La seule influence des paramètres de composition de la phase gazeuse (α et β) ne permet pas d'obtenir une bonne uniformité en composition et en épaisseur. Il faut pour cela s'écarter de l'équilibre en jouant sur la température et/ou le débit.

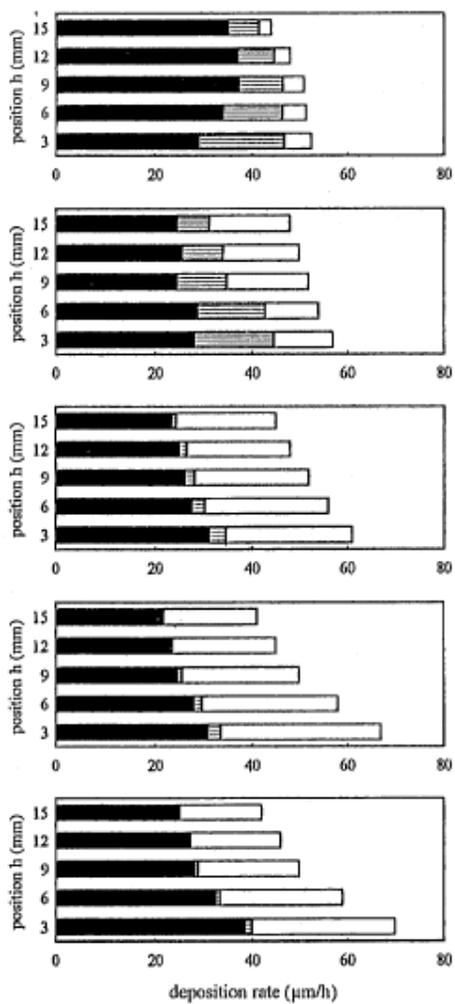


Figure 15 : Uniformité de l'épaisseur et de la composition chimique à $T = 1400 \text{ K}$, $P = 0,395 \text{ atm.}$, $\alpha = 10$, $F = 0,320 \text{ g/min}$, $\beta = 0,6 - 1 - 2 - 4 - 8$ de haut en bas, (\square) silicium (\equiv) bore (\blacksquare) carbone

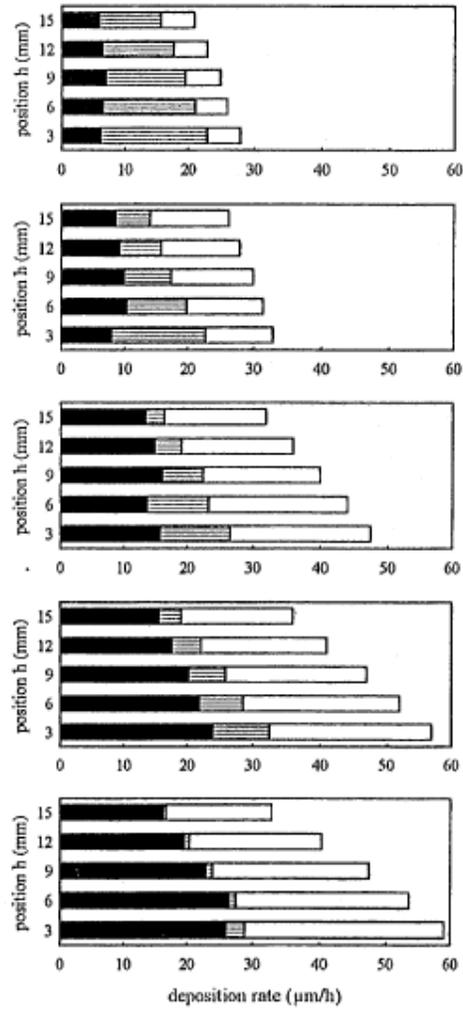


Figure 16 : Uniformité de l'épaisseur et de la composition chimique à $T = 1400\text{ K}$, $P = 0,395\text{ atm.}$, $\alpha = 20$, $F = 0,320\text{ g/min}$, $\beta = 0,6 - 1 - 2 - 4 - 8$ de haut en bas, (\square) silicium (\equiv) bore (\blacksquare) carbone

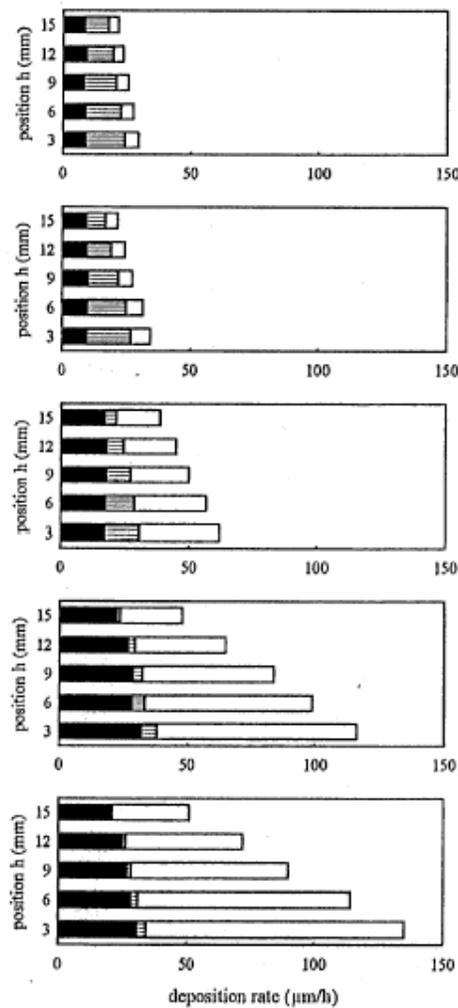


Figure 17 : Uniformité de l'épaisseur et de la composition chimique à $T = 1400 \text{ K}$, $P = 0,395 \text{ atm.}$, $\alpha = 40$, $F = 0,320 \text{ g/min}$, $\beta = 0,6 - 1 - 2 - 4 - 8$ de haut en bas, (\square) silicium (\blacksquare) bore (\blacksquare) carbone

A basse température, le régime cinétique est contrôlé par les réactions chimiques et favorise ainsi l'uniformité de la composition chimique. Cependant, cette transition cinétique est aussi associée à une modification des mécanismes chimiques. Lorsque la température chute de 1400 K à 1200 K (figure 18-20), le pourcentage atomique de bore et de silicium augmente et celui du carbone diminue, menant à l'apparition de bore et de silicium purs aux plus faibles températures. Pour $T = 1200 \text{ K}$ et $0,6 < \beta < 1$ (figure 20), le contrôle obtenu sur l'homogénéité de la composition et l'épaisseur est optimum et correspond à une diminution de la vitesse de dépôt. De plus, la meilleure uniformité est obtenue pour une valeur de β faible, lorsque le dépôt est riche en bore et la cinétique est contrôlée par l'incorporation de

silicium dans le dépôt. En effet, l'augmentation de ce paramètre fait augmenter la vitesse de dépôt ainsi que le pourcentage de silicium dans la phase solide.

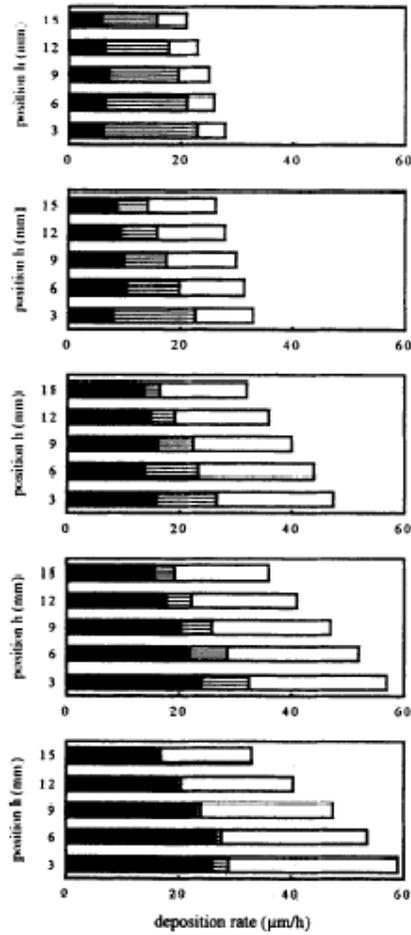


Figure 18 : Uniformité de l'épaisseur et de la composition chimique à $T = 1400 \text{ K}$, $P = 0,395 \text{ atm.}$, $\alpha = 20$, $F = 0,320 \text{ g/min}$, $\beta = 0,6 - 1 - 2 - 4 - 8$ de haut en bas, (\square) silicium (\equiv) bore (\blacksquare) carbone

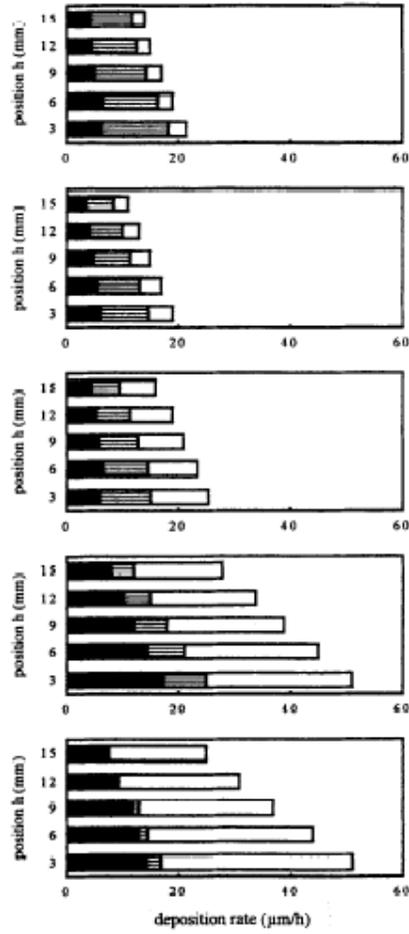


Figure 19 : Uniformité de l'épaisseur et de la composition chimique à $T = 1300\text{ K}$, $P = 0,395\text{ atm.}$, $\alpha = 20$, $F = 0,320\text{ g/min}$, $\beta = 0,6 - 1 - 2 - 4 - 8$ de haut en bas, (□) silicium (▨) bore (■) carbone

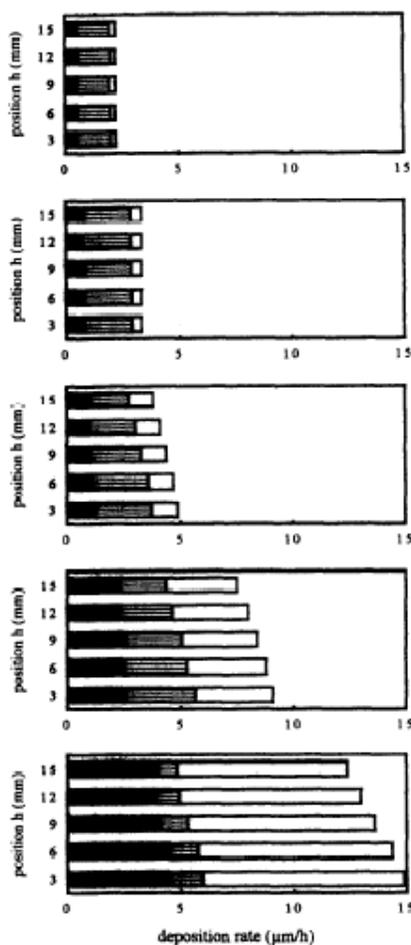


Figure 20 : Uniformité de l'épaisseur et de la composition chimique à $T = 1200 \text{ K}$, $P = 0,395 \text{ atm.}$, $\alpha = 20$, $F = 0,320 \text{ g/min}$, $\beta = 0,6 - 1 - 2 - 4 - 8$ de haut en bas, (□) silicium (≡) bore (■) carbone

L'étude de l'influence du débit montre bien que l'uniformité du dépôt en terme de composition et d'épaisseur est la meilleure pour un débit élevé, favorisant le contrôle cinétique par les réactions hétérogènes (figure 21-23). Même à 1400 K, l'uniformité obtenue à fort débit est bonne, avec une vitesse de dépôt importante (mais ceci n'est possible qu'avec de petites surfaces de dépôt dans de petits réacteurs) (figure 21). A 1300 K, les résultats ne sont pas meilleurs qu'à 1400 K, ce qui paraît assez surprenant (figure 22). Ils montrent une grande sensibilité du mécanisme de dépôt aux paramètres CVD. A 1200 K, l'uniformité obtenue est très bonne pour les débits les plus élevés (figure 23). Une diminution de la vitesse de dépôt se produit pour les plus forts débits à 1300 K et 1200 K (figure 22, 23). Ce phénomène peut être attribué soit à une forte diminution du temps de séjour, soit à un refroidissement du substrat provoqué par un fort débit qui diminuerait les cinétiques de surface et donc la vitesse de dépôt.

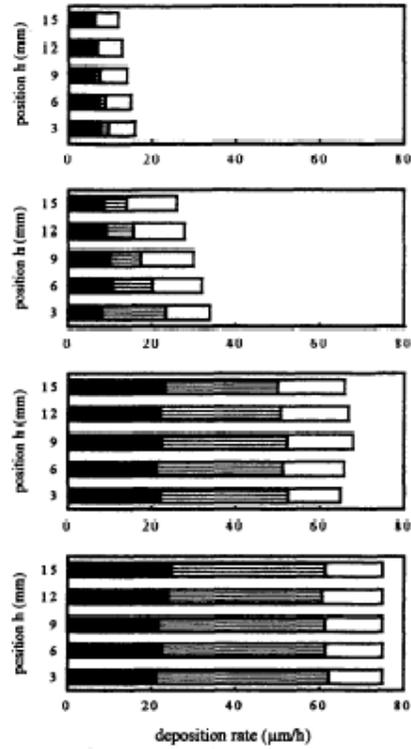


Figure 21 : Uniformité de l'épaisseur et de la composition chimique à $T = 1400\text{ K}$, $P = 0,395\text{ atm.}$, $\alpha = 20$, $\beta = 1$, $F = 0,1 - 0,32 - 0,7 - 1\text{ g/min}$ de haut en bas, (□) silicium (▨) bore (■) carbone

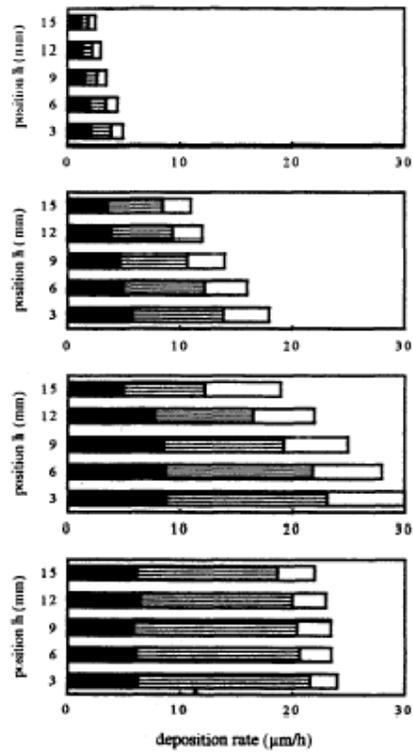


Figure 22: Uniformité de l'épaisseur et de la composition chimique à $T = 1300\text{ K}$, $P = 0,395\text{ atm.}$, $\alpha = 20$, $\beta = 1$, $F = 0,1 - 0,32 - 0,7 - 1\text{ g/min}$ de haut en bas, (□) silicium (▨) bore (■) carbone

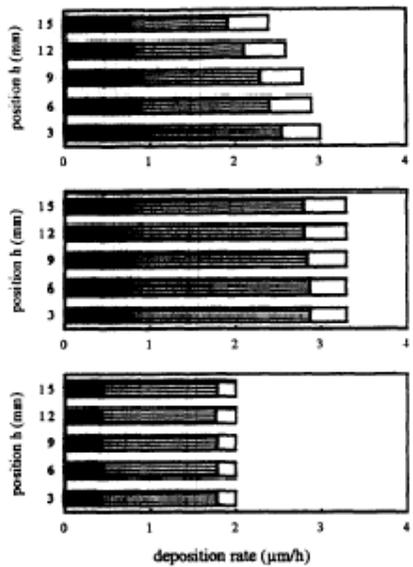


Figure 23 : Uniformité de l'épaisseur et de la composition chimique à $T = 1200\text{ K}$, $P = 0,395\text{ atm.}$, $\alpha = 20$, $\beta = 1$, $F = 0,1 - 0,32 - 0,7 - 1\text{ g/min}$ de haut en bas, (□) silicium (▨) bore (■) carbone

1.4 Conclusion

Cette étude a permis de montrer que l'épaisseur du dépôt et sa composition chimique sont deux paramètres intimement liés. Les auteurs ont constaté que les conditions les plus proches de l'équilibre thermodynamique étaient incompatibles avec l'obtention d'un dépôt uniforme. Pour une meilleure maîtrise de la composition chimique et de l'épaisseur, le régime cinétique doit être contrôlé par les réactions chimiques.

Il convient donc de se placer dans des conditions de sursaturation élevée (loin de l'équilibre thermodynamique), en diminuant la température et en augmentant le débit. Dans de telles conditions, le dépôt obtenu est plutôt riche en bore. Cependant les réactions chimiques qui contrôlent le mécanisme sont susceptibles de changer dans le domaine de l'étude. En diminuant la température, les pourcentages atomiques de bore et de silicium augmentent alors que celui du carbone diminue.

En conclusion, le meilleur contrôle de la composition chimique et de l'épaisseur sera obtenu lorsque la vitesse de dépôt sera faible, avec un dépôt riche en bore, dans des conditions de basse température $T = 927^{\circ}\text{C}$ et avec un rapport $\beta < 1$ [Goujard et Vandebulcke, 1994] (figure 20).

2 Conditions expérimentales employées

Dans le présent travail, le mélange précurseur utilisé pour le dépôt Si-B-C est identique à celui des auteurs précédents : $\text{MTS}/\text{BCl}_3/\text{H}_2$, avec les rapports α et β qui définissent la composition initiale du mélange:

$$\alpha = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q_{\text{MTS}}}$$

$$\beta = \frac{Q_{\text{MTS}}}{Q_{\text{BCl}_3}}$$

Un large domaine de conditions expérimentales, compatible avec le procédé CVI, est exploré. La température est comprise entre 750°C et 1050°C , la pression entre 2 kPa et 12 kPa et le débit total des gaz réactifs entre 50 sccm et 400 sccm. Les paramètres de composition de la phase gazeuse varient pour α entre 12 et 20 et pour β entre 0,3 et 1.

Les rapports α , β sont reportés sur le diagramme ternaire du système $\text{MTS}/\text{BCl}_3/\text{H}_2$ (figure 25) et les pressions partielles relatives à chaque gaz pour les conditions limites sont répertoriées au tableau 1. Les domaines CVD expérimentaux relatifs à notre étude et à celle

de Goujard et al. sont reportés sur un même diagramme ternaire (figure 26), ce dernier étant décalé vers des mélanges de gaz précurseurs plus riches en hydrogène et en MTS.

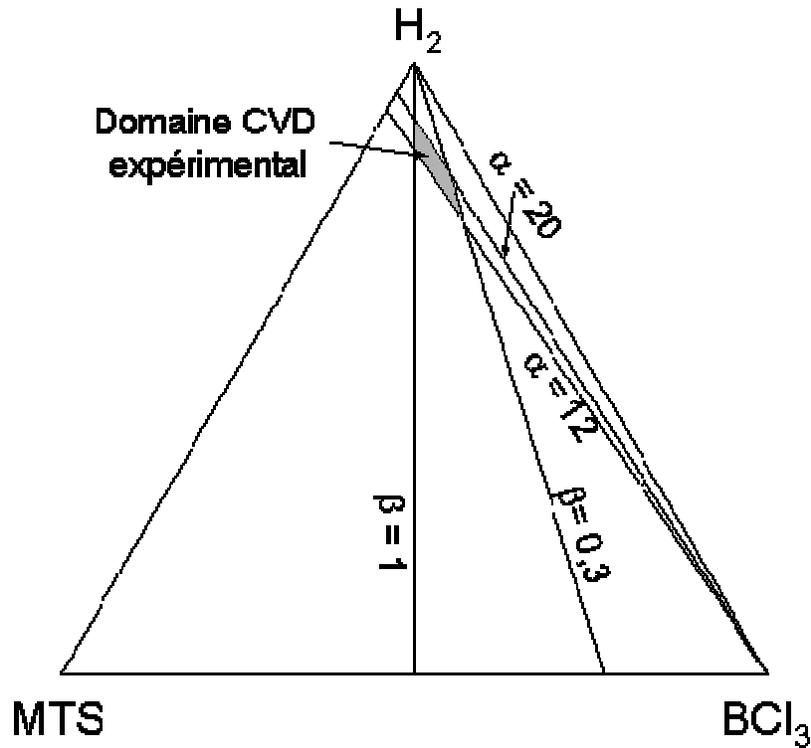


Figure 25 : Diagramme ternaire du système MTS/BCl₃/H₂.

| | | $\alpha = 12 \beta = 1$ | $\alpha = 12 \beta = 0,3$ | $\alpha = 20 \beta = 0,3$ | $\alpha = 20 \beta = 1$ |
|-----------|-------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| P = 2kPa | P _{H2} | 1,71 | 1,47 | 1,64 | 1,82 |
| | P _{BCl3} | 0,14 | 0,41 | 0,27 | 0,09 |
| | P _{MTS} | 0,14 | 0,12 | 0,08 | 0,09 |
| P = 5kPa | P _{H2} | 4,29 | 3,67 | 4,11 | 4,55 |
| | P _{BCl3} | 0,36 | 1,02 | 0,68 | 0,23 |
| | P _{MTS} | 0,36 | 0,31 | 0,21 | 0,23 |
| P = 12kPa | P _{H2} | 10,29 | 8,82 | 9,86 | 10,91 |
| | P _{BCl3} | 0,86 | 2,45 | 1,64 | 0,55 |
| | P _{MTS} | 0,86 | 0,73 | 0,49 | 0,55 |

Tableau 1 : Pressions partielles des gaz précurseurs pour chacune des conditions limites du domaine.

