

Etude par spectrométrie Raman de l'interaction entre un substrat de graphite et un mélange MCl_4-H_2 ($M = Si, Ti$)

H. VINCENT, J. L. PONTHENIER, C. VINCENT, ET J. BOUIX

Laboratoire de Physicochimie Minérale Associé au CNRS n° 116, Université Claude Bernard Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France

Received November 4, 1988; in revised form February 13, 1989

La spectrométrie de diffusion Raman a été utilisée pour optimiser les conditions de la CVD réactive du carbure de silicium ou du carbure de titane sur fibres de carbone. Cette technique a permis la caractérisation de couches de ces carbures, d'épaisseur de l'ordre de 50 nm, en surface des filaments élémentaires constituant la fibre. En envisageant des substrats massifs de carbone, nous avons mis en évidence leur dégraphitisation à proximité de l'interface carbure-carbone. © 1989 Academic Press, Inc.

Raman spectroscopy has been used in order to optimize the reactive CVD conditions for silicium carbide or titanium carbide deposits on carbon fibers. With this technique 50-nm-thick carbide coatings could be characterized at the surface of the individual filament constituting the carbon fibers. In bulk carbon substrates evidence of degraphitization near the carbon/carbide interface was observed.

© 1989 Academic Press, Inc.

Introduction

Nous avons montré récemment qu'il était possible de revêtir en continu la surface des monobrins d'une mèche de carbone par une couche fine et adhérente de carbure de silicium (1) ou de carbure de titane (2) par un procédé de CVD réactive. Le principe de cette méthode consiste à porter la fibre de carbone à une température supérieure à 1000°C dans un mélange $SiCl_4-H_2$ ou $TiCl_4-H_2$. Il s'en suit une réaction en phase hétérogène avec formation d'une fine couche de carbure sur la surface de chaque filament. La conservation des propriétés mécaniques des fibres exige que le revêtement ait une épaisseur inférieure à 0,1 μm et qu'il soit exempt de défauts. Il est à signaler que ce procédé de RCVD permet le traitement de

surface de tout substrat de graphite massif, poreux ou pulvérulent. Les propriétés protectrices et abrasives des matériaux ainsi obtenus dépendent de la qualité du recouvrement. Il faut donc rechercher l'obtention de carbures purs et adhérents.

Dans cette publication, nous avons utilisé la spectrométrie Raman pour caractériser la nature des phases déposées et préciser les conditions expérimentales optimales de la RCVD. Cette technique d'analyse permet également de suivre l'influence du traitement sur la cristallinité du carbone à proximité du dépôt de carbure.

Partie expérimentale

En raison des applications potentielles des matériaux carbone/carbure, nous avons

envisagé le traitement de différents substrats de carbone:

- des fibres T300 ex-PAN (Elf-Aquitaine, référence T300),
- des fibres PITCH de précurseur brai (Union Carbide, référence P55Msi),
- des poudres de graphite de 325 Mesh (Ventron),
- des substrats massifs polycristallins (Carbone Lorraine, référence Ellor 10),
- des substrats pseudomonocristallins (Carbone Lorraine, référence PSP 480) dont les plans de clivage sont parallèles à la surface de dépôt.

Les fibres PAN et PITCH ont été revêtues de SiC ou de TiC suivant le procédé de CVD réactive dans le dispositif décrit par ailleurs (3). La durée de traitement est déterminée par le temps de séjour dans le réacteur, soit quelques minutes. Pour les substrats massifs ou poudreux, la durée a été fixée à une heure. La détermination expérimentale des domaines de température et de composition initiale des mélanges $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ et $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ permettant le dépôt de carbure de silicium ou de titane a été faite à l'aide de ces derniers substrats en gardant un débit total constant de $170 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Le spectromètre Raman utilisé est un appareil Jobin-Yvon (type Ramanor) équipé d'un laser à argon ionisé Spectra-Physics ($\lambda = 488$ ou 514 nm) et d'un double monochromateur à réseaux holographiques concaves. Le dispositif est complété d'un microscope optique qui permet des analyses de surface de $1 \mu\text{m}^2$ environ.

