



HAL
open science

Processus de nucléation, croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl

Didier Lespiaux

► **To cite this version:**

Didier Lespiaux. Processus de nucléation, croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl. Matériaux. Université Bordeaux 1, 1992. Français. NNT: . tel-03617282

HAL Id: tel-03617282

<https://hal.science/tel-03617282>

Submitted on 23 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 BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCE DES MATERIAUX

PAR

Didier LESPIAUX

Ingénieur E.N.S.C.P.B

PROCESSUS DE NUCLEATION / CROISSANCE ET CARACTERISATION
MICROSTRUCTURALE DE CERAMIQUES BASE SiC OBTENUES PAR CVD/CVI
DANS LE SYSTEME Si-C-H-Cl

Soutenu le 15 Mai 1992 devant la commission d'examen :

MM. P. HAGENMULLER.....	<i>Président</i>
R. CADORET.....	
C. BERNARD.....	
J. SEVELY.....	
P. LAMICQ.....	<i>Examineurs</i>
R. NASLAIN.....	
F. LANGLAIS.....	

A Damien et Corinne,

A mes parents ainsi qu'à tous ceux qui me sont chers

Cette étude a été menée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (Unité Mixte de Recherche 47 CNRS-SEP-UB1).

Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER a témoigné de son intérêt scientifique vis à vis de ce travail en acceptant de présider mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur R. CADORET du Laboratoire de Cristallographie et Physique des Milieux Condensés (Université de Clermont-Ferrand 2) m'a fait l'honneur de juger ce mémoire. Je le prie d'accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur C. BERNARD, Directeur de Recherche du CNRS au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (INP de Grenoble), après m'avoir apporté une aide précieuse lors des calculs thermodynamiques, a bien voulu examiner cette étude. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Monsieur J. SEVELY, Directeur de Recherche du CNRS au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (Laboratoire d'Optique Electronique de Toulouse) a accepté de collaborer dans les études par microscopie électronique en transmission. Il me fait de plus l'honneur de juger ce travail, qu'il soit assuré de ma vive reconnaissance.

Monsieur P. LAMICQ, Ingénieur en Chef à la Société Européenne de Propulsion, a aimablement accepté de représenter notre partenaire industriel au sein de ce jury. Je lui adresse mes remerciements les plus sincères.

Monsieur R. NASLAIN, Directeur du Laboratoire des Composites Thermostructuraux m'a accueilli au sein de son équipe de recherche. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance.

Monsieur F. LANGLAIS, Chargé de Recherche au CNRS, a dirigé ce travail. Grâce à ses compétences scientifiques, à ses nombreux conseils et à ses qualités humaines, il m'a permis de mener à bien cette étude. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance et ma plus profonde estime.

Je voudrais remercier tout particulièrement Mademoiselle Sylvie SCHAMM qui a largement participé à cette étude. Ses compétences scientifiques, sa rigueur et sa disponibilité ont en effet constitué une aide efficace et enrichissante.

Que tous les membres du Laboratoire soient sincèrement remerciés. Ils ont contribué par leur collaboration amicale à créer une ambiance de travail agréable et chaleureuse. J'aimerais citer en particulier Claude PREBENDE pour ses nombreux conseils techniques et ses vifs encouragements, Roland FEDOU et Fabienne LOUMAGNE qui ont été des collaborateurs sympathiques et précieux.

Je ne saurais oublier Cécile DUPOUY et Josette FORGET pour leur dévouement et leur contribution à la réalisation de ce mémoire. Que Michel COIGNARD et Florence DUCASSE reçoivent également mes remerciements pour leur large disponibilité.

Je remercie enfin la SEP et le CNRS pour leur soutien financier sous la forme d'une bourse de recherche grâce à laquelle cette étude a été menée.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE	1
I- LES COMPOSITES FIBREUX	1
L1- Les Composites à Matrice Organique	1
L2- Les Composites à Matrice Métallique (CMM)	2
L3- Les composites à Matrice Céramique (CMC)	2
II- LES PROCEDES D'ELABORATION PAR VOIE GAZEUSE (CVD/CVI)	3
II.1- Principe et mécanismes	3
II.2 - Domaines d'applications	5
III- LES PROCESSUS DE NUCLEATION ET DE CROISSANCE	5
III.1- Développements théoriques concernant les processus de nucléation	7
<i>III.1.1- Approche thermodynamique classique</i>	7
<i>III.1.2 -Approche mécanistique des phénomènes de nucléation hétérogène</i>	9
<i>III.1.3- Approches expérimentales</i>	10
IV- LE CARBURE DE SILICIUM	12
IV.1- Structure	12

IV.2- Quelques propriétés du carbure de silicium	13
IV.3- Procédés d'élaboration	14
IV.4- Caractéristiques physico-chimiques des dépôts SiC CVD	15
V- OBJECTIFS ET CONTENU DU MEMOIRE	17
Chapitre 1 : CORRELATIONS BETWEEN GAS PHASE SUPERSATURATION NUCLEATION PROCESS AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SILICON CARBIDE DEPOSITED FROM Si-C-H-Cl ON SILICA SUBSTRATES	
1 - INTRODUCTION	23
2 - EXPERIMENTAL	24
2.1 - Nucleation and growth experiments	24
2.2 - Physico-chemical characterization of the films	25
3 - ASSESSMENTS OF GAS PHASE SUPERSATURATION	26
3.1 - Definition, calculation procedure and kinetic considerations	26
3.2 - Results and discussion	28
4 - NUCLEATION PROCESS	29

5 - GROWTH PROCESS AND THIN FILM ANALYSIS	30
5.1 - Deposition kinetics	31
5.2 - Surface morphology	31
5.3 - Structural properties	31
5.4 - Chemical composition	32
5.5 - Discussion	33
6 - CONCLUSION	34

**Chapitre 2 : CHEMISORPTION ON β -SiC AND AMORPHOUS SiO₂
DURING CVD OF SILICON CARBIDE FROM Si-C-H-Cl
SYSTEM. CORRELATIONS WITH NUCLEATION PROCESS**

1 - INTRODUCTION	39
2 - THE CHEMISORPTION MODEL	40
2.1 - The Langmuir model	41
2.2 - Partial pressures calculations	41
2.3 - Adsorption equilibrium constants	42

2.3.1 - <i>Standard molar enthalpy of adsorption</i>	43
2.3.2 - <i>Standard molar entropy of adsorption</i>	45
3 - RESULTS OF SURFACE COVERAGE CALCULATIONS	45
3.1 - Homogeneous equilibrium hypothesis	45
3.1.1 - <i>Influence of temperature</i>	46
3.1.2 - <i>Influence of dilution ratio</i>	47
3.1.3 - <i>Influence of total pressure</i>	47
3.2 - Heterogeneous equilibrium hypothesis	48
4 - EXPERIMENTAL NUCLEATION OF SiC ON AMORPHOUS SiO₂ AND POLYCRYSTALLINE β-SiC	48
4.1 - Experimental	48
4.2 - Results	49
5 - DISCUSSION AND CONCLUSION	49
Chapitre 3 : CHLORINE AND OXYGEN INHIBITION IN THE DEPOSITION OF SiC-BASED CERAMICS FROM Si-C-H-Cl SYSTEM CORRELATIONS WITH PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE DEPOSITS	
1 - INTRODUCTION	57

2 - EXPERIMENTAL	58
3 - INFLUENCE OF HCl CONTENT ON THE DEPOSITION PROCESS OF SiC-BASED CERAMICS	59
3.1 -Nucleation process	59
3.2 - Growth kinetics	59
3.3 - Physico-chemical characteristics of the deposits	60
<i>3.3.1 - Morphology and microstructure</i>	<i>60</i>
<i>3.3.2 - Chemical composition</i>	<i>61</i>
3.4 - Theoretical approach : supersaturation and chemisorption	62
<i>3.4.1 - Assessment of gas phase supersaturation</i>	<i>62</i>
<i>3.4.2 - Calculation of the chemisorbed layer composition</i>	<i>63</i>
3.5 - Discussion	63
4- INFLUENCE OF OXYGEN ON THE CVD KINETIC PROCESS AND SOME CHARACTERISTICS OF SiC-BASED CERAMICS	64
4.1- Growth rate	64
4.2- Structural and chemical analysis by TEM and EELS	65
4.3- Discussion	65

**Chapitre 4 : APPROCHE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE DE
CERAMIQUES BASE SIC DANS UN PORE MODELE A PARTIR
DU SYSTEME Si-C-H-Cl**

I -	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	70
II -	ETUDE MORPHOLOGIQUE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE A L'INTERIEUR D'UN PORE	70
	II.1 - Nucléation	70
	II.2 - Croissance	71
III -	CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET CHIMIQUE DE DEPOTS A L'INTERIEUR D'UN PORE	72
	III.1 - Caractérisation microstructurale	72
	III.2 - Composition chimique	72
IV -	DISCUSSION - CONCLUSION	73
	CONCLUSION GENERALE	75

ANNEXE 1

SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ENERGIE D'ELECTRONS (EELS)

I - GENERALITES	80
II - ANALYSE QUANTITATIVE	81
II.1 - Généralités	81
II.2 - Application au cas du SiC	82
III - PLASMONS DE VOLUME	83
III.1 - Fréquence propre des oscillations de plasma ω_p et énergie du plasmon $E_p = \hbar\omega_p$	83
III.2 - Application au cas d'un élément : le silicium	84
III.3 - Application au cas d'un "alliage" : céramique à base de carbure de silicium	84

ANNEXE 2

ELEMENTS DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

EXPRESSION DE L'ENTROPIE	86
Contribution de Translation	86
Contribution de Rotation	87
Contribution de Vibration	88
Contribution électronique	88

INTRODUCTION GENERALE

I- LES COMPOSITES FIBREUX

I.1- Les Composites à Matrice Organique

I.2- Les Composites à Matrice Métallique (CMM)

I.3- Les composites à Matrice Céramique (CMC)

II- LES PROCEDES D'ELABORATION PAR VOIE GAZEUSE (CVD/CVI)

II.1- Principe et mécanismes

II.2 - Domaines d'applications

III- LES PROCESSUS DE NUCLEATION ET DE CROISSANCE

III.1- Développements théoriques concernant les processus de nucléation

III.1.1- Approche thermodynamique classique

III.1.2 -Approche mécanistique des phénomènes de nucléation hétérogène :

III.1.3- Approches expérimentales

IV- LE CARBURE DE SILICIUM

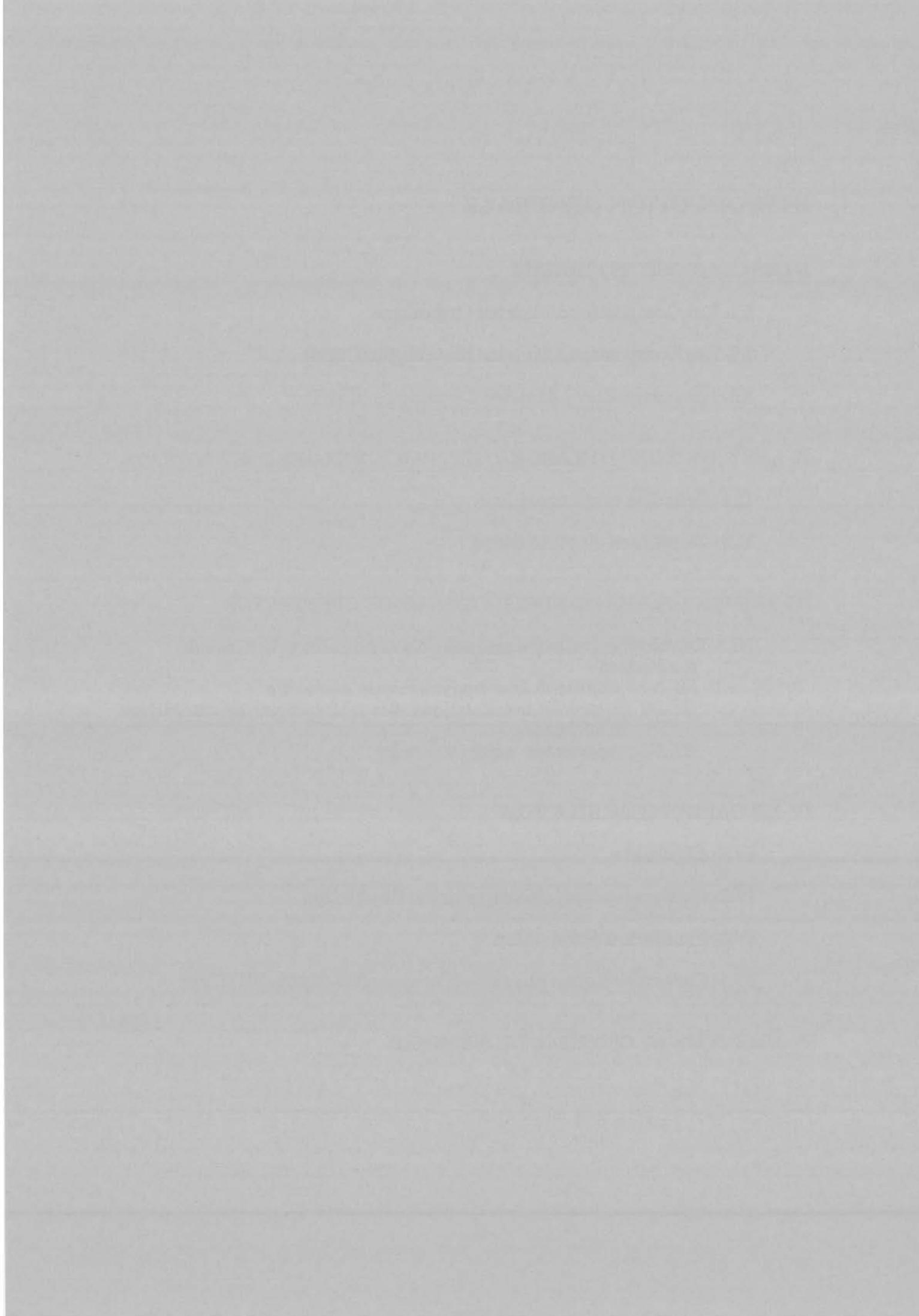
IV.1- Structure

IV.2- Quelques propriétés du carbure de silicium

IV.3- Procédés d'élaboration

IV.4- Caractéristiques physico-chimiques des dépôts SiC CVD

V- OBJECTIFS ET CONTENU DU MEMOIRE



INTRODUCTION GENERALE

Les progrès technologiques de ces dernières décennies (secteur de la microélectronique, de l'aéronautique et de l'aérospatial) ont montré l'importance stratégique des activités de recherche et de développement dans le domaine des matériaux hautes performances.

Appelés à être sollicités dans des conditions sans cesse plus sévères, les matériaux traditionnels ont montré un certain nombre de limites. Aussi pour répondre de façon satisfaisante à ces nouvelles exigences est né le concept "composite", qui s'appuie sur l'association, au sein d'une même structure, d'au moins deux constituants aux propriétés complémentaires. Cette solution a permis la conception de toute une variété de matériaux aux caractéristiques originales qui, dans tous les cas, sont supérieures à celles des divers constituants pris isolément. C'est ainsi que pour pallier la fragilité des céramiques en configuration monolithique, un renfort fibreux, qui peut être également à base céramique, permet d'obtenir un matériau dont les propriétés approchent celles des métaux tout en étant plus léger [1].

I- LES COMPOSITES FIBREUX

Elaborés pour conduire à des matériaux à très hautes performances mécaniques, ces composites sont constitués d'une matrice renforcée de manière uni ou multi-directionnelle par des fibres ou des filaments. Ils sont regroupés en trois grandes familles suivant la gamme d'utilisation en température: les composites à matrice organique, métallique et céramique.

I.1- Les Composites à Matrice Organique

De loin les plus répandus, ils couvrent un large domaine d'applications allant de l'automobile à l'aéronautique en passant par des biens de consommation les plus divers (sports, loisirs ...).

Plusieurs types de fibres (de verre, de polyamides aromatiques, de carbone) peuvent être utilisées pour renforcer une matrice le plus souvent en résine époxyde. Leur emploi reste limité en deçà de 300°C.

L2- Les Composites à Matrice Métallique (CMM)

Pour concevoir des matériaux capables d'évoluer à plus haute température ($\approx 600^\circ\text{C}$) des alliages légers à base d'aluminium, magnésium voire titane ont été employés. De densité plus élevée que les composites à matrice organique, ils soulèvent par ailleurs un certain nombre de problèmes liés d'une part à des procédés d'élaboration plus complexes, et d'autre part au fait que matrice et fibres peuvent interagir chimiquement.

L3- Les Composites à Matrice Céramique (CMC)

Derniers nés de la famille des composites fibreux, ils ont été conçus pour des applications hautes températures (1500 - 2000°C). Bénéficiant des propriétés de réfractarité des constituants de base (les céramiques) ils sont aussi appelés thermosturcturaux.

Les carbone-carbone (fibres et matrice à base de carbone) ont les premiers connu un important développement industriel. Cependant une trop grande sensibilité à l'oxydation a très vite limité leur champ d'applications. Il a donc fallu envisager d'autres types de céramiques, c'est ainsi qu'a été effectué le remplacement de la matrice en carbone par une matrice SiC. Dans ce cas les matériaux présentent à la fois une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 1500°C et des caractéristiques mécaniques supérieures à leurs homologues carbone-carbone [2]. D'autres types de matrices sont également envisagées (TiC [3], B₄C [4], Al₂O₃ [5], ZrO₂ [6]) de même qu'apparaissent de nouvelles fibres (carbure de silicium, alumine), ce qui laisse supposer le développement futur de nouveaux couples céramiques fibre/matrice.

Du point de vue de l'élaboration, trois grandes méthodes sont utilisées pour enrober les fibres par la matrice : la voie solide, la voie liquide et la voie gazeuse.

L'enrobage en phase solide est basé sur la mise en oeuvre d'une compression/frittage qui, dans certains cas conduit à la dégradation des fibres, de sorte que cette méthode s'adresse essentiellement aux composites à fibres courtes.

La voie liquide est considérée comme une approche prometteuse [7]. Elle consiste à imprégner, dans un premier temps, la préforme fibreuse par un précurseur organométallique approprié, (polycarbosilanes pour le SiC par exemple) qui sera ensuite polymérisé puis pyrolysé pour conduire à la matrice minérale. L'avantage de cette technique réside dans des temps d'élaboration extrêmement courts comparés à ceux mis en jeu pour une densification par voie gazeuse (CVI) qui est très certainement la méthode la plus utilisée à ce jour à l'échelle industrielle.

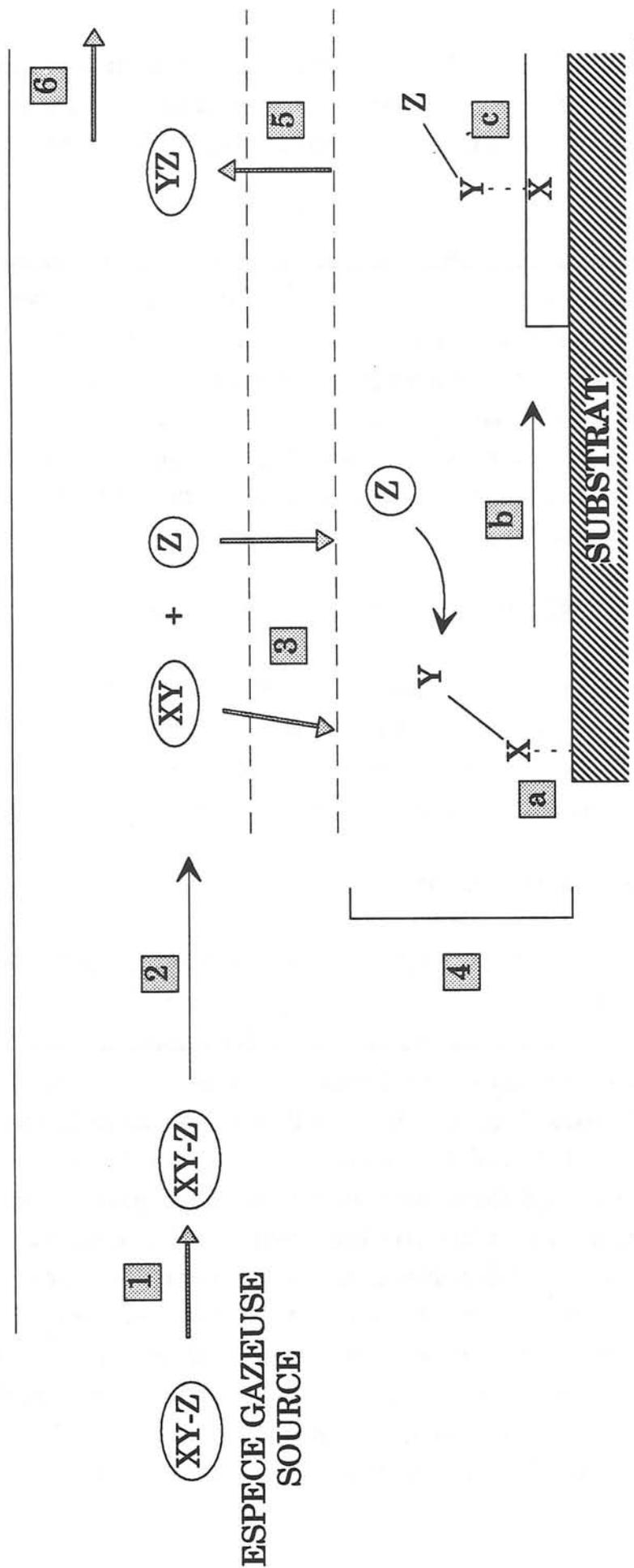
II- LES PROCEDES D'ELABORATION PAR VOIE GAZEUSE (CVD/CVI)

L'infiltration par voie gazeuse ou CVI (Chemical Vapour Infiltration) est l'extension à un substrat poreux de la technique de dépôt par CVD (Chemical Vapour Deposition), cette dernière étant largement développée pour l'élaboration de films métalliques et semi-conducteurs de très haute pureté [8].

II.1- Principe et mécanismes

La technique de CVD a pour but la formation d'un film par réaction chimique d'un gaz sur la surface d'un substrat chauffé à une température inférieure à la température de fusion ou de décomposition du matériau à déposer. Généralement ce dépôt est effectué à l'intérieur d'un réacteur qui peut être soit à **parois froides** quand seul le substrat est chauffé, soit à **parois chaudes** (type de réacteur utilisé dans cette étude), ce qui favorise l'existence d'une zone isotherme englobant notamment la phase gazeuse entourant le substrat. Ce dernier type d'appareillage favorise les réactions en phase homogène (essentiellement des réactions de décomposition des réactifs) et induit également la production d'un dépôt parasite sur les parois de la chambre réactionnelle. Dans le cas d'un réacteur à parois froides ce dépôt parasite est évité, et les réactions en phase homogène quasi inexistantes. Le mécanisme de dépôt CVD, dans le cas qui nous intéresse, peut être représenté schématiquement par la séquence d'étapes suivantes : (fig. 1)

ZONE CHAUDE DU REACTEUR



→ Transfert de matière

→ Réactions chimiques

homogènes **2**

ou hétérogènes **4**

Fig. 1 : Schéma de principe du processus de dépôt d'un solide X à partir de l'espèce gazeuse source XYZ



1- Transport du mélange gazeux réactionnel par convection forcée vers la zone chaude,

2- Réactions de décomposition du précurseur dans la zone chaude conduisant à la formation d'intermédiaires réactionnels (bulk) (espèces gazeuses qui peuvent être saturées, insaturées, radicalaires),

3- Transport par diffusion à travers la couche limite des intermédiaires réactifs du "bulk" vers la surface du substrat.

4- Réactions de surface comprenant :

- l'adsorption des espèces réactives
- les réactions entre espèces adsorbées ou entre les espèces adsorbées et celles en phase gazeuse
- désorption des espèces produites par la réaction de formation du dépôt.

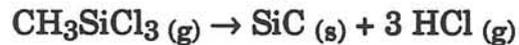
5- Transport par diffusion à travers la couche limite des espèces produites.

6- Transport par convection forcée des espèces produites et n'ayant pas réagi, vers la sortie du réacteur.

La vitesse de croissance du dépôt ramenée à l'unité de surface ($\text{g s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ en terme de prise de masse, $\mu\text{m.h}^{-1}$ en terme d'épaisseur) est une mesure de la cinétique globale du processus. Il est généralement admis que cette vitesse est limitée par l'étape la plus lente parmi celles évoquées, ce qui nous amène à distinguer deux cas importants : d'une part une limitation par les transferts de matière (i.e. étapes 3 et 5), et d'autre part, une limitation par les réactions de surface (i.e. étape 4). Lorsque l'on se place en condition CVI, il faut rajouter à ce schéma des étapes supplémentaires de diffusion à l'intérieur des pores de la préforme fibreuse à densifier concernant à la fois les réactifs mais aussi les produits (HCl , H_2).

II.2 - Domaines d'applications

Les composites céramiques thermostucturaux, carbone-carbone et plus récemment SiC/SiC, dont le développement est lié à l'essor des industries aérospatiales et aéronautiques, constituent un secteur d'application important du procédé CVI . Concernant les SiC/SiC, plusieurs sources gazeuses peuvent être utilisées. Ainsi au sein du système Si-C-H-Cl on peut envisager des mélanges à base de $\text{SiCl}_4/\text{CH}_4$, $\text{SiHCl}_3/\text{C}_3\text{H}_8$, $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ Le méthyltrichlorosilane (MTS) est le précurseur choisi dans notre étude. Il est liquide dans les conditions normales de température et de pression et doit être évaporé ou bien entraîné au moyen d'un gaz vecteur de type H_2 , Ar, N_2 , He. Dans ce cas la réaction de dépôt du carbure de silicium peut s'écrire:



L'application majeure du procédé CVD reste de très loin le dépôt de couches minces. Très utilisé dans le domaine des traitements de surface, il est tout à fait adapté à la synthèse de films protecteurs (diamant, SiC, B_4C ...) contre des agressions de type chimique (oxydation) ou abrasives. En permettant un contrôle précis des propriétés physico-chimiques des matériaux déposés (cristallinité, pureté chimique) le procédé CVD a par ailleurs largement contribué au développement de l'industrie des semi-conducteurs et plus particulièrement du silicium, matériau pour lequel l'étude des phénomènes de croissance reste encore un axe privilégié de recherche.

III- LES PROCESSUS DE NUCLEATION ET DE CROISSANCE

L'élaboration de films minces d'épaisseur micro voire nanométrique a donc connu une évolution sans précédent grâce à l'essor de l'industrie microélectronique, qui, pour augmenter les performances de ses composants et diminuer leur encombrement, a engendré la mise au point de méthodes de croissance permettant de maîtriser parfaitement les caractéristiques physico-chimiques de très fines couches. Citons par exemple le cas des propriétés électriques fortement dépendantes de l'état de cristallisation du dépôt dans le cas de couches semi-conductrices de Si polycristallin [9].

Bien évidemment ces progrès ont été conditionnés par l'avancée des connaissances fondamentales dans le domaine des processus de nucléation et de croissance cristalline mis en jeu lors de l'élaboration de ces couches.

Rappelons également que l'étude de ces mécanismes s'est avérée indispensable pour l'optimisation de l'élaboration de dépôts protecteurs. Ainsi l'état des contraintes internes d'un revêtement en partie contrôlé par l'étape de germination est un facteur déterminant pour son comportement vis à vis de la fissuration et de la décohésion [10].

On a pour habitude de distinguer et de classer les processus de nucléation et de croissance selon trois grands modes schématisés à la figure 2. Dans le cas où les liaisons dépôt-substrat sont faibles le dépôt nucléé sous la forme de germes 3D, c'est le **mode Volmer-Weber** qui est également rencontré pour des conditions de croissance très irréversible (forte sursaturation). Inversement, si le dépôt est fortement lié au substrat, les premiers atomes vont rester condensés sous la forme d'une monocouche. Il s'agit dans ce cas du **mode Franck -Van der Merwe**. Il peut arriver qu'après un début de croissance couche par couche, le dépôt donne naissance à des îlots 3D, ce cas intermédiaire est le **mode Stranski-Krastanov**.

Au cours de ces divers modes de dépôt il convient de distinguer deux étapes essentielles. La première concerne l'adsorption des espèces réactives sur le substrat initial qui peut être la conséquence d'interactions physiques dues aux forces de Van der Waals (physisorption), ou d'interactions chimiques, beaucoup plus fortes entraînant la création d'une liaison adsorbat-substrat (chimisorption). L'étude expérimentale de cette phase est souvent délicate et encore très peu développée. Par contre des approches théoriques basées sur le modèle de Langmuir sont de plus en plus utilisées pour faciliter l'interprétation de résultats cinétiques de croissance en vue de l'identification des mécanismes chimiques mis en jeu [11-13]. Ainsi les travaux de Giling sur les systèmes Si-H et Ga-As-C-H [14-16] donnent une méthodologie précise de ce type d'approche.

L'agglomération de certaines espèces adsorbées pour donner naissance à une phase solide qui constituera ensuite le dépôt représente la deuxième étape : c'est la phase de **nucléation hétérogène ou de germination**. La

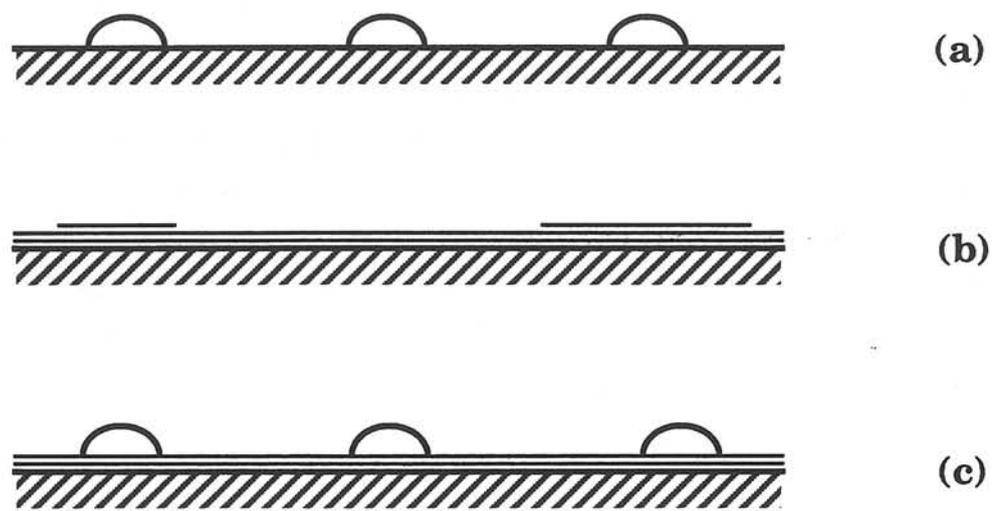


Fig. 2: Divers modes de croissance:
(a) mode Volmer - Weber
(b) mode Franck - Van der Merwe
(c) mode Stranski - Krastanov

croissance de la couche s'effectue ensuite après adsorption de nouvelles espèces sources provenant de la phase vapeur, par diffusion et incorporation vers des gradins ou marches (sites de croissance) provoqués par l'émergence de défauts cristallins (dislocation vis par exemple) [17].

III.1- Développements théoriques concernant les processus de nucléation

III.1.1- Approche thermodynamique classique

La réaction de nucléation dans le cas d'une condensation gaz-solide en phase homogène concernant l'espèce monoatomique A peut être schématisée de la façon suivante:



La variation d'énergie libre de Gibbs ΔG_{hom} mise en jeu s'écrit :

$$\Delta G_{\text{hom}} = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{kT}{\Omega} \ln (P/P_e) \quad (1)$$

où :

r est le rayon du germe supposé sphérique

σ est l'énergie libre moyenne interfaciale solide/gaz

k est la constante de Boltzmann

T est la température

P_e et P sont respectivement les pressions de l'équilibre solide/gaz et de la phase gazeuse sursaturée. Le rapport P/P_e peut aussi être appelé **degré de sursaturation**.

Ω est le volume atomique.

Le tracé de la courbe de ΔG en fonction de r (fig. 3) met en évidence une valeur critique r^* correspondant à la valeur maximale de ΔG . Pour $r < r^*$, les agrégats ou clusters sont instables, pour $r > r^*$ ceux-ci peuvent croître de manière irréversible.

La valeur de r^* est donnée par :

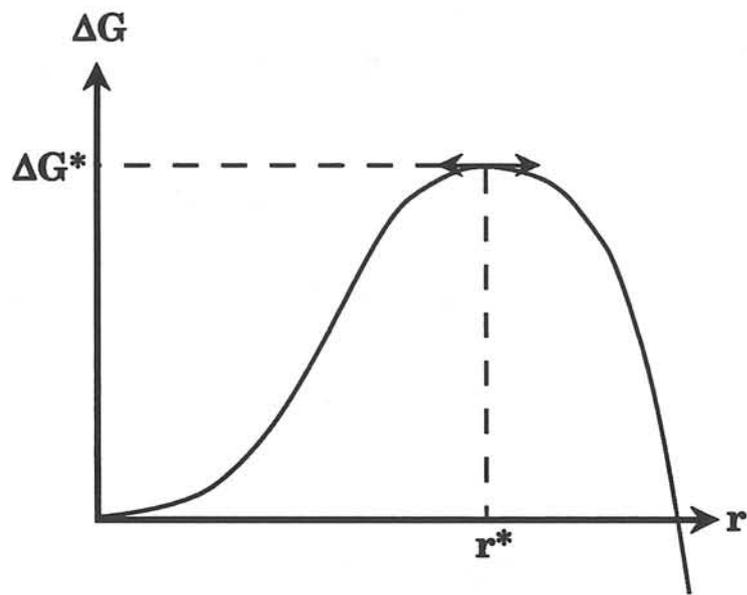


Fig. 3: Courbe $\Delta G = f(r)$.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (2)$$

$$\text{d'où } r^* = \frac{2\sigma\Omega}{kT \ln \frac{P}{P_e}} \quad (3)$$

$$\text{et } \Delta G^*_{\text{hom}} = \frac{16\pi\sigma^3}{3 \left(\frac{kT}{\Omega} \ln P/P_e\right)^2} \quad (4)$$

On remarque que la valeur de r^* est d'autant plus faible que le degré de sursaturation P/P_e de la phase gazeuse est élevé.

La formation d'un germe critique, hémisphérique, sur un substrat (**nucléation hétérogène**) (fig. 4) en contact avec une phase vapeur sursaturée en espèces A nécessite une variation d'énergie libre critique ΔG^*_{het} .

$$\Delta G^*_{\text{het}} = \Delta G^*_{\text{hom}} \cdot \Phi(\theta) \quad (5)$$

$$\text{avec } \Phi(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (6)$$

θ est l'angle d'équilibre de contact (fig. 5)

Comme $\Phi(\theta)$ est une fonction croissante bornée par la valeur 1, l'effet catalytique du substrat vis à vis de la nucléation est donc traduit par le fait que $\Delta G^*_{\text{het}} \leq \Delta G^*_{\text{hom}}$.

Cette description thermodynamique classique du processus de germination peut être remise en question si les dimensions du cluster critique approchent l'échelle moléculaire ou atomique à cause d'une sursaturation importante de la phase vapeur (c'est souvent le cas lors de la croissance de films polycristallins). En effet, dans ce cas σ , paramètre macroscopique, perd toute signification physique. Il est alors nécessaire d'utiliser les principes de la thermodynamique statistique.

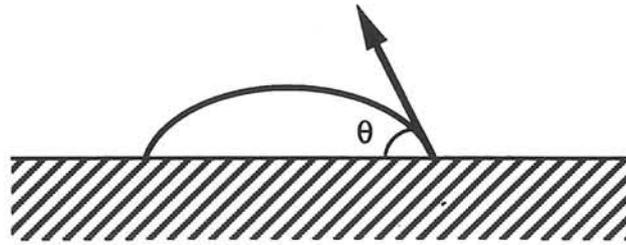


Fig. 4: Schéma illustrant la nucléation d'un germe de type hémisphérique.

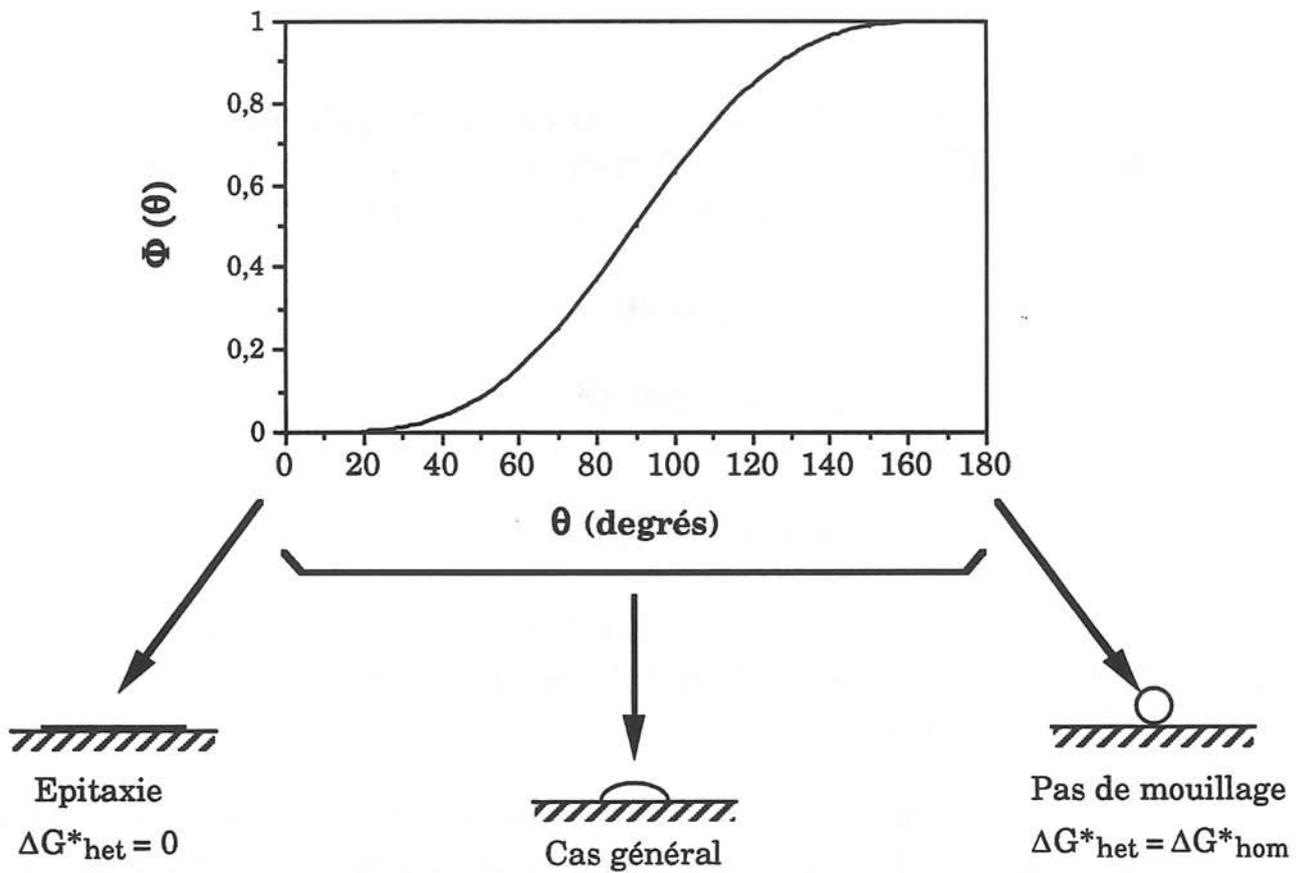


Fig. 5: Tracé de la courbe $\Phi(\theta)$. Relation avec le type de nucléation.

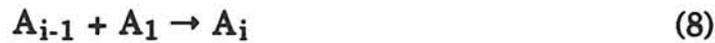
III.1.2 -Approche mécanistique des phénomènes de nucléation hétérogène

La plupart des modèles mathématiques rencontrés dans la littérature [18,19] font appel à l'expression de Walton [20] donnant le nombre de clusters critiques N_{i^*} constitué de i^* atomes à partir de N_1 espèces monomères adsorbées sur un substrat comportant N_0 sites d'adsorption:

$$\frac{N_{i^*}}{N_0} = \left(\frac{N_1}{N_0} \right)^{i^*} \exp (E_{i^*}/kT) \quad (7)$$

où E_{i^*} est l'énergie de "liaison" du cluster qui correspond en fait à la variation d'énergie potentielle entraînée par le processus d'agglomération. La configuration géométrique choisie par le cluster critique sera celle qui minimisera E_{i^*} .

Le mécanisme le plus simple associé à la formation de clusters, qui à partir d'une taille critique donnent un germe de phase solide, est représenté par une série d'équations chimiques :



où A_1 est le monomère adsorbé et A_i le cluster constitué de i monomères A_1 . Ceci revient à considérer une croissance due exclusivement à l'incorporation de monomères adsorbés. Dans ce cas les équations gouvernant les évolutions en fonction du temps, des populations de monomères, des clusters et/ou des germes présents sur le substrat s'écrivent :

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = R - \frac{N_1}{\tau_A} - 2 V_1 - \sum_{j=2}^{\infty} V_j \quad (9)$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = V_{i-1} - V_i \quad (i \geq 2) \quad (10)$$

N_1 et N_i sont les concentrations de A_1 et de A_i

R est le flux incident des espèces gazeuses sources sur la surface du substrat.

τ_A le temps de résidence de A_1 sur le substrat avant désorption

V_1 et V_i les vitesses de formation de clusters de taille 2 et i .

Après une série de calculs et d'hypothèses qui ne seront pas exposés dans ce bref rappel théorique, des expressions analytiques exprimant la vitesse de nucléation I et la densité de germes maximale avant formation d'une première couche homogène de dépôt (ou densité à saturation N_s) ont été proposées. Ainsi d'après les travaux synthétiques de Frankl et Venables [19] dans des conditions où la désorption n'est plus négligeable (hautes températures notamment), la concentration des germes à saturation pour une germination bidimensionnelle conduisant à la formation d'une monocouche s'écrit:

$$N_s \approx (R)^{i^*/2} \exp \left[\frac{(i^* - 1) E_d + E_{i^*} + E_D}{2kT} \right] \quad (11)$$

E_d est l'énergie d'activation de désorption de A_1

E_D est l'énergie d'activation de diffusion de surface

et pour une germination tridimensionnelle (germes hémisphériques) conduisant à la formation d'un film d'épaisseur supérieure à une monocouche:

$$N_s \approx (R)^{i^*/3} \exp \left[\frac{(i^* - 2) E_d + E_{i^*} + 2E_D}{3kT} \right] \quad (12)$$

Bien évidemment des études numériques ont largement été développées sur ce sujet, pour calculer par exemple les tailles des germes à saturation qui n'ont pas de formulation analytique simple [21]. Des simulations de type Monte Carlo constituent par ailleurs une approche originale des phénomènes de nucléation et de croissance [22].

III.2- Approches expérimentales

Afin de valider les divers modèles et mécanismes théoriques proposés, il a été nécessaire de développer des méthodologies expérimentales permettant la mesure de nombreux paramètres tels que : les concentrations des molécules et/ou atomes adsorbés sur le substrat, les vitesses de diffusion de surface et bien évidemment, les caractéristiques relatives aux germes de croissance : densités surfaciques, dimensions et formes ... Ce type d'étude, focalisée initialement sur les matériaux métalliques, a conduit à la conception

d'installations de croissance cristalline équipées de systèmes d'observation in situ ou quasi in-situ, à l'échelle microscopique, par sondes électroniques (microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie des électrons Auger (AES), diffraction des électrons (RHEED,LEED)). Des corrélations expérimentales avec les modèles atomistiques de nucléation ont dès lors été possibles. A ce titre les travaux de Poppa [23] sur la germination de l'argent , sont tout à fait représentatifs du type d'informations obtenues à partir de telles approches .

A cause de l'essor de la microélectronique, l'intérêt s'est ensuite porté sur les matériaux semi-conducteurs où les méthodologies et les technologies précédemment évoquées se sont également avérées très performantes. Des observations par microscopie électronique à balayage ont ainsi permis à Bloem et Claassen [24-26] de proposer des mécanismes de nucléation de silicium CVD sur substrat amorphe de type SiO_2 et Si_3N_4 .

Avec le développement des techniques de numérisation et d'analyse d'images, des informations encore plus précises et détaillées ont pu être obtenues sur les processus de diffusion de surface responsables de la croissance des germes. Ces dernières approches ont souvent été menées parallèlement à des simulations numériques [27].

Dans le cas de dépôts effectués par CVD, des études in situ de l'interface de croissance (solide/gaz) de couches minces ne sont possibles que par méthodes optiques. Des conditions de température et de pression relativement élevées, une atmosphère parfois corrosive, sont en effet totalement incompatibles avec les exigences liées à l'utilisation de techniques par sondes électroniques. Ainsi l'ellipsométrie, basée sur l'analyse de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux réfléchi par la surface d'un dépôt, constitue un moyen à la fois adapté et performant pour le suivi de la nucléation et de la croissance. Grâce à des fréquences très élevées d'acquisition de données optiques (10 acq / 1s [28]) l'étude de phases transitoires brèves (de l'ordre de la minute) est tout à fait réalisable. Dans le cadre de la croissance de silicium polycristallin sur substrat amorphe (Si_3N_4), Cadoret et Hottier [28] ont mesuré des densités de germes de l'ordre de 5.10^{16} m^{-2} , valeur qui situe les performances et la sensibilité de cette méthode assez nettement au-delà de ce qui est réalisable par MEB, par exemple. Même si l'interprétation des mesures

optiques est parfois délicate car conditionnée par la mise au point de modèles mathématiques adaptés, l'ellipsométrie constitue une des rares techniques d'étude véritablement in-situ permettant la caractérisation de la nucléation de films, micro- voire nano-cristallisés (vitesses de nucléation très élevées).

Il est enfin indispensable de citer la microscopie électronique en transmission pour des études essentiellement structurales concernant les relations d'épitaxie ou les défauts induits par la coalescence de deux germes monocristallins [29-30] .

IV- LE CARBURE DE SILICIUM

Présent à l'état naturel dans les météorites, le carbure de silicium a été synthétisé de façon reproductible par Acheson à la fin du siècle dernier. Séduit par la stabilité et la dureté de ce matériau, il a développé un procédé d'élaboration en phase solide à partir de silice et de coke, repris à l'échelle industrielle pour la production de forts tonnages.

Destiné à améliorer la résistance d'outils de coupe ou de polissage, ce matériau connaît aujourd'hui un nouvel essor dans des secteurs aussi divers que la microélectronique, les hautes températures, les composites... Ses multiples propriétés le mettent donc au centre de nombreux programmes de recherches et de développements ; son élaboration devient par la même occasion un enjeu économique important.

IV.1- Structure

L'unité structurale de base est un tétraèdre dont les sommets sont occupés par 4 atomes de silicium (ou de carbone) liés à 1 atome de carbone (ou de silicium) ($d_{\text{Si-C}} = 1,88 \text{ \AA}$) placé en son centre.

Le cristal de SiC résulte de l'empilement de couches constituées par ces tétraèdres SiC_4 ou CSi_4 associés entre eux par trois de leurs sommets. D'après la figure 6 deux cas se présentent : si l'orientation des tétraèdres est conservée (orientation parallèle) la structure sera de type blende (i.e. symétrie cubique), dans le cas inverse (orientation antiparallèle) c'est la structure de type wurtzite

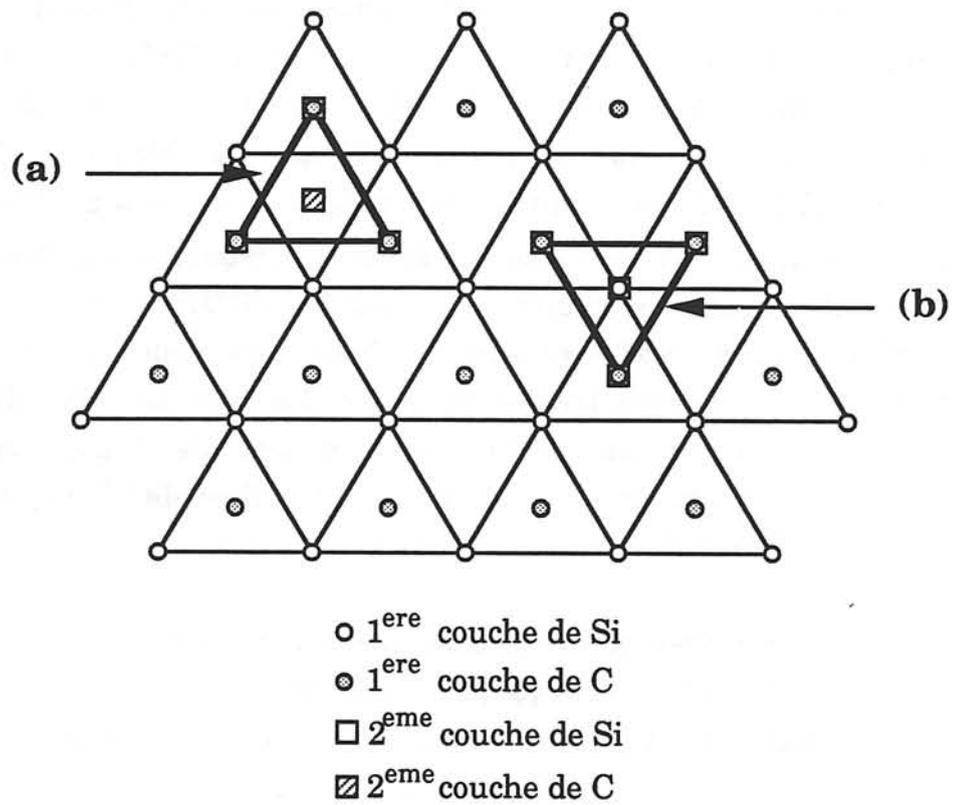


Fig. 6: Orientation des tétraèdres dans deux couches hexagonales successives:
 (a) parallèle.
 (b) antiparallèle.

(i.e. symétrie hexagonale) qui est obtenue. Il est donc possible d'imaginer tout un ensemble de combinaisons à partir de ces deux modes d'empilement, combinaisons qui constitueront la séquence de base répétée périodiquement pour décrire une variété cristallographique donnée : c'est le **polytypisme** du carbure de silicium. Afin d'identifier et de caractériser chaque structure il a été nécessaire d'établir une nomenclature. Parmi les notations existantes nous citerons en premier lieu la **notation classique ABC**. Il s'agit de spécifier la séquence minimale relative à l'empilement des plans atomiques du silicium (ou du carbone), ainsi la structure type blende est notée |ABC| et la structure type wurtzite |AB|. La représentation de la structure du polytype considéré suivant les directions $\langle 110 \rangle$ (cas du système cubique) ou $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (cas du système hexagonal) permet de mieux visualiser les différents modes d'empilements (**représentation en zig-zag**) (fig. 7). Enfin il convient de citer la **notation de Ramsdell**, également très utilisée car elle précise à la fois le nombre de couches de tétraèdres constituant l'unité structurale et la symétrie de la maille élémentaire, qui est spécifiée par une lettre majuscule (C = système cubique, H = système hexagonal, R = système rhomboédrique).

Parmi les diverses études concernant les domaines de stabilité et les transformations de phases [31] on peut estimer de façon schématique que la variété β de SiC (i.e. type blende, 3C en notation de Ramsdell) est obtenue dans des conditions de forte irréversibilité thermodynamique. Les températures élevées (2000-2500°C) sembleraient favoriser l'obtention des polytypes α (i.e. symétrie hexagonale) tels que 4H et 6H, la variété 2H serait quant à elle formée à des températures plus basses (1300-1600°C).

Il est bien évident que certaines propriétés très dépendantes de la nature cristallographique du matériau peuvent varier lorsque l'on passe d'un polytype à un autre.

IV.2- Quelques propriétés du carbure de silicium

Connu pour sa dureté élevée, 13 dans l'échelle de Mohs, il n'est précédé dans ce classement que par le carbure de bore, B_4C (14) et le diamant (15). Le carbure de silicium possède par ailleurs des caractéristiques mécaniques souvent supérieures à celles de nombreux matériaux céramiques (tableau 1), et constitue par conséquent un candidat tout à fait intéressant pour l'élaboration

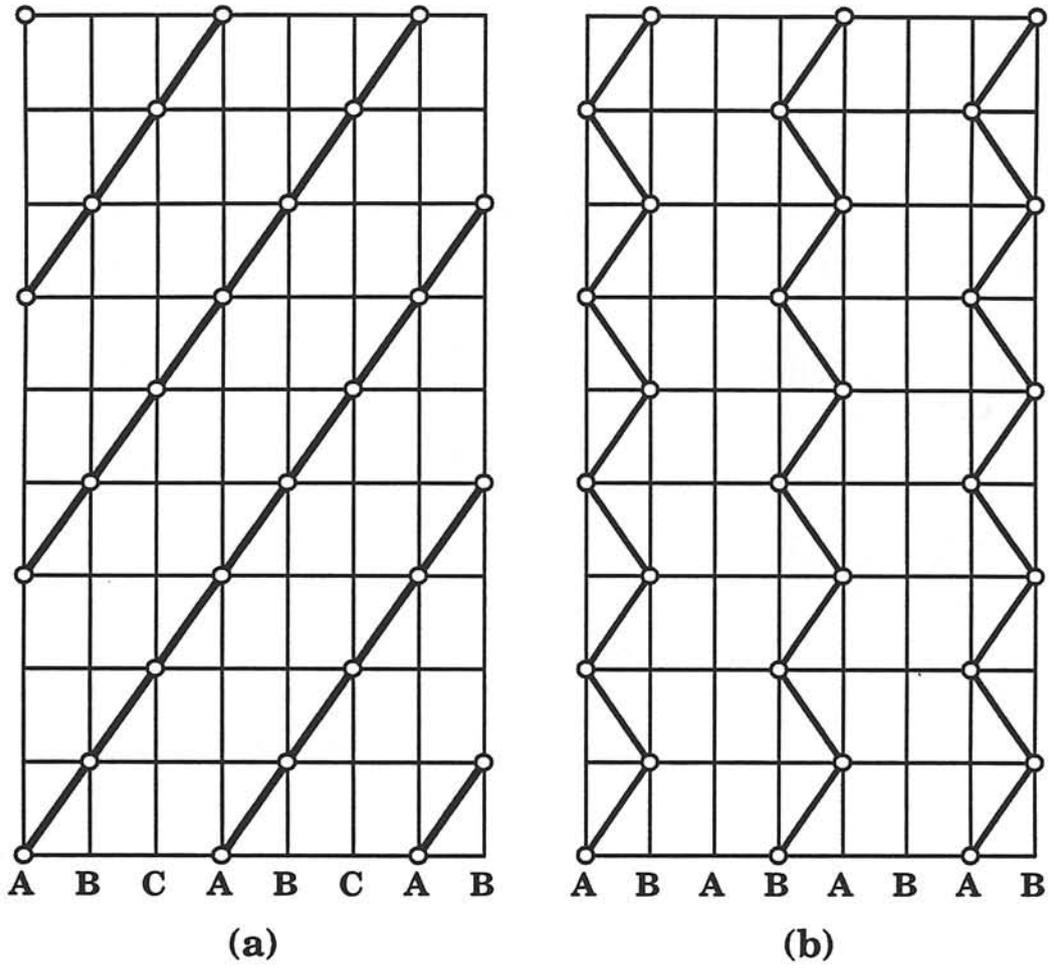


Fig. 7: Position des atomes de Si en projection sur un plan $(11\bar{2}0)$:
 (a) polytype 3C.
 (b) polytype 2H.

Module d'Young (kg.mm⁻²)	43.10 ³
Module de Cisaillement (kg.mm⁻²)	18.10 ³
Rapport de Poisson	0,16
Résistance à la Flexion (kg.mm⁻²)	60
Résistance à la Compression (kg.mm⁻²)	340

Tableau 1: Quelques propriétés mécaniques du SiC compact.

de pièces de structure notamment dans le cas d'applications à haute température où ses caractéristiques mécaniques sont bien conservées.

Doté d'un module d'Young et d'une résistance à la déformation élevés, il possède cependant un caractère fragile marqué (résistance à la fissuration : $4,6 \text{ MN/m}^{3/2}$).

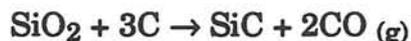
Stable en atmosphère inerte jusqu'aux environs de $2400\text{-}2500^\circ\text{C}$, températures à partir desquelles il se décompose en un mélange gazeux complexe, le carbure de silicium est un bon conducteur de la chaleur (conductivité thermique: $146 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ce qui l'amène à être souvent utilisé dans des systèmes d'échangeurs thermiques. Par ailleurs, de par le caractère covalent de la liaison Si-C, ce matériau possède un faible coefficient de dilatation thermique ($4,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Très résistant aux acides (HCl, HNO₃, H₂SO₄), le SiC peut cependant être attaqué par des solutions de sels fondus tels que Na₂O₂ ou Na₂CO₃-KNO₃ [32]. En s'oxydant relativement rapidement pour donner SiO₂, le carbure de silicium se recouvre ainsi d'une couche passivante protectrice qui permet d'envisager des applications sous air et à haute température, par exemple.

Avec une largeur de bande interdite de 2,2 eV dans le cas d'une symétrie cubique (SiC 3C) et de 3 eV environ pour une symétrie hexagonale (SiC 6H par exemple) le carbure de silicium appartient à la famille des semi-conducteurs, de type N dopé à l'azote (vert), de type P dopé à l'aluminium (bleu). Ces valeurs de gap relativement élevées le destinent prioritairement à l'élaboration d'éléments électroluminescents dans le domaine visible. Grâce à une mobilité électronique plus élevée ($1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) l'utilisation de la variété cubique est envisagée dans le cadre de systèmes électroniques appelés à fonctionner à des fréquences et à des températures élevées.