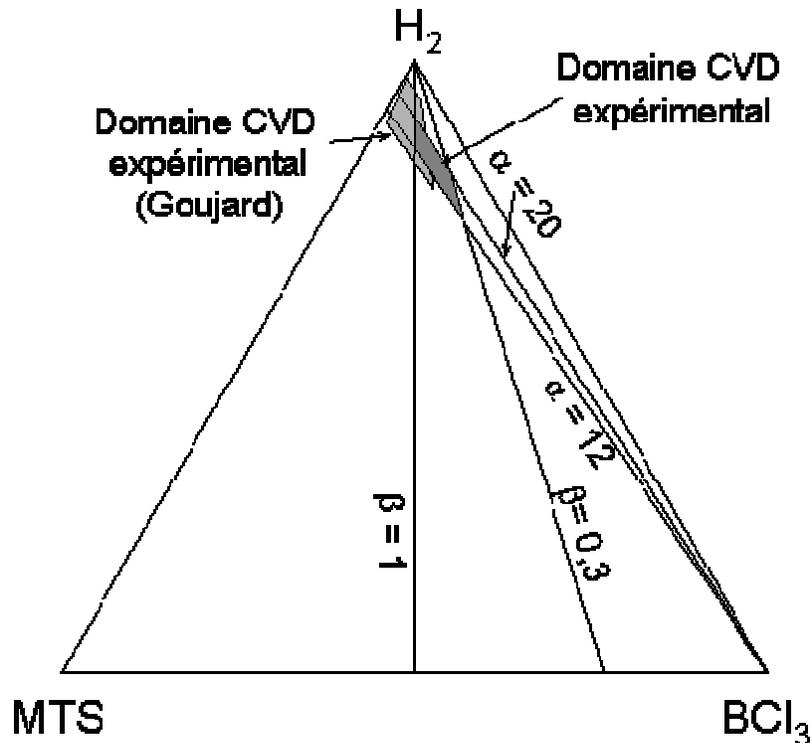


Figure 26 : Diagramme ternaire du système $MTS/BCl_3/H_2$. Comparaison entre le domaine de cette étude et celui de Goujard et al.

3 Etude cinétique

De même que dans le cas du système B-C, l'étude cinétique consiste à établir l'influence des différents paramètres sur la vitesse de dépôt, afin d'identifier les régimes qui contrôlent la cinétique.

Dans un premier temps, la vitesse de croissance du dépôt (R ($\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)) a été étudiée en fonction du débit total, puis de la température (courbes d'Arrhénius), pour quelques conditions de pression et de composition de la phase gazeuse (permettant de parcourir l'ensemble du domaine d'étude). Les divers régimes cinétiques (contrôlés par les transferts de masse et/ou les réactions chimiques en phase hétérogène ou homogène) peuvent ainsi être délimités en termes de débit et de température, les ordres réactionnels apparents pouvant ensuite être déterminés dans les conditions de régime chimique.

3.1 Etude de l'influence du débit

L'influence du débit total des gaz (Q_{tot}) sur la vitesse de dépôt a été étudiée à une température moyenne dans l'intervalle fixé ($T = 900^\circ\text{C}$), pour trois pressions ($P = 2$ kPa, 5kPa

et 12 kPa) et pour les quatre compositions de la phase gazeuse : $\alpha=12$, $\beta=0,3$; $\alpha=12$, $\beta=1$; $\alpha=20$, $\beta=0,3$ et $\alpha=20$, $\beta=1$ ($\alpha=12$, $\beta=0,6$; $\alpha=20$, $\beta=0,6$ pour $P=5\text{kPa}$) (figure 27-29). L'augmentation du débit total a généralement pour effet de favoriser l'établissement d'un régime contrôlé par des réactions chimiques.

Pour l'ensemble des trois conditions de pressions étudiées, l'influence de α et de β sur la vitesse de dépôt est globalement similaire. Lorsque le paramètre α augmente, c'est-à-dire lorsque la proportion d'hydrogène augmente dans le mélange gazeux initial, la vitesse de dépôt diminue en raison de la dilution des autres espèces par l'hydrogène. L'augmentation du paramètre β , c'est-à-dire la diminution de la proportion de BCl_3 et l'augmentation de la proportion de MTS dans le mélange gazeux initial, ont pour effet d'accélérer la vitesse de dépôt, traduisant d'une part l'effet apparemment inhibiteur de BCl_3 (déjà constaté pour le système B-C) sur la vitesse de dépôt, et d'autre part l'activation par le MTS.

A 2 kPa, et pour $\alpha = 12$, l'influence du débit reste faible. Une très légère augmentation de R est détectée lors de l'augmentation du débit (figure 27). Dans ces conditions, le régime cinétique semble être contrôlé par les réactions chimiques.

Lorsque $\alpha = 20$, la vitesse de dépôt est relativement faible et constante jusqu'à des débits de l'ordre de 300 sccm, puis elle augmente rapidement au-delà, en particulier pour $\beta = 0,3$. Dans ces conditions extrêmes (pression faible, fort débit et α élevé), le temps de séjour et la pression partielle du MTS sont très faibles au point de réduire très fortement sa décomposition [Loumagne 1993] (figure 30). Le dépôt formé devrait être alors riche en bore, la cinétique étant plutôt limitée par les transferts de masse.

A 5 kPa (figure 28), l'influence du débit sur R est très faible quelque soit la composition de la phase gazeuse. Le régime cinétique semble donc être contrôlé par les réactions chimiques. A cette pression, l'influence des paramètres de composition α et β qui a été décrite plus haut (i.e., inhibition par H_2 et BCl_3 et activation par MTS) est particulièrement visible.

A 12 kPa (figure 30), l'influence du débit est plus importante que pour les plus faibles pressions, la vitesse de dépôt variant avec une amplitude plus importante. Pour $\alpha = 20$, R se stabilise lorsque le débit augmente, conduisant visiblement à un régime cinétique contrôlé par les réactions chimiques. Pour $\alpha = 12$, R augmente avec le débit pour les plus faibles valeurs ($Q < 150$ sccm), se stabilise aux alentours de 150 sccm, puis diminue pour les débits les plus élevés. Le régime cinétique semble tout d'abord être contrôlé par les transferts de masse, puis par les réactions chimiques lorsque le débit augmente au-delà de 150 sccm. La diminution

observée (pour les plus forts débits) pourrait être expliquée par une diminution du temps de séjour du mélange réactif, limitant ainsi la décomposition du MTS et donc certaines réactions à l'origine du dépôt. Les comportements cinétiques singuliers observés à 2 et 12 kPa pour certaines conditions de composition initiale devront être confrontés à d'autres études (e.g. courbes d'Arrhénius) ainsi qu'à la caractérisation des dépôts et de la phase gazeuse afin d'en tirer des éléments d'interprétation.

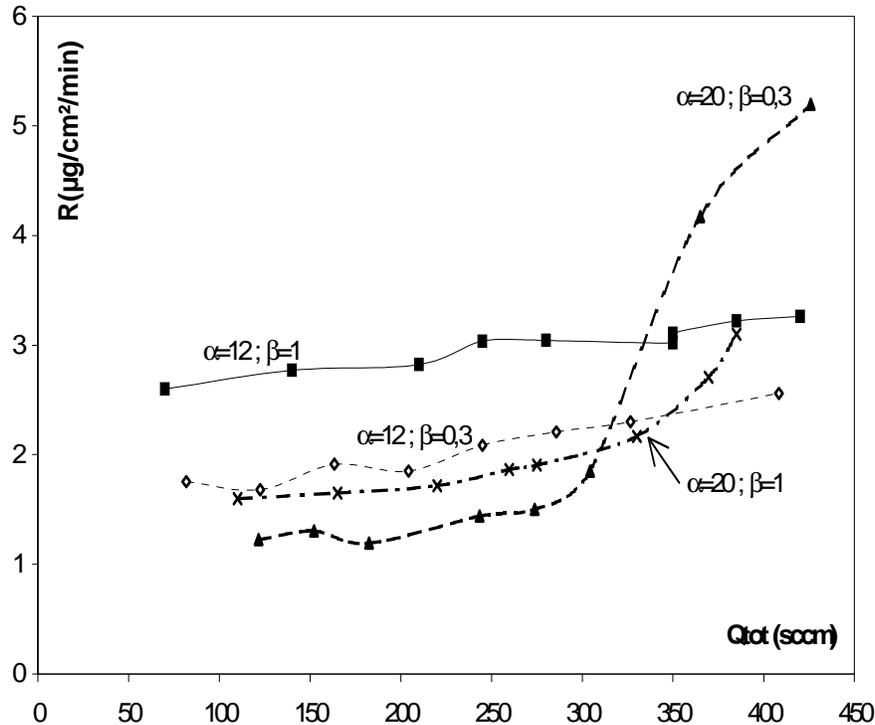


Figure 27 : Vitesse de dépôt (R) pour : $\alpha=12$ $\beta=0,3$; $\alpha=12$ $\beta=1$; $\alpha=20$ $\beta=0,3$; $\alpha=20$ $\beta=1$ en fonction du débit total à $T = 900^{\circ}\text{C}$ et à $P = 2\text{ kPa}$

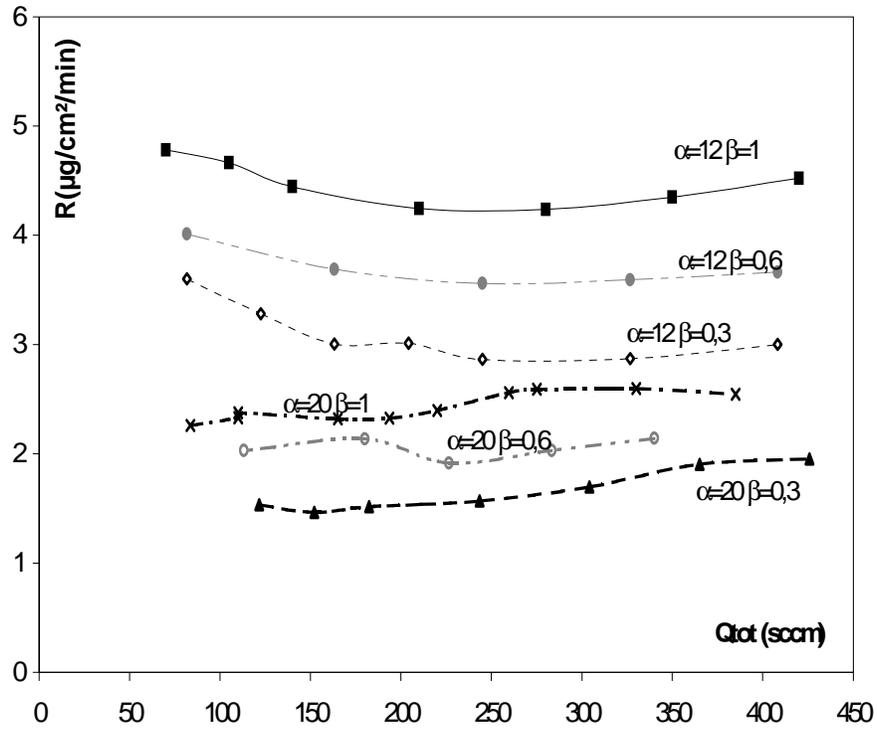


Figure 28 : Vitesse de dépôt (R) pour : $\alpha=12 \beta=0,3$; $\alpha=12 \beta=0,6$; $\alpha=12 \beta=1$; $\alpha=20 \beta=0,3$; $\alpha=20 \beta=0,6$; $\alpha=20 \beta=1$ en fonction du débit total à $T = 900^\circ\text{C}$ et à $P = 5 \text{ kPa}$

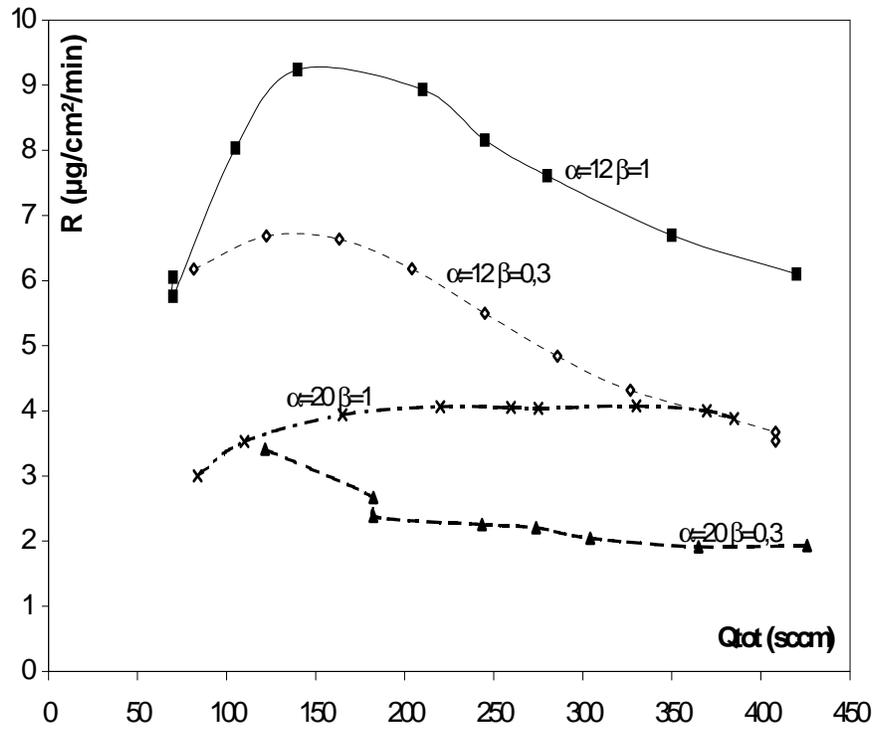


Figure 29 : Vitesse de dépôt (R) pour : $\alpha=12 \beta=0,3$; $\alpha=12 \beta=1$; $\alpha=20 \beta=0,3$; $\alpha=20 \beta=1$ en fonction du débit total à $T = 900^\circ\text{C}$ et à $P = 12 \text{ kPa}$

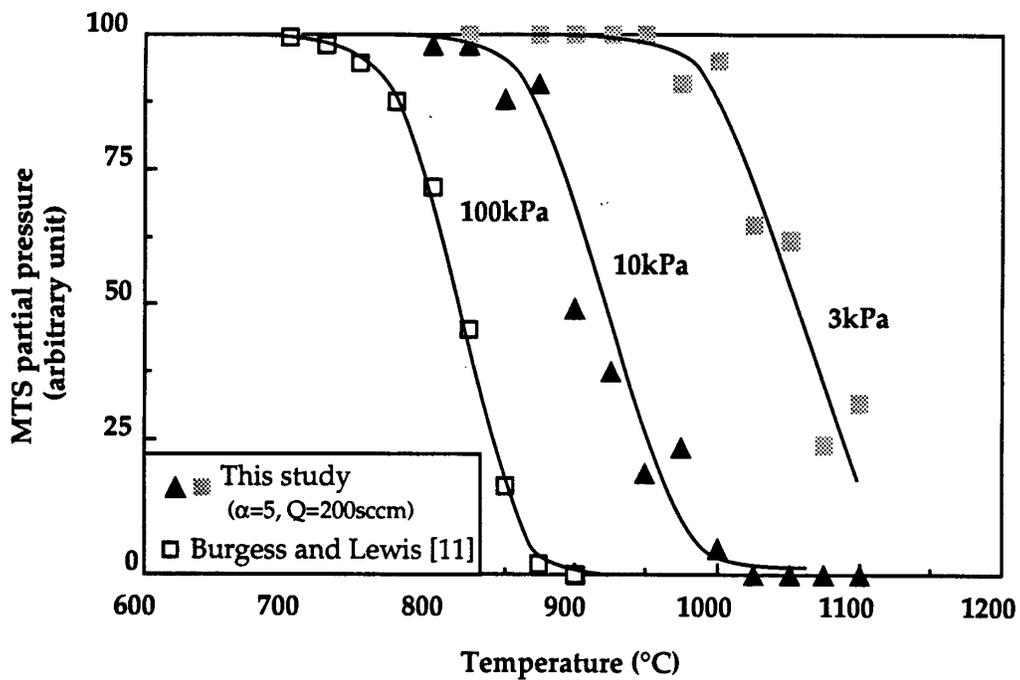


Figure 30 : Influence de la température sur la décomposition du MTS en fonction de sa pression partielle [Loumagne 1993]

3.2 Etude de l'influence de la température

A partir de l'étude précédemment menée sur la vitesse de dépôt en fonction du débit, quelques conditions ont été sélectionnées pour réaliser l'étude de l'influence de la température sur la vitesse de dépôt.

Pour $P = 2$ kPa, deux conditions de composition extrêmes ($\alpha = 12$, $\beta = 1$ et $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$) ont été considérées pour des débits moyens (aux alentours de 245 sccm), i.e., les compositions pour lesquelles les vitesses de dépôt à 900°C sont respectivement maximale et minimale. Pour les mêmes raisons, ces compositions ont été analysées aux mêmes débits pour $P = 5$ kPa. Pour $P = 12$ kPa, la courbe correspondant à la condition $\alpha = 12$; $\beta = 1$ (qui possède une allure particulière et des valeurs de vitesse de dépôt très élevées) a été analysée pour un débit moyen ($Q = 175$ sccm), où le régime cinétique serait contrôlé principalement par les réactions chimiques et pour un débit plus élevé ($Q = 420$ sccm), où la vitesse de dépôt est plus faible (vraisemblablement en raison du temps de séjour plus faible). Toujours à 12 kPa, la condition à $\alpha = 20$ et $\beta = 0,3$ a été analysée (en raison des faibles valeurs de R enregistrées) à un débit élevé ($Q = 365$ sccm), pour lequel le régime cinétique semble être contrôlé par les réactions chimiques.

Pour l'ensemble des conditions étudiées, les valeurs de vitesse de dépôt à une température donnée sont relativement proches (figure 31-33). Au moins un domaine fortement activé thermiquement, caractéristique d'un régime cinétique contrôlé par les réactions chimiques est observé dans tous les cas. Une transition entre le régime chimique et un domaine plus faiblement activé thermiquement (correspondant plutôt à un régime de transfert de masse) est observée à 5 et 12 kPa au delà de 1000°C. A 2 kPa (figure 31), le régime cinétique semble contrôlé par les réactions chimiques pour l'ensemble du domaine de température. L'ensemble de ces comportements est cohérent avec l'étude précédemment menée où il aurait été établi que le débit total (pour un débit moyen) n'avait que peu d'influence sur la vitesse de dépôt à 900°C. La cinétique de dépôt semble en effet, autour de cette température, contrôlée par les réactions chimiques. A 2 kPa et pour $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$ et $Q = 243$ sccm, l'énergie d'activation E_a est de 171 kJ/mol et elle est de 199 kJ/mol pour $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 245$ sccm. Ces valeurs sont relativement proches et ce, pour des compositions de la phase gazeuse très différentes. Le mécanisme de dépôt est probablement similaire pour ces deux conditions, la vitesse de dépôt à une température donnée étant plus ou moins élevée en fonction de la composition de la phase gazeuse. Pour le passage de la condition $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$ à $\alpha = 12$, $\beta = 1$, c'est-à-dire lorsque les proportions de MTS et H_2 augmentent et celle de BCl_3

diminue (tableau 1), la vitesse de dépôt augmente. Cette constatation met à nouveau en avant l'influence favorable de MTS et inhibitrice de BCl_3 sur la cinétique de dépôt (au sein du régime contrôlé par les réactions chimiques, i.e. dans toute la gamme de température explorée).

A 5kPa (figure 32), l'évolution de R avec la température est plus complexe. A haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$), le régime cinétique semble plutôt être contrôlé par les transferts de masse. A température moyenne ($900 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$), la vitesse de dépôt est fortement activée par la température. Une énergie d'activation peut être déduite : $E_a = 292 \text{ kJ/mol}$ pour $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$, $Q = 243 \text{ sccm}$ et $E_a = 267 \text{ kJ/mol}$ pour $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 245 \text{ sccm}$. Aux températures les plus faibles ($T \leq 900^\circ\text{C}$), l'évolution de R avec $1/T$ reste linéaire mais l'énergie d'activation est plus faible : $E_a = 176 \text{ kJ/mol}$ pour $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$, $Q = 243 \text{ sccm}$ et $E_a = 194 \text{ kJ/mol}$ pour $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 245 \text{ sccm}$. Ce résultat est en accord avec l'étude de l'influence du débit car il confirme que dans ces conditions, le régime cinétique est plutôt contrôlé par les réactions chimiques. La composition de la phase gazeuse initiale a un effet similaire sur l'évolution de la vitesse de dépôt à 2 et à 5 kPa. Lorsque les proportions de MTS et de H_2 augmentent et celle de BCl_3 diminue (passage de $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$ à $\alpha = 12$, $\beta = 1$ voir tableau 1), la vitesse de dépôt augmente. Pour la condition $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$ entre 800°C et 850°C , de fortes fluctuations de la vitesse de dépôt sont observées. Ce phénomène s'est avéré reproductible mais n'a pas encore été expliqué.

A 12 kPa (figure 33), l'allure des vitesses de dépôt est similaire à celle obtenue à 5 kPa, et les énergies d'activation sont du même ordre. Pour les températures moyennes ($850 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1000$) : $E_a = 296 \text{ kJ/mol}$ pour $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$, $Q = 365 \text{ sccm}$ → ; $E_a = 303 \text{ kJ/mol}$ pour $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 175 \text{ sccm}$ et $E_a = 268 \text{ kJ/mol}$ pour $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 420 \text{ sccm}$. Pour les basses températures ($T(^{\circ}\text{C}) \leq 850$) : $E_a = 172 \text{ kJ/mol}$ pour $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$, $Q = 365 \text{ sccm}$ → ; $E_a = 186 \text{ kJ/mol}$ pour $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 175 \text{ sccm}$ et $E_a = 161 \text{ kJ/mol}$ pour $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 420 \text{ sccm}$. Les valeurs de R sont proches sur tout le domaine de température, excepté pour la condition $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 175 \text{ sccm}$, aux alentours de 900°C , où les vitesses de dépôts sont supérieures à celles relatives aux autres conditions (conformément à l'étude menée en fonction du débit).

