

Obtention d'alliages réfractaires SiC_xNy(O) par dépôt chimique à partir d'une gazeuse Si(CH₃)₄-NH₃

Citation for published version (APA):

Ducarroi, M., Lartigue, J., Morancho, R., & Bastin, G. F. (1988). Obtention d'alliages réfractaires SiC_xNy(O) par dépôt chimique à partir d'une gazeuse Si(CH₃)₄-NH₃. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série 2. Mécanique, physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre*, 307(6), 541-544.

Document status and date:

Published: 01/01/1988

Document Version:

Publisher's PDF, also known as Version of Record (includes final page, issue and volume numbers)

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Obtention d'alliages réfractaires $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{O})$ par dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse $\text{Si}(\text{CH}_3)_4\text{-NH}_3$

Michel DUCARROIR, Jean-François LARTIGUE, Roland MORANCHO et Giel BASTIN

Résumé — Par dépôt chimique en phase vapeur, purement thermique, à 1475 K, à partir de mélanges $\text{Si}(\text{CH}_3)_4\text{-NH}_3$, des films $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{O})$ « amorphes aux RX » ont été obtenus. Ils sont stables. Leur vitesse de dépôt est importante. Les analyses prouvent que leurs compositions varient entre SiC et Si_3N_4 . La difficulté de l'analyse quantitative par microsonde électronique des éléments Si-C-N-O, consécutive en partie à la faible conductibilité des échantillons, a été soulignée; néanmoins, des résultats précis et reproductibles ont été obtenus. Sur la base de l'évolution continue des gaps optiques en fonction de la composition initiale du gaz, de l'existence d'un pic de photoluminescence, ces matériaux doivent correspondre à un alliage et non à un mélange de phases.

Obtention of refractory alloys $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{O})$ by chemical vapor deposition from $\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + \text{NH}_3$

Abstract — By pure thermal C.V.D. from $\text{Si}(\text{CH}_3)_4\text{NH}_3$ mixtures $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{O})$ films have been prepared at 1,475 K. From different analysis and mainly microprobe, a continuous composition variation between SiC and Si_3N_4 is shown. The difficulty of quantitative analysis due to the conductivity of the samples is underlined. By selecting right conditions, precise measurements were obtained. These films have an energy optical band gap in the range 2.2-4.1 eV and a constant photoluminescence peak. The film structure is discussed and these materials may be probably ascribed to an alloy phase.

INTRODUCTION ET SITUATION. — Par suite des propriétés de SiC et Si_3N_4 , de nombreuses études de dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (DCV) ont été développées pour synthétiser des couches minces ou épaisses en vue d'applications électroniques et thermomécaniques. Divers résultats ont souligné l'intérêt de la méthode pour la préparation de céramiques denses et à microstructure contrôlée, sans ajouts perturbateurs. Plusieurs auteurs ([1] à [5]) ont signalé l'obtention de matériaux « amorphes » à base de Si, C, N. Ainsi, les composites *in situ* d'Hirai, élaborés par DCV classique, contiennent jusqu'à 6% poids de carbone dans une matrice de Si_3N_4 [2]. Par ailleurs, la pyrolyse de molécules de type silazane conduit à des films $\text{SiN}_x\text{C}_y\text{:H}$ dont la composition dépend de la structure moléculaire du précurseur initial [3]. Enfin, très récemment, par DCV assisté plasma des revêtements homogènes de compositions intermédiaires entre SiC et Si_3N_4 ont été obtenus [5]. Notre étude antérieure avait montré la possibilité d'obtenir, à partir de mélanges $\text{Si}(\text{CH}_3)_4\text{-NH}_3$, différentes phases dont toute une série « d'amorphes » pour des températures de dépôt inférieures à 1 550 K [4], mais sans en déterminer leur nature.

Le présent travail a pour objet de préciser les caractérisations effectuées sur ces revêtements.

MÉTHODES UTILISÉES. — Deux séries de dépôts ont été réalisées dans un réacteur à parois froides, sous basse pression, à 1475 K, en fonction des teneurs en $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ et NH_3 dans la phase gazeuse $0 \leq (\text{N/Si})_g \leq 4$. La première, sous 670 Pa, sur des supports de graphite commercial, conduit à des couches épaisses (400 μm) destinées à diverses analyses. La seconde, sous plus faibles flux et pression totale, pour des temps plus courts, afin d'obtenir des films minces de plusieurs centaines d'angstroms sur des plaquettes de

Note présentée par Paul CARO.