IV.3- Procédés d'élaboration

Le procédé mis au point par Acheson est très utilisé pour la production de quantités importantes de matériau. Il consiste à réduire la silice à haute température ($2000\text{-}2500 \text{ }^\circ\text{C}$) par du coke selon la réaction :



En vue d'abaisser les températures d'élaboration (< 2000°C) la méthode développée par Van Arkel pour la croissance de carbure de zirconium a été appliquée pour l'obtention de SiC. Un fil métallique (ou de carbone) est chauffé dans une atmosphère gazeuse à base d'hydrogène comprenant une source de silicium (SiCl₄ par exemple) et une source de carbone (CO). Le mélange réagit à la surface du fil et conduit à la croissance de cristaux de SiC. Il s'agit en fait d'une application particulière du procédé de dépôt par voie gazeuse (CVD) dont le développement s'est fortement accéléré ces dernières années.

En effet de par son caractère covalent marqué le carbure de silicium est une céramique peu favorable au procédé de frittage. Des additifs sont donc nécessaires pour réduire notablement la porosité de pièces confectionnées selon cette méthode, mais leur présence peut parfois nuire à certaines propriétés spécifiques du carbure de silicium.

Au contraire, un dépôt CVD est très compact et permet par exemple d'obtenir après polissage un état de surface quasi-parfait compatible notamment avec des applications optiques. Technique de traitement de surface par excellence, le dépôt par voie gazeuse permet également la densification de préformes fibreuses de grandes dimensions en vue de fabriquer des composites à matrice de carbure de silicium [1], à des températures relativement basses (≈ 1000°C) compatibles avec la stabilité thermique des fibres. Le contrôle des paramètres expérimentaux (température, composition de la phase gazeuse, pression totale) conditionne à la fois la microstructure et la composition chimique du dépôt. Cette technique présente donc une certaine souplesse et permet l'élaboration de matériaux à base de SiC sous des formes diverses, e.g. monocristalline pour des applications en microélectronique, microcristalline voire amorphe, en co-dépôt avec du carbone pour des applications thermostructurales.

IV.4- Caractéristiques physico-chimiques des dépôts SiC CVD

En vue de maîtriser parfaitement diverses propriétés macroscopiques des dépôts SiC CVD, elles-mêmes fortement dépendantes des caractéristiques physico-chimiques à l'échelle micro voire nanométrique, de nombreux auteurs

[32-42] ont tenté d'établir des corrélations entre morphologie, microstructure (ou nanostructure) et stoechiométrie d'une part, et les conditions d'élaboration (température, composition du mélange réactionnel, pression totale) d'autre part.

L'utilisation fréquente de SiC en tant que revêtement protecteur (anti-usure le plus souvent) a tout naturellement conduit à de nombreuses études concernant la morphologie des dépôts. Une élévation de température d'élaboration peut induire une transition de morphologie de surface de type **lisse - rugueux - facété**, qui correspond en fait à une croissance plus importante des cristallites de SiC au sein de la couche. Des analyses par diffraction des rayons X, et des études métallographiques de coupes transverses après polissage et attaque chimique, sont souvent couplées aux observations MEB pour mettre en évidence ce type de corrélation. L'interprétation généralement admise est reliée à l'activation thermique de la diffusion surfacique des espèces sources, susceptibles de rejoindre plus facilement, dans des conditions de T élevées, les sites stables de croissance (marches, dislocations ...) conduisant à des tailles de cristaux plus importantes. La désorption des espèces produites par la réaction de dépôt de SiC, également activée thermiquement, favorise elle aussi la migration des espèces.

L'influence des paramètres composition et pression totale n'est pas toujours clairement dégagée. Ainsi Chin [40] qui a mené une étude systématique des caractéristiques physico-chimiques des dépôts obtenus par décomposition de CH_3SiCl_3 (MTS), a remarqué qu'à basse pression (inférieure à 10 kPa) et pour une composition gazeuse pauvre en précurseur, le carbure de silicium présentait une morphologie facétée. Ce résultat serait dû, selon cet auteur, à une diminution de la sursaturation de la phase gazeuse, cependant celle-ci n'a pas été calculée. Inversement Chun [41] observe une augmentation de la taille des cristallites de SiC dans ses dépôts obtenus pour une phase gazeuse riche en MTS. D'autres auteurs [37,42,43] au contraire relèvent un meilleur état de cristallisation pour des faibles pressions partielles en MTS. Concernant le paramètre pression totale, généralement peu abordé dans ce type d'étude, une microstructure à grains fins est mise en évidence pour des couches élaborées sous faible pression [42].

Sur le plan cristallographique, la variété β (type blende, ou 3C en notation de Ramsdell) est largement majoritaire au sein des dépôts obtenus, qui, de plus, présentent un degré de texture très marqué. En effet des études par diffraction des rayons X mettent en évidence une croissance préférentielle suivant une direction $\langle 111 \rangle$, orientée perpendiculairement à la surface du substrat [34,40]. Le polytype hexagonal 2H est observé dans certaines conditions. Souvent minoritaire par rapport à la variété β , ce polytype 2H a été mis en évidence par Chin [40] au sein de dépôts réalisés avec une phase gazeuse très enrichie en gaz source (CH_3SiCl_3).

La composition chimique des films CVD à base de SiC a également été largement étudiée. D'après le diagramme de Chin [40], reliant les pourcentages respectifs de Si et de C avec les conditions d'élaboration, les dépôts ont tendance à comporter un excès de silicium à basse température ($\leq 1200^\circ\text{C}$), haute pression (≥ 20 kPa) et pour des phases gazeuses relativement diluées ($\alpha = \frac{\text{H}_2}{\text{MTS}} \geq 15$) ; inversement pour $T \geq 1400^\circ\text{C}$, $\alpha \leq 10$ et $P \leq 10$ kPa, du carbone peut être présent dans le solide.

Il est intéressant de noter dans certains cas le rapprochement effectué entre une structure micro voire nanocristalline et un co-dépôt SiC + Si [38]. Dans ce cas, le silicium est supposé inhiber la croissance des cristallites de carbure de silicium, ce qui conduit à une structure faiblement organisée.

Si l'intérêt d'une étude approfondie sur les propriétés physico-chimiques du carbure de silicium CVD est bien identifiée, aucune méthodologie expérimentale spécifique n'a été clairement proposée pour l'investigation des processus de nucléation et de croissance. On peut cependant penser, qu'en vue d'applications plus pointues (microélectronique, composites à matrice céramique), ce type d'étude connaîtra, comme dans le cas de Si et GaAs, un développement marqué.

V- OBJECTIFS ET CONTENU DU MEMOIRE

Dans le cadre de l'élaboration de composites SiC/SiC par voie gazeuse il est important d'établir des corrélations entre les conditions d'élaboration CVD/CVI (température, composition de la phase gazeuse, pression totale,

nature chimique du substrat) et les caractéristiques physico-chimiques des dépôts SiC constituant la matrice. En effet ces dernières sont susceptibles de conditionner notablement le comportement thermomécanique du composite global. On sait en effet qu'une microstructure à grains fins homogènes présentera une meilleure résistance vis à vis de la propagation de fissures lors des processus d'endommagement.

La maîtrise de telles propriétés nécessite une bonne connaissance des mécanismes de croissance parmi lesquels l'étape initiale de nucléation hétérogène, peut jouer un rôle déterminant. L'objectif essentiel du présent travail consiste à développer, dans le cas du dépôt de céramiques base SiC, une méthodologie expérimentale adaptée susceptible de donner des informations précises concernant ces phénomènes de nucléation/croissance.

Le mémoire est divisé en quatre chapitres dont les trois premiers feront l'objet de publications. Dans le **premier chapitre**, la sursaturation de la phase gazeuse dans le système Si-C-H-Cl est reliée aux processus de nucléation hétérogène, et aux propriétés microstructurales des couches déposées.

Le chapitre 2 comprend une approche théorique de l'adsorption des espèces issues de la décomposition du précurseur gazeux MTS basée sur le modèle de chimisorption de Langmuir. Ce type d'étude représente un support d'interprétation de résultats expérimentaux de nucléation hétérogène.

Le troisième chapitre traite de l'effet de la présence au sein de la phase gazeuse de chlorure d'hydrogène considéré comme inhibiteur de la réaction de dépôt. Il aborde également l'influence de l'oxygène, dont la concentration résiduelle à l'intérieur d'un réacteur CVD, bien que considérée comme très faible, peut jouer un rôle non négligeable dans le processus de croissance. Enfin dans le **quatrième chapitre** une première investigation en condition d'infiltration est présentée, grâce à l'utilisation de substrats poreux modèles.

REFERENCES

[1] R. NASLAIN, "Introduction aux Matériaux Composites 2- Matrices Métalliques et Céramiques", Ed. du CNRS/TMC, Bordeaux, 1985.

[2] F. CHRISTIN , Thèse n°641, Université de Bordeaux (1979).

- [3] J.Y. ROSSIGNOL, F. LANGLAIS, R. NASLAIN et C. BERNARD, Proc. 9th Int. Conf. on CVD, Mc D. Robinson and al. eds., The Electrochem. Soc. Pennington, (1984), 596.
- [4] H. HANNACHE, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, Proc. 5th European Conf. on CVD, J.O. Carlsson and al. eds., Uppsala, (1985), 219.
- [5] R. COLMET, I. LHERMITTE-SEBIRE and R. NASLAIN, Adv. Ceram. Mater. **138/2** (1986) 221.
- [6] J. MINET, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, Composite Science and Technology **37** (1990) 79-107.
- [7] E. FITZER and J. SCHLICHTING, High Temper. Sci., **13** (1980) 149-172.
- [8] C.E. MOROSANU, in "Thin Films in CVD", Elsevier Ed., Amsterdam-Oxford-NewYork-Tokyo, (1990).
- [9] A. SHERMAN, in "CVD For Microelectronics", Noyes Pub., Mill Road (N.Jersey) (1987).
- [10] M.F. DOERNER, N.C. OLIVER, G.M. PHAR et F.R. BIOTZEN, "Thin Films : Stresses and Mechanical Properties II", Materials Res. Soc. Symposium Proc. vol. 188.
- [11] E.M.KELDER, A. GOOSSENS, P.J. VANDER PUT et J. SCHOOMAN, Proc. of the 11th Int. Conf. on CVD, (K.E; Spear and C.W. Cullen eds.), The Electrochem. Soc., Pennington (1990).
- [12] R. ARORA et R. POLLARD, J. Electrochem. Soc., **138**, 5 (1991) 1523.
- [13] M.M. TIRTOWIDJOJO, Ph. D. Thesis, Univ. of Houston (1988).
- [14] L.J. GILING, H.H.C. DE MOOR, W.P.J.H. JACOBS et A.A. SAAMAN, J. of Cryst. Growth, **70** (1986) 309.

- [15] J.G.E. GARDENIERS, L.J. GILING, F. DE JONG et J.P. VAN DER EERDEN, *J. of Cryst. Growth*, **104** (1990) 727.
- [16] L.J. GILING et M.M.J.M. DE CROON, *J. of Cryst. Growth*, **107** (1991) 56.
- [17] W.K. BURTON, N. CABRERA et F.C. FRANK, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **243** (1951) 299.
- [18] G. ZINSMEISTER, *Thin Solid Films* **4** (1969) 363.
- [19] D.R. FRANKL et J.A. VENABLES, *Advan. Phys.*, **19** (1970) 409.
- [20] D. WALTON, *J. Chem. Phys.*, **37** (1962) 2182.
- [21] D. ROBERTSON et G.M. POUND, *J. of Cryst. Growth*, **19** (1973) 269.
- [22] S.A. BARNETT et A. ROCKETT, *Surf. Sci.*, **198** (1988) 133.
- [23] M. POPPA, *J. of Appl. Phys.*, **38**, 10 (1967) 3883.
- [24] W.A.P. CLAASSEN et J. BLOEM, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 194.
- [25] W.A.P. CLAASSEN et J. BLOEM, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1336.
- [26] W.A.P. CLAASSEN et J. BLOEM, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1980) 1353.
- [27] P.F. LININGTON, *Ph. D. Thesis, Univ. of Cambridge* (1974).
- [28] F. HOTTIER et R. CADORET, *J. of Crystal Growth*, **56** (1982) 304.
- [29] M.S. ABRAHAMS et C.J. BUIOCCHI, *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 5139.
- [30] K.C. PAUS et J.C. BARRY, *Int. Phys. Conf. Serv.*, **76** (1985) 35.
- [31] W.F. KNIPPENBERG, *Philips Res. Rep.*, **18** (1963) 161.

- [32] T. HIRAI and M. SASAKI in *Silicon Carbide Ceramics-1*, S. Somiya and Y. Inomata, eds, Elsevier Science Publishers (London New-York, 1991) 77.
- [33] P. TSUI and K.E. SPEAR, *Mat. Sci. Res.*, **17** (1984) 371.
- [34] R. PAMPUCH and L. STOBIERSKI, *Ceramurgia Int.*, **3**, 2 (1977) 43.
- [35] K. MINATO and K. FUKUDA, *J. of Mat. Sci.*, **23** (1988) 699.
- [36] F. SIBIENDE and G. BENEZECH, *J. of Mat. Sci.*, **23** (1988) 1632.
- [37] J.I. FEDERER, *Thin Solid Films*, **40** (1977) 89.
- [38] K.A. JACOBSEN, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 6 (1971) 1001.
- [39] P. POPPER and F.L. RILEY, in *Proc. of the British Ceram. Soc.*, "Nuclear and Engineering Ceramics", **7** (1967) 99.
- [40] J. CHIN, P.K. GANTZEL and R.G. HUDSON, *Thin Solid Films*, **40** (1977) 157.
- [41] M.J. GI SO and J.S. CHUN, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 1 (1988) 5.
- [42] F. KOBAYASKI, K. IKAWA, K. IWAMOTO, *J. of Crystal Growth*, **28** (1975) 233.
- [43] W.F. KNIPPENBERG, G. VERSPUI and A.W.C. VON KEMENADE, *Proc. 3rd Int. Conf. on Silicon Carbide*, Univ. of South Carolina Press, Columbia (1974) 92.

**Chapitre 1 : CORRELATIONS BETWEEN GAS PHASE SUPERSATURATION,
NUCLEATION PROCESS AND PHYSICO-CHEMICAL
CHARACTERISTICS OF SILICON CARBIDE DEPOSITED
FROM Si-C-H-Cl ON SILICA SUBSTRATES**

1 - INTRODUCTION

2 - EXPERIMENTAL

2.1 - Nucleation and growth experiments

2.2 - Physico-chemical characterization of the films

3 - ASSESMENTS OF GAS PHASE SUPERSATURATION.

3.1 - Definition, calculation procedure and kinetic considerations

3.2 - Results and discussion

4 - NUCLEATION PROCESS

5 - GROWTH PROCESS AND THIN FILM ANALYSIS

5.1 - Deposition kinetics

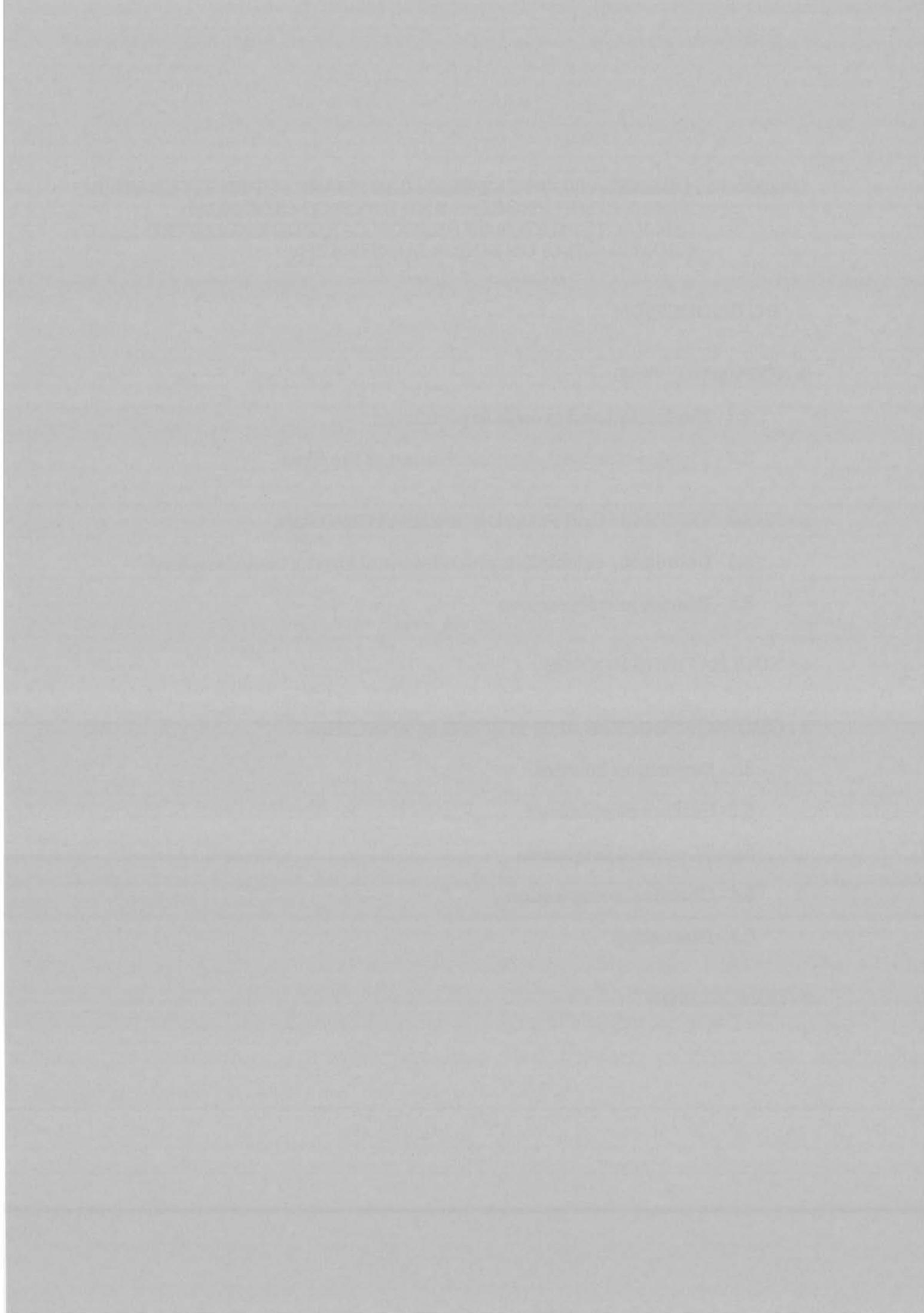
5.2 - Surface morphology

5.3 - Structural properties

5.4 - Chemical composition

5.5 - Discussion

6 - CONCLUSION



submitted to the Journal of Materials Science.

**CORRELATIONS BETWEEN GAS PHASE SUPERSATURATION,
NUCLEATION PROCESS AND PHYSICO-CHEMICAL
CHARACTERISTICS OF SILICON CARBIDE DEPOSITED
FROM Si-C-H-Cl ON SILICA SUBSTRATES**

D. LESPIAUX, F. LANGLAIS and R. NASLAIN

Laboratoire des Composites Thermostructuraux - UMR 47 CRNS-SEP-UB1
Domaine Universitaire - 3 Allée de la Boétie - 33600 Pessac, France

S. SCHAMM and J. SEVELY

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales - Laboratoire
d'Optique Electronique - UPR 8011 du CNRS - BP 4347 - 31055 Toulouse Cédex,
France

ABSTRACT

In the $CH_3SiCl_3-H_2$ CVD system, the supersaturation of the gas phase giving rise to SiC-based films, increases by decreasing temperature, total pressure and when a diffusion-controlled kinetic process is changed in a reaction-controlled one. These condition variations seem to induce a transition from a growth regime to a nucleation regime, as evidenced by a study of the initial stages of the deposition. A transition from a crystallized film with columnar crystals to a nanocrystalline deposit is also reported on the basis of accurate experiments using TEM and related techniques.

1 - INTRODUCTION

Silicon carbide-based ceramics are increasingly applied as semi conducting components of microelectronic devices and matrices of thermostructural fibrous composite materials. Their electrical and mechanical properties are highly dependent on their physico-chemical characteristics at a microscopic scale and their processing technique. Chemical Vapour Deposition (CVD) is a very suitable method to prepare semiconducting thin films and the derived Chemical Vapour Infiltration (CVI) technique well adapted to the processing of ceramic matrix composites [1,2]. A variety of SiC-based ceramics (in terms of microstructure or local chemical composition) can be prepared by varying the experimental conditions within a relatively narrow range [3-5].

In the field of silicon deposition, the initial nucleation processes are known to play a decisive role in the grain size control of polycrystalline layers [6-11]. The various factors which can influence the nucleation characteristics were studied, such as temperature, gas phase composition, adsorption of different species, nature of the substrate. Among these factors, the supersaturation of the gas phase close to the substrate is considered as a parameter which controls the nucleation process, but it has not been quantitatively studied. On the other hand, the nucleation approaches have not been frequently connected to a precise description of the thin films from a micro or nano structural point of view.

Several papers concerning silicon carbide CVD, dealt with the morphological characteristics of the thin layers [12-14], but the contributions of the gas phase supersaturation and the nucleation process have never been investigated. The aim of the present article is to state correlations between SiC synthesis conditions and physicochemical characteristics of SiC films through (i) estimations of supersaturation under various kinetic conditions, (ii) a study of the nucleation process and (iii) an accurate chemical and microstructural characterization of the films. The SiC precursor is CH_3SiCl_3 (MTS)- H_2 gaseous mixture and the nucleation and growth experiments were performed on amorphous SiO_2 substrates whose surface is well defined and does not exhibit preferred nucleation sites.

2 - EXPERIMENTAL

2.1 - Nucleation and growth experiments

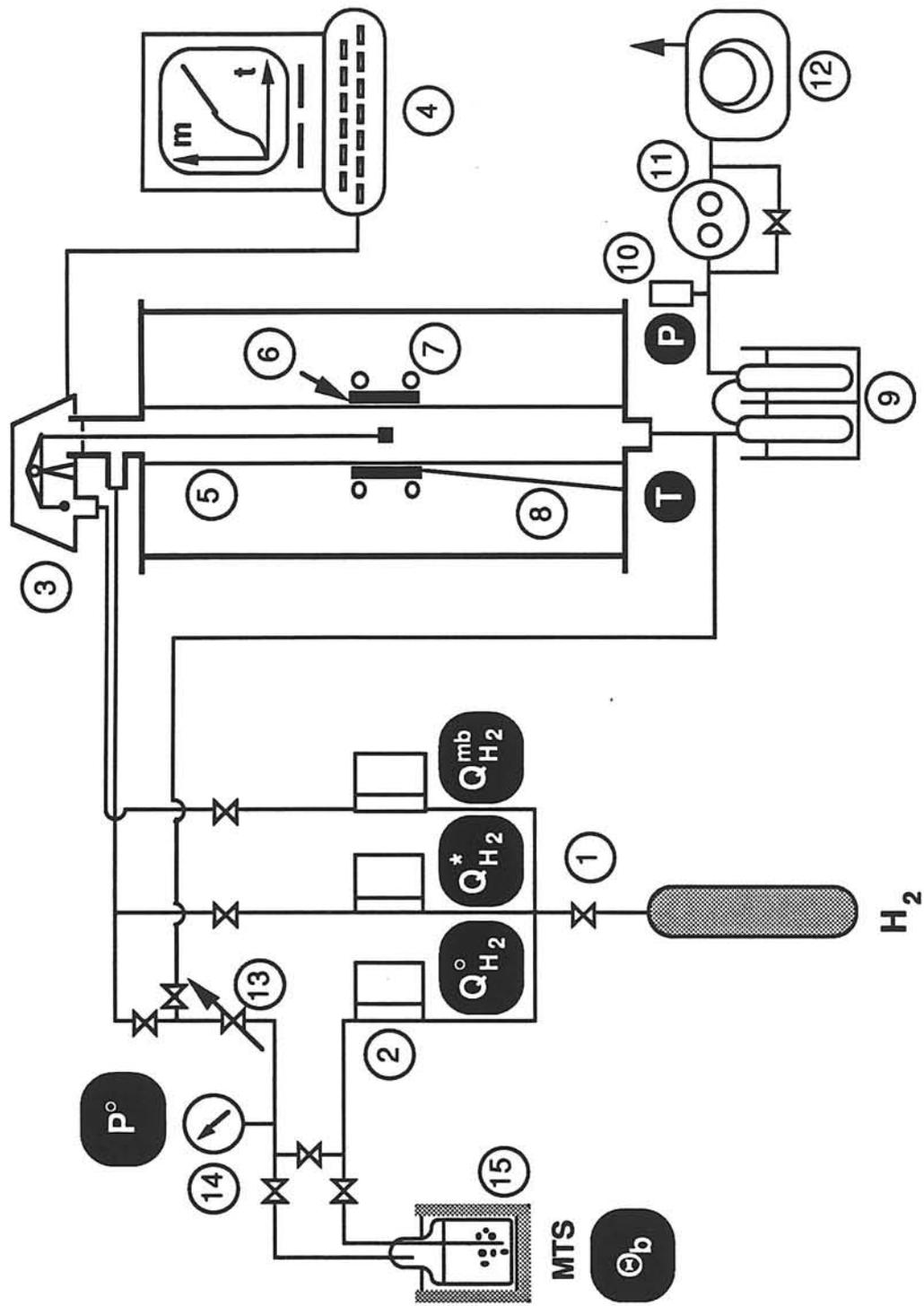
The deposition experiments were performed in a vertical hot wall CVD reactor working under reduced pressure and heated by r.f. induction (fig. 1). The deposition chamber is a cylindrical glass silica tube favourable to a laminar flow, with a large hot isothermal zone. The reactor is equipped with systems for the accurate monitoring of temperature, total pressure and flow rates. MTS, which is liquid under standard conditions, is transported to the reactor by bubbling the carrier gas H_2 in a vessel at a constant temperature. A good control of the MTS gas flow needs additional devices, which have been described elsewhere [15] The initial composition of the gas phase is given by the ratio α between H_2 and MTS partial pressures or flow rates :

$$\alpha = \frac{P_{H_2}}{P_{MTS}} = \frac{Q_{H_2}}{Q_{MTS}} \quad (1)$$

A microbalance is used to acquire the deposition rates (fig. 1). It is protected from corrosive gas up-stream by a counter-flow of hydrogen which is added to the main stream of carrier gas. An interface with a microcomputer is used to follow continuously the kinetics of the process and to store all the mass and time data. Thus, the curves giving mass versus time, can be drawn and transient and steady-state stages can be evidenced.

The amorphous SiO_2 substrates used for the nucleation and growth experiments, were obtained by oxidizing silicon wafers in air at $900^\circ C$ during 30 h. The silica layer is about 500 nm in thickness and exhibits a very uniform external surface.

Very short experiments (usually less than one minute) were carried out to follow the nucleation process. The study of the initial stages of SiC deposition is mainly based on measurement of the density of nuclei as a function of time. These nuclei can be observed on Scanning Electronic Microscopy (SEM) micrographs as shown in figure 2. In most cases, a high density of nuclei is obtained after a very short time, which means a very high nucleation rate (fig.



- 1 - Shutt-off valve
- 2 - Mass flowmeter
- 3 - Microbalance
- 4 - Microcomputer
- 5 - Silica tubular reactor
- 6 - Susceptor
- 7 - R.F. coil
- 8 - Thermocouple
- 9 - Liquid nitrogen trap
- 10 - Pressure sensor
- 11 - Pressure controller
- 12 - Vacuum pump
- 13 - Adjusting valve
- 14 - Manometer (P°)
- 15 - Thermostated bath (P° MTS)

Fig.1: Schematics of the apparatus used for CVD/CVI of SiC-based ceramics.

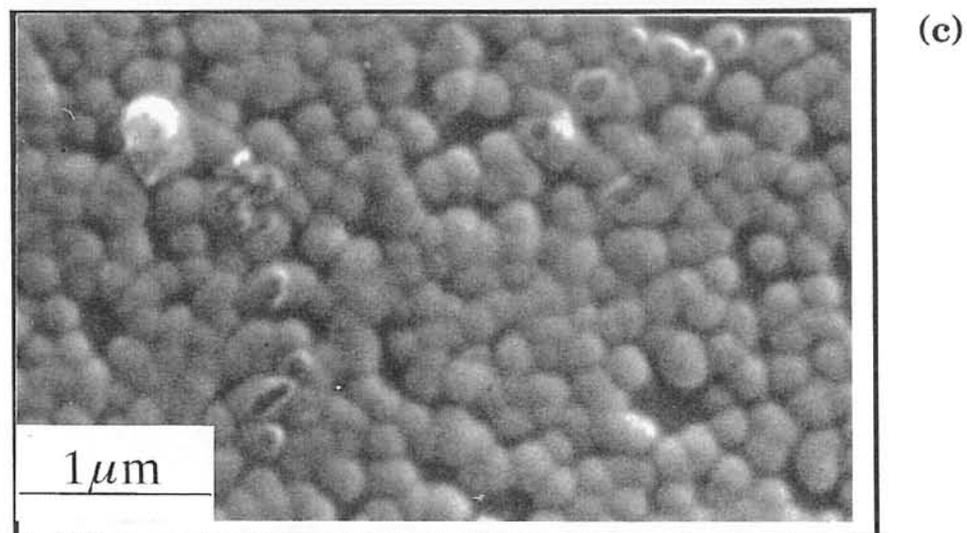
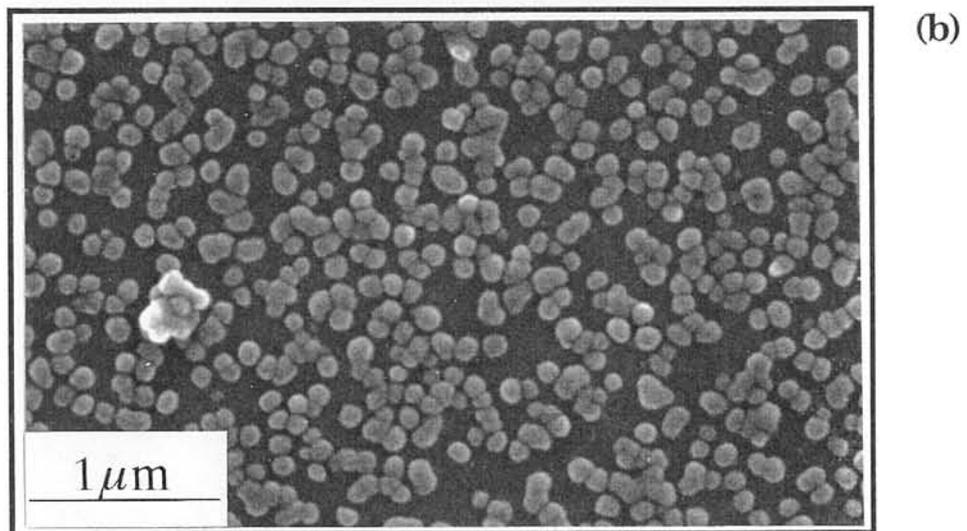
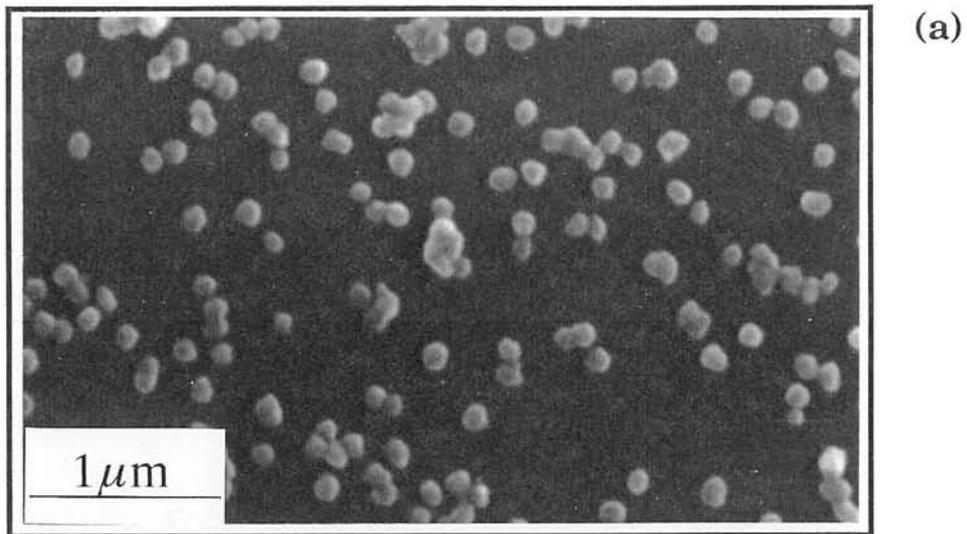


Fig. 2: SEM pictures of the nucleus density at $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 30$ and $P = 3\text{kPa}$ deposited on a SiO_2 substrate after an exposure time of: (a) 8 s, (b) 45 s and (c) 90 s.

2a). Then, this density reaches a maximum value (referred to as the saturation density) and the size of nuclei is increased (fig. 2b). At last, coalescence occurs with a decrease in nucleus density (fig. 2c). Figure 3 shows typical examples of nucleation curves, where the nucleus density is plotted as a function of time for various CVD conditions. Three characteristics can be derived from these nucleation experiments : the nucleation rate I , the saturation nucleus density N_S and the saturation nucleus size \varnothing_S .

2.2 - Physico-chemical characterization of the films

A first microstructural approach of the SiC-based thin films was investigated by SEM and X-Ray diffraction.

Transmission Electron Microscopy (TEM) (bright-field and dark-field observations and selected area electronic diffraction) combined to Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) were used for an accurate description of the SiC-based films at a nanometric scale. The samples were prepared by mechanical polishing and ion thinning.

All specimens were examined in a transmission electron microscope^(*) equipped with a PEELS spectrometer^(**) for parallel electron energy loss spectroscopy. Probe size was 60 nm and sometimes 30 nm to analyze the nuclei or the very thin layers.

The local chemical and structural organization of the films was investigated by using core excitation signals. The low energy Si-L core loss edge (99 eV), the C-K edge (284 eV) and the O-K edge (532 eV) have been considered for EELS analysis. Quantitative analysis of the samples was possible by using in all cases a reference specimen of stoichiometric silicon carbide .

(*) CM30-ST from Philips

(**) from Gatan

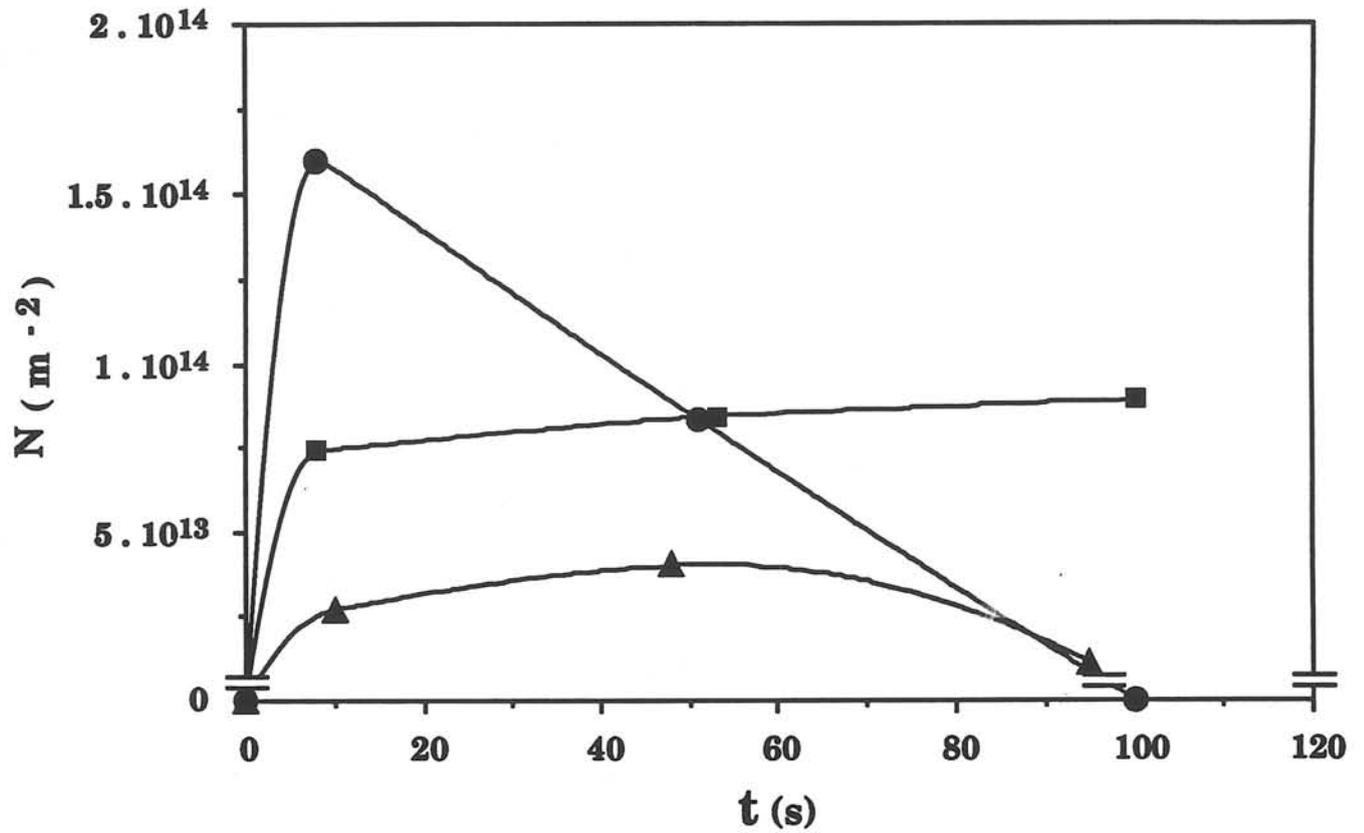


Fig. 3: Variations of the nucleus density N versus deposit duration t for the following CVD conditions:

■ $T = 900^\circ\text{C}$
 $\alpha = 30$
 $P = 20\text{kPa}$
 $Q = 200\text{ sccm}$

● $T = 900^\circ\text{C}$
 $\alpha = 3$
 $P = 3\text{kPa}$
 $Q = 200\text{ sccm}$

▲ $T = 1100^\circ\text{C}$
 $\alpha = 30$
 $P = 3\text{kPa}$
 $Q = 200\text{ sccm}$

3 - ASSESSMENTS OF GAS PHASE SUPERSATURATION.

3.1 - Definition, calculation procedure and kinetic considerations

According to Cadoret [16], any heterogeneous reaction leading to the growth of SiC may be chosen for the calculation of the supersaturation of the gas phase (which represents the departure from equilibrium and can control the nucleation process). A previous work has pointed out that CH_3SiCl_3 was decomposed in the gas phase and the heterogeneous deposition reaction could be [15]:



The Gibbs free energy variation for this reaction at a growth site of the solid surface is given by :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \text{Log} \left(\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{SiCl}_2}} \right) \quad (3)$$

where ΔG° is the standard Gibbs free energy variation and P_{H_2} , P_{HCl} , P_{CH_4} and P_{SiCl_2} the partial pressures close to the solid surface. Under heterogeneous equilibrium conditions :

$$\Delta G^\circ = -RT \text{Log} \left(\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{SiCl}_2}} \right)_{\text{equ}} = -RT \text{Log} K_p(T) \quad (4)$$

where $K_p(T)$ is the equilibrium constant corresponding to the reaction (2).

Thus :

$$\Delta G = -RT \text{Log} \left(\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{SiCl}_2}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{HCl}}^2} K_p(T) \right) \quad (5)$$

The supersaturation γ is defined by :

$$\Delta G = -RT \text{Log}(1 + \gamma) \quad (6)$$

which means :

$$\gamma = \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{SiCl}_4}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{HCl}}^2} K_p(T) - 1 \quad (7)$$

If $\gamma > 0$, $\Delta G < 0$ and the deposition reaction is more and more irreversible as the supersaturation is higher.

The equilibrium constant $K_p(T)$ can be directly calculated from the thermodynamic data (enthalpies and entropies of formation) of each species by minimizing the overall Gibbs free energy of the system. The calculations of the partial pressures near the substrate require assumptions on the kinetic process.

The first case, which frequently occurs, corresponds to deposition kinetics controlled by the surface reactions. In this case, which is favoured by decreasing the temperature and the total pressure and increasing the total flow rate, the local composition of the gas phase can be assumed to be given by the homogeneous equilibrium, the gas phase reactions being supposed to be very rapid with respect to the heterogeneous ones. The last hypothesis is particularly valid here, since the deposition proceeds in a hot-wall reactor with a large isothermal reactional area. Under these conditions, the boundary layer does not occur, the supersaturation can be well defined close to the substrate and calculated according to equation (7). The calculation procedure for the homogeneous partial pressures is the same as for the heterogeneous ones. The only difference comes from the fact that the condensed phases are not introduced in the system.

In the second case, when the deposition kinetics is governed by the mass transport, i.e. the diffusion of the gaseous species through a boundary layer occurring all around the substrate, the supersaturation can not be calculated within this stagnant gas layer, but only outside. Due to the occurrence of concentration gradients, the local supersaturation very close to the solid surface is almost zero, i.e. the heterogeneous equilibrium may give a valid estimate of the gas phase composition at the surface.

As a consequence, before interpreting the nucleation results on the basis of supersaturation calculations, it is important to know the type of kinetic regime. Very recently an experimental study of the SiC deposition rates, carried out in the same CVD reactor, has permitted to derive the conditions favourable to a mass transfer or a surface reaction governed kinetic process [17]. A pressure-temperature diagram was proposed, which defines the boundaries between both kinetic control domains for a dilution ratio $\alpha = 3$ (fig. 4).

Nevertheless, the supersaturation was calculated under the assumption of rapid homogeneous reactions, outside the boundary layer if it exists and for conditions of pure SiC deposition, as determined previously [15] in terms of temperature, total pressure and dilution ratio :

$$1073 \leq T \leq 1473 \text{ K}, \quad 3 \leq P \leq 50 \text{ kPa} \quad \text{and} \quad 10 \leq \alpha \leq 100.$$

3.2 - Results and discussion

The supersaturation of the gas phase, calculated as defined above, is plotted as a function of the temperature and pressure in figures 5 and 6.

Except for a highly diluted gas phase ($\alpha = 100$) for which the temperature has not a great influence, the supersaturation decreases with increasing temperature (fig. 5), which is consistent with the increase of P_{HCl} and the decrease of P_{CH_4} already calculated in the hypothesis of the homogeneous equilibrium [15]. Similar variations were computed in a previous work dealing with silicon growth from $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2$ system [18].

The total pressure has almost the same influence as the temperature (fig. 6). The continuous decrease of γ when P increases can be explained on the basis of the increase of H_2 and HCl homogeneous partial pressures [15].

As shown in figure 5, the variations of the supersaturation with the dilution ratio α depend on the temperature. At low temperatures ($T \leq 1000^\circ\text{C}$), a dilution of the gas phase results in a decrease of the supersaturation, while at high temperatures ($T \geq 1200^\circ\text{C}$), a slight increase is observed. In the intermediate temperature range, the supersaturation hardly varies with α . At low temperatures, the calculation of the homogeneous equilibrium yields CH_4

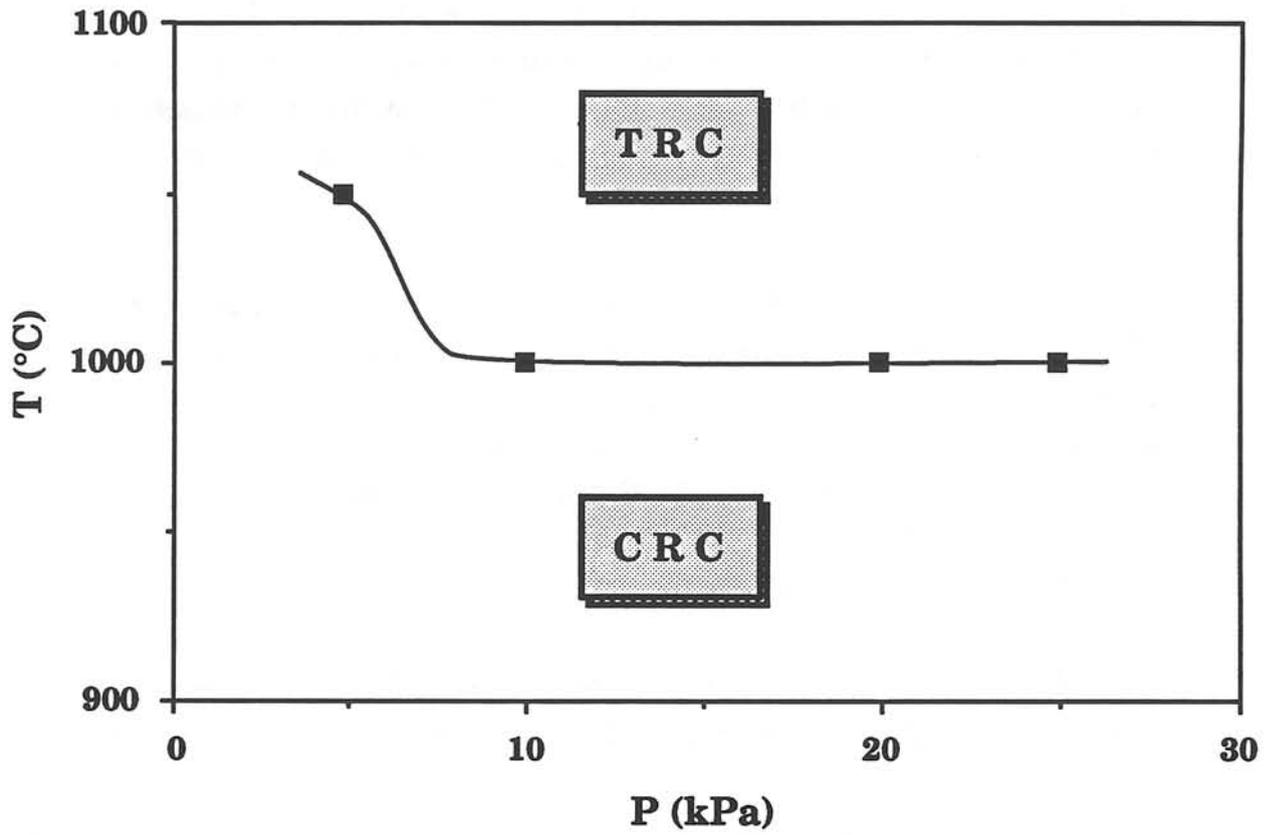


Fig. 4: Transition zone in terms of temperature T and total pressure P between transfer rate control (TRC) and chemical rate control (CRC) of SiC deposition process for $\alpha = 3$ and $Q \geq 200$ sccm [17].

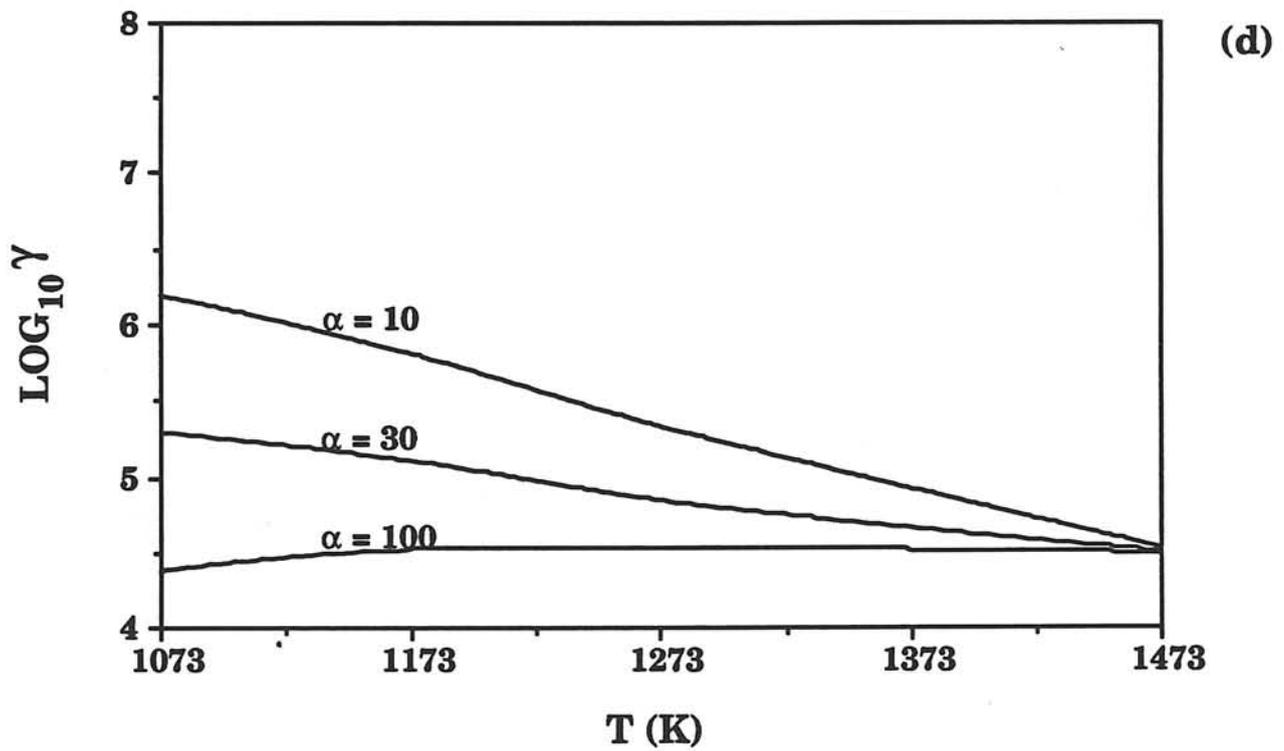
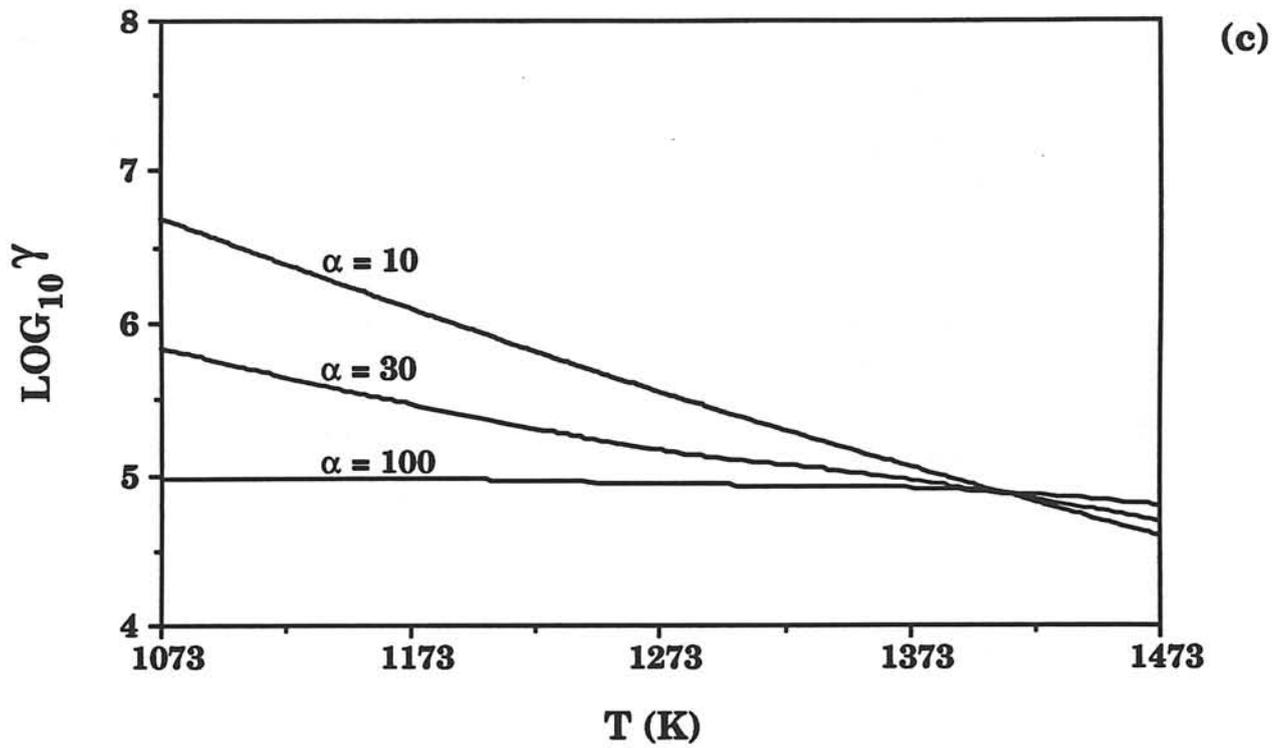


Fig. 5: Variations of the calculated supersaturation γ versus temperature T at various α ratios for: (c) $P = 20\text{kPa}$ and (d) $P = 50\text{ kPa}$.

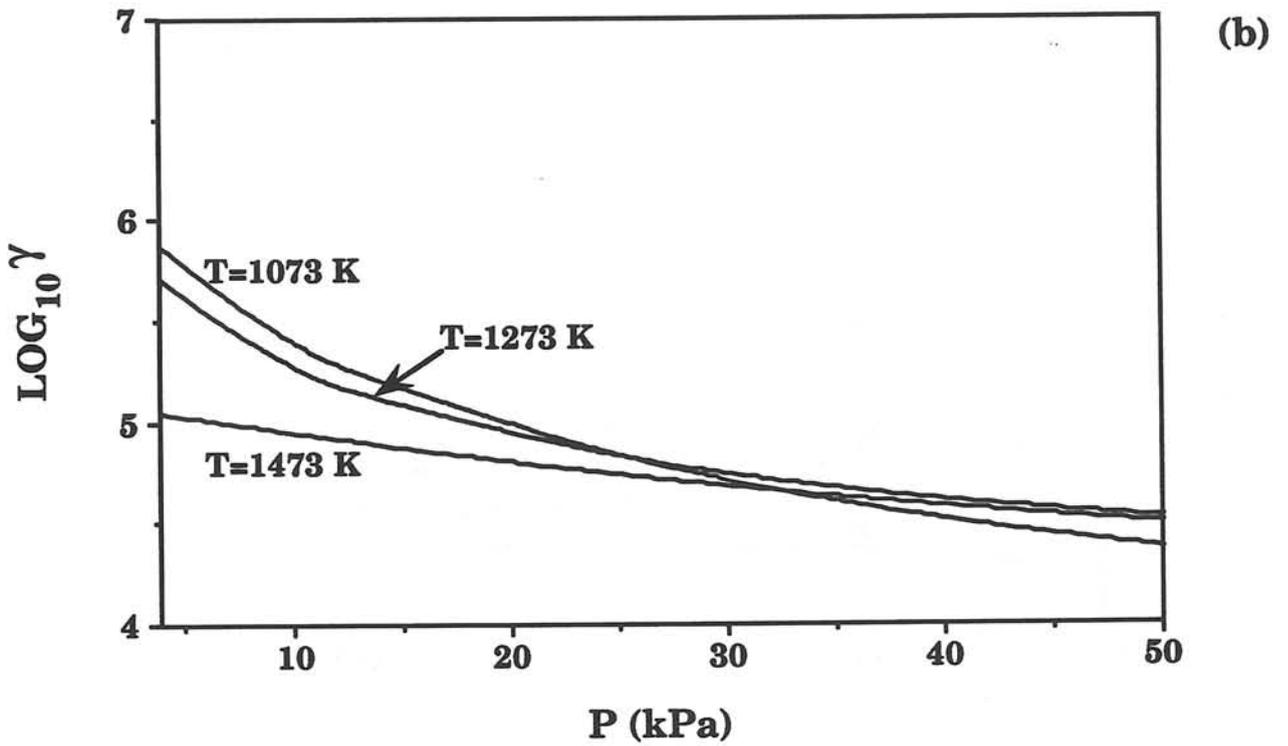
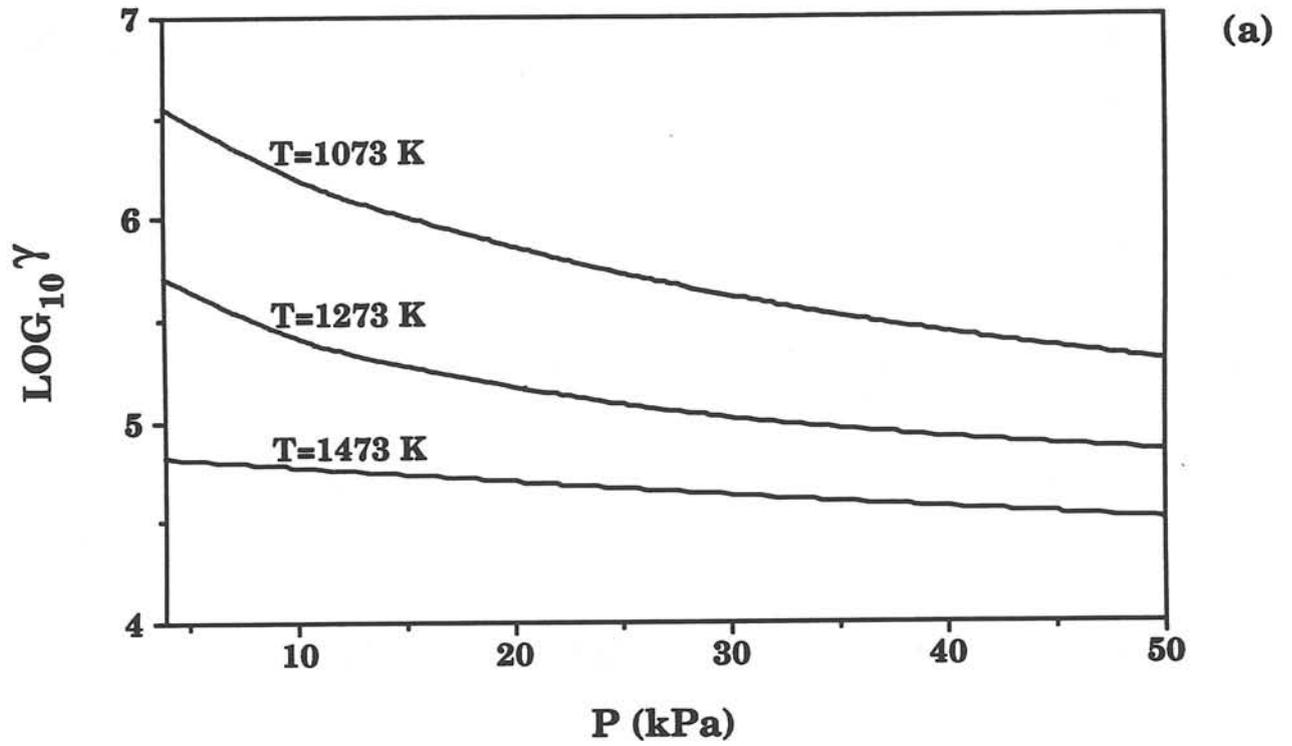


Fig. 6: Variations of the calculated supersaturation γ versus total pressure P at various temperatures for: (a) $\alpha = 30$ and (b) $\alpha = 100$.

and SiCl_2 partial pressures higher than HCl for low α values and lower for high α values [19], which can explain the decrease of the supersaturation when α raises, according to equation (7). At high temperatures, the influence of α on the homogeneous partial pressures of the predominant species is not so important, which results in a weak influence on the supersaturation.