Les valeurs des énergies d'activations mesurées aux températures moyennes semblent assez proches de celles mesurées pour le système Si-C [Loumagne 1993]. Les mécanismes de dépôt pourraient être comparables à ceux obtenus dans le cas du système Si-C, le dépôt étant lui même supposé riche en silicium.

Par contre, à plus basse température, l'énergie d'activation est nettement plus faible que dans le cas du système Si-C [Loumagne 1993]. Un dépôt a pourtant bien lieu avec une vitesse significative à basse température pour le système Si-B-C, alors que celle-ci est négligeable dans le cas du système Si-C dans ce même domaine de température.

Une telle transition cinétique entre 2 régimes avec une énergie d'activation croissante avec la température pourrait être associée à un processus de dépôt selon 2 voies parallèles : la première, prépondérante à basse température (750-850°C), avec une énergie d'activation d'environ 170 kJ.mol⁻¹, la seconde, avec une énergie d'activation d'environ 285 kJ.mol⁻¹, qui domine à température plus élevée (850-950°C). Les résultats laissent entrevoir l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de température provoquerait l'enrichissement de la phase gazeuse en précurseurs effectifs de silicium et par conséquent une activation thermique de R plus grande ainsi qu'un enrichissement des dépôts en silicium.

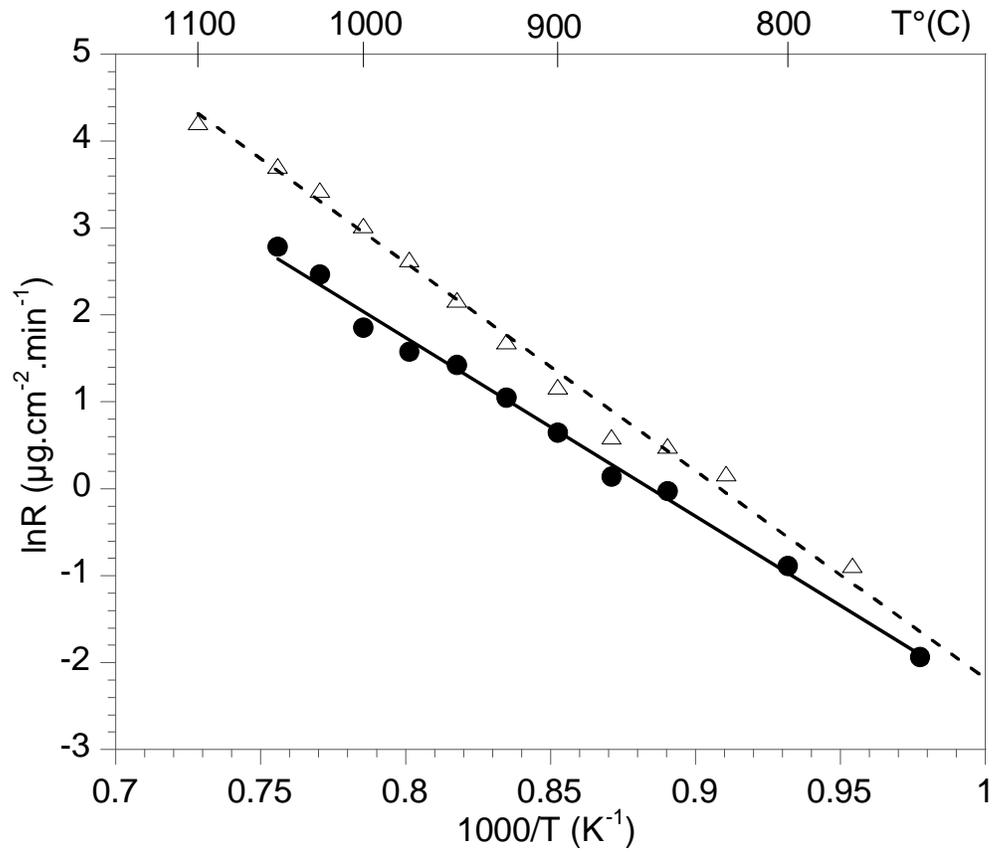


Figure 31 : Courbes d'Arrhenius à $P = 2 \text{ kPa}$; \bullet : $\alpha=20$, $\beta=0,3$, $Q = 243 \text{ sccm}$;

Δ : $\alpha=12$, $\beta=1$, $Q = 245 \text{ sccm}$

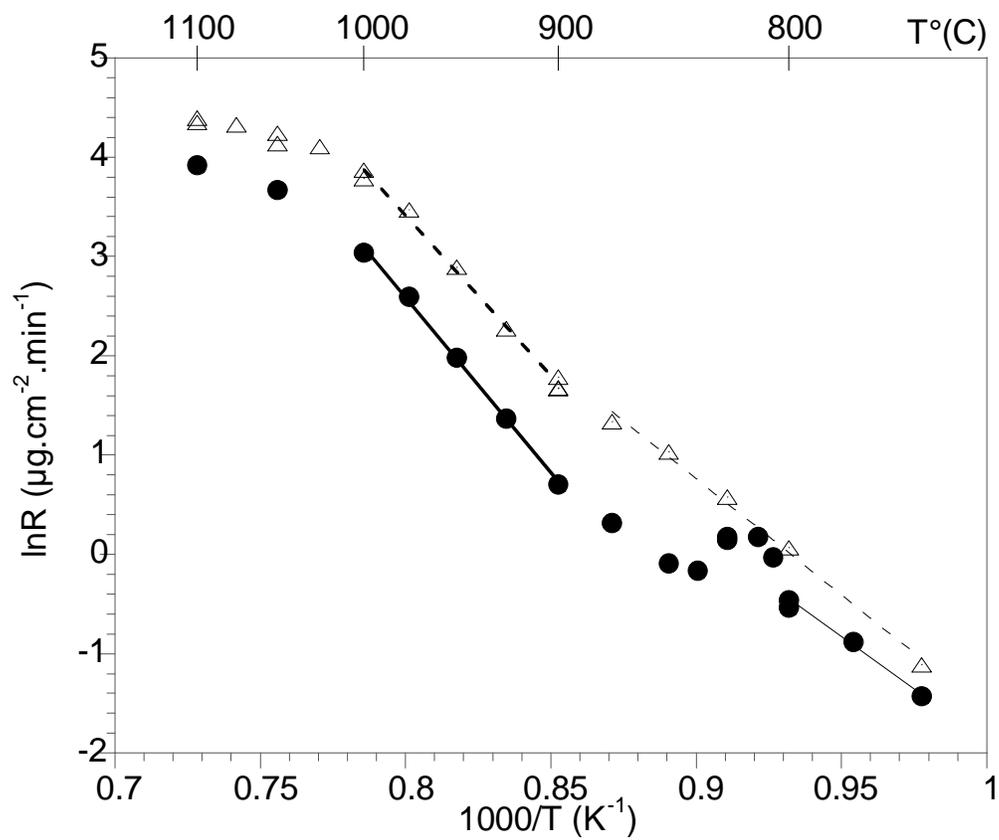


Figure 32 : Courbes d'Arrhenius à $P = 5 \text{ kPa}$; \bullet : $\alpha=20$, $\beta=0,3$, $Q = 243 \text{ sccm}$;

Δ : $\alpha=12$, $\beta=1$, $Q = 245 \text{ sccm}$

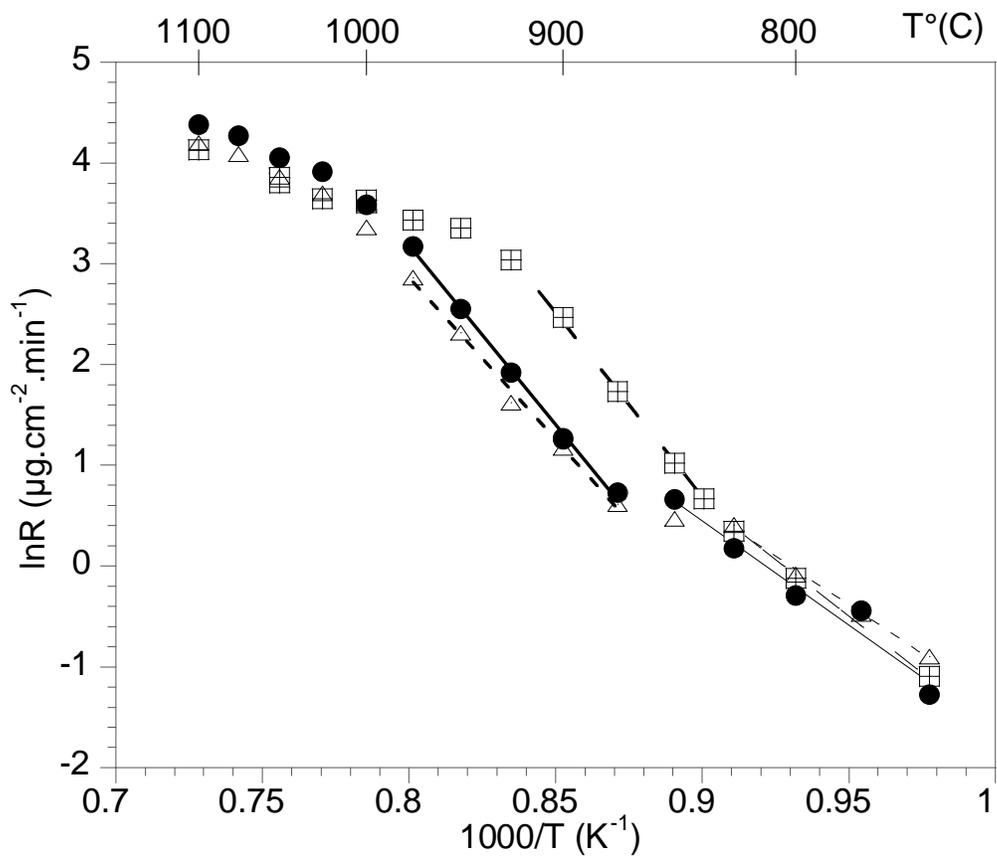


Figure 33 : Courbes d'Arrhenius à $P = 12$ kPa ; \bullet : $\alpha=20, \beta=0,3, Q=365$ sccm ;

Δ : $\alpha=12, \beta=1, Q=420$ sccm ; \boxplus : $\alpha=12, \beta=1, Q=175$ sccm

| | Ea (kJ/mol) | $\alpha = 20, \beta = 0,3$ Q = 243 sccm | $\alpha = 12, \beta = 1$ Q = 245 sccm | $\alpha = 12, \beta = 1$ Q = 175 sccm | $\alpha = 12, \beta = 1$ Q = 420 sccm | $\alpha = 20, \beta = 0,3$ Q = 365 sccm |
|------------|--|--|--|--|--|--|
| P = 2kPa | $750 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1000$ | 171 | 199 | | | |
| P = 5kPa | $750 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 900$ | 176 | 194 | | | |
| | $900 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1000$ | 292 | 267 | | | |
| P = 12 kPa | $750 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 850$ | | | 186 | 161 | 172 |
| | $850 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1000$ | | | 303 | 268 | 296 |

Tableau 2 : Récapitulatif des énergies d'activation aux différentes conditions

3.3 Ordres réactionnels

Les ordres réactionnels ont été déterminés dans un domaine où la cinétique de dépôt est contrôlée par les réactions chimiques. Cette étude a été effectuée à 12 kPa à $\alpha = 12, \beta = 1$, pour deux températures : $T = 800$ et 900°C (figure 34, 35). Ces conditions permettent d'explorer deux domaines cinétiques distincts contrôlés par les réactions chimiques, qui diffèrent de par leur valeur d'énergie d'activation (figure 33).

Les ordres réactionnels ont été établis relativement aux espèces gazeuses du mélange précurseur (MTS, BCl_3 , H_2) et à l'une des espèces produites (HCl).

L'ordre réactionnel relatif à BCl_3 est légèrement négatif : $-0,20$ à 800°C et $-0,15$ à 900°C . Cependant, comme pour le système B-C, l'ordre réactionnel par rapport à HCl a été déterminé afin de savoir si l'ordre réactionnel négatif relatif à BCl_3 était dû à une inhibition du dépôt par l'espèce HCl issue de la décomposition homogène de BCl_3 . L'ordre réactionnel relatif à HCl s'est avéré fortement négatif. Comme le montre les figures 34 et 35, une pression partielle minimale doit être atteinte afin qu'HCl inhibe la vitesse de dépôt. En effet au-delà de ce seuil, l'ordre réactionnel par rapport à HCl est de $-2,5$ à 800°C et de $-4,2$ à 900°C . L'ordre réactionnel relatif à BCl_3 négatif est donc bien lié à une inhibition du dépôt par l'espèce HCl produite par la décomposition homogène de BCl_3 , masquant l'effet (a priori positif) de l'enrichissement de la phase gazeuse en précurseur BCl_3 .

L'ordre réactionnel relatif à MTS est largement positif : $0,8$ à 800°C ; $1,6$ à 900°C . Lorsque la température augmente, l'ordre réactionnel relatif à MTS augmente, ainsi que

l'énergie d'activation (voir l'influence de la température sur la cinétique de dépôt). Ce phénomène suggère que le mécanisme chimique limitant la cinétique évolue lorsque la décomposition du MTS augmente. Ce changement de régime cinétique et de mécanisme est susceptible d'influer sur la composition du solide, menant à une probable augmentation du taux de silicium et de carbone dans le dépôt.

L'ordre réactionnel relatif à H_2 est négatif (d'environ -0,8 à 800°C et de -1,30 à 900°C). Contrairement au système B-C (chapitre 2) et au système Si-C [Loumagne 1993], l'évolution de sa pression partielle n'est pas négligeable sur la cinétique de dépôt.

Cependant, il est à noter que les variations relatives de la pression partielles de H_2 et du débit total sont du même ordre (environ 10%). La vitesse de dépôt mesurée est donc influencée par chacun des deux paramètres (influence du débit total à 900°C donnée à la figure 30). La contribution du débit total à la variation de la vitesse de dépôt est estimée à 6 % de la contribution totale des deux paramètres (0,3 pour $5\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$), ce qui signifie qu'il intervient de manière relativement limitée. Donc même si les variations de la vitesse de dépôt ne sont pas liées uniquement à l'influence de la pression partielle d'hydrogène, celle-ci a probablement un effet majeur sur les variations de vitesse de dépôt et joue un rôle inhibiteur sur la cinétique.

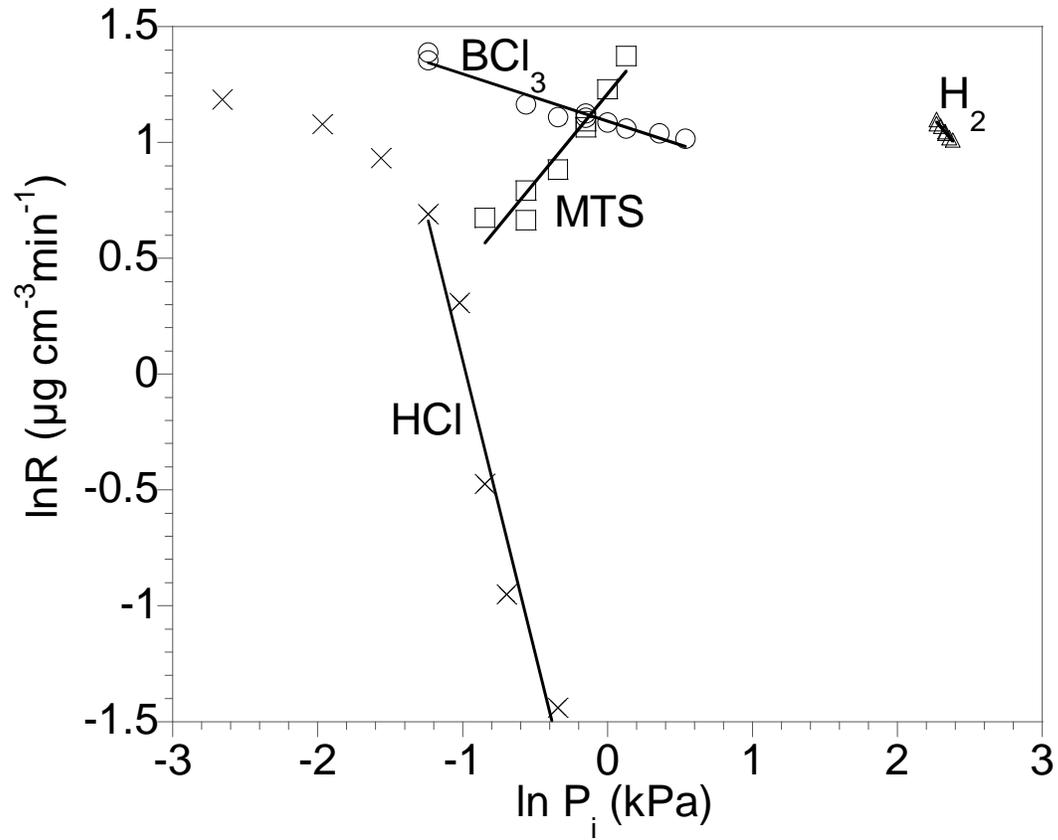


Figure 34 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction des pressions partielles des espèces du mélange précurseur à $T = 800^\circ\text{C}$, $P = 12\text{kPa}$, $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 420\text{ sccm}$.

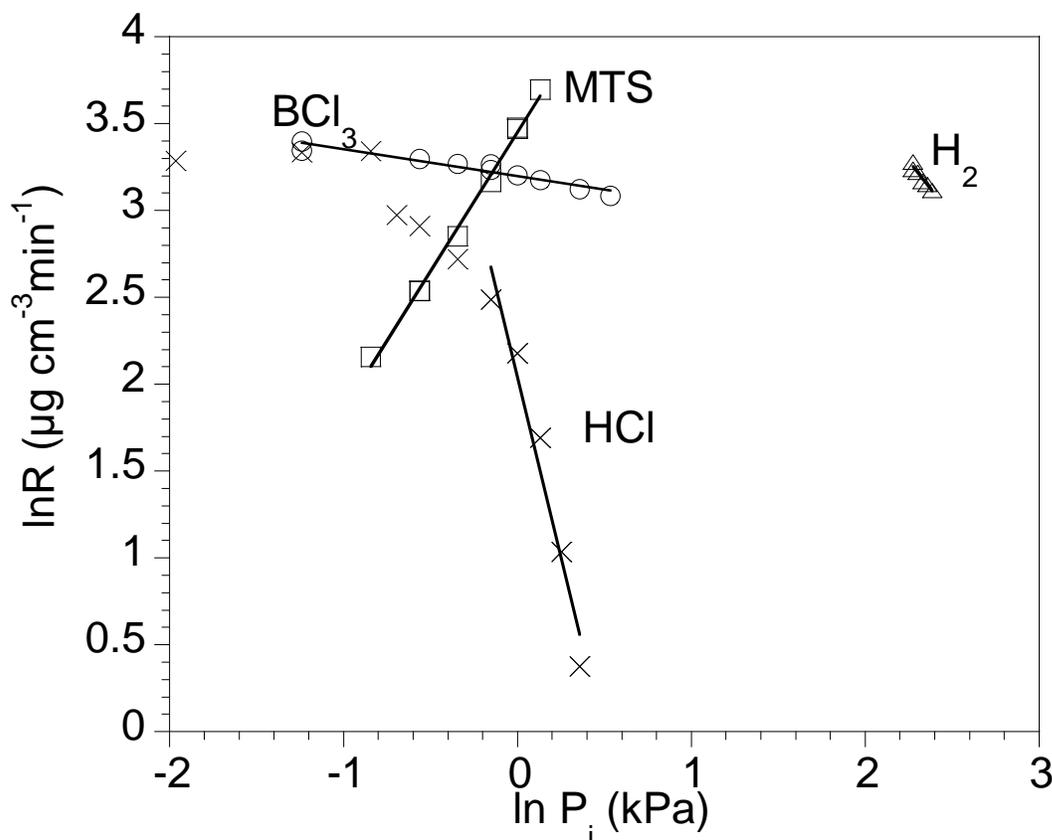


Figure 35 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction des pressions partielles des espèces du mélange précurseur à $T = 900^{\circ}\text{C}$, $P = 12\text{kPa}$, $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 420\text{ sccm}$.

| MTS | BCl_3 | H_2 | Q (sccm) | P (kPa) | α | β |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|-----------|----------|---------|
| Q_i (sccm) P_i (kPa) | Q_i (sccm) P_i (kPa) | Q_i (sccm) P_i (kPa) | | | | |
| 15 | 30 | 360 | 405 | | 24 | 0,5 |
| 0,47 | 0,86 | 10,29 | | 11,58 | 24 | 0,5 |
| 20 | 30 | 360 | 410 | | 18 | 0,67 |
| 0,57 | 0,86 | 10,29 | | 11,71 | 18 | 0,67 |
| 25 | 30 | 360 | 415 | | 14,14 | 0,83 |
| 0,71 | 0,86 | 10,29 | | 11,86 | 14,14 | 0,83 |
| 30 | 30 | 360 | 420 | | 12 | 1,00 |
| 0,86 | 0,86 | 10,29 | | 12,00 | 12 | 1,00 |
| 35 | 30 | 360 | 425 | | 10,29 | 1,17 |
| 1,00 | 0,86 | 10,29 | | 12,14 | 10,29 | 1,17 |
| 40 | 30 | 360 | 430 | | 9 | 1,33 |
| 1,14 | 0,86 | 10,29 | | 12,29 | 9 | 1,33 |

Tableau 3 : Conditions de débit et pression partielle des différentes espèces initiales, débit total, pression totale, rapports α et β utilisés pour la détermination de l'ordre apparent par rapport à MTS.