Les fibres de carbone (diamètre moyen de $7,2 \mu\text{m}$ pour les fibres PAN et de $9,2 \mu\text{m}$ pour les fibres PITCH) et la poudre de graphite (diamètre des plus grosses particules: $14 \mu\text{m}$) ont été noyées dans du bromure de potassium. La présence de ce sel permet de dissiper la chaleur due à l'absorption du faisceau laser par le carbone: on évite ainsi le déplacement des petits échan-

tillons en cours d'analyse et les risques d'oxydation ou de graphitisation locale du carbone.

La profondeur de pénétration du laser a été évaluée à 100 nm pour un échantillon de carbone (4). Nous estimons qu'elle est du même ordre de grandeur pour le carbure. En pointant le faisceau laser sur la surface des fibres ou d'un substrat quelconque, il est donc possible de caractériser en même temps un dépôt très fin et le substrat. Dans le cas de revêtements épais, des analyses du carbone ont été réalisées sur des sections polies de l'échantillon.

Résultats-Discussion

I. Caractérisation des substrats de carbone

Les différents échantillons de carbone envisagés dans cette étude sont plus ou moins graphités comme le montrent les spectres de diffraction de rayons X (figure 1). La valeur $d(002)$ permet de mesurer la distance entre deux plans graphitiques voisins. La valeur théorique pour le graphite est $0,3354 \text{ nm}$, le déplacement du maximum de la raie vers les petits angles de diffraction et son élargissement indiquent que les fibres de carbone sont peu graphitées: en particulier, pour la fibre PAN T300, la distance interréticulaire $d(002)$ est égale à $0,350 \text{ nm}$ et la largeur à mi-hauteur du pic correspondant vaut $6,7^\circ$.

Les spectres Raman de ces substrats de carbone avant traitement de CVD sont représentés sur la figure 2 et les caractéristiques spectrales sont résumées dans le tableau I. Ils se distinguent essentiellement par la présence ou non d'une bande à 1360 cm^{-1} :

—Ceux du pseudomonocristal et de la poudre de graphite se composent d'une raie relativement fine centrée à 1580 cm^{-1} qui correspond à un des modes E_{2g} . Le deuxième mode E_{2g} se positionne à 42 cm^{-1} et

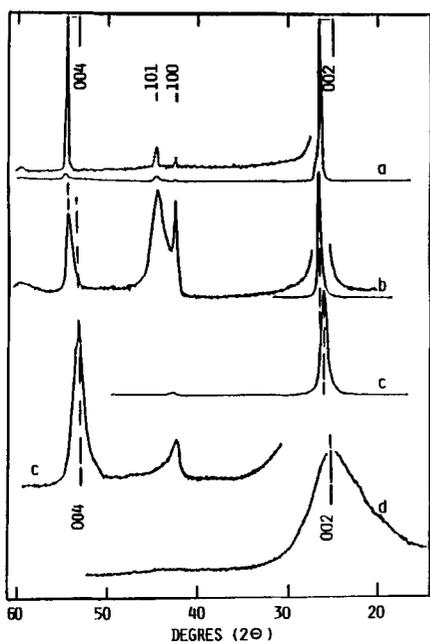


FIG. 1. Diagrammes de diffraction de rayons X: (a) poudre de graphite; (b) massif polycristallin; (c) fibre PITCH P55 Msi; (d) fibre PAN T300.

n'apparaît pas sur ces spectres. Ces modes E_{2g} correspondent aux vibrations en phase et en opposition de phase dans les plans graphitiques. Ces deux substrats sont très orientés. Sur les spectres de diffraction de rayons X, seules apparaissent les raies (002) et (004) et la distance interréticulaire entre deux plans graphitiques, donnée par $d(002)$, est celle du graphite, soit 0,336 nm.