In conclusion, the SiC deposition process from MTS- H_2 system is highly irreversible, with supersaturation values higher than 10^4 . It is still more irreversible than for the SiH_2Cl_2 - H_2 system used for silicon growth.

4 - NUCLEATION PROCESS

The gas phase supersaturation was calculated and the nucleation characteristics were measured according to the procedure defined in section 2.1 (table 1) for various experimental conditions. The nucleation rate I is drawn in figure 7 as a function of the calculated supersaturation γ in a Log-Log scale. I is proportional to $\gamma^{0,7}$ except for $\gamma \leq 10^5$ where the nucleation rate is markedly lower. A transition seems to occur for $\gamma \approx 10^5$, which corresponds to the conditions $\alpha = 3$, $T = 1100^\circ\text{C}$ and $P = 20$ kPa. Similar variations of the saturation nucleus density N_S versus supersaturation are observed (fig. 8), with a transition at the same γ value. The saturation nucleus size \varnothing_S decreases when γ increases, except for $\gamma \leq 10^5$ where the nucleus shape is different, which makes difficult the determination of \varnothing_S (fig. 9).

For the high supersaturation values, the SiC nucleation characteristics exhibit a behaviour in good accordance with those observed for metals or semiconductors such as silicon [8,20]. Conversely, a transition towards a very different nucleation process is pointed out for $\gamma \leq 10^5$. This singular behaviour can be explained by considering the kinetic effects on the local supersaturation. On the basis of the diagram shown in figure 4 and other kinetic data recently determined [15], most of the nucleation experiments can be considered to have been performed under a reaction-controlled kinetic regime. The conditions defined by $T = 1100^\circ\text{C}$ and $P = 20$ kPa, which correspond to the lowest calculated supersaturations ($\gamma \leq 10^5$), favours a kinetic process governed by the mass transport by diffusion through a boundary layer. As a consequence, under these specific conditions, the calculated supersaturation is correct outside the boundary layer, but close to the deposition surface it is very much lower, which

T (°C)	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1050	1000	900
α	30	3	30	30	30	30	3	3	3	3
P (kPa)	20	20	3	3	3	20	3	3	3	3
γ	9 10³	9.6 10⁴	1.6 10⁵	1.9 10⁵	3 10⁵	3.2 10⁵	5.2 10⁵	1.3 10⁶		
N_s (m⁻²)	(5 10¹²)	6.5 10¹²	4.4 10¹³	4 10¹³	8.5 10¹³	9 10¹³	1 10¹⁴	1.5 10¹⁴		
I (m⁻² s⁻¹)	(5.5 10¹⁰)	7 10¹⁰	5.5 10¹²	2.7 10¹²	9 10¹²	6 10¹²	7 10¹²	1.7 10¹³		
Ø_s (nm)	(160)	200	130	120	65	80	60	40		

Table 1: Values of calculated supersaturation and nucleation parameters for several experimental conditions.

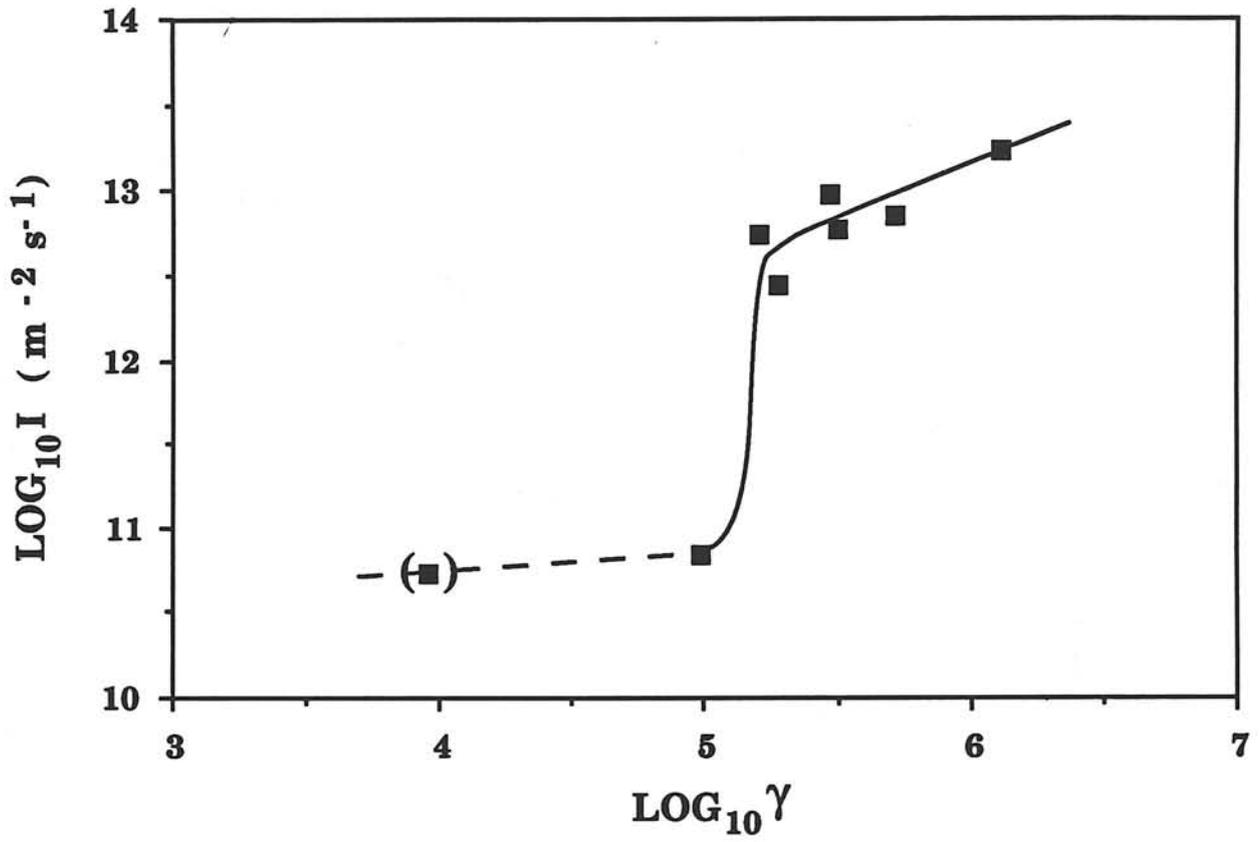


Fig. 7: Variations of the nucleation rate I versus calculated supersaturation γ .

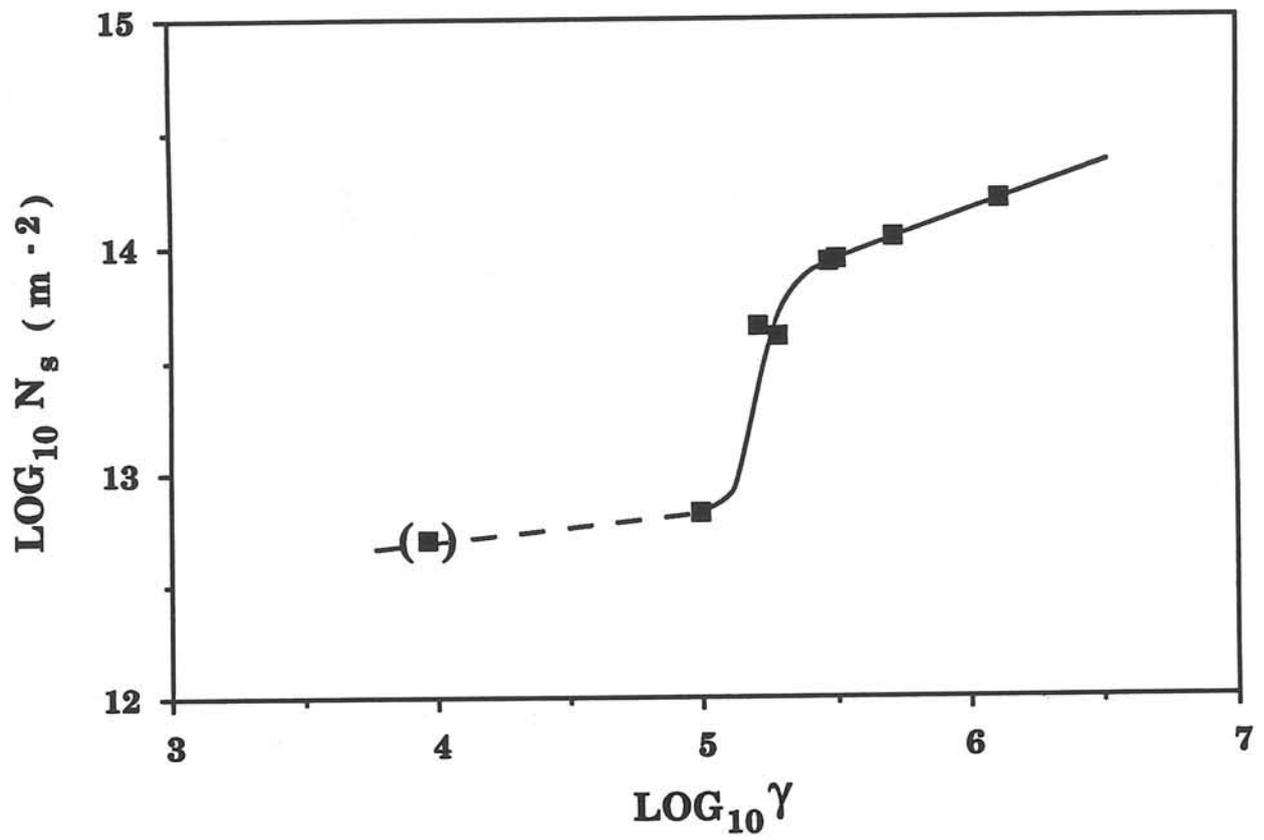


Fig. 8: Variations of the saturation nucleus density N_s versus calculated supersaturation γ .

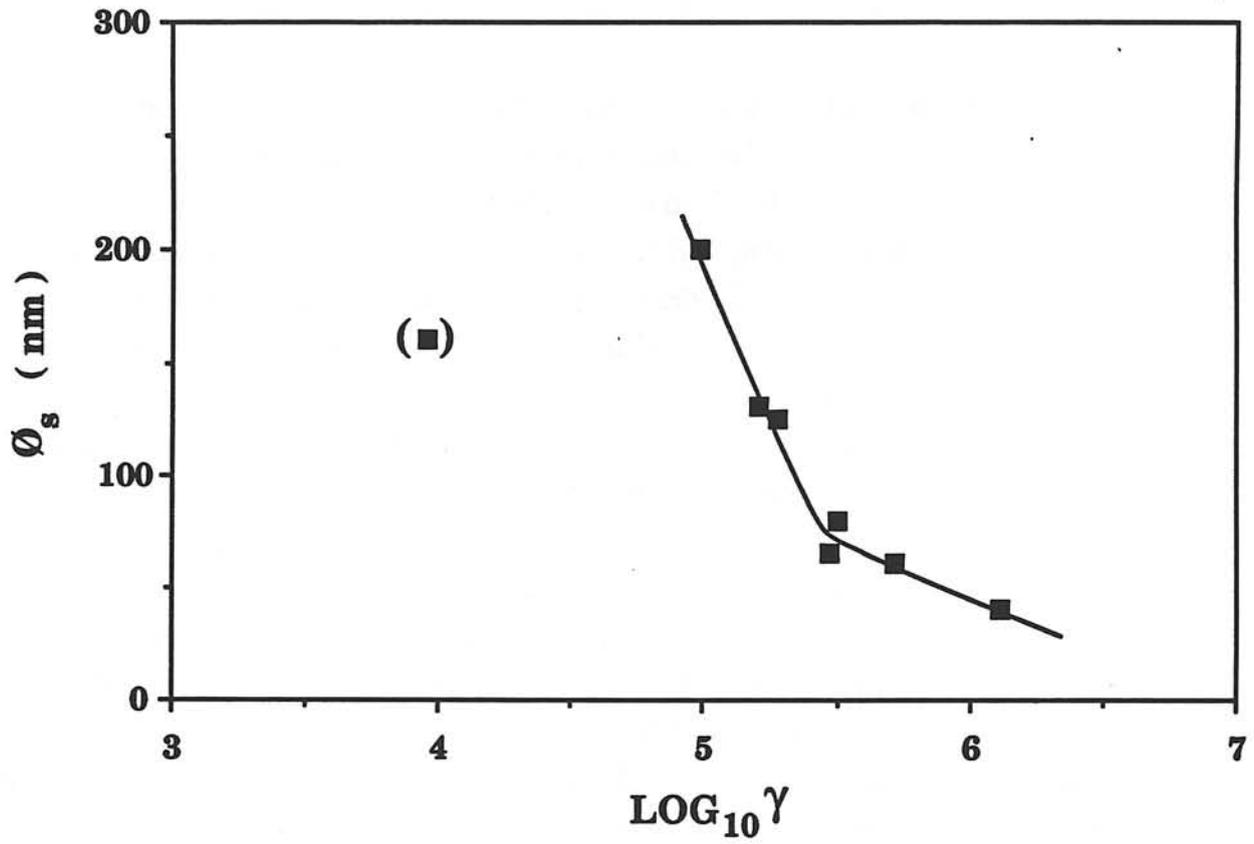


Fig. 9: Variations of the mean size \varnothing_s of the nuclei, measured at saturation density versus calculated supersaturation γ .

can explain the marked change in the nucleation process. The transition observed in terms of nucleation rate, saturation nucleus density and saturation nucleus size, must be correlated to the transition between both types of kinetic regimes, which results in a large drop of local supersaturation.

This transition is also evidenced by observing the growing nuclei by SEM. Under most conditions, the shape of the nuclei is almost hemispherical, without facet, as shown in figure 2. Only the mean diameters vary with the conditions of supersaturation. But when moving towards a diffusion-governed kinetic process, the morphological characteristics of the nuclei are drastically changed: acicular shapes grow, which probably means higher crystallite sizes (fig. 10). This result is consistent with the shift to a very low local supersaturation of the gas phase due to the boundary layer, which favours a growth regime with respect to a nucleation regime.

In order to confirm and detail the microstructure of the nuclei formed in the nucleation regime, i.e. for high supersaturation, bright-field TEM observations were performed for $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 30$, $P = 3$ kPa and a process duration of 90 s (fig. 11). The formation and coalescence of nanocrystallized hemispherical nuclei, about 150 nm in diameter, show that the high supersaturation close to the surface inhibits the growth of crystals and is favourable to a smooth deposit surface.

5 - GROWTH PROCESS AND THIN FILM ANALYSIS

Analyses of the SiC-based films were carried out for three typical experimental conditions: **conditions (a)** ($T = 900^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$ and $P = 3$ kPa) correspond to a high supersaturation, a reaction-controlled kinetics and a nucleation regime. **Conditions (b)** ($T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 10$ and $P = 3$ kPa) are associated with a kinetic process intermediate between a reaction and a transfer controlled regime with a lower supersaturation. Under **conditions (c)** ($T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$ and $P = 20$ kPa), the kinetic process is governed by the mass transport through a gaseous boundary layer and consequently the local supersaturation is very low.

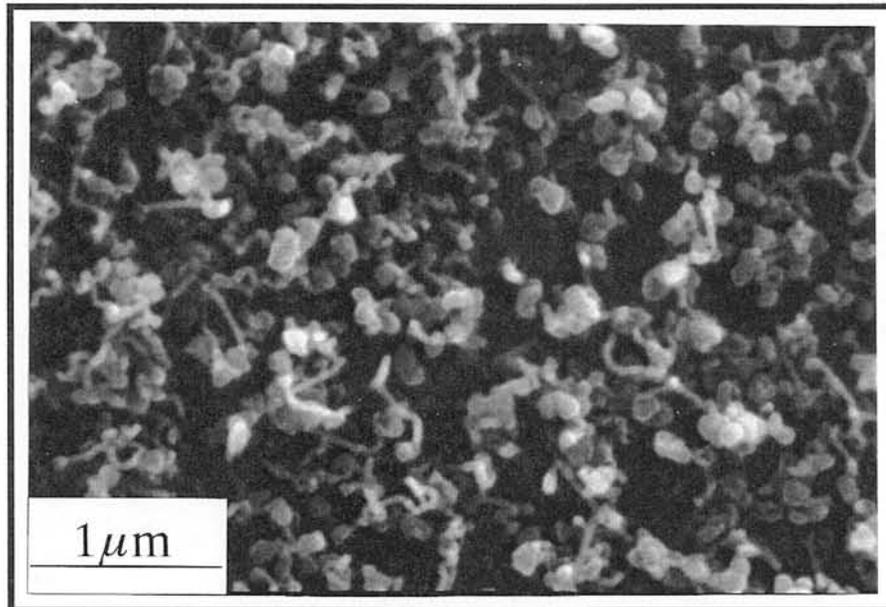


Fig. 10: SEM picture of the nucleus density at $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 30$, $P = 20$ kPa deposited on a SiO_2 substrate after an exposure time of 90 s.

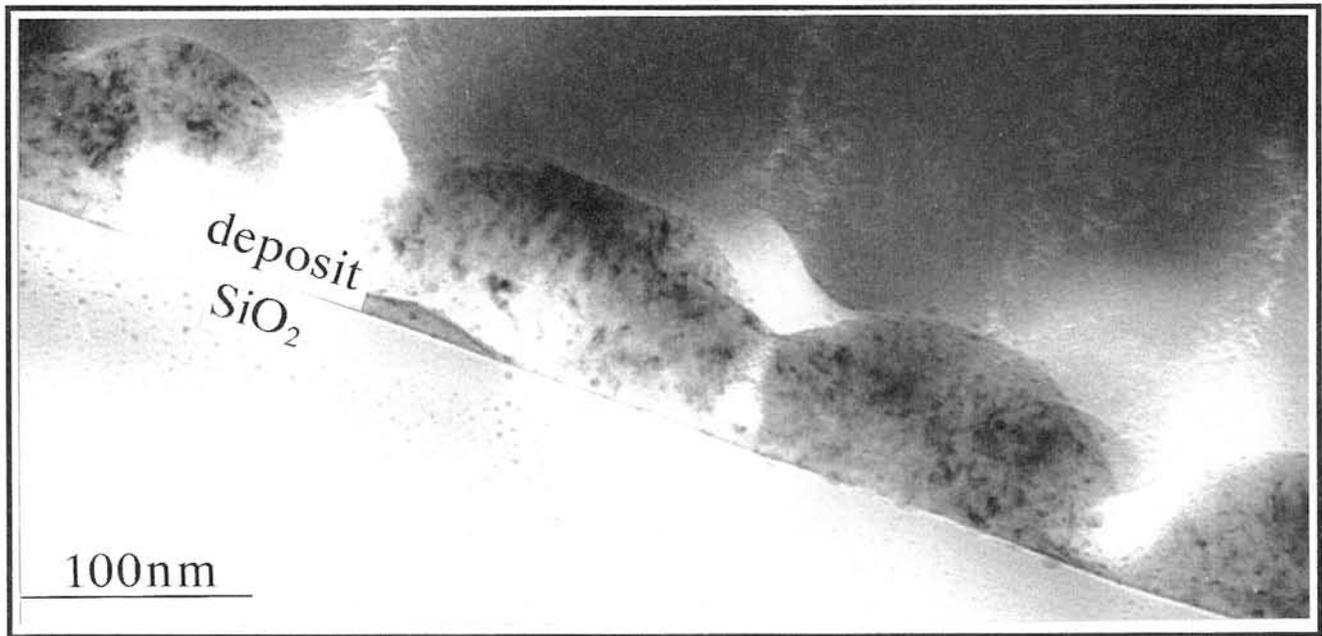


Fig 11: Bright-field image of SiC-based nuclei deposited on a SiO₂ substrate for T = 1100°C, $\alpha = 30$ and P = 3 kPa.

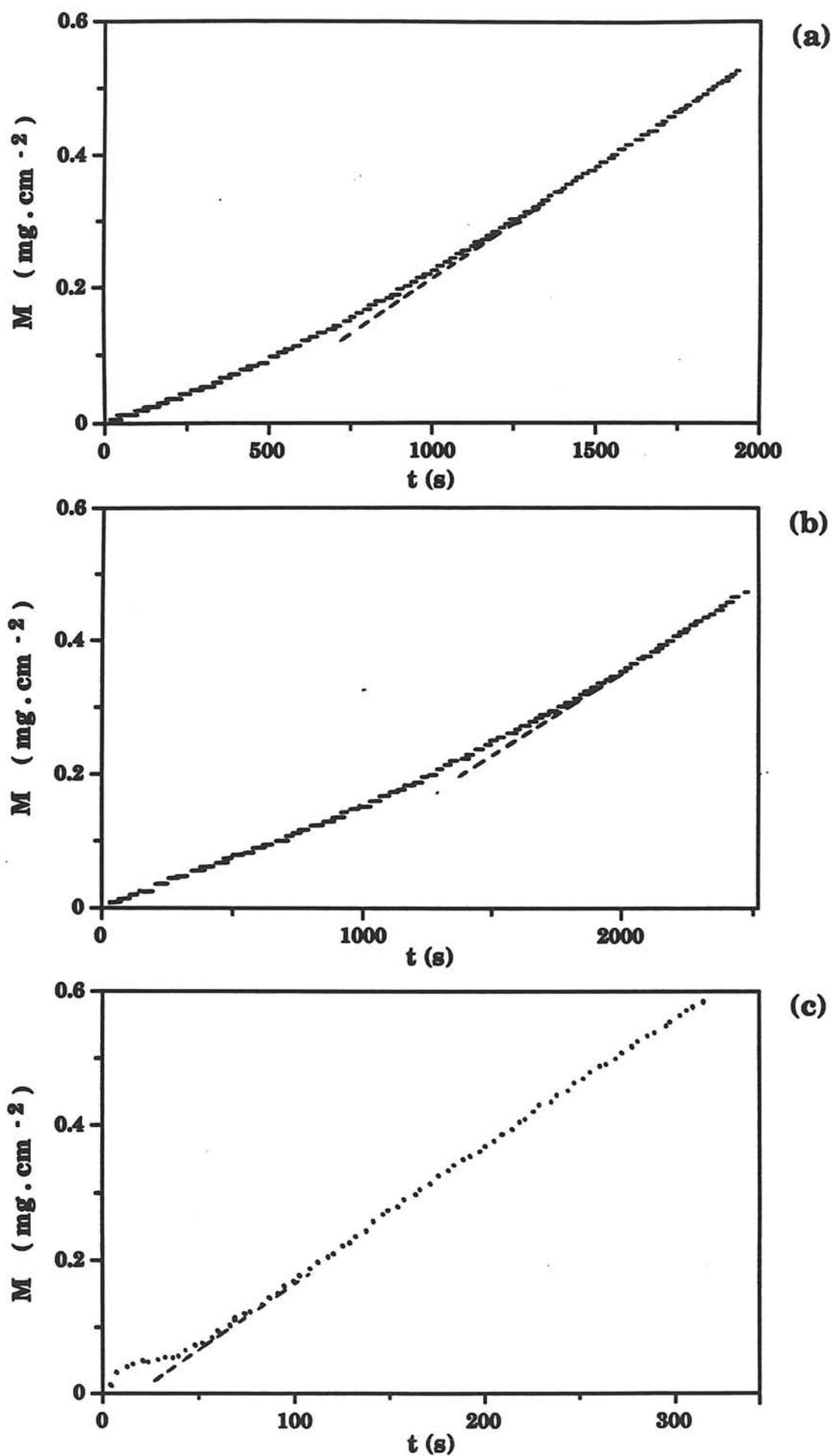


Fig. 12: Mass-time curves recorded during SiC-based deposits on SiO_2 substrates for: (a) $T = 900^\circ\text{C}$, $\alpha = 3$, $P = 3$ kPa, (b) $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 10$, $P = 3$ kPa, (c) $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 3$, $P = 20$ kPa.

5.1 - Deposition kinetics

The curves showing the variations of the sample mass versus time are reported in figure 12 for conditions (a), (b) and (c). For the highest supersaturations conditions (a) and (b), a relatively long time (20-40 mn) is needed to reach the steady state ($5-2.5 \mu\text{m.h}^{-1}$) (fig. 12a and b). During the transient stage, the deposition rate is increasing continuously with time. Conversely, for conditions (c), i.e. for the lowest supersaturation, the steady state occurs very rapidly and the deposition rate is higher than for the other conditions ($25 \mu\text{m.h}^{-1}$) (fig. 12c).

5.2 - Surface morphology

The surface morphology of the films highly depends on the gas phase supersaturation (fig. 13). The roughness increases as the supersaturation decreases. This type of correlation has been already mentioned, but only in terms of temperature and to a less extent total pressure, whose decrease was known to favour a smooth surface [12-14, 21-24]. For the conditions (c), with a diffusion-controlled kinetics, an angular morphology is observed (fig. 13c), which is consistent with a crystal growth regime due to the very low supersaturation. Similar morphology changes versus kinetic regime, were recently reported for the deposition of boron nitride from $\text{BF}_3\text{-NH}_3$ precursor [25].

5.3 - Structural properties

For the highest supersaturation value (condition (a)), the TEM bright field image (performed on films of $\approx 2 \mu\text{m}$ in thickness) shows a quasi-amorphous material, which is confirmed by the corresponding electron diffraction (fig. 14) and XRD (fig. 15) patterns. A mean crystal size of about 2 nm can be deduced from the ring broadness[26]. The smooth surface morphology of the film is one of the consequences of this nanostructure (fig. 13a).

Conditions (b), associated to a lower supersaturation, result in a film nanostructure which changes when moving from the interface with the

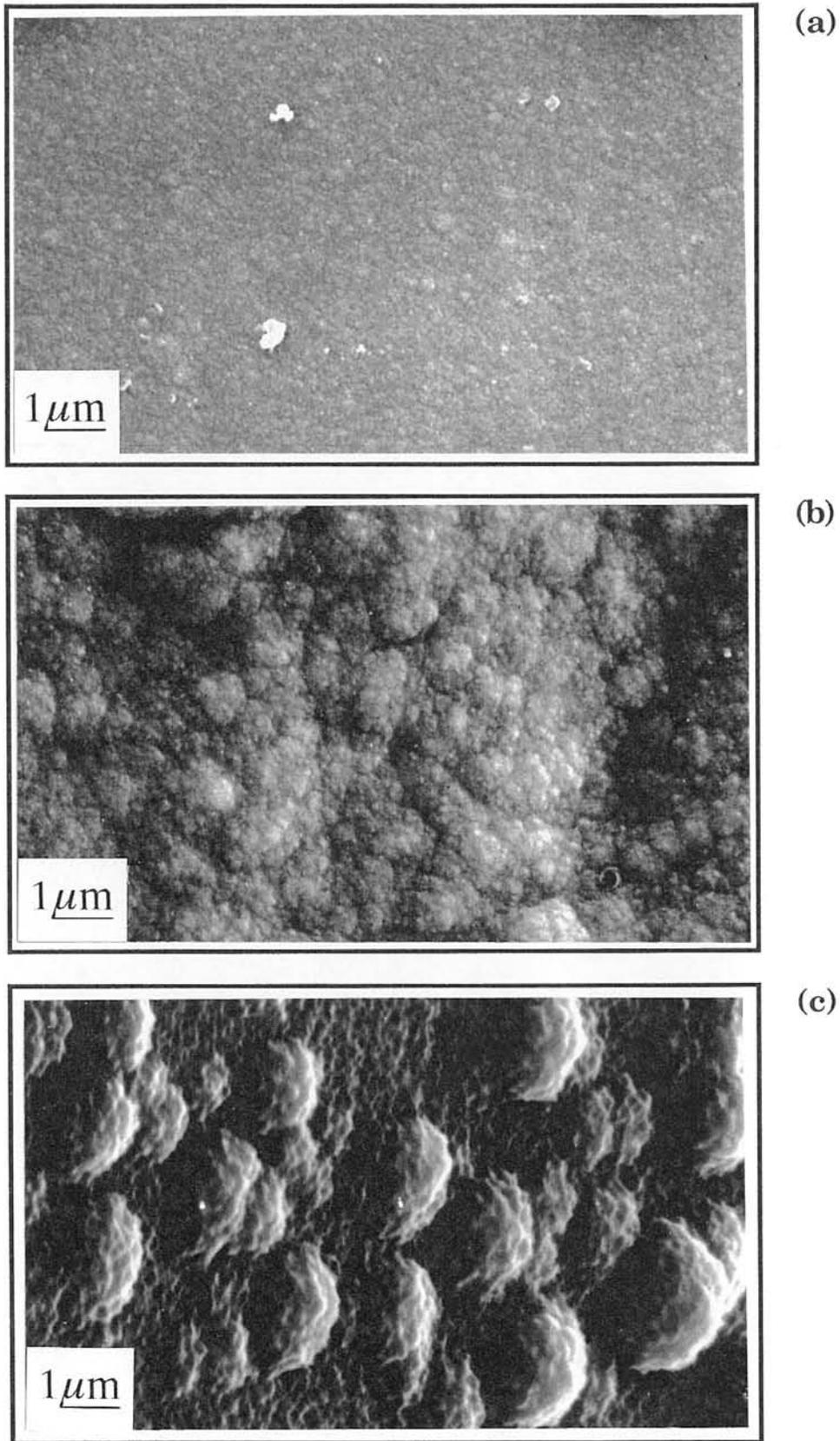


Fig. 13: SEM pictures showing the morphological change of SiC-based deposits obtained under various conditions: (a) $T = 900^\circ\text{C}$, $\alpha = 3$, $P = 3\text{kPa}$, (b) $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 10$, $P = 3\text{kPa}$, (c) $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 3$, $P = 20\text{kPa}$.

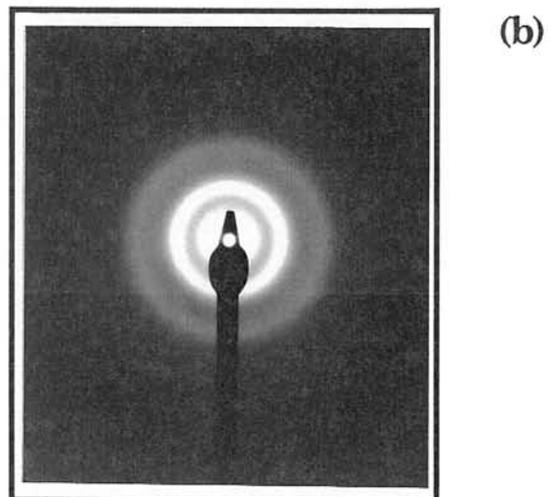
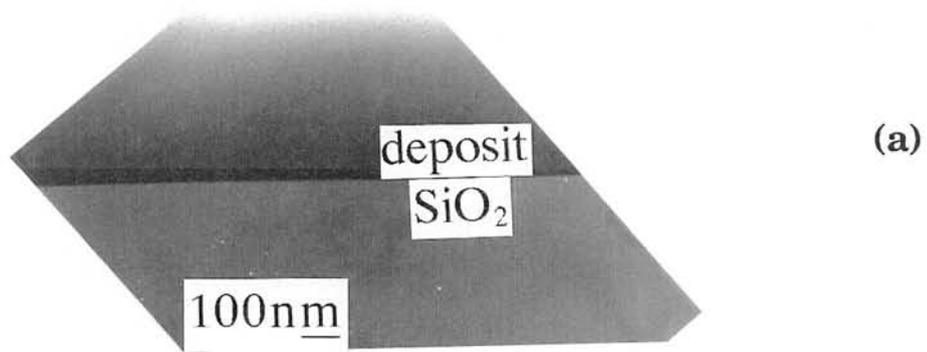


Fig 14: Bright-field image (a) and SAD pattern (b) of a SiC-based deposit on a SiO₂ substrate for $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$ and $P = 3 \text{ kPa}$.

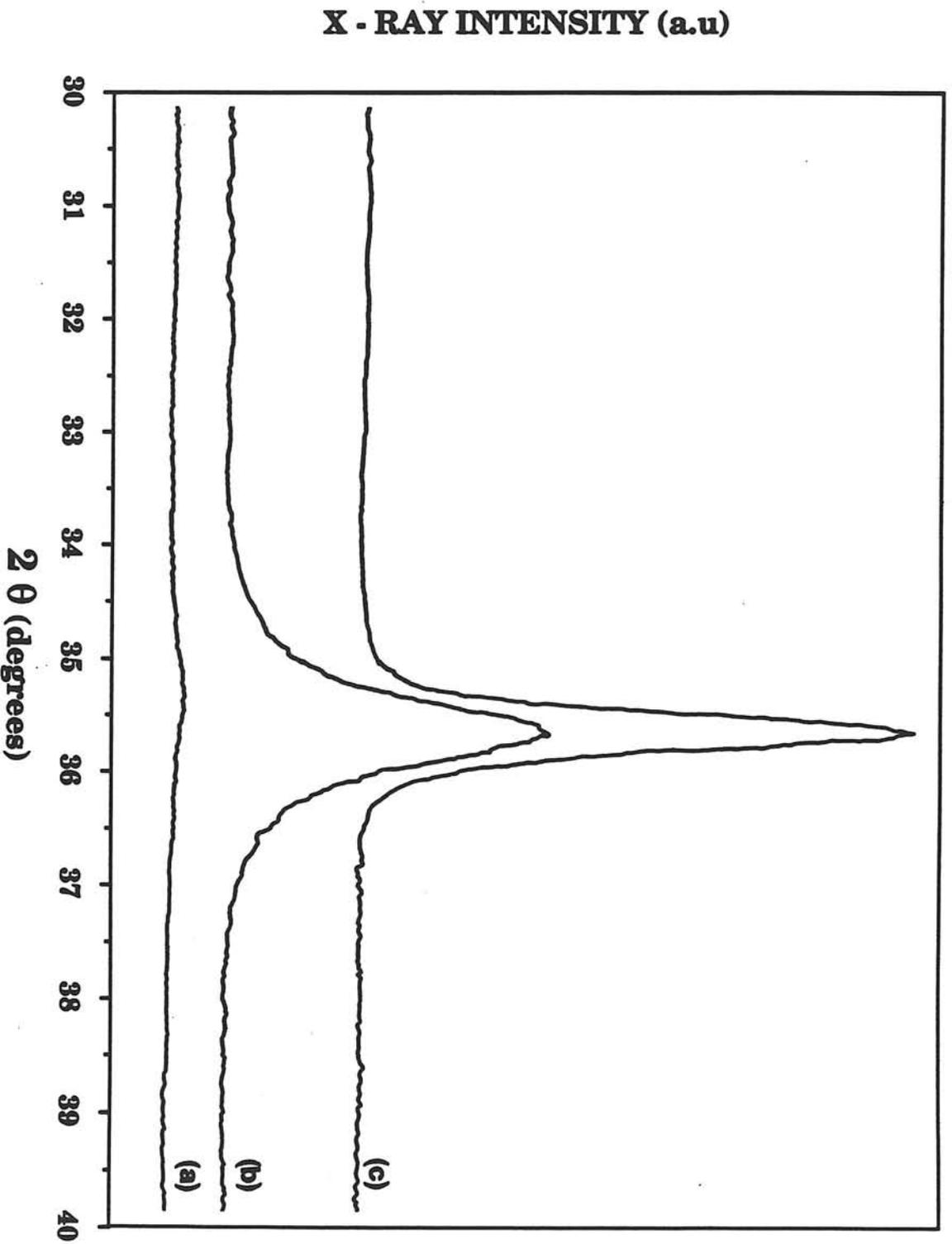


Fig 15: (111) X-Ray (Cu K_{α}) diffraction peaks of SiC-based deposits obtained under various CVD conditions : (a) $T = 900^\circ\text{C}$, $\alpha = 3$, $P = 3$ kPa, (b) $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 10$, $P = 3$ kPa, (c) $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 3$, $P = 20$ kPa.

substrate to the external surface. Figure 16 shows dark-field images obtained by selecting with the objective aperture a part of the first ring. In the first observation, carried out close to the substrate, a nanocrystalline material is evidenced, with isotropic grains 5 nm in size (fig. 16a). If observed at 1 μm far from the substrate, an anisotropy occurs giving rise to a slight columnar microstructure (fig. 16b). As a consequence, some surface roughness can be observed (fig. 13b).

Under conditions (c), i.e. for a very low supersaturation and a kinetic process limited by the mass transport, the microstructure of the film is rather complex, as shown in the bright-field image of figure 17a. On the SiO_2 substrate, after a nanocrystalline layer of only 30 nm in thickness, a more crystallized layer, whose thickness varies from 100 to 250 nm, is observed, with columnar crystallites highly developed perpendicular to the substrate, as confirmed by the narrowing of the (111) X-Ray diffraction line shown in figure 15. Then, several quasi-circular and poorly crystallized inclusions occur, from which columnar crystallites similar to the above mentioned ones, grow in all directions (fig. 17b), resulting in a star microstructure. In order to explain these structural heterogeneities, which can result in a marked surface roughness (fig. 13c), a local analysis of the chemical composition is needed.

5.4 - Chemical composition

Local EELS analyses were carried out through the thickness of the sample. The relative concentrations of Si, C and O have been estimated through the mathematical treatment of the corresponding core excitation signals, i.e. Si-L, C-K and O-K .

For the highest supersaturation (condition (a)), Si and C are present in proportions respectively above and below the values corresponding to stoichiometric SiC (fig. 18). This difference raises slowly but monotonously with the thickness of the deposit. At 1000 nm, silicon and carbon atomic concentrations are respectively 66 and 30 %. In addition, a small quantity of oxygen is present in the deposit, which decreases with thickness to a few atomic percents.

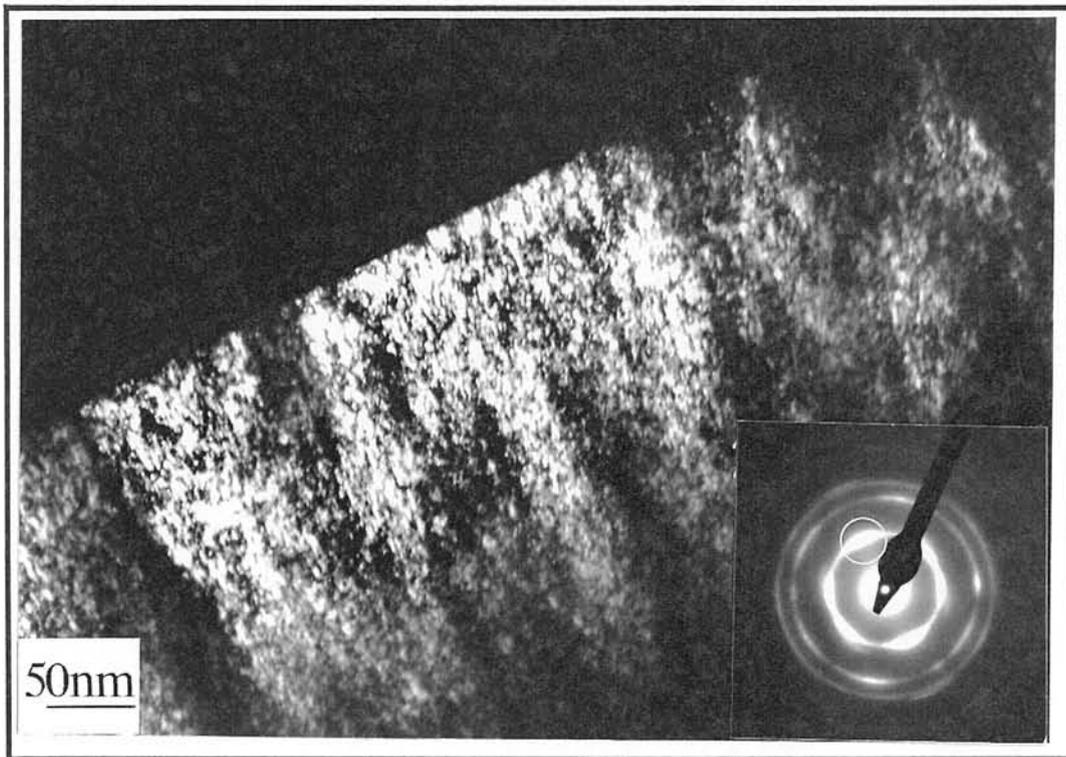
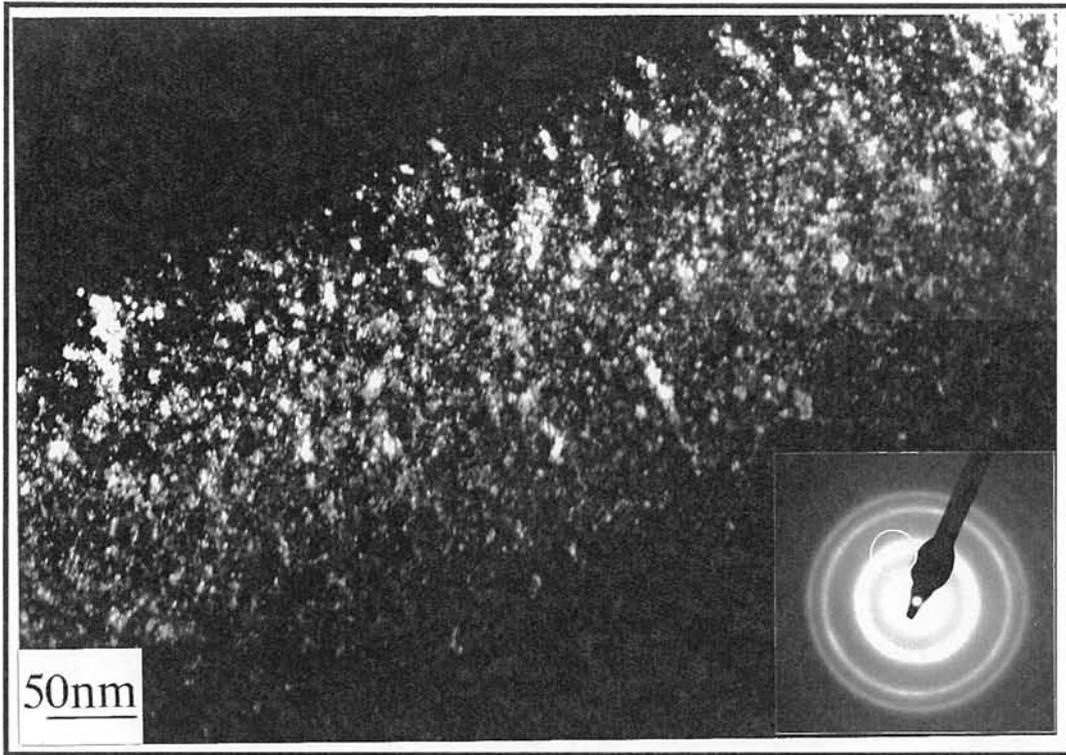


Fig. 16: Dark-field images and SAD pattern inserts of a SiC-based deposit on a SiO₂ substrate for $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 10$ and $P = 3 \text{ kPa}$, (a) near the substrate, (b) at $1 \mu\text{m}$ far from the substrate.

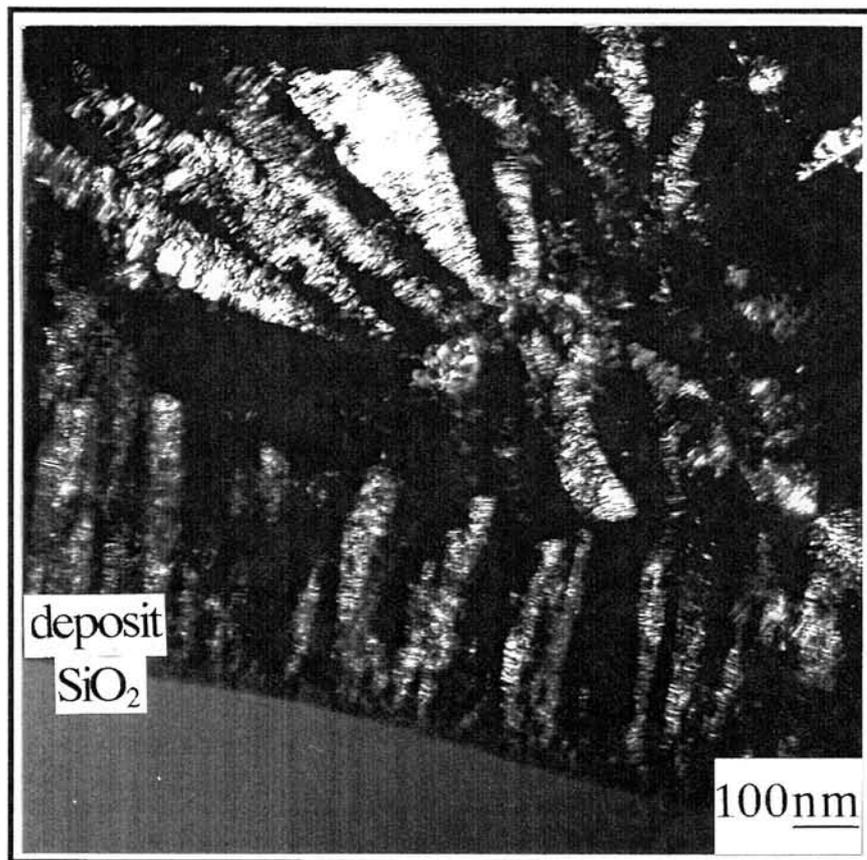
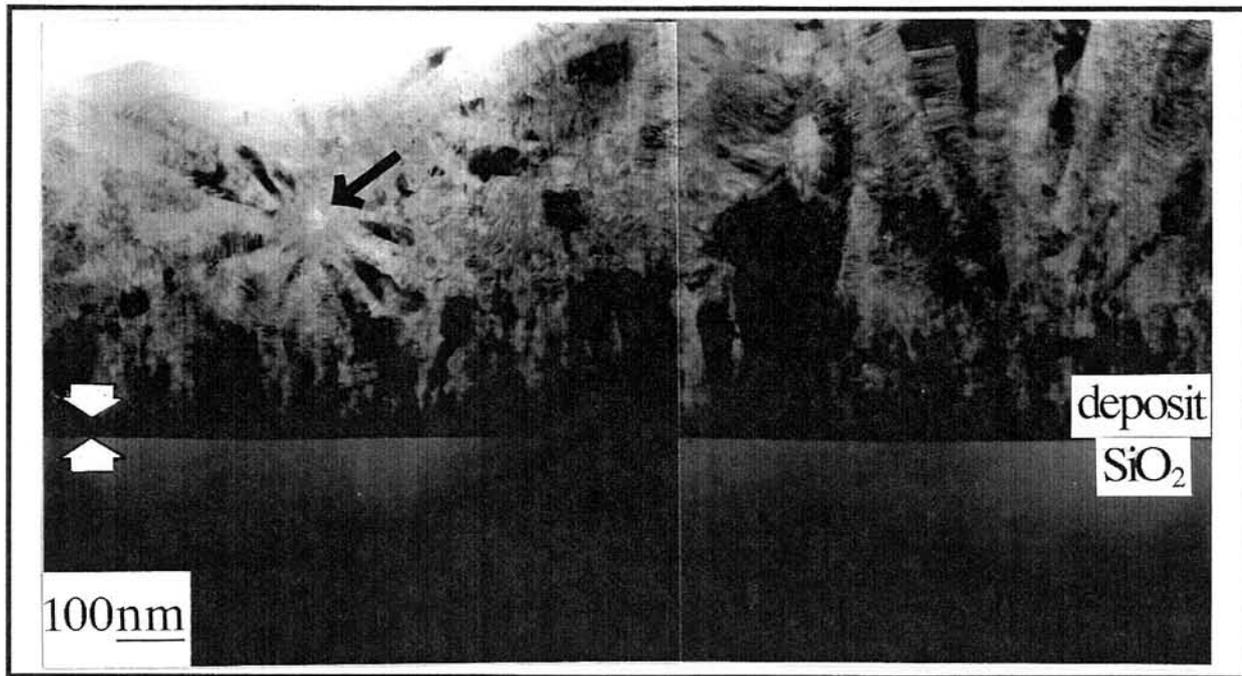


Fig. 17: Bright-field (a) and dark-field (b) images of a SiC-based deposit on a SiO₂ substrate for $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 3$ and $P = 20$ kPa. Black arrow shows an inclusion containing silicon excess in its center. White arrows show the thin polycrystalline layer.

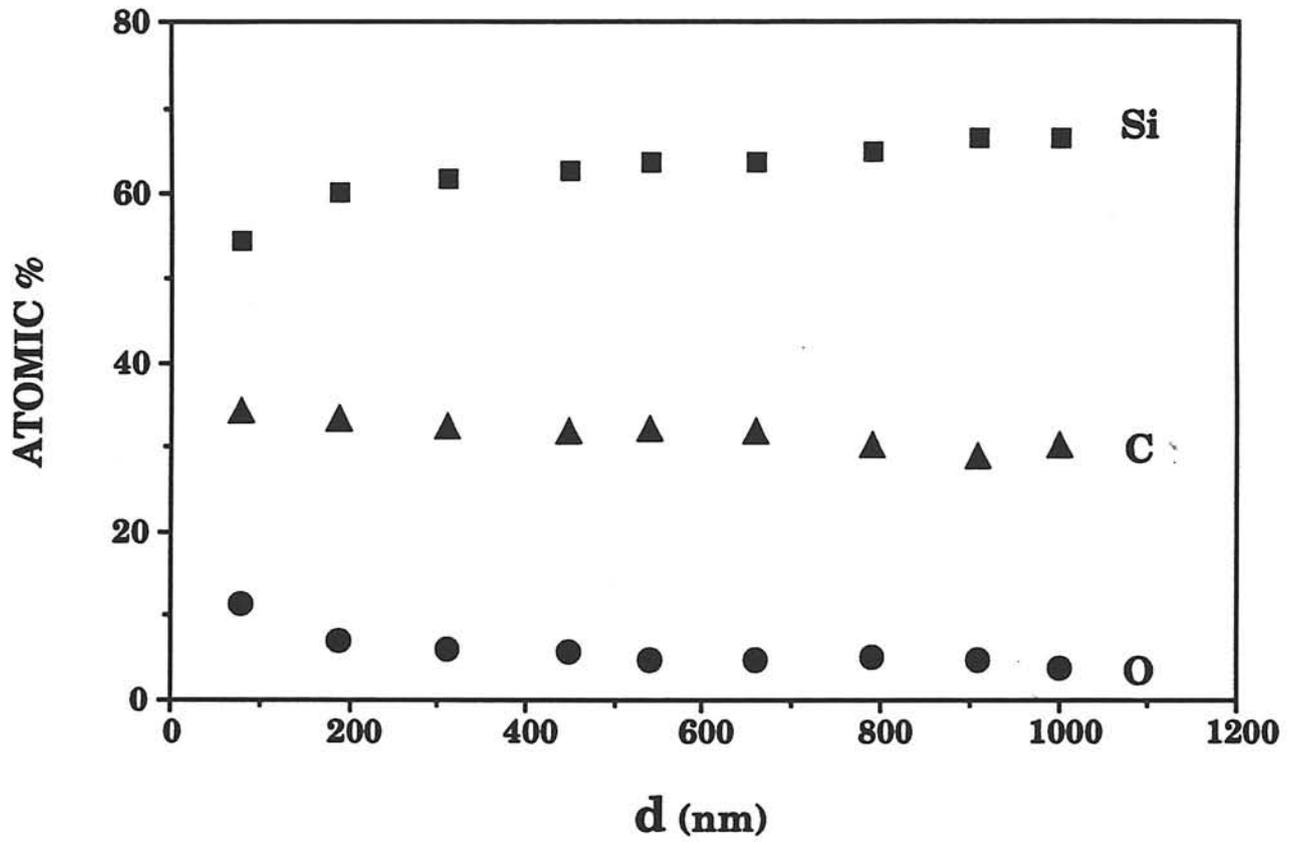


Fig. 18: Variations of Si, C and O contents with the distance d measured between the analysed area and the substrate/deposit interface, in a SiC-based film obtained at $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$, $P = 3\text{kPa}$.

For conditions (b), and for $d < 450$ nm (where nanocrystals are present), the situation is similar to the highest supersaturation case near the silica substrate (fig. 19). Beyond 450 nm, the silicon to carbon ratio moves towards the stoichiometric ratio when d increases and the oxygen content decreases to zero (at 1000 nm, 53 % at. Si, 47 % at. C); a feature which can be connected with the emergence of a columnar microstructure.

From thermodynamic considerations, on the one hand, X-ray diffraction and Raman spectroscopy microprobe experiments, on the other hand, carbon can be engaged only in silicon carbide and free silicon can be very often codeposited under conditions of relatively high supersaturation [15]. The same situation is observed in the two previous cases.

For a very low supersaturation, corresponding to conditions (c) (figure 17), columnar crystals are stoichiometric. The center of the above described inclusions contains silicon excess. In the same way, the 30 nm thick nanocrystalline layer beside the substrate contains a slight excess of silicon.

5.5 - Discussion

The SiC-based films deposited from a highly supersaturated gas phase (i.e. for conditions (a) : $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$ and $P = 3$ kPa) are found to be quasi-amorphous. They contain a silicon excess and a small amount of oxygen. The oxygen, probably due to a residual partial pressure in the reactor, can be easily incorporated between the numerous SiC nanocrystals. The important transient stage observed in the kinetic curve, can be compared to the profile of oxygen content within the film : the growth rate increases when the oxygen percentage decreases and both become constant after a deposition of about 750 nm in thickness. As it will be discussed in a further paper, oxygen could act as inhibitor for the deposition of silicon carbide.

If the supersaturation is decreased (i.e. for conditions (b) : $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 10$ and $P = 3$ kPa), the crystallization state is improved particularly in the upper layers of the film where the crystallites change from isotropic to columnar. The deposition rate and the oxygen content exhibit similar variations versus thickness than in the previous case, but the Si/C ratio tends towards one.

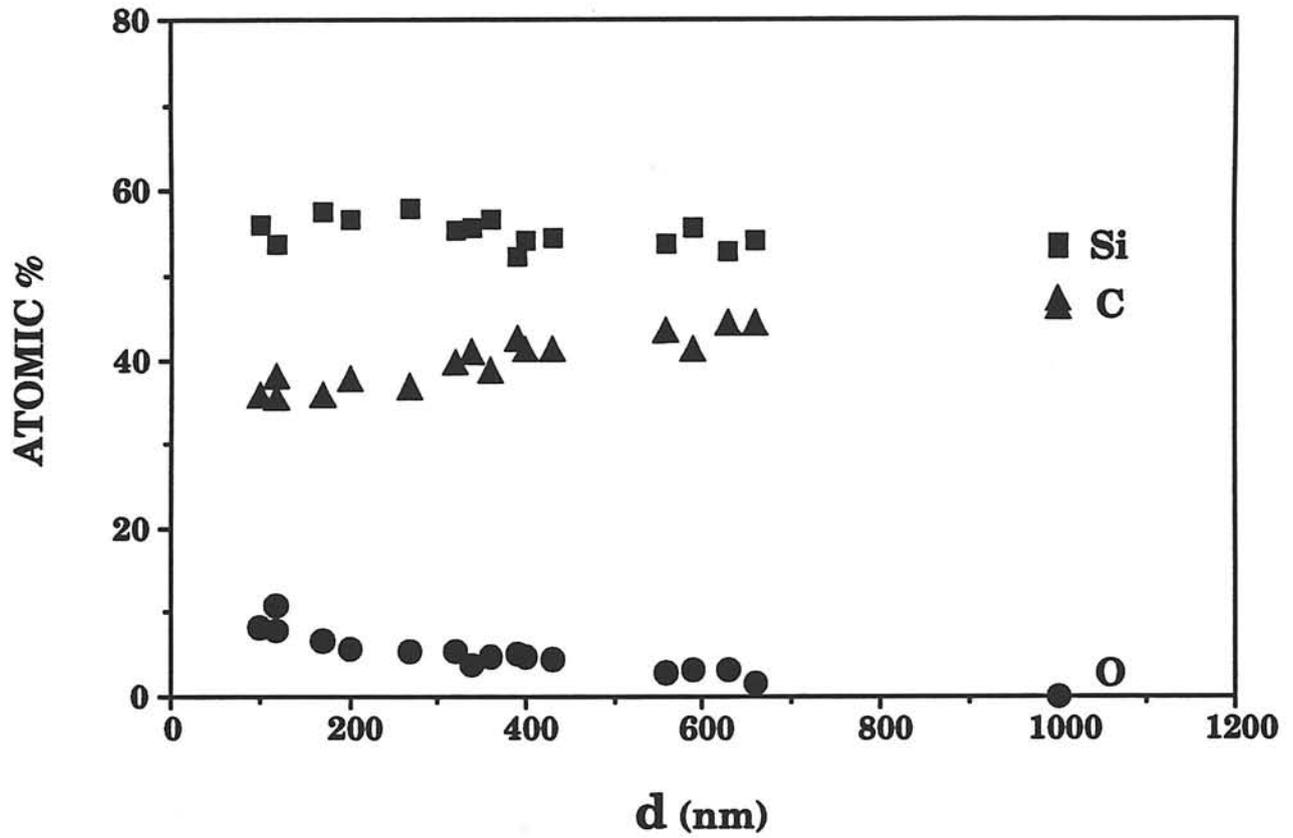


Fig. 19: Variations of Si, C and O contents with the distance d measured between the analysed area and the substrate/deposit interface, in a SiC-based film obtained at $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 10$, $P = 3\text{kPa}$.