| MTS | | BCl ₃ | | H ₂ | | Q (sccm) | P (kPa) | α | β |
|---|---|---|---|----------------|-------|----------|---------|----------|---------|
| Q _i (sccm) P _i (kPa) | | | | | | |
| 30 | 10 | 360 | 400 | | | 12 | 3 | | |
| 0,86 | 0,29 | 10,29 | | | 11,58 | 12 | 3 | | |
| 30 | 20 | 360 | 410 | | | 12 | 3 | | |
| 0,86 | 0,57 | 10,29 | | | 11,71 | 12 | 3 | | |
| 30 | 25 | 360 | 415 | | | 12 | 3 | | |
| 0,86 | 0,71 | 10,29 | | | 11,86 | 12 | 3 | | |
| 30 | 30 | 360 | 420 | | | 12 | 3 | | |
| 0,86 | 0,36 | 10,29 | | | 12,00 | 12 | 3 | | |
| 30 | 35 | 360 | 425 | | | 12 | 3 | | |
| 0,86 | 1 | 10,29 | | | 12,14 | 12 | 3 | | |
| 30 | 40 | 360 | 430 | | | 12 | 3 | | |
| 0,86 | 1,14 | 10,29 | | | 12,29 | 12 | 3 | | |
| 30 | 50 | 360 | 440 | | | 12 | 3 | | |
| 0,86 | 1,43 | 10,29 | | | 12,29 | 12 | 3 | | |
| 30 | 60 | 360 | 450 | | | 12 | 3 | | |
| 0,86 | 1,71 | 10,29 | | | 12,86 | 12 | 3 | | |

Tableau 4 : Conditions de débit et pression partielle des différentes espèces initiales, débit total, pression totale, rapports α et β utilisés pour la détermination de l'ordre apparent par rapport à BCl₃.

| MTS | | BCl ₃ | | H ₂ | | Q (sccm) | P (kPa) | α | β |
|---|---|---|---|----------------|-------|----------|---------|----------|---------|
| Q _i (sccm) P _i (kPa) | | | | | | |
| 30 | 30 | 340 | 400 | | | 11,33 | 1,00 | | |
| 0,86 | 0,86 | 9,71 | | | 11,43 | 11,33 | 1,00 | | |
| 30 | 30 | 350 | 410 | | | 11,67 | 1,00 | | |
| 0,86 | 0,86 | 10,00 | | | 11,71 | 11,67 | 1,00 | | |
| 30 | 30 | 360 | 420 | | | 12,00 | 1,00 | | |
| 0,86 | 0,86 | 10,29 | | | 12 | 12,00 | 1,00 | | |
| 30 | 30 | 370 | 430 | | | 12,33 | 1,00 | | |
| 0,86 | 0,86 | 10,57 | | | 12,29 | 12,33 | 1,00 | | |
| 30 | 30 | 380 | 440 | | | 10,67 | 1,00 | | |
| 0,86 | 0,86 | 10,86 | | | 12,57 | 10,67 | 1,00 | | |

Tableau 5 : Conditions de débit et pression partielle des différentes espèces initiales, débit total, pression totale, rapports α et β utilisés pour la détermination de l'ordre apparent par rapport à H₂.

| MTS | BCl ₃ | H ₂ | HCl | Q (sccm) | P (kPa) | α | β |
|---|---|---|---|----------|---------|----------|---------|
| Q _i (sccm) P _i (kPa) | | | | |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 2,50 | 387,50 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 0,07 | | 11,07 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 5,00 | 390,00 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 0,14 | | 11,14 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 7,50 | 392,50 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 0,21 | | 11,21 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 10,00 | 395,00 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 0,29 | | 11,29 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 12,50 | 397,50 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 0,36 | | 11,36 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 15,00 | 400,00 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 0,43 | | 11,43 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 17,50 | 402,50 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 0,50 | | 11,50 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 20,00 | 405,00 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 0,57 | | 11,57 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 25 | 410,00 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 0,71 | | 11,71 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 30,00 | 415,00 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 0,86 | | 11,86 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 35 | 420,00 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 1,00 | | 12,00 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 40 | 425,00 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 1,14 | | 12,14 | 12 | 1 |
| 27,5 | 27,5 | 330 | 45 | 430,00 | | 12 | 1 |
| 0,79 | 0,79 | 9,43 | 1,29 | | 12,29 | 12 | 1 |

Tableau 6 : Conditions de débit et pression partielle des différentes espèces initiales, débit total, pression totale, rapports α et β utilisés pour la détermination de l'ordre apparent par rapport à HCl.

4 Caractérisation physico-chimique des dépôts

4.1 Analyse élémentaire par spectrométrie d'électrons Auger

La composition élémentaire des dépôts a été évaluée par spectrométrie d'électrons Auger (chapitre 2, partie 6.1). Un échantillon de B₄C stoechiométrique fritté et un wafer de SiC ont été employés comme standard.

Les pourcentages atomiques de silicium, de bore et de carbone obtenus pour les différentes conditions analysées sont réunis dans le tableau 7. Pour les dépôts réalisés à partir des compositions initiales $\alpha = 20$; $\beta = 0,3$ et $\alpha = 12$; $\beta = 1$, à 2,5 et 12 kPa et pour des températures variant de 750 à 1050°C, l'évolution du pourcentage atomique des trois éléments a été tracée en fonction de la température (figure 36, 37).

| α | β | P (kPa) | T (°C) | Q (sccm) | % at. Si | % at. B | % at. C | | |
|----------|---------|---------|--------|----------|----------|---------|---------|------|------|
| 12 | 1 | 2 | 750 | 245 | 2 | 64,3 | 33,7 | | |
| | | | 900 | | 1,7 | 72,5 | 25,8 | | |
| | | | 975 | | 6,2 | 60,7 | 33,1 | | |
| | | | 1050 | | 8 | 53,2 | 38,8 | | |
| | | 5 | 750 | 245 | 2 | 62,6 | 35,4 | | |
| | | | 825 | | 3 | 70 | 27 | | |
| | | | 900 | | 4,5 | 71,6 | 23,9 | | |
| | | | 1000 | | 12 | 52 | 36 | | |
| | | | 1050 | | 12,1 | 53,8 | 34 | | |
| | | | 12 | | 775 | 420 | 2,3 | 61,5 | 36,2 |
| | | | | | 825 | | 5 | 67 | 28 |
| | | | | | 900 | 175 | 9,8 | 63,7 | 26,5 |
| | | 245 | | 7,6 | | 62,4 | 30 | | |
| | | 420 | 6,8 | 69,3 | | 23,9 | | | |
| | | | 975 | 13 | 50 | 37 | | | |
| | | 1050 | 18 | 40 | 42 | | | | |
| | | 40 | 900 | 245 | 7 | 55,3 | 37,7 | | |
| | | 20 | 0,3 | 2 | 750 | 243 | 0,5 | 66,8 | 32,7 |
| 900 | 1,1 | | | | 65,2 | | 33,7 | | |
| 1050 | 4,5 | | | | 58,3 | | 37,2 | | |
| 5 | 775 | | | 0,6 | 68,7 | | 30,7 | | |
| | 825 | | | 1 | 75,4 | | 23,6 | | |
| | 900 | | | 2 | 75,2 | | 22,8 | | |
| | 1000 | | | 5 | 65 | | 30 | | |
| | 12 | | | 775 | 2 | | 64 | 34 | |
| 900 | | | | 4 | 73 | | 23 | | |
| 1050 | | | | 5 | 62 | | 33 | | |
| 1 | 5 | | | 900 | 4,6 | | 69,1 | 26,3 | |
| 3 | 5 | | | 900 | 10,6 | | 57,4 | 32 | |

Tableau 7 : Compositions chimiques obtenues par Spectrométrie d'électrons Auger

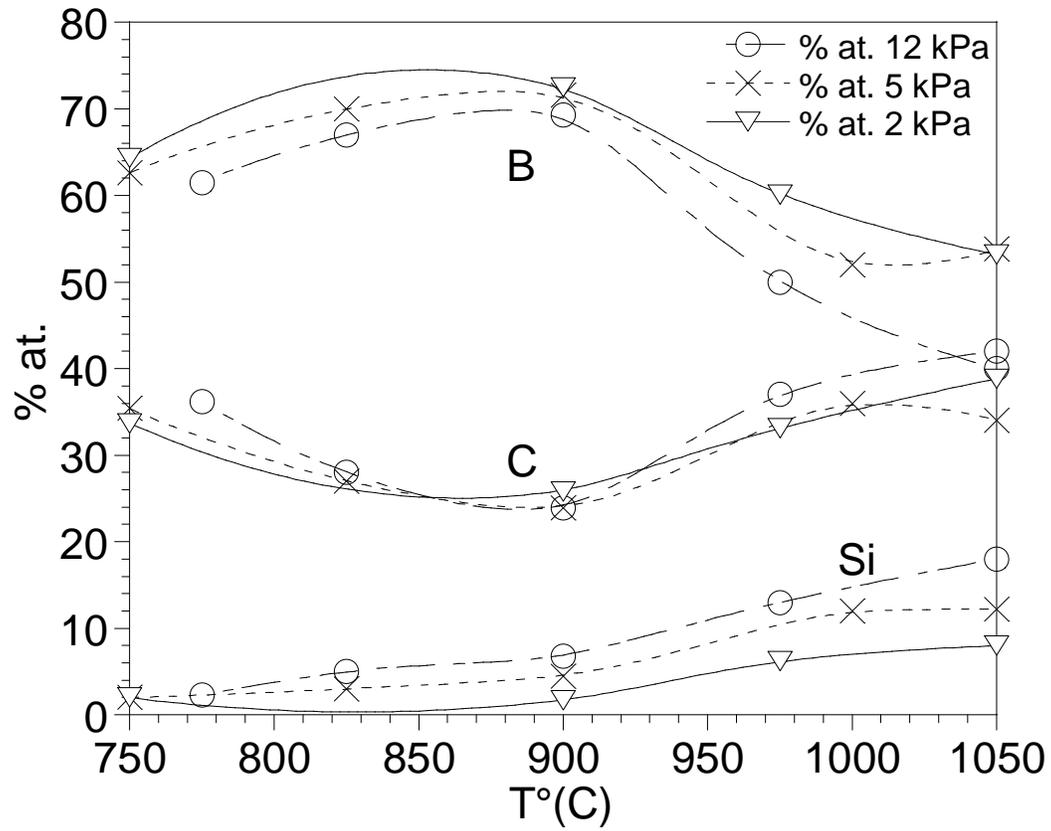


Figure 36 : Evolution de la concentration atomique du silicium, du carbone et du bore dans les dépôts en fonction de la température à 2, 5 et 12 kPa pour $\alpha = 12$ et $\beta = 1$.

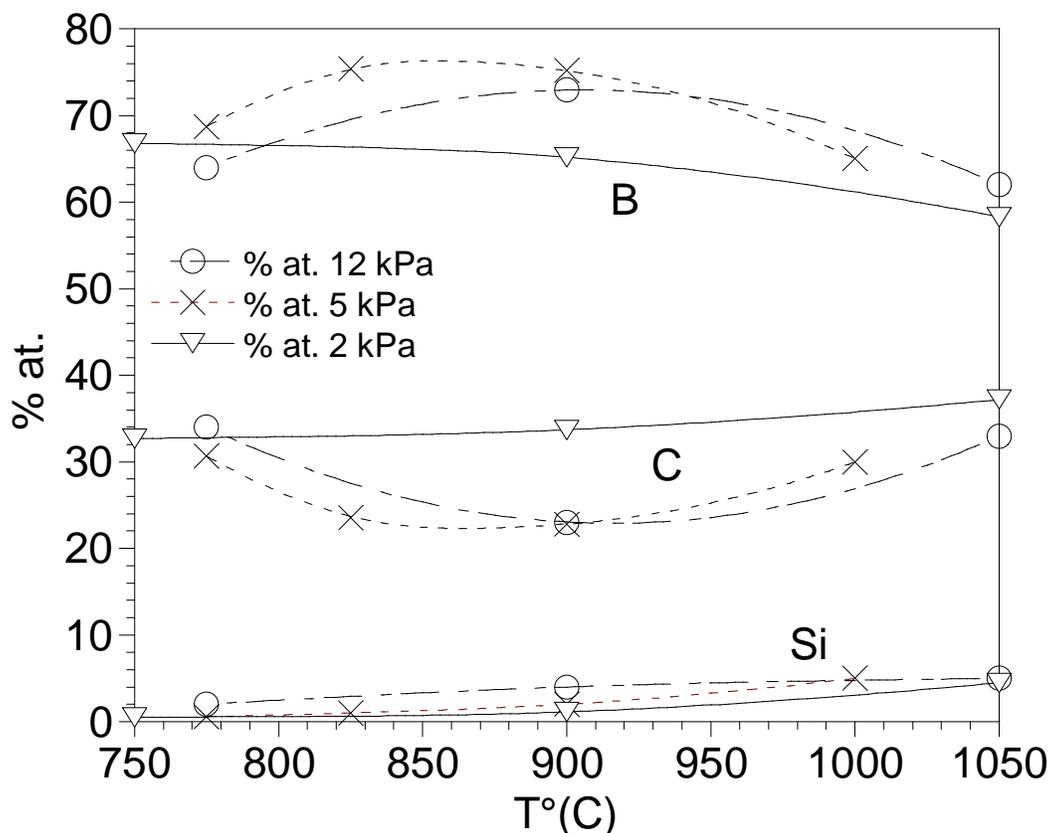


Figure 37 : Evolution de la concentration atomique du silicium, du carbone et du bore dans les dépôts en fonction de la température à 2, 5 et 12 kPa pour $\alpha = 20$ et $\beta = 0,3$.

Le rapport atomique Si/C dans le dépôt demeure relativement faible compte tenu du fait que ces deux éléments proviennent du même gaz précurseur (MTS : CH_3SiCl_3). Pour l'ensemble des conditions étudiées, la concentration en silicium varie de 0,5 à 18 % at., alors que le taux de carbone varie de 22,8 à 42 % at. Le taux de bore reste lui relativement élevé pour l'ensemble des conditions (40 % à 75,4 % at.).

La concentration en silicium augmente lorsque la température et la pression augmentent et lorsque la composition varie de la condition $\alpha = 20$; $\beta = 0,3$ à $\alpha = 12$; $\beta = 1$ (c'est-à-dire lorsque les pressions partielles de MTS et de H_2 augmentent et celle de BCl_3 diminue). Le taux de silicium diminue lorsque le débit augmente (tableau 7), c'est-à-dire lorsque le temps de séjour et la décomposition du MTS diminuent.

L'évolution du taux de carbone et de bore en fonction de la température est plus complexe. Un minimum relatif de la concentration en carbone et un maximum de la teneur bore sont observés à 900°C.

Une augmentation du paramètre β (pour $\alpha = 20$, $P = 5$ kPa, $T = 900^\circ\text{C}$, $Q = 245$ sccm), qui conduit à une augmentation de la concentration initiale de MTS et H_2 et une diminution de celle de BCl_3 , enrichit la teneur du dépôt en silicium et en carbone et appauvrit celle en bore. Ce résultat est en accord avec l'étude thermodynamique menée par Goujard et al., lorsque $\alpha = 20$, qui avait établi qu'une augmentation de β se traduisait par une augmentation de la proportion de SiC et une diminution de celle du carbure de bore B_xC [Goujard 1994 (2)] (figure 36, 37).

Une corrélation peut être établie entre la composition chimique du dépôt et l'étude cinétique précédemment effectuée, concernant l'influence de la température. En effet, pour les dépôts réalisés à la condition $\alpha = 12$, $\beta = 1$, une transition de la composition du dépôt est observée à 900°C . Le taux de carbone augmente et celui de bore diminue lorsque la température augmente au-delà de 900°C . Cette transition est également observée pour les dépôts effectués à la condition $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$ mais uniquement à 5 et 12 kPa. Une transition de la vitesse de dépôt a également été observée aux alentours de 900°C lors de l'étude cinétique, pour les conditions réalisées à 5 et 12 kPa (figure 32, 33). En effet une forte augmentation de l'énergie d'activation a été observée à partir de 900°C . Cette transition dans la composition chimique du dépôt, tout comme celle du régime cinétique, s'explique vraisemblablement par une modification de l'étape limitante contrôlant la cinétique de dépôt et du mécanisme réactionnel conduisant à la formation du solide.

4.2 Observations par microscopie électronique à balayage

Des échantillons fracturés ont été observés par MEB. Comme pour le système B-C, la section des dépôts obtenus à basse température apparaît lisse et révélatrice d'une micro texture homogène et fine (figure 39 (a)). Aux plus hautes températures, les dépôts obtenus révèlent une nano texture extrêmement fine (figure 39 (b)).

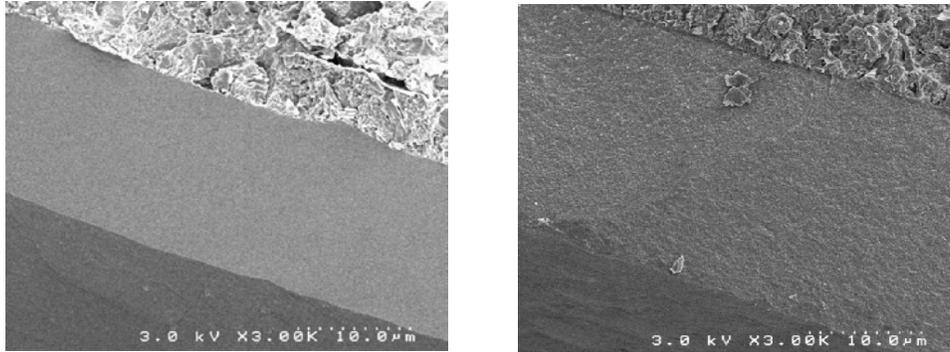


Figure 39 : Clichés MEB de dépôts simplement fracturés (a) $\alpha = 12$; $\beta = 1$; $P = 12$ kPa ; $T = 900^\circ\text{C}$; $Q = 175$ sccm (x 3000) ; (b) $\alpha = 20$; $\beta = 0,3$; $P = 12$ kPa ; $T = 1050^\circ\text{C}$; $Q = 243$ sccm (x 3000)

4.3 Analyse par microspectroscopie Raman (RMS)

L'intégralité des dépôts a été examinée par RMS. Les spectres des dépôts effectués pour les conditions $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$, $P = 12$ kPa, $T = 1050^\circ\text{C}$ et $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $P = 12$ kPa $T = 1050^\circ\text{C}$ sont présentés à la figure 40. Malgré la température d'élaboration relativement élevée, les spectres sont caractéristiques d'un dépôt mal cristallisé voire amorphe. Les bandes D et G relatives au carbone libre sont absentes ce qui démontre qu'il n'est pas présent (sous une forme aromatique sp^2) dans le dépôt. Les deux spectres de la figure 40 révèlent des différences notables. Le spectre réalisé à $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$, $P = 12$ kPa, $T = 1050^\circ\text{C}$ est similaire à celui obtenu à partir de dépôts dans le système B-C, avec une très large bande aux environs de $800\text{-}1400^\circ\text{C}$, coïncidant aux modes de respirations des icosaèdres $B_{11}C$ dans B_4C . Dans le deuxième spectre ($\alpha = 12$, $\beta = 1$, $P = 12$ kPa, $T = 1050^\circ\text{C}$), une troisième bande apparaît aux alentours de $700\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ dans une gamme de fréquence correspondant au SiC [Feldman 1968]. Le passage de la composition $\alpha = 20$; $\beta = 0,3$ à $\alpha = 12$; $\beta = 1$ se traduit effectivement par l'augmentation de la pression partielle de MTS et de H_2 et par la diminution de celle de BCl_3 . Cet enrichissement de la phase gazeuse en MTS, qui mène à une augmentation du taux de silicium dans le dépôt, pourrait également se traduire par l'apparition de SiC sous forme nanocristallisée (caractérisée par une bande particulièrement large).

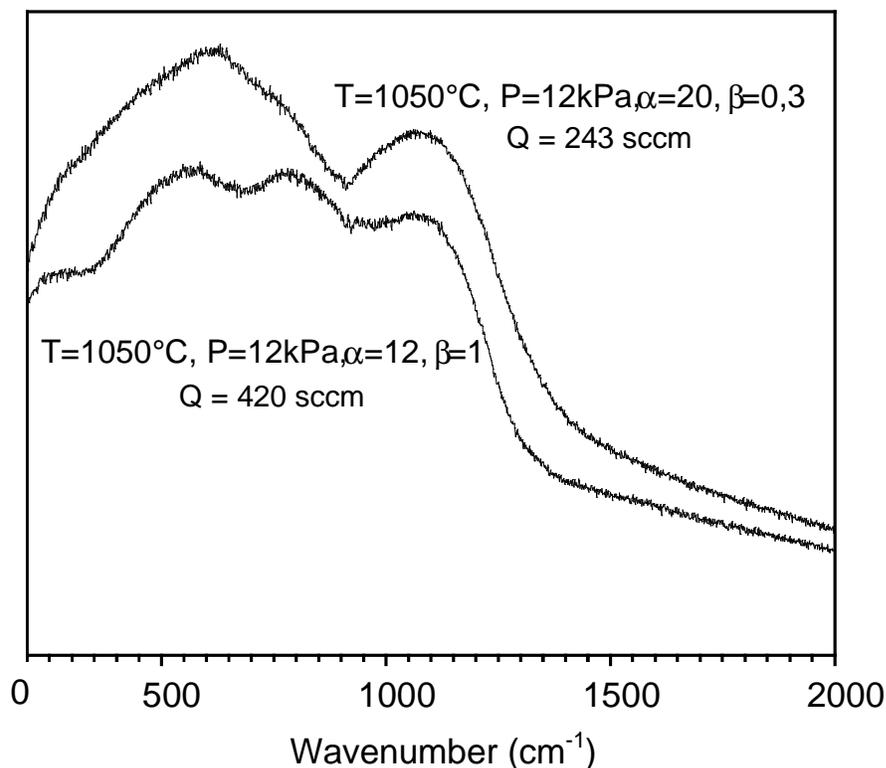


Figure 40 : spectres Raman des dépôts

($T = 1050^{\circ}\text{C}$, $P = 12\text{kPa}$, $\alpha = 12$, $\beta = 1$; $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $P = 12\text{kPa}$, $\alpha = 20$, $\beta = 0,3$).