—Ceux des fibres de carbone et du substrat polycristallin présentent une bande

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTS SUBSTRATS
DE CARBONE

Echantillons	$d(002)$ (nm)	νE_{2g} (cm^{-1})	$\Delta\nu^{1/2} E_{2g}$ (cm^{-1})	$\frac{I_{1360}}{I_{1580}}$	L_a (nm)
Pseudomonocristal	0,335	1580	15	0	—
Poudre	0,335	1580	18	0	—
Ellor 10	0,336	1582	20	0,3	17
PAN T300	0,350	1586	125	0,8	5
PITCH	0,3427	1582	19	0,4	10

supplémentaire à 1360 cm^{-1} , d'intensité variable suivant l'échantillon: minimale pour le carbone ELLOR 10, maximale pour la fibre PAN. Nous avons calculé la grandeur de la dimension L_a des cristallites en mesurant le rapport des intensités des bandes 1360 et 1580 cm^{-1} (4). Ces spectres se distinguent également des précédents par une bande plus large du graphite et par le déplacement du maximum à 1580 cm^{-1} vers les hautes fréquences, ces modifications sont à relier à une augmentation de la distance entre deux plans graphitiques voisins.

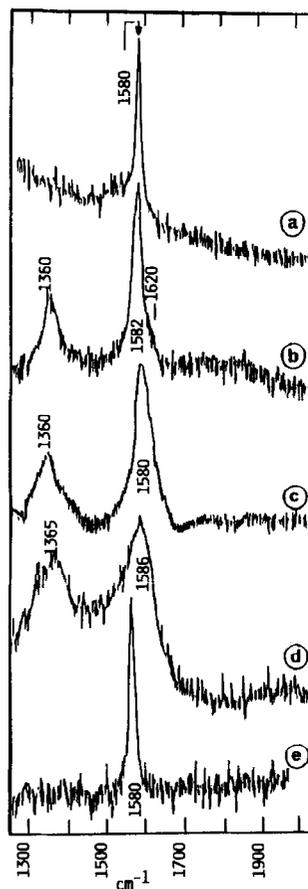


FIG. 2. Spectres Raman de divers échantillons de carbone: (a) pseudomonocristal; (b) massif polycristallin; (c) fibre PITCH; (d) fibre PAN; (e) poudre de graphite.

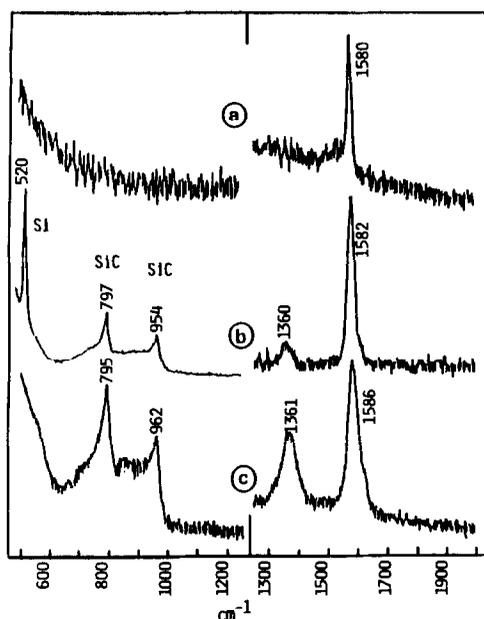


FIG. 3. Spectres Raman du graphite pseudomonocrystallin: (a) non traité; (b) traité à 1400 K dans le mélange $H_2/SiCl_4 = 5$; (c) traité à 1500 K dans le mélange $H_2/SiCl_4 = 5$.

Remarque: on peut signaler l'existence entre 2400 et 3300 cm^{-1} des harmoniques de deuxième ordre des modes E_{2g} pour le graphite monocristallin (4, 5). Bien que ces bandes subissent les mêmes effets suivant le taux de graphitisation, nous les avons exclues de notre étude en raison de leur faible intensité.

II. Caractérisation des dépôts

II.1. Cas du carbure de silicium. La température et la composition de la phase gazeuse initiale, caractérisée par le rapport R entre le nombre de moles d'hydrogène et celui de tétrachlorure de silicium, doivent être bien définies si on désire réaliser un dépôt de carbure de silicium exempt de silicium. Les figures 3 à 5 représentent les spectres des substrats précédents traités dans différentes conditions de CVD.