Conditions (c) ($T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$ and $P = 20$ kPa), for which the local supersaturation cannot be exactly calculated but is much lower than previously, result in drastically different deposition process and physico-chemical characteristics of the film. First of all, the kinetics is totally controlled by the mass transport of reactive species through the boundary layer surrounding the substrate. The kinetic curve does not exhibit a transient stage and the film consists of stoichiometric silicon carbide except at the center of the inclusions where free silicon is observed. The formation of these inclusions can be explained by assuming that silicon nuclei are homogeneously formed in the gas phase, owing to local large concentrations of silicon source species, such as SiCl_2 . Some of these nuclei, which are stagnant in the boundary layer, act as small additional substrates for silicon carbide deposition. A radial growth of columnar SiC crystals occurs on these silicon cores. When the size of the resulting grains is high enough, some of them are evacuated down the reactor and the others are stuck on the sample surface, a feature which leads to the observed heterogeneity (fig. 17). The growth discontinuity observed at the interface between the columnar layer on the substrate and the inclusions shows the independence of both growth processes. On the other hand, the radius of these inclusions is frequently found to be close to the thickness of the columnar sub-layer, which confirms that the homogeneous nucleation of silicon and the heterogeneous deposit of SiC on the substrate begin at the same time.

6 - CONCLUSION

The present experimental investigation of the nucleation and growth of SiC-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ precursor on SiO_2 substrate in conjunction with supersaturation assessments, permit to suggest correlations between synthesis conditions and physico-chemical characteristics of the films (table 2). On the one hand, for a kinetic process controlled by the surface reactions, i.e. mainly for low temperatures and low total pressures, the supersaturation of the gas phase close to the substrate is very high ($\gamma > 10^5$), which favours a rapid continuous nucleation. These conditions give rise to a nanocrystallized SiC material including some excess of silicon and a small amount of oxygen, the surface morphology of the film being rather smooth. On the other hand, for a kinetic process controlled by mass transport through a

T (°C)	900	1100	1100
α	3	10	3
P (kPa)	3	3	20
KINETIC CONTROL	Surface Reactions	Surface Reactions + Mass Transport	Mass Transport
LOCAL SUPERSATURATION			
I (m⁻² s⁻¹)	1.710 ¹³		710 ¹⁰
N_s (m⁻²)	1.510 ¹⁴		6.510 ¹²
Ø_s (nm)	40		200
SURFACE MORPHOLOGY	Smooth	Rough	Angular
MICROSTRUCTURE	Nanocrystalline and Isotropic	Nanocrystalline and Textured	Large Columnar Crystallites
CHEMICAL COMPOSITION	SiC + Si O : 12-4 at.%		SiC Stoichiometric 0 at.%

Table 2: Correlations between CVD conditions, kinetic regime, supersaturation, nucleation and physico-chemical characteristics of SiC-based films.

boundary layer (i.e. for relatively high temperatures and total pressures) the local supersaturation cannot be calculated without a good knowledge of the boundary layer, but can be assumed to be rather low, which favours a growth regime instead of a nucleation process. Under these conditions, columnar SiC crystals can grow with relatively large heterogeneities, owing to silicon homogeneous nucleation followed by SiC growth in the stagnant gaseous layer. A rather rough surface morphology results from this process.

These results show that the supersaturation of the gas phase and the type of kinetic process involved in the deposition of SiC-based ceramics, are determining factors for the control of their morphology and microstructure.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Dr C. Bernard (LTPCM - Grenoble) for his contribution to the thermodynamic calculations, F. Loumagne (LCTS - Pessac) for her help in the kinetic experiments, R. Fourmeaux and P. Salles (CEMES - LOE - Toulouse) for their support in electron microscopy experiments. This work has been supported by Société Européenne de Propulsion and CNRS (via a grant given to D. LESPIAUX).

REFERENCES

- [1] T. HIRAI and M. SASAKI in Silicon Carbide Ceramics-1, S. Somiya and Y. Inomata, eds, Elsevier Science Publishers (London New-York, 1991) 77.
- [2] R. NASLAIN and F. LANGLAIS in "Tailoring Multiphase and Composite Ceramics", R.E. Tressler, G.L. Messing, G.G. Pantano and R.E. Newnham eds. (Plenum Publishing Corporation, 1986) 145.
- [3] J. SCHLICHTING, Powder Metall. Int., 12, 3 (1980) 141 and 12, 4 (1980) 196.
- [4] W.F. KNIPPENBERG, Philips Res. Repts., 18,(1963) 161.
- [5] S. HOTOJIMA, H. YAGI and N. IWAMOSI, J. of Mat. Science Letters, 5 (1986) 13.

- [6] J. BLOEM, *Acta Electronica*, **21**, 3 (1978) 201.
- [7] W.A.P. CLAASSEN and J. BLOEM, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 194.
- [8] W.A.P. CLAASSEN and J. BLOEM, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1336.
- [9] W.A.P. CLAASSEN and J. BLOEM, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1980) 1353.
- [10] J. BLOEM, *J. of Crystal Growth*, **50** (1980) 581.
- [11] F. HOTTIER and R. CADORET, *J. of Crystal Growth*, **52** (1981) 199.
- [12] J. CHIN, P.K. GANTZEL and R.G. HUDSON, *Thin Solid Films*, **40** (1977) 57.
- [13] R. PAMPUCH and L. STOBIERSKI, *Ceramurgia Int.*, **3**, 2 (1977) 43.
- [14] F. SIBIEUDE and G. BENEZECH, *J. of Mat. Science* **23** (1988) 1632.
- [15] C. PREBENDE, Thesis n°347, University of Bordeaux (1989).
- [16] R. CADORET in "Current Topics in Materials Science", E. Kaldis ed. (North-Holland, Amsterdam, 1980) ch. 2.
- [17] F. LOUMAGNE, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, to be published.
- [18] F. LANGLAIS, F. HOTTIER and R. CADORET, *J. Crystal Growth*, **56** (1982) 659.
- [19] F. LANGLAIS and C. PREBENDE, Proc. 11th Int. Conf. on CVD, K.E. Spear and G.W. Cullen, eds., The Electrochem. Soc., Pennington (1990) 686.
- [20] H. POPPA, *J. of Applied Physics*, **38**, 10 (1967) 3883.
- [21] M. GISO, J. CHUN, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 1 (1988) 5.

- [22] K.A. JACOBSON, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 6 (1971) 1001.
- [23] K.MINATO and K. FUKUDA, *J. of Materials Science*, **23** (1988) 699.
- [24] P. TSUI, K.E. SPEAR, *Mat. Science Research*, **17** (1984) 37.
- [25] S. PROUHET, F. LANGLAIS, A. GUETTE, R. NASLAIN and J. REY,
submitted to the *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*.
- [26] VON. M HORSTMANN and G. MEYER, *Acta Cryst.*, **15** (1962) 271.
- [27] D.LESPIAUX, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, to be published.

Chapitre 2 : CHEMISORPTION ON β -SiC AND AMORPHOUS SiO₂ DURING CVD OF SILICON CARBIDE FROM Si-C-H-Cl SYSTEM. CORRELATIONS WITH NUCLEATION PROCESS

1 - INTRODUCTION

2 - THE CHEMISORPTION MODEL

2.1 - The Langmuir model

2.2 - Partial pressures calculations

2.3 - Adsorption equilibrium constants

2.3.1 - Standard molar enthalpy of adsorption

2.3.2 - Standard molar entropy of adsorption

3 - RESULTS OF SURFACE COVERAGE CALCULATIONS

3.1 - Homogeneous equilibrium hypothesis

3.1.1 - Influence of temperature

3.1.2 - Influence of dilution ratio

3.1.3 - Influence of total pressure

3.2 - Heterogeneous equilibrium hypothesis

4 - EXPERIMENTAL NUCLEATION OF SiC ON AMORPHOUS SiO₂ AND POLYCRYSTALLINE β -SiC

4.1 - Experimental

4.2 - Results

5 - DISCUSSION AND CONCLUSION

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF POLITICAL SCIENCE
POLITICAL SCIENCE 301

THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

LECTURE NOTES

BY [Name]

DATE

TOPIC

1. INTRODUCTION

2. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

3. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

4. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

5. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

6. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

7. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

8. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

9. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

10. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

11. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

12. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

13. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

14. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

15. THE POLITICAL ECONOMY OF DEVELOPMENT

submitted to the Journal of Crystal Growth.

**CHEMISORPTION ON β -SiC AND AMORPHOUS SiO₂ DURING CVD OF
SILICON CARBIDE FROM Si-C-H-Cl SYSTEM.
CORRELATIONS WITH NUCLEATION PROCESS**

D. LESPIAUX and F. LANGLAIS

Laboratoire des Composites Thermostructuraux - UMR 47 CNRS-SEP-UB1
Domaine Universitaire - 3 Allée de la Boétie - 33600 Pessac, France.

ABSTRACT

A chemisorption approach based on Langmuir model is proposed to describe the composition of the adsorbed layer occurring on amorphous SiO₂ or β -SiC substrates in the CVD of silicon carbide from the Si-C-H-Cl system. The calculations of various coverages are based on (i) the calculations of partial pressures under both homogeneous and heterogeneous equilibria hypotheses and (ii) the estimation of the adsorption equilibrium constants. H radical and to a less extent Cl are found the most important adsorbates. The dominant source adsorbates are SiCl₃, Si and C₂H₂, whose coverages depend on the experimental conditions and are lower on SiO₂ than β -SiC. A marked inhibition effect and a selectivity of SiC deposition with respect to the substrate are pointed out and confirmed by nucleation experiments. A model for the surface chemical mechanisms is then proposed on the basis of the above chemisorption calculations and nucleation experiments.

1 - INTRODUCTION

The properties of SiC-based ceramics, deposited from the vapour phase (CVD) as semi-conducting films for microelectronics or infiltrated (CVI) as matrices of ceramic composite materials, are highly dependent on the nucleation/growth process [1]. Among the various physical and chemical steps involved in CVD/CVI, the adsorption of the gaseous species on the solid surface, is a determining step, either by contributing to the growth rate or by blocking the available surface sites. Thus the knowledge of the composition of the adsorbed layer is fundamental for a better understanding of chemical mechanisms in CVD/CVI. By this way, the species which are expected to play a role as inhibitors or as growth adsorbates, can be identified.

Up to now, a few studies have been reported on adsorption concerning only the CVD processes of silicon and GaAs [2-4]. For instance, calculations of the coverages of a Si (111) surface in the Si-H system have shown that the composition of the adsorbed layer is quite different from that of the gas phase, some species being bounded stronger to the surface than others. The importance of radical species such as monoatomic hydrogen which acts as inhibitor and SiH_3 as growth species was also demonstrated.

A first study of the various coverages in the Si-C-H-Cl system used for SiC CVD/CVI, is presently proposed, the calculations being based on the Langmuir model. Only chemisorption is considered, because the enthalpies involved in the physisorption process are very low with respect to those of chemical adsorption and they result in a very low contribution to the adsorbed layer. After a description of the model with its different hypotheses, the influence of the various experimental parameters on the composition of the adsorbed layer is presented. Besides the classical CVD parameters, i.e. the temperature T , the total pressure P and the initial composition of the gas phase (here, the dilution ratio α of the H_2 and CH_3SiCl_3 partial pressures), the nature of the substrate and the type of kinetic control of the CVD process are fully considered. Amorphous SiO_2 and β -SiC substrates have been chosen to simulate the chemisorption (i) at the initial stages of deposition on silica (a frequently used substrate) and (ii) during the steady state of deposition on any substrate.

A tentative correlation of some of these modelling results with heterogeneous nucleation experiments performed as a function of deposition temperature, is then presented. At last, the chemical mechanisms involved in the Si-C-H-Cl system are discussed on the basis of the present coverage calculations and previously reported related studies [5-7].

2 - THE CHEMISORPTION MODEL

2.1 - The Langmuir model

Chemisorption is considered as a chemical reaction between a gaseous species, a radical or unsaturated molecule (e.g. SiCl_2 or C_2H_2) and one (or several) available surface site(s), i.e. atom(s) of the solid surface with at least one free orbital. The formation of new chemical bonds can either contribute to the growth of solid or inhibit this growth, depending on the type of the adsorbed species.

In order to calculate the various equilibrium coverages according to the Langmuir model, the following assumptions are made : (i) all the adsorption sites are energetically identical, (ii) each site is bounded to only one gaseous species and (iii) steric or electrostatic interactions between adjacent adsorbates are neglected. Most of the gaseous species are adsorbed on one site. The corresponding equilibrium can be written :

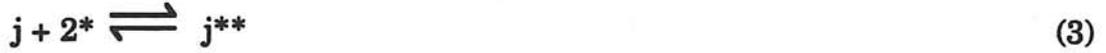


where (*) represents a free surface site and i^* the adsorbed form of species i . The equilibrium constant can be expressed as follows :

$$K_{ad,i} = \frac{\theta_i}{\theta_{vac} P_i} \quad (2)$$

where θ_{vac} is the fraction of vacant sites and θ_i the fraction of surface sites occupied by species i (or coverage of i) whose partial pressure is P_i .

Among the considered species, a few molecules (e.g. C_2H_2) are assumed to be adsorbed on two adjacent sites, according to the following equation :



$$\text{with } K_{ad,j} = \frac{\theta_j}{\theta_{vac}^2 P_j} \quad (4)$$

On the basis of the coverage definition, it can be written :

$$1 = \theta_{vac} + \sum_i \theta_i + \sum_j \theta_j \quad (5)$$

From (2) and (4) it can be deduced :

$$\theta_i = K_{ad,i} \theta_{vac} P_i \quad (6)$$

$$\text{and } \theta_j = K_{ad,j} \theta_{vac}^2 P_j \quad (7)$$

By taking into account equations (6) and (7), the equation (5) becomes :

$$\theta_{vac}^2 \sum_j K_{ad,j} P_j + \theta_{vac} (1 + \sum_i K_{ad,i} P_i) - 1 = 0 \quad (8)$$

The fraction of vacant sites θ_{vac} are calculated from equation (8) and the coverages θ_i and θ_j from equations (6) and (7). To perform these calculations, previous determinations are needed, namely: (i) the partial pressures of the gas species close to the deposition surface and (ii) the adsorption equilibrium constants.

2.2 - Partial pressures calculations

Two hypotheses must be considered to determine the composition of the gas phase near the substrate, as a function of deposition conditions:

(i)-when the kinetic process is highly limited by diffusion of the gas species through a boundary layer around the substrate (i.e. for relatively high temperatures, high total pressures and low flow rates), the gaseous chemical species are almost in equilibrium with the deposited solid. As a consequence,

the composition of the gas phase is conveniently calculated by minimizing classically the overall Gibbs free energy of the system.

(ii)-conversely, when the surface chemical reactions govern the deposition kinetics (i.e. for relatively low temperatures, low pressures and high flow rates), the composition of the gas phase is almost constant close to the substrate and can be calculated under the assumption of the homogeneous equilibrium. This assumption is particularly valid in a hot-wall reactor where the deposition occurs within a large isothermal reactional area which favours homogeneous reactions. In this case, the calculation procedure is the same as for the heterogeneous equilibrium. The only difference comes from the fact that the condensed phases are not introduced in the system.

Results of both computations in the Si-C-H-Cl CVD system have been previously reported [7,8] with the following main conclusions: (i) CH_3SiCl_3 precursor is homogeneously decomposed in hydrogen giving rise to a mixture of CH_4 , SiCl_2 and HCl and (ii) the intermediate source species CH_4 and SiCl_2 react heterogeneously resulting in SiC deposition.

2.3 - Adsorption equilibrium constants

According to thermodynamics, the equilibrium constant $K^{\circ}_{\text{ad},i}$ for the adsorption of species i is related to the variation of standard molar Gibbs free energy $\Delta G^{\circ}_{\text{ad},i}$ by

$$K_{\text{ad},i} = \exp (- \Delta G^{\circ}_{\text{ad},i} / RT) \quad (9)$$

where R is the ideal gas constant and $\Delta G^{\circ}_{\text{ad},i}$ is given by

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ad},i} = \Delta H^{\circ}_{\text{ad},i} - T\Delta S^{\circ}_{\text{ad},i} \quad (10)$$

The calculation of the adsorption constant of species i needs a previous determination of both the corresponding standard molar enthalpy $\Delta H^{\circ}_{\text{ad},i}$ and entropy $\Delta S^{\circ}_{\text{ad},i}$.

2.3.1 - Standard molar enthalpy of adsorption

Up to now, no experimental data were available for the adsorption enthalpy on a β -SiC or amorphous SiO₂ surfaces. This enthalpy at 298 K can be estimated as the strength of the bond formed by the adsorption process, as previously postulated by various authors for the CVD of silicon or GaAs [2-4, 9-11]. If the adsorption of a species results in a multiple bond, the energies corresponding to every single bond are added. The bond strength depends obviously on the nature of the atoms directly bonded but also on the possible substituent atoms of the adsorbed species. On the basis of the thermochemical data related to various gaseous molecules, the bond energies presently needed were estimated and are listed in table 1.

The values of the adsorption enthalpies at a temperature T are calculated according to the following equations:

$$\Delta H^{\circ}_{ad,i}(T) = \Delta H^{\circ}_{ad,i}(298\text{ K}) + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (11)$$

The correction term was estimated, as previously shown by Giling et al. in the Si-H system [2], to be lower than 10 kJ. mol⁻¹. This value being close to the error on the adsorption enthalpy itself, it was neglected in the present study. Nevertheless, other corrections must be taken into account, which depend on the nature of the substrate.

The growth of silicon carbide has been shown to occur by stacking alternately (111) layers of carbon and silicon [18,19]. Consequently, it seemed interesting to distinguish the adsorption on Si (111) planes and on C (111) planes (fig. 1).

(i)-The chemisorption on Si (111) planes in the Si-C-H-Cl system results in forming the four following types of bonds : Si-Si, Si-C, Si-H and Si-Cl. The corresponding molar enthalpies of adsorption are listed in table 2. They were estimated on the basis of the energy data of table 1, the negative sign resulting from the fact that a new bond is built. Some of these values were obtained after

BOND	ENERGY (kJ.mol ⁻¹)	REFERENCES
H ₃ Si—SiCl ₃	189	[12]
H ₃ Si—SiHCl ₂	199	[12]
H ₃ Si—SiH ₂ Cl	215	[12]
H ₃ Si—SiH ₃	230	[12]
H ₃ Si—Si	238	[13]
Si—O	451	[9]
H ₃ C—SiCl ₃	393	[14]
H ₃ C—SiHCl ₂	386	[14]
H ₃ C—SiH ₂ Cl	378	[14]
H ₃ C—SiH ₃	368	[14], [15]
H ₃ Si—H	296	[12]
C—H	376	[16]
Si—Cl	376	[17]
C—Cl	329	[16]
O—H	493	[16]
O—Cl	217	[16]
C—O	351	[16]
C—C	367	[15]

Table 1: Bond energies at 298 K from literature.

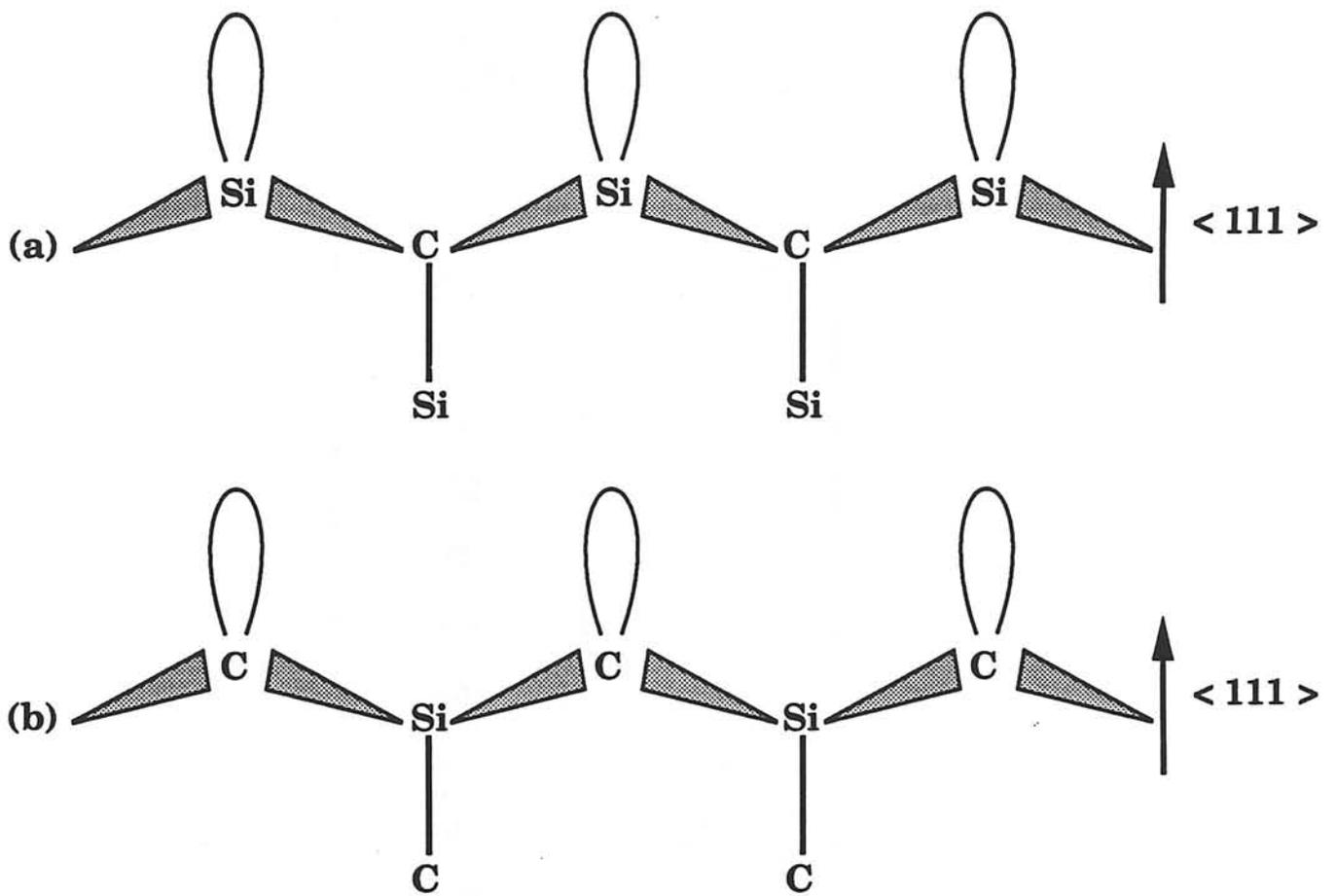


Fig. 1: Side views of (111) planes of β -SiC :
 (a) Si atomic plane.
 (b) C atomic plane.

SPECIES <i>i</i>	$\Delta H^{\circ}_{ad,i}$ (Si) (kJ.mol ⁻¹)
SiCl ₃	-189
SiCl ₂	-84
SiCl	-215
SiH ₃	-230
SiH ₂	-180
SiH	-230
Si	-230
H	-296
Cl	-376
CH ₃	-368
CH ₂	-368
CH	-368
C	-368
C ₂ H ₂	-410
C ₂ H ₄	-386

Table 2: Estimated values of molar adsorption enthalpies $\Delta H^{\circ}_{ad,i}$ at 298 K, on a Si (111) plane of β -SiC.

important corrections assigned to steric and/or electronic factors, e.g. for SiCl_2 and SiH_2 species, on the one hand, and for C_2H_2 and C_2H_4 molecules, on the other hand.

SiCl_2 and SiH_2 radicals exhibit in their ground electronic state a C_{2v} symmetry which involves a coupling of both free electrons of Si atom in a single sp^2 hybrid orbital [3, 20, 21]. The resulting plane geometry of these species is not consistent with an adsorption site whose symmetry is tetrahedral. Thus their chemisorption needs to provide energy to give them a tetrahedral symmetry with each free electron in a single sp^3 hybrid orbital. This electronic depairing energy is known to be $115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for SiCl_2 and $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for SiH_2 [20]. This is a positive energetic contribution to adsorption enthalpy whose absolute value is notably decreased.

C_2H_2 and C_2H_4 molecules are adsorbed by forming two bonds with two atoms of the solid surface. Here also the geometry of the molecules is not in accordance with the tetrahedral symmetry of the Si surface. The Si-Si distance (0.308 nm) on the substrate, on the one hand, and the bond lengths Si-C substrate-adsorbate (0.19 nm), C = C and C-C in the adsorbate (0.135 and 0.154 nm) on the other hand, result in a bending of the free sp^3 orbital of silicon with respect to the direction perpendicular to the substrate. As shown in figure 2, the bending angle associated with the adsorption of C_2H_2 or C_2H_4 is found of about 27° and 24° , respectively. According to the adsorption studies of Giling et al. in the Si-H system [3], this type of distortion induces positive contribution to the adsorption enthalpy, i.e. $105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for C_2H_2 and 92.5 for C_2H_4 . Other positive contribution must be taken into account for the breaking of π bonds, i.e. $222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for C_2H_2 and 260 for C_2H_4 [22].

(ii)-In the case of chemisorption on a carbon (111) plane of a β -SiC substrate, C-Si, C-C, C-H and C-Cl bonds are built up. Energy corrections for the angular distortion occurring in the adsorption of C_2H_2 and C_2H_4 are included as previously in the calculations on the basis of data on cyclo-alkanes [22]: $97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for C_2H_2 and $85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for C_2H_4 . The estimated molar enthalpies for the adsorption on a C (111) surface are listed in table 3.

The enthalpies of adsorption on an amorphous silica surface including only oxygen atoms were estimated less accurately than on β -SiC because of a

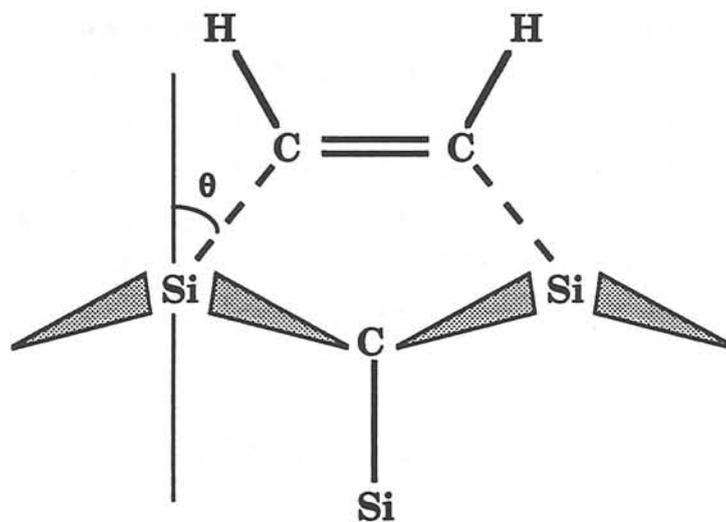


Fig. 2: Schematic diagram of C_2H_2 chemisorption on a Si (111) plane of β -SiC.

SPECIES <i>i</i>	$\Delta H^{\circ}_{ad,i} (C)$ (kJ.mol ⁻¹)
SiCl ₃	-393
SiCl ₂	-271
SiCl	-378
SiH ₃	-368
SiH ₂	-318
SiH	-368
Si	-368
H	-376
Cl	-329
CH ₃	-367
CH ₂	-367
CH	-367
C	-367
C ₂ H ₂	-415
C ₂ H ₄	-390

Table 3: Estimated values of molar adsorption enthalpies $\Delta H^{\circ}_{ad,i}$ at 298 K, on a C (111) plane of β -SiC.

less abundant literature data on the various strengths of O-Si, O-C, O-H and O-Cl bonds. The approximated values taken for the further coverage calculations are listed in table 4.

2.3.2 -Standard molar entropy of adsorption

The chemisorption of a gaseous species on a solid involves (i) a loss of translational and rotational degrees of freedom occurring in the gas phase and (ii) a gain of rotational and vibrational modes occurring through the adsorbate. As shown in a previous study on Si-H system [2], the electronic contribution to the entropy change is of about $1 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ and can be neglected in the calculations. The balance between entropy loss and gain is then written as:

$$\Delta S^{\circ}_{ad} = S^{\circ}_{v,a} + S^{\circ}_{r,a} - S^{\circ}_{t,g} - S^{\circ}_{r,g} \quad (12)$$

where $S^{\circ}_{v,a}$ and $S^{\circ}_{r,a}$ are the vibrational and rotational entropies of adsorbed species, $S^{\circ}_{t,g}$ and $S^{\circ}_{r,g}$ the translational and rotational entropies of the same species in the gas phase. The calculation procedure, using statistical thermodynamic expressions, is similar to those described in [2]. The data are taken from JANAF tables and various studies on the structure of organosilicon molecules [24-27]. For instance, to calculate vibrational entropy gains of adsorbates, stretching and bending frequency values of the corresponding molecules were used [25-29]. Table 5 shows typical values of each entropic term and the resulting balance. In all cases, the adsorption on the substrates previously defined involves a marked entropy loss, mainly due to the loss of the gaseous translational degree of freedom.

3 - RESULTS OF SURFACE COVERAGE CALCULATIONS

3.1 - Homogeneous equilibrium hypothesis

In order to apply the present study to an investigation of the chemical mechanisms and the initial stages of SiC CVD in the $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ system, the composition of the adsorption layer on an amorphous SiO_2 or $\beta\text{-SiC}$ surface was calculated under the assumption of a reaction-controlled kinetic process. This assumption means that the homogeneous equilibrium is adequate to represent the gas phase composition close to the substrate.

SPECIES <i>i</i>	$\Delta H^{\circ}_{ad,i} (O)$ (kJ.mol ⁻¹)
SiCl ₃	-451
SiCl ₂	-336
SiCl	-451
SiH ₃	-451
SiH ₂	-401
SiH	-451
Si	-451
H	-493
Cl	-217
CH ₃	-351
CH ₂	-351
CH	-351
C	-351
C ₂ H ₂	-480
C ₂ H ₄	-443

Table 4: Estimated values of molar adsorption enthalpies $\Delta H^{\circ}_{ad,i}$ at 298 K on amorphous SiO₂.

SPECIES	$S^{\circ}_{t,g}$	$S^{\circ}_{r,g}$	$S^{\circ}_{r,a}$	$*S^{\circ}_{v,a,(O)}$	$*S^{\circ}_{v,a,(Si)}$	$*S^{\circ}_{v,a,(C)}$	$\Delta S^{\circ}_{ad,O}$	$\Delta S^{\circ}_{ad,Si}$	$\Delta S^{\circ}_{ad,C}$
SiCl ₃	200	126.5	41	65.5	66.2	48.1	-220	-219.3	-237.4
SiCl ₂	196	119.1	48.4	65.5	66.2	48.1	-201.2	-200.5	-218.6
SiCl	190.6	76.1	44.8	65.5	66.2	48.1	-156.4	-155.7	-173.8
SiH ₃	181.7	75.3	23.8	65.5	66.2	48.1	-167.7	-167	-185.1
SiH ₂	181.2	73.2	31.2	65.5	66.2	48.1	-157.7	-157	-175.1
SiH	180.8	48	27.6	65.5	66.2	48.1	-135.7	-135	-153.1
Si	180.4	0	0	65.5	66.2	48.1	-114.9	-114.2	-132.3
H	139	0	0	10	19.5	11.8	-129	-119.5	-127.2
Cl	183.3	0	0	45.8	58.5	39.4	-137.5	-124.8	-143.9
CH ₃	172.6	61.6	21	36.3	45.4	32.6	-176.9	-167.8	-180.6
CH ₂	171.7	41.7	22	36.3	45.4	32.6	-155.1	-146	-158.8
CH	170.8	42.6	24	36.3	45.4	32.6	-153.1	-144	-149.4
C	170	0	0	36.3	45.4	32.6	-133.7	-124.6	-137.4
C ₂ H ₂	179.5	57.5	0	21.7	28	18.4	-215.3	-209	-218.6
C ₂ H ₄	180.4	84.5	0	21.7	28	18.4	-243.2	-236.9	-246.5

Table 5 : Values of entropic terms in $J.mol^{-1}.K^{-1}$ at 1273 K.

* $S^{\circ}_{v,a,(O)}$, $S^{\circ}_{v,a,(Si)}$ and $S^{\circ}_{v,a,(C)}$ represent the vibrational contribution in the entropy for respectively the adsorption on SiO₂, Si (111) and C (111) planes of β -SiC.

3.1.1 - Influence of temperature

Figure 3 shows the variations of various species coverages θ_i on amorphous SiO_2 as a function of the temperature T . From both diagrams, H radical is obviously the most dominant species in the chemisorbed layer over a wide range of experimental conditions. Then the silicon source species are adsorbed, the main adsorbate being SiCl_3 , except at high temperatures, high total pressures and high α ratios where it is replaced by Si. The coverage of carbon source species is very low ($< 10^{-6}$). It must be noticed from figure 3 with figure 4 that the compositions of the gas phase and chemisorption layer calculated under the same conditions are very different. For instance, the SiO_2 surface is highly enriched in H, Si and SiH while SiCl_2 species which is predominant in the homogeneous gas phase does not contribute to the adsorption process. This important shift is a direct consequence of the differences in the adsorption Gibbs free energies of these species. From these results, it can be concluded that the SiC nucleation process on an amorphous SiO_2 substrate is probably inhibited by chemisorption of H atoms.

The variations with T of the various coverages θ_i on a Si (111) plane of β -SiC are presented in figure 5. The only adsorbed source species are hydrocarbons, mainly C_2H_2 , but also CH_3 radical for low T , high α and high P values. At the same level, Cl atoms (instead of H) contribute to the surface coverage and can act as inhibitor. These results are quite consistent with the formation of a carbon layer upon the silicon layer of the growing β -SiC. As shown in figure 5c, for the high α and P values, a competition occurs between CH_3 radical and C_2H_2 molecule. Their respective contribution as carbon source species depends on the values of the temperature, as previously mentioned in a tentative study of the chemical mechanisms involved in SiC deposition [7,8].

The composition of the adsorbed layer on a C (111) plane of β -SiC is shown in figure 6 as a function of temperature. Besides a very high coverage for H inhibitor atoms, silicon and carbon source species (mainly SiCl_3 and C_2H_2 respectively) compete at relatively low α ratio and low pressure, while for high values of α and P , a preferred adsorption of silicon intermediate (SiCl_3 and to a less extent Si atom) is observed. As a consequence, free carbon could be codeposited with SiC at high temperatures, low α ratios and low total

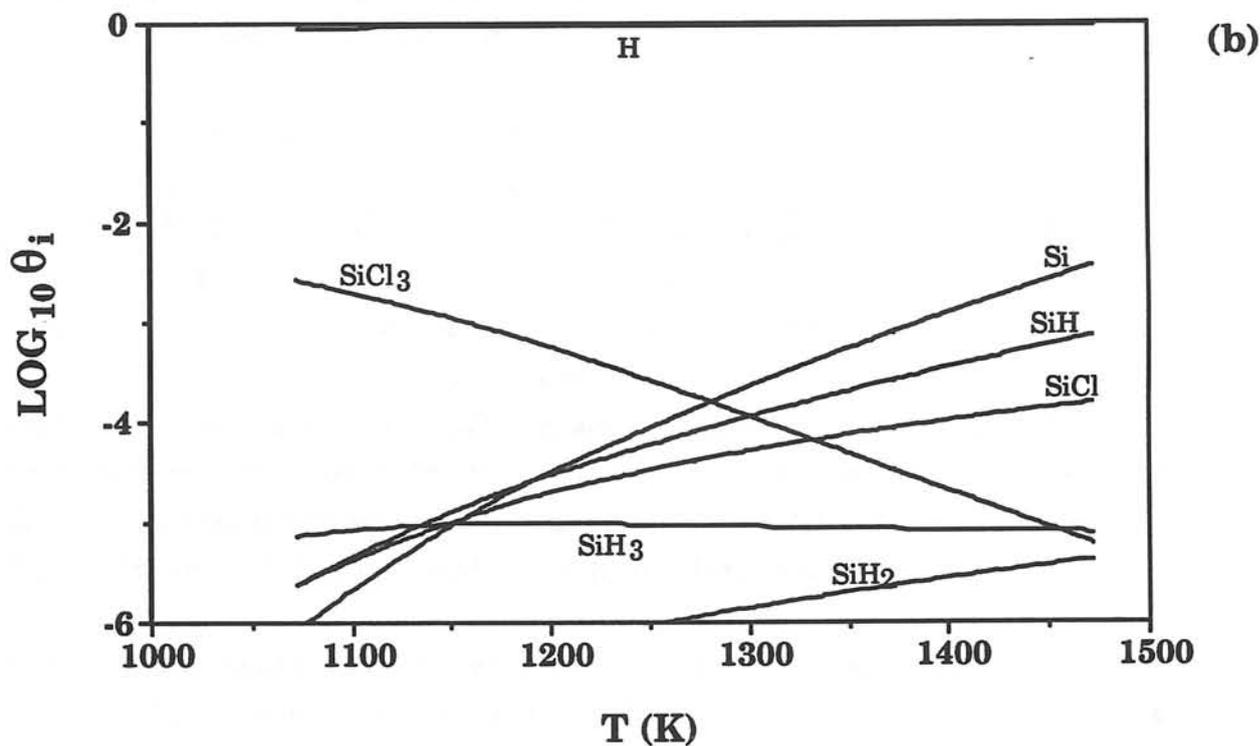
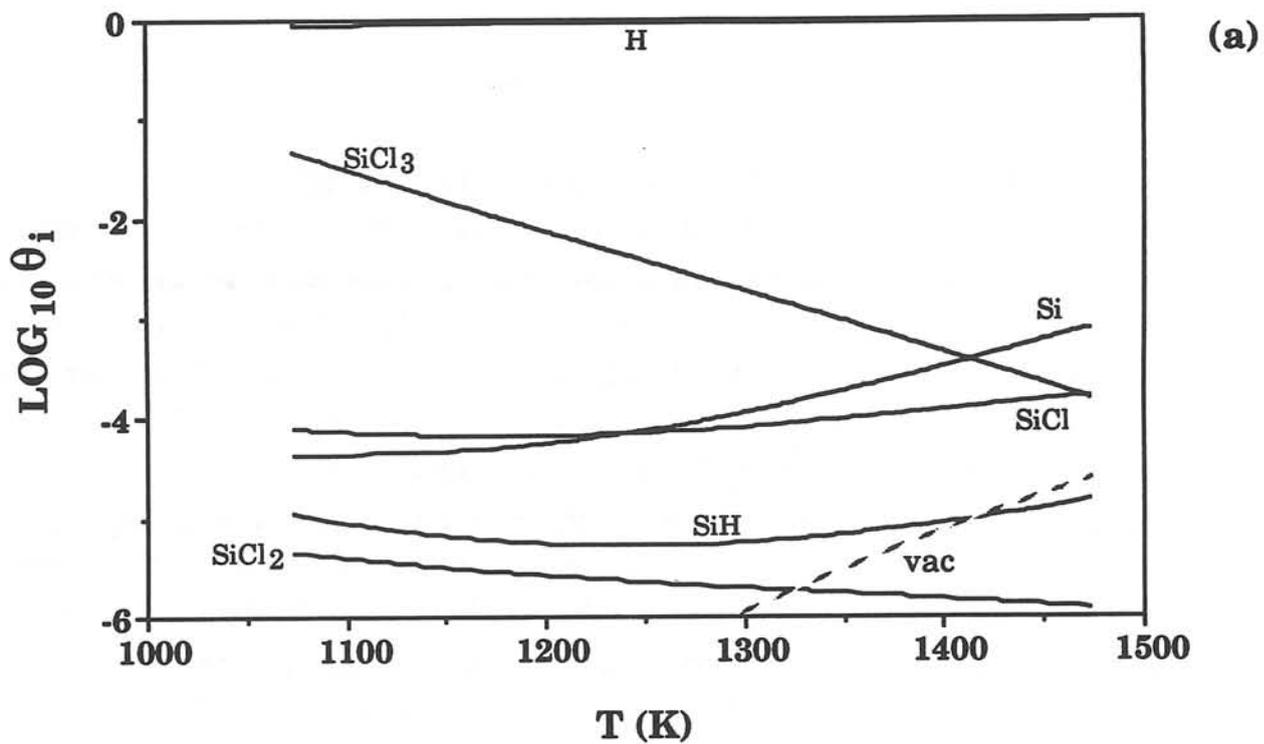


Fig. 3: Coverages of a SiO_2 surface (under the homogeneous equilibrium assumption) versus temperature T for: (a) $\alpha = 1$ and $P = 1$ kPa, (b) $\alpha = 100$ and $P = 50$ kPa.

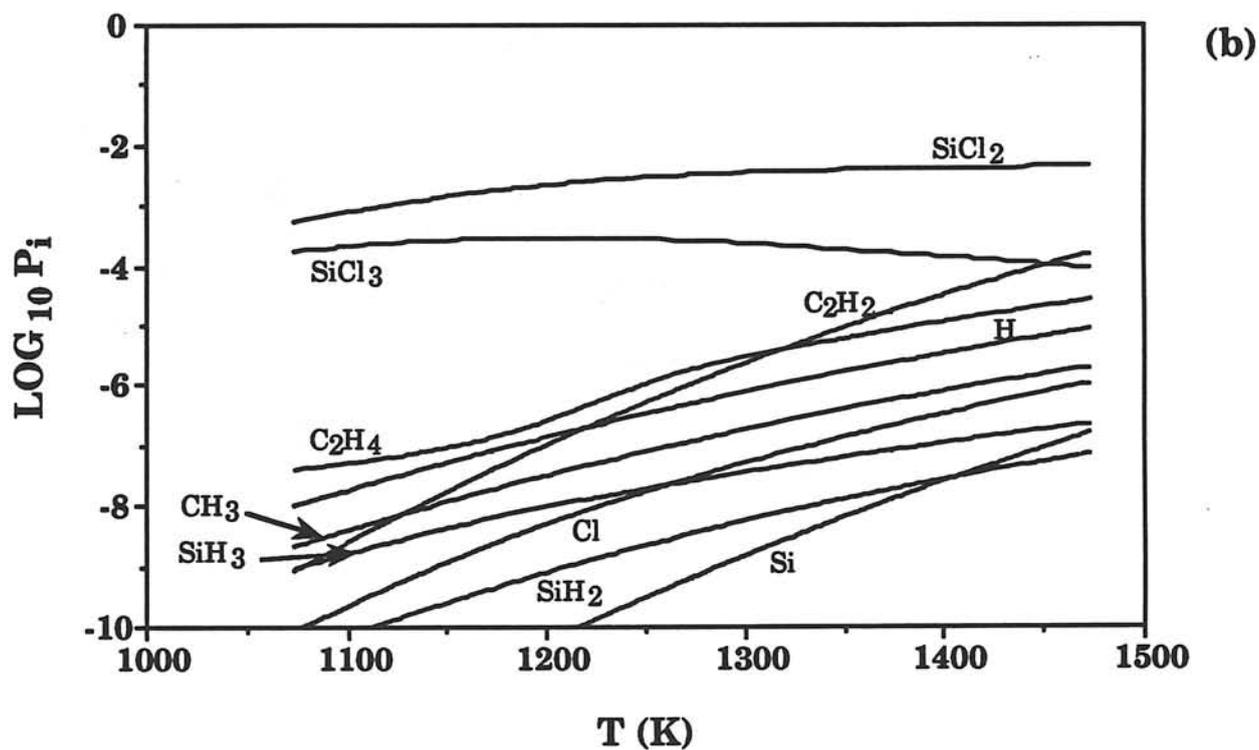
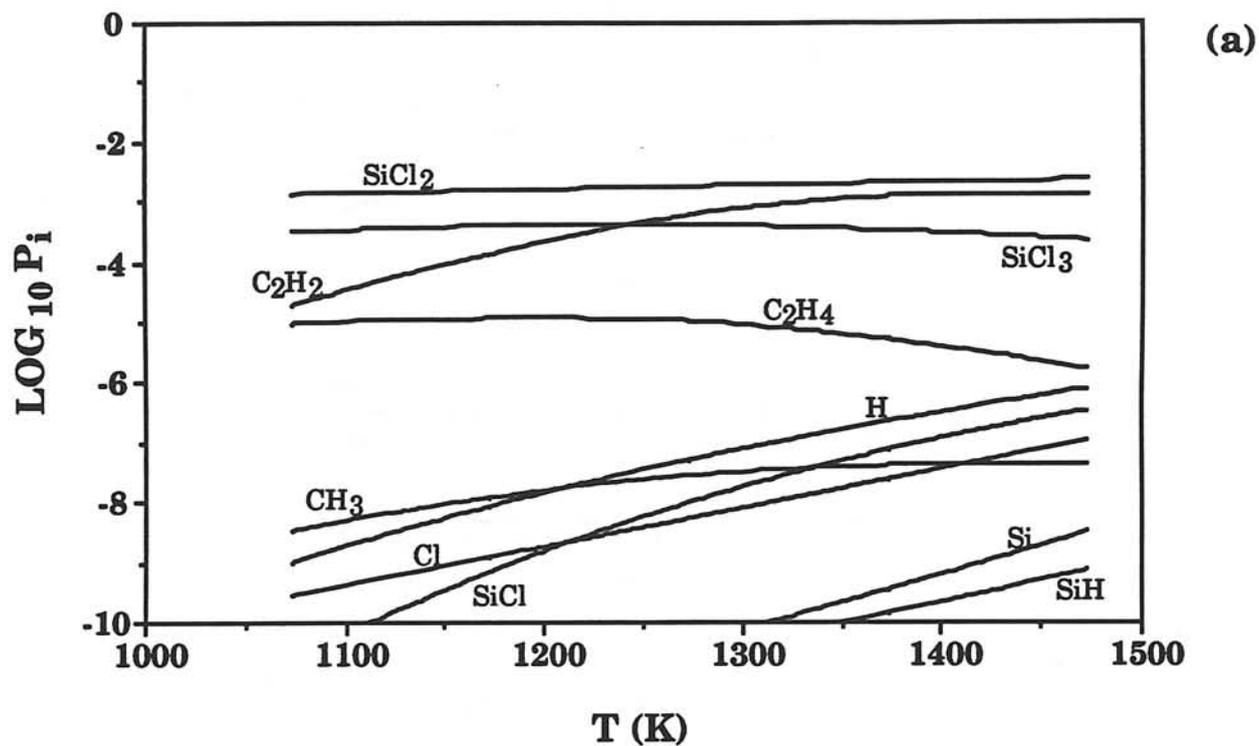


Fig. 4: Gas phase composition, calculated under the homogeneous equilibrium assumption, versus temperature T for : (a) $\alpha = 1$ and $P = 1$ kPa, (b) $\alpha = 100$ and $P = 50$ kPa.

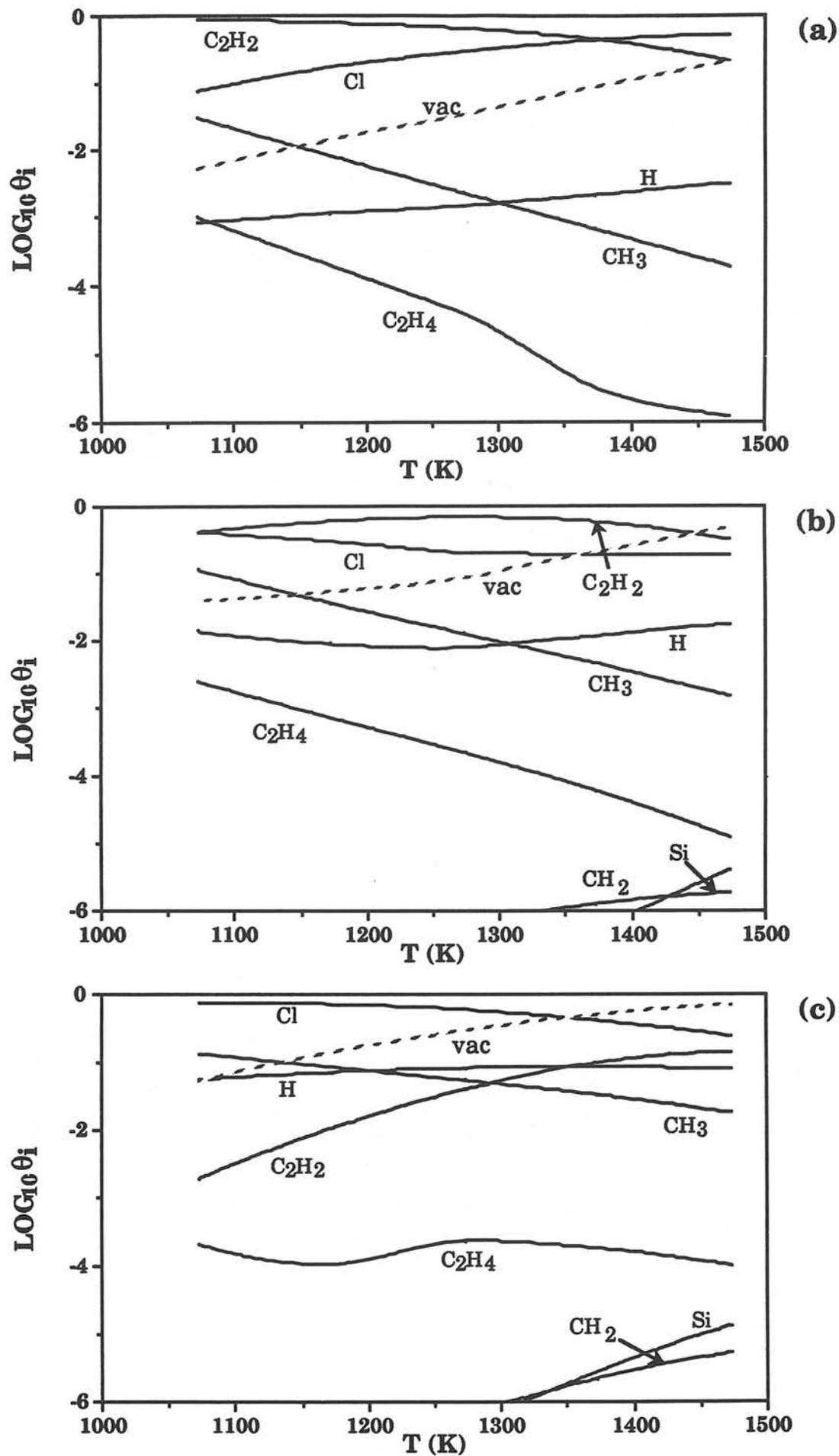


Fig. 5: Coverages of a Si (111) plane of β -SiC (under the homogeneous equilibrium assumption) versus temperature T for : (a) $\alpha = 1$ and $P = 1$ kPa, (b) $\alpha = 30$ and $P = 3$ kPa, (c) $\alpha = 100$ and $P = 50$ kPa.

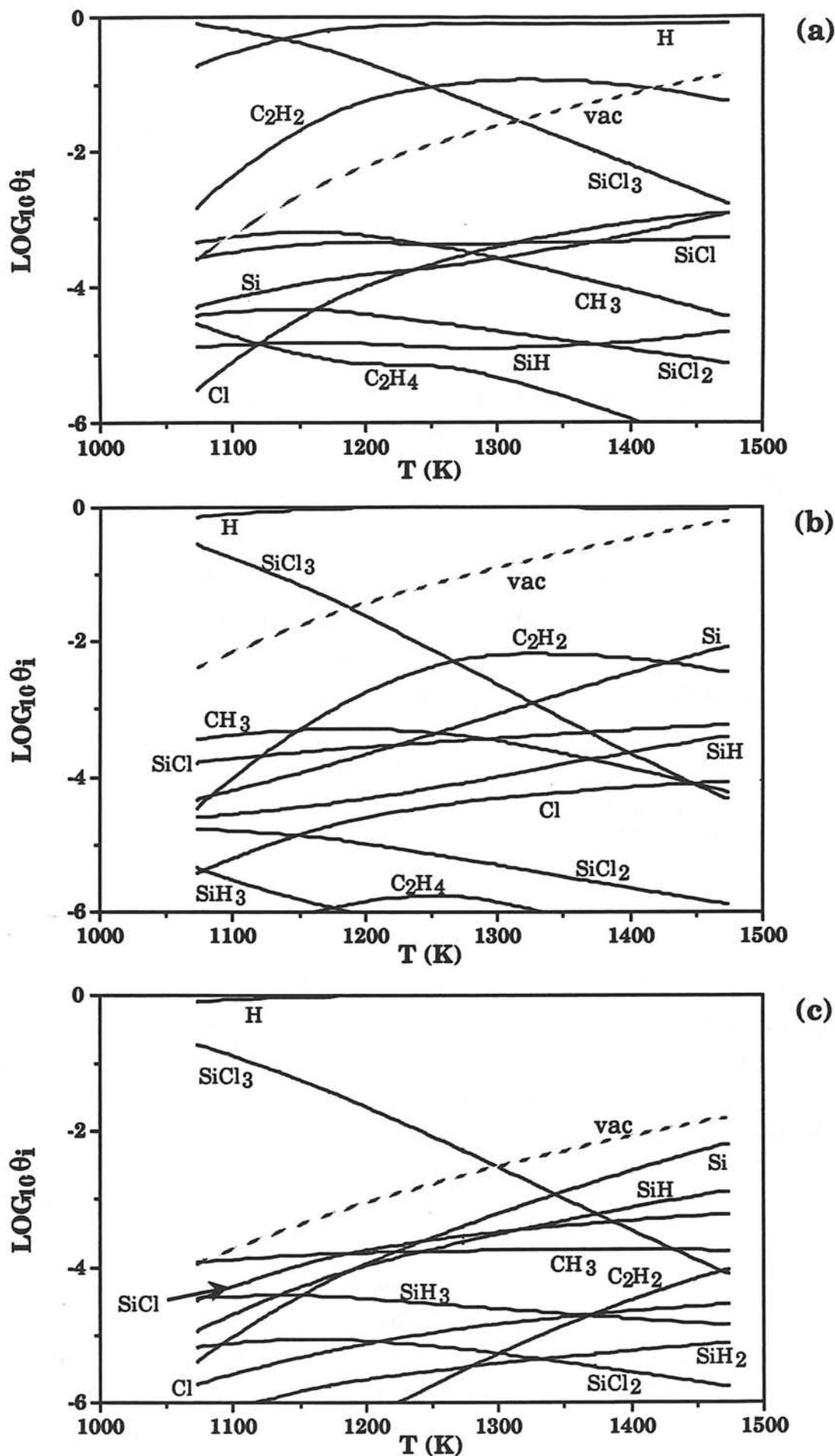


Fig. 6: Coverages of a C (111) plane of β -SiC (under the homogeneous equilibrium assumption) versus temperature T for : (a) $\alpha = 1$ and $P = 1$ kPa, (b) $\alpha = 30$ and $P = 3$ kPa, (c) $\alpha = 100$ and $P = 50$ kPa.

pressures, while stoichiometric silicon carbide could be obtained under the opposite conditions.

3.1.2 - Influence of dilution ratio

The various coverages θ_i on an amorphous SiO_2 surface are shown in figure 7 versus α ratio. The inhibitor effect of H radical is observed again. Over the whole studied α range, Si-containing species are the only adsorbates, SiCl_3 being favoured for rich initial composition ($\alpha < 5$) and Si atoms for diluted initial gas mixtures ($\alpha > 10$).

Figure 8 shows the variations of the composition of the adsorbed layer as a function of α ratio in the case of Si (111) plane and C (111) plane of a β -SiC substrate. On a Si plane, the preferred adsorption of hydrocarbon species, mainly C_2H_2 , is not modified by changing the value of α . Only the inhibiting adsorption of Cl is slightly decreased by raising the dilution ratio α of the precursor gas mixture. On a C plane, the competition between silicon and carbon source species is observed again, C_2H_2 being favoured at low α values and Si at high α values. This result confirms the possible codeposition of SiC with carbon for a CH_3SiCl_3 rich precursor.

3.1.3 - Influence of total pressure

As shown in figure 9, the total pressure hardly influences the composition of the adsorbed layer occurring on an amorphous SiO_2 surface for $T = 1173$ K and $\alpha = 30$. Only the SiCl_3 coverage is markedly raised by increasing the total pressure in the range 0-10 kPa. The above stated conclusion on H inhibition is confirmed.

The variations with pressure of the coverages θ_i on Si (111) and C (111) planes of a β -SiC substrate are reported in figure 10. A singular behaviour of is observed for C_2H_2 adsorbate: its contribution to the chemisorption decreases continuously when P raises, while all the other coverages are either increasing with P or constant. On the Si plane, the adsorption of C_2H_2 is favoured at low pressures ($P < 20$ kPa) and the adsorption of both radicals Cl and CH_3 is favoured in the high pressure range ($P > 20$ kPa). The corresponding coverages are not very far from each other. On a C plane, the C_2H_2 coverage

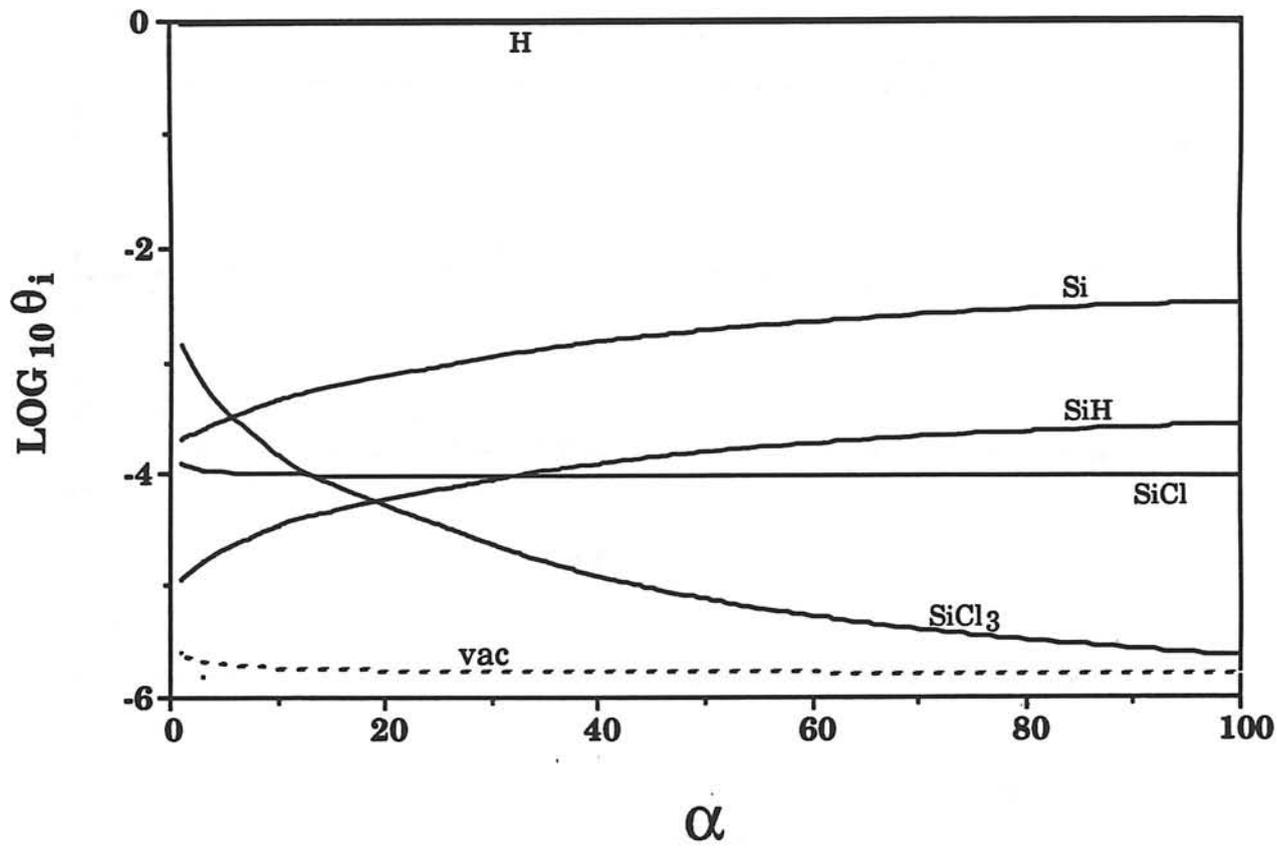


Fig. 7: Coverages of a SiO_2 substrate (under the homogeneous equilibrium assumption) versus initial gas phase composition α for $T = 1373 \text{ K}$ and $P = 3 \text{ kPa}$.