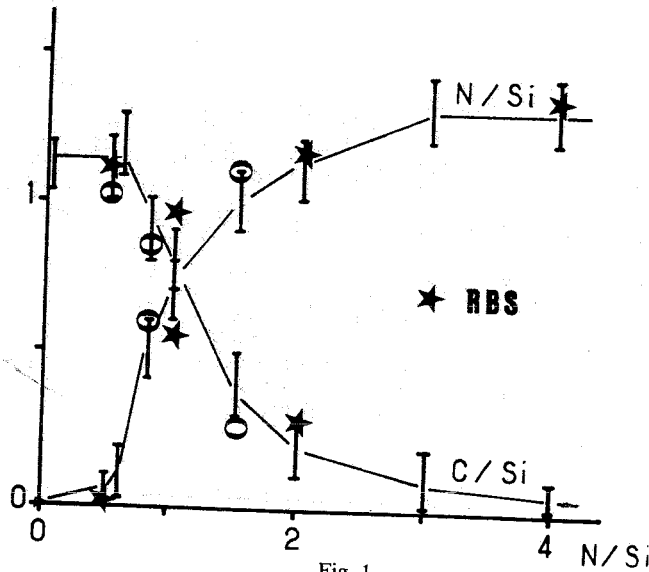


Fig. 1

Fig. 1. — Composition des dépôts épais (C/Si, N/Si) en fonction de la composition de la phase gazeuse (N/Si)_g; RBS=rutherford backscattering.

Fig. 1. — Composition of the thick deposits versus the input gas mixture (N/Si)_g; RBS=rutherford backscattering.

Fig. 2. — Corrélation entre le courant absorbé (Cab en nano ampères) et le bilan masse lors de l'analyse par microsonde électronique de l'échantillon obtenu pour (N/Si)_g=1,5.

Fig. 2. — Correlation between the absorbed current (Cab expressed in 10⁻⁹ A) and the mass balance (P%) during the microprobe analysis of the sample prepared for (N/Si)_g=1.5.

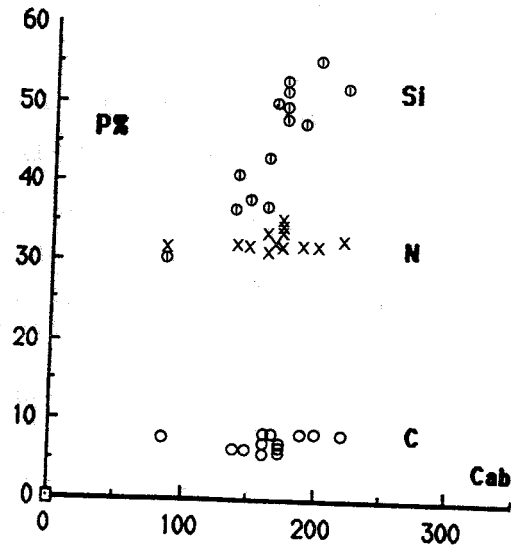


Fig. 2

silice optique autorisant ainsi des mesures d'absorption UV-visible et de photoluminescence.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES DÉPÔTS. — Généralement, la morphologie des dépôts reste identique. Pour les couches épaisses, elle correspond à celle mentionnée précédemment [4]; à savoir un aspect lenticulaire classique avec un réseau de fractures. Dans le cas des dépôts minces, l'observation au même grossissement ne fait apparaître aucun relief superficiel; leur couleur varie de brun marron à jaune clair quand le rapport (N/Si)_g augmente.

Les vitesses de dépôt sont importantes ($\geq 300 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$) [4]. Ces « amorphes » sont stables. En effet, le traitement thermique à 1575 K, sous hélium, pendant 4 h, d'un échantillon élaboré à partir de (N/Si)_g=3 ne provoque aucune modification du spectre de diffraction. Au-delà de ce temps, les pics caractéristiques de $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ apparaissent. A 1675 K, la cristallisation est détectée après un quart d'heure.