Le carbure de silicium SiC_β cristallise dans le système cubique ($a = 0,4359$ nm),

de groupe spatial $F\bar{4}3m$. Les bandes correspondant aux deux modes F_2 se situent vers 790 et 970 cm^{-1} (6-9), elles apparaissent sur tous les spectres des produits traités à une température supérieure à 1300 K. L'influence de la composition de la phase gazeuse sur la nature du dépôt est nettement mise en évidence. A toute température, pour les rapports R supérieurs à 10, l'existence de la bande à 520 cm^{-1} prouve la présence de silicium dans le revêtement (10-12), la bande attribuée au processus multiphonons correspondant aux harmoniques du deuxième ordre située vers 950 cm^{-1} est difficilement observable en présence de SiC. Par contre, pour un rapport R inférieur à 10, seule la présence de SiC est

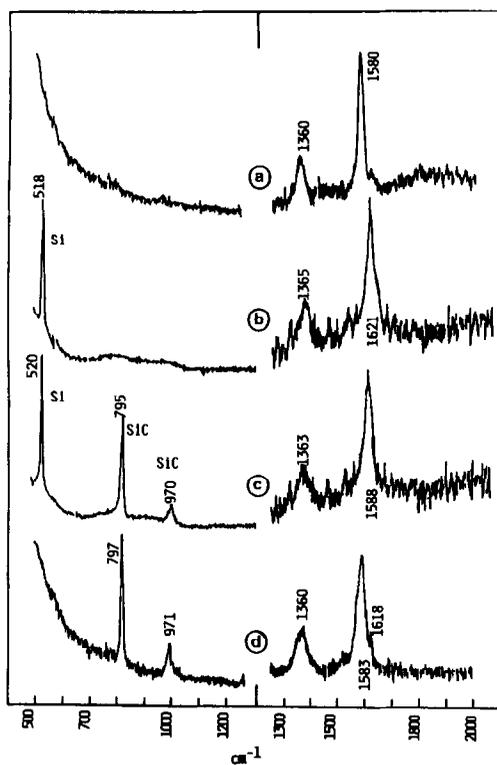


FIG. 4. Spectres Raman du substrat de carbone polycristallin: (a) non traité; (b) traité à 1300 K dans le mélange $H_2/SiCl_4 = 6,6$; (c) traité à 1700 K dans le mélange $H_2/SiCl_4 = 14,2$; (d) traité à 1500 K dans le mélange $H_2/SiCl_4 = 5$.

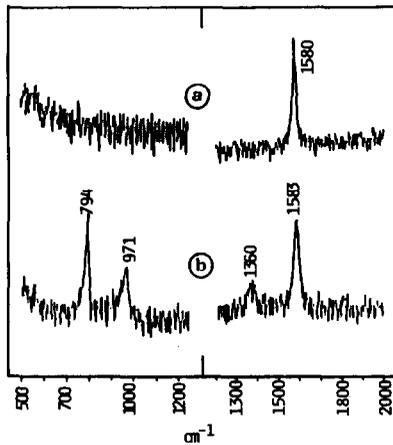


FIG. 5. Spectres Raman de la poudre de graphite: (a) non traitée; (b) traitée à 1700 K dans le mélange $H_2/SiCl_4 = 2,3$.

décélée par cette technique à la condition que la température de la CVD soit égale ou supérieure à 1500 K.

Dans le cas du traitement des fibres de carbone, les résultats de spectrométrie Raman sont très légèrement différents, en particulier, le carbure de silicium est décelé en surface des fibres dès 1300 K et le codépôt de silicium et de carbure de silicium n'a été mis en évidence que lors de l'emploi d'un mélange gazeux initial très riche en hydrogène (R supérieur à 20). Le calcul thermodynamique du système $SiCl_4-H_2-C$ (13) prévoyait la formation de SiC à cette température et la différence de comportement entre les fibres et les autres substrats peut être expliquée par la grande réactivité du carbone des fibres. Du point de vue pratique, ces résultats sont intéressants puisque le revêtement des fibres pourra être réalisé à une température relativement basse et le risque de pollution de la surface par le silicium sera faible. Nous pouvons également signaler l'effet de la durée de traitement des fibres de carbone: pour des durées courtes, de l'ordre de quelques minutes, le dépôt de SiC épouse parfaitement la surface des filaments de la fibre initiale, pour des durées supérieures, il peut se