4.4 Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X des dépôts a été menée afin de confirmer les résultats précédents et en particulier concernant l'éventuelle présence de carbure de silicium.

Afin d'augmenter la probabilité de la présence de carbure de silicium, l'échantillon soumis à l'analyse a été choisi avec un fort taux de silicium et pour une température d'élaboration élevée. Le dépôt sélectionné est le même que celui qui illustre l'analyse RMS (12 kPa avec $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 420$ sccm et $T = 1050^{\circ}\text{C}$).

Le spectre a été réalisé avec une incidence de 5° et en déplaçant le détecteur. Cette méthode minimise l'influence du substrat et la profondeur analysée demeure constante pour l'ensemble du spectre. Le diffractogramme permet d'identifier les pics relatifs au carbure de silicium les plus intenses (les raies (111), (220) et (311)) (figure 41). Les autres raies détectées proviennent du graphite constituant le substrat. Cette étude confirme bien la présence de carbure de silicium monocristallisé dans le dépôt.

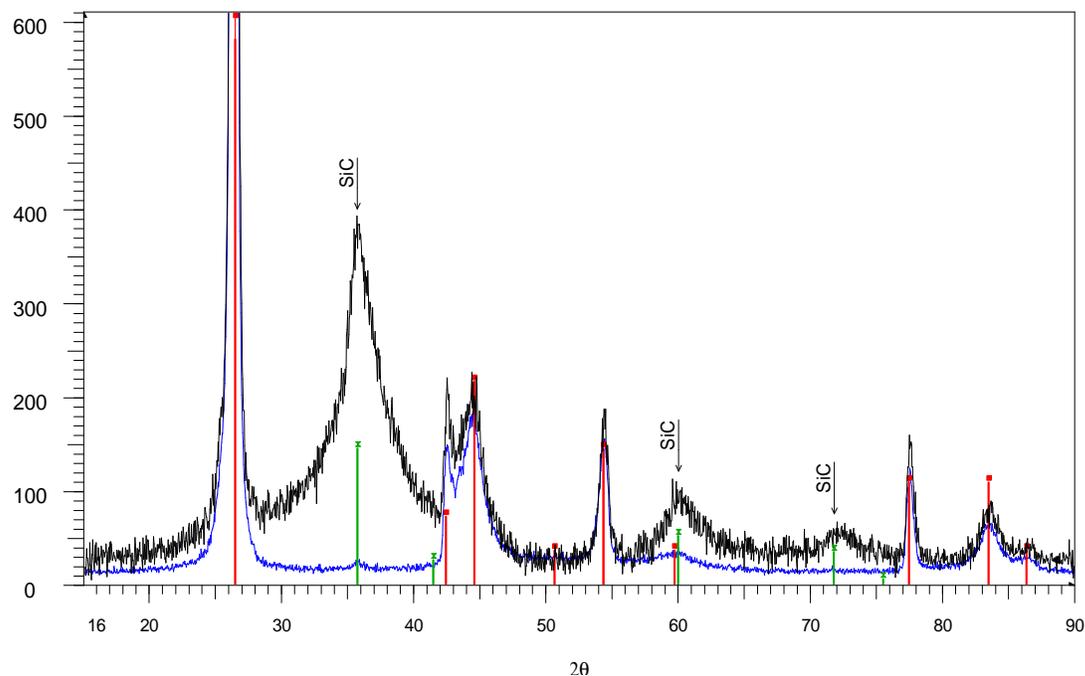


Figure 41 : Spectres XRD de l'échantillon élaboré à 12 kPa

$\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 420$ sccm et $T = 1050^\circ\text{C}$

4.5 Microscopie électronique en transmission

Afin de déterminer la structure des dépôts à l'échelle nanométrique, une analyse en microscopie électronique en transmission a été réalisée. L'échantillon utilisé pour cette étude est le même que celui étudié par RMS et par DRX. La préparation de l'échantillon était similaire à celle décrite dans le chapitre précédent.

Les images obtenues à faible grossissement en mode fond clair montrent que le matériau est constitué de petits domaines cristallisés (d'environ cinq nanomètres de diamètre) contenus dans une phase amorphe (figure 42(a)).

Des clichés de diffraction électroniques ont été effectués et permettent de déterminer la nature des phases cristallisées. Des anneaux de diffraction sont visibles et leur indexation correspond au réseau du SiC_β (diffraction (111)). Les anneaux de diffraction observés sont continus et diffus et indiquent que la phase SiC_β est présente sous la forme de nanocristaux orientés aléatoirement. Ce résultat confirme les analyses par RMS et par diffraction des rayons X. Aucune raie de diffraction correspondant au carbure de bore cristallisé n'a été mise en évidence (figure 43).

Les clichés réalisés en mode fond noir sur 4 points distincts de l'anneau (111) (le plus intense) révèle tous un aspect similaire aux clichés réalisés en mode fond clair, c'est-à-dire la

présence de cristaux nanométriques dispersés dans une phase amorphe. Ceci confirme que les nano-cristaux sont effectivement constitués de SiC_β et qu'ils présentent une orientation aléatoire (figure 42(b)).

La technique en mode de contraste de phase, fournit des images des franges de réseaux à haute résolution. Ces clichés ont permis de visualiser les franges (111) des domaines cohérents du SiC_β (lorsque ceci se trouve dans les conditions de Bragg) (figure 44). La distance entre les franges est estimée à 0,252 nm et correspond à la distance inter-réticulaire des plans (111) du SiC_β . L'analyse à haute résolution n'a révélé la présence d'aucune frange de réseau (002) du carbone et confirme donc l'absence de carbone libre sous forme d'empilements de couches aromatiques.

Les dépôts de Si-B-C élaborés à 12 kPa, 1050°C avec $\alpha = 12$, $\beta = 1$ et $Q = 420$ sccm sont donc constitués de cristaux de SiC_β orientés de façon aléatoire, vraisemblablement entourés par une phase amorphe de carbure de bore (B_xC).

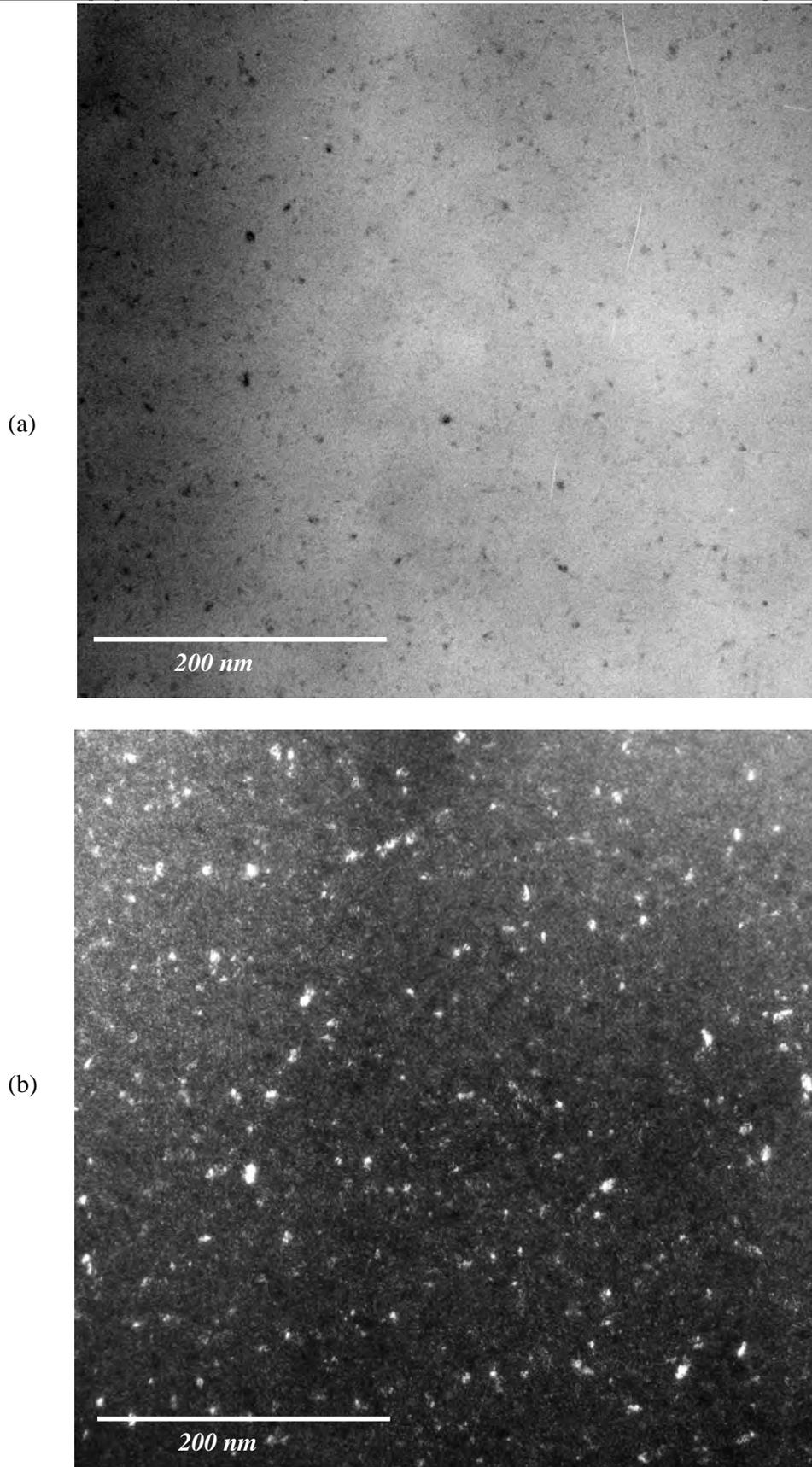


Figure 42 : Micrographie MET en mode fond clair (a) et mode fond noir (b) correspondant au dépôt Si-B-C réalisé à 12 kPa, $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 420$ sccm et $T = 1050^\circ\text{C}$

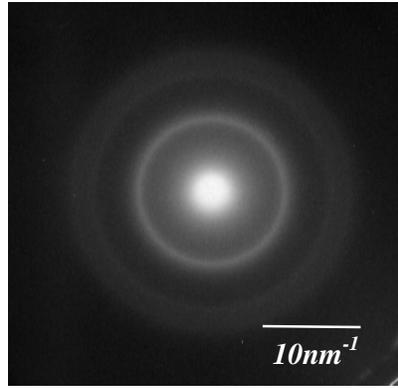


Figure 43 : Cliché de diffraction correspondant au dépôt Si-B-C réalisé à 12 kPa $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 420$ sccm et $T = 1050^\circ\text{C}$

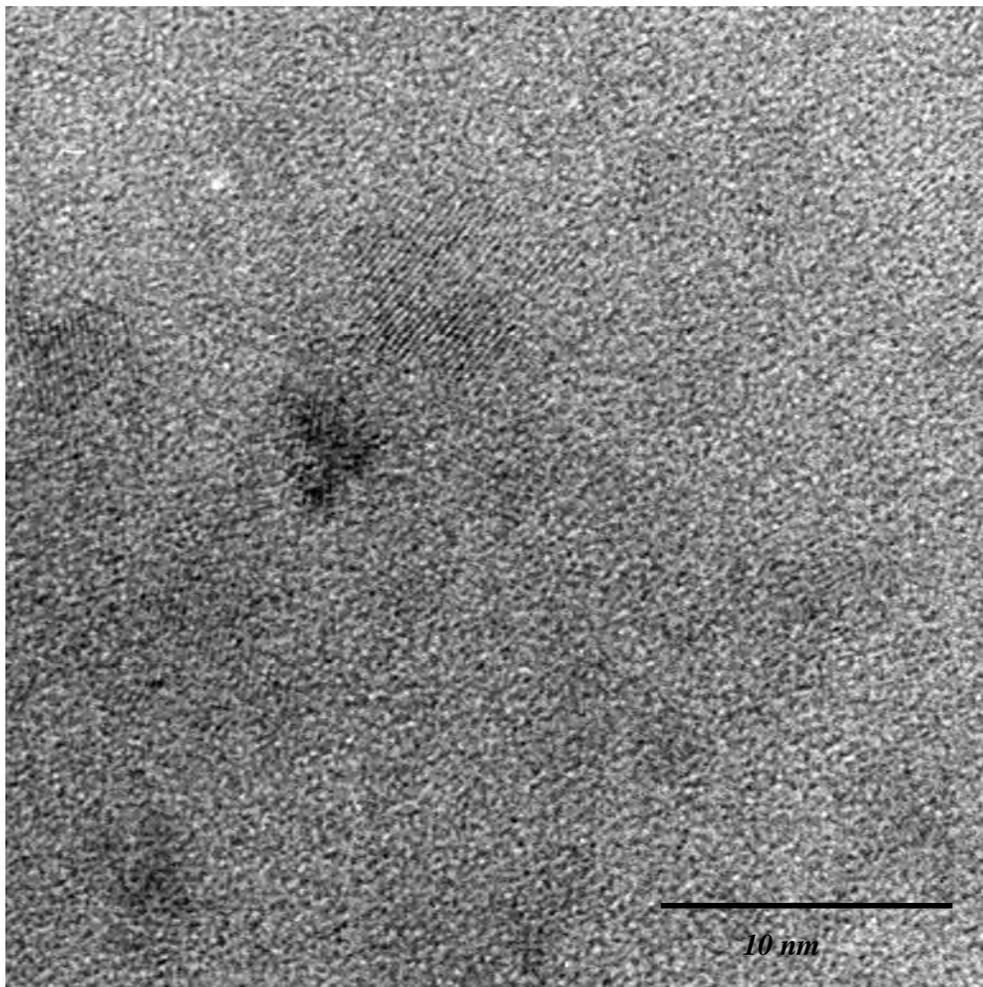


Figure 44 : Micrographie METHR du dépôt Si-B-C réalisé à 12 kPa $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 420$ sccm et $T = 1050^\circ\text{C}$

4.6 Détermination par ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) du taux d'hydrogène

Les analyses en ERDA ont été réalisées au centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG). Cette technique permet d'évaluer le taux d'hydrogène de couches minces.

Le principe de cette méthode est de faire interagir une particule de haute énergie avec le noyau d'un atome au repos. Les trajectoires des particules après le choc sont définies par les lois de la collision élastique.

Cette technique est inspirée de l'analyse RBS (Rutherford BackScattering) où sont détectées les particules incidentes légères (He^+) après leur rétrodiffusion vers l'arrière par les atomes plus lourds de la cible. Pour l'analyse ERDA, l'intérêt est porté sur les atomes cibles qui sont diffusés vers l'avant (tel que l'hydrogène de masse plus faible que l'ion incident). Si la surface de la cible est orientée en incidence rasante par rapport au faisceau initial, une partie des atomes d'hydrogène auront suffisamment d'énergie pour en ressortir et être capté par un détecteur. Un absorbant est placé devant le détecteur de façon à arrêter les ions hélium diffusés vers l'avant et à ne laisser passer que les atomes d'hydrogène éjectés de l'échantillon (figure 45). Un spectre en énergie est obtenu pour les atomes d'hydrogène qui va directement traduire sa concentration atomique en fonction de la profondeur de matériau analysée.

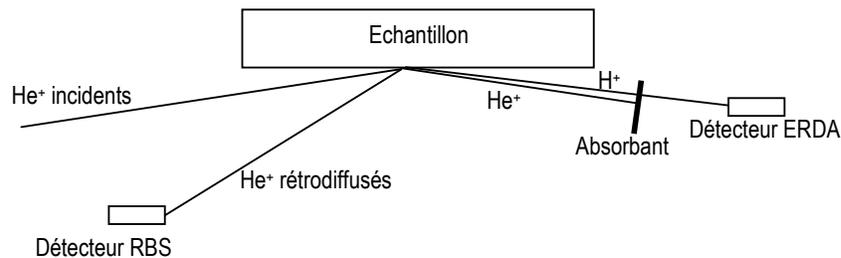


Figure 45 : Schéma de principe de la technique ERDA

La mesure a été réalisée avec un faisceau d'ion He^+ d'énergie égale à 2,3 MeV, ce qui permet de sonder une profondeur d'environ $0,35 \mu\text{m}$, la surface correspondant à une ellipse de dimensions $1 \times 3 \text{ mm}^2$. Cette technique ne nécessite pas l'utilisation d'échantillon de référence.

Les analyses ont été effectuées sur des dépôts réalisés pour une même condition ($\alpha = 12$; $\beta = 1$; $P = 12 \text{ kPa}$; $Q = 420 \text{ sccm}$) mais à deux températures différentes (775°C ; 900°C), correspondant à deux régimes cinétiques distincts (figure 34). Lorsque la température augmente, l'énergie d'activation augmente ainsi que le taux de silicium et de bore dans le dépôt contrairement à celui du carbone qui diminue (tableau 7). Pour cette analyse, les dépôts

ont été réalisés spécialement sur des wafers de silicium de façon à obtenir un dépôt plan avec des surfaces parallèles (condition indispensable compte tenue de l'incidence rasante du faisceau d' He^+).

Les résultats obtenus exprimés en pourcentages atomiques sont reportés dans le tableau ci-dessous en prenant en compte les concentrations en B, C et Si obtenues par l'analyse AES (tableau 8).

| Référence | Film de surface | Volume de l'échantillon |
|-----------|--|---|
| T = 775°C | $\text{Si}_{2,3}\text{C}_{36,2}\text{B}_{61,5}\text{Cl}_{1,2}\text{O}_{2,3}\text{H}_{3,7}$ $e = 600.10^{15} \text{ at/cm}^2$ H = 3,4 ± 0,1 %at. | $\text{Si}_{2,3}\text{C}_{36,2}\text{B}_{61,5}\text{Cl}_{1,2}\text{O}_{2,3}\text{H}_{1,3}$ H = 1,2 ± 0,1 %at. |
| T = 900°C | $\text{Si}_1\text{H}_{0,045}$ $e = 350.10^{15} \text{ at/cm}^2$ H = 4,3 ± 0,1 %at. | $\text{Si}_{6,8}\text{C}_{23,9}\text{B}_{69,3}\text{H}_{0,2}$ H # 0,2 ± 0,1 %at. |

Tableau 8 : Pourcentage atomique d'hydrogène présent dans le dépôt pour la condition $\alpha = 12$; $\beta = 1$; $P = 12 \text{ kPa}$; $Q = 420 \text{ sccm}$ à 775°C et 900°C

Pour la quantification du taux d'hydrogène, le spectre RBS est pris en compte, associé à la composition en élément majeur de l'échantillon. Le spectre RBS a identifié la présence de chlore et d'oxygène dans le premier échantillon. L'introduction de ces éléments dans la composition ne vient pas modifier de façon notable la teneur calculée en hydrogène.

La couche de pollution de surface, classiquement observée en analyse ERDA, ne peut être simulée sur la deuxième référence que par l'existence d'un film de silicium.

Un taux d'hydrogène particulièrement faible est observé au cœur de l'échantillon sur le traitement dans le cas du dépôt réalisé à 900°C. La valeur trouvée est entachée d'une incertitude relativement élevée (limite de détection de la méthode).

Le taux d'hydrogène dans le dépôt réalisé à 775°C est plus élevé (# 1,2 %at.) mais reste relativement faible. L'hypothèse de l'existence de liaisons de type C-H sp^3 (tel que dans les carbones amorphes ou diamond-like hydrogénés), qui pourrait expliquer l'absence de carbone libre de type sp^2 , n'est pas confirmée par cette analyse.

A température élevée, le taux d'hydrogène diminue et devient négligeable à 900°C. L'augmentation de la température accélère en effet la déshydrogénation des hydrocarbures précurseurs de carbone dans le dépôt.

5 Analyse de la phase gazeuse

La spectroscopie infra-rouge in-situ a permis d'observer 7 espèces gazeuses qui sont : MTS, SiCl_4 , $\text{H}_x\text{SiCl}_{(4-x)}$, CH_4 , HCl , BCl_3 et HBCl_2 (figure 46). L'indexation des pics caractéristiques du MTS et des espèces qui en découlent a été effectuée à l'aide d'études de dépôts CVD et CVI dans le système SiC à partir de MTS et de H_2 [Brennfleck 1999, Féron 2000, Hopfe 1995, Jonas 1995] et d'études menées sur la réduction du MTS par H_2 [Burgess 1974]. L'analyse de BCl_3 et de HBCl_2 s'est appuyée sur l'étude précédemment effectuée sur le système B-C.

L'analyse de la phase gazeuse est réalisée à partir de la température ambiante et jusqu'à 1050°C , pour les conditions déjà étudiées lors de l'étude cinétique :

- A P = 2 kPa ; $\alpha = 12, \beta = 1, Q = 245$ sccm
 $\alpha = 20, \beta = 0.3, Q = 243$ sccm
- A P = 5 kPa ; $\alpha = 12, \beta = 1, Q = 245$ sccm
 $\alpha = 20, \beta = 0.3, Q = 243$ sccm
- A P = 12 kPa ; $\alpha = 12, \beta = 1, Q = 175$ sccm
 $\alpha = 12, \beta = 1, Q = 420$ sccm
 $\alpha = 20, \beta = 0.3, Q = 365$ sccm

L'évolution de l'aire du pic caractéristique de chaque espèce est tracée en fonction de la température et l'influence de cette dernière est déduite ainsi que celle du débit, de la pression totale et de la composition de la phase gazeuse.

Les résultats concernant cette étude sont commentés essentiellement sur la base de l'analyse réalisée à 12 kPa pour $\alpha = 12, \beta = 1, Q = 420$ sccm, car l'influence de la température sur la composition du dépôt est particulièrement importante pour cette condition (figure 47). L'influence de la température sur l'évolution de la phase gazeuse est analysée avec et sans préforme (comme pour l'étude du système B-C), pour évaluer l'influence des réactions hétérogènes. L'intégralité des conditions réalisées à 2, 5 et 12 kPa est reportée en annexe (annexe 3).