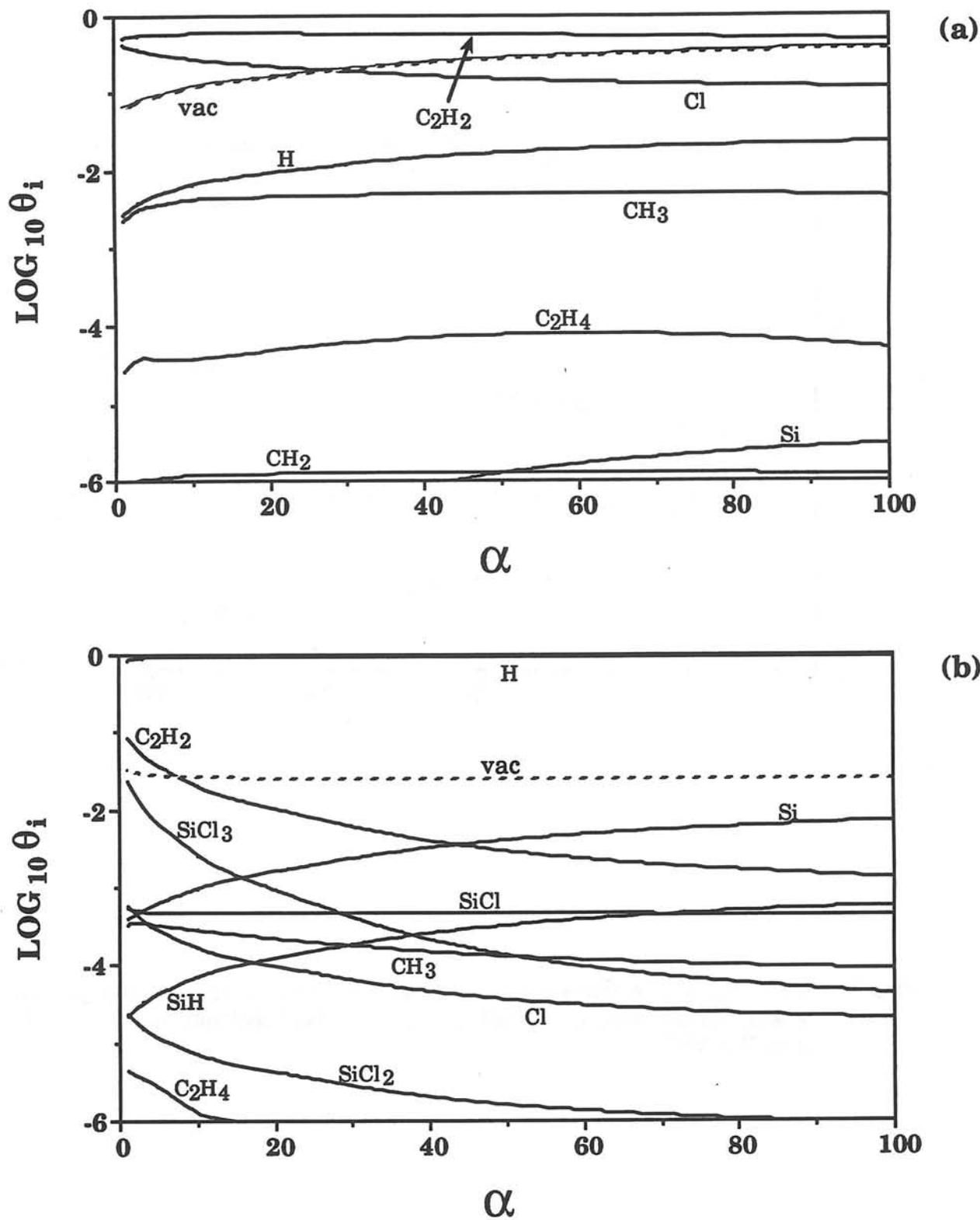


Fig. 8: Coverages (under the homogeneous equilibrium assumption) of (a) a Si (111) plane and (b) a C (111) plane of β -SiC versus initial gas phase composition α for $T = 1373$ K and $P = 3$ kPa.

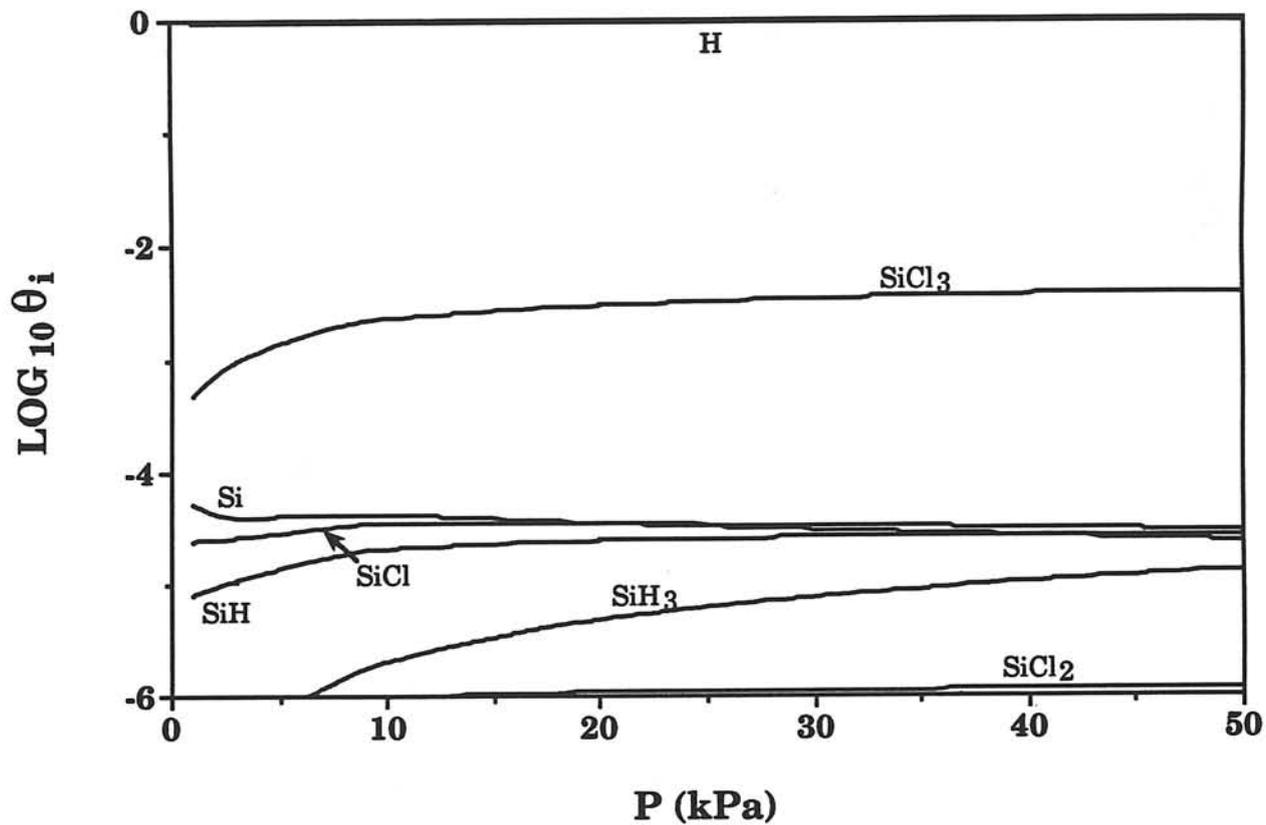


Fig. 9: Coverages of a SiO₂ substrate (under the homogeneous equilibrium assumption) versus total pressure P for T = 1173 K and α = 30.

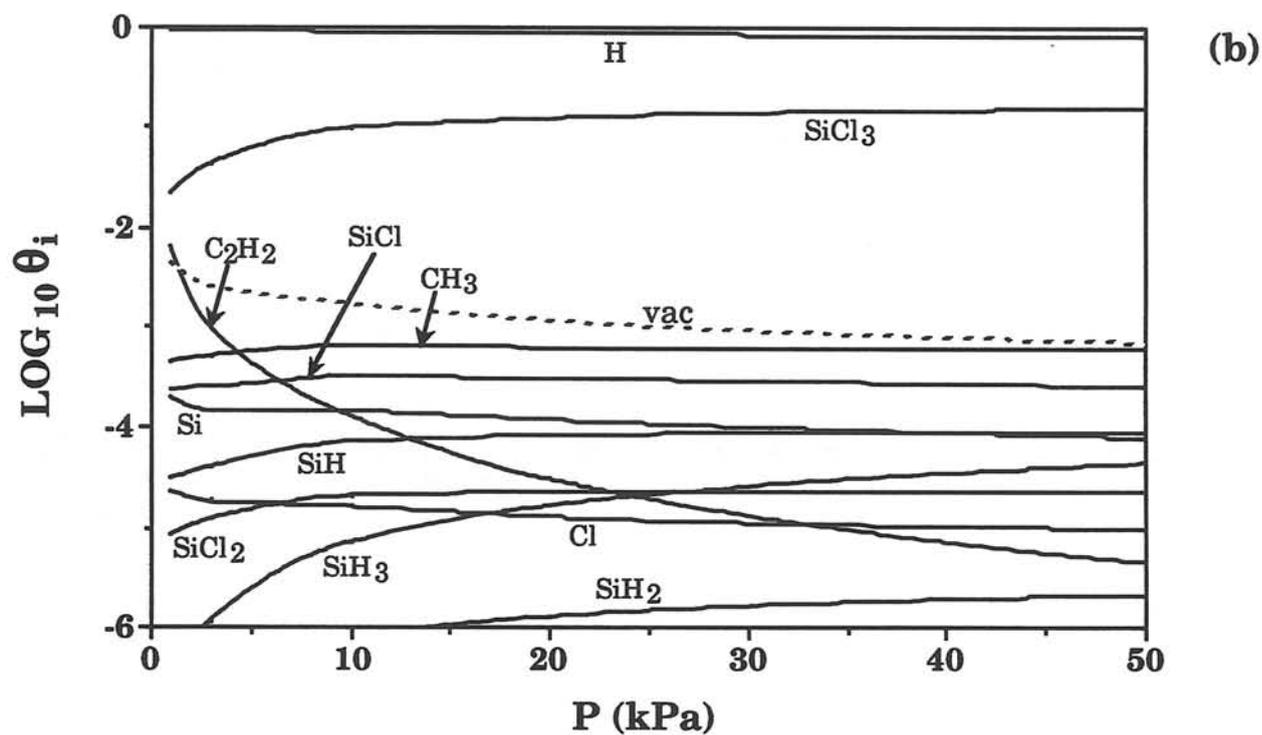
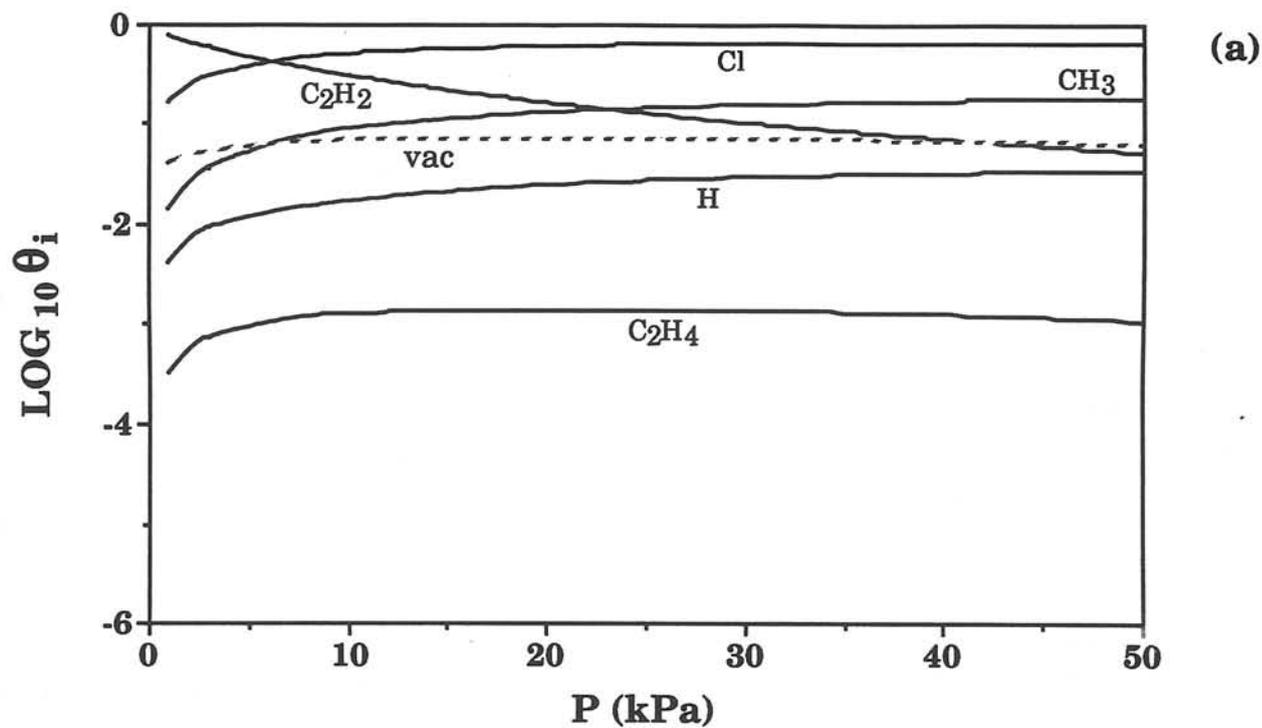


Fig. 10: Coverages (under the homogeneous equilibrium assumption) of (a) a Si (111) plane and (b) a C (111) plane of β -SiC versus total pressure P for $T = 1173$ K and $\alpha = 30$.

decreases rapidly when P increases, but for $T = 1173$ K and $\alpha = 30$, H and SiCl_3 radicals remain the dominant adsorbates over the whole P range. Only very low pressures result in similar coverages for C_2H_2 and SiCl_3 .

3.2 - Heterogeneous equilibrium hypothesis

The heterogeneous equilibrium can be only reached after the initial transient stage, i.e. practically when the solid surface is covered by the deposited silicon carbide. Thus the composition of the adsorbed layer was calculated under the heterogeneous equilibrium assumption only for Si (111) and C (111) planes of β -SiC.

Figure 11 shows the variations with T of the coverages on a Si (111) plane of β -SiC. The occurrence of the inhibitor Cl species is more important than under the homogeneous equilibrium hypothesis (fig. 5). The only adsorbed source species is the hydrocarbon radical CH_3 , but at a lower level.

The variations of the composition of the adsorbed layer on a C (111) plane of β -SiC versus T are shown in figure 12. SiCl_3 is observed to be the first source adsorbate over a range of experimental conditions more extended than under the assumption of the homogeneous equilibrium (fig.6). The C-source adsorbate coverages are highly lowered, which is favourable to the deposition of stoichiometric SiC instead of an excess of carbon for some conditions.

4 - EXPERIMENTAL NUCLEATION OF SiC ON AMORPHOUS SiO_2 AND POLYCRYSTALLINE β -SiC

The above theoretical approach of chemisorption has shown that the nature of the adsorbates, i.e. either an inhibitor or a growth species, depends on the nature of the substrate. A comparison of both amorphous SiO_2 and β -SiC substrates was thus interesting in terms of nucleation process.

4.1 - Experimental

The procedure used to investigate the nucleation process of silicon carbide was described with details in a previous paper [1]. It is based on very

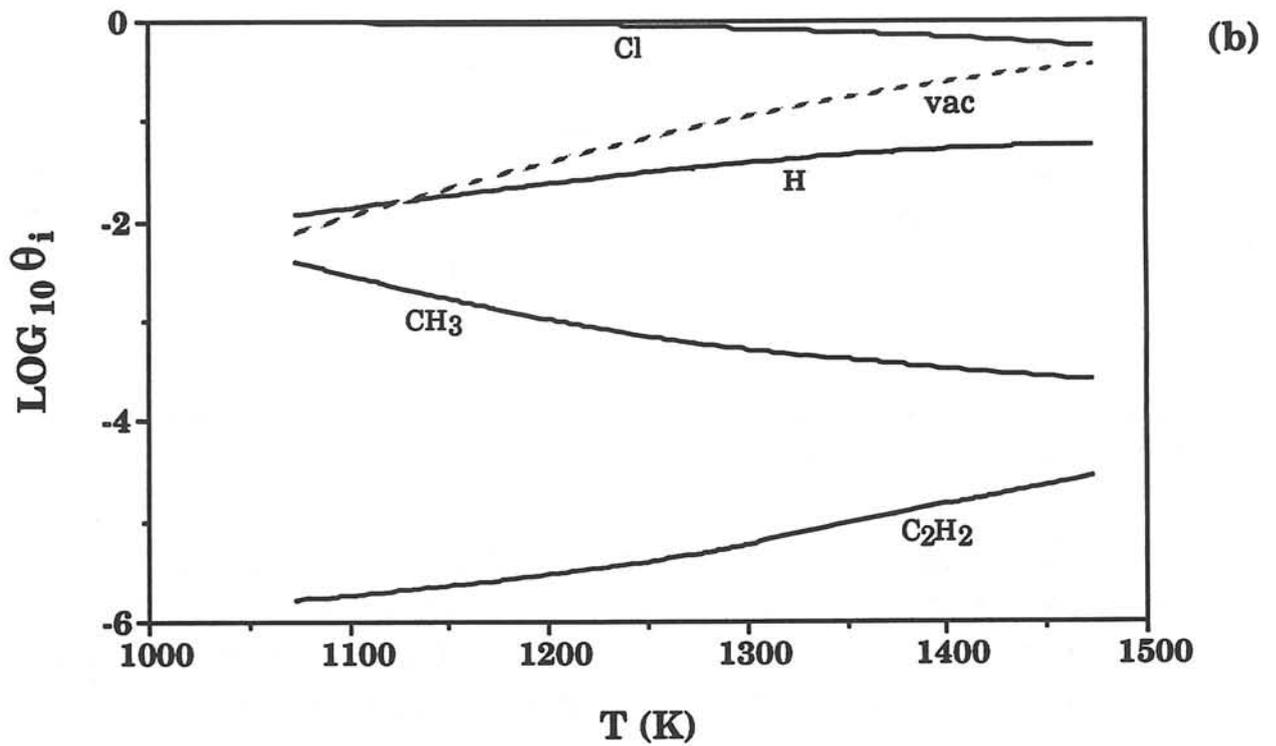
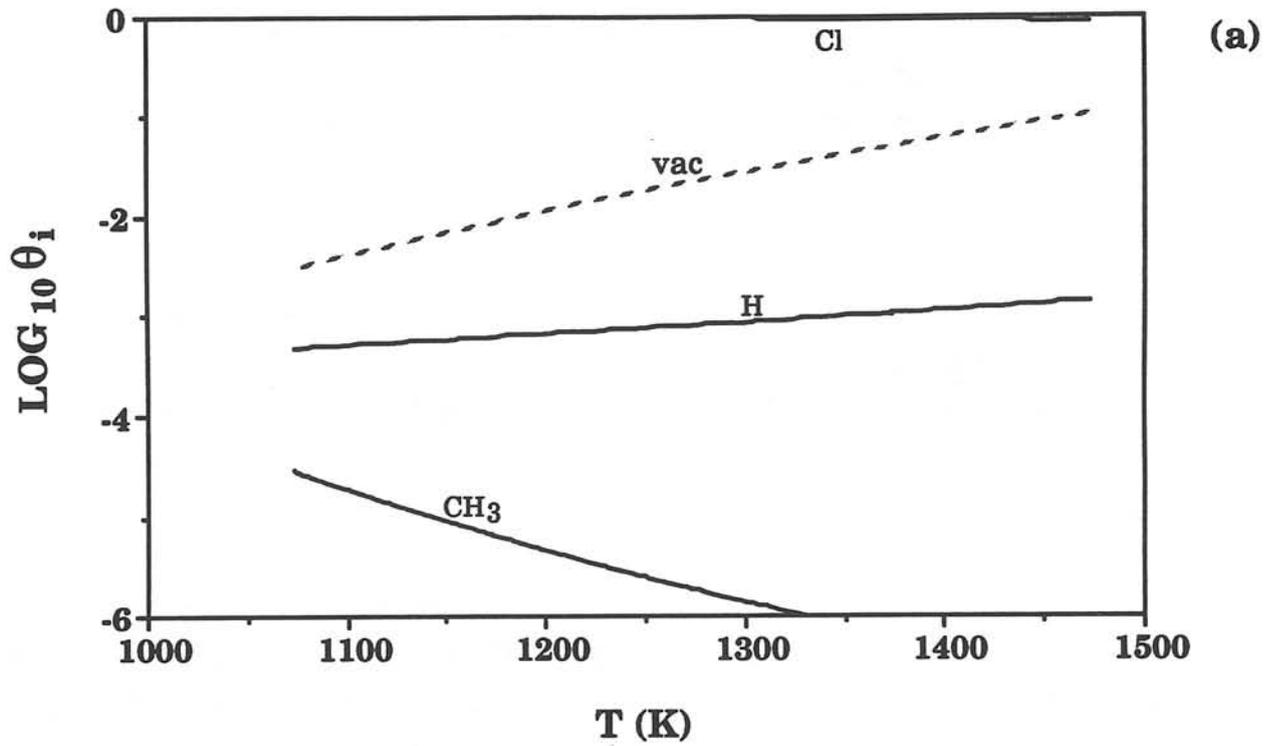


Fig. 11: Coverages of a Si (111) plane of β -SiC (under the heterogeneous equilibrium assumption) versus temperature T for : (a) $\alpha = 1$ and $P = 1$ kPa, (b) $\alpha = 100$ and $P = 50$ kPa.

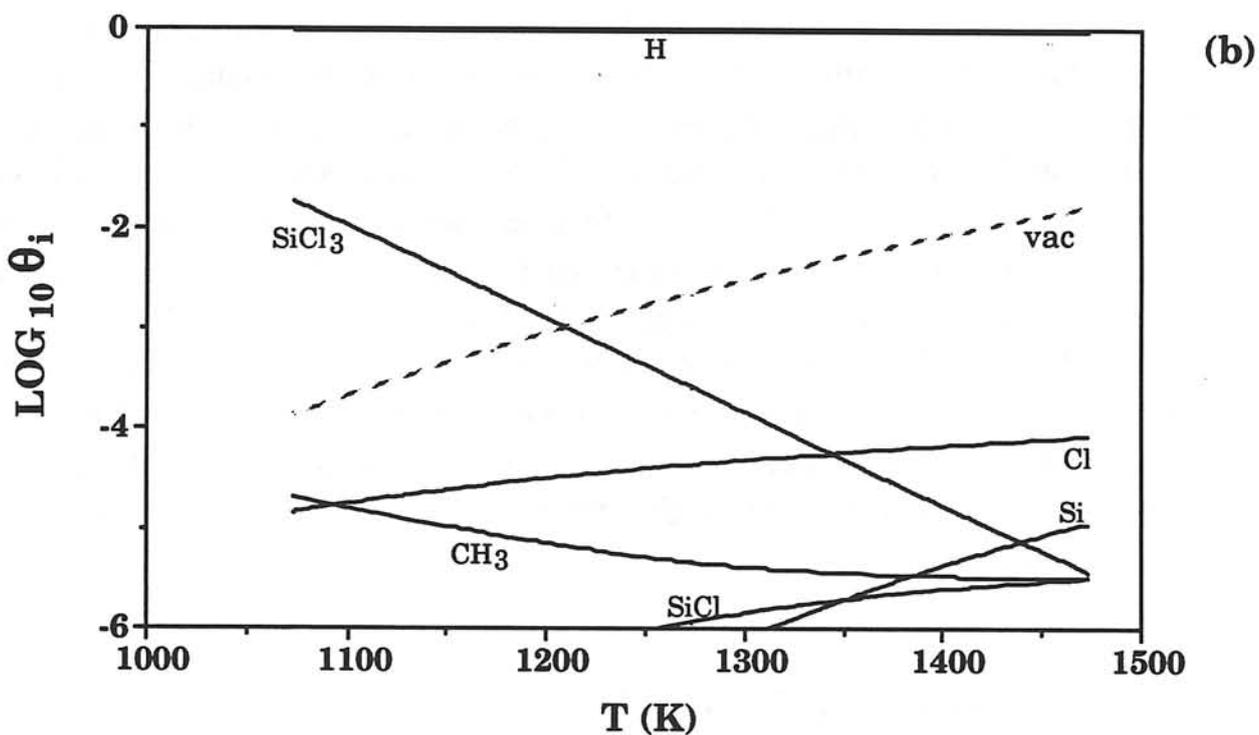
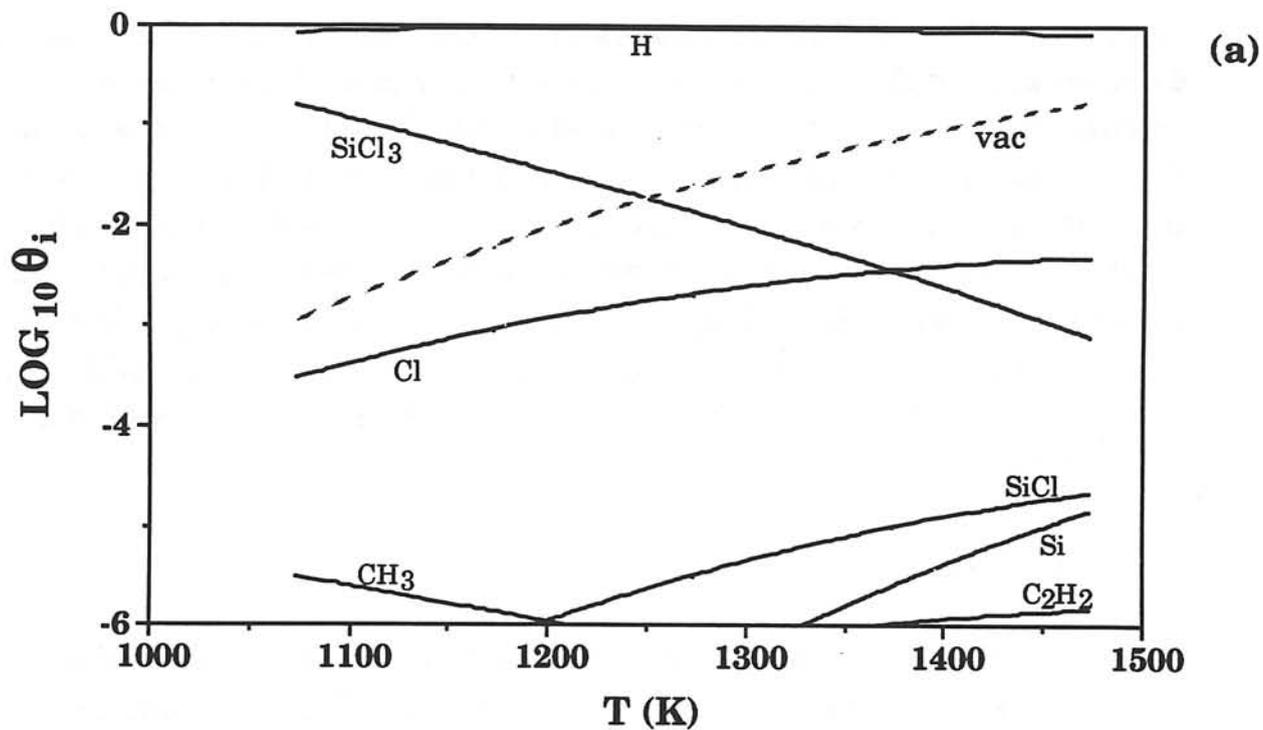


Fig. 12: Coverages of a C (111) plane of β -SiC (under the heterogeneous equilibrium assumption) versus temperature T for : (a) $\alpha = 1$ and $P = 1$ kPa, (b) $\alpha = 100$ and $P = 50$ kPa.

short deposition experiments, observation of the resulting nuclei by SEM and determination of the nucleation characteristics such as the saturation nucleus density N_s and the saturation nucleus size \varnothing_s . The variations of these characteristics with temperature were studied in order to derive some data on the surface mechanisms. The depositions were performed in a hot-wall CVD reactor working under reduced pressure, with $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ mixture as precursor. The amorphous SiO_2 substrates were obtained by oxidizing silicon wafers in air. The polycrystalline CVD $\beta\text{-SiC}$ substrates^(*), were subjected to in-situ etching with a $\text{H}_2\text{-HCl}$ mixture at 1000°C , in order to remove the native SiO_2 layer.

4.2 - Results

Figure 13 shows the variations of the logarithm of N_s as a function of the reciprocal temperature for $\alpha = 30$, $P = 3$ kPa and both types of substrates. In both cases, the saturation nucleus density is almost constant up to a temperature of 1273 K and then it decreases exponentially when the temperature increases. An energy term of 145 kJ.mol^{-1} was derived from the Arrhenius plot associated with SiO_2 substrate. Over the studied T range and particularly at low temperatures, the saturation nucleus density is markedly higher for the $\beta\text{-SiC}$ substrate than for the amorphous SiO_2 one. The difference of behaviour is reinforced by the different morphologies (figure 14). As a consequence, the nucleation process can be considered rather selective with respect to the nature of the substrate. This selectivity and the transition reported at 1273 K in terms of N_s are confirmed by the variations of the saturation nucleus size \varnothing_s versus temperature, as shown in figure 15. Moreover, the times needed to reach the saturation t_s and the complete coverage of the surface t_c are higher for the SiO_2 substrate than for $\beta\text{-SiC}$, as shown in table 6.

5 - DISCUSSION AND CONCLUSION

The above chemisorption study has permitted (i) to show the possible inhibition effect of H and Cl radicals in spite of very low partial pressures in the

(*) from Mitsui Engineering & Shipbuilding Co.,LTD.

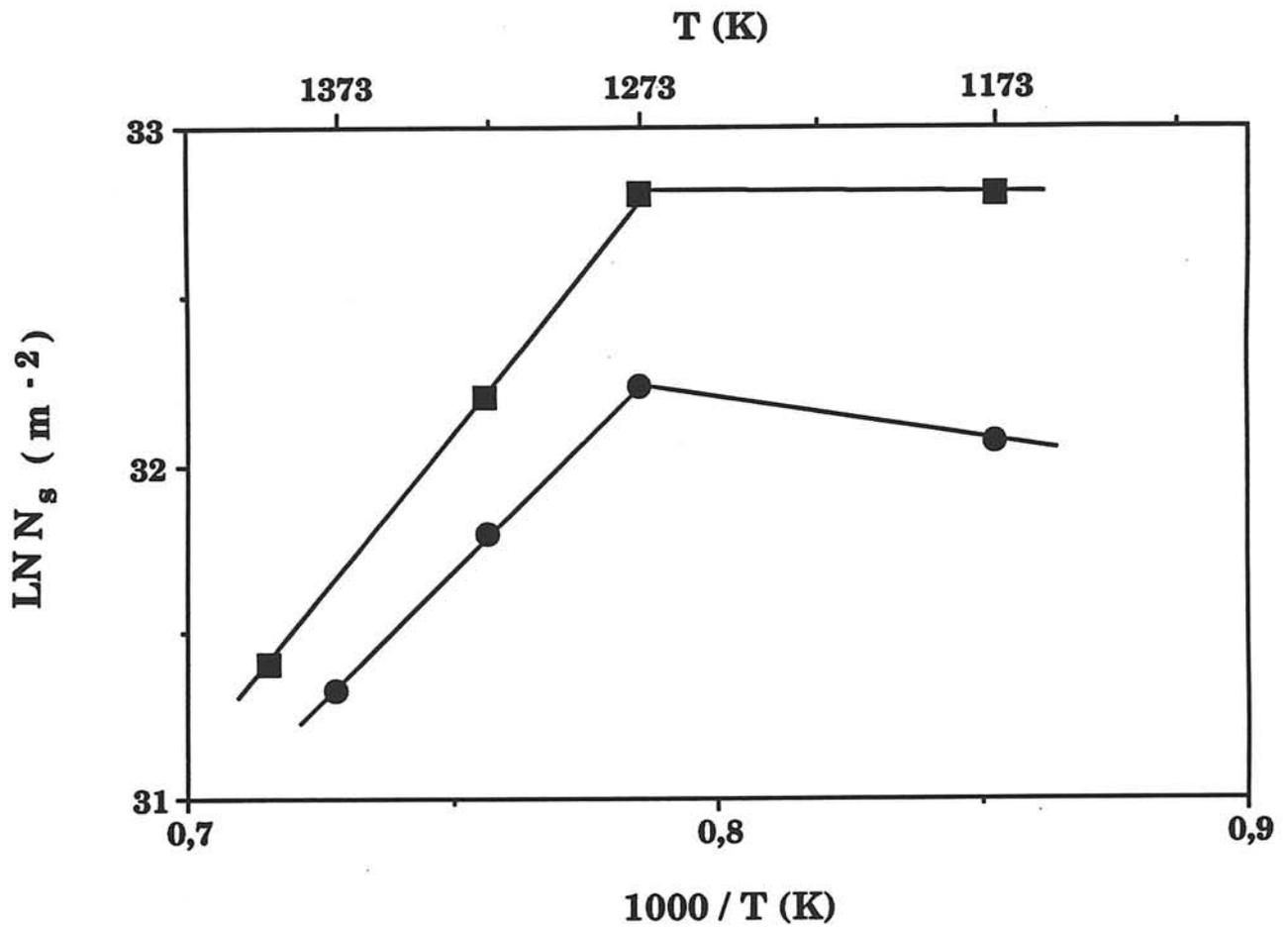


Fig. 13: Variations of the logarithm of the saturation nucleus density N_s versus reciprocal temperature for $\alpha = 30$ and $P = 3$ kPa on: ● SiO₂ substrate and ■ β -SiC substrate.

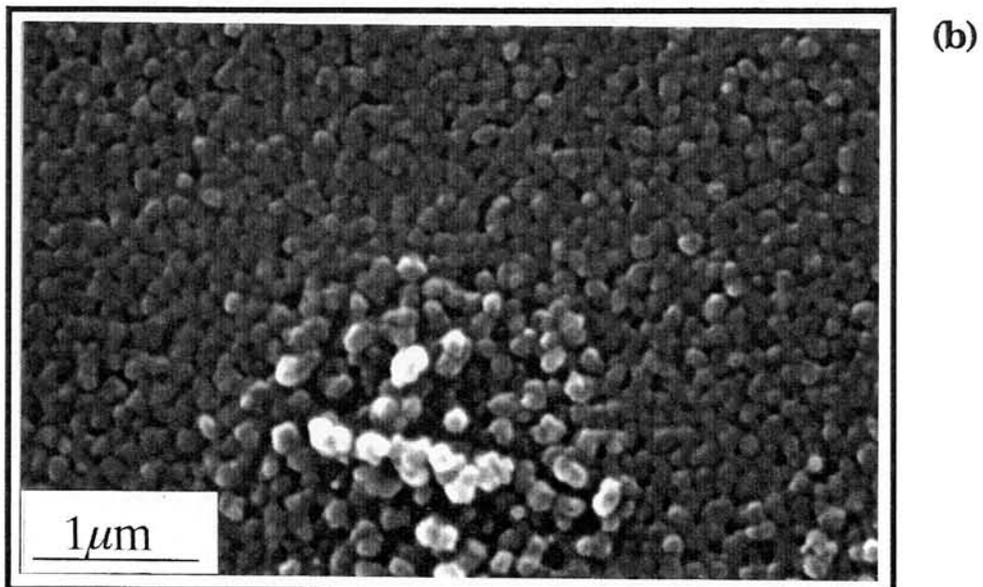
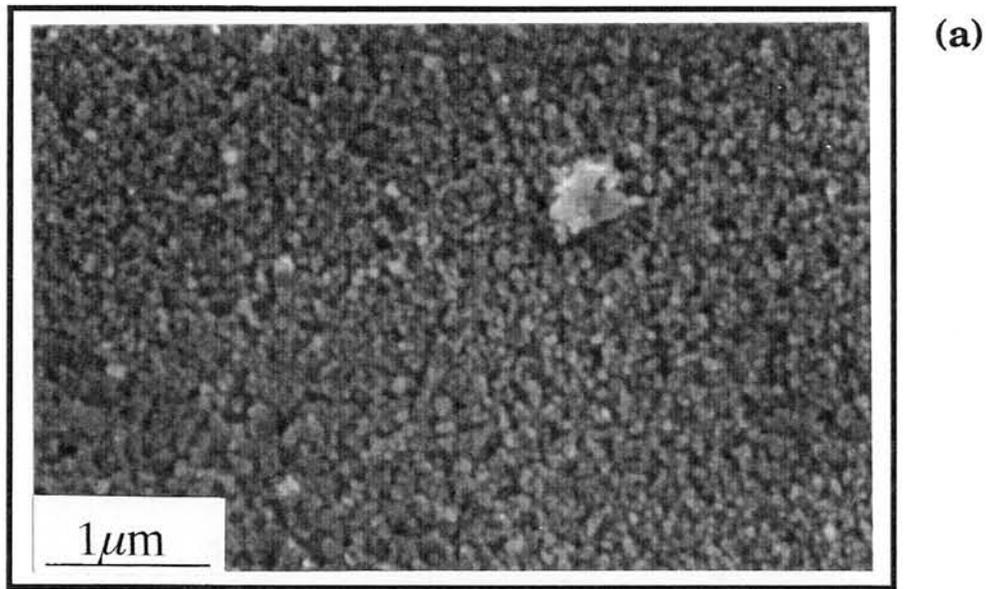


Fig. 14: SEM pictures of SiC-based deposits obtained for $T = 1323$ K, $\alpha = 30$ and $P = 3$ kPa on: (a) β -SiC substrate after an exposure time of 15s and (b) SiO₂ substrate after an exposure time of 40s.

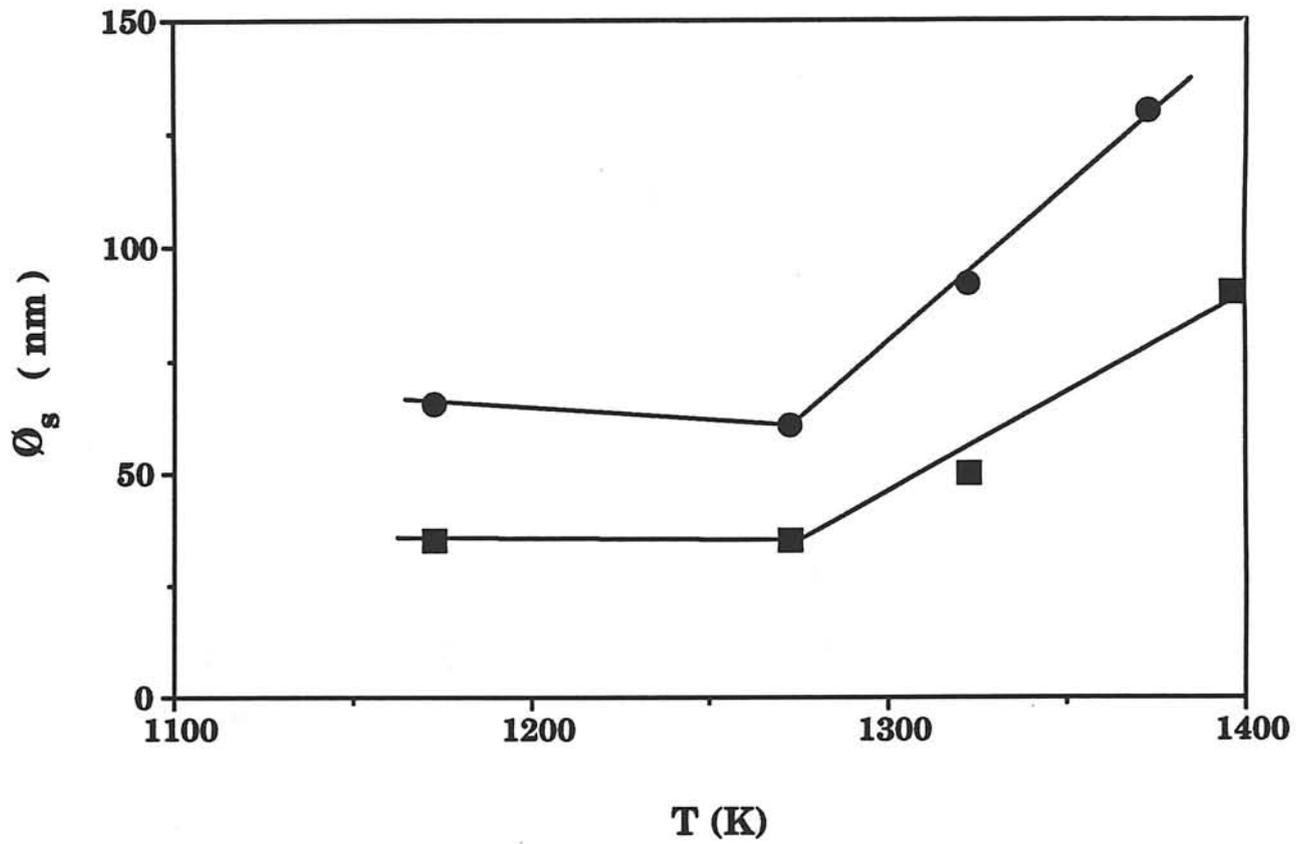


Fig. 15: Variations of the saturation nucleus size \varnothing_s of the nuclei, measured at saturation density, versus temperature for $\alpha = 30$ and $P = 3$ kPa on: ● SiO₂ substrate and ■ β-SiC substrate.

substrate	N_s (m ⁻²)	t_s (s)	t_c (s)	\varnothing_s (nm)
β -SiC	$1 \cdot 10^{14}$	10	20	50
SiO ₂	$6 \cdot 10^{13}$	20	40	80

Table 6: Values of nucleation parameters of SiC-based deposits for $T = 1323$ K, $\alpha = 30$ and $P = 3$ kPa on β -SiC and SiO₂ substrates.

gas phase, (ii) to identify the major growth species as a function of the experimental conditions and the nature of the substrate and (iii) to predict a possible selectivity of the deposition process with respect to the nature of the substrate.

With a coverage of H very close to one, the formation of silicon or carbon on an amorphous SiO_2 substrate is probably highly inhibited. This effect of surface site blocking should be less important for the deposition on $\beta\text{-SiC}$, as revealed by the lower values of θ_{H} and θ_{Cl} on a Si (111) plane and to a less extent on a C (111) plane. These marked inhibitor adsorptions result from the high energy of O-H, Si-Cl and C-H bonds formed between adsorbate and substrate (table 1).

On an amorphous SiO_2 surface, the main source adsorbates are SiCl_3 and Si radicals. The SiCl_3 adsorption is enhanced by decreasing temperature and α ratio and that of Si by increasing these parameters. The total pressure has a lower influence, but its increase rather favours SiCl_3 adsorption. The very low coverages of carbon species means that the first layer formed on oxygen atoms of SiO_2 surface is probably made of silicon atoms.

On a C (111) plane of $\beta\text{-SiC}$, the dominant source adsorbate is SiCl_3 , except for relatively high temperatures, low α ratios and low total pressures, where C_2H_2 can replace SiCl_3 . On a Si (111) plane, C_2H_2 is the major adsorbed source species under a large range of conditions. It can be replaced by CH_3 radical under conditions of lower temperatures, higher α ratios and higher total pressures. The chemisorption of a carbon species on a C (111) plane could result in a codeposition of SiC with free carbon for high temperatures, low α ratio and low total pressures.

Figure 16 shows the thermal variations of the coverages of the major adsorbates. The corresponding vacancies contents are drawn versus temperature in figure 17. The coverages of source species and free sites are higher for $\beta\text{-SiC}$ substrate than for amorphous SiO_2 . These results in addition with the higher coverage of H on SiO_2 than on $\beta\text{-SiC}$, permit to assume some selectivity of the formation of silicon and/or carbon layer with respect to the nature of the substrate. It is consistent with the selectivity of the experimentally observed nucleation which is favoured on a $\beta\text{-SiC}$ substrate

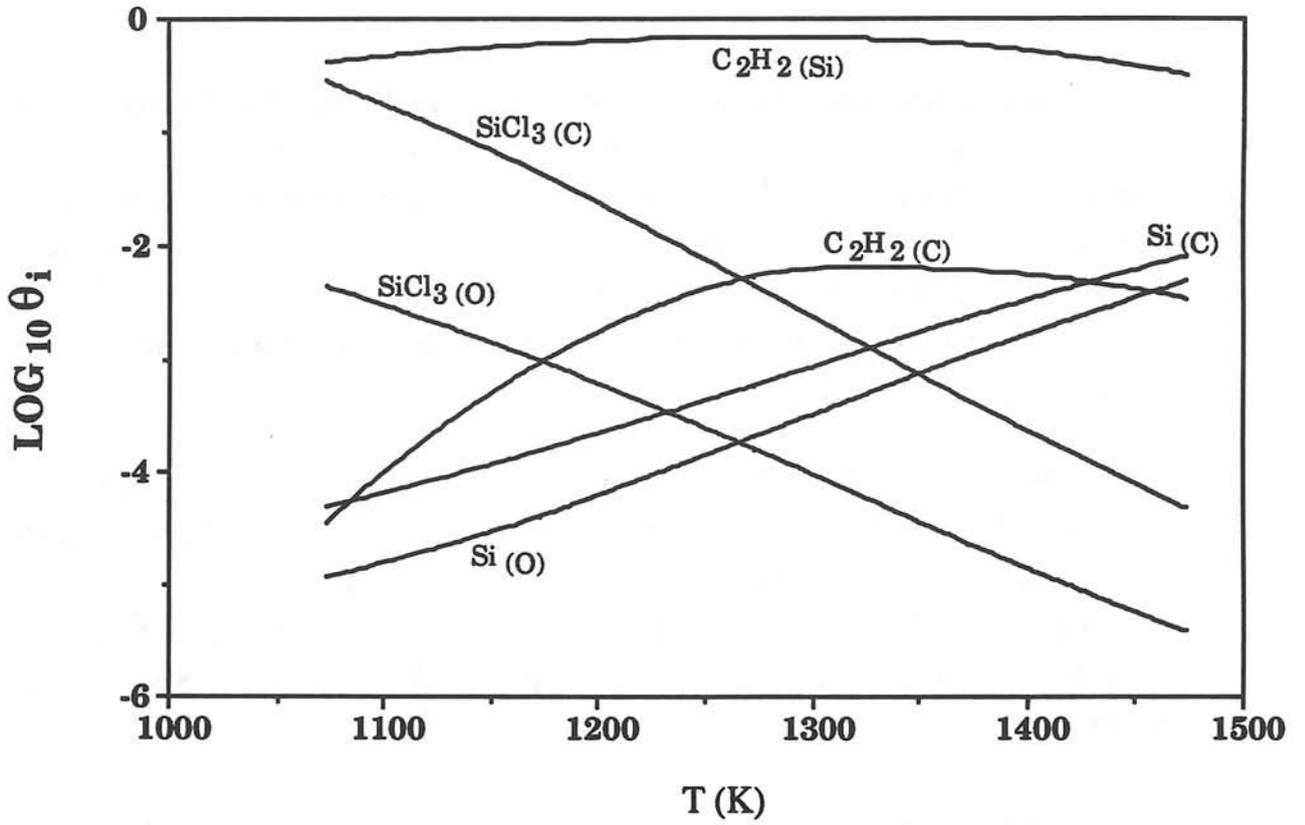


Fig. 16: Source species coverages (under homogeneous equilibrium assumption) versus temperature T for $\alpha = 30$, $P = 3$ kPa and various substrates: (O) refers to SiO_2 , (Si) and (C) respectively to Si and C (111) planes of β -SiC.

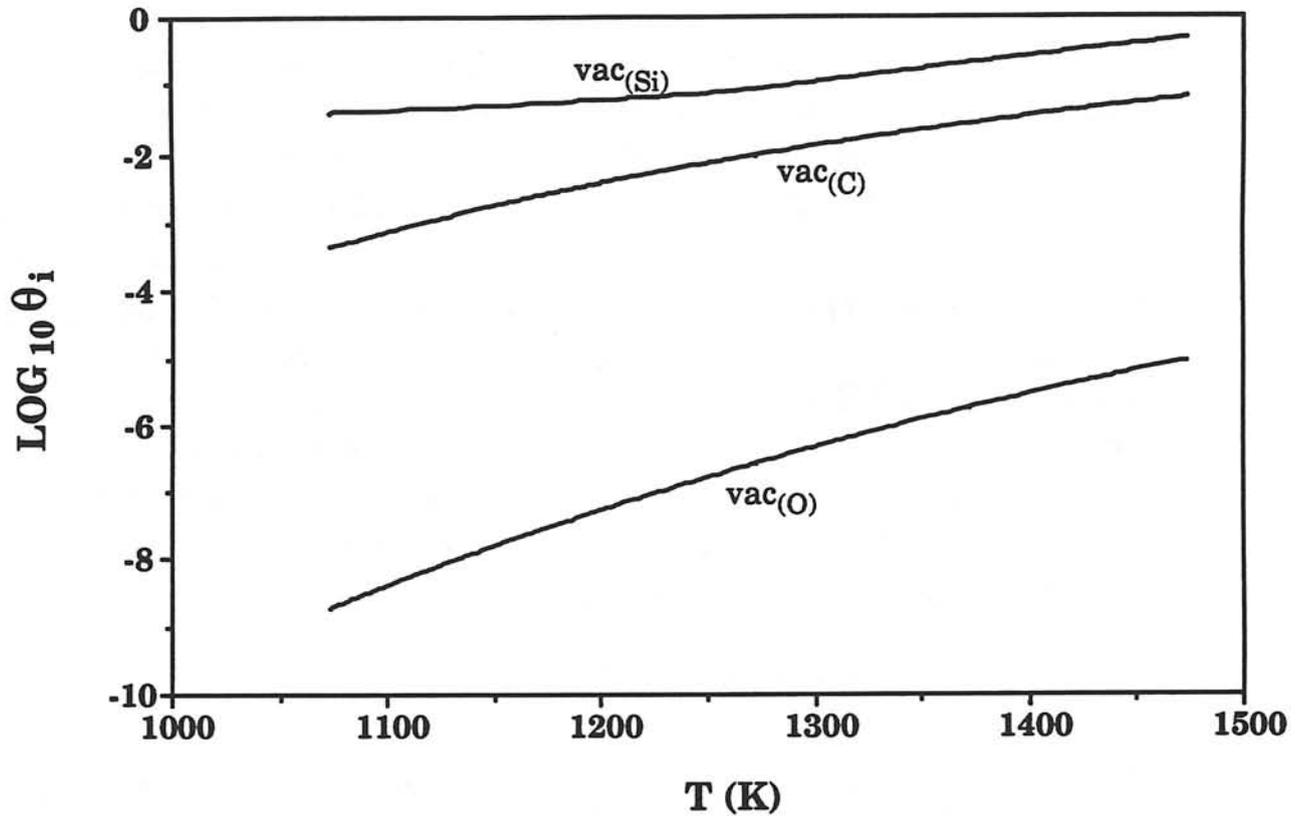


Fig. 17: Vacancies (under homogeneous equilibrium assumption) versus temperature T for $\alpha = 30$, $P = 3$ kPa and various substrates: (O) refers to SiO_2 , (Si) and (C) respectively to Si and C (111) planes of β -SiC.

with respect to SiO_2 (fig.13-15, table 6). Moreover this selectivity is observed to be higher at low temperatures, in accordance with the high difference in SiCl_3 coverages on SiO_2 and C (111) plane of $\beta\text{-SiC}$.

On the basis of the present chemisorption study, one can discuss the chemical mechanism leading to SiC deposition and particularly the type of the reactional intermediate. If SiCl_3 and Si (for high temperatures) were calculated to be the dominant silicon source adsorbates, SiCl_2 , recently proposed as the actual intermediate [7,8], must not be excluded. The present calculations of coverages were carried out by assuming a single bond between a substrate atom and an adsorbate atom. But recent studies on silicon growth have shown that SiCl_2 could be adsorbed very easily on surface sites with the same C_{2v} symmetry [21,30]. For the growth of polycrystalline SiC, these specific sites could result from the combination of dangling bonds of two adjacent atoms at a step (fig. 18). Such an adsorption gives rise to two Si-C bonds, the corresponding standard molar enthalpy being rather high :

$$\Delta H^\circ_{\text{ads,SiCl}_2} \approx 2 E_{\text{Si-C}} \approx 738 \text{ k Jmol}^{-1} \quad (13)$$

When silicon carbide deposit is micro or nano crystallized, a high density of steps occurs on the growing surface and SiCl_2 can be chemisorbed according to the above described process. Moreover, the occurrence of some free sites on the carbon and silicon (111) planes of $\beta\text{-SiC}$ (fig. 17) favours the surface diffusion of weakly adsorbed species such as SiCl_2 , towards the more stable sites at the steps of the surface. Consequently, SiCl_2 species can contribute to the deposition mechanism. To quantify precisely its contribution, it would be necessary to estimate the step density during the growth.

On the basis of the above chemisorption study and nucleation experiments, it is possible to propose an approach of the mechanism of SiC nucleation on an amorphous SiO_2 substrate. The variations with temperature of the saturation nucleus density is represented by the following Arrhenius law :

$$N_S = K(J_j) \exp (\Delta E/kT) \quad (14)$$

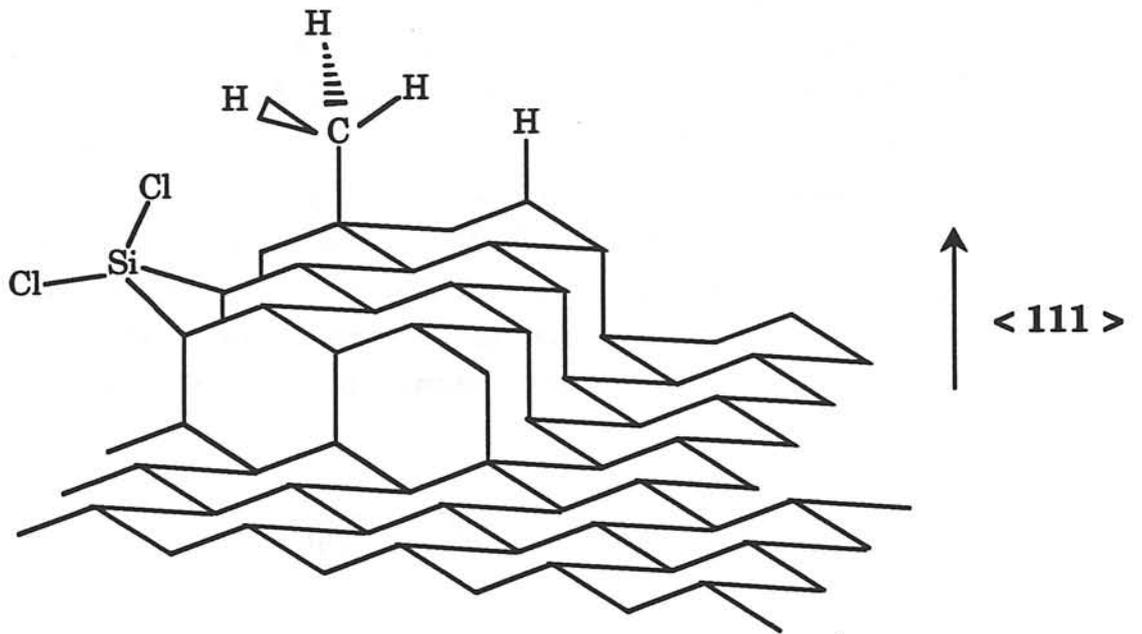


Fig. 18: Schematic diagram of the chemisorption process on a step and a (111) plane during SiC CVD growth.

where $K(J_i)$ is a function of the incident fluxes J_i of source species and ΔE an overall energy term of 145 kJ.mol^{-1} . The first adsorbed layer on a SiO_2 surface was calculated to be mainly silicon species, e.g. Si atoms for high temperatures. Thus the formation of the SiC nuclei is probably governed by the 2D nucleation of Si monolayers (fig. 19). To confirm this assumption, the theoretical nucleation approach of Frankl and Venables was used, which stated analytical laws for the variations of the saturation density of 2D nuclei [28] according to the following hypotheses : (i) the desorption probability is not negligible, i.e. the condensation is incomplete, which is valid for high enough temperatures ($T \geq 1273 \text{ K}$), (ii) the surface mobility of the nuclei is negligible. The last hypothesis is presently valid because the capture section of the nuclei increases with their size and the observed saturation sizes are rather large (i.e. of about 100 nm). The general expression of the saturation nucleus density can be written as:

$$N_S = K(J_i) \exp \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{i^*-1}{2} E_d + \frac{E_i^*}{2} + \frac{E_D}{2} \right) \right] \quad (15)$$

where i^* is the number of atoms or molecules in the critical cluster,
 E_d is the activation energy of desorption of source species,
 E_i^* is the standard free energy of formation of the smallest stable cluster
and E_D is the activation energy of the source species surface diffusion.