former des cristaux localisés en différents endroits de la fibre, et qui sont responsables de sa plus grande fragilité. Les images de microscopie électronique à balayage de la figure 6 illustrent ces deux types de morphologies. La microsonde Raman a permis de caractériser sans ambiguïté ces cristaux comme étant également constitués de carbure de silicium.

II.2. Cas du carbure de titane. Le cristal TiC possède une structure type NaCl, de groupe spatial $Fm\bar{3}m$, dans laquelle chaque atome est situé en un centre de symétrie. Il ne donne donc pas en théorie naissance à un effet Raman de premier ordre. En fait, si le sous-réseau de carbone dans TiC est lacunaire, ce qui peut être le cas en surface des substrats revêtus par CVD réactive, les atomes proches de ces lacunes ne sont plus situés en des centres de symétrie et le déplacement des atomes devient actif.

Sur fibres de carbone, le carbure de titane a été caractérisé par diverses méthodes spectroscopiques telles que: diffraction de rayons X, MASE, ESCA. A l'aide de la sonde Mole, nous n'avons pu mettre en évidence dans le domaine $300-1250\text{ cm}^{-1}$ aucune des bandes de TiC signalées dans la littérature (14). Ce résultat tend à confirmer que la composition du carbure est proche de la stoechiométrie TiC. En augmentant l'intensité du faisceau laser, nous avons toujours constaté une réaction du carbure de titane avec l'oxygène de l'air pour donner TiO_2 qui se retrouve sous forme anatase ou sous forme rutile suivant l'intensité du faisceau. Les deux formes de l'oxyde de titane donnent naissance à une diffusion Raman extrêmement intense ce qui nous a permis de caractériser l'élément titane dans des dépôts de TiC dont l'épaisseur était inférieure à 50 nm.

III. Interface substrat-carbure

En ce qui concerne la partie du spectre de diffusion Raman correspondant au carbone, les figures 3 à 5 révèlent que le traite-