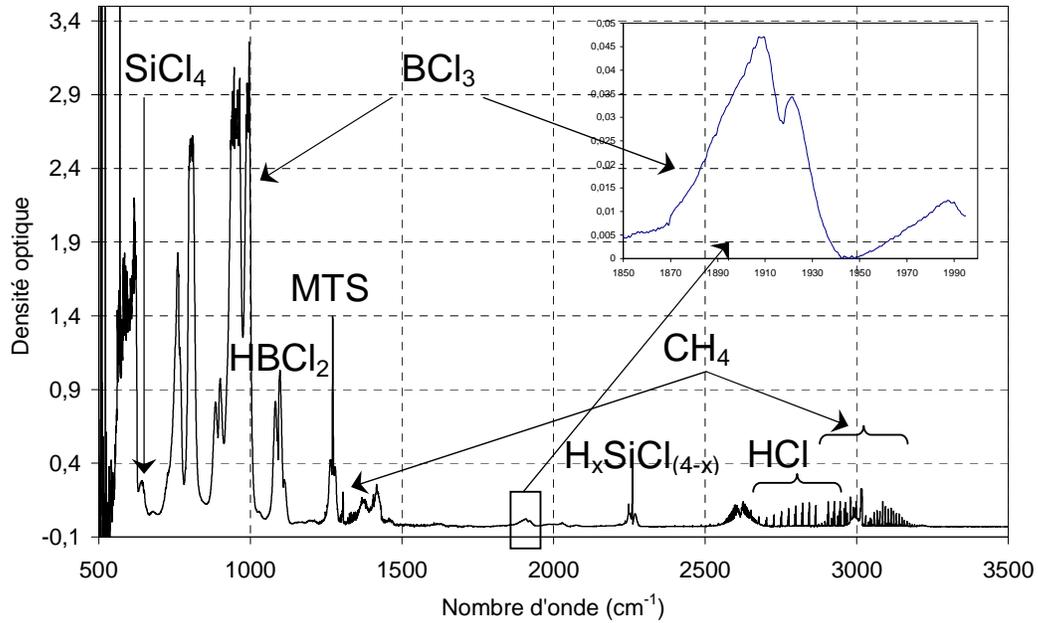


Figure 46 : Exemple de spectre d'absorption IRTF représentant la densité optique en fonction du nombre d'onde (cm⁻¹)

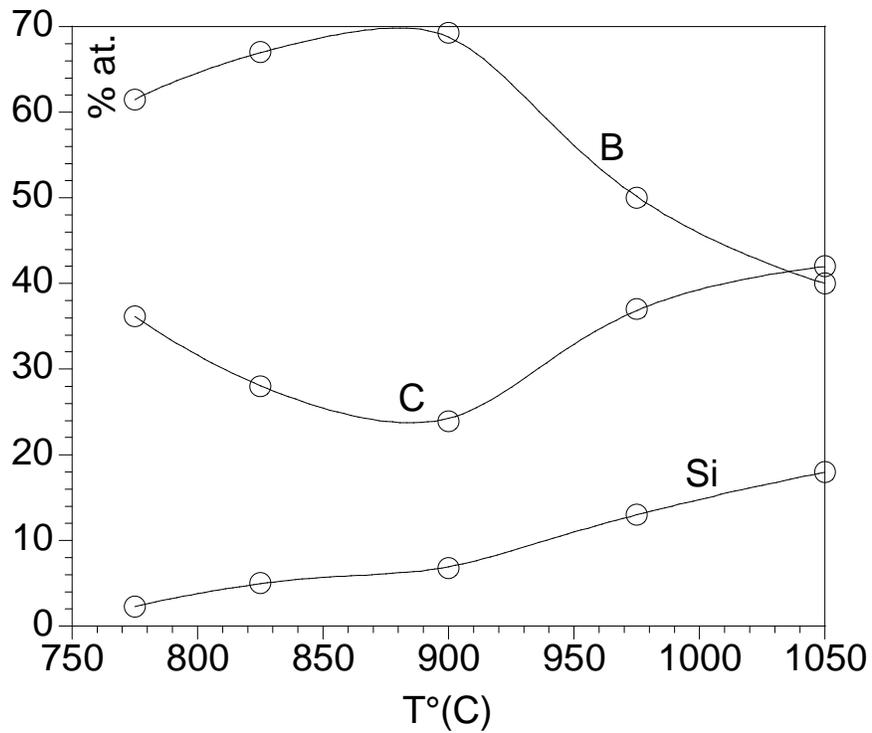


Figure 47 : Evolution du % at. de silicium, de carbone et de bore en fonction de la température à 12 kPa pour $\alpha = 12$ et $\beta = 1$

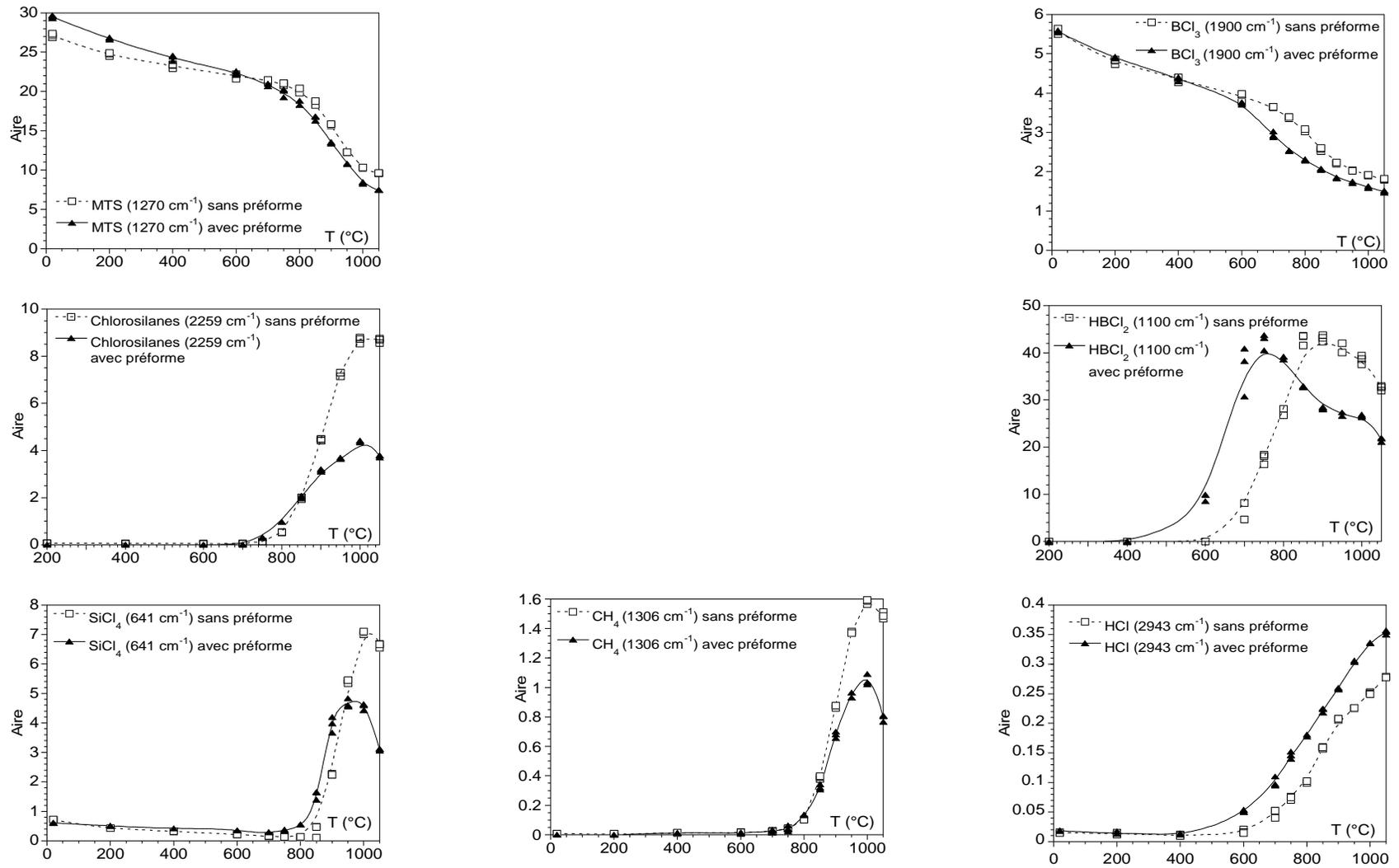


Figure 48 : Analyse de la phase gazeuse à 12 kPa pour $\alpha = 12$ et $\beta = 1$

Les évolutions de toutes les espèces détectées sont répertoriées à la figure 48, avec tout d'abord le MTS et les espèces qui en sont issues, tels que les chlorosilanes (SiCl_4 , $\text{H}_x\text{SiCl}_{(4-x)}$), CH_4 et HCl , puis le BCl_3 et ses produits de réactions : HBCl_2 et HCl .

Dés les faibles températures (de 20 à 500°C), les aires des pics caractéristiques des espèces précurseurs (MTS et BCl_3) diminuent légèrement lorsque la température augmente. Ce phénomène est vraisemblablement lié à la diminution de la concentration des gaz, due à la dilatation thermique.

A partir de 600°C, le BCl_3 est fortement consommé et conduit à la production de HBCl_2 et de HCl . Aux alentours de 800°C, le MTS est également consommé, produisant des chlorosilanes du type $\text{H}_x\text{SiCl}_{(4-x)}$ et du SiCl_4 .

Afin d'accroître le rôle joué par les réactions hétérogènes, une préforme poreuse a été ajoutée dans la zone chaude du réacteur. La consommation de BCl_3 à lieu dans ce cas à partir de 400°C avec, comme précédemment décrit, l'apparition des espèces HBCl_2 et HCl . Comme pour le système B-C, la décomposition en phase homogène du BCl_3 est favorisée par la présence d'une préforme. Dans le cas du MTS, sa décomposition est légèrement favorisée (dés 750°C), en présence d'une préforme.

L'évolution de l'aire du pic caractéristique de HBCl_2 en fonction de la température fait ressortir un maximum vers 850-900°C en absence de préforme et 750°C en présence d'une préforme (figure 48). Cette espèce serait ainsi produite en phase homogène pour les basses températures ($T < 900^\circ\text{C}$ sans préforme et $T < 750^\circ\text{C}$ avec préforme) et consommée en phase hétérogène et homogène à plus haute température ($T > 900^\circ\text{C}$ sans préforme et $T > 750^\circ\text{C}$ avec préforme). Aux températures les plus élevées ($T > 850^\circ\text{C}$), l'écart entre les aires des pics relatifs à HBCl_2 obtenues avec et sans préforme traduit principalement la contribution de la consommation hétérogène. L'augmentation de la consommation hétérogène de HBCl_2 , qui atteint un maximum à 900°C, se traduit par l'augmentation du taux de bore dans le dépôt, qui est lui aussi maximum à 900°C (figure 47).

Dans le cas des chlorosilanes et du méthane, l'évolution des aires de pics caractéristiques de ces espèces en fonction de la température fait ressortir un maximum vers 1000°C en présence et en absence de préforme. L'écart entre les évolutions des aires de pics obtenues avec et sans préforme ne cesse d'augmenter à partir de 900°C. Ces deux espèces seraient par conséquent de plus en plus consommées par les réactions hétérogènes de 900 à 1050°C (figure 48). Cet accroissement de la consommation hétérogène à partir de 900°C se traduit par une augmentation du taux de silicium et de carbone dans le dépôt à cette température (figure 47).

La production de HCl est favorisée par la présence d'une préforme. Ce produit de réaction est obtenu uniquement par les réactions homogènes à basse température puis par les réactions homogènes et hétérogènes à plus haute température.

D'autres corrélations peuvent être établies entre l'analyse de la phase gazeuse et les autres analyses physico-chimiques, afin de mettre en évidence l'influence des paramètres de la CVD sur le mécanisme de dépôt. L'analyse de la phase gazeuse révèle une forte diminution de la consommation hétérogène des espèces issues de la décomposition du MTS lorsque la composition de la phase gazeuse passe de $\alpha = 12$; $\beta = 1$ à $\alpha = 20$; $\beta = 0,3$ (figure 49). Cette évolution de la composition initiale du mélange gazeux équivaut à la diminution de la pression partielle de MTS et de H_2 , qui ralentit la décomposition du MTS. Cette diminution de la consommation hétérogène de MTS est directement liée à la diminution du taux de silicium dans le dépôt (figure 50).

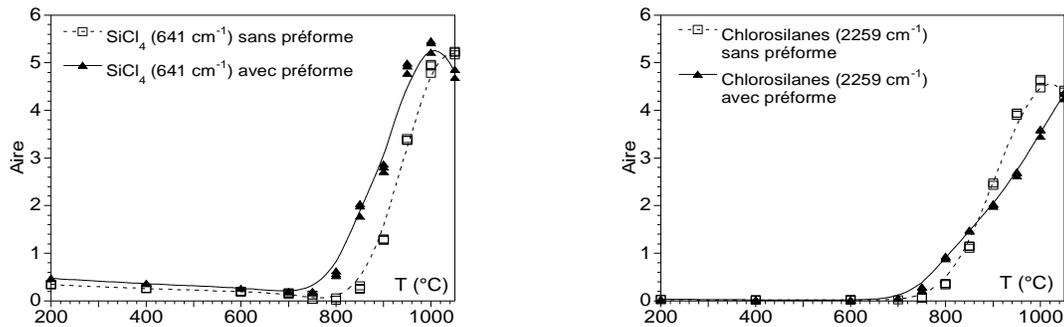


Figure 49 : Evolution des aires des pics du $SiCl_4$ et des chlorosilanes en fonction de la température à 12 kPa ; $\alpha = 20$; $\beta = 0,3$; $Q = 365$ sccm

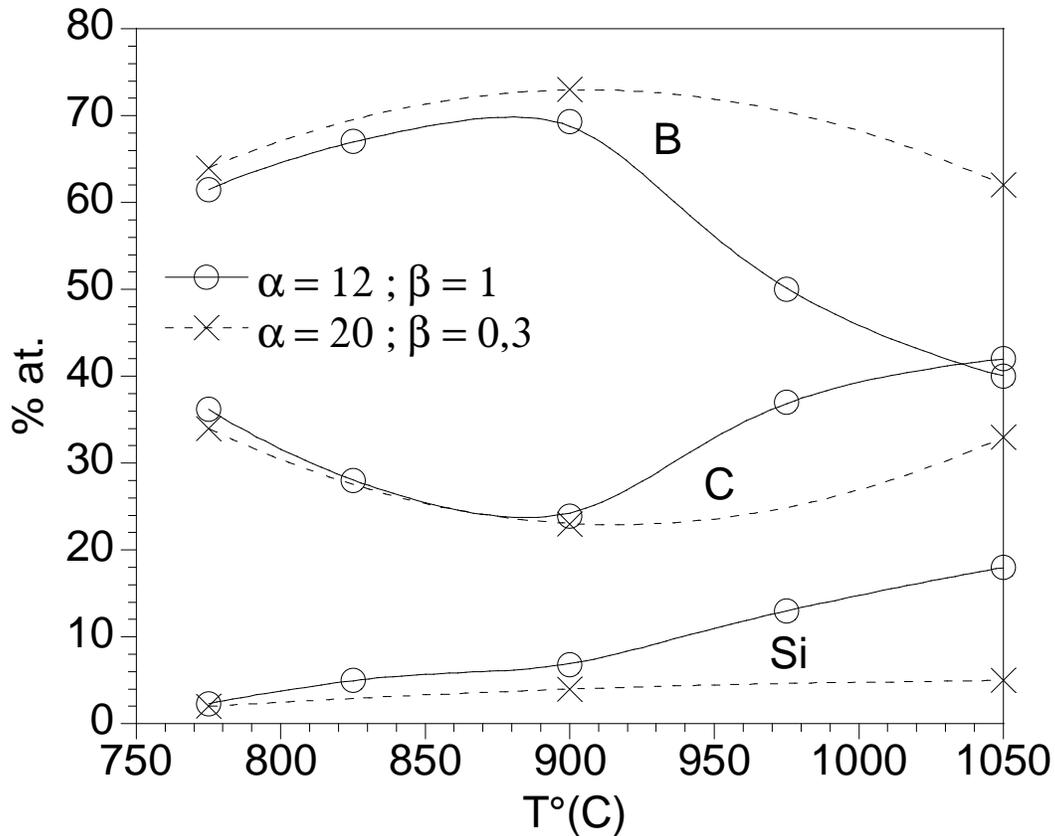


Figure 50 : % at. de silicium, de carbone et de bore en fonction de la température à 12 kPa pour $\alpha = 12$ et $\beta = 1$ et $\alpha = 20$ et $\beta = 0,3$

Lors de l'analyse de la phase gazeuse, la condition $P = 5$ kPa, $\alpha = 12$, $\beta = 1$, $Q = 245$ sccm a été comparée avec une condition similaire mais en absence de BCl_3 , ceci afin de mettre en évidence le rôle joué par BCl_3 sur la décomposition du MTS. La production de SiCl_4 est fortement accélérée par la présence de BCl_3 , alors que celle de CH_4 paraît pratiquement inchangée. L'accélération de la décomposition homogène du MTS, provoquée par la présence de BCl_3 se traduit de façon très différente sur les concentrations respectives de SiCl_4 et de CH_4 . Le fait que la concentration de CH_4 n'évolue pas en présence ou en absence de BCl_3 pourrait s'expliquer par la consommation hétérogène de CH_4 dès les faibles températures compensant ainsi sa production homogène. Cette hypothèse pourrait expliquer le taux de carbone élevé (notamment par rapport à celui du silicium) dans les dépôts dès les basses températures (figure 51).

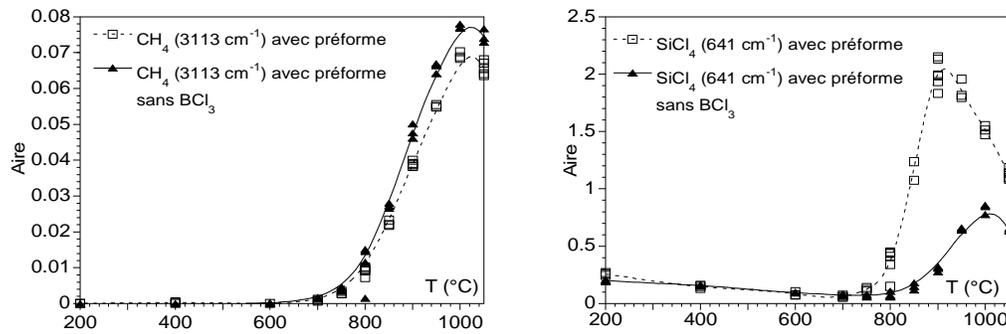


Figure 51 : Evolution des aires des pics de CH_4 et de SiCl_4 en fonction de la température à 5 kPa ; $\alpha = 12$; $\beta = 1$; $Q = 245$ sccm avec et sans BCl_3 .

Le rôle joué par la pression, a également été examiné. La consommation hétérogène des chlorosilanes est favorisée par une augmentation de la pression (figure 52). Cette évolution peut être reliée à la composition du solide déposé et en particulier au taux de silicium. L'augmentation de la pression se traduit par une augmentation significative de la concentration en silicium (tableau 7).

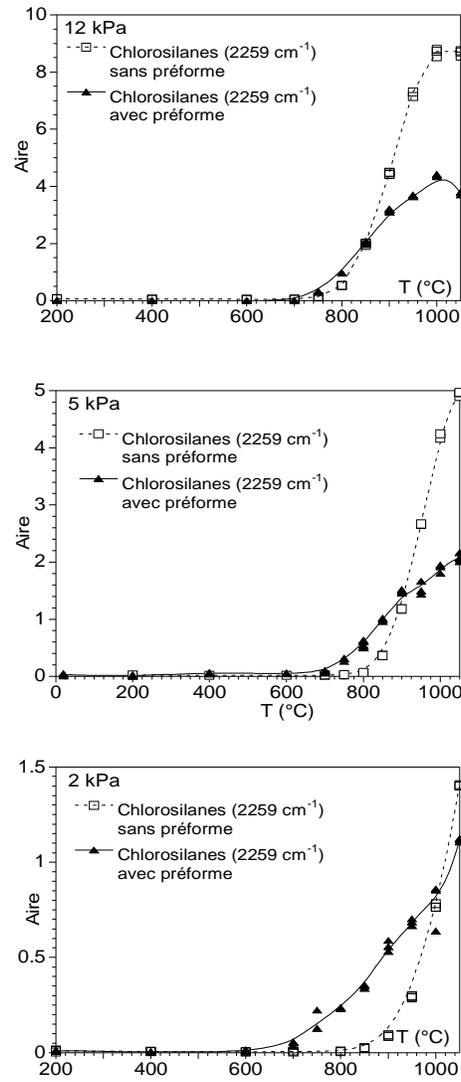


Figure 52 : Evolution des aires des pics des chlorosilanes en fonction de la température à 12, 5, 2 kPa ; $\alpha = 12$; $\beta = 1$.

Les analyses obtenues en faisant varier le débit total, montre que la consommation hétérogène de HBCl_2 augmente lorsque le débit diminue (figure 53). En effet une diminution du débit, qui équivaut à augmenter le temps de séjour, favorise la décomposition hétérogène des espèces gazeuses. L'effet du débit total a été étudié lors de l'étude cinétique, pour des températures moyennes (pour lesquelles l'énergie d'activation est importante). Une diminution du débit (ou une augmentation du temps de séjour) accélère la décomposition des espèces gazeuses et provoque ainsi une augmentation de la vitesse de dépôt (figure 29).