Owing to the high supersaturation of the gas phase, the critical "clusters" can be considered as made of a single silicon atom (i.e. $i^* = 1$), as previously shown by Claassen and Bloem in their study of Si nucleation on SiO_2 [9]. A Si-Si bond is formed between the Si adatom of the cluster and a Si atom triple-bonded with the triangular oxygen lattice of SiO_2 substrate. The value of E_i^* can be considered as the Si-Si bond energy (i.e. 230 kJ.mol^{-1}). By taking 38.5 kJ.mol^{-1} for the E_D value according to [9], the overall energy term is $134.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ which is rather close to the experimental value of 145 kJ.mol^{-1} . This agreement seems to prove the validity of the model proposed for the mechanism of SiC nucleation on an amorphous SiO_2 substrate, i.e. a nucleation process controlled by the formation of a first layer from the silicon adsorbates.

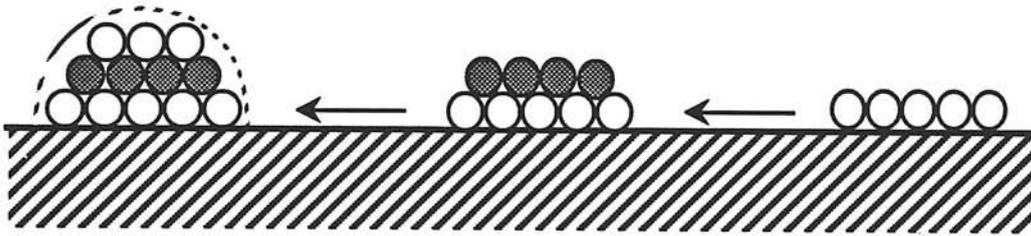


Fig. 19: Schematic diagram of SiC CVD nucleation by Si and C atomic layers stacking.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Dr C. Bernard (LTPCM - Grenoble) for his contribution to the thermodynamic calculations, G. Vignolles (LCTS) for his critical discussion and Y. Chinone for supplying silicon carbide wafers.

REFERENCES

- [1] D. LESPIAUX, F. LANGLAIS, S. SCHAMM, J. SEVELY and R.NASLAIN, to be published.
- [2] L.J. GILING, H.H.C DEMOOR, W.P.J.H. JACOBS and A.A SAAMAN, *J. of Cryst. Growth*, **70** (1986) 309.
- [3] J.G.E. GARDENIERS, L.J. GILING, F. DE JONG and J.P. VAN DER EERDEN, *J. of Cryst. Growth*, **104** (1990) 727.
- [4] L.J. GILING and M.H.J.M. DE CROON, *J. of Cryst. Growth*, **107** (1991), 56.
- [5] G.S. FISHMAN and W.T. PETUSKEY, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 4 (1985) 185.
- [6] T.M. BESMANN, B.W. SHELDON and M.D. KASTER, submitted to the *J. of Am. Ceram. Soc.*
- [7] F. LANGLAIS and C. PREBENDE, *Proc. 11th Int. Conf. on CVD*, K.E. Spear and G.W. Cullen, eds., The Electrochem Soc., Pennington (1990) 686.
- [8] C. PREBENDE, Thesis n° 347, University of Bordeaux (1989).
- [9] W.A.P. CLAASSEN and J. BLOEM, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1980) 1353.

- [10] MM. TIRTOWIDJOJO, Ph. D. Thesis, Univ. of Houston (1988).
- [11] A. CLARK, "The Chemisorptive bond", E.M. Loebl ed., Physical Chemistry vol. 32,(1974).
- [12] T.N. BELL, K.A. PERKINS and P.G. PERKINS, J. Phys. Chem., **86** (1982) 3912.
- [13] A.F. SAX, J. KALCHER, J. Phys. Chem., **95** (1991) 1768.
- [14] M. SCHIFFER and R. AHLRICHS, Theor. Chim. Acta, **75** (1989) 99.
- [15] R. WALSH, Acc. Chem. Res., **14** (1981) 246.
- [16] L.N. FERGUSON, "The Modern Structural Theory of Organic Chemistry", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1952).
- [17] J.G.E. GARDENIERS, M.M.W. MOOREN, M.H.J.M. DE CROON and L.J. GILING, J. of Cryst. Growth, **102** (1990) 233.
- [18] R. PAMPUCH and L. STOBIERSKI, Ceram. Int., **3** (1977) 43.
- [19] J. CHIN, P.K. GANTZEL and R.G. HUDSON, Thin Solid Films, **40** (1977) 57.
- [20] T.N. BELL, K.A. PERKINS and P.G. PERKINS, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **77** (1971) 1779.
- [21] A. ISHITANI, T. TAKADA and Y. OHSHITA, J. Appl. Phys., **63**, 2 (1988) 390.
- [22] J.D. ROBERTS and M.C. CASERIO, "Modern Organic Chemistry", W.A. Benjamin, Inc. (1967).
- [23] M.J.S. DEWAR, J. FRIEDMEIM, G. GRADY, E.F. HEALY and J.J.P. STEWART, Organometallics, **5** (1986) 375.

- [24] G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure" (vols. I and II), Van Nostrand, Princeton, NJ, 1950.
- [25] A.L. SMITH, *J. of Chem. Phys.*, **21**, 11 (1953) 1997.
- [26] H.E. O'NEAL and M.A. RING, *J. of Organomet. Chem.*, **213** (1981) 419.
- [27] M.J. S. DEWAR and C.JIE, *Organometallics*, **6** (1987) 1486.
- [28] A.C. LASAGA, *Phys. Chem. Minerals*, **8** (1982) 36.
- [29] H. OBERHAMMER and J.E. BOGGS, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 7241.
- [30] Y. OHSHITA, A. ISHITANI, *J. of Cryst. Growth*, **108** (1991) 499.
- [31] D.R. FRANKL and J.A. VENABLES, *Advan. Phys.*, **19** (1970) 409.

**Chapitre 3 : CHLORINE AND OXYGEN INHIBITION IN THE DEPOSITION OF SiC-BASED CERAMICS FROM Si-C-H-Cl SYSTEM
CORRELATIONS WITH PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE DEPOSITS**

1 - INTRODUCTION

2 - EXPERIMENTAL

3 - INFLUENCE OF HCl CONTENT ON THE DEPOSITION PROCESS OF SiC-BASED CERAMICS

3.1 - Nucleation process

3.2 - Growth kinetics

3.3 - Physico-chemical characteristics of the deposits

3.3.1 - Morphology and microstructure

3.3.2 - Chemical composition

3.4 - Theoretical approach : supersaturation and chemisorption

3.4.1 - Assessment of gas phase supersaturation

3.4.2 - Calculation of the chemisorbed layer composition

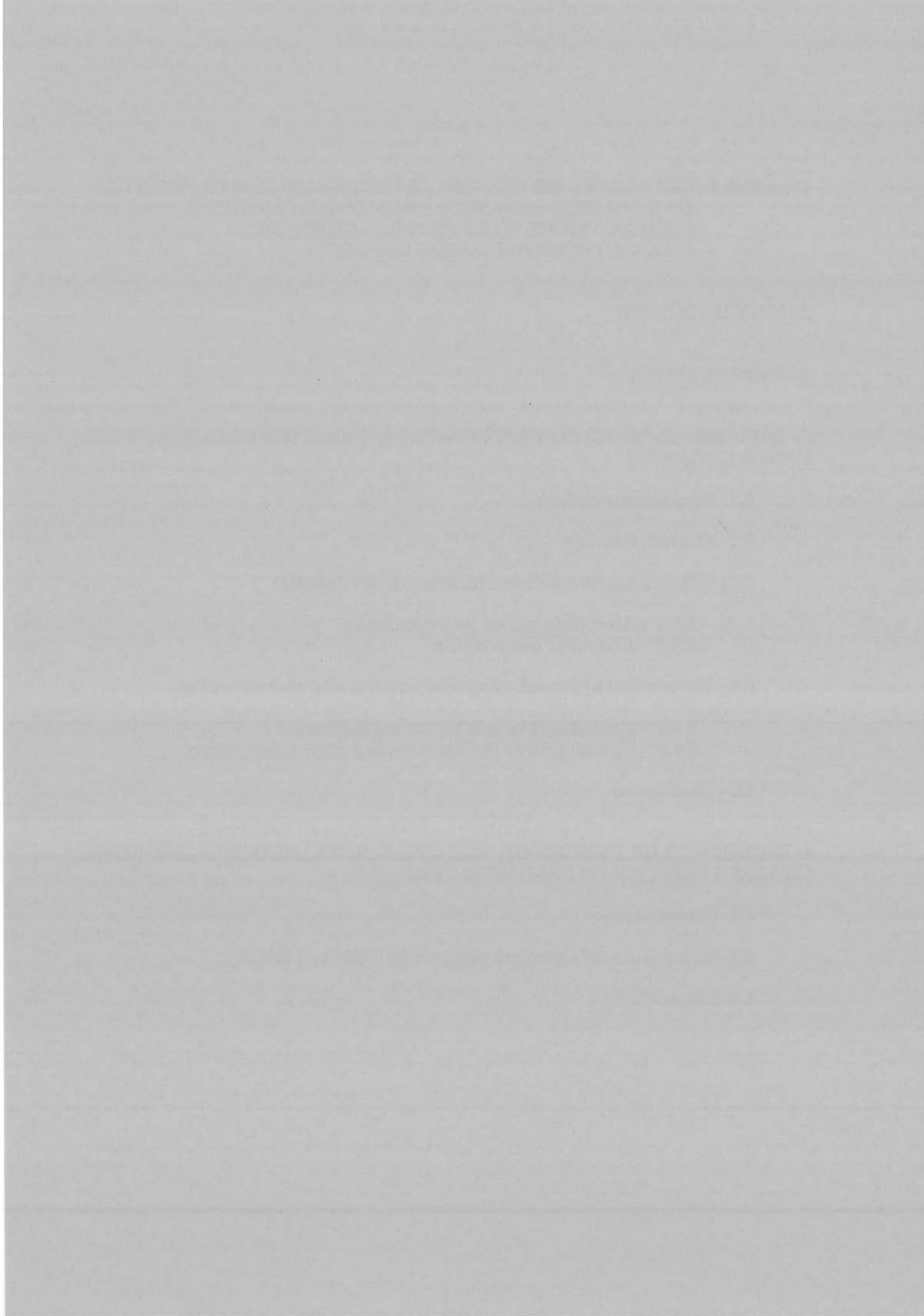
3.5 - Discussion

4- INFLUENCE OF OXYGEN ON THE CVD KINETIC PROCESS AND SOME CHARACTERISTICS OF SiC-BASED CERAMICS

4.1- Growth rate

4.2- Structural and chemical analysis by TEM and EELS

4.3- Discussion



submitted to the Journal of Crystal Growth.

**CHLORINE AND OXYGEN INHIBITION EFFECTS IN THE DEPOSITION OF
SiC-BASED CERAMICS FROM Si-C-H-Cl SYSTEM. CORRELATIONS WITH
THE NATURE OF THE DEPOSITS**

D. LESPIAUX, F. LANGLAIS and R. NASLAIN

Laboratoire des Composites Thermostructuraux - UMR 47 - CNRS - SEP - UB1
Domaine Universitaire 3 allée de la Boétie, 33600-Pessac, France

S. SCHAMM and J. SEVELY

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales - Laboratoire
d'Optique Electronique - UPR 8011 du CNRS - BP 4347 - 31055 Toulouse Cédex,
France

ABSTRACT

The inhibitor role of HCl and oxygen in the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from Si-C-H-Cl system, is pointed out in terms of nucleation and growth process on the basis of experimental and theoretical approaches. The addition of HCl to MTS-H₂ gaseous precursors (i) decreases the nucleation and growth rate, (ii) induces a transition from a diffusion to a reaction rate control of the deposition process, (iii) improves the smoothness of the films surface, (iv) results in a transition from anisotropic films with columnar microstructure and Si, C and O concentration gradients to homogeneous nanocrystallized materials. These behaviours are tentatively explained by assessments of the gas phase supersaturation and calculations of the chemisorbed layer composition. The occurrence of oxygen within the nanocrystallized films is then related to (i) the growth inhibition effect and (ii) the presence of silicon excess. A structural model is proposed on the basis of local analyses study by volume plasmon energy loss spectroscopy.

1 - INTRODUCTION

Chemical Vapour Deposition (CVD) is a suitable technique to prepare silicon carbide films with a high quality. Owing to its good thermal, mechanical and chemical properties, SiC is used as a ceramic matrix in fiber-reinforced ceramic-ceramic composites elaborated by Chemical Vapour Infiltration (CVI), a technique, which derives directly from CVD [1,2].

Most of SiC-depositions involve the Si-C-H-Cl chemical system. The organometallic compound CH_3SiCl_3 (MTS) is often used as precursor partly for its ability to be decomposed at moderate temperatures (which usually favours the CVI-process), and partly for economical reasons [3-6].

A model was proposed recently to simulate and optimize the homogeneity and the rate of the infiltration in a single straight cylindrical pore [7]. This model, when applied to the CVI of SiC in the MTS- H_2 system [8], pointed out the fundamental role of HCl in the control of the quality of the infiltration. Hydrogen chloride is successively produced by (i) the homogeneous decomposition of MTS precursor and (ii) the heterogeneous reaction of SiC deposition from carbon and silicon intermediate species [9]. The infiltration gradient along the pore is related to the HCl concentration which is found, at the center of pore, very similar to those of source species at the entrance [8].

The first purpose of the present paper is to assess the influence of HCl content in the precursor gas mixture on: (i) the nucleation and growth processes and (ii) the physico-chemical nature of the deposits performed on an amorphous SiO_2 substrate. The effects resulting from a HCl excess will be discussed on the basis of supersaturation estimates and chemisorption calculations.

The MTS/ H_2 precursor provides nanocrystalline SiC films with a silicon excess (and a small amount of oxygen impurity) under well-defined conditions [10]. A second purpose of this article is to correlate these silicon excess (and oxygen content) with the growth rate, through chemisorption data previously calculated [11]. At last, a structural model will be proposed for these nanocrystalline SiC-based ceramic films, built on local analyses performed mainly by volume plasmon energy spectroscopy.

2 - EXPERIMENTAL

The various procedure and equipments which have been used for both the nucleation/growth experiments and the physico-chemical characterization of the films, have been described with details in [10].

The deposition experiments were performed in a vertical hot wall CVD reactor working under reduced pressure. The initial composition of the MTS-HCl-H₂ gas precursor is given by α and δ defined as follow :

$$\alpha = \frac{P_{H_2}}{P_{MTS}} = \frac{Q_{H_2}}{Q_{MTS}} \quad (1)$$

$$\delta = \frac{P_{HCl}}{P_{MTS}} = \frac{Q_{HCl}}{Q_{MTS}} \quad (2)$$

where P_i and Q_i are the initial partial pressures and flow rates of species i . A microbalance was used to detect the transient and steady-state stages in the deposition process and to determine the various growth rates. The substrates were amorphous silica layers obtained by oxidizing silicon wafers. To investigate the nucleation process, very short experiments were carried out, followed by (i) SEM observations of the resulting nuclei and (ii) determination of the nucleation characteristics such as the saturation nucleus density N_S , the saturation nucleus size \varnothing_S and the nucleation rate I [10].

After a first microstructural approach by SEM and X-ray diffraction, Transmission Electron Microscopy (TEM) (bright-field and dark-field observations and selected area electronic diffraction) combined to local (60 nm diameter probe size) energy electron loss spectroscopy analysis (EELS) were used for an accurate description of the SiC-based films at a nanometric scale. The local chemical and structural organization of the films was investigated by using core excitations (Si-L, C-K and O-K edges) and volume plasmon characteristics signals.

3 - INFLUENCE OF HCl CONTENT ON THE DEPOSITION PROCESS OF SiC-BASED CERAMICS

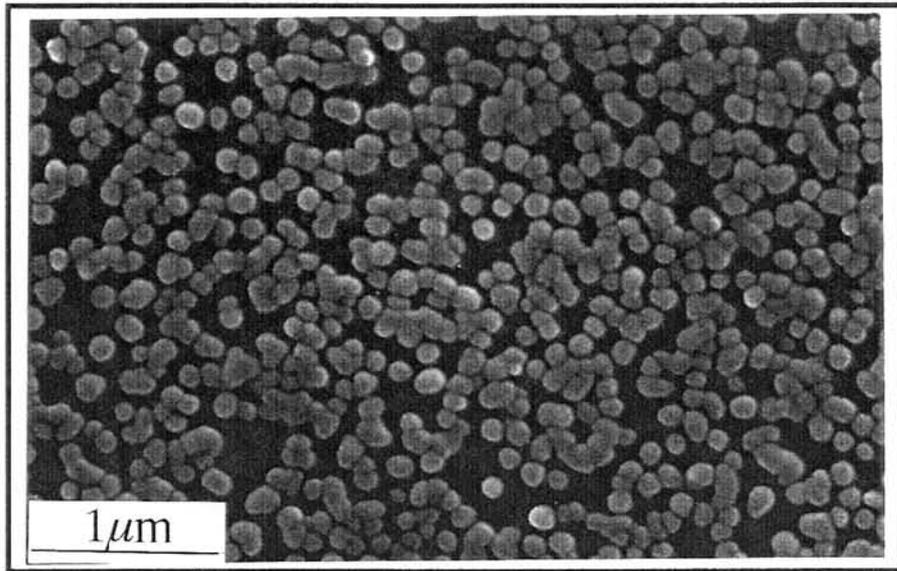
3.1 -Nucleation process

When the initial MTS-H₂ mixture contains HCl, the initial stages of the deposition are highly modified. As shown in figure 1, for T = 1100°C, P = 3 kPa and $\alpha = 30$, the SiO₂ surface is not totally covered by SiC-based deposit after an exposure of 2600 s to a MTS-H₂-HCl mixture (with $\delta = 0.5$), while the saturation is almost performed after 45 s of exposure to MTS-H₂ mixture (with $\delta = 0$). Table 1 shows that an important decrease (from $2.5 \cdot 10^{12}$ to $3 \cdot 10^8$) of the nucleation rate is readily achieved by adding 50 % HCl to the MTS source. But a further increase of HCl initial concentration does not modify any longer the nucleation rate. Instead of adjacent hemispherical nuclei (formed when $\delta = 0$), nuclei form aggregates from only a few sites when $\delta = 0.5$. This result can be correlated to an inhibition effect of HCl on a SiO₂ surface. The selectivity of the nucleation with respect to the nature of the substrate, reported in a previous paper [11], is highly increased by introducing HCl in the initial gaseous mixture.

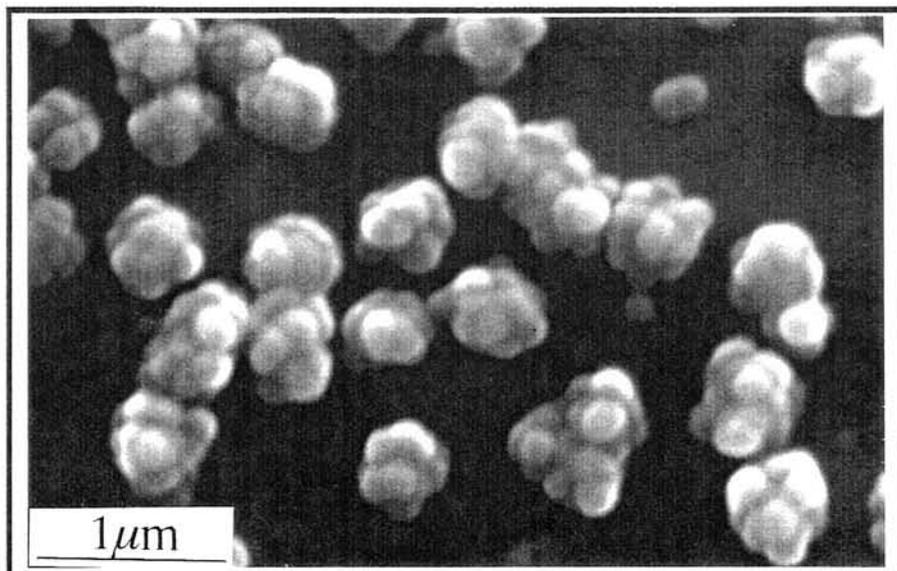
3.2 - Growth kinetics

When the steady state is reached, the deposition rate can be deduced from the slope of the mass-time curves. The variations of this rate as a function of HCl partial pressure are plotted in a log-log scale in figure 2 for $\alpha = 10$, P = 3 kPa and two temperatures (1000 and 1100°C). The growth rate is observed to decrease when P_{HCl} increases above $6 \cdot 10^{-4}$ kPa. This result confirms the inhibition effect of HCl, previously mentioned for the nucleation process.

To identify the kinetic regime of the deposition, the growth rate was studied as a function of the temperature and the total flow rate, for two initial compositions of the gas phase ((i) $\alpha = 10$ and P_{HCl} = 0, (ii) $\alpha = 10$ and P_{HCl} = P_{MTS}), the total pressure being 3 kPa, the temperature ranging from 1000 to 1125°C and the total flow rate from 200 to 550 sccm (fig. 3 and 4). When $\delta = 0$, the deposition rate does not depend significantly on the temperature (fig.3) and it increases continuously with the total flow rate (fig.4). This behaviour is



(a)



(b)

Fig. 1: SEM pictures of nucleus density observed on SiO₂ substrates for $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 30$, $P = 3 \text{ kPa}$ and (a) $\delta = 0$ and after an exposure time of 45 s, (b) $\delta = 0.5$ after an exposure time of 2600 s.

δ	0	0.5	1
$I \text{ (m}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$2.5 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$

Table 1: Nucleation rates I observed for various δ ratio ($Q_{\text{HCl}}/Q_{\text{MTS}}$), $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 30$ and $P = 3 \text{ kPa}$ on SiO_2 substrates.

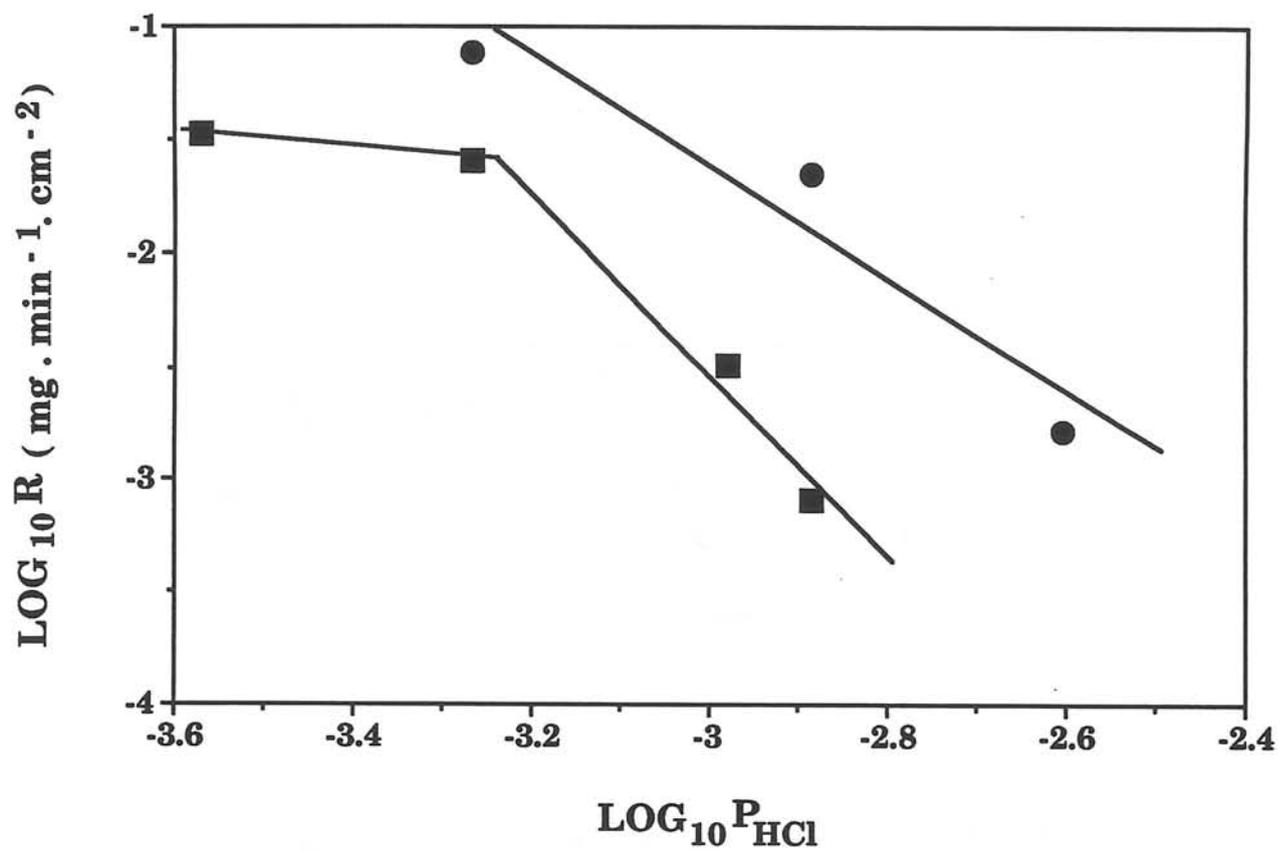


Fig. 2 : Variations of the deposition rate R versus HCl partial pressure P_{HCl} for $\alpha = 10$, $P = 3$ kPa and: ■ $T = 1000^\circ\text{C}$, ● $T = 1100^\circ\text{C}$.

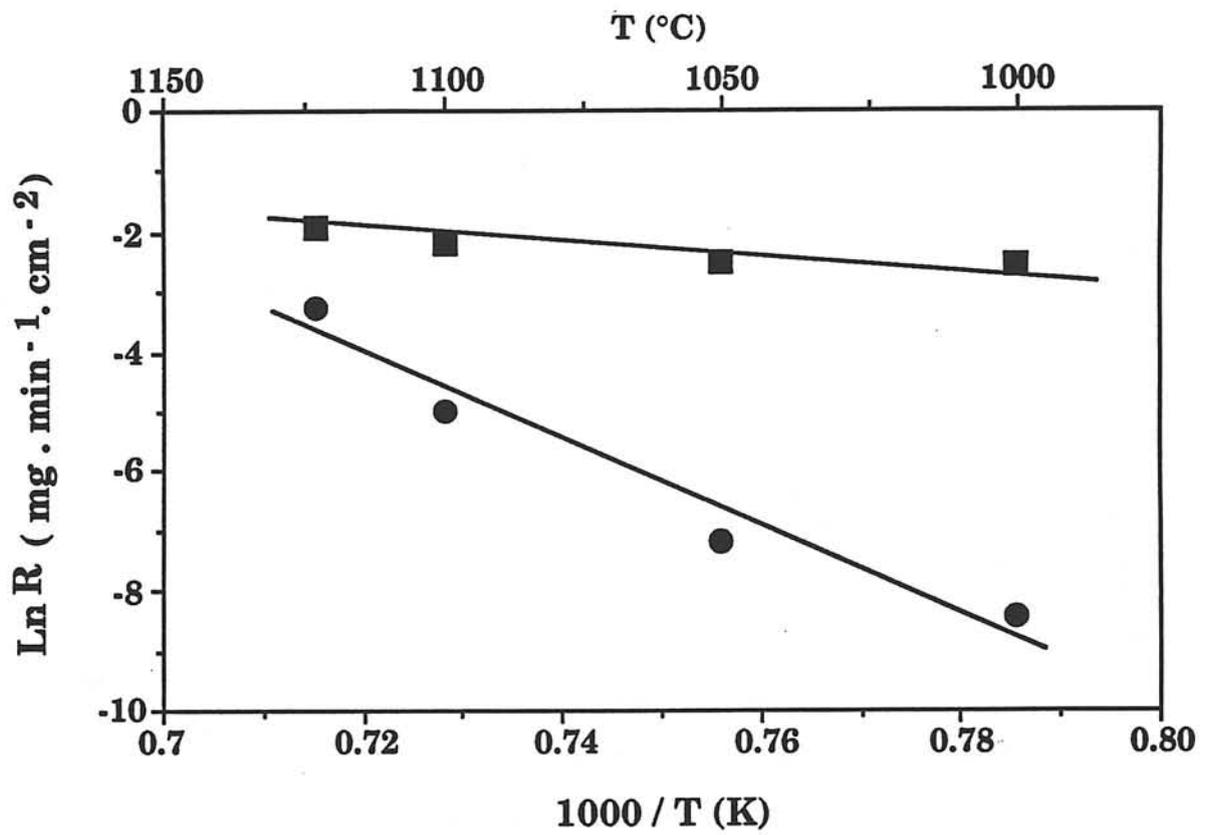


Fig. 3: Variations of the logarithm of the deposition rate R versus reciprocal temperature at $\alpha = 10$, $P = 3$ kPa, $Q = 400$ sccm and: ■ $\delta = 0$ and ● $\delta = 1$

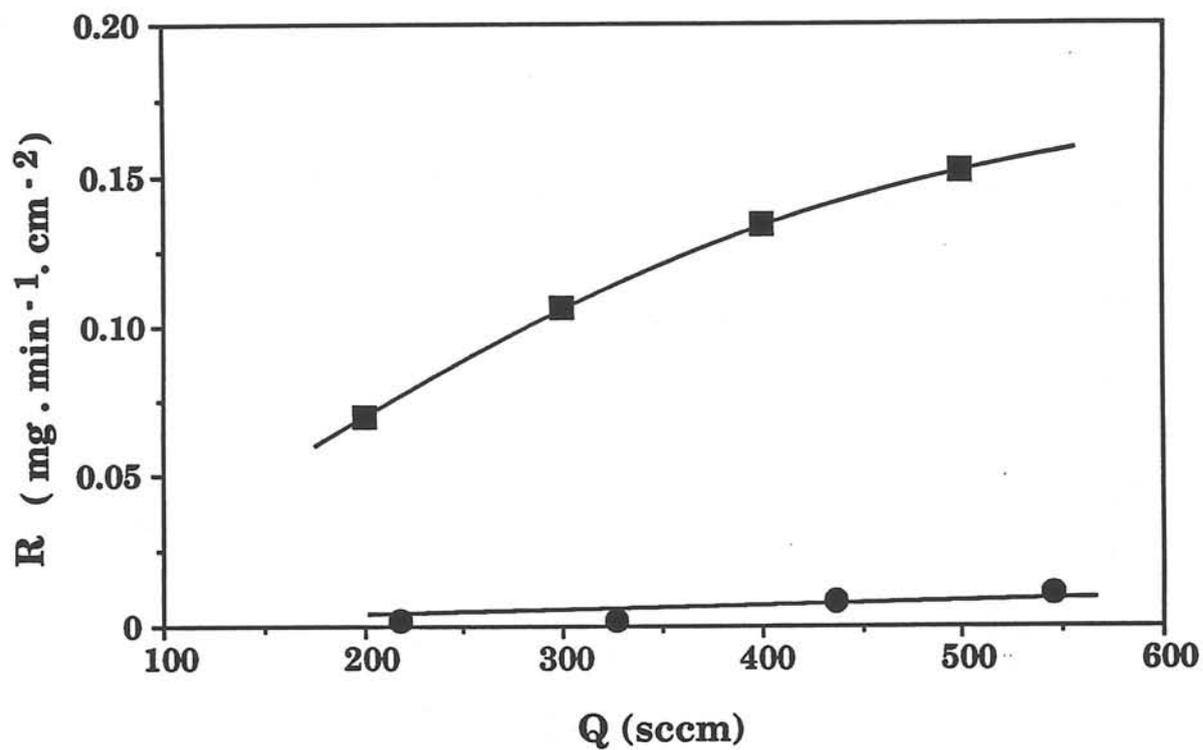


Fig. 4: Variations of deposition rate R versus total flow rate Q for $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 10$, $P = 3 \text{ kPa}$ and: ■ $\delta = 0$, ● $\delta = 1$.

typical for a kinetic process controlled by mass transport, e.g. by diffusion through a boundary layer. When $\delta = 1$, the growth rate decreases exponentially with the reciprocal temperature and does not depend on the total flow rate. This second behaviour, which corresponds to a kinetic control by the surface reactions, can be explained by a decrease of the heterogeneous reaction rate due to the inhibition effect of HCl. As a consequence, the addition of HCl to the gaseous precursor results in a transition from a diffusion rate control to a reaction rate control of the deposition of SiC-based ceramics. This type of transition was already evidenced for BN deposition in the B-N-H-F system : it was induced by variations of the temperature, the total pressure and also the initial composition of the gas phase [12,13].

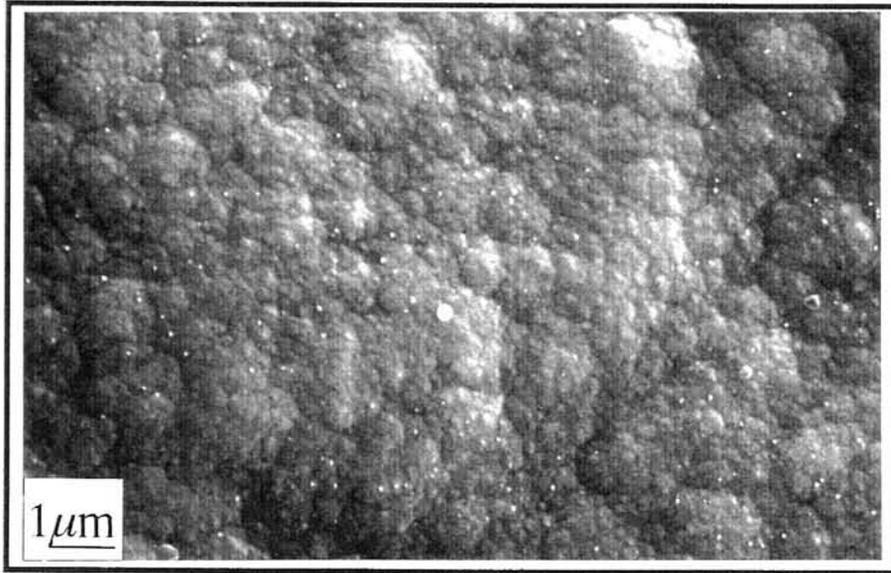
3.3 - Physico-chemical characteristics of the deposits

As demonstrated in a related paper, the change in the kinetic regime of SiC-based ceramic deposition has a great influence on the microstructure of the films [10]. When a diffusion-controlled kinetic process is changed in a reaction-controlled one (by varying temperature and/or total pressure), a transition occurs from a crystallized film with columnar crystals to a nanocrystalline deposit. Thus, a detailed experimental investigation was performed in order to show whether the kinetic transition presently induced by adding HCl to the initial gas mixture results or not in similar microstructural changes.

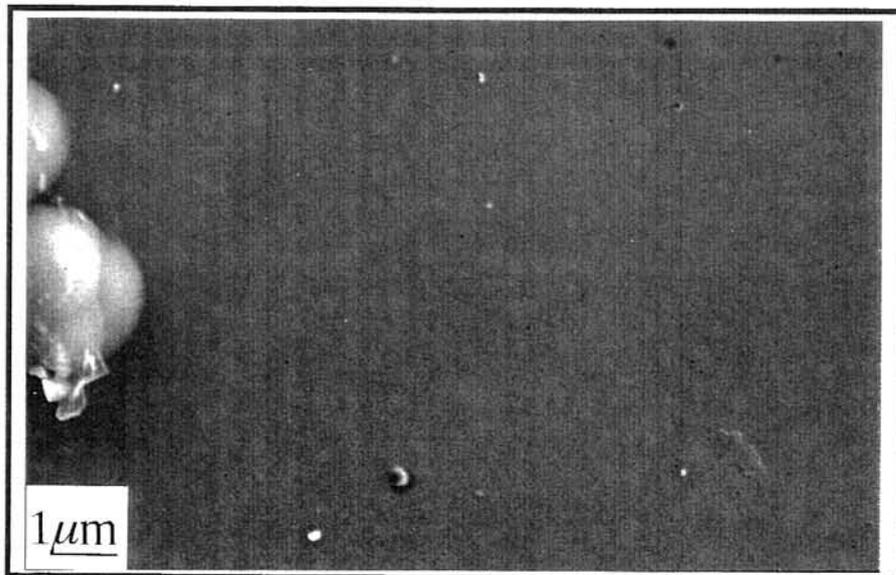
3.3.1 - Morphology and microstructure

The surface morphology of the films deposited for 1100°C, $\alpha = 10$ and P = 3 kPa is influenced by the addition of HCl to the MTS-H₂ mixture (fig. 5). When δ is raised from 0 to 0.5, i.e. when the kinetics become controlled by the surface reactions, the roughness of the surface is decreased, a feature which is consistent previous results reported in [10] for SiC and [12] for BN deposition.

X-ray diffraction analyses of the films deposited under the same T, P, α conditions for $\delta = 0, 0.2$ and 0.5 show again the preferred growth of silicon carbide along $\langle 111 \rangle$ crystallographic direction perpendicular to the substrate surface (table 2). Nevertheless, the increase of HCl content in the gas phase seems to weaken this textural effect. The Scherrer formular, applied to the



(a)



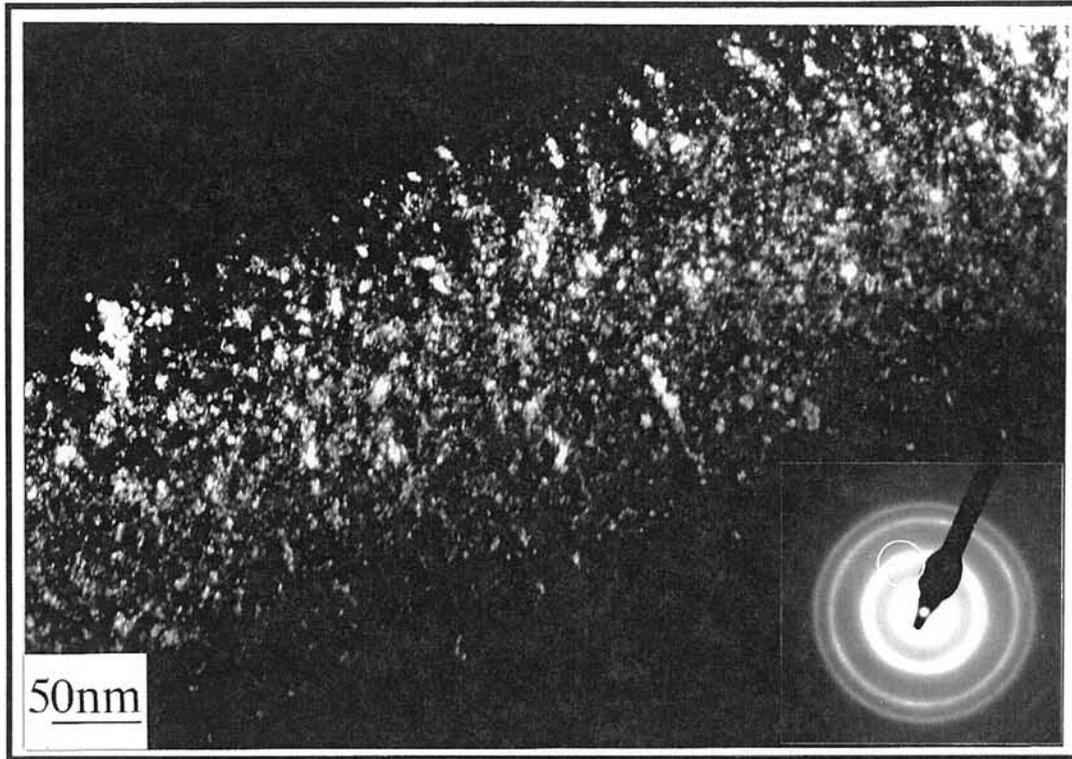
(b)

Fig. 5: SEM pictures showing the surface morphology of SiC-based deposits obtained for $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 10$, $P = 3\text{kPa}$ and (a) $\delta = 0$, (b) $\delta = 0.5$.

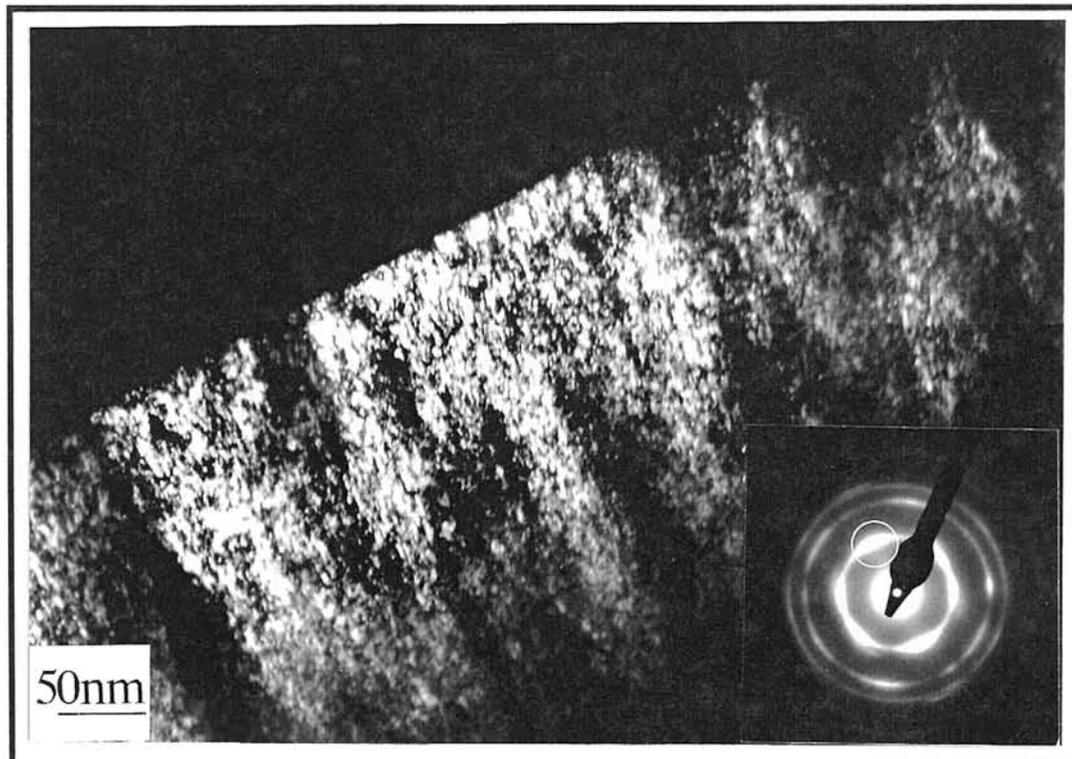
δ	0	0.2	0.5	References from ASTM tables
Crystallite size (nm)	14	11	7	
$I^*(111)$ (% a.u)	100	100	100	100
$I^*(220)$ (% a.u)	1.5	2	8	63

* $I_{(111)}$ and $I_{(220)}$ represent respectively the intensities of the (111) and (220) diffraction lines.

Table 2: X-ray ($\text{CuK}\alpha$) analyses of SiC-based deposits on SiO_2 substrates for $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 10$, $P = 3$ kPa and various δ ratios.



(a)



(b)

Fig. 6: Dark-field images and SAD pattern inserts of a SiC-based deposit on a SiO₂ substrate for $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 10$ and $P = 3 \text{ kPa}$, (a) near the substrate, (b) at $1 \mu\text{m}$ far from the substrate.

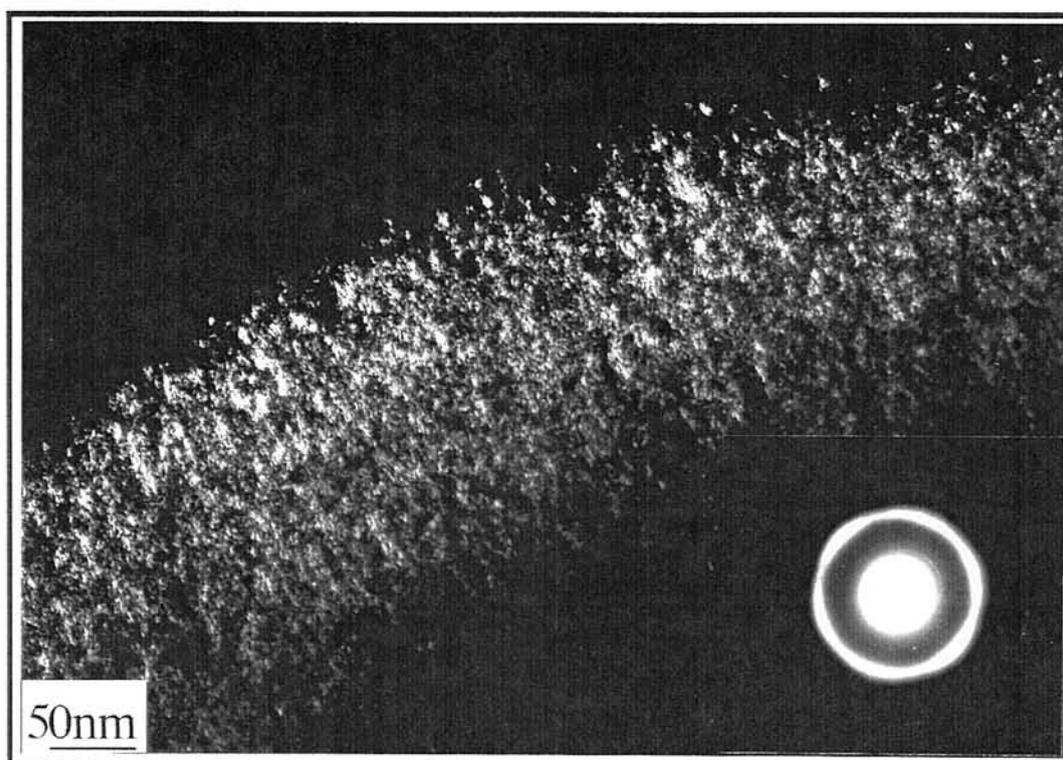


Fig. 7: Dark-field image and SAD pattern (insert) of a SiC-based deposit on a SiO₂ substrate for T = 1100°C, $\alpha = 10$, P = 3 kPa and $\delta = 0.5$ at 1 μm far from the substrate.

(111) X-Ray diffraction line of the diffraction patterns without taking into account the internal stress effect, leads to crystallite apparent sizes decreasing with increasing δ values.

The nanostructure of the films prepared under the same T, P, α values and without HCl in the precursor, changes when moving from the interface with the substrate to the external surface, as supported by TEM analyses. Figure 6 shows dark-field images obtained by selecting with the objective aperture a part of the first electron diffraction ring (mainly SiC (111)). In the observation, carried out close to the substrate, a nanocrystalline material is evidenced with isotropic grains of about 5 nm in size (fig. 6a). At 1 μm from the substrate, an anisotropy is observed giving rise to a slight columnar microstructure (fig. 6b). Conversely, when $\delta = 0.5$, no microstructure variation is observed through the thickness of the film (fig. 7): the whole deposited material being nanocrystalline and rather homogeneous.

3.3.2 - Chemical composition

The relative concentrations of Si, C and O (occurring as an impurity) have been assessed by local EELS analyses which were carried out through the thickness of the samples prepared under the following conditions: T = 1100°C, $\alpha = 10$, P = 3 kPa and $\delta = 0$ or 0.5.

For the MTS-H₂ precursor ($\delta = 0$), Si and C are present near the deposit/substrate interface in proportions respectively above and below the values corresponding to stoichiometric SiC (fig. 8a). Conversely, beyond 250 nm, the silicon to carbon ratio moves towards the stoichiometric ratio when d still increases. In addition a small amount of oxygen occurs in the deposit close to the substrate and decreases to zero through the thickness of the film. At a distance d = 1000 nm, the composition is 53 % at. Si and 47 % at. C. These results can be connected to the emergence of a columnar microstructure.

Conversely, when HCl is added to the initial MTS-H₂ mixture (for $\delta = 0.5$), the chemical composition of the film is almost constant (fig. 8b), which is in accordance with the rather homogeneous nanostructure of the material. Nevertheless, a slight decrease of the oxygen content is observed from the substrate/deposit interface to the external surface of the film.

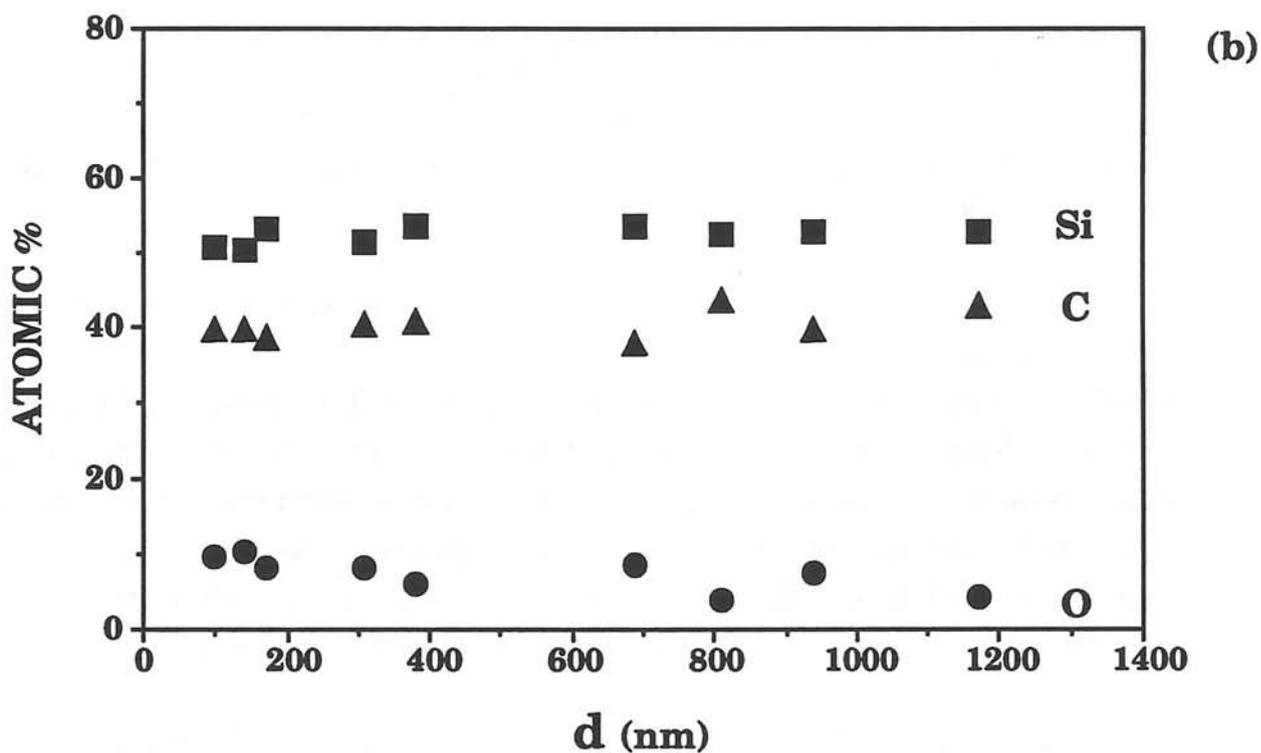
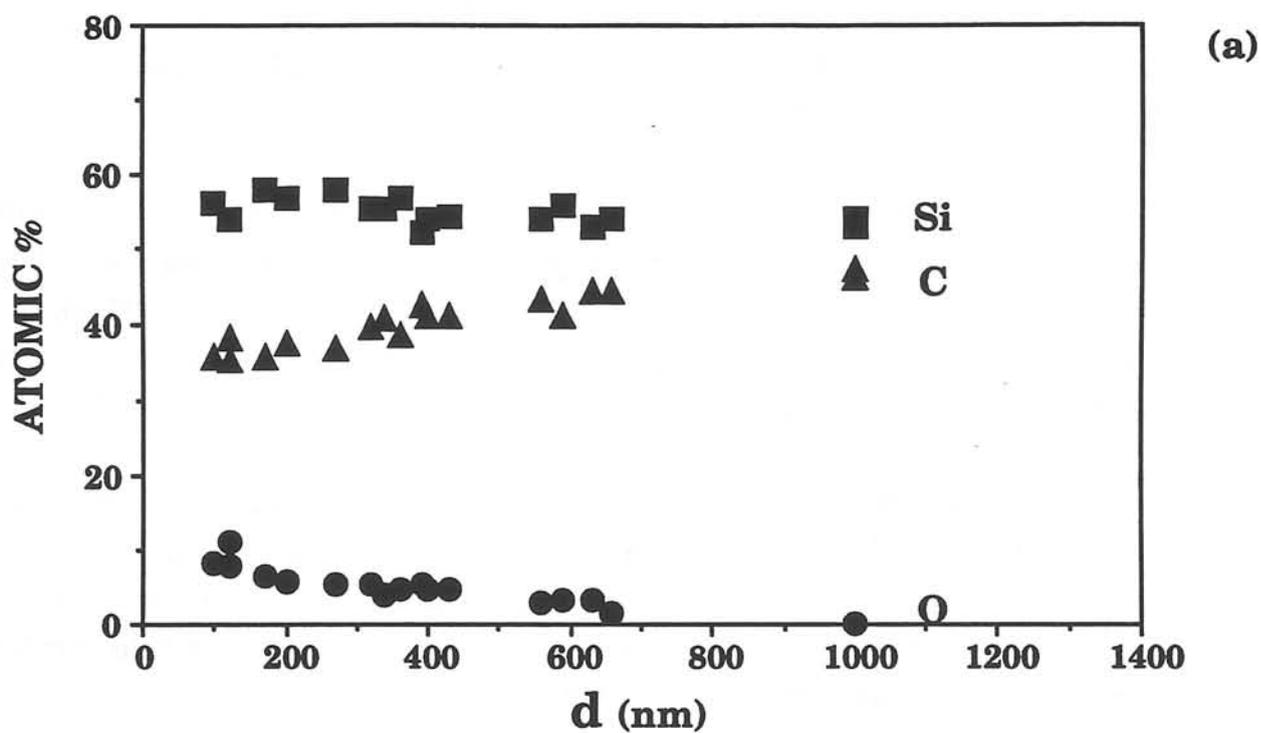
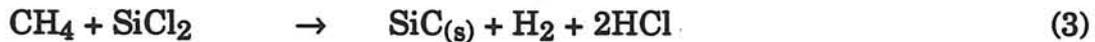


Fig. 8: Variations of Si, C and O contents with the distance d measured between the analysed area and the substrate/deposit interface, in SiC-based films obtained for $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 10$, $P = 3\text{kPa}$ and (a) $\delta = 0$, (b) $\delta = 0.5$.

3.4 - Theoretical approach : supersaturation and chemisorption

3.4.1 - Assessment of gas phase supersaturation

The supersaturation of the gas phase which represents the departure from equilibrium, calculated in both following cases : (i) close to the substrate, under conditions of kinetic process controlled by surface reactions and (ii) outside the boundary layer when the kinetics is governed by the mass transport, e.g. by diffusion. For the latter case, concentration gradients occur and the local supersaturation very close to the substrate is very low, but cannot be calculated. When possible, the calculation of the supersaturation is based (i) on the assumption of rapid homogeneous reactions and (ii) on any heterogeneous reaction giving rise to pure SiC deposition, e.g. :



As detailed in a previous study [10], the theoretical supersaturation γ can be written as:

$$\gamma = \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{SiCl}_2}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{HCl}}^2} \cdot K_P(T) - 1 \quad (4)$$

where $K_P(T)$ is the equilibrium constant corresponding to the reaction (3) and P_{CH_4} , P_{SiCl_2} , P_{H_2} and P_{HCl} are the partial pressures close to the solid surface calculated under the assumption of the homogeneous equilibrium. The variations of γ values with δ were calculated and they are shown in figure 9 for $\alpha = 30$ and various conditions of temperature and pressure. The addition of HCl to the MTS-H₂ precursor results in a decrease of the theoretical supersaturation. But the value of γ remains higher than 10^4 for the investigated range of conditions.