CARACTÉRISATIONS ANALYTIQUES ET DISCUSSION. — Par microsonde électronique, les analyses préliminaires révèlent toujours la présence d'oxygène en teneur inférieure à 0,3% at.; on convient de ne plus la mentionner ultérieurement, néanmoins son existence est toujours prise en compte. La figure 1 représente l'évolution de la composition des dépôts épais en fonction de (N/Si)_g. La courbe a été établie en dosant Si—O—N à partir de la hauteur des pics par référence à des étalons SiO₂ et Si₃N₄, et le taux de carbone évalué par complément à 100. Nous avons repris l'analyse de plusieurs échantillons épais par pas de 20 μm . Le choix de standards différents permet d'obtenir des bilans masse entre 98 et 102%. Les résultats obtenus sont représentés par les « cercles »; ils confirment

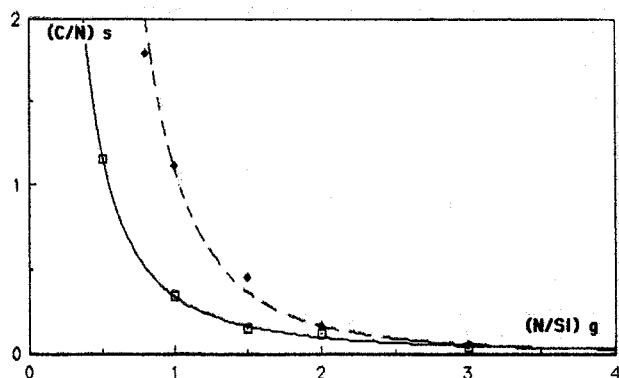


Fig. 3

Fig. 3. — Comparaison de la composition $(C/N)_s$ des dépôts minces et épais en fonction de la composition de la phase gazeuse $(N/Si)_g$: — minces; ---- épais.

Fig. 3. — Comparison of the thick and thin deposit compositions versus the input gas mixture $(N/Si)_g$: — thin; ---- thick.

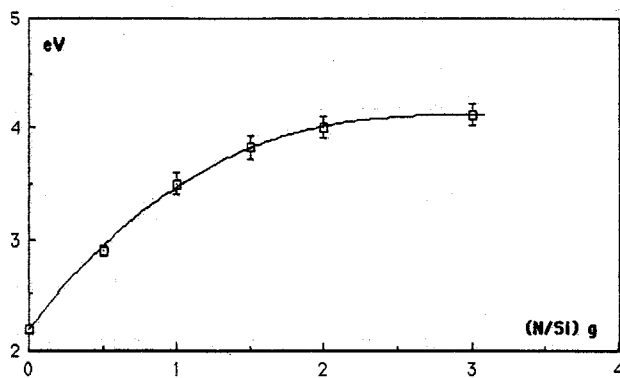


Fig. 4

Fig. 4. — Variation du gap optique (eV) déduit des courbes d'absorption en fonction de la phase gazeuse initiale $(N/Si)_g$.

Fig. 4. — Optical gap (eV) variations versus the input gas phase composition $(N/Si)_g$.

l'évolution précédente. La conductivité des échantillons affecte l'analyse du silicium, particulièrement avec les dépôts riches en azote, pour $(N/Si)_g > 1,5$ (fig. 2). Néanmoins, grâce aux conditions appliquées, les écarts types sur les comptages ne dépassent pas 1 à 2% et les précisions relatives sur le Si sont évaluées à $\pm 2\%$, à $\pm 5\%$ sur C, N, O. D'après ces analyses, les échantillons sont homogènes et leurs compositions reproductibles. Les quelques mesures par rétrodiffusion d'hélium 4 de 2 MeV, sur des cibles épaisses, confirment l'évolution des rapports C/Si et N/Si.

Dans le cas des couches minces, l'analyse ne permet de déterminer que les teneurs en C et N caractéristiques uniquement du dépôt. Leurs variations sont similaires à celles déduites des analyses effectuées sur les dépôts épais (fig. 3); en conséquence, la nature des solides déposés varie donc de façon identique. A partir du seuil d'absorption dans l'UV de ces revêtements on peut déduire une valeur de « gap optique (E_0) » [6] en fonction du rapport $(N/Si)_g$ (fig. 4). On atteint un palier lorsque la phase gazeuse est riche en ammoniac et une valeur proche de 2 eV en l'absence de ce gaz. Ces deux extrêmes sont cohérents avec les données de la littérature relatives à Si_3N_4 [7] et SiC [8]. Par ailleurs, les spectres de photoluminescence des échantillons $0,5 \leq (N/Si)_g \leq 1,5$, réalisés à 12 K, révèlent la présence d'une seule bande asymétrique dont la position en énergie du maximum (E_1) reste fixe entre 1,65 et 1,70 eV.