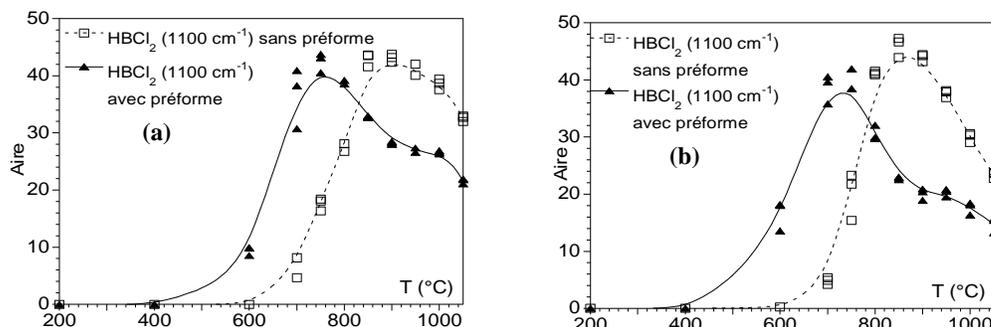


Figure 53 : Evolution des aires des pics de HBCl_2 en fonction de la température à (a) 420 sccm et (b) 175 sccm ;

$$P = 12 \text{ kPa} ; \alpha = 12 ; \beta = 1.$$

6 Conclusion

L'étude réalisée sur le système $\text{MTS}/\text{BCl}_3/\text{H}_2$ à 12 kPa suggère l'existence de plusieurs mécanismes de dépôt selon la gamme de température étudiée.

A basse température, i.e., entre 800 et 900°C, l'énergie d'activation de la vitesse de dépôt est relativement faible ($E_a < 200 \text{ kJ/mol}$), l'ordre réactionnel par rapport à MTS est inférieur à 0,8 et la composition chimique du dépôt est riche en bore et en carbone, avec un rapport B/C situé aux alentours de 2 (le silicium est présent sous forme de traces). La cinétique de dépôt est plutôt dominée par les réactions hétérogènes des hydrocarbures issus de la décomposition du MTS (CH_3°) avec les espèces borées (BCl_3 , HBCl_2 ...). Le solide formé est amorphe et essentiellement constitué de liaisons B-B et B-C, les liaisons B-B étant en proportion moins grande que dans la structure B_4C (les liaisons C-C aromatiques étant apparemment exclues).

Aux températures moyennes, entre 900 et 1000°C, l'énergie d'activation est beaucoup plus importante qu'à basse température ($E_a \approx 300 \text{ kJ/mol}$) et l'ordre réactionnel par rapport au MTS augmente ($n_{\text{MTS}} = 1,6$), ce qui suggère un changement du mécanisme chimique limitant la cinétique du dépôt. Ce phénomène coïncide avec un enrichissement en silicium, une augmentation du taux de carbone et une diminution de celui du bore dans les dépôts. Par

ailleurs, l'analyse de la phase gazeuse indique que la consommation des chlorosilanes en phase hétérogène ne cesse d'augmenter à partir de 900°C. Dans cette gamme de température, la cinétique de dépôt devient davantage influencée par les réactions impliquant les dérivés siliciés produits par la décomposition du MTS (e.g., SiCl_3 , chlorosilanes). Le dépôt demeure amorphe mais s'enrichit en silicium au fur et à mesure que la température augmente. Outre les liaisons B-B et B-C, de nouvelles liaisons avec les atomes de silicium (qui présente un environnement tétraédrique, probablement SiC_4) apparaissent, mais en quantité insuffisante pour justifier la formation de cristallites de SiC.

Pour les températures les plus élevées ($T > 1000^\circ\text{C}$), l'étude cinétique est contrôlée par les transferts de masse. Les proportions de silicium et de carbone dans le dépôt augmentent de façon importante (du fait de la plus grande réactivité des dérivés du MTS), au point de conduire à la formation de nano-cristaux de SiC au sein d'un matériau amorphe B_xC riche en carbone (où les liaisons B-C sont majoritaires). L'établissement d'un régime de transferts de masse est favorable à la formation des phases cristallisées (dans ce cas SiC uniquement) et de manière générale, à l'établissement de l'équilibre thermodynamique. La nature des dépôts obtenus se révèle être en accord avec les prédictions à $T = 1400\text{K}$ de l'étude thermodynamique menée par Goujard et al. En effet pour $\alpha = 12$ et $\beta = 1$, (mais à une pression plus élevée) le solide obtenu à l'équilibre est constitué de B_4C , de SiC et de graphite.

Conclusion générale

Ces travaux avaient pour objectifs d'identifier les cinétiques et les mécanismes de formation des deux familles de céramiques (B-C et Si-B-C) par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), dans le but de fournir les éléments nécessaires à une modélisation globale des phénomènes et de permettre un meilleur contrôle et une optimisation du procédé. Cette étude a été motivée par le manque de données sur les cinétiques de dépôt, sur les réactions chimiques principales se produisant en phase homogène et hétérogène et enfin sur les relations entre les conditions expérimentales de CVD et les propriétés physico-chimiques des dépôts.

La première partie de la thèse a été consacrée à une synthèse bibliographique qui rappelle l'intérêt d'utiliser ces céramiques comme protection des composites contre l'oxydation. Elle décrit les grands principes de la CVD ainsi que les principaux travaux effectués sur l'élaboration CVD (Hannache [Hannache 1984] pour le système B-C et Goujard et al. pour le système Si-B-C) et la caractérisation des céramiques Si-B-C ([Hannache 1984], [Farizy 2002], [Forio 2000], [Goujard 1994 (1), (2)], [Carrere 1996]).

Les dépôts B-C analysés étaient généralement riches en carbone avec un rapport B/C atomique inférieur à 4 : $B/C_{at.} = 1,5$ pour les matériaux d'Hannache [Hannache 1984] et $B/C_{at.} = 2,6$ pour les couches analysées par Farizy [Farizy 2002]. Leur structure reste pratiquement toujours amorphe (lorsque $T < 1000^{\circ}\text{C}$) [Hannache 1984] [Farizy 2002].

Goujard et al. ont mené, suite à une étude thermodynamique dans le système Si-B-C-H-Cl (afin de déterminer le domaine expérimental le plus pertinent), une étude expérimentale qui avait pour objectif d'obtenir un dépôt uniforme en composition chimique et en épaisseur, c'est-à-dire dans des conditions où la cinétique est contrôlée par les réactions chimiques (i.e., à basse température $T = 927^{\circ}\text{C}$ et avec un débit total élevé). Pour les conditions les plus adaptées à l'infiltration de préformes (β faible, débit élevé et basse température), les dépôts Si-B-C obtenu par Goujard [Goujard 1994 (1), (2)] sont relativement riches en bore (# 65 % at. de bore, 23 % at. de carbone et 12% at. de silicium). Des compositions plus pauvres en bore et plus riches en carbone et en silicium ont été détectées dans les composites MAC [Carrere 1996]. La composition des couches varie selon son emplacement dans le composite (inter ou intra-fil).

Comme pour B-C, les dépôts Si-B-C sont très faiblement cristallisés voire amorphes [Goujard 1990, Farizy 2002, Forio 2000]. Pour certaines conditions, les dépôts SiBC sont constitués de cristallites de SiC entourés d'une phase amorphe riche en bore et en carbone [Carrere 1996, Farizy 2002].

L'étude expérimentale du présent mémoire a été effectuée à l'aide d'un réacteur CVD à parois chaudes, qui fonctionne sous pression réduite (favorisant les réactions homogènes) et qui peut être couplé soit à une microbalance, afin de suivre la prise de masse in-situ en fonction du temps, soit un spectromètre IRTF, permettant l'analyse de la phase gazeuse in-situ.

Le mélange de gaz précurseurs utilisé est $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{H}_2$ pour le système B-C et CH_3SiCl_3 (MTS)/ BCl_3/H_2 pour le système Si-B-C.

Les conditions expérimentales, utilisées pour cette étude, sont typiques de conditions favorables à l'infiltration, c'est-à-dire une température modérée ($750 < T(^{\circ}\text{C}) < 1050$), une pression réduite ($2 < P(\text{kPa}) < 12$) et une forte dilution des gaz précurseurs dans l'hydrogène.

La méthodologie suivie lors de cette étude constituait à effectuer des corrélations entre diverses approches expérimentales (étude cinétique, analyse de la phase gazeuse, caractérisation physico-chimique du dépôt), afin d'établir les lois cinétiques associées à la formation de céramiques B-C et Si-B-C et de tenter d'approcher les schémas réactionnels.

L'étude cinétique a été réalisée in-situ à l'aide d'une microbalance de précision à laquelle sont suspendus des substrats en graphite.

L'analyse de la phase gazeuse a elle aussi été réalisée in-situ par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La composition élémentaire des dépôts a été évaluée par spectrométrie d'électrons Auger. L'identification des phases et l'analyse structurale ont été effectuées par diffraction des rayons X, par microspectroscopie Raman et par microscopie électronique en transmission. La morphologie des dépôts (surfaces et sections) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB).

La seconde partie de la thèse a été consacrée à l'étude du dépôt de céramiques dans le système B-C. Un certain nombre de travaux antérieurs ont déjà été réalisés sur la CVD de ce système, mais peu utilisaient un réacteur à paroi chaude (les domaines d'applications étaient relativement éloignés des matrices auto-cicatrisantes).

La présente étude a été abordée de façon théorique grâce à une approche thermodynamique, dans un large domaine englobant les conditions expérimentales explorées. Les calculs ont été effectués à l'équilibre homogène (où seule la phase gazeuse est prise en compte) et à l'équilibre hétérogène (où les phases solides et gazeuse ont été considérées). De plus, la non-stoechiométrie du carbure de bore a été prise en compte. Cette approche nous a permis de déterminer l'influence de chacun des paramètres d'élaboration, la température (700

$< T(^{\circ}\text{C}) < 1200$), la composition de la phase gazeuse ($0,1 < \delta = x_{\text{BCl}_3} / x_{\text{CH}_4} < 20$; $0,1 < \gamma = x_{\text{H}_2} / x_{\text{BCl}_3} < 20$) (x_{0i} représente le nombre de moles initial) et la pression ($1 < P(\text{kPa}) < 20$). Des réactions chimiques globales décrivant l'évolution du système ont été déduites, pour les équilibres hétérogène (a et b) et homogène (c et d) :

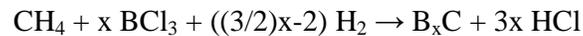


Ces dernières font intervenir des espèces intermédiaires (HBCl_2 et C_2H_2), qui seraient susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de dépôt. Enfin, pour la plus grande partie des conditions explorées, le calcul dans l'hypothèse de l'équilibre hétérogène prévoit que le solide est constitué d'un mélange aux proportions variables de B_4C et de graphite.

L'étude expérimentale a été abordée en premier lieu par une approche cinétique qui nous a permis de déterminer l'influence du débit total, de la température et de la pression partielle des gaz précurseurs sur la vitesse de dépôt. Un domaine cinétiquement contrôlé par les réactions chimiques a été mis en évidence pour une pression de 12 kPa, pour l'ensemble des compositions de la phase gazeuse et pour un débit total compris entre 250 et 500 sccm. La détermination au sein de ce régime cinétique des énergies d'activation (E_a), des facteurs pré-exponentiels (R_0) et des ordres réactionnels (n_i), nous a permis d'exprimer les lois cinétiques relatives au domaine étudié :

$$R(\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}) = R_0 \cdot \exp(E_a/RT) \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{BCl}_3}^{-0.5}$$

Ces lois cinétiques sont associées à la réaction globale :



Les valeurs de R_0 et E_a (de l'ordre de 350 kJ/mol) dépendent de la composition initiale et de l'intervalle de température (c.f., chapitre 2 tableau 3). La valeur de x varie de 2 à 3,6 en fonction de la composition de la phase gazeuse ($f(\delta, \gamma)$).

L'analyse in-situ de la phase gazeuse a permis le suivi de quatre espèces principales (CH_4 , BCl_3 , HBCl_2 , HCl). L'évaluation semi-quantitative de la concentration de ces espèces en fonction de la température a montré que la décomposition des précurseurs correspondait à l'apparition des produits de réactions (e.g., la réduction de BCl_3 par H_2 conduit à HBCl_2 et HCl). Cette analyse a confirmé expérimentalement la présence de HBCl_2 . En revanche,

l'intermédiaire C_2H_2 (également suggéré par l'étude thermodynamique) n'a pas été directement mis en évidence dans la gamme des conditions fixées. $HBCl_2$ est principalement produit en phase homogène aux plus faibles températures et est ensuite majoritairement consommé aux plus fortes températures en phase homogène et hétérogène. L'ajout d'une préforme poreuse annulaire lors de l'analyse IRTF a montré la participation de CH_4 et de $HBCl_2$ aux réactions hétérogènes. Lorsque la température augmente vers les valeurs les plus élevées ($T > 1000^\circ C$), la consommation hétérogène de CH_4 ne cesse d'augmenter alors que celle de $HBCl_2$ diminue.

La caractérisation physico-chimique a montré que le dépôt était amorphe, y compris pour les températures les plus élevées, que sa composition (B/C (%at.)) variait (à 12 kPa) entre 2 et 3,6 et que ce rapport diminuait à température croissante. Ce résultat a pu être corrélé à la diminution de la consommation hétérogène de $HBCl_2$ et à l'augmentation de celle de CH_4 . L'analyse microstructurale après traitement thermique ($T \# 1300^\circ C$), qui dénote la présence de carbure de bore B_4C cristallisé et de carbone libre, confirme que les dépôts sont excédentaires en carbone (par rapport à B_4C).

Les résultats de l'étude cinétique et la caractérisation des dépôts suggèrent que les hydrocarbures jouent un rôle important dans le mécanisme de dépôt (bien que celui-ci n'a pas été directement établi par FTIR). Un phénomène de maturation des hydrocarbures (analogue à celui décrit pour le dépôt de pyrocarbone) conduisant à la formation d'espèces hydrogénées plus réactives, pourrait en effet être à l'origine d'une part, de l'ordre réactionnel positif par rapport à CH_4 et de l'augmentation de l'énergie d'activation avec P_{CH_4} et, d'autre part, de l'enrichissement des dépôts en carbone à haute température.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la CVD dans le système Si-B-C. Hormis les travaux de Goujard et al. (étude thermodynamique et expérimentale), peu d'études ont été effectuées sur ce système. La partie expérimentale des travaux de Goujard a permis de conclure que les conditions de CVD optimales en terme d'homogénéité d'épaisseur et de composition étaient obtenues lorsque la cinétique de dépôt est contrôlée par les réactions chimiques, i.e., à basse température et pour un débit élevé. Dans ces conditions, les proportions de Si et de B sont les plus élevées et celle de C la plus faible, la vitesse de dépôt étant elle aussi particulièrement basse.

L'étude expérimentale a été menée de façon similaire à celle effectuée pour le système B-C. L'étude cinétique a montré l'existence de deux régimes distincts de vitesse de dépôt contrôlés par des réactions chimiques (caractérisées par des énergies d'activation différentes),

pour deux gammes de température différentes à 5 et à 12 kPa (entre 800 et 900°C, $E_a < 200$ kJ/mol ; entre 900 et 1000°C, $E_a \# 300$ kJ/mol). Les ordres réactionnels relatifs à chaque espèce ont été déterminés au sein de chacun des deux régimes (i.e., à 800 et 900°C). L'ordre réactionnel relatif au MTS est le seul à être positif ce qui suggère que cette espèce est impliquée dans l'étape cinétiquement limitante. Tout comme pour l'énergie d'activation, l'ordre réactionnel relatif à MTS augmente lorsque la température passe de 800 à 900°C. Les ordres réactionnels relatifs à H_2 et HCl sont négatifs et leur effet inhibiteur est d'autant plus marqué que la température augmente. Comme pour les systèmes B-C et Si-C [Loumagne 1993], HCl a un fort effet inhibiteur. Contrairement à ces deux derniers systèmes, l'influence de la pression partielle de H_2 n'est pas négligeable sur la cinétique de dépôt dans le système Si-B-C. L'ordre réactionnel relatif à BCl_3 est lui légèrement négatif et proche de zéro.

L'analyse physico-chimique des dépôts a montré que leur composition et leur structure étaient affectées par le changement de régime chimique observé précédemment. En effet, pour une gamme de faibles températures (800-900°C), la structure obtenue est amorphe et le dépôt est pauvre en silicium et riche en bore et en carbone (B/C # 2). Pour une gamme de températures moyennes (900-1000°C), les dépôts s'enrichissent en silicium et en carbone, et enfin pour les plus hautes températures, des cristaux nanométriques de SiC apparaissent, enrobés dans une phase amorphe B_xC .

L'analyse de la phase gazeuse in-situ a permis d'observer l'évolution de la concentration de sept espèces : MTS, $SiCl_4$, $H_xSiCl_{(4-x)}$, CH_4 , HCl, BCl_3 et $HBCl_2$. De manière analogue au système B-C, BCl_3 est réduit par H_2 pour produire $HBCl_2$ et HCl (dés 400°C en présence d'une préforme), avec une évolution de leur concentration en fonction de la température, similaire à celle obtenue dans le cas du système B-C. Le MTS se décompose à plus haute température (aux alentours de 750-800°C) pour former les espèces CH_4 , $SiCl_4$, et les chlorosilanes $H_xSiCl_{(4-x)}$. Les analyses de la phase gazeuse en absence et en présence de préforme fibreuse dans le réacteur ont montré que la consommation hétérogène de $HBCl_2$ intervenait dès la gamme des faibles températures (800-900°C), alors que celle de $SiCl_4$, des chlorosilanes et de CH_4 avait lieu à des températures plus élevées (900-1000°C). Ce phénomène a été rapproché de l'évolution de la composition du solide, qui est riche en bore aux faibles températures et s'enrichit progressivement en silicium et en carbone aux températures les plus élevées.

Par ailleurs, des expérimentations réalisées dans les mêmes conditions mais en absence de BCl_3 , ont permis de mettre en évidence que BCl_3 favoriserait la décomposition du MTS à haute température ainsi que la consommation hétérogène du méthane, relativement à celle des

chlorosilanes et de SiCl_4 . Ce phénomène expliquerait ainsi la forte proportion de carbone présent dans les dépôts dès les faibles températures. Enfin, l'influence favorable de la pression sur la décomposition des chlorosilanes et la teneur en silicium a aussi été mis en évidence.

Le mécanisme de dépôt dans le système Si-B-C, pour la gamme des basses températures, est vraisemblablement comparable sur plusieurs points, au mécanisme de dépôt dans le système B-C. En effet, dans le cas de Si-B-C, à basse température, la composition chimique du dépôt varie de B_2C à B_4C (le silicium étant présent sous forme de traces). La structure du dépôt obtenu est amorphe. Les réactions chimiques mises en jeu lors du dépôt de Si-B-C seraient sensiblement les mêmes que celles impliquées lors du dépôt de B-C, avec des ordres réactionnels comparables (aux incertitudes de mesure près), i.e., au voisinage de 1 pour CH_4 (système B-C) et MTS (source d'hydrocarbures dans la phase gazeuse et de carbone dans le solide, dans le système Si-B-C) et entre -0,5 et 0 pour BCl_3 . Les ordres réactionnels relatifs à HCl et à H_2 sont tous deux négatifs dans le cas du système Si-B-C. Le rôle inhibiteur de HCl agirait principalement sur les réactions conduisant à la formation du dépôt de carbure de bore, alors que H_2 inhiberait plutôt celles relatives au co-dépôt de carbone libre. L'analyse de la phase gazeuse a permis de détecter, pour les deux systèmes, l'intermédiaire HBCl_2 , dont la concentration présente une évolution similaire en fonction de la température (la présence d'un maximum consécutif à la compétition entre les réactions homogènes à basses températures et hétérogènes à hautes températures). Il est cependant notable que les énergies d'activation pour les deux systèmes sont relativement éloignées : d'environ 350 kJ/mol pour le système B-C (gaz précurseur : $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{H}_2$) et inférieure à 200 kJ/mol pour le système Si-B-C (gaz précurseur : $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{BCl}_3/\text{H}_2$). L'espèce source de carbone est différente pour chacun des systèmes et l'existence de deux voies distinctes, faisant intervenir des mécanismes de maturation des hydrocarbures différents, pourrait expliquer l'écart entre les énergies d'activation. En effet, l'étape limitant la cinétique est vraisemblablement liée, dans les deux cas, aux réactions chimiques menant au dépôt du carbone. Celui-ci serait ainsi formé plus aisément à partir de la décomposition du MTS que de celle de CH_4 , qui nécessite une activation thermique plus importante.

Le changement du régime cinétique (et du mécanisme de dépôt associé), pour la gamme des hautes températures, correspond à une augmentation de l'énergie d'activation et à l'incorporation en quantité importante de silicium dans le dépôt. Des cristaux nanométriques

de SiC sont alors formés, entourés d'une phase amorphe de carbure de bore B_xC . La réaction hétérogène menant au dépôt de l'élément Si, serait l'étape contrôlant la cinétique de dépôt dans cette gamme de température.

Les valeurs des énergies d'activation semblent assez proches de celles mesurées pour le système Si-C [Loumagne 1993]. Les mécanismes de dépôt pourraient être comparables à ceux obtenus dans le cas du système Si-C.

A haute température, l'ordre réactionnel relatif à MTS augmente et ceux relatifs à H_2 et HCl diminuent fortement, ce qui tend à confirmer le changement de mécanisme. En effet, le fait que les réactions hétérogènes impliquant des espèces siliciées (et conduisant à l'incorporation de silicium dans le dépôt) deviennent l'étape cinétiquement limitante, expliquerait l'augmentation de l'ordre réactionnel par rapport au MTS de 800 à 900°C. Le rôle d'inhibiteur de dépôt joué par HCl, qui est accentué à haute température, est vraisemblablement lié à un effet à la fois sur les réactions relatives à l'incorporation de bore (comme pour le système B-C) et sur celles liées au dépôt de silicium (de façon analogue au système SiC [Loumagne 1993]). Le rôle inhibiteur d' H_2 proviendrait, lui, de son incidence sur les réactions homogènes associées à la maturation des hydrocarbures dérivés de la décomposition du MTS.

Cette étude, bien qu'incomplète, nous a permis d'envisager quelques voies probables de mécanismes de dépôt dans le système Si-B-C, en s'appuyant non seulement sur les données cinétiques, mais aussi sur l'analyse de la phase gazeuse (les espèces principales participant aux réactions conduisant au dépôt ont pu être déterminées) et de la phase solide.