Nevertheless for $T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 3 \text{ kPa}$ and $\alpha = 10$, a transition from a diffusion rate control to a reaction rate control of the deposition process is induced by adding HCl to the initial MTS-H₂ mixture. Consequently, the local supersaturation close to the substrate is drastically increased from a low value

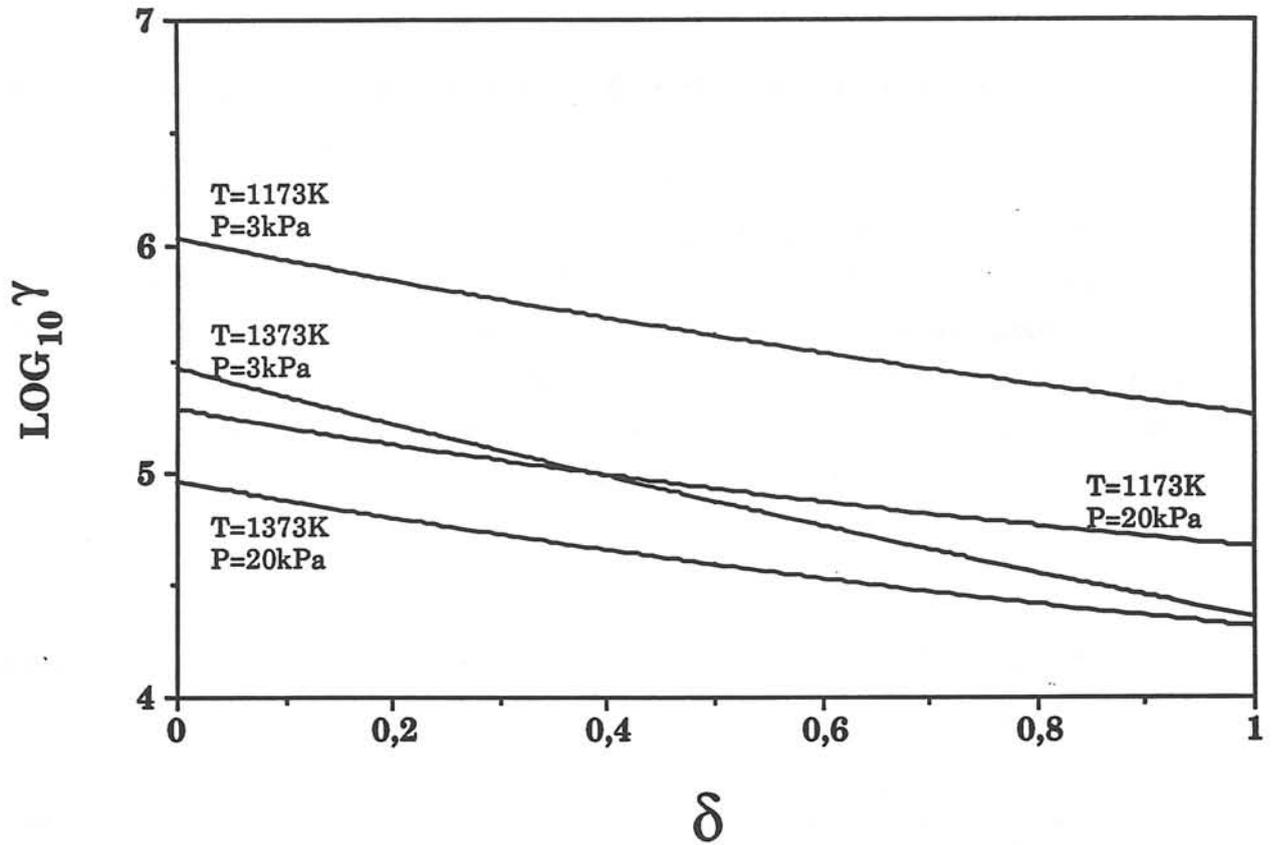


Fig. 9: Variations of the calculated supersaturation γ versus δ ratio ($\frac{[\text{HCl}]_{\text{in}}}{[\text{MTS}]_{\text{in}}}$) for various temperature and pressure conditions for $\alpha = 30$.

to about 10^4 when δ raises from 0 to 1. This important change of the local gas phase composition was explained in a previous paper [10].

3.4.2 - Calculation of the chemisorbed layer composition

On the basis of a previously described approach of the Langmuir chemisorption on amorphous SiO_2 or $\beta\text{-SiC}$ substrates [11], the composition of the adsorbed layer in the CVD of SiC from the Si-C-H-Cl system was calculated for various HCl contents in the precursor.

Figure 10 shows the variations of coverages θ_i on a SiO_2 surface as a function of δ ratio for the conditions used in the nucleation experiments, i.e. for $T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 3 \text{ kPa}$ and $\alpha = 30$. A highly dominant coverage is found for H radical over the whole δ range. The only source species coverages (i.e. the silicon containing species), are decreased by raising δ ratio, except for SiCl_3 . As a consequence the addition of HCl to the gaseous precursor contributes to the inhibition of the nucleation on a SiO_2 surface.

In figure 11, the coverages on a C(111) and a Si(111) plane of $\beta\text{-SiC}$, are represented versus δ for $T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 3 \text{ kPa}$ and $\alpha = 10$. For the C plane, the increase of δ results only in the increase of Cl coverage. For the Si plane Cl coverage increases and the main carbon source species C_2H_2 decreases as δ raises. Here again, an inhibition effects of HCl on silicon carbide growth is demonstrated by the chemisorption approach.

3.5 - Discussion

The present experimental and theoretical approach of the SiC-based ceramic deposition permits to confirm a correlation stated in a previous study between (i) the supersaturation of the gas phase close to the deposition surface, (ii) the crystallization state and (iii) the surface morphology of the deposit. A high increase of the local supersaturation, presently induced by the addition of HCl to MTS- H_2 mixture, results in a transition from a deposit with a columnar microstructure and a rough surface to a rather smooth and nanocrystallized film.

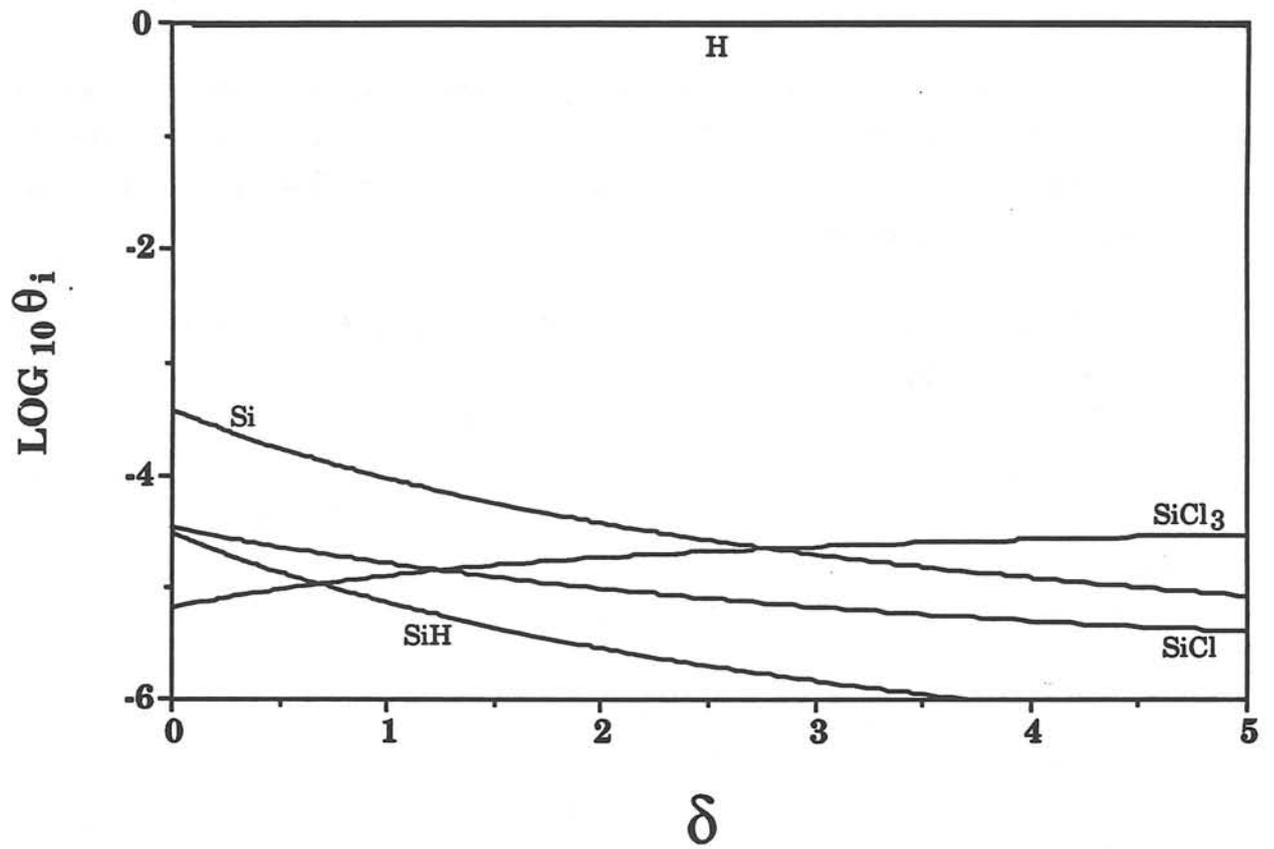


Fig. 10: Coverages of an oxygen plane of amorphous SiO_2 substrate versus δ ratio for $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 30$ and $P = 3 \text{ kPa}$.

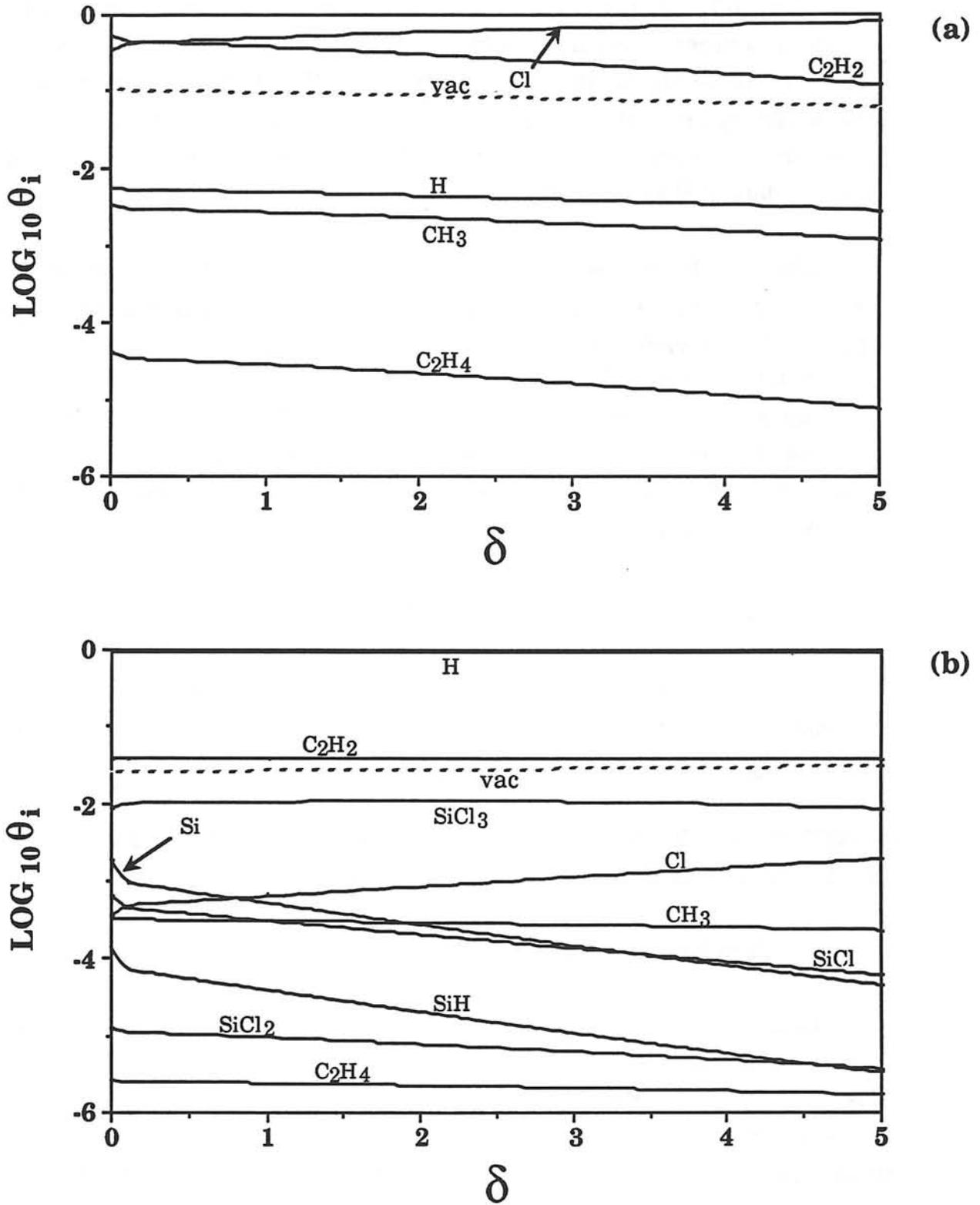


Fig. 11 : Coverages of (a) a Si (111) plane of β -SiC and (b) a C (111) plane of β -SiC versus δ ratio for $T = 1100^\circ\text{C K}$, $\alpha = 30$ and $P = 3 \text{ kPa}$.

The inhibitor effect of HCl is also pointed out in the present study. The nucleation process on amorphous SiO₂ surface is particularly inhibited by HCl. This effect is partly explained by a chemisorption of source species on SiO₂ unfavoured by HCl. It results in a higher selectivity of the nucleation with respect to the nature of the substrate and a continuous re-nucleation regime on silicon carbide rather than on SiO₂.

The growth process of silicon carbide itself is highly inhibited by the HCl enrichment of the precursor, a feature which confirms the assumptions proposed in previous investigations of the deposition [14] or infiltration mechanisms for the MTS-H₂ system [8,9]. This inhibition can be explained partly by a higher coverage of Cl species on Si(111) planes of β-SiC. On the other hand, one of the main surface reaction assumed to lead to silicon formation from SiCl_x intermediate, 1 ≤ x ≤ 3, is probably rate-limited by the corresponding reaction :



where SiCl_x^{*} represents the adsorbed form of SiCl_x and * a free surface site. The equation (5) shows that an increase of HCl content in the gas phase can highly inhibit the growth process by favouring the reverse reaction.

4- INFLUENCE OF OXYGEN ON THE CVD KINETIC PROCESS AND SOME CHARACTERISTICS OF SiC-BASED CERAMICS

4.1- Growth rate

In a previous work, transient stages were reported for the mass-time curves recorded under conditions of high supersaturation, i.e. when the kinetics process is controlled by the surface reactions [10]. For T = 900°C, α = 3 and P = 3 kPa, a relatively long time (of about 25 mn) is needed to reach the steady state (fig. 12). During the transient stage, the deposition rate is increasing continuously with time up to a value of about 5 μm h⁻¹.

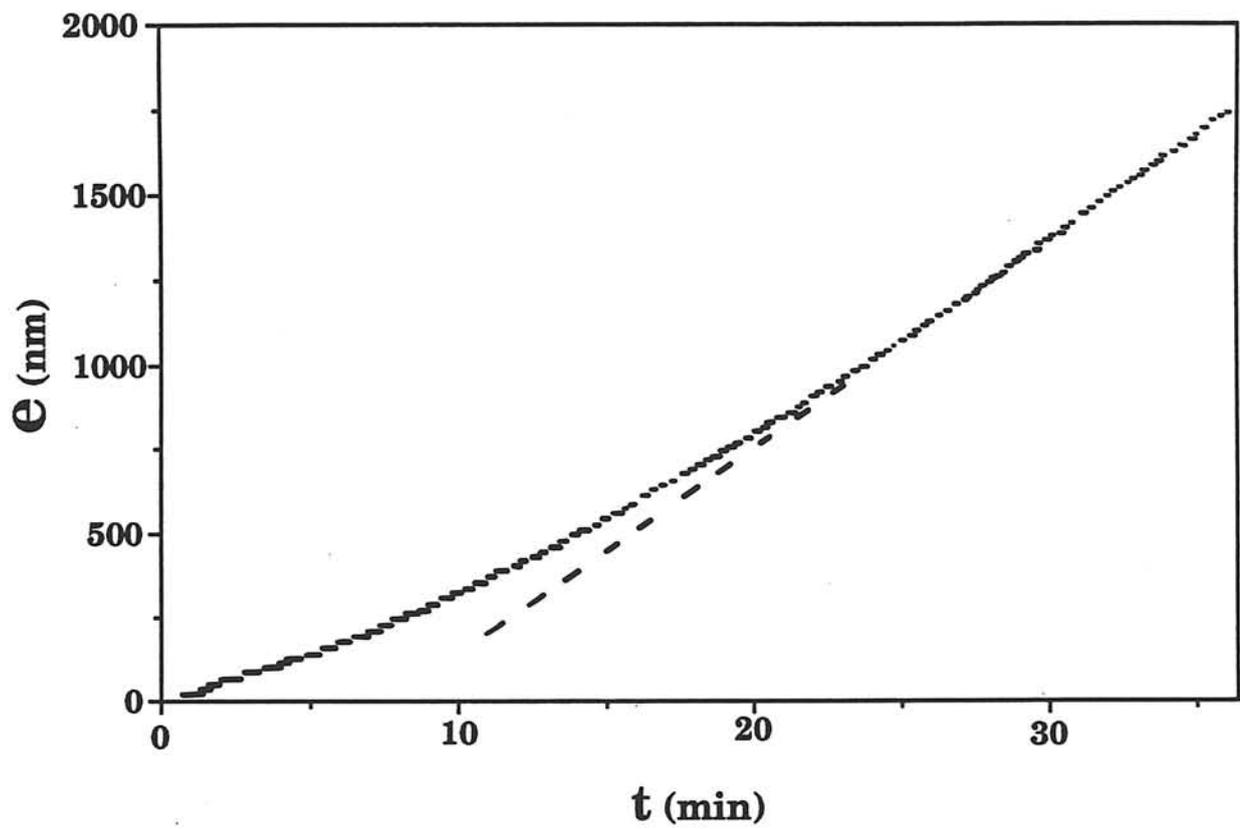


Fig. 12 : Mass-time curve recorded during the deposit of a SiC-based film for $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$ and $P = 3 \text{ kPa}$ on a SiO_2 substrate.

4.2- Structural and chemical analysis by TEM and EELS

In order to explain this kinetic behaviour, an accurate characterization of the ceramic films prepared under the above conditions, was carried out from a chemical and structural point of view. The bright field image TEM in figure 13a shows that the deposit is nanocrystallized with a mean crystal size of about 2 nm deduced from the corresponding diffraction pattern (fig.13b). Interreticular distances calculated from the diameter of the rings do not exactly correspond to those of cubic β -SiC silicon carbide. A study of the relative concentrations of silicon and carbon, by using core excitation signals, shows that these elements are present in proportions respectively above and below the values corresponding to SiC (fig. 14). In addition, a small amount of oxygen is present in the deposit, which decreases with thickness to a few atomic percents. All these element concentrations change slowly but monotonically with thickness.

The corresponding volume plasmon energy loss study has been carried out. A single plasmon profile has been evidenced for each analyzed zone of the deposit, whose energy falls between the energies of Si and SiC plasmons (16.7 and 22.5 eV respectively). We also observe that this energy decreases progressively with the thickness of the deposit (fig. 15) in the same way as does the excess of silicon increase .

4.3- Discussion

The oxygen profile within the film could correlate to the important transient stage observed in the kinetic curve : the growth rate increases when the oxygen percentage decreases and both become constant after when the deposit reaches a thickness of about 750 nm. This result means that oxygen might act as an inhibitor for the deposition of silicon carbide. As reported in a previous paper, the chemisorption of intermediate source species is unfavoured when the SiC substrate is replaced by an amorphous SiO₂ substrate, owing to the preferred chemisorption of the inhibitor species H (the O-H bond being very strong [11]). It has also been shown that oxygen occurs in nanocrystalline rather in columnar films [10]. The very small crystals in the

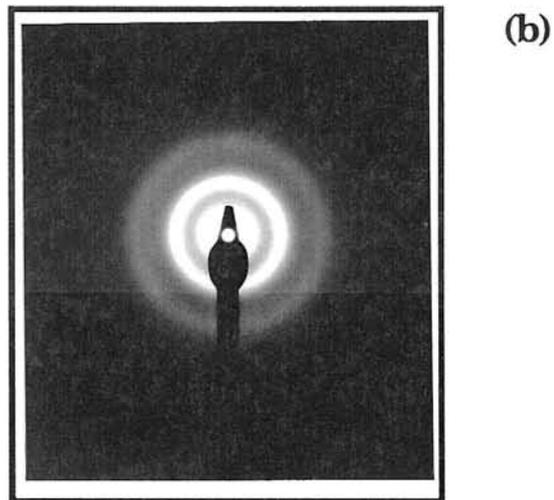
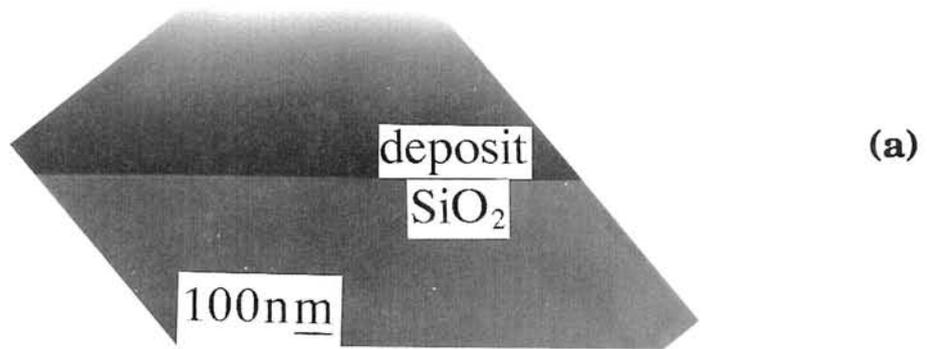


Fig 13: Bright-field image (a) and SAD pattern (b) of a SiC-based deposit on a SiO₂ substrate for $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$ and $P = 3 \text{ kPa}$.

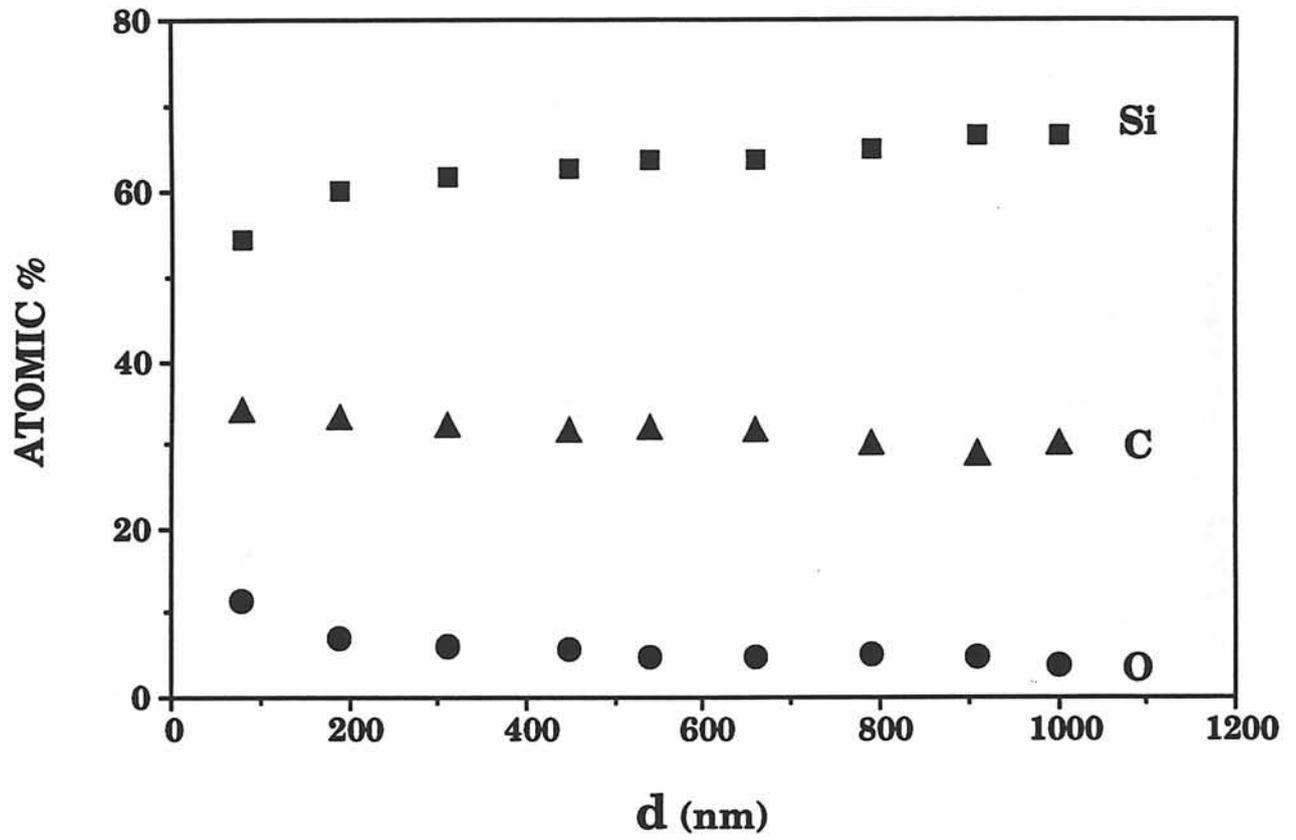


Fig. 14: Variations of Si, C and O contents with the distance d measured between the analysed area and the substrate/deposit interface, in a SiC-based film obtained at $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$, $P = 3\text{kPa}$.

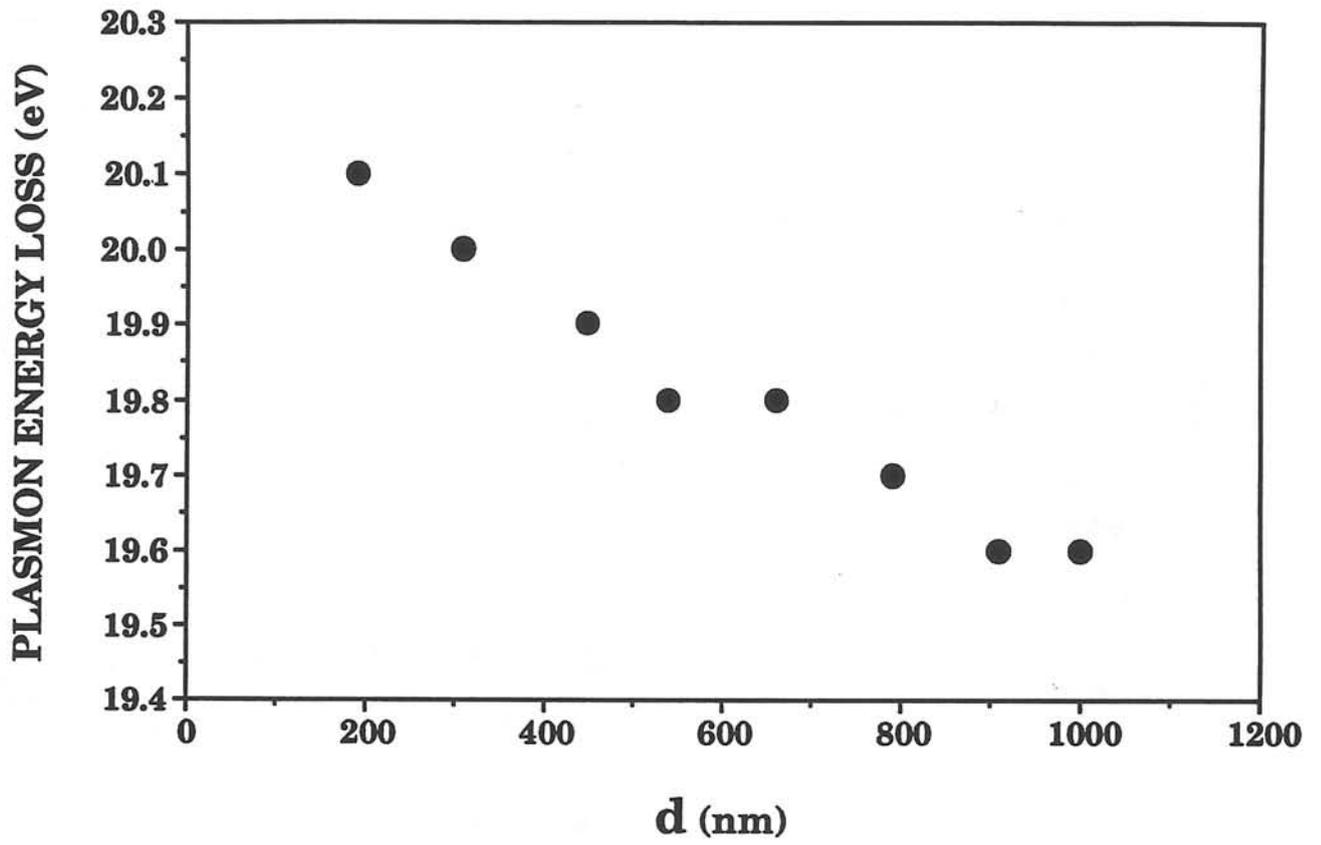


Fig. 15: Variations of plasmon energy loss with the distance d measured between the analysed area and the substrate/deposit interface, in a SiC-based film obtained at $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$, $P = 3\text{kPa}$.

former are thought to trap rather easily residual oxygen of the reactor, which results in blocking the growth sites by chemisorption of H atoms.

The above results have been used to propose a distribution of the Si, C and O elements within the deposit. From thermodynamic considerations, on the one hand [15], X-ray diffraction and Raman spectroscopy microprobe experiments, on the other hand [9], carbon is known to be present only in silicon carbide and free silicon to be very often codeposited with silicon carbide. From the nanocrystallized structure of the deposit and the profile of the plasmon loss which are observed we can assume the occurrence of SiC nanocrystals including Si excess, connected from each other by Si-O bonds.

In the case of Al-Mg alloys, the measured changes of the volume plasmon energy loss was proposed to be explained in terms of chemical composition [16]. Similarly, the volume plasmon energy loss of the (SiC,Si) nanocrystals is described by the relation :

$$(\text{SiC, Si}) E_p = (\text{SiC})E_p - 5.8 \times 10^{-2} (\text{Si at\%}) \quad (6)$$

where $(\text{SiC, Si})E_p$ is the experimental plasmon energy loss, $(\text{SiC})E_p$ is typically 22.5 eV and (Si at\%) is the atomic concentration of the silicon excess in the (SiC, Si) nanocrystals as shown in figure 16. From this expression, the distribution of silicon between the (SiC, Si) nanocrystals and the Si-O bonds can be estimated. The resulting values of the O/Si ratio in Si-O bonds are shown in figure 17. Close to the substrate, the connecting zones between nanocrystals contain amorphous SiO_2 . In most of the film thickness, the stoichiometry of these zones is SiO_{1-x} with $0 \leq x \leq 1$.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Dr C. Bernard (LTPCM - Grenoble) for his contribution to the thermodynamic calculations, R. Fourmeaux and P. Salles (CEMES - LOE - Toulouse) for their support in electron microscopy experiments. This work has been supported by Société Européenne de Propulsion and CNRS (via a grant given to D. L). The authors are indebted to J. REY, C. ROBIN-BROSSE and S. GOUJARD from SEP for their assistance and valuable discussions.

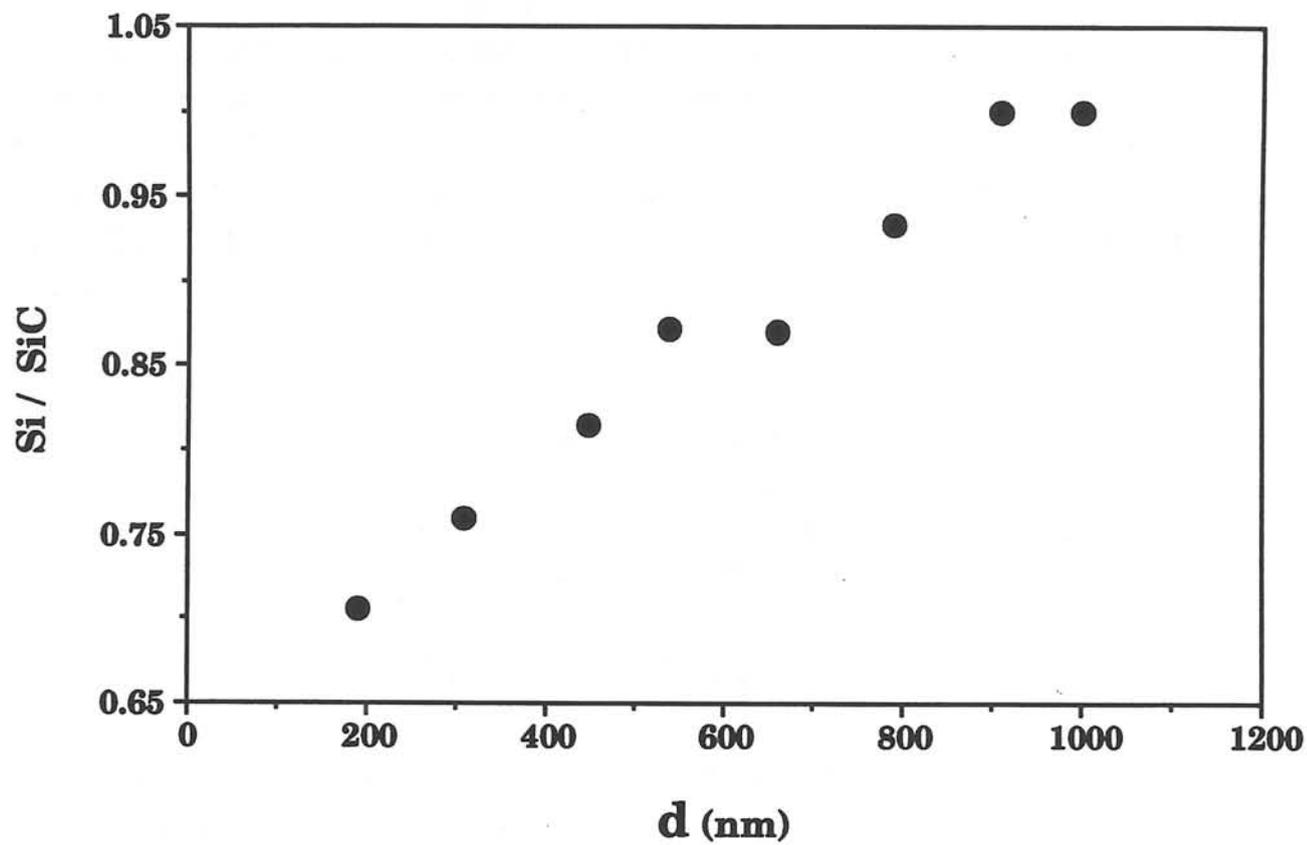


Fig. 16: Variations of Si/SiC ratio in nanocrystals with the distance d measured between the analysed area and the substrate/deposit interface, in a SiC-based film obtained at $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$, $P = 3\text{kPa}$.

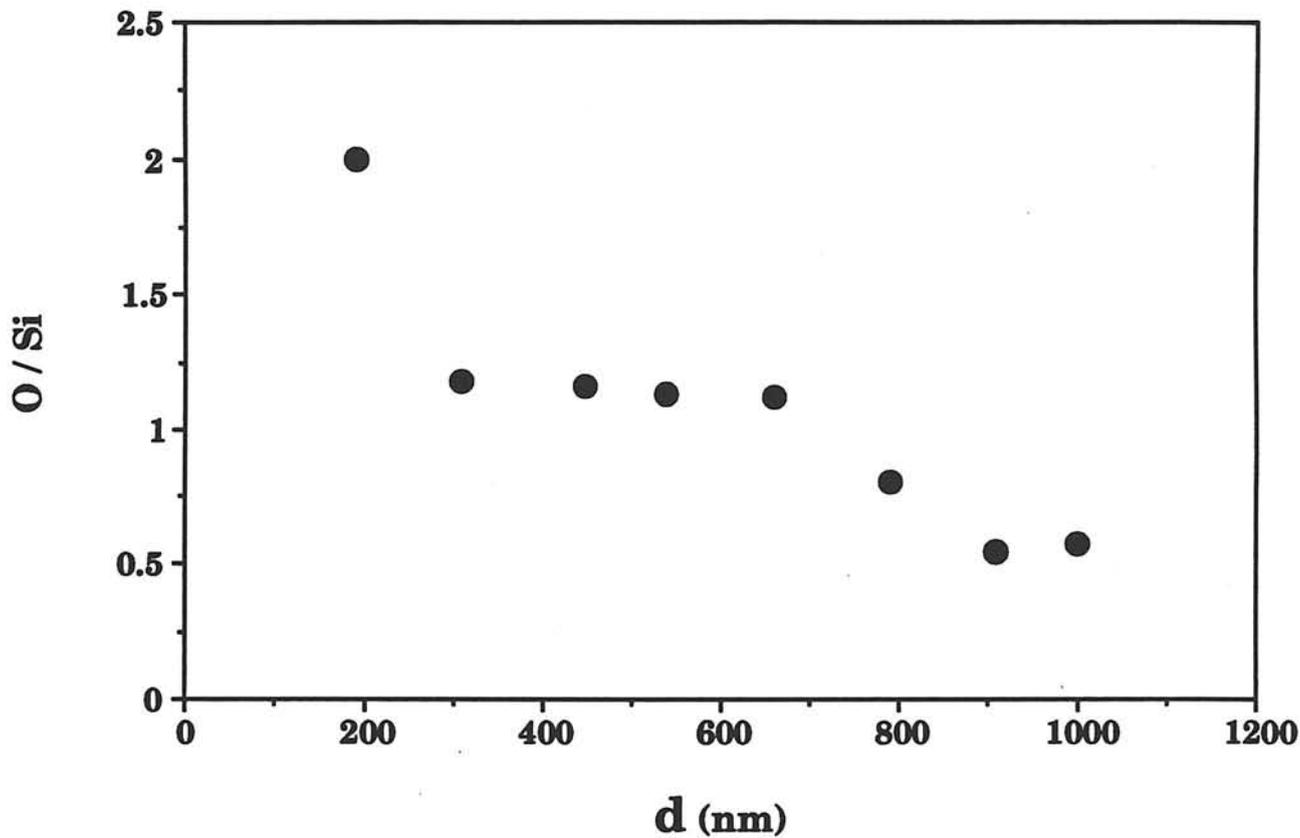


Fig. 17: Variations of O/Si ratio in the "Si-O" bonds with the distance d measured between the analysed area and the substrate/deposit interface, in a SiC-based film obtained at $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 3$, $P = 3\text{kPa}$.

REFERENCES

- [1] T. HIRAI and M. SASAKI in *Silicon Carbide Ceramics-1*, S. Somiya and Y. Inomata, eds, Elsevier Science Publishers (London New-York, 1991) 77.
- [2] R. NASLAIN, F. LANGLAIS and R. FEDOU, *Proc. of the 7th Europ. Conf. on CVD*, M. Ducarroir, C. Bernard and L. Vandelbulcke eds., (1989) C5-191.
- [3] J. SCHLICHTING, *Powder Metall. Int.*, **12**, 3 (1980) 141 and **12**, 4 (1980) 196.
- [4] E. FITZER and R. GRADOW, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** (1986) 326.
- [5] M. GISO, J. CHUN, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 1 (1988) 5.
- [6] K. MINATO and K. FUKUDA, *J. of Materials Science*, **23** (1988) 699.
- [7] R. FEDOU, Thesis n°792, University of Bordeaux, (1992), ch.I.
- [8] R. FEDOU, Thesis n°792, University of Bordeaux, (1992), ch.II.
- [9] F. LANGLAIS and C. PREBENDE, *Proc. 11th Int. Conf. on CVD*, K.E. Spear and G.W. Cullen, eds., The Electrchem. Soc., Pennington (1990) 686.
- [10] D. LESPIAUX, F. LANGLAIS, R. NASLAIN, S. SCHAMM and J. SEVELY, to be published.
- [11] D. LESPIAUX, F. LANGLAIS, to be published.
- [12] S. PROUHET, F. LANGLAIS, A. GUETTE, R. NASLAIN and J. REY, submitted to the *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*.

- [13] S. PROUHET, G. VIGNOLES, F. LANGLAIS, A. GUETTE and R. NASLAIN, submitted to the European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry.
- [14] T. BESMANN, B.W. SHELDON and M. D. KASTER, J. of the Am. Ceram. Soc.(accepted).
- [15] F. CHRISTIN, R. NASLAIN and C. BERNARD, Proc. 7th Int. Conf. on CVD, T.O. Sedgwick ed. (1979) 499.
- [16] D.A. PORTER and J.W. EDINGTON, Proc. R. Soc. Lond. A., 358 (1977) 335.

Chapitre 4 : APPROCHE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE DE CERAMIQUES BASE SIC DANS UN PORE MODELE A PARTIR DU SYSTEME Si-C-H-Cl

I - PARTIE EXPERIMENTALE

II - ETUDE MORPHOLOGIQUE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE A L'INTERIEUR D'UN PORE

II.1 - Nucléation

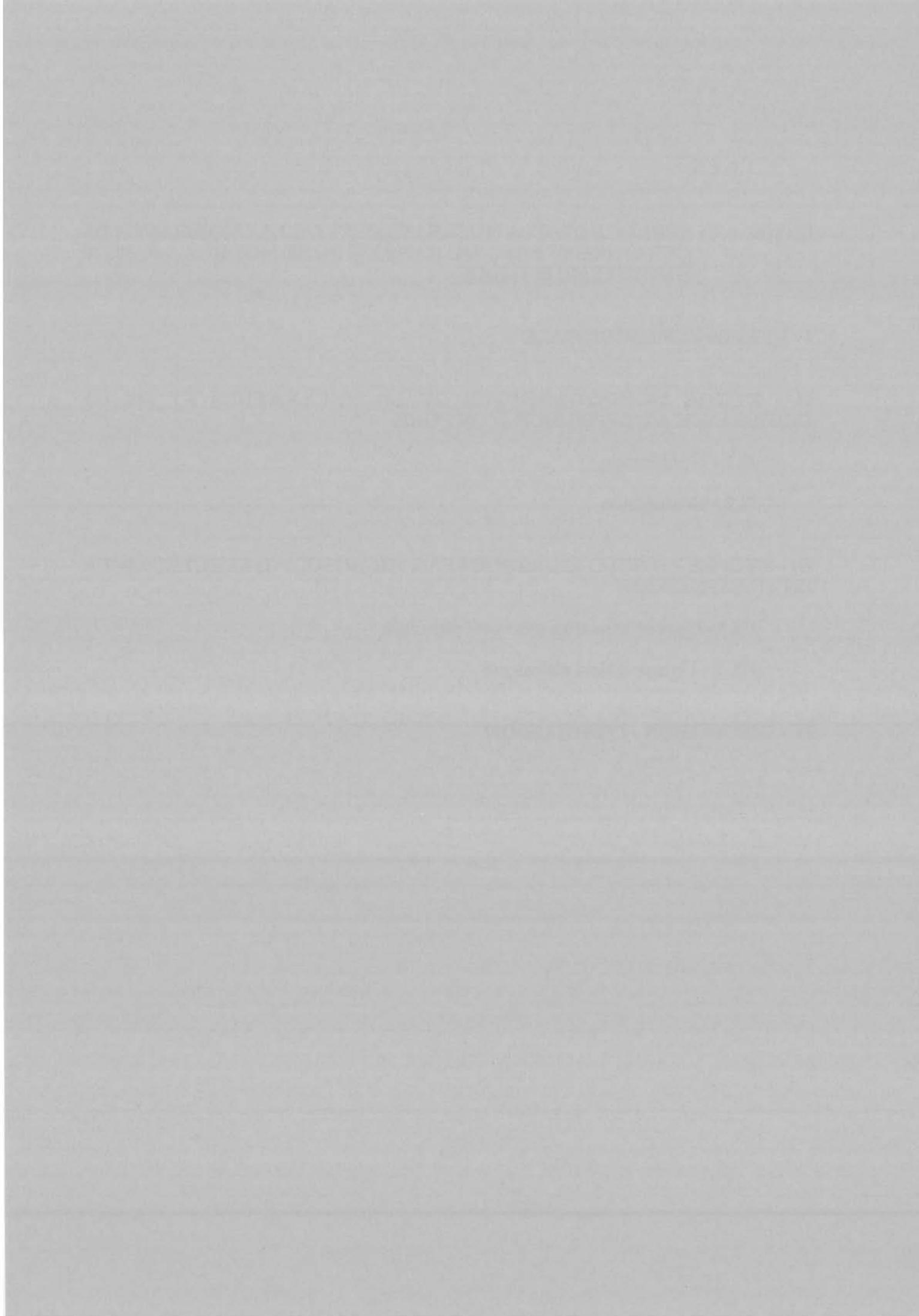
II.2 - Croissance

III - ETUDES PHYSICO-CHIMIQUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

III.1 - Caractérisation microstructurale

III.2 - Composition chimique

IV - DISCUSSION - CONCLUSION



**APPROCHE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE DE
CERAMIQUES BASE SiC DANS UN PORE MODELE
A PARTIR DU SYSTEME Si-C-H-Cl**

Dans le cadre d'applications thermosturales sous atmosphère oxydante, le carbure de silicium tient une place de choix en tant que matrice des composites céramique-céramique [1].

L'infiltration chimique par voie gazeuse (ou CVI), technique dérivée de la CVD, est dans ce cas une méthode très utilisée pour combler la porosité des préformes fibreuses. Elle résulte de la décomposition à relativement haute température ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$) d'un précurseur organométallique tel que par exemple CH_3SiCl_3 (MTS). Ce mode d'élaboration a connu récemment un important développement industriel [2], mais suscite encore de nombreuses études fondamentales [3-5] dont les objectifs sont d'une part, la réduction des temps d'infiltration pour une porosité résiduelle minimale, et d'autre part, un meilleur contrôle des caractéristiques physico-chimiques du dépôt en fonction des paramètres d'élaboration (température, composition de la phase gazeuse, pression totale).

L'organisation microstructurale et la composition chimique de la matrice peuvent en effet conditionner de façon importante le comportement thermomécanique du composite final. Aussi l'étude et la compréhension des phénomènes de nucléation hétérogène et de croissance du carbure de silicium CVD/CVI constituent des étapes nécessaires pour envisager l'optimisation de cette méthode d'élaboration.

Le travail exposé dans ce chapitre a pour but de compléter et d'étendre les études de nucléation/croissance précédemment menées sur substrat plan de silice[6]. En vue d'approcher les conditions réelles de réaction à l'intérieur d'une préforme fibreuse, des substrats poreux modèles simples ont été partiellement infiltrés, et l'étude de la nucléation et de la croissance dans des pores de section rectangulaire a été réalisée.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les dépôts ont été obtenus par décomposition à haute température du mélange gazeux de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$, à l'intérieur d'un réacteur CVD à parois chaudes, sous pression réduite. Afin d'identifier et de caractériser la microstructure et la composition chimique des dépôts à l'intérieur d'un pore, des conditions d'infiltration relativement difficiles ont été choisies: $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 30$, $P = 3 \text{ kPa}$ et $Q = 200 \text{ sccm}$.

Le type de substrat utilisé est schématisé à la figure 1. Une tranche rectangulaire d'un monocristal de silicium oxydé (à $T = 900^\circ\text{C}$ pendant 30 heures, sous air) est introduite entre deux parallélépipèdes de graphite, dont l'un comporte 4 rainures de section rectangulaire, de hauteur $h_1 = 1 \text{ mm}$, $h_2 = 300 \mu\text{m}$, $h_3 = 100 \mu\text{m}$, $h_4 = 30 \mu\text{m}$. Le maintien de l'ensemble est effectué au moyen de 4 vis également en graphite.

Après infiltration, le substrat plan de silice est récupéré et les zones de dépôt correspondant à chaque pore peuvent être étudiées séparément à diverses côtes z en microscopie électronique à balayage (MEB) dans un premier temps. En réalisant des lames minces à partir de fines tranches prélevées à des côtes z données à l'intérieur d'un pore, il est également possible d'effectuer une analyse structurale et chimique approfondie par microscopie électronique en transmission (MET) et spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis (EELS).

II - ETUDE MORPHOLOGIQUE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE A L'INTERIEUR D'UN PORE

II.1 - Nucléation

La nucléation dans des pores modèles est étudiée sur la base d'une infiltration d'une durée de 30 mn.

Les micrographies présentées à la figure 2 montrent l'évolution morphologique d'un dépôt observé à l'intérieur d'un pore ($h < 1 \text{ mm}$) à différentes côtes z . A proximité de l'entrée ($z = 0$), le dépôt est formé par une

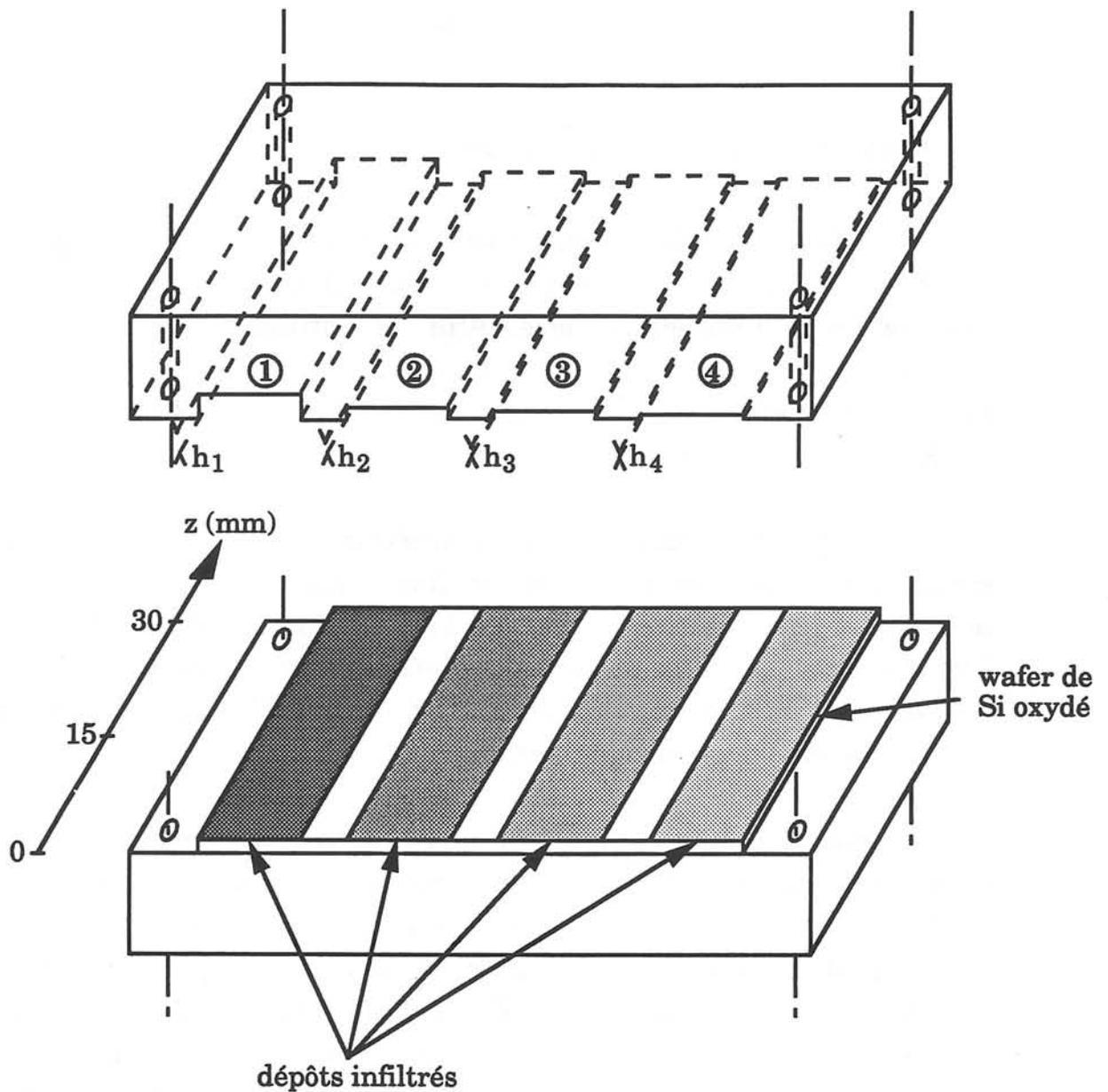


Fig. 1: Schéma représentant le type de substrat utilisé pour l'étude de la croissance sur SiO₂ à l'intérieur de pores rectilignes de section rectangulaire:
 pore n°1: $h_1 = 1 \text{ mm}$
 pore n°2: $h_2 = 300 \text{ }\mu\text{m}$
 pore n°3: $h_3 = 100 \text{ }\mu\text{m}$
 pore n°4: $h_4 = 30 \text{ }\mu\text{m}$

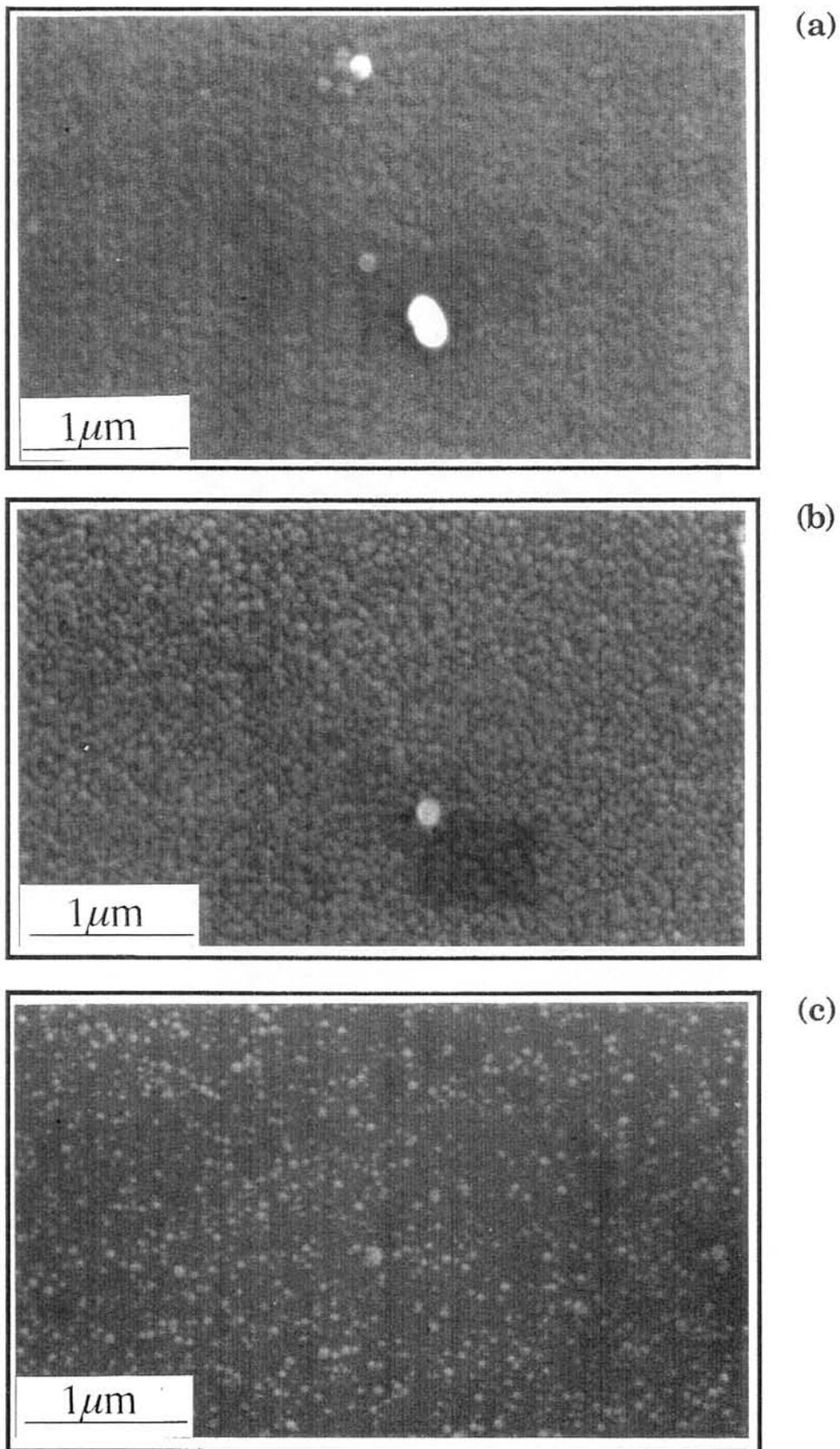


Fig. 2: Clichés MEB d'un dépôt à base de SiC à l'intérieur du pore n°2 ($h_2 = 300 \mu\text{m}$), après une infiltration de 30 min à $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 30$ et $P = 3$ kPa observé à diverses côtes z : (a) $z = 1,5$ mm, (b) $z = 2,2$ mm, et (c) $z = 3,5$ mm.

couche relativement homogène (fig. 2a). Pour des côtes supérieures celui-ci est encore à l'état de germes quasi-sphériques dont la densité diminue avec z (fig 2b et 2c).

L'évolution des densités surfaciques de germes N pour les pores 2, 3 et 4 est tracée à la figure 3 (une couche homogène étant représentée par une densité nulle). On remarque que la diminution de la hauteur du pore engendre d'une part, un profil d'évolution plus raide (résultat à rapprocher de l'étude menée par R.Fedou [5]) et d'autre part, une légère augmentation de la valeur maximale de N , qui est corrélée, dans ce cas, avec une légère diminution de la taille moyenne correspondante \emptyset des germes.

Pour $h = 1$ mm, la surface du substrat est recouverte de manière homogène.

II.2 - Croissance

Pour une durée d'infiltration de 10 heures, les films déposés à l'intérieur de chaque pore ont été étudiés par MEB.

Dans le cas de $h = 1$ mm, le substrat est recouvert d'un dépôt continu dont l'épaisseur décroît de $14 \mu\text{m}$ pour $z = 0$ à $2,5 \mu\text{m}$ pour $z = 15$ mm. Dans les pores 2, 3 et 4 on observe comme précédemment près de l'entrée une couche relativement homogène (fig. 4a), puis à partir d'une côte donnée z (dépendante de la hauteur du pore) le dépôt est constitué de germes quasi-sphériques, de taille relativement élevée ($\emptyset \geq 750$ nm) (fig. 4b-4c), et d'aspect anguleux, en-dessous desquels existe déjà une couche quasi-continue (fig. 5). L'allure des courbes donnant l'évolution des densités surfaciques pour les pores 2, 3 et 4 (fig. 6) est similaire à celle notée lors de l'étape de nucléation: une diminution de la hauteur h entraîne un profil plus raide, une augmentation de la valeur maximale de N et une diminution de la taille moyenne \emptyset . On peut cependant noter que ces dimensions moyennes (approchant le micron) sont très supérieures à celles relevées précédemment (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres).

Ces observations semblent traduire un deuxième processus de germination après la coalescence issue de la nucléation initiale sur SiO_2 .