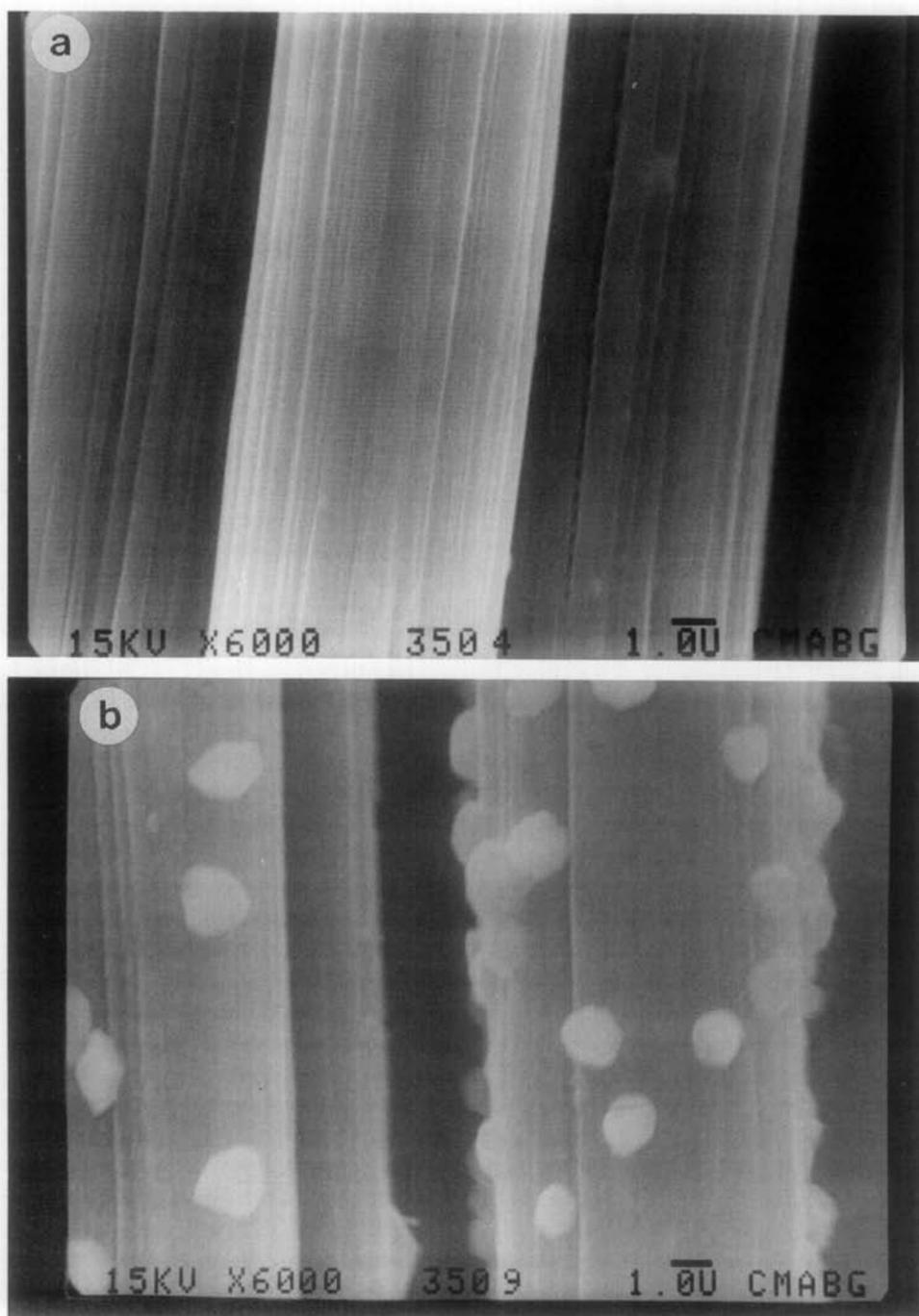


FIG. 6. Images MEB de la surface d'un filament de la fibre PAN T300 recouverte de SiC déposé à 1700 K à partir du mélange $H_2/SiCl_4 = 0,25$: (a) $t = 3$ min: aspect lisse du revêtement; (b) $t = 25$ min: présence de nodules.

TABLEAU II

SUBSTRAT PSEUDOMONOCRISTALLIN PSP480 TRAITÉ
1 HEURE DANS UN MÉLANGE $SiCl_4-H_2$
(EXPLOITATION DE SPECTRES RAMAN)

Echantillons	$d(002)$ (nm)	νE_{2g} (cm^{-1})	$\Delta\nu^{1/2}E_{2g}$ (cm^{-1})	$\frac{I_{1360}}{I_{1580}}$	L_a (nm)
Pseudomonocristal	0,336	1580	15	0	—
Traité à 1400 K à $R = 5$	0,338	1582	22	0,1	30
Traité à 1500 K à $R = 5$	0,342	1588	40	0,45	9

ment de CVD réactive entraîne une modification de la position de la bande E_{2g} située vers 1580 cm^{-1} qui se déplace vers les nombres d'onde supérieurs quand la température de dépôt augmente. De plus, la bande à 1360 cm^{-1} se développe avec le traitement de RCVD, en particulier dans le cas d'un substrat de départ très organisé (pseudomonocristal), et en même temps, la largeur à mi-hauteur de la bande E_{2g} augmente: ces résultats indiquent qu'un désordre apparaît. De l'étude de ces spectres, on peut déduire la taille moyenne L_a des cristallites dans les plans polyaromatiques. Le tableau II a été établi à partir des spectres de la figure 3 et le tableau III à partir de la figure 5. Ces résultats sont confirmés par diffraction de rayons X. Avec ces substrats fortement orientés, seules apparaissent les raies (002) et (004). Dans le tableau IV, il est montré que si on réduit la quantité d'hydro-