A titre de perspectives, une étude du système B-C plus approfondie à 2 kPa serait nécessaire afin d'expliquer les phénomènes décrits lors de l'étude cinétique, qui s'accompagnent de variations brutales de la composition chimique. D'autres méthodes de caractérisation de la phase gazeuse plus sensibles pourraient être envisagées, notamment afin de détecter d'éventuels hydrocarbures insaturés (tels que C_2H_2), par exemple la spectrométrie de masse ou la chromatographie (en analyse ex-situ).

Pour le système Si-B-C, les résultats obtenus montrent que ce système est très complexe, à la fois concernant l'évolution de la phase gazeuse, du point de vue de la cinétique hétérogène (les courbes d'Arrhénius et les mesures des ordres réactionnels font ressortir plusieurs régimes cinétiques associés à des changements de mécanisme de dépôt) et en terme d'évolution de la composition du solide. Des expérimentations complémentaires seraient nécessaires afin de proposer des mécanismes de dépôt plus complets. Il serait par exemple

intéressant d'effectuer une analyse fine des différentes liaisons chimiques présentes dans le solide amorphe Si-B-C par des techniques spécifiques telles que EXAFS, EXELFS, ESCA...

Références Bibliographiques

[Amberger 1971]

Amberger, E. ; Druminski, M. ; Ploog, K.

Das B-C-system im kinetischen bildungsbereich: Pyrolytische bildung kohlenstoffreicher B-C-Phasen
J. Less-Common Metals, 23, 43(1971)

[Armas 1981]

Armas, B. ; Chatillon, C. ; Allibert, M.

Determination of the boron-rich side of the B-Si phase diagram
J. Less-Common Metals, 82, 245-254, (1981)

[Bender 1986]

Bender, B. ; Shadwell, D. ; Bulik, C. ; Incorvati, L. ; Lewis, D.

Effect of fiber coatings and composite processing on properties of zirconia-based matrix SiC fiber composites
Am. Ceram. Soc. Bull., 65, 2 363 (1986)

[Bertrand, 1998]

Bertrand S.

Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n
Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I, n° 1927 (1998)

[Bouillon 2000]

Bouillon, E. ; Abbe, F. ; Goujard, S. ; Pestourie, E. ; Habarou, G. ; Dambrine, B.

Mechanical and thermal propeties of a self-healing matrix composite and determination of the life time duration
Ceramic engineering & Science proceedings 21, 3, (2000)

[Bourrat, 2005]

Bourrat, X. Alrivie, M. ; Michaux, A.

TEM thin foil preparation for ceramic composites with multilayered matrix
Journal of the European Ceramic Society, 25, 809-815, (2005)

[Brennfleck 1999]

Brennfleck, K. ; Schneweis, S. and Weiss, R.

In-situ-spectroscopic monitoring for SiC-CVD process control
Journal de physique IV, 9, 1041-1048, (1999)

[Brückner, 1966]

Brückner, S.

Physikalisch-chemische untersuchungen im system B₂O₃-SiO₂
Glastechn.Ber.,39 [6], p. 283-293 (1966)

[Burgess 1974]

Burgess, J.N. ; Lewis T.J.

Kinetics of the reduction of methyltrichlorosilane by hydrogen
Chemistry and industry, (1974), 76-77

[Carrere, 1996]

Carrere P.

Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC
Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I n° 1592 (1996)

[Christin 1979(1)]

Christin, F.

Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : Une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température

Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I n° 641 (1979).

[Christin 1979(2)]

Christin, F. ; Naslain, R. ; Bernard, C.

A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide – CVD. Application to the CVD infiltration of porous carbon-carbon composites

Proc. 7th Int. Electrochem. Soc., Pennington, 499-514 (1979)

[Christin 2002]

Christin, F.

Design, fabrication, and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites

Adv. Eng. Mat., 4, 12 (2002)

[Colmet 1981]

Colmet, R. ; Naslain, R. ; Hagenmuller, P. ; Bernard, C.

Thermodynamical and experimental analysis of chemical vapour deposition of alumina from AlCl₃-H₂-CO₂ gas phase mixtures

Proc. 8th Int. Conf. on CVD, Ed. J.M. Blocher et al., the Electrochem. Soc., Pennington, 17-31, (1981)

[Diefendorf 1988]

Diefendorf, R. J. ; Boisvert, R. P.

Processing of polymeric precursor ceramic matrix composites

Mater. Res. Symp. Proc. 120, 157-162, (1988)

[Ducarroi 1975]

Ducarroi, M. ; Bernard, C.

Thermodynamics domains of the various solid deposits in the B-C-H-Cl.

(1975)

[Droillard 1995]

Droillard, C. ; Lamon, J. ; Bourrat, X.

Strong interface in CMCs, a condition for efficient multilayered interphases.

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – Ceramic Matrix Composites : Advanced High Temperature Structural Materials, 28 Nov – 2 Dec, 1994, Boston (MA), USA, Ed. by R.A. Lowden, M.K. Ferber, J.R. Hellmann, K.K. Chawla, S.G. Dipietro, 365, Published by Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pennsylvania, 371-376,

(1995)

[Elliot 1961]

Elliot, R. P.

B-C boron-carbon

Constitution of binary alloys, 1st supplement, 110-113, (1985)

[Farizy 2002]

Farizy, G.

Mécanisme de fluage sous air de composites SiCf-SiBC, à matrice auto-cicatrisante

Thèse de doctorat de l'Université de Caen/Basse-Normandie (1992)

[Feldman 1968]

Feldman, D.W. ; Parker, J.H. ; Choyke, W.J. ; Patrick L.

Phys. Rev. 173, 787-93 (1968)

[Feron 1999]

Féron, O ; Langlais, F. ; Naslain, R. and Thebault.

On kinetic and microstructural transitions in CVD of pyrocarbon from propane

J. Carbon, 37, 1343, (1999)

[Feron 2000]

Féron, O.

Filament CVD de SiC de composition et microstructure adaptées au procédé SNECMA d'enduction par le titane liquide

Rapport semestriel au 31 décembre 2000

[Filipuzzi 1994]

Filipuzzi, L. ; Camus, G. ; Naslain, R. ; Thebault, J.

Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials : 1, an experimental approach

J. Am. Ceram. Soc., 77[2], 459-66, (1994)

[Fitzer 1978]

Fitzer, E.

Factors in densification and Sintering of oxide and Non-Oxide ceramics

Hakone, Japon, 40-76, (1978)

[Forio 2000]

Forio, P.

Comportement thermomécanique et durée de vie d'un composite SiC/SiC à matrice séquencée et auto-cicatrisante

Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, n°2171 (2000)

[Froment 1989]

Froment, A. K.

Détermination des activités thermodynamiques du bore et du carbone dans la phase carbure du système bore/carbone

Thèse de doctorat de l'Université de Paris 6 (1989)

[Goujard 1990]

Goujard, S.

Protection contre l'oxydation de matériaux composites C/C et C/SiC par des revêtements réalisés par CVD à base des éléments silicium, bore et carbone

Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (1990)

[Goujard, 1994 (1)]

Goujard, S. ; Vandenbulke, L. ; Tawill, H.

The oxidation behavior of two and three dimensional C/SiC thermostructural materials protected by chemical vapour deposition polylayers coatings

Journal of Material Science., Vol 29, p. 6212-6220, (1994)

[Goujard 1994 (2)]

Goujard, S. ; Vandenbuclke, L. ; Bernard, C.

Thermodynamic study of the chemical vapor deposition in the Si-B-C-H-Cl system

Calphad, Vol 18, 4, 369-385, (1994)

[Goujard 1994 (3)]

Goujard, S. ; Vandenbuclke, L. ; Bernard, C. ; Blondiaux, G. ; Debrun, J.

Thermodynamic and experimental study of the chemical vapor codeposition in the Silicon-Boron-Carbon system at 1400 K

Electrochem. Soc., Vol 141, 2, 452-461, (1994)

[Goujard et Vandenbulcke, 1994]

Goujard, S. ; Vandenbuclke, L.

Deposition of Si-B-C materials from the vapor phase for applications in ceramic matrix composites

Proceedings of the ceramic-matrix composites symposium, 925-935, (1994)

[Goujard, 1995 (1)]

Goujard, S. ; Vandenbulke, L. ; Bernard, C.

On the chemical vapour deposition of Si-B-C-based coatings in various conditions of supersaturation

Journal of the European Ceramic Society, Vol 15, p. 551-561, (1995)

[Goujard, 1995(2)]

Goujard, S.; Charvet, J.L. ; Leluan, J.L. ; Abbé, F. ; Lamazouade, G.

Matériau composite protégé contre l'oxydation par une matrice auto-cicatrisante et son procédé de fabrication

Brevet français n° 95 03606, (1995)

[Griffith, 1921]

Griffith

Phil.Trans.Roy.Soc. A221, p. 163, (1921)

[Guo, 1999]

Guo, Song, Liu, Zhang

Relationship between oxidation resistance and structure of B₄C-SiC/C composites with self-healing properties

Carbon 37, p. 33-40, (1999)

[Hannache 1983]

Hannache, H. ; Naslain, R. ; Bernard, C.

Boron nitride chemical vapour infiltration of fibrous materials from BCl₃-NH₃-H₂ or BF₃-NH₃ mixtures : a thermodynamic and experimental approach

J. Less-Common Met., 95 221-246, (1983)

[Hannache 1984]

Hannache, H.

CVD du nitrure et carbure de bore. Application aux matériaux composites céramique céramique.

Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n°813, (1984)

[Hannache 1985]

Hannache, H. ; Langlais, F. ; Naslain, R.

Kinetics of boron carbide chemical vapour deposition and infiltration

Proc. 5th European Conf. on CVD, Ed. J.O. Carlsson et al., Uppsala, 219-233, (1985)

[Hopfe 1995]

Hopfe, V. ; Mosebach, H. ; Erhard, M. ; Meyer, M.

In-situ FTIR emission spectroscopy in a technological environment : CVI of SiC composites

Journal of molecular structure, 347, 331-342, (1995)

[Irwin, 1957]

Irwin

Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate
Journal of Applied Mechanics., 24, p 361-364, (1957)

[Jacques 1995]

Jacques, S.

Elaboration et caractérisation de matériaux C(B) application en tant qu'interphases dans les composites SiC/SiC
Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I n° 1398, (1995)

[Jansson 1984]

Olsson, M.; Soederberg, S.; Stridh, B.; Jansson, U.; Carlsson, J. O.

Chemical vapor deposition of boron carbides in the temperature range 1300-1500 K and at reduced pressure.

Thin Solid Films, 172(1), 95-109, (1989)

[Jansson 1989(1)]

Chemical vapor deposition of boron carbides. I. Phase and chemical composition.

Jansson, U.; Carlsson, J. O.; Stridh, B.; Soederberg, S.; Olsson, M.

Thin Solid Films, 172(1), 81-93, (1989)

[Jansson 1989(2)]

Chemical vapor deposition of boron carbides. II. Morphology and microstructure.

Olsson, M.; Soederberg, S.; Stridh, B.; Jansson, U.; Carlsson, J. O.

Thin Solid Films 172(1), 95-109, (1989)

[Jonas 1995]

Jonas, S. ; Ptak, W.S. ; Sadowski, W. ; Walasek, E.

FTIR In Situ of the gas phase reactions in CVD of SiC.

J. Electrochem. Soc. 142, 7, 2357-2362, (1995)

[Lackey 1989]

Lackey, W. J.

Review, status and future of the chemical vapor infiltration process for fabrication of fibre-reinforced ceramic composites

Ceram. Eng. Sci. Proc., Vol 10, n°7-8, p.577-584, (1989)

[Lamouroux 1994]

Lamouroux, F. ; Camus, G. ; Thebault, J.

Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D Woven C/SiC Composites : Experimental approach

J. Am. Ceram. Soc., 77[8], 2049-57, (1994)

[Lartigue 1985]

Lartigue, S.; Cuzajous, D.; Nadal M. and Male G.

Study of boron carbides vapour-deposited under low pressure

in Proc 5th Europ. Conf. in CVD, Carlsson, J.O. and Lindsröm J., eds, Uppsala, Sweden, 413, (1985)

[Lartigue 1988]

Lartigue, S. ; Male, G.

Contribution to the study of tetragonal compounds in the boron carbon system.

Journal. Mater.Sci.Lett, 7(2), 153-156, (1988)

[Lavenac 2000]

Lavenac, J.

CVD/CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane. Processus chimiques homogène et hétérogène, nanostructure

Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n°2274, (2000)

[Lepoche 2003]

Lepoche, H.

Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse

Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n°2657, (2003)

[Loumagne 1993]

Loumagne, F.

CVD du carbure de silicium à partir de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$: processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale

Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n°1044, (1993)

[Minet 1987]

Minet, J. ; Langlais, F. ; Naslain, R.

On the chemical vapor deposition of zirconia from $\text{ZrO}_2\text{-H}_2\text{-CO}_2\text{-Ar}$ gas mixture. II – An experimental approach

J. Less-Common Met., Vol 132, p.273-287, (1987)

[Moss 1998]

Moss, Thomas S.; Lackey, W. Jack; More, Karren L.

Chemical vapor deposition of B_{13}C_2 from $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ -argon mixtures.

Journal of the American Ceramic Society, 81(12), 3077-3086, (1998)

[Napolitano, 1965]

Napolitano

Viscosity and density of boron trioxide

Journal of the American Ceramic Society, 48 [12], p. 613-616, (1965)

[Naslain, 1985]

Naslain R.

Introduction aux matériaux composites–2- Matrices métalliques et céramiques
ed. CNRS/IMC, Bordeaux, (1985)**[Naslain, 1989]**

Naslain, R. Langlais, F. Fedou, R

The CVI-processing of ceramic matrix composites

J. Physique, colloque C5, suppl. au n° 5, tome 50, p. 191-207, (1989)

[Noyan Dilek 2001]

Noyan Dilek, S ; Özbelge, H. Ö. ; Sezgi, N. A. ; Dogu, T.

Kinetic studies for boron carbide formation in a dual impinging-jet reactor

Ind. Eng. Chem. Res., 40, 751-755, (2001)

[Olensinski 1984]

Olensinski, R.W., Abbaschian, G.J.

The B-Si system

Bull. Alloy phases diagrams, (1984), 5, 5, 478-484.

[Oliveira 1997]

Oliveira, J.C. ; Conde, O.

Deposition of carbide by laser CVD : a comparison with thermodynamic predictions
Thin solid film, 307, 29-37, (1997)

[Olsson 1998]

Olsson, M. ; Stridh, B. ; Jansson, U. ; Carlsson, J.O. ; Soderberg, S.

Mechanical and tribological properties of chemically vapour-deposited boron carbide coatings
Materials Science and Engineering, A105/106, 453-463 (1998)

[Özbelge 1999]

Özbelge, H. Ö. ; Sezgi, N. A. ; Dogu, T.

Mechanism of CVD of boron by hydrogen reduction of BCl_3 in a dual impinging-jet reactor
Ind. Eng. Chem. Res., 54, 3297-3304, (1999)

[Özbelge 1997]

Özbelge, H. Ö. ; Sezgi, N. A. ; Dogu, T.

BHCl_2 formation during chemical vapor deposition of boron in a dual impinging-jet reactor
Ind. Eng. Chem. Res., 36, 5537-5540, (1997)

[Özbelge et al 2001]

Noyan Dilek, S ; Özbelge, H. Ö. ; Sezgi, N. A. ; Dogu, T.

Kinetic studies for boron carbide formation in a dual impinging-jet reactor
Ind. Eng. Chem. Res. (2001), 40, 751-755

[Pierson 1992]

Pierson, H. O.

Fundamentals of chemical vapor deposition, Handbook of chemical vapour deposition (CVD) – Principles, Technology and applications, chap. 2
Noyes Publication, (1992)

[Piquero, 1995]

Piquero, T ; Vincent, H. ; Bouix, J.

$\text{B}_4\text{C}+\text{SiC}$ codeposition by RCVD on a graphite substrate
Journal of Material Synthesis Processing, Vol.3, N°4, p. 231-245, (1995)

[Ploog 1974]

Ploog, K.

Composition and structure of boron carbides prepared by CVD [chemical vapor deposition].
J. Cryst. Growth, 24-25, 197-204, (1974)

[Prébende 1989]

Prébende, C.

Mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes
Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I, (1989)

[Prouhet 1991]

Prouhet, S.

Cinétique de la CVD du nitrure de bore dans le système $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$ – Application aux matériaux composites SiC/SiC à interphase BN
Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux 1 n° 662, (1991)

[Rey 1989]

Rey, J.; Malé, G.; Kapsa, P. and Loubet, J.L.

Boron carbide coatings : correlation between mechanical properties and LPCVD parameters values
J. Phys. 50/C5, 311-321, (1989)

[Ricca, 1994]

Ricca

L'interphase BN dans les matériaux composites à fibres Si-C-O Nicalon et à matrice vitrocéramique de type MAS

Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I, n° 996, (1994)

[Riebling, 1964]

Riebling, E.F.

Structure of borosilicate and borogermanate melts at 1300°C ; a viscosity and density study
Journal of the American Ceramic Society, 47 [10], p. 478-483, (1964)

[Rockett 1965]

Rockett

Phase relations in the system boron oxide-silica

Foster Journal of the American Ceramic Society, Vol.48, n°2, p. 75-80, (1965)

[Rossignol 1984]

Rossignol, J. Y. ; Langlais, F. ; Naslain, R. ; Bernard, C.

A tentative modelization of titanium carbide CVD within the pore network of two-dimensional carbon-carbon composite performs

Proc. 9th Int. Conf. on CVD, Ed. Mc.D. Robinson et al., The Electrochem. Soc., Pennington, 596-614, (1984).

[Savage, 1992]

Savage, P.

Carbon-Carbon Composites

Chemistry and Industry, p. 525-529, (1992)

[Sezer 2001]

Sezer, A.O. and Brand, J.I.

CVD of boron carbide

Materials Science and Engineering, B79, 191-202, (2001)

[Tallant 2000]

Tallant, D. R. ; Aselage, T. L. ; Campbell, Emin, D.

Boron carbide structure by Raman spectroscopy

Physical review B, condensed materials, Vol 40, n°8, 5649-5656, (2000)

[Thevenot 1978]

Thevenot, F. ; Bouchacourt, M. ; Ruste, J.

Etudes sur le carbure de bore III. Domaine d'existence de la phase carbure de bore.

Journal of the Less-Common Metals, 59, 139-152, (1978)

[Vaidyaraman 1995]

Vaidyaraman, S. ; Lackey, W.J. ; Agrawal, P.K. ; Freeman G.B.

Forced flow thermal-gradient chemical vapour deposition (F-CVI) for fabrication of carbon/carbon
Carbon 33(9), 1211-1215, (1995)

[Vandenbulcke 1979]

Vandenbulcke, L.

Mass transfer, equilibrium and kinetics in the c.v.d. of a polycomponent system : application to boron-carbon
(1979)

[Vandenbulcke 1981(1)]

Vandenbulcke, L. ; Herbin, R. ; Basutcu, M. ; and Barrandon, J.N.

Etude expérimentale du dépôt chimique du carbure de bore à partir de mélanges trichlorure de bore, méthane et hydrogène
J. Less-Common Met., 80, 7-22, (1981)

[Vandenbulcke 1981(2)]

Vandenbulcke, L. ; Vuillard, G.

Kinetics in the CVD of B-C
Proc. 8th int. conf. on CVD, 95-103, (1981)

[Vandenbulcke 1981(3)]

Vandenbulcke, L. ; Vuillard, G.

Composition & structural changes of boron carbides deposited by CVD under various conditions of temperature and supersaturation.
Journal of the Less-Common Metals, 82, 49-56, (1981)

[Vandenbulcke 1983]

Vandenbulcke, L.

Theoretical influence of the deposition. Conditions or the uniformity of boron carbide coatings
Euro-CVD 4, 44-50, (1983)

[Vandenbulcke 1985]

Vandenbulcke, L.

Theoretical and experimental studies on the CVD of boron carbide
Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev., 24, 568-575, (1985)

[Viricelle, 2001]

Viricelle, J.P.; Goursat, P. ; Bahloul-Hourlier, D.

Oxidation behavior of a multi-layered ceramic-matrix composite (SiC)_f/C/(SiBC)_m
Composites Science and Technology, 61, p. 607-614, (2001)

[Yoshimi, 2002]

Yoshimi, K. ; Nakatani, S. ; Suda, T. ; Hanada, S. and Habazaki, H.

Oxidation behavior of Mo₅SiB₂-based alloy at elevated temperatures
Intermetallics, 10, p. 407-414, (2002).

Des dépôts de céramique appartenant aux systèmes B-C et Si-B-C ont été réalisés par CVD respectivement à partir de mélanges $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{H}_2$ et $\text{MTS}/\text{BCl}_3/\text{H}_2$ dans une gamme de températures 800-1050°C et sous pression réduite (2 à 12 kPa). Une étude des vitesses des dépôts a été réalisée notamment afin de déterminer les lois cinétiques (énergies d'activation, facteurs pré exponentiels et ordres réactionnels) associées à des conditions de dépôts contrôlés par les réactions chimiques. Une analyse de la phase gazeuse a été réalisée in-situ (par spectroscopie IRTF) dans le but de détecter les espèces gazeuses présentes dans le réacteur. Cette étude a permis de confirmer certains résultats obtenus préalablement grâce à une étude thermodynamique de l'équilibre hétérogène et homogène et en particulier la contribution de l'intermédiaire réactionnel HBCl_2 issu de la décomposition du BCl_3 et qui joue le rôle de précurseur effectif de bore dans les dépôts B-C et Si-B-C. Enfin, une caractérisation physico-chimique des dépôts a été réalisée afin de corréler les conditions de synthèse utilisées avec leurs compositions et leurs structures. Les céramiques B-C demeurent amorphes pour l'ensemble des conditions et sont plus riches en carbone que B_4C . Les dépôts Si-B-C sont également amorphes et riches en carbone à basse température. La teneur en silicium augmente notamment avec la température conjointement à l'apparition de nanocristaux de SiC . L'ensemble de ces approches a permis l'établissement des lois cinétiques de dépôt dans une large gamme de conditions expérimentales et de mieux comprendre les mécanismes de formation de céramiques dans ces systèmes chimiques particulièrement complexes.