Pour de tels matériaux, on peut se demander si l'on est en présence d'un mélange de composés définis ou d'une phase unique amorphe. Sur le plan des bilans de matière, il faut souligner que les compositions élémentaires les plus précises, pour $(N/Si)_g = 0,5-0,8-1,5$, peuvent correspondre à des mélanges $Si_xC_{1-x} + Si_3N_4$. Dans une telle hypothèse, on ne devrait observer que le gap optique qui a la plus faible énergie, ce qui ne correspond pas aux résultats de la figure 4. Par ailleurs, étant donné l'évolution de E_0 et la constance de E_1 , la différence $E_0 - E_1$ augmente en fonction de $(N/Si)_g$. Celle-ci traduit une distorsion croissante qui est à rapprocher de la diminution du degré d'ordre quand on passe d'un système cubique face centré (βSiC) à un système rhomboédrique (αSi_3N_4).

Ces arguments étayent donc l'existence d'une phase homogène avec des liaisons Si-C, Si-N, Si-C-N. Ces liaisons pourraient s'établir statistiquement à partir d'entités chimiques provenant de ruptures compétitives dans les molécules gazeuses initiales ou dans des molécules intermédiaires résultant de recombinaisons fragmentaires. De telles considérations ont été utilisées pour modéliser à partir d'environnements tétraédriques plus ou moins déformés des semi-conducteurs amorphes ([9]-[10]). Il serait intéressant d'approfondir ce point de départ en tentant de corrélérer une structure possible à la variation observée du gap optique.

En conclusion, ces résultats tendent à prouver pour la première fois qu'il est possible d'obtenir des alliages SiCN par voie purement thermique, à partir d'une molécule organométallique simple, commercialement disponible à un coût modéré, et sans danger de manipulation. Il n'est pas besoin de l'assistance d'un plasma ainsi que certains auteurs l'ont mentionné [5]. On dispose d'une palette de matériaux réfractaires dont les propriétés électriques, optiques et thermomécaniques peuvent être ajustées en fonction de la composition.

Note reçue et acceptée le 13 juin 1988.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. HIRAI et T. GOTO, *J. Mat. Sci.*, 16, 1981, p. 17-23; 16, 1981, p. 2877-2882.
- [2] T. GOTO et T. HIRAI, *J. Mat. Sci.*, 18, 1983, p. 383-390.
- [3] R. MAURY, Z. HATIM, C. BIRAN et coll., *Proceed. of the 6th European Conf. on C.V.D.*, Jérusalem, Israël, 29/3-3/4, 1987.
- [4] J.-F. LARTIGUE, M. DUCARROIR et B. ARMAS, *Proceed. of the 9th Int.-Conf on C.V.D.*, Cincinnati, U.S.A., 7-10/5, 1984, Electrochem. Soc.
- [5] K. KAMATA et Y. MAEDA, *J. Mat. Sci.*, 5, 1986, p. 1051-1054.
- [6] E. A. DAVIS et N. F. MOTT, *Phil. Mag.*, 22, 1970, p. 903-907.
- [7] V. V. VOSKOBOYNIKOV, V. A. GRITSENKO et coll., *Thin Solid Films*, 32, 1976, p. 339-342.
- [8] H. MUNEKATA, S. MURASATO et H. KUKIMOTO, *Appl. Phys. Lett.*, 37, (6), 1980, p. 536-537.
- [9] H. R. PHILIPP, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 2, 1973, p. 295-300.
- [10] J. P. GERAULT, R. MORANCHO et G. CONSTANT, *Phil. Mag.*, 49, 1984, p. 11-26.

M. D. : Institut des Matériaux et Procédés, C.N.R.S., B.P. n° 5, 66120 Font-Romeu;

J.-F. L. : Actuellement : Ugicarb Morgon, 54, avenue Rhin-et-Danube, 38100 Grenoble;

R. M. : École nationale supérieure de Chimie, Université,
118, route de Narbonne, 31077 Toulouse;

G. B. : Laboratory of Physical Chemistry, University of Technology,
PO Box 513, 5600 Eindhoven, The Netherlands.