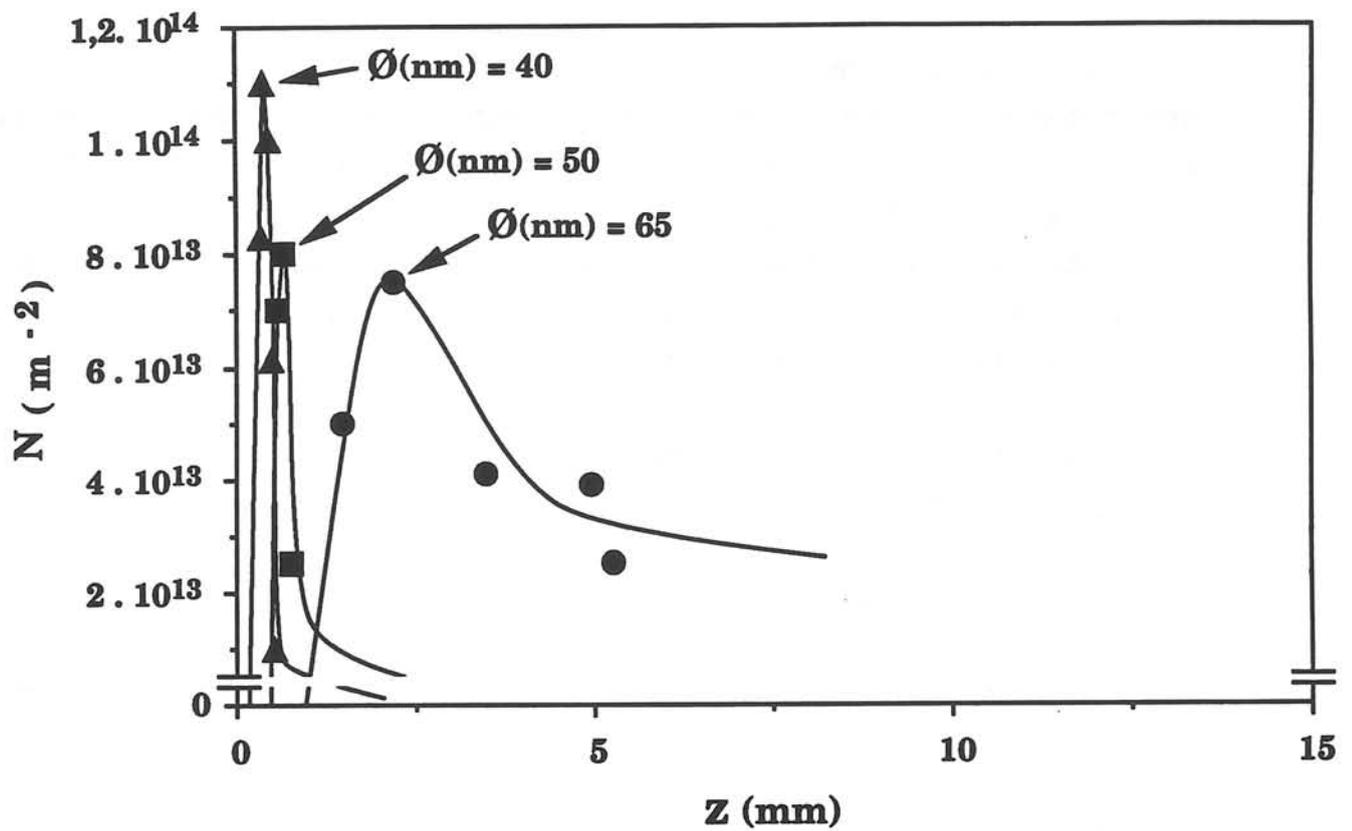


Fig. 3: Evolution de la densité des germes de croissance à l'intérieur des pores après une infiltration de 30 min à $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 30$, $P = 3 \text{ kPa}$. \varnothing est la taille moyenne des germes, mesurée à la côte z correspondant au maximum de densité:

- pore n°2 ($h_2 = 300 \mu\text{m}$)
- pore n°3 ($h_3 = 100 \mu\text{m}$)
- ▲ pore n°4 ($h_4 = 30 \mu\text{m}$)

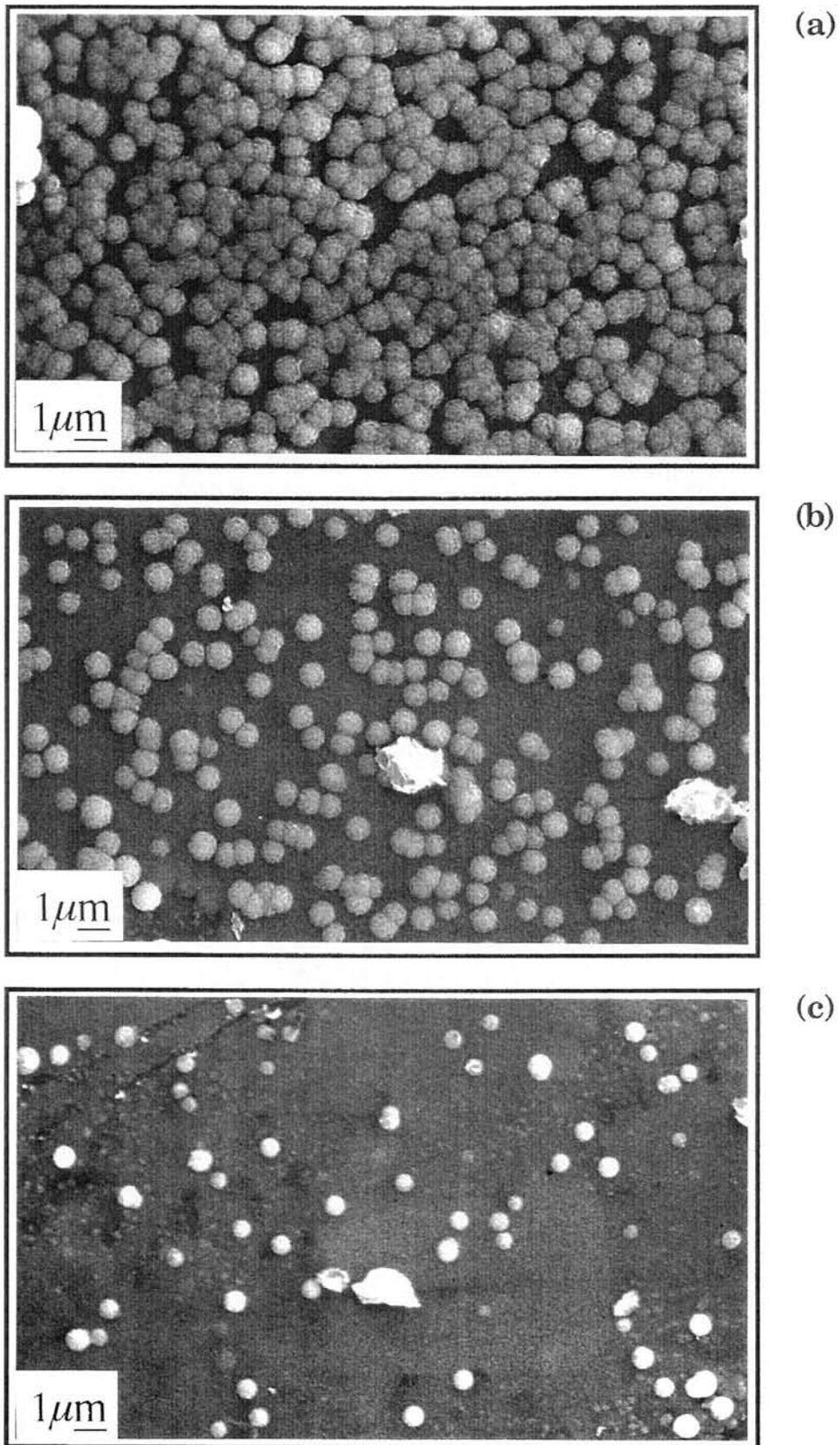


Fig. 4: Clichés MEB d'un dépôt à base de SiC à l'intérieur du pore n°2 ($h_2 = 300 \mu\text{m}$), après une infiltration de 10 h à $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 30$ et $P = 3$ kPa observé à diverses côtes z : (a) $z = 8,8$ mm, (b) $z = 10,6$ mm, et (c) $z = 15$ mm.

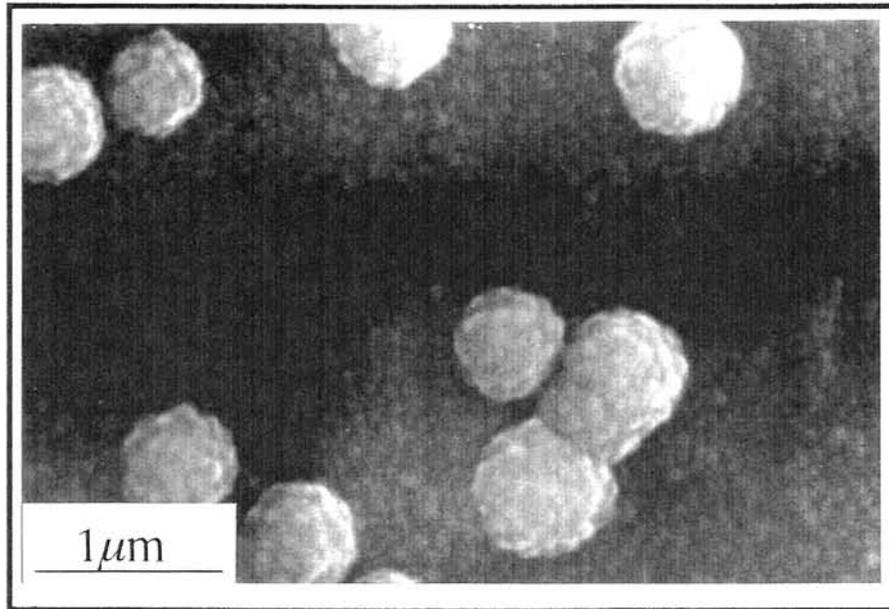


Fig. 5: Cliché MEB d'un dépôt à base de SiC à l'intérieur du pore n°3 ($h_2 = 300 \mu\text{m}$), après une infiltration de 10 h à $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 30$ et $P = 3$ kPa observé à la côte $z = 15$ mm.

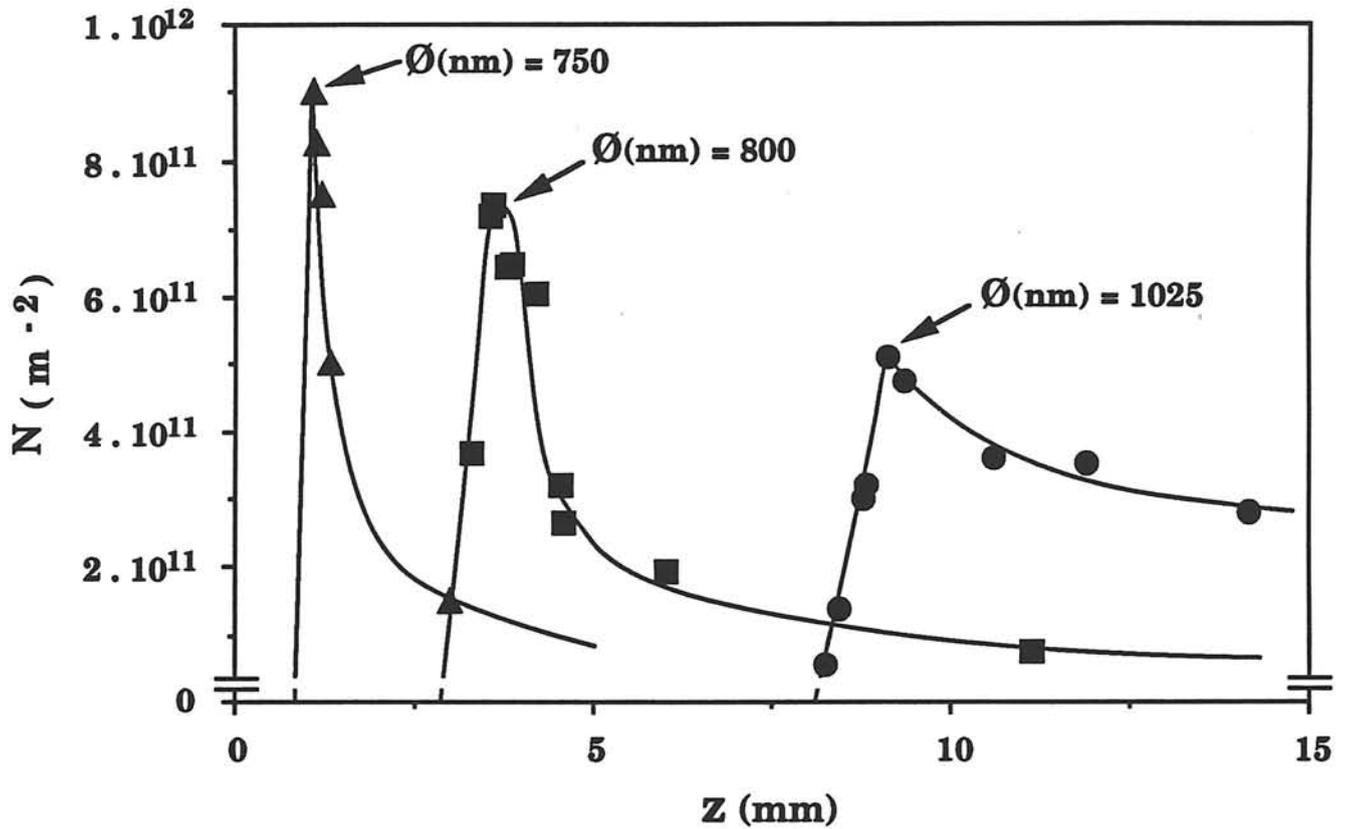


Fig. 6: Evolution de la densité des germes de croissance à l'intérieur des pores après une infiltration de 10h à $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 30$, $P = 3 \text{ kPa}$. \varnothing est la taille moyenne des germes, mesurée à la côte z correspondant au maximum de densité:

- pore n°2 ($h_2 = 300 \mu\text{m}$)
- pore n°3 ($h_3 = 100 \mu\text{m}$)
- ▲ pore n°4 ($h_4 = 30 \mu\text{m}$)

III - CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET CHIMIQUE DE DEPOTS A L'INTERIEUR D'UN PORE

III.1 - Caractérisation microstructurale

Dans le cadre d'une infiltration relativement longue (10 h) le dépôt à base de SiC obtenu à l'intérieur du pore n°2 ($h = 300 \mu\text{m}$) a été étudié par MET (fig. 7). Les clichés obtenus montrent une croissance importante de cristallites colonnaires, après la formation d'une première couche nanocristallisée d'une épaisseur d'environ 100 nm. Des caractéristiques semblables ont été observées dans des dépôts effectués par CVD sur substrat plan de silice en régime cinétique contrôlé par les processus de transport (e.g. par diffusion au sein de la phase gazeuse), pour $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 3$ et $P = 20 \text{ kPa}$ [6].

Des études similaires effectuées à des côtes différentes (jusqu'à $z = 8 \text{ mm}$) pour ce même type de pore, n'ont pas mis en évidence d'évolution notable dans la microstructure du dépôt.

III.2 - Composition chimique

L'analyse EELS de la zone correspondant aux cristallites colonnaires révèle un dépôt de SiC stoechiométrique.

La première couche nanocristallisée a été étudiée. Cependant à cause d'une épaisseur trop faible ($\approx 100 \text{ nm}$) un dosage quantitatif n'a pu être effectué. On peut toutefois supposer la présence d'un excès de Si, confirmé par l'abaissement en énergie du pic relatif aux plasmons (22 eV au lieu de 22,5 eV dans le cas de SiC pur). L'oxygène est vraisemblablement présent à un taux de l'ordre de quelques %. Ces résultats seraient donc en bon accord avec ceux déjà observés dans des dépôts CVD, i.e. présence d'oxygène et d'un excès de silicium dans le cas de structures nanocristallisées.



Fig. 7: Image MET en champ clair d'un dépôt à base de SiC situé à 2mm de l'entrée d'un pore de 300 μm , après une infiltration de 10 h à $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 30$ et $P = 3 \text{ kPa}$.

IV - DISCUSSION - CONCLUSION

Les caractéristiques observées par microscopie électronique à balayage d'une part et en transmission d'autre part, mettent clairement en évidence une croissance en deux étapes. Une première nucléation de germes nanométriques sur le substrat de départ (fig. 2) conduit vraisemblablement à la formation d'une première couche nanocristallisée dont l'épaisseur atteint environ 100 nm (fig. 7). Une deuxième germination se produit ensuite sous la forme de grains quasi-microscopiques d'aspect anguleux (fig. 4 et 5); cette seconde phase est très certainement à l'origine de la croissance des cristallites colonnaires qui constituent la suite du dépôt.

L'étude d'un film à base de SiC élaboré pour des valeurs identiques de température, composition initiale et pression totale mais en condition CVD (i.e. substrat de silice en contact direct avec la phase gazeuse) montre une nette différence au plan microstructural. Dans ce cas le dépôt est essentiellement composé de nanocristallites isotropes sur des épaisseurs relativement importantes ($\approx 1\mu\text{m}$) (fig. 8).

A l'intérieur d'un pore dont la section est faible vis à vis de la longueur et pour des conditions de température relativement élevée qui accélère les réactions chimiques de surface, il a été montré que la diffusion des espèces réactives à travers le pore vers les sites de croissance est un phénomène limitant [5]. Il en résulte un appauvrissement important en espèce source et donc une diminution marquée de la sursaturation locale le long du pore, au voisinage immédiat de son entrée. Des travaux précédents ont montré qu'un abaissement notable de la sursaturation de la phase gazeuse proche de la surface de dépôt, conduit à un accroissement sensible du degré de cristallisation de la céramique déposée [6]. En particulier, dans le système MTS-H₂, la transition entre un régime cinétique contrôlé par les réactions de surface et un régime contrôlé par les transferts de masse (transition induite par variation de température, pression totale, débit total ou composition initiale) s'accompagne du passage d'un matériau nanocristallisé à un matériau à structure colonnaire. Si l'on compare les microstructures de dépôts réalisés dans les mêmes conditions (i.e. $T = 1100^\circ\text{C}$, $\alpha = 30$ et $P = 3 \text{ kPa}$), l'un sur substrat plan de SiO₂ (fig. 8), l'autre dans un pore modèle de SiO₂ (fig. 7), le

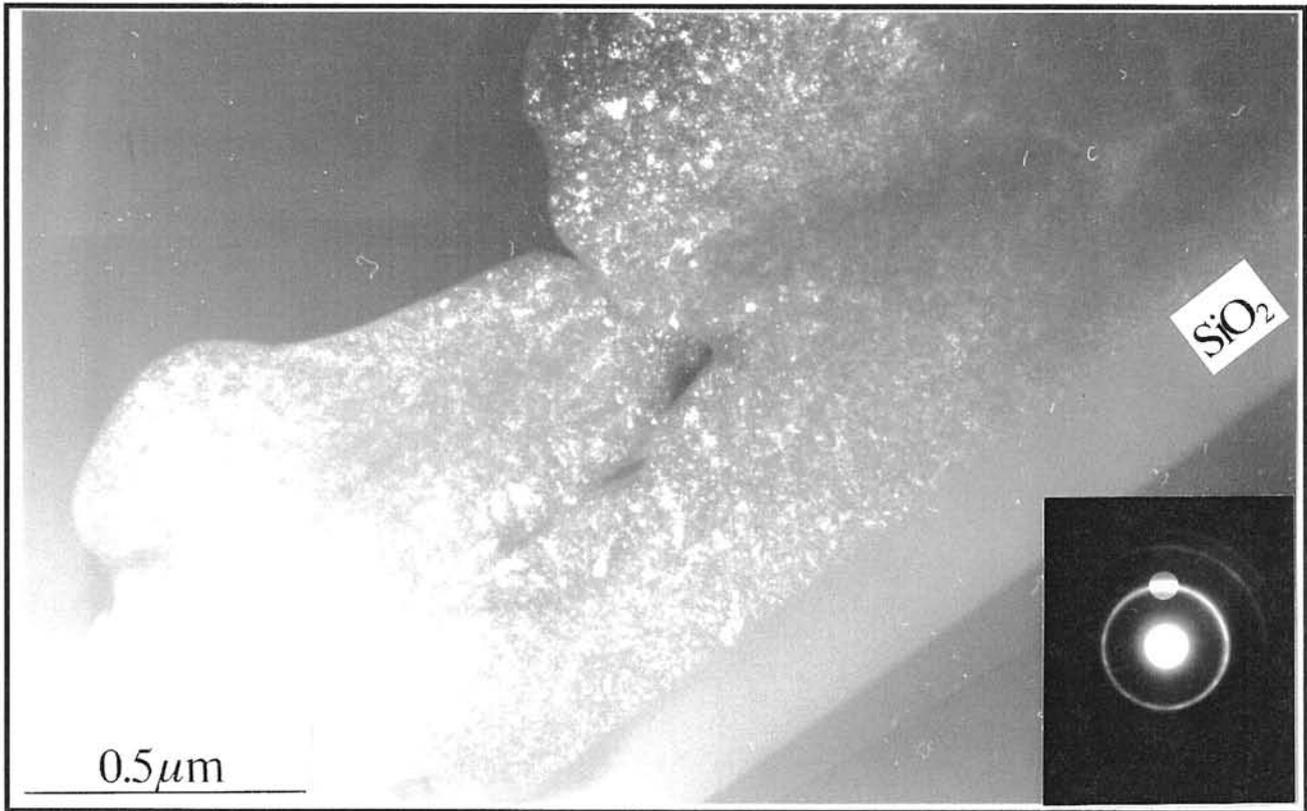


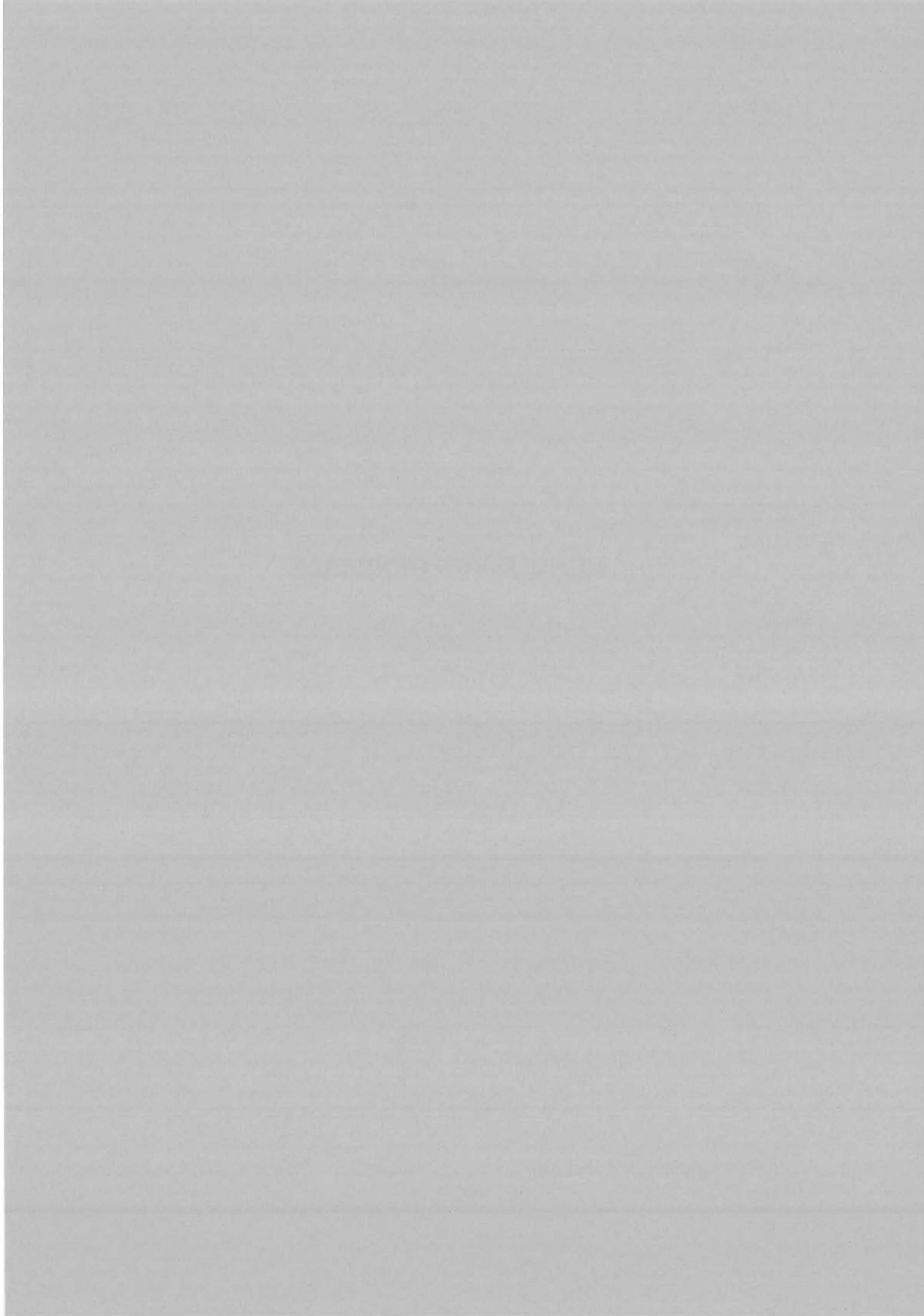
Fig. 8: Cliché MET en champ sombre d'un dépôt à base de SiC CVD sur substrat plan de silice pour $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 30$ et $P = 3\text{kPa}$.

même type de transition nanocristaux-cristaux colonnaires, est observée. Ces résultats tendent à confirmer la corrélation entre sursaturation et caractéristiques microstructurales des dépôts et à montrer que la sursaturation à l'intérieur d'un pore chute très rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de son entrée, notamment dans des conditions défavorables à une bonne infiltration. Ce résultat est en bon accord avec les forts gradients de concentration calculés dans un pore rectiligne pour des conditions similaires [5].

REFERENCES

- [1] R. NASLAIN and F. LANGLAIS in "Tailoring Multiphase and Composite Ceramics", R.E. Tressler, G.L. Messing, G.G. Pantano and R.E. Newnham eds. (Plenum Publishing Corporation, 1986) 145.
- [2] P. REAGAN, M.F. ROSS and F.N. HUFFMAN, *Adv. Ceram. Mat.*, **3**, 3 (1988) 198.
- [3] T. BESMANN, B.W. SHELDON and M. D. KASTER, *J. of the Am. Ceram. Soc.*(accepted).
- [4] C. PREBENDE, Thesis n°347, University of Bordeaux (1989).
- [5] R. FEDOU, Thesis n°792, University of Bordeaux, (1992).
- [6] D.LESPIAUX, F. LANGLAIS, R. NASLAIN, S. SCHAMM and J. SEVELY, to be published.

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans une démarche scientifique conduite au Laboratoire des Composites Thermostructuraux, qui vise à optimiser le procédé de densification par voie gazeuse de composites à matrice base SiC.

En effet afin de permettre une plus large diffusion de ces matériaux hautes performances vers de nouveaux secteurs d'applications, il est nécessaire de diminuer les temps d'élaboration (donc optimiser la cinétique de densification) et de maîtriser les propriétés des dépôts.

La présente étude a été plus particulièrement axée sur la recherche de corrélations entre les paramètres d'élaboration par voie gazeuse et les caractéristiques physico-chimiques de la matrice SiC. Ces caractéristiques conditionnent en effet largement le comportement thermomécanique du matériau final. Cet objectif nous a conduit à étudier de manière approfondie les mécanismes fondamentaux mis en jeu lors de la croissance de céramiques base SiC par CVD/CVI.

Dans cette optique une méthodologie spécifique a été mise en place. En effet si certains matériaux tels que le silicium ont fait l'objet de nombreuses approches portant sur les mécanismes de croissance, assez peu d'études abordent de façon systématique les diverses étapes du processus en tentant de relier les paramètres d'élaboration aux caractéristiques physico-chimiques du matériau déposé. Or c'est dans cet esprit qu'a été bâtie notre approche.

Ainsi au cours des divers chapitres qui constituent ce mémoire, ont été abordées des études concernant la sursaturation de la phase gazeuse, l'étape de chimisorption, la phase de nucléation hétérogène puis la croissance de couches épaisses. Cette démarche s'est appuyée à la fois sur des approches théoriques, menées essentiellement à partir de considérations thermodynamiques, et des approches expérimentales comportant une

méthodologie de caractérisation approfondie, en particulier par microscopie électronique en transmission. Sur ce dernier point, le travail effectué a permis le développement d'une approche originale de la structure intime des dépôts, basée sur un aspect de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons transmis encore peu exploité en pratique qui consiste à la mise en évidence de la variation d'énergie du plasmon en fonction de la composition chimique du matériau.

Dans une première partie, l'étude a tout d'abord porté, sur la définition et l'évaluation du paramètre sursaturation de la phase gazeuse au voisinage de l'interface de croissance, grâce à des considérations à la fois thermodynamiques et cinétiques. Il a ensuite été montré que dans des conditions favorables à une valeur élevée de ce paramètre (schématiquement à faible pression totale et basse température), conditions qui correspondent à une cinétique contrôlée par les réactions de surface, le matériau déposé présente une structure nanocristallisée associée à une morphologie de surface lisse. La justification de ce résultat réside dans le fait que ce type de situation privilégie le processus de nucléation. En effet d'une part les valeurs correspondantes des vitesses de germination et des densités de germes à saturation sont très élevées ($N_S \approx 10^{14} \text{ m}^{-2}$) et d'autre part, les dimensions moyennes des germes très faibles ($\approx 40 \text{ nm}$). Dans ce cas le processus de formation du dépôt peut être schématisé par une succession quasi-continue de germinations qui limitent bien évidemment le développement des cristallites de SiC. Inversement une structure constituée de zones cristallisées à caractère colonnaire marqué est associée à des conditions de sursaturation locale faible qui correspondent à une cinétique gouvernée par les phénomènes de transport des espèces réactionnelles au travers de la couche limite. Dans ce cas, la morphologie de surface des dépôts est de type rugueux ou anguleux.

En vue d'appréhender plus précisément ces phénomènes de nucléation et de croissance à l'échelle moléculaire voire atomique, une étude théorique de chimisorption selon le modèle de Langmuir a été développée dans le deuxième chapitre. Malgré certaines approximations, dûes à un manque de données thermodynamiques dans ce domaine, on peut estimer que cette approche a apporté un certain nombre d'informations essentielles pour l'interprétation des résultats expérimentaux de cinétique de nucléation et de croissance du carbure de silicium. La description de la couche chimisorbée en termes de taux

de recouvrement θ_i , pour deux types de substrats, SiO_2 (i.e. une surface d'atomes d'oxygène) et SiC_β (i.e. alternativement une surface d'atomes de carbone et de silicium), a révélé la forte prédominance du radical H, sur SiO_2 et sur un plan (111) d'atomes de C, et du radical Cl sur un plan (111) d'atomes de Si. Par ailleurs, il a été possible d'identifier suivant les conditions (température, composition du mélange initial, pression totale) les principales espèces sources susceptibles de participer par leur chimisorption à la croissance du dépôt de SiC: SiCl_3 et Si pour les espèces siliciées, C_2H_2 et CH_3 pour les espèces carbonées. Une étude expérimentale de nucléation hétérogène menée parallèlement sur silice et SiC_β a mis en évidence une certaine sélectivité vis à vis de la nature du substrat qui s'est traduite par une croissance préférentielle sur SiC_β . Ceci a pu être corrélé à un "empoisonnement" important de la surface correspondante de SiO_2 par le radical H, aux dépens des espèces sources siliciées. Pour ce substrat, un mécanisme simple de nucléation hétérogène a été proposé pour décrire les évolutions expérimentales observées en fonction de la température.

Ce travail devait également aborder des paramètres spécifiquement liés au procédé d'infiltration (CVI), parmi lesquels le taux de chlorure d'hydrogène. Produit par la décomposition en phase homogène du MTS, et par la réaction hétérogène de dépôt, il peut être présent à des concentrations élevées au sein de préformes fibreuses (notamment à l'intérieur des pores). Très peu étudiée jusqu'ici dans le système Si-C-H-Cl, son influence sur les diverses étapes de la croissance a été abordée au chapitre III.

Les résultats ont montré que le chlorure d'hydrogène inhibe dans un premier temps la nucléation sur substrat de silice (diminution d'un facteur 10^4 de la vitesse de germination), puis ralentit de façon importante la vitesse de croissance en régime permanent. Ceci peut être en partie associé à une augmentation marquée de la concentration du radical Cl dans la couche adsorbée, parallèlement à une diminution de celle de C_2H_2 (cas de la chimisorption sur un plan d'atomes de silicium). D'autre part, l'évolution d'une structure organisée colonnaire vers une structure homogène nanocristallisée lors de l'addition de chlorure d'hydrogène dans le mélange réactionnel, est vraisemblablement due en grande partie à une augmentation de la sursaturation locale qui correspond à la transition vers une cinétique limitée par les réactions de surface. Ce dernier résultat est en bon accord avec

les observations morphologiques qui montrent un dépôt lisse pour un mélange réactionnel à base de MTS/H₂/HCl.

Dans ce même chapitre la présence d'oxygène au sein de dépôts est également reliée à la microstructure du matériau ainsi qu'à la vitesse de croissance. En particulier une corrélation entre le profil d'évolution de la concentration en oxygène à l'intérieur d'un dépôt nanocristallisé et la présence d'une importante phase transitoire dans le profil cinétique de croissance a été établie. On peut penser que l'oxygène intervient en tant qu'inhibiteur, puisqu'une augmentation de vitesse est associée à une diminution de concentration au sein du dépôt. Grâce à l'étude fine des diagrammes de diffraction et des plasmons, il a été possible de proposer dans ces conditions une description précise de la structure du dépôt. Celui-ci serait constitué de nanocristaux de (SiC, Si), liés entre eux par des zones amorphes, type SiO₂ à proximité du substrat, et type SiO_{1-x} (0 ≤ x < 1) à mesure que l'on s'en éloigne.

Dans le quatrième et dernier chapitre une méthodologie expérimentale originale a été proposée pour l'étude de la nucléation et de la croissance sur silice à l'intérieur d'un pore rectiligne de section rectangulaire. Les caractérisations structurales et morphologiques ont permis de comprendre le déroulement du processus dans des conditions où vraisemblablement la diffusion des espèces réactionnelles à travers le pore constitue une étape limitante. Les résultats obtenus ont ainsi mis en évidence l'existence d'une deuxième étape de germination après la nucléation initiale d'une couche nanocristallisée sur le substrat SiO₂. Cette seconde phase correspond au début de la croissance colonnaire du dépôt. De plus la comparaison avec la microstructure obtenue pour des conditions équivalentes sur substrat plan de SiO₂ montre de façon évidente que la sursaturation locale à l'intérieur d'un pore chute très rapidement à mesure que l'on s'éloigne de son entrée.

En résumé, ce travail a conduit, grâce à des approches expérimentales et théoriques approfondies et selon une méthodologie encore assez peu développée dans le domaine des céramiques type SiC, à une meilleure compréhension des phénomènes de croissance par voie gazeuse. Il a en particulier été possible de corréler les propriétés physico-chimiques des dépôts et le paramètre sursaturation. Dans le cas d'une cinétique contrôlée par les réactions de surface, la valeur de ce paramètre peut être directement déterminée par les données thermodynamiques de la phase gazeuse. Cela suppose malgré tout des

informations précises relatives à la cinétique de dépôt de SiC (étude actuellement menée dans le cadre de la thèse de F. Loumagne). D'autre part une approche plus fondamentale, concernant l'aspect mécanistique du processus de germination et de croissance a été engagée, sur la base notamment d'études théoriques de chimisorption. Une avancée notable, dans ce domaine, peut être envisagée par l'apport d'informations sur la composition de la phase gazeuse grâce à des techniques d'analyse in-situ (collaboration LCTS/ONERA).

ANNEXE 1

SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ENERGIE D'ELECTRONS (EELS)

I - GENERALITES

II - ANALYSE QUANTITATIVE

II.1 - Généralités

II.2 - Application au cas du SiC

III - PLASMONS DE VOLUME [6]

III.1 - Fréquence propre des oscillations de plasma ω_p et énergie du plasmon $E_p = h\omega_p$

III.2 - Application au cas d'un élément : le silicium

III.3 - Application au cas d'un "alliage" : céramique à base de carbure de silicium

THE HISTORY OF THE UNITED STATES

OF THE UNITED STATES OF AMERICA

FROM THE FIRST SETTLEMENTS TO THE PRESENT TIME

BY

W. H. CHAPMAN

OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO

AND

OF THE UNIVERSITY OF TORONTO

NEW YORK: HARPER & BROTHERS, PUBLISHERS

1890

ANNEXE 1

SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ENERGIE D'ELECTRONS (EELS)

I- GENERALITES

Les électrons qui traversent la matière perdent leur énergie progressivement, par interactions successives avec les atomes. La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons permet de mesurer l'intensité des électrons transmis (I) qui ont subi une perte d'énergie donnée (ΔE). La forme générale du spectre $I(\Delta E)$ observé est représentée sur la figure 1. Trois régions se distinguent sur le spectre:

(a) le pic sans perte

Il correspond aux interactions élastiques et quasi-élastiques c'est-à-dire avec des pertes d'énergie inférieures à la résolution en énergie du dispositif ($\Delta E \approx 0$). Sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de l'électron-volt et son intensité représente plus de la moitié de l'intensité totale intégrée sur l'ensemble du spectre dans le cas d'échantillons d'épaisseur classiquement utilisée en microscopie électronique (≤ 100 nm). Les électrons transmis sans interaction, les électrons diffusés élastiquement et les électrons diffusés quasi élastiquement avec excitation de vibrations interatomiques contribuent à la formation de ce pic. Ces électrons ne fournissent pas d'information analytique.

(b) la région de perte d'énergie faible ($\Delta E < 50$ eV)

Elle correspond à l'excitation des électrons faiblement liés sous forme de **transition interbande ou d'excitation collective**. Dans le cas d'un matériau conducteur, le plasma d'électrons de conduction est soumis à des oscillations collectives d'énergie quantifiée ; le quantum d'énergie qui lui est associé est appelé **plasmon**.

Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante, un électron peut exciter plusieurs plasmons. Sur le spectre, on observe plusieurs pics représentatifs de ces

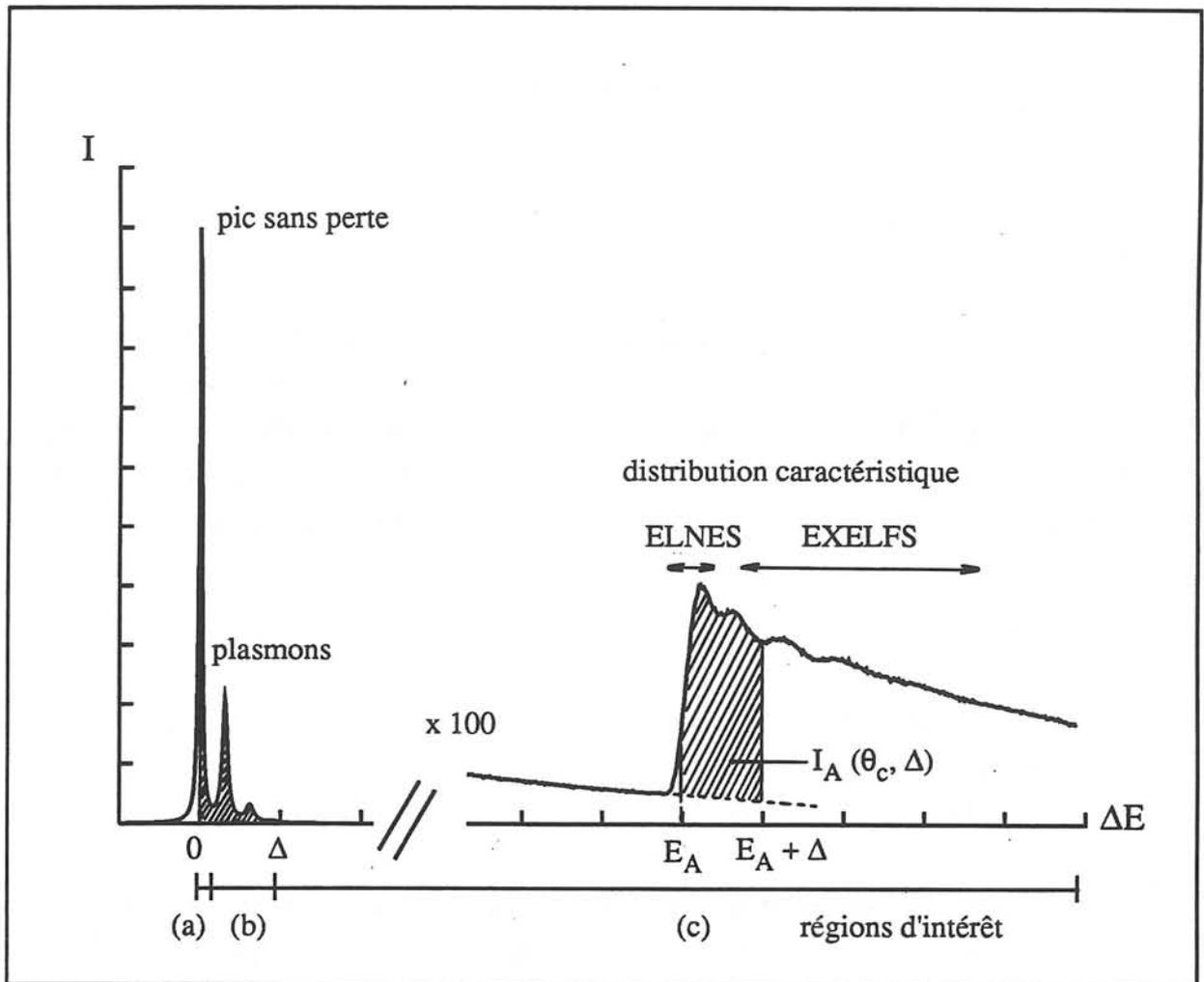


Fig. 1: Forme générale d'un spectre de perte d'énergie des électrons montrant les trois régions d'intérêt [1]:

(a) pic élastique, $\Delta E \approx 0$.

(b) Excitation des électrons faiblement liés, $\Delta E < 50$ eV.

(c) Excitation des niveaux profonds, $\Delta E > 50$ eV, avec une distribution caractéristique et ses structures fines.

En hachuré les zones d'intégration de l'intensité mesurée pour l'analyse quantitative sur une fenêtre de l'ordre de 50 eV. Les échelles sont arbitraires.

excitations qui apparaissent pour des valeurs multiples de l'énergie du plasmon.

L'intensité cumulée des régions (a) et (b) représente environ 95 % de l'intensité totale du spectre $I(\Delta E)$.

(c) la région de perte d'énergie élevée ($\Delta E > 50$ eV)

Elle correspond à l'excitation des niveaux atomiques profonds K, L..., donnant naissance, par desexcitation, aux rayonnements X et Auger. Le spectre comporte un fond continu, décroissant de manière monotone, sur lequel se superposent des distributions caractéristiques et une structure fine autour de ces distributions. L'intensité dans cette région du spectre est environ 100 fois plus faible que celle des pics de plasmons. La position des distributions caractérise les éléments ; la structure fine autour des distributions renseigne sur la structure électronique (ELNES) et atomique du matériau échantillon (EXELFS).

II- ANALYSE QUANTITATIVE

II.1- Généralités

L'analyse quantitative est basée sur l'exploitation dans le spectre de perte d'énergie d'électrons de la zone des pertes caractéristiques des éléments analysés (zone des pertes lointaines). La technique d'analyse consiste, à partir d'un spectre de pertes d'énergie enregistré dans des conditions expérimentales bien déterminées (énergie des électrons incidents, angle de collection), à relier les intensités des signaux caractéristiques, mesurables sur le spectre, au nombre d'atomes des différents éléments contenus dans le volume analysé. La distribution caractéristique correspondant au seuil d'excitation d'un niveau atomique K ou L d'énergie E_A d'un élément A est représentée schématiquement sur la figure 1. Elle se superpose à un fond continu que l'on peut extrapoler à partir du fond situé juste avant la distribution. L'intensité du signal caractéristique, notée $I_A(\theta_c, \Delta)$, est la partie hachurée comprise entre la distribution caractéristique et l'extrapolation du fond continu, évaluée sur une fenêtre de perte d'énergie Δ . θ_c est l'angle de collection des électrons diffusés. L'intensité I_A est reliée au nombre N_A d'atomes de l'élément A par la relation [2,3]:

$$I_A(\theta_c, \Delta) = N_A \sigma_A(\theta_c, \Delta) I_0(\theta_c, \Delta) \quad (1)$$

où $I_0(\theta_c, \Delta)$ est l'intensité évaluée dans la fenêtre de pertes d'énergie de 0 à Δ eV et enregistrée dans l'angle de collection θ_c ; $\sigma_A(\theta_c, \Delta)$ désigne la section efficace de diffusion par excitation du niveau atomique profond considéré de A (K ou L), partiellement intégrée sur l'angle θ_c et sur la fenêtre de perte d'énergie Δ . σ_A est calculée à partir de la théorie de Bethe [4] basée sur le modèle de l'atome d'hydrogène.

Dans le cas de l'analyse de composés de deux éléments A et B, le rapport N_A/N_B du nombre d'atomes des éléments A et B s'écrit:

$$N_A/N_B = [I_A(\theta_c, \Delta)/I_B(\theta_c, \Delta)] [\sigma_B(\theta_c, \Delta)/\sigma_A(\theta_c, \Delta)] \quad (2)$$

à la condition que les mesures soient réalisées dans des conditions identiques pour les deux éléments et que la fenêtre d'intégration soit la même.

II.2- Application au cas du SiC

La raie L du silicium à 99 eV et la raie K du carbone à 284 eV ont été considérées. Ce choix avait l'avantage de permettre d'enregistrer ces deux distributions en une seule acquisition sur un même spectre. Pour le calcul des sections efficaces, le modèle de l'atome d'hydrogène peut être considéré comme une bonne approximation pour les excitations des électrons des niveaux K. Il est aussi utilisé pour les excitations des niveaux moins profonds, L essentiellement, mais c'est une moins bonne approximation. Aussi, pour l'étude des dépôts CVD à base de carbure de silicium, nous avons utilisé la méthode dite du "k-factor" [5] qui ne nécessite pas de connaître la valeur des sections efficaces mais seulement leur rapport. Nous avons donc préalablement calculé le rapport des sections efficaces des excitations K du carbone et L du silicium dans les conditions de l'expérience à partir de l'analyse quantitative d'un carbure de silicium stœchiométrique:

$$k_{SiC} = \sigma_C(\theta_c, \Delta)/\sigma_{Si}(\theta_c, \Delta) = I_C(\theta_c, \Delta)/I_{Si}(\theta_c, \Delta) \text{ d'après (2)}$$

puisque $N_{Si}/N_C = 1$.

Ce facteur a ensuite permis de calculer le rapport N_{Si}/N_C dans les dépôts CVD analysés selon,

$$N_{Si}/N_C = k_{SiC} \times [I_{Si}(\theta_c, \Delta)/I_C(\theta_c, \Delta)] .$$

III- PLASMONS DE VOLUME [6]

Les plasmons constituent le phénomène d'excitation prépondérant dans le solide. Ils correspondent aux oscillations collectives d'un gaz d'électrons en interaction, libres de se mouvoir au milieu d'un ensemble de charges positives (modèle du Jellium). Ces électrons peuvent être les électrons de valence d'un métal, ou bien les électrons donneurs situés dans la bande de conduction d'un semi-conducteur. Dans le cas des expériences réalisées en microscopie électronique, ces oscillations sont provoquées par les électrons rapides du faisceau qui induisent de petites fluctuations de densité autour de la densité normale du plasma d'électrons. Les ions positifs neutralisent la charge moyenne négative. Le nombre d'électrons participant à ces oscillations est très grand ce qui justifie l'appellation d'oscillation collective.

III.1- fréquence propre des oscillations de plasma ω_p , énergie du plasmon $E_p = h\omega_p$

La fréquence propre des plasmons de volume peut être calculée à partir des équations de Maxwell. Les fluctuations de densité sont décrites par des ondes planes longitudinales. Ceci implique que $\text{rot}H = 0$ (H est le champ magnétique) et conduit à la condition $\epsilon(\omega) = 0$ (ϵ est la permittivité du matériau) qui permet de déduire la fréquence propre des oscillations:

$$\omega_p = (n e^2 / m \epsilon_0)^{1/2}$$

où n est la densité du plasma d'électrons ; m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron et ϵ_0 est la permittivité du vide.

La perte d'énergie correspondante, exprimée en eV, est :

$$E_p = 3,7375 \cdot 10^{-11} n^{1/2}$$

III.2- application au cas d'un élément : le silicium

La densité de plasma d'électrons du silicium qui possède 4 électrons de conduction est:

$$n = 4 \mathcal{N}_a \rho_{\text{Si}} / M_{\text{Si}}$$

où ρ_{Si} et M_{Si} sont la densité et la masse atomique du silicium et \mathcal{N}_a est le nombre d'Avogadro. Ainsi, on trouve $E_p(\text{Si}) = 16,7 \text{ eV}$.

III.3- application au cas d'un "alliage" : céramique à base de carbure de silicium

Dans le cas d'alliages métalliques à base d'aluminium (Al-Mg ; Al-Zn ; Al-Cu ; Al-Zn-Mg), Edington et Hibbert [7] ont montré que l'évolution de l'énergie des plasmons en fonction de la concentration en élément d'alliage n'est pas bien décrite par le modèle du gaz d'électrons libres mais cependant est linéaire, i.e. $E_p(\text{Al-Mg}) = E_p(\text{Al}) - \alpha \text{ \%at Mg}$. Il est donc possible de déterminer la perte du plasmon d'un alliage de composition connue. Réciproquement, il est possible de déterminer la composition d'un alliage à partir de la connaissance de son plasmon.

Cette seconde démarche a été appliquée pour l'étude d'un dépôt céramique CVD à base de carbure de silicium (cf chapitre III). Il est constitué de nanocristaux de (SiC, Si), d'environ 2 nm de taille, pontés par des liaisons "Si-O". La perte d'énergie caractéristique associée au plasma d'électrons libres de ce dépôt est décrite par la relation:

$$E_p(\text{SiC, Si}) = 22,5 \times \text{\%at SiC} + 16,7 \times \text{\%at Si} = 22,5 - 0,058 \text{\%at Si}$$

où 22,5 et 16,7 eV sont les énergies de plasma respectives de SiC et Si et $\text{\%at SiC} + \text{\%at Si} = 100$. La composition des nanocristaux a été déduite de cette relation après mesure du plasmon du dépôt (cf chapitre III).

REFERENCES

- [1] J.-P. Eberhart, "Analyse structurale et chimique des matériaux", Dunod (1989) 408-417

- [2] M. Isaacson, D. Johnson, *Ultramicroscopy*, 1 (1975) 33-52
- [3] R. F. Egerton, "Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope", Plenum Press, New York, (1986)
- [4] H.A. Bethe, *Handbuch der Physik*, XXIV/I (1933) 491-523
- [5] F. Hofer, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 2 (1992) 215-230
- [6] H. Raether, "Excitation of plasmons and interband transitions by electrons", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1980)
- [7] J.W. Edington, G. Hibbert, *Journal of Microscopy*, 29,2 (1973) 125-146

ANNEXE 2

ELEMENTS DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

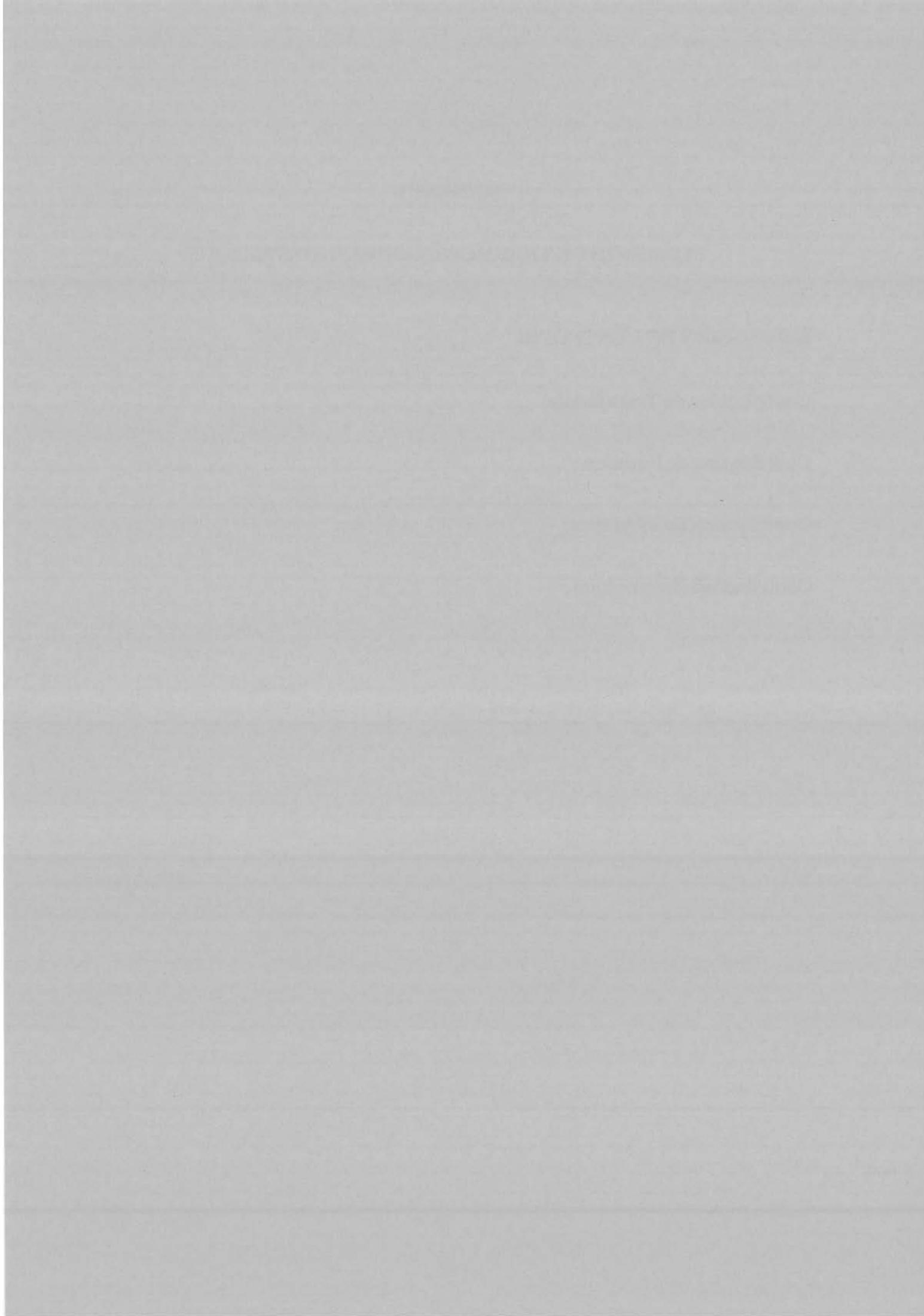
EXPRESSION DE L'ENTROPIE

Contribution de Translation :

Contribution de Rotation :

Contribution de Vibration :

Contribution électronique :



ANNEXE 2

ELEMENTS DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

EXPRESSION DE L'ENTROPIE

En général l'entropie d'un système de N molécules indiscernables dans un volume V , à la pression P est reliée à la fonction de partition Q , par l'expression :

$$S = k \left[T \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right]_{V,N} + \ln Q \right] \quad (1)$$

où :

k est la constante de Boltzmann,

T est la température,

Q peut s'exprimer en fonction des fonctions de partition moléculaires de translation Q_t , de rotation Q_r , de vibration Q_v et électronique Q_e :

$$Q = \frac{(Q_t Q_r Q_v Q_e)^N}{N!} \quad (2)$$

Ainsi en reportant (2) dans (1) et utilisant l'approximation de Stirling :

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (3)$$

l'entropie totale S peut être écrite comme la somme de contributions de translation S_t , de rotation S_r , de vibration S_v et électronique S_e :

$$S = S_t + S_r + S_v + S_e \quad (4)$$

Contribution de Translation :

$$S_t = n R \ln \left[e^{5/2} (2\pi m k T / h^2)^{3/2} (kT/P) \right] \quad (5)$$

où :

n est le nombre de moles de l'espèce considérée,
 R est la constante des gaz parfaits,
 m est la masse de l'espèce considérée,
 h est la constante de Planck.

Contribution de Rotation :

Si l'on suppose d'une part, qu'il n'y a pas de couplage entre vibration et rotation, et d'autre part, que la température est suffisamment élevée pour donner un continuum d'états, S_r s'écrit :

- Dans le cas d'une molécule linéaire :

$$S_t = nR \left[1 + \ln \left(\frac{T}{\sigma \theta_r} \right) \right] \quad (6)$$

avec $\theta_r = \frac{Bhc}{k}$

où :

σ est le facteur de symétrie,

c est la vitesse de la lumière,

B est une constante de rotation.

σ et B sont généralement répertoriées dans des tables thermochimiques (JANAFS par exemple).

- Dans le cas de molécules polyatomiques ou adsorbées comportant F degrés de liberté de rotation :

$$S_r = nR \left[\frac{F}{2} + \ln \left(\frac{\sqrt{\pi} T^{F/2}}{\sigma \theta_r} \right) \right] \quad (7)$$

Pour une molécule en phase gazeuse 3 types de rotations autour de 3 axes différents sont possibles, alors que pour une molécule adsorbée, seule la rotation autour de l'axe constitué par la liaison de chimisorption adsorbat-substrat est permise.

Contribution de Vibration :

$$S_v = nR \left[\frac{(\theta_v / T) \exp (-\theta_v / T)}{1 - \exp (-\theta_v / T)} - \ln (1 - \exp (-\theta_v / T)) \right] \quad (8)$$

$$\text{avec } \theta_v = \frac{h\nu}{k} \quad (9)$$

où ν est une fréquence de vibration.

Contribution électronique :

$$S_e = nR \left[\ln q_e + \left(\frac{\sum_i (E_i/kT) g_i \exp (-E_i/kT)}{q_e} \right) \right] \quad (10)$$

$$\text{avec } q_e = \sum_i g_i \exp (-E_i/kT) \quad (11)$$

où :

g_i est le degré de dégénérescence de l'état excité i , d'énergie E_i .

Au cours de l'adsorption, une molécule perd et gagne un certain nombre de degrés de liberté ce qui se traduit en termes entropiques par :

- une perte de degrés de translation et de rotation relatifs à l'état gazeux,
- un gain de degrés (i) de rotation autour de la liaison adsorbat/substrat et (ii) de vibrations (d'élongation et de "bending") concernant cette même liaison.

D'où le bilan (si l'on néglige les contributions électroniques souvent minoritaires) :

$$\Delta S = S_{r,ads} + S_{v,ads} - S_{t,g} - S_{r,g} \quad (12)$$