TABLEAU III

POUDRE DE GRAPHITE TRAITÉE 1 HEURE DANS UN
MÉLANGE $SiCl_4-H_2$

Echantillons	νE_{2g} (cm^{-1})	$\Delta\nu^{1/2}E_{2g}$ (cm^{-1})	$\frac{I_{1360}}{I_{1580}}$	L_a (nm)
Avant traitement	1580	18	0	—
Traité à 1700 K à $R = 5$	1583	37	0,27	18

TABLEAU IV

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA
PHASE GAZEUSE $SiCl_4-H_2$ SUR LA RAIE
(002) DU CARBONE

Composition R	T (K)	$d(002)$ (nm)
Non traité	1500	0,336
6,6	1500	0,340
5	1500	0,342

Note. Cas du graphite PSP480 traité à 1500 K pendant 1 heure.

gène dans la phase gazeuse, la distance interréticulaire $d(002)$ augmente donc et les plans polyaromatiques sont donc moins liés. Le tableau V met en évidence le fait que la dégraphitisation du support de carbone est d'autant plus importante que la température de dépôt est plus élevée.

L'analyse d'une section polie d'un pseudomonocristal de graphite recouvert de carbure de titane a également été réalisée en fonction de la distance à l'interface substrat-carbure à l'aide de la microsonde Mole. Les deux spectres de la figure 7 ont été enregistrés, l'un au coeur du substrat et l'autre à proximité immédiate du dépôt. Ils montrent que le désordre est localisé près de l'interface.

Ces résultats qui montrent que le traitement de RCVD entraîne une dégraphitisa-

TABLEAU V

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE
TRAITEMENT SUR LA POSITION DE LA RAIE
(002) DU CARBONE

T (K)	Composition R	$d(002)$ (nm)
Non traitée		0,3354
1500	5	0,3375
1700	5	0,3385

Note. Cas de la poudre de graphite traitée dans un mélange $SiCl_4-H_2$ à $R = 5$.

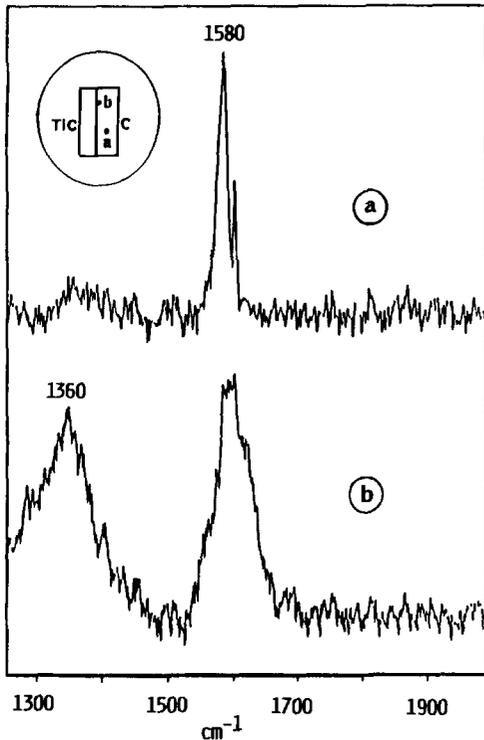


FIG. 7. Spectres Raman du graphite pseudomonocrystallin recouvert de TiC : (a) dans le substrat; (b) à proximité du dépôt de carbure.

tion du carbone du moins à proximité du dépôt sont en partie confirmés dans le cas des fibres de carbone. On retrouve en effet les mêmes modifications des spectres Raman avec la fibre PITCH: augmentation du rapport I_{1360}/I_{1580} et élargissement de la bande du graphite (tableau VI). Par contre, avec la fibre PAN T300, nous n'avons pu

TABLEAU VI

FIBRE DE CARBONE PITCH P55Msi TRAITÉE DANS UN MÉLANGE $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ À $R = 2,3$, À 1300 K, PENDANT 1,3 min

	νE_{2g} (cm^{-1})	$\frac{I_{1360}}{I_{1580}}$	La (nm)
PITCH P55Msi	1582	0,36	10,4
PITCH traitée	1584	0,58	7,0

mettre en évidence une différence notable entre les bandes Raman du carbone enregistrées à partir d'une fibre traitée et de la fibre initiale. De plus, par diffraction de rayons X, nous avons au contraire constaté une graphitisation du substrat. Ce résultat en apparence contradictoire avec les précédents, peut être expliqué en considérant que la fibre PAN T300 a été très mal graphitée au cours de son élaboration. Le traitement de la RCVD entraîne alors deux effets concurrentiels; il tend d'une part à augmenter la graphitisation du fait de la température de traitement et d'autre part à introduire un désordre en raison de la formation du dépôt, le premier effet étant prépondérant.

Conclusion

La spectrométrie Raman a été utilisée pour caractériser divers substrats de carbone (fibres HR et HM, poudres de graphite, pseudomonocrystal, substrat massif polycristallin) avant et après traitement dans un mélange gazeux constitué d'hydrogène et de tétrachlorure de silicium ou de titane, à une température supérieure à 1000°C . Une caractérisation ponctuelle a été réalisée en utilisant une microsonde, le laser étant focalisé directement sur la surface des échantillons ou sur leur section polie. De l'étude des spectres de diffusion, cette technique a permis en particulier:

—De caractériser une fine couche de carbure en surface des substrats. Des dépôts de l'ordre de 50 nm d'épaisseur ont pu être ainsi détectés.

—De préciser les effets des conditions expérimentales du traitement. Dans les revêtements de carbure de silicium, la présence de silicium libre a été décelée lorsque le mélange réactionnel était riche en hydrogène. Nous avons évalué que la rapport molaire H_2/SiCl_4 devait rester inférieur à 10 pour que tout risque de pollution du carbure par le silicium soit exclu.

—De mettre en évidence la dégraphitisation du substrat au voisinage de l'interface carbure-carbone. Ce phénomène est d'autant plus net que le substrat de départ était mieux ordonné.

Remerciement

Nous tenons à remercier la Direction des Recherches et Etudes Techniques pour l'aide financière qu'elle nous a accordée pour réaliser ce travail.

Références

1. J. L. PONTENIER, Thèse, Université Lyon (1987).
2. C. VINCENT, Thèse, Université Lyon (1987).
3. J. C. VIALA, J. BOUIX, H. VINCENT, C. VINCENT, J. L. PONTENIER, ET J. DAZORD, Fr. Pat. n° 8617156.
4. P. LESPADE, Thèse, Université Bordeaux (1982).
5. R. J. NEMANICH ET S. A. SOLIN, *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
6. M. GORMAN ET S. A. SOLIN, *Solid State Commun.* **15**, 761 (1974).
7. Y. INOUE, S. NAKASHIMA, ET A. MITSUSHI, *Solid State Commun.* **48**(12), 1071 (1983).
8. A. MORIMOTO, T. KATAOKA, M. KUMEDA, ET T. SHIMIZU, *Philos. Mag. B* **50**(4), 517 (1984).
9. P. MARTINEAU, M. LAMAYE, R. PAILLER, R. NASLAIN, M. COUZI, ET F. CRUEGE, *J. Mater. Sci.* **19**, 2731 (1984).
10. J. H. PARKER, *Phys. Rev.* **155**, 712 (1967).
11. G. KANELIS, J. F. MORMANGE, ET M. BALANSKI, *Phys. Rev. B* **21**, 1543 (1980).
12. S. VEPREK, Z. IQBAL, H. R. OSWALD, ET A. P. WEBB, *J. Phys. C* **14**, 295 (1981).
13. J. BOUIX, M. CROMER, J. DAZORD, H. MOURICHOUX, J. L. PONTENIER, J. P. SCHARFF, C. VINCENT, ET H. VINCENT, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **24**, 5 (1987).
14. M. V. KLEIN, J. A. HOLY, ET W. S. WILLIAMS, *Phys. Rev. B* **17**(4), 1546 (1